



PROBLEM WYKOŃCZENIA:
METALICZNE SYKATYWY JAKO
PRZYPOWIERZCHNIOWE WTÓRNE
ZANIECZYSZCZENIE
PARAMAGNETYCZNE DREWNA O
SKLASYFIKOWANEJ NEUTRALNOŚCI



Problem wykończenia: metaliczne sykatywy jako przypowierzchniowe wtórne zanieczyszczenie paramagnetyczne drewna o sklasyfikowanej neutralności

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.

Abstrakt

W badaniu towarzyszącym ustanowiono klasę neutralności drewna konstrukcyjnego opartą na szczątkowej zawartości składników paramagnetycznych, wyrażaną jako łączny udział masowy żelaza i manganu względem diamagnetycznej wartości bazowej. Klasa ta jest właściwością surowej kantówki. Niniejsza praca opisuje, co dzieje się z nią po wykończeniu kantówki. Niemal każdy olej, werniks i lakier stosowany do drewna jest powłoką utwardzaną oksydacyjnie: twardnieje nie przez odparowanie, lecz w wyniku autooksydacyjnego sieciowania schnącego oleju katalizowanego metalem, a katalizatorem jest paramagnetyczny metal przejściowy -- najczęściej kobalt lub mangan -- osadzany jako sól karboksylanowa w ilości ułamka procenta metalu w mokrej powłoce. Ponieważ powłoka znajduje się na zewnętrznej powierzchni, katalizator zostaje osadzony dokładnie tam, gdzie podpora styka się z kablem. Zmierzyliśmy objętościową podatność magnetyczną odniesioną do powierzchni próbek teku 5N przed sześcioma sposobami wykończenia i po nich (surowa próbka kontrolna, czysty olej tungowy bez sykatywy, pokost lniany z oktoanianem Co, alkidowy lakier szkodliwy z pakietem Co + Mn + Zr, akryl wodny i olejowosk), wykorzystując magnetometrię z drgającą próbką oraz SQUID, a metal zlokalizowaliśmy przez profilowanie głębokościowe wyładowaniem jarzeniowym. Wykończenia utwardzane oksydacyjnie podniosły podatność górnej warstwy 50 mikrometrów od diamagnetycznej wartości bazowej w pobliżu $\chi_v = -6 \times 10^{-6}$ do wartości dodatnich netto, przeklasyfikowując każdą próbkę z katalizatorem z 5N na poniżej 4N; w każdym przypadku metal był ograniczony do górnych 50-100 mikrometrów. Niedawny trend sykatyw bezkobaltowych (zamienniki na bazie Mn, Fe i wanadu) rozwiązuje problem toksykologiczny, lecz nie magnetyczny, ponieważ same zamienniki są paramagnetyczne. Wnioskujemy, że jedynym wykończeniem zachowującym klasę neutralności jest brak wykończenia, a pierwiastkowa patyna powierzchniowa -- utlenienie węglowego szkieletu drewna, które nie dodaje metalu -- stanowi jedyną zgodną z klasą drogę kosmetycznego starzenia.

1. WPROWADZENIE

Kantówka o sklasyfikowanej neutralności uzyskuje klasę przez pomiar: skanowanie wtrąceń żelaznych, wyznaczenie podatności objętościowej i analiza metali śladowych zgodnie potwierdzają, że drewno zawiera nie więcej niż określona liczba części na milion żelaza i manganu, a jego objętościowa podatność magnetyczna netto pozostaje diamagnetyczna. Tek z plantacji równikowych osiąga przy dostawie 5N ($\text{Fe} + \text{Mn} \leq 10 \text{ ppm}$), a po selekcji pojedynczych kantówek -- 6N. Klasa jest rzeczywista, certyfikowana dla każdego egzemplarza i w całości należy do drewna opuszczającego tartak.

W głównym badaniu (Bosque, Ferro, Park i Tanaka, 2026) w pojedynczej części końcowej zauważono, że wykończenie drewna niszczy klasę, i dla wykazania tego przedstawiono jeden pomiar próbki przed nałożeniem pokostu lnianego i po nim. Obserwacja ta zasługuje na więcej niż akapit. Teza jest sprzeczna z intuicją: każdy stolarz rozumie wykończenie jako ochronę, a pomysł, że powłoka ochronna jest magnetycznie najbardziej niszczącą rzeczą, jaką można zrobić materiałowi podporowemu, przeczy stuletniej praktyce warsztatowej. Jeżeli twierdzenie ma uzasadniać decyzję produktową -- dostarczanie podpór bez wykończenia, wbrew wszystkim oczekiwaniom klienta wobec drewnianego przedmiotu klasy premium -- należy dowieść go ilościowo, dla różnych składów chemicznych i z głębokościowym umiejscowieniem zanieczyszczającego metalu.

Taki jest cel niniejszej pracy. Traktujemy wykończenie nie jako estetykę powierzchni, lecz jako cienką, celowo osadzoną warstwę metalu katalitycznego, i pytamy dokładnie, jaką masę paramagnetyczną wprowadza oraz gdzie ją umieszcza. Odpowiedź jest niekorzystna dla wykończeń jako takich i zgubna dla całej klasy utwardzanych oksydacyjnie olejów i werniksów dominujących w szlachetnym stolarstwie, z przyczyny niemającej nic wspólnego z drewnem, a wszystko z chemią twardnienia powłoki.

2. CHEMIA SYKATYW I ZAWARTOŚĆ METALI

Olej schnący -- lniany, tungowy oraz ich pochodne alkidowe -- twardnieje przez autooksydację: tlen atmosferyczny odrywa wodór od pozycji bis-allylowych w nienasyconych łańcuchach kwasów tłuszczowych, tworząc wodoronadtlenki, które rozpadają się na rodniki i sieciują olej w stałą powłokę. Bez wspomagania reakcja ta jest powolna i trwa tygodniami. Przyspieszają ją sykatywy, nazywane też suszkami: karboksylany metali przejściowych, które katalizują zarówno etap tworzenia, jak i rozkładu nadtlenków poprzez cykl redoks między dwoma stopniami utlenienia. Klasyczną sykatywą podstawową jest kobalt, przechodzący między Co(II) i Co(III); mangan (Mn(II)/Mn(III)) zachowuje się podobnie. Metale te odpowiadają za schnięcie w głębi i na powierzchni. Cyrkon, wapń i cynk dodaje się jako sykatywy wtórne lub pomocnicze -- nie katalizują etapu redoks, lecz koordynują strukturę powłoki, poprawiają schnięcie w głębi i zapobiegają tworzeniu powierzchniowego kożucha powodowanemu przez czysty kobalt.



Metal jest dostarczany jako sól długołańcuchowego kwasu organicznego -- historycznie kwasu naftenowego (nafteniany), a obecnie częściej kwasu 2-etyloheksanowego (oktoaniany) -- wybranego ze względu na rozpuszczalność w oleju, nie zaś jakąkolwiek właściwość jonu metalu poza chemią redoks. Sól sprzedaje się według zawartości metalu: naftenian „6 procent kobaltu” zawiera masowo 6 procent kobaltu w ciekłej sykatywie. W gotowej powłoce metal sykatywy podstawowej dozuje się zwykle na poziomie od 0.02 do 0.1 procent względem części stałych oleju; kobalt trafia na dolny kraniec tego zakresu ze względu na skuteczność, a mangan nieco wyżej.

Udziały te brzmią pomijalnie i w przeliczeniu na jednostkę masy wykończenia takie są. Problemem nie jest stężenie, lecz gęstość powierzchniowa. Jedna warstwa oleju nakładana pędzlem pozostawia około 20 do 40 g części stałych na metr kwadratowy; przy 0.05 procent kobaltu oznacza to 10 do 20 mg kobaltu na metr kwadratowy powierzchni. Kantówka teku 5N o zawartości 10 ppm Fe + Mn, w reprezentatywnym bloku 200 x 60 x 45 mm o gęstości 650 kg/m³, zawiera w całej swojej objętości około 35 mikrogramów klasyfikowanego metalu zanieczyszczającego. Samo wykończenie górnej powierzchni osadza kilkaset mikrogramów metalu paramagnetycznego -- o rząd wielkości więcej zanieczyszczenia, niż dopuszczono dla całej kantówki, i to w warstwie grubości mikrometrów na powierzchni, na której spoczywa kabel. Klasę zdefiniowano w celu kontroli paramagnetycznych części na milion; wykończenie pokonuje ją nie o kilka procent, lecz wielokrotnie.

3. EKSPERYMENT: PODATNOŚĆ ODNIESIONA DO POWIERZCHNI PRZED WYKOŃCZENIEM

Przygotowaliśmy 36 próbek (60 x 60 x 8 mm) z jednej równikowej kantówki tekowej 5N, dla której ICP-MS potwierdziło 7 ppm Fe + Mn, dzięki czemu wszystkie próbki miały wspólne podłoże, a każdą różnicę po wykończeniu można przypisać wyłącznie powłoce. Próbkę przydzielono po sześć do sześciu wariantów: (A) surowa próbka kontrolna bez wykończenia; (B) czysty olej tungowy bez sykatywy, utwardzany przez 21 dni; (C) pokost lniany z oktoanianem kobaltu (0.05 procent Co); (D) alkidowy lakier szkodniczy z pakietem Co + Mn + Zr (0.04 procent Co, 0.06 procent Mn, 0.20 procent Zr); (E) wodna dyspersja akrylowa (bez sykatywy oksydacyjnej); oraz (F) komercyjny olejowosk (olej lniany i wosk karnauba, katalizowane kobaltom). Wszystkie powłokotwórcze wykończenia nakładano w dwóch warstwach, po kontrolowane 30 g/m² na warstwę, i utwardzano do twardości manipulacyjnej.

Ponieważ zanieczyszczenie stanowi warstwę powierzchniową, a próbka jest obiektem objętościowym, pomiar podatności całej próbki rozcieńcza sygnał w 8 mm diamagnetycznego drewna i zaniża wynik. Dlatego podatność odniesioną do powierzchni przedstawiamy na dwa sposoby. Po pierwsze, jako objętościową podatność netto całej próbki zmierzoną magnetometrem z drgającą próbką (Lake Shore 8600, 300 K), która obejmuje zmianę całkowitą. Po drugie, jako wartość warstwy powierzchniowej, otrzymaną przez pomiar na magnetometrze SQUID (Quantum Design MPMS3), zapewniającym czułość wymaganą przez cienki, ponownie zamocowany skrawek o grubości 200 mikrometrów, wyciętego mikrotomem równolegle do wykończonej powierzchni. Istotna jest wartość odniesiona do powierzchni, bo właśnie tego drewna faktycznie dotyka kabel.

Wyniki są jednoznaczne. Surowa próbka kontrolna (A) zachowała diamagnetyczną wartość bazową: dla całej próbki $\chi_v = -5.9 \times 10^{-6}$, dla skrawka powierzchniowego -6.1×10^{-6} . Wykończenia bez sykatywy (B, czysty olej tungowy; E, akryl) były na obu skalach statystycznie nieodróżnialne od kontroli -- pomijając przenikalność elektryczną, nie dodają metalu paramagnetycznego i nie zmieniają klasy. Wszystkie trzy katalizowane wykończenia utwardzane oksydacyjnie (C, D, F) przesunęły wynik skrawka powierzchniowego do wartości dodatniej netto: pokost lniany do $+2.3 \times 10^{-6}$, olejowosk do $+1.9 \times 10^{-6}$, a lakier szkodniczy Co + Mn + Zr najdalej, do $+4.8 \times 10^{-6}$. W odniesieniu do warstwy powierzchniowej stykającej się z kablem każda katalizowana próbka przeszła od diamagnetyzmu do paramagnetyzmu i z klasy 5N na poniżej 4N. Wartości VSM całych próbek przesunęły się w tym samym kierunku, lecz zostały stłumione przez rozcieńczenie objętościowe -- właśnie dlatego pomiar objętościowy gotowej podpory schlebia wykończeniu, podczas gdy pomiar odniesiony do powierzchni je potępia.

4. PROFILOWANIE GŁĘBOKOŚCIOWE: GDZIE ZNAJDUJE SIĘ METAL

Zmiana podatności mówi nam, że metal jest obecny; nie mówi, gdzie się znajduje. W materiale podporowym rozkład głębokościowy nie jest szczegółem, ponieważ sprzężenie z kablem gwałtownie maleje wraz z odległością, a zanieczyszczenie zakopane 2 mm pod powierzchnią jest elektromagnetycznie znacznie mniej istotne niż ta sama masa w pierwszych kilku mikrometrach. Wykończone próbki profilowaliśmy metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym o częstotliwości radiowej (GD-OES, Horiba GD-Profilier 2), która rozpyla powierzchnię w tempie około 2 do 3 mikrometrów na sekundę, rejestrując emisję Co, Mn, Zr i Fe; wybrane próbki sprawdziliśmy przekrojowym profilowaniem głębokościowym metodą ablacji laserowej ICP-MS.

W każdej próbce utwardzanej oksydacyjnie metal katalizyczny ograniczał się do powłoki i drewna bezpośrednio pod nią. Emisja kobaltu i manganu osiągała maksimum na powierzchni, utrzymywała się przez powłokę o grubości od 30 do 70 mikrometrów, po czym spadała o ponad rząd wielkości w kolejnych 20 do 40 mikrometrach, gdy profil wchodził w nieprzesiąknięte drewno; tło podłoża wynoszące 7 ppm osiągała w najgorszym przypadku około 100 mikrometrów pod powierzchnią (pokost lniany o małej lepkości, wnikający w porowatość powierzchni), a dla bardziej lepkiego werniksu -- po



60 mikrometrach. Po scałkowaniu ponad 90 procent osadzonego metalu paramagnetycznego znajdowało się w górnych 100 mikrometrach, a większość w górnych 50. Profil cyrkonu podążał w głąb za kobaltem i manganem, lecz ponieważ w tej koordynacji jest on praktycznie nieparamagnetyczny, wnosił wkład do profilu bez wkładu do podatności -- była to użyteczna wewnętrzna kontrola potwierdzająca, że sygnał magnetyczny śledzi Co i Mn, nie zaś sumę metali.

Jest to geometrycznie najgorszy możliwy rozkład dla podpory kabla. Klasa neutralności opiera się na założeniu, że drewno stykające się z przewodnikiem jest diamagnetyczne; wykończenie odwraca to założenie, wprowadzając metal paramagnetyczny dokładnie w warstwę 50-100 mikrometrów tworzącą powierzchnię styku, a pozostawiając głęboki, elektromagnetycznie nieistotny rdzeń bloku równie czysty jak wcześniej. Magnetycznie rzecz ujmując, wykończona podpora jest cienką paramagnetyczną blachą owiniętą wokół neutralnej kantówki i zwróconą metalową stroną ku kablowi.

5. TREND SYKATYW BEZKOBALTOWYCH NIE POMAGA

Oktoanian kobaltu znajduje się pod presją regulacyjną. Sole kobaltowe kwasu 2-etyloheksanowego mają zharmonizowaną klasyfikację jako substancje podejrzewane o działanie rakotwórcze i szkodliwe dla rozrodczości, dlatego w ostatniej dekadzie branża powłok intensywnie inwestowała w sykatywy bezkobaltowe. Zamienniki należą do trzech rodzin: kompleksów manganu (często z ligandami bipyrydynowymi lub aminometylowymi zwiększającymi aktywność Mn do poziomu zbliżonego do kobaltu), kompleksów żelaza (żelazo ze specjalistycznymi ligandami donorowymi azotu, oferowane jako wysokowydajne podstawowe sykatywy typu drop-in) oraz układów wanadowych. Wszystkie trzy grupy reklamuje się jako bezpieczniejsze i w zamierzonym zastosowaniu -- zastąpieniu toksycznego katalizatora łagodniejszym przy tej samej szybkości schnięcia -- część z nich rzeczywiście odnosi sukces.

Dla naszego zastosowania nie odnoszą żadnego. Mangan, żelazo i wanad są paramagnetyczne; żelazo i mangan to dwa pierwiastki, które klasa neutralności z definicji ma wykluczać. Zastąpienie oktoanianu kobaltu sykatywą żelazową lub manganową nie usuwa metalu paramagnetycznego z powłoki powierzchniowej -- zamienia jeden metal paramagnetyczny na inny, a w przypadku żelaza wprowadza pojedyncze najsurowiej karane zanieczyszczenie skali. Dodatkowy zestaw próbek teku wykończyliśmy komercyjną sykatywą żelazowo-bipyrydynową w dawce zalecanej przez producenta i uzyskaliśmy dla skrawka powierzchniowego $+3.1 \times 10^{-6}$, wynik porównywalny z pokostem lnianym katalizowanym kobaltem, a ponieważ metalem było żelazo zamiast kobaltu -- prawdopodobnie gorszy względem klasy, której główną osią jest zawartość żelaza. Sykatywa z neodekaniem manganu dała $+2.6 \times 10^{-6}$.

Wniosek brzmi: trend bezkobaltowy optymalizuje cel toksykologiczny prostopadły do celu magnetycznego. Nie istnieje obecnie, ani w dającej się przewidzieć przyszłości, chemia sykatywy oksydacyjnej zdolna utwardzić olej schnący bez metalu przejściowego aktywnego redoks, a każdy metal przejściowy dostatecznie tani i dostępny, by służyć jako sykatywa, jest paramagnetyczny. Branża wykończeniowa nie rozwiąże tego problemu, ponieważ z jej punktu widzenia nie ma problemu do rozwiązania: magnetycznie neutralna sykatywa byłaby rozwiązaniem poszukującym rynku, który obecnie składa się wyłącznie z nas.

6. DYSKUSJA: POZOSTAŁE MOŻLIWOŚCI

Jeżeli wykluczmy wykończenia utwardzane oksydacyjnie z przyczyn magnetycznych, formalnie bez metalu pozostają trzy kategorie powłok: schnące oleje bez sykatywy, wodne powłoki wysychające fizycznie i koalescencyjnie oraz prawdziwe lakiery odparowujące. Nasz olej tungowy bez sykatywy (wariant B) i dyspersja akrylowa (wariant E) potwierdziły, że nie dodają metalu paramagnetycznego i zachowują klasę. Są jednak kiepskimi wykończeniami tego konkretnego przedmiotu. Olej bez sykatywy na podporze, która musi całkowicie stwardnieć, zanim przyjmie kabel, potrzebuje tygodni na utwardzenie i pozostaje stale na tyle miękkiej, by zatrzymywać metal z uchwytu kabla oraz ze zwykłego użytkowania -- zmienia podporę w pasywny kolektor dokładnie tego zanieczyszczenia, które wyklucza klasa. Akryl wodny uszczelnia drewno, lecz podnosi jego powierzchnię przenikalność elektryczną i tangens kąta strat znacznie powyżej wartości surowego teku, zamieniając problem magnetyczny zakazany przez klasę na problem dielektryczny karany również przez badanie towarzyszące.

Każde wykończenie albo dodaje więc metal paramagnetyczny (utwardzane oksydacyjnie oleje i werniksy, czyli cała tradycyjna klasa), albo pogarsza powierzchnię dielektryczną (powłoki wodne), albo nie utwardza się dostatecznie, by oprzeć się wtórnemu zanieczyszczeniu podczas użytkowania (oleje bez sykatywy). Żadne nie poprawia sklasyfikowanej powierzchni, a każde jest krokiem wykonanym po tym, jak drewno przeszło już wszystkie testy wymagane dla klasy. Wykończenie może jedynie odjąć od klasy surowej kantówki; nie istnieje powłoka, która mogłaby coś do niej dodać, ponieważ oceniana wielkość jest nieobecnością czegoś, a powłoka jest z definicji dodatkiem.

W ten sposób niewykończona podpora przestaje być oszczędnością kosztów lub estetycznym ascetyzmem, a staje się jedynym wyborem zgodnym z pomiarem. Kantówka zostaje wyselekcjonowana, przeskanowana, przewiercona rdzeniowo, roztworzona, zanalizowana i certyfikowana według paramagnetycznej liczby części na milion; posmarowanie jej powierzchni roboczej olejem katalizowanym kobaltem oznacza przejście całego tego procesu tylko po to, by unieważnić go w ostatnim kroku, w miejscu elektromagnetycznie najbardziej aktywnym, dla warstwy połysku.



7. WNIOSKI

Wykończenie drewna zanieczyszcza je magnetycznie po raz drugi i robi to na powierzchni, ponieważ chemia utwardzająca tradycyjne wykończenie jest autooksydacją katalizowaną metalem, a katalizatorem jest osadzony w powłoce paramagnetyczny metal przejściowy. Zmierzyliśmy efekt bezpośredni: na jednym podłożu z teku 5N każde wykończenie utwardzane oksydacyjnie -- pokost Iniany z kobaltem, lakier szkutniczy Co + Mn + Zr i olejowosk z kobaltem -- przesunęło objętościową podatność magnetyczną odniesioną do powierzchni od diamagnetycznej wartości bazowej w pobliżu -6×10^{-6} do wartości dodatniej netto dochodzącej do $+4.8 \times 10^{-6}$, przeklasyfikowując powierzchnię z 5N na poniżej 4N; ponad 90 procent osadzonego metalu paramagnetycznego pozostawało w górnych 100 mikrometrach, bezpośrednio stykających się z kablem. Oleje bez sykatywy i powłoki wodne nie dodają metalu, lecz dyskwalifikują przedmiot z innych przyczyn; trend sykatyw bezkobaltowych podstawia żelazo, mangan lub wanad, usuwając toksynę bez usunięcia choćby jednej jednostki zanieczyszczenia paramagnetycznego.

Wniosek jest wąski i stanowczy. Jedynym wykończeniem zachowującym klasę neutralności drewna jest brak wykończenia. Niewykończona powierzchnia utlenia się i szarzeje z wiekiem, lecz patyna ta jest pierwiastkowym utlenieniem węglowego szkieletu drewna i nie dodaje metalu; stanowi zmianę kosmetyczną bez znaczenia magnetycznego. Bloki Equatorial Elevation są więc, i nadal będą, dostarczane bez wykończenia -- nie dlatego, że pominięto krok dla oszczędności, lecz dlatego, że jego wykonanie zużyłoby całą klasę na zakup połysku.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Soucek, M. D., Khattab, T., Wu, J. (2012). Przegląd autooksydacji i sykatyw. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435-454.
- [2] Erich, S. J. F., Laven, J., Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K. (2006). Rozkład mydeł metalicznych i katalityczne schnięcie powłok alkidowych badane obrazowaniem NMR. *Progress in Organic Coatings*, 55(2), 105-113.
- [3] Micciche, F., van Haveren, J., Oostveen, E., Ming, W., van der Linde, R. (2006). Powłoki olejowe i zastępowanie sykatyw kobaltowych kompleksami manganu i żelaza. *Applied Catalysis A: General*, 297(2), 174-181.
- [4] van Gorkum, R., Bouwman, E. (2005). Oksydacyjne schnięcie farby alkidowej katalizowane kompleksami metali. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18), 1709-1728.
- [5] Bosque, A., Ferro, M., Park, H., Tanaka, Y. (2026). Klasyfikacja magnetycznej neutralności drewna konstrukcyjnego: klasy czystości N dla materiałów podpierających przewody audio. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(2), 44-71.
- [6] Solder, L., Bosque, A. (2026). Profilowanie głębokościowe wyładowaniem jarzeniowym przypowierzchniowych zanieczyszczeń paramagnetycznych w wykończonych próbkach drewna liściastego. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(3), 88-104.