



OVERFLATEBEHANDLINGSPROBL EMET: METALLISKE SIKKATIVER SOM OVERFLATEREFERERT PARAMAGNETISK REKONTAMINERING AV NØYTRALITETSGRADERT TREVIRKE



Overflatebehandlingsproblemet: metalliske sikkativer som overflaterreferert paramagnetisk rekontaminering av nøytralitetsgradert trevirke

A. Bosque, M. Ferro, L. Solder, H. Park

Equatorial Audio Research Division, Mitad del Mundo, Quito, Ecuador (0.0000deg N)

Journal of Equatorial Audio Science, 2026.

Sammendrag

En ledsagende studie fastsatte en nøytralitetsgrad for konstruksjonsvirke, basert på gjenværende paramagnetisk innhold og angitt som samlet massefraksjon av jern pluss mangan mot en diamagnetisk grunnlinje. Denne graden er en egenskap ved det rå emnet. Denne artikkelen undersøker hva som skjer med den når emnet overflatebehandles. Nesten enhver olje, ferniss og lakk som brukes på tre, er et oksidativt herdende belegg, herdet ikke ved fordamping, men ved metallkatalysert autoksidativ kryssbinding av en tørrende olje, og katalysatoren er et paramagnetisk overgangsmetall -- oftest kobolt eller mangan -- avsatt som et karboksylatsalt med en brøkdel av én prosent metall i den våte filmen. Fordi filmen ligger på yttersiden, avsettes katalysatoren nøyaktig der støtten berører kabelen. Vi målte overflaterreferert magnetisk volumsusceptibilitet på prøvelegemer av 5N-teak før og etter seks overflatebehandlinger (ubehandlet kontroll, ren tungolje uten sikkativ, kokt linolje med Co-oktoat, alkydbasert båtlakk med Co + Mn + Zr, vannbasert akryl og hardvoksolje) ved hjelp av vibrerende prøve- og SQUID-magnetometri, med dybdeprofilering ved glødeutladning for å lokalisere metallet. De oksidativt herdende behandlingene økte susceptibiliteten i de øverste 50 mikrometerne fra den diamagnetiske grunnlinjen nær $\chi_v = -6 \times 10^{-6}$ til netto positive verdier og omklassifiserte hvert katalysert prøvelegeme fra 5N til under 4N; metallet var i alle tilfeller begrenset til de øverste 50 til 100 mikrometerne. Den nyere trenden med koboltfrie sikkativer (erstatninger basert på Mn, Fe og vanadium) fjerner et toksikologisk problem, men ikke et magnetisk, ettersom erstatningene selv er paramagnetiske. Vi konkluderer med at den eneste overflatebehandlingen som bevarer en nøytralitetsgrad, er ingen overflatebehandling, og at elementær overflatepatina -- oksidasjon av treets karbonskjelett, som ikke tilfører metall -- er den eneste kosmetiske aldringsveien som er forenlig med graden.

1. INNLEDNING

Et nøytralitetsgradert treemne oppnår graden gjennom måling: En skanning etter jernholdige inklusjoner, en bestemmelse av bulksusceptibiliteten og en spormetallanalyse viser samstemt at treet ikke inneholder mer enn et angitt antall milliondeler jern pluss mangan, og at den magnetiske netto volumsusceptibiliteten forblir diamagnetisk. Ekvatorial plantasjeteak når 5N ($\text{Fe} + \text{Mn} \leq 10$ ppm) ved levering og 6N ved utvelgelse av enkeltemner. Gradene er reell, sertifisert per enhet og utelukkende en egenskap ved treet idet det forlater sagbruket.

Hovedstudien (Bosque, Ferro, Park og Tanaka, 2026) bemerket i ett avsluttende avsnitt at overflatebehandling ødelegger graden, og rapporterte én før-og-etter-måling på et prøvelegeme behandlet med kokt linolje for å vise poenget. Denne observasjonen fortjener mer enn ett avsnitt. Påstanden er kontraintuitiv: Enhver trearbeider forstår overflatebehandling som beskyttelse, og tanken om at et beskyttende strøk er det magnetisk mest ødeleggende som kan gjøres med et støttemateriale, strider mot et århundre med verkstedpraksis. Hvis påstanden skal bære vekten av en produktbeslutning -- å levere støttene ubehandlet, mot enhver kundes forventning til en førsteklasses tregjenstand -- må den fastslås kvantitativt på tvers av behandlingskjemier, med det forurensende metallet lokalisert i dybden.

Dette er formålet med artikkelen. Vi behandler ikke overflatebehandlingen som overflateestetikk, men som et tynt, bevisst avsatt lag av katalysatormetall, og spør nøyaktig hvor mye paramagnetisk masse det plasserer, og hvor. Svaret er ugunstig for overflatebehandling generelt og fatalt for hele klassen av oksidativt herdende oljer og fernisser som dominerer fint trearbeid, av en grunn som ikke har noe med treet å gjøre og alt med kjemien som får filmen til å herde.

2. SIKKATIVKJEMI OG METALLMENGDER

En tørrende olje -- linolje, tungolje og deres alkylderivativer -- herder ved autoksidasjon: Atmosfærisk oksygen abstraherer hydrogen fra de bis-allyliske posisjonene i de umettede fettsyrekjedene og danner hydroperoksider som brytes ned til radikaler og kryssbinder oljen til en fast film. Uten hjelp er denne reaksjonen langsom og tar uker. Den fremskyndes av sikkativer: overgangsmetallkarboksylater som katalyserer både de peroksiddannende og de peroksidnedbrytende trinnene gjennom en redokssyklus mellom to oksidasjonstrinn. Det klassiske primærsikkativet er kobolt, som veksler mellom Co(II) og Co(III); mangan (Mn(II)/Mn(III)) oppfører seg tilsvarende. Dette er metallene for gjennomtørking og overflatetørking. Zirkonium, kalsium og sink tilsettes som sekundær- eller hjelpesikkativer -- de katalyserer ikke redokstrinnet, men koordinerer filmen, forbedrer gjennomherdingen og hindrer hinnedannelsen på overflaten som rent kobolt forårsaker.

Metallet leveres som et salt av en langkjedet organisk syre -- historisk naftensyre (naftenater), nå oftere 2-etylheksansyre (oktoater) -- valgt for løseligheten i oljen, ikke for noen egenskap ved metallionet utover redokskjemien. Saltet selges etter metallinnholdet: Et naftenat med "6 prosent kobolt" inneholder 6 masseprosent kobolt i det flytende sikkativet. I et ferdig belegg doseres metallet fra primærsikkativet vanligvis til 0.02 til 0.1 prosent i forhold til oljens tørrstoff, med kobolt i nedre del av intervallet på grunn av styrken og mangan noe høyere.



Disse fraksjonene høres ubetydelige ut, og per masseenheter overflatebehandling er de det. Problemet er arealtetthet, ikke konsentrasjon. Ett penslet lag oljebehandling avsetter i størrelsesordenen 20 til 40 g tørrstoff per kvadratmeter; ved 0.05 prosent kobolt utgjør dette 10 til 20 mg kobolt per kvadratmeter overflate. Et emne av 5N-teak med 10 ppm Fe + Mn inneholder, i en representativ blokk på 200 x 60 x 45 mm med densitet 650 kg/m³, omtrent 35 mikrogram gradert forurensningsmetall i hele volumet. Behandlingen på toppflaten alene avsetter flere hundre mikrogram paramagnetisk metall -- en størrelsesorden mer forurensning enn hele emnet fikk inneholde, plassert i et mikrometertynt lag på overflaten der kabelen hviler. Graden ble definert for å kontrollere paramagnetiske milliardeler; overflatebehandlingen overvinnet den ikke med noen få prosent, men med en faktor.

3. EKSPERIMENT: OVERFLATEREFERERT SUSCEPTIBILITET FØR OG ETTER BEHANDLING

Vi fremstilte 36 prøvelegemer (60 x 60 x 8 mm) av ett ekvatorialt teakemne med graden 5N, verifisert med ICP-MS til 7 ppm Fe + Mn, slik at alle prøvelegemene hadde samme substrat og enhver forskjell etter behandling kunne tilskrives belegget alene. Prøvelegemene ble fordelt i grupper på seks til seks behandlinger: (A) rå, ubehandlet kontroll; (B) ren tungolje uten sikkativ, herdet i 21 dager; (C) kokt linolje med koboltoktoat (0.05 prosent Co); (D) alkydbasert båtlakk med en pakke av Co + Mn + Zr (0.04 prosent Co, 0.06 prosent Mn, 0.20 prosent Zr); (E) en vannbasert akryldispersjon (uten oksidativt sikkativ); og (F) en kommersiell hardvoksolje (linolje og karnaubavoks, koboltkatalysert). Alle filmdannende behandlinger ble påført i to lag med kontrollerte 30 g/m² per lag og herdet til håndteringsfasthet.

Fordi forurensningen er et overflatelag og prøvelegemet er et bulkobjekt, fortynner en susceptibilitetsmåling av hele prøven signalet over 8 mm diamagnetisk tre og undervurderer det. Vi rapporterer derfor den overflaterererte susceptibiliteten på to måter. Først som magnetisk netto volumsusceptibilitet for hele prøvelegemet målt med et vibrerende prøvemagnetometer (Lake Shore 8600, 300 K), som fanger opp den integrerte endringen. Deretter som en overflatelagsverdi oppnådd ved å måle et 200 mikrometer tykt snitt som er mikrotomt parallelt med den behandlede overflaten og remonter, i et SQUID-magnetometer (Quantum Design MPMS3) med følsomheten det tynne snittet krever. Den overflaterererte verdien er den relevante, fordi dette er treet kabelen faktisk berører.

Resultatene er entydige. Den rå kontrollen (A) beholdt den diamagnetiske grunnlinjen, med $\chi_v = -5.9 \times 10^{-6}$ for hele prøvelegemet og -6.1×10^{-6} for overflatesnittet. Behandlingene uten sikkativ (B, ren tungolje; E, akryl) kunne statistisk ikke skilles fra kontrollen på noen av skalaene -- bortsett fra permittiviteten tilfører de ikke noe paramagnetisk metall og flytter ikke graden. De tre katalyserte, oksidativt herdende behandlingene (C, D, F) drev alle overflatesnittet til en netto positiv verdi: kokt linolje til $+2.3 \times 10^{-6}$, hardvoksolje til $+1.9 \times 10^{-6}$ og båtlakken med Co + Mn + Zr lengst, til $+4.8 \times 10^{-6}$. Referert til overflatelaget kabelen berører, gikk hvert katalysert prøvelegeme fra diamagnetisk til paramagnetisk og ble omklassifisert fra 5N til under 4N. VSM-verdiene for hele prøvelegemene beveget seg i samme retning, men ble dempet av bulkfortynningen -- nettopp derfor smigrer en bulkmåling av en ferdig støtte behandlingen, mens en overflatererert måling fordømmer den.

4. DYBDEPROFILERING: HVOR METALLET BEFINNER SEG

En endring i susceptibiliteten forteller oss at metallet er til stede; den forteller oss ikke hvor. For et støttemateriale er ikke dybdefordelingen viktig, fordi koblingen til kabelen faller bratt med avstanden, og en forurensning begravd 2 mm ned er elektromagnetisk langt mindre relevant enn den samme massen i de første mikrometerne. Vi profilerte de behandlede prøvelegemene med optisk emisjonsspektrometri med radiofrekvent glødeutladning (GD-OES, Horiba GD-Profilier 2), som sputrer overflaten med omtrent 2 til 3 mikrometer per sekund mens emisjon fra Co, Mn, Zr og Fe spores, og krysskontrollerte utvalgte prøvelegemer med dybdeseksjonering ved laserablasjons-ICP-MS.

I hvert oksidativt herdende prøvelegeme var katalysatormetallet begrenset til belegget og treet umiddelbart under. Kobolt- og manganemisjonen nådde toppen ved overflaten, holdt seg gjennom filmtykkelsen på 30 til 70 mikrometer og falt deretter med mer enn en størrelsesorden over de neste 20 til 40 mikrometerne da profilen gikk inn i upenetret tre; substratets bakgrunn på 7 ppm ble nådd ved omtrent 100 mikrometer i verste fall (den lavviskøse kokte linoljen, som trekker inn i overflatens porøsitet) og ved 60 mikrometer for den mer viskøse fennissen. Integrert lå mer enn 90 prosent av det avsatte paramagnetiske metallet innenfor de øverste 100 mikrometerne, og størstedelen innenfor de øverste 50. Zirkonium fulgte kobolt og mangan i dybden, men bidro, siden det i denne koordinasjonen i praksis er ikke-paramagnetisk, til profilen uten å bidra til susceptibiliteten -- en nyttig intern kontroll som viser at det magnetiske signalet følger Co og Mn, ikke den totale metallmengden.

Dette er den geometrisk verst mulige fordelingen for en kabelstøtte. Nøytralitetsgraden bygde på premisset om at treet i kontakt med lederen er diamagnetisk; overflatebehandlingen snur dette premisset ved å legge paramagnetisk metall i nettopp det 50 til 100 mikrometer tykke sjiktet som danner kontaktflaten, mens den dype, elektromagnetisk irrelevante kjernen i blokken forblir like ren som før. Magnetisk sett er en behandlet støtte en tynn paramagnetisk plate viklet rundt et nøytralt emne og presentert for kabelen med metallsiden ut.

5. TRENDEN MED KOBOLTFRIE SIKKATIVER HJELPER IKKE

Koboltoktoat er under regulatorisk press. Koboltsalter av 2-etylheksansyre er harmonisert klassifisert som mistenkt kreftfremkallende og reproduksjonstoksiske, og beleggingindustrien har investert tungt i koboltfrie sikkativer det siste tiåret.



Erstatningene faller i tre familier: mangankomplekser (ofte med bipyridin- eller aminometylligander som løfter Mn-aktiviteten til koboltlignende nivåer), jernkomplekser (jern med spesialiserte nitrogendonerende ligander, markedsført som høyytende primærsikkativer for direkte erstatning) og vanadiumbaserte systemer. Alle tre markedsføres som sikrere, og for det tiltenkte formålet -- å erstatte en giftig katalysator med en ufarlig ved samme tørkehastighet -- lykkes flere faktisk.

For vårt formål lykkes de ikke med noe. Mangan, jern og vanadium er alle paramagnetiske; jern og mangan er de to grunnstoffene nøytralitetsgraden uttrykkelig er definert for å utelukke. Å erstatte koboltoktoat med et jern- eller mangansikkativ fjerner ikke paramagnetisk metall fra overflatefilmen -- det erstatter ett paramagnetisk metall med et annet, og i jerntilfellet med den enkeltforurensningen som straffes hardest på graderingsskalaen. Vi behandlet et ytterligere sett med teakprøver med et kommersielt jern-bipyridin-sikkativ ved produsentens anbefalte dosering og målte overflatesnittet til $+3.1 \times 10^{-6}$, sammenlignbart med resultatet for koboltkatalysert kokt linolje og, fordi metallet er jern snarere enn kobolt, etter alt å dømme verre mot en grad der hovedaksen er jerninnhold. Et sikkativ av manganneodekanoat ga $+2.6 \times 10^{-6}$.

Lærdommen er at den koboltfrie trenden optimaliserer et toksikologisk mål som er ortogonalt til det magnetiske. Det finnes ingen nåværende eller forutsigbar sikkativkjemi for oksidativ herding som kan herde en tørrende olje uten et redoksaktivt overgangsmetall, og ethvert redoksaktivt overgangsmetall som er billig og utbredt nok til å fungere som sikkativ, er paramagnetisk. Overflatebehandlingsindustrien kommer ikke til å løse dette problemet, fordi det fra dens synspunkt ikke finnes noe problem å løse: Et magnetisk nøytralt sikkativ ville være en løsning på jakt etter et marked som for øyeblikket utelukkende består av oss.

6. DISKUSJON: DE GJENVÆRENDE ALTERNATIVENE

Hvis oksidativt herdende behandlinger utelukkes på magnetisk grunnlag, gjenstår tre formelt metallfrie kategorier av belegg: tørrende oljer uten sikkativ, fysisk tørkende og koalescerende vannbaserte filmer samt egentlige fordampingslakker. Tungoljen uten sikkativ (behandling B) og akryldispersjonen (behandling E) bekreftet at disse ikke tilfører paramagnetisk metall og bevarer graden. De er imidlertid dårlige behandlinger for nettopp denne gjenstanden. En olje uten sikkativ på en støtte som må herde fullstendig før den kan bære en kabel, bruker uker på å bli hard og forblir permanent myk nok til å holde på overflatemetall fra kabelklemmen og vanlig håndtering -- den gjør støtten til en passiv oppsamler av nettopp forurensningen graden utelukker. En vannbasert akryl forseglertreet, men hever overflatepermittiviteten og tapstangenten langt over ubehandlet teak og bytter dermed et magnetisk problem graden forbyr, mot et dielektrisk problem som den ledsagende studien også straffer.

Enhver overflatebehandling tilfører med andre ord enten paramagnetisk metall (de oksidativt herdende oljene og fernissene, hele den tradisjonelle klassen), forringer den dielektriske overflaten (de vannbaserte filmene) eller herder ikke nok til å motstå rekontaminering under bruk (oljene uten sikkativ). Ingen av dem forbedrer den graderte overflaten, og hver av dem er et trinn som tas etter at treet allerede har bestått alle prøvene graden krever. Behandlingen kan bare trekke fra en grad det rå emnet allerede har; det finnes ikke noe belegg som kan legge til graden, fordi størrelsen som graderes, er fraværet av noe, og et belegg er per definisjon et tillegg.

Dette omdefinierer den ubehandlede støtten fra en kostnadsbesparelse eller estetisk nøysomhet til det eneste valget som samsvarer med målingen. Emnet velges ut, skannes, kjernebores, spaltes, analyseres og sertifiseres til et paramagnetisk antall milliondeler; å pensle en koboltkatalysert olje på arbeidsflaten etterpå er å gjennomføre hele prosessen og oppheve den i det siste trinnet, på det elektromagnetisk mest aktive stedet, for et lag med glans.

7. KONKLUSJON

Overflatebehandling av tre rekontaminerer det magnetisk, og gjør det ved overflaten, fordi kjemien som herder en tradisjonell behandling, er metallkatalysert autoksidasjon, og katalysatoren er et paramagnetisk overgangsmetall som avsettes i filmen. Vi målte virkningen direkte: På ett substrat av 5N-teak drev hver oksidativt herdende behandling -- koboltkatalysert kokt linolje, en båtlakk med Co + Mn + Zr og en koboltkatalysert hardvoksolje -- den overflaterererte magnetiske volumsusceptibiliteten fra en diamagnetisk grunnlinje nær -6×10^{-6} til netto positive verdier helt opp til $+4.8 \times 10^{-6}$, omklassifiserte den graderte overflaten fra 5N til under 4N og etterlot mer enn 90 prosent av det avsatte paramagnetiske metallet innenfor de øverste 100 mikrometerne i direkte kontakt med kabelen. Oljer uten sikkativ og vannbaserte filmer tilfører ikke metall, men er uegnet for gjenstanden av andre grunner; trenden med koboltfrie sikkativer erstatter med jern, mangan eller vanadium og fjerner dermed et giftstoff uten å fjerne én eneste enhet paramagnetisk forurensning.

Konklusjonen er snever og fast. Den eneste overflatebehandlingen som bevarer nøytralitetsgraden for trevirke, er ingen overflatebehandling. Den ubehandlede overflaten oksiderer og gråner med alderen, men patinaen er elementær oksidasjon av trets karbonskjelett og tilfører ikke metall; den er en kosmetisk endring og en magnetisk ikke-hendelse. Equatorial Elevation Blocks leveres derfor, og vil fortsatt bli levert, ubehandlet -- ikke fordi en behandling ble utelatt for å spare et trinn, men fordi påføring ville bruke hele graden på å kjøre glans.

REFERANSER



- [1] Soucek, M. D., Khattab, T., Wu, J. (2012). Oversikt over autoksidasjon og sikkativer. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435-454.
- [2] Erich, S. J. F., Laven, J., Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K. (2006). Fordeling av metallsåper og katalytisk tørking av alkydbelegg undersøkt med NMR-avbildning. *Progress in Organic Coatings*, 55(2), 105-113.
- [3] Micciche, F., van Haveren, J., Oostveen, E., Ming, W., van der Linde, R. (2006). Oljebaserte belegg og erstatning av koboltsikkativer med mangan- og jernkomplekser. *Applied Catalysis A: General*, 297(2), 174-181.
- [4] van Gorkum, R., Bouwman, E. (2005). Oksidativ tørking av alkydmaling katalysert av metallkomplekser. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18), 1709-1728.
- [5] Bosque, A., Ferro, M., Park, H., Tanaka, Y. (2026). Magnetisk nøytralitetsgradering av konstruksjonsvirke: en renhetsklassifisering med N-grader for støttematerialer for lydkabler. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(2), 44-71.
- [6] Solder, L., Bosque, A. (2026). Dybdeprofilering ved glødeutladning av overflatererert paramagnetisk forurensning i overflatebehandlede hardtreprøver. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(3), 88-104.