



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ И ОБМЕН ОПЫТОМ

УДК 674.812.02

DOI: 10.37482/0536-1036-2020-1-190-199

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

*Шамаев В.А., д-р техн. наук, проф.; ResearcherID: [Y-9044-2018](#),
ORCID: [0000-0002-1762-7956](#)*

Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, д. 8, г. Воронеж, Россия, 394087; e-mail: drevstal@mail.ru

Модифицирование древесины – распространенный метод улучшения свойств малоценной древесины мягких лиственных пород. Для повышения прочностных свойств использован метод прессования поперек волокон древесины, предварительно пластифицированной карбамидом, для улучшения антифрикционных свойств – пропитка минеральным маслом Biol. В целях увеличения теплопроводности в древесину вводят металлический никель в виде сплошной металлической пленки, выстилающей внутреннюю поверхность полостей древесины. Исследования, проведенные на растровом и прямом электронных микроскопах с образцами из каталога позволили установить следующее: карбамид находится в стенках клеток и проявляется в полостях очень резко в виде одиночных кристаллов; прессование древесины, пластифицированной карбамидом, приводит к сплющиванию анатомических элементов без их разрушения; смазка Biol при ее малом содержании растекается пленкой по стенкам клеток и не визуализируется; металлический никель присутствует в древесине в виде пленки и отдельных элементов на стенках клеток. Для него выполнены микроанализы весовой и атомный продольного среза.

Для цитирования: Шамаев В.А. Исследование модифицированной древесины методом электронной микроскопии // Изв. вузов. Лесн. журн. 2020. № 1. С. 190–199. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-1-190-199

Финансирование: Материалы исследований, представленные в данной статье, получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 11.3960.2017/4.6.

Ключевые слова: древесина, микростроение, модифицирование, электронная микроскопия.

Введение

Модифицирование древесины – самый распространенный способ улучшения свойств малоценной древесины мягких лиственных пород [4, 8, 9, 11, 13]. В зависимости от назначения это может быть улучшение консервационных и прочностных свойств, формостабильности и гидрофобности, биостойкости и др. [7, 10, 19]. В последнее время усилился интерес к модифицированной древесине как материалу для изготовления деталей трения [1, 2, 5]. Для этого древесина должна обладать высокой прочностью и износостойкостью, низким коэффициентом трения, хорошей теплопроводностью.

Во всем мире наиболее распространенным материалом для изготовления железнодорожных шпал является древесина ценных твердых лиственных

пород. После модифицирования древесина осины и березы приобретает свойства древесины твердых пород и также применяется для этих целей [15–18, 20, 21].

Наиболее эффективный способ увеличения прочности и износостойкости древесины – прессование ее с предварительной пластификацией путем пропитки водным раствором карбамида. При содержании карбамида 5...8 % от массы сухой древесины она приобретает способность к значительным деформациям без разрушения [14]. Так, при уменьшении объема древесины в 2 раза плотность прессованной древесины осины становится равной 1000 кг/м^3 , березы – 1200 кг/м^3 . Для снижения коэффициента трения используется пропитка древесины аэрозолем, содержащим смазку Biol – минеральное масло с наночастицами графита и дисульфида молибдена [12]. Коэффициент трения натуральной древесины равен 0,5, а пропитанной антифрикционной смазкой – 0,05. Чтобы увеличить теплопроводность древесину обрабатывают карбонилами металлов, например тетракарбонил никеля, при термическом разложении которого образуется металлический никель в виде сплошной пленки толщиной 0,8 мк, выстилающей внутреннюю поверхность полостей древесины [3].

Однако изменение структуры древесины в процессе модифицирования и характер распределения модификатора в древесине практически не исследованы. Между тем, опираясь на знания о микростроении древесины, полученные Фрей-Вислингом и его последователями [6, 19], можно изучить ультрамикростроение модифицированной древесины, пользуясь прямым (ПЭМ) и растровым (РЭМ) электронными микроскопами, что и явилось целью настоящего исследования.

Объекты и методы исследования

В таблице приведен каталог образцов для исследования на электронном микроскопе. Все образцы изготовлены из древесины березы (*Betula verrucosa*) и имели: влажность – 3...4 %; плотность натуральной древесины – 600 кг/м^3 .

Образцы для исследования методом РЭМ

Номер образца	Характеристика образца	Содержание модификатора, %	Примечание
1	Древесина, пропитанная стабилизатором (карбамидом)	9,0...9,5	Кристаллы
2	Прессованная древесина плотностью 1200 кг/м^3	–	Изменение геометрии клеток
3	Древесина, пропитанная маслом Biol	7,0...8,0	Капли

Исследование морфологии поверхности свежих срезов проводили на РЭМ марки JSM-6380 LV (JEOL), элементный анализ в микрообъеме – при помощи системы микроанализа на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре марки INCA Energy 250 (фирма «Oxford Instruments») с разрешением более 137 эВ. В ходе РЭМ-исследований на поверхности образцов для устра-

нения скопления заряда формировали токопроводящий слой конденсацией углерода в установке Q150R («Quorum Technologies»).

Фазовый состав и структуру нанокристаллов изучали методом ПЭМ на электронном микроскопе Libra 120 («Carl ZEISS»). Образцы для ПЭМ, удовлетворяющие условию формирования контраста электронами с энергией 120 кэВ, изготавливали толщиной не более 100 нм на ультрамикротоме РТ-РС 75840 («RMC-Boeckeler»). Образцы дополнительно не контрастировали. Применяли следующие методики [4, 13]: анализ структуры в светло- и темнопольном режимах работы просвечивающего электронного микроскопа; анализ морфологии поверхности во вторичных электронах; выявление анизотропии адсорбции металла в отраженных электронах на РЭМ.

Режимы работы РЭМ приведены в подписи на фотографиях; SEI – вторичные электроны (режим рельефа).

Исследование образцов березы, пропитанных стабилизатором (карбамидом), при помощи РЭМ осуществляли следующим образом: выполняли срез под острым углом относительно оси роста волокон образца. Съемку проводили в режиме SEI, где программно-аппаратный комплекс микроскопа JSM-6380LV для формирования изображения регистрировал вторичные электроны, побужденные пучком монохроматических первичных электронов с указанной в информационной легенде микрофотографии энергией, т. е. карта распределения контраста во вторичных электронах отвечает визуализации рельефа. Светлые и темные участки изображения соответственно принадлежат высоким участкам и обнижениям.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены снимки с растрового электронного микроскопа при увеличении $\times 150$, $\times 500$ и $\times 1500$ (различные участки продольного среза).

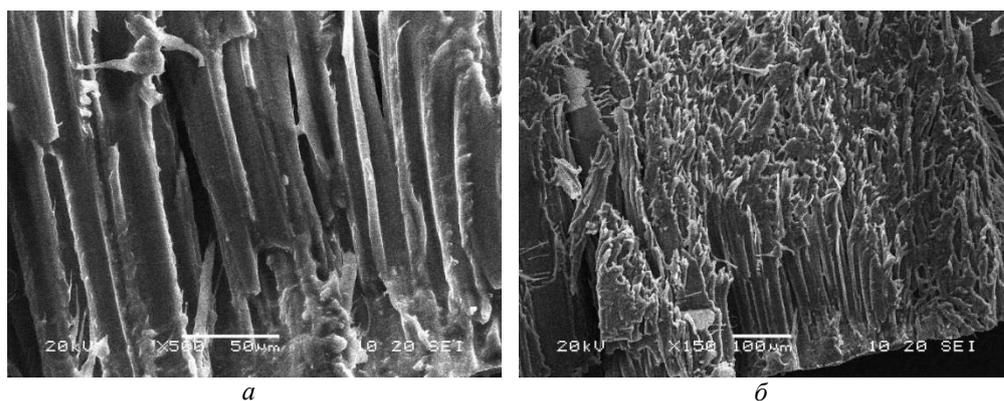


Рис. 1. Продольный срез древесины березы, пропитанной карбамидом (начало): *a* – увеличение $\times 500$; *б* – $\times 150$

Fig. 1. A longitudinal section of urea-impregnated birch wood: *a* – $500\times$; *б* – $150\times$ magnification

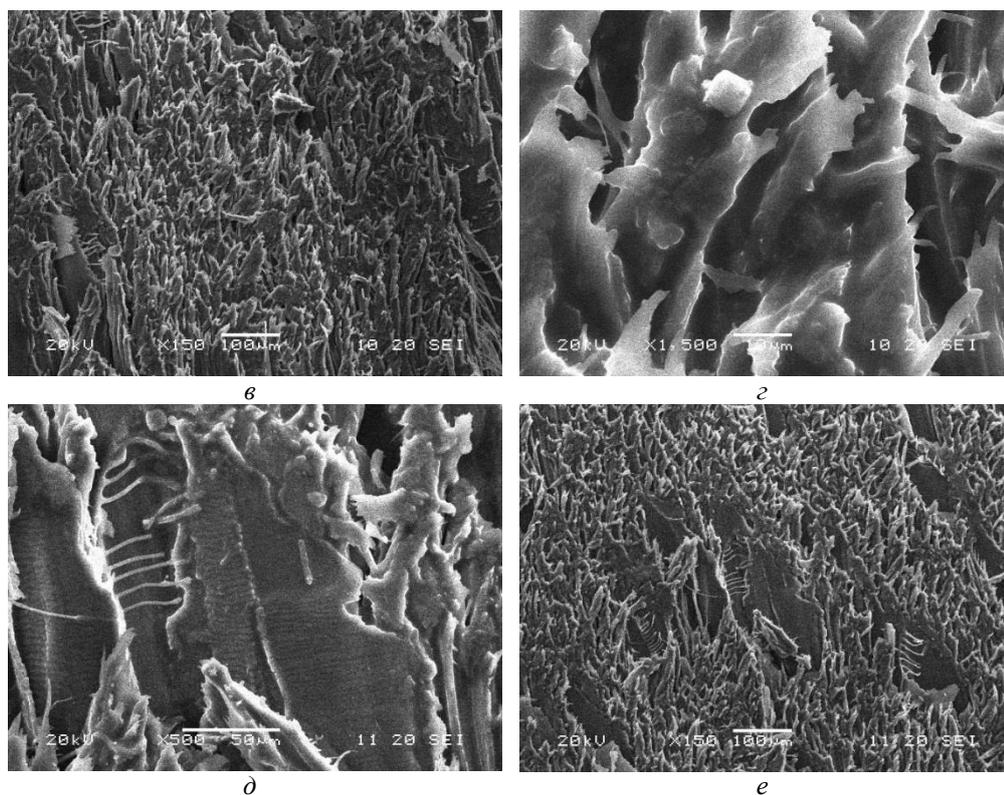


Рис. 1. Продольный срез древесины березы, пропитанной карбамидом (окончание):
в, е – увеличение $\times 150$; *д* – $\times 500$; *з* – $\times 1500$

Fig. 1. A longitudinal section of urea-impregnated birch wood: *в, е* – $150\times$;
д – $500\times$;
з – $1500\times$ magnification

Как видно из рис. 1, на всех участках отсутствуют кристаллы карбамида. Это позволяет сделать вывод, что практически весь карбамид вошел в стенки клеток и на поверхности стенок не проявляется. Наличие кристаллов выявлено методом ПЭМ-микроскопии (рис. 2).

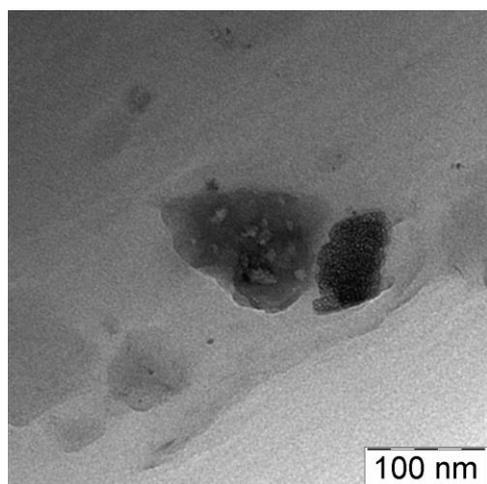


Рис. 2. ПЭМ-изображение кристаллов карбамида на поверхности древесины
 Fig. 2. Upright electron microscope image of urea crystals on wood surface

Как видно из рис. 2, скопления кристаллов проявляются в виде темных участков. Участок для съемки подготовлен при помощи ультрамикротомирования без применения контрастирования атомами тяжелых элементов.

Ствол дерева состоит из многочисленных клеток, вытянутых в основном по его длине. Клетки определенным образом группируются и создают на торце ствола систему концентрических колец. Вместе с другими элементами они формируют макроструктуру древесины.

Текстура рисунка поверхности поперечного среза волокон прессованной древесины представлена на рис. 3.

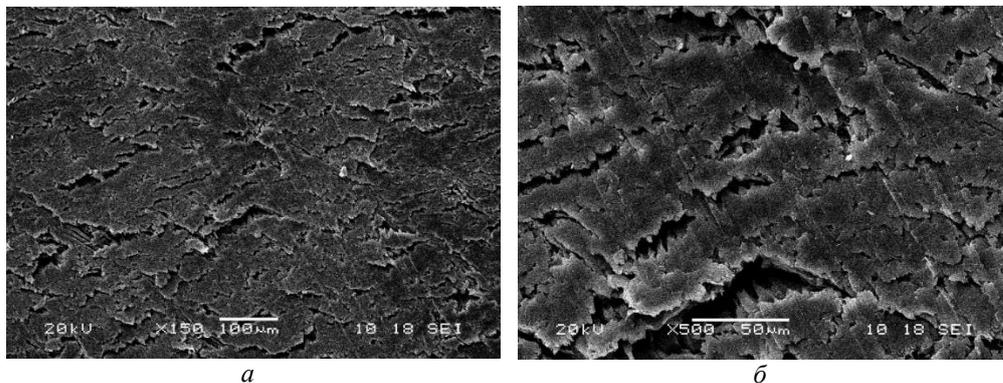


Рис. 3. Поперечный срез волокон прессованной древесины (темные участки – полости сплюснутых клеток): *a* – увеличение $\times 150$; *b* – $\times 500$

Fig. 3. Cross section of pressed wood fibers (dark areas – cavities of squashed cells): *a* – $150\times$; *b* – $500\times$ magnification

Как видно из рис. 3, строение прессованной древесины резко отличается от строения натуральной [20]. Оно становится более однородным, сосуды и клетки сплюснуты в направлении прессования. Возросшая плотность значительно влияет на свойства древесины, особенно на ее прочность. Истинная плотность древесины изменяется в очень узких пределах, так как древесинное вещество состоит в основном из целлюлозы. Уменьшение объема полостей клеток пор пропорционально изменению плотности образца.

Немалый интерес представляет выявление масла Biol в древесине в условиях его малого присутствия (8 %). На рис. 4 показаны участки продольного среза. Из-за особенностей поведения образца в условиях вакуума в колонне РЭМ и физики капиллярных эффектов масло не выявляется, т. е. его вытягивает из древесины вакуум.

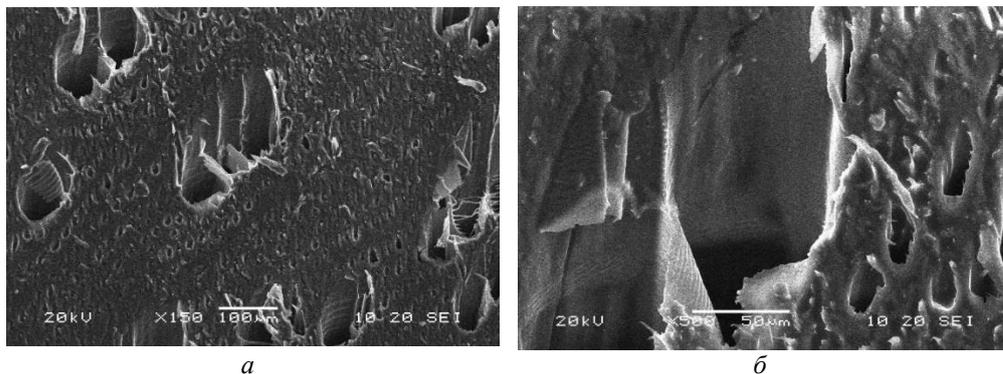


Рис. 4. РЭМ-изображение продольного среза образца с маслом Biol в режиме регистрации вторичных электронов (начало): *a* – увеличение $\times 150$; *b* – $\times 500$

Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) image of a longitudinal section of a sample with Biol oil in the registration mode of secondary electrons: *a* – $150\times$; *b* – $500\times$ magnification

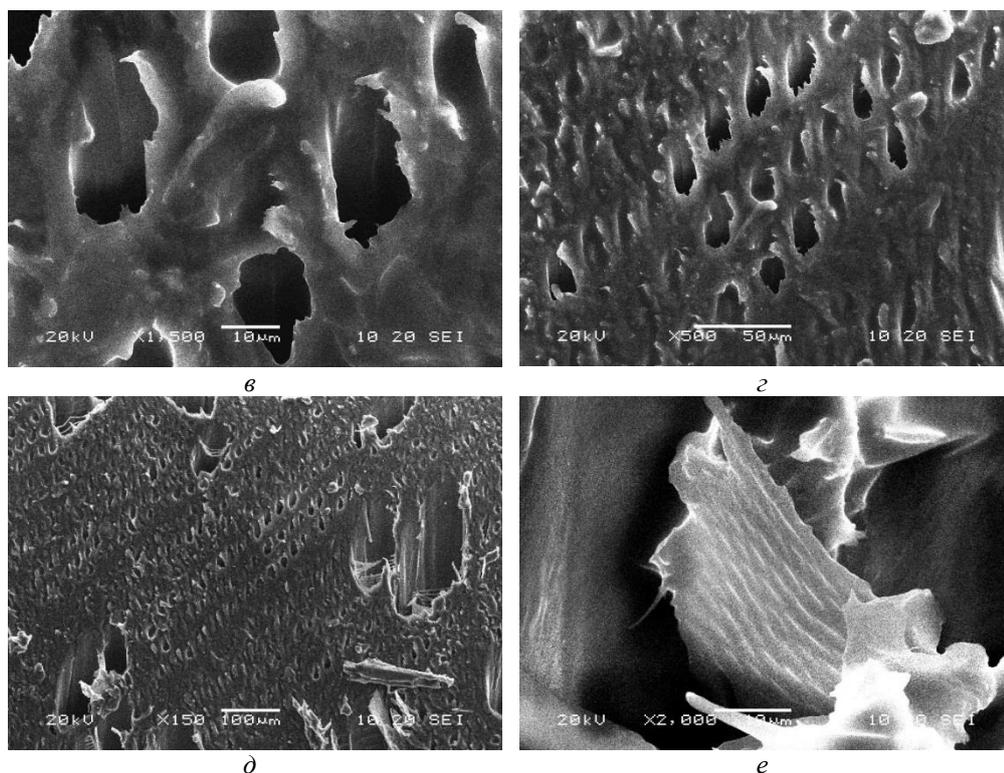


Рис. 4. РЭМ-изображение продольного среза образца с маслом Biol в режиме регистрации вторичных электронов (окончание): *а* – увеличение $\times 1500$; *б* – $\times 500$; *в* – $\times 150$; *г* – $\times 2000$

Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) image of a longitudinal section of a sample with Biol oil in the registration mode of secondary electrons: *a* – $1500\times$; *б* – $150\times$; *г* – $500\times$; *е* – $2000\times$ magnification

На поперечном (торцевом) разрезе образца березы, пропитанного маслом Biol (рис. 5), видны отверстия сечения сосудов – трубок и каналов, предназначенных для проведения воды. Крупные сосуды расположены в ранней древесине годовичных слоев и на поперечном разрезе образуют сплошное кольцо из сосудов.

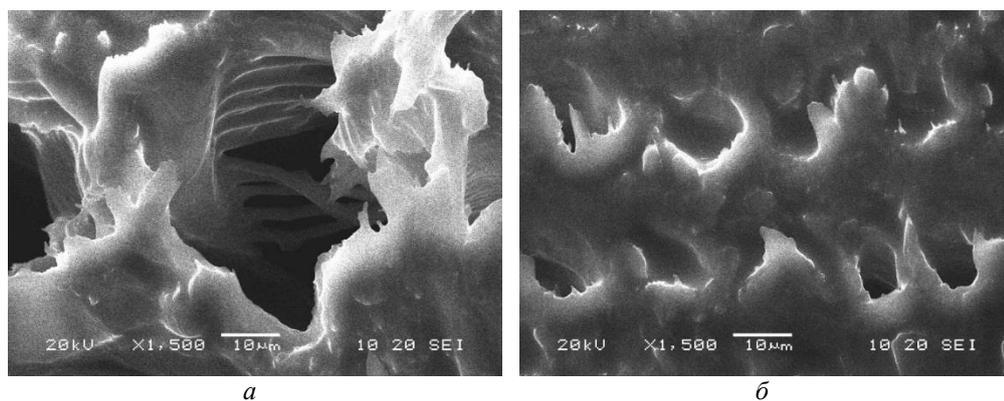


Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного среза образца с маслом Biol в режиме регистрации вторичных электронов (начало): *а*, *б* – увеличение $\times 1500$

Fig. 5. SEM-image of a cross section of a sample with Biol oil in the registration mode of secondary electrons: *a*, *б* – $1500\times$ magnification

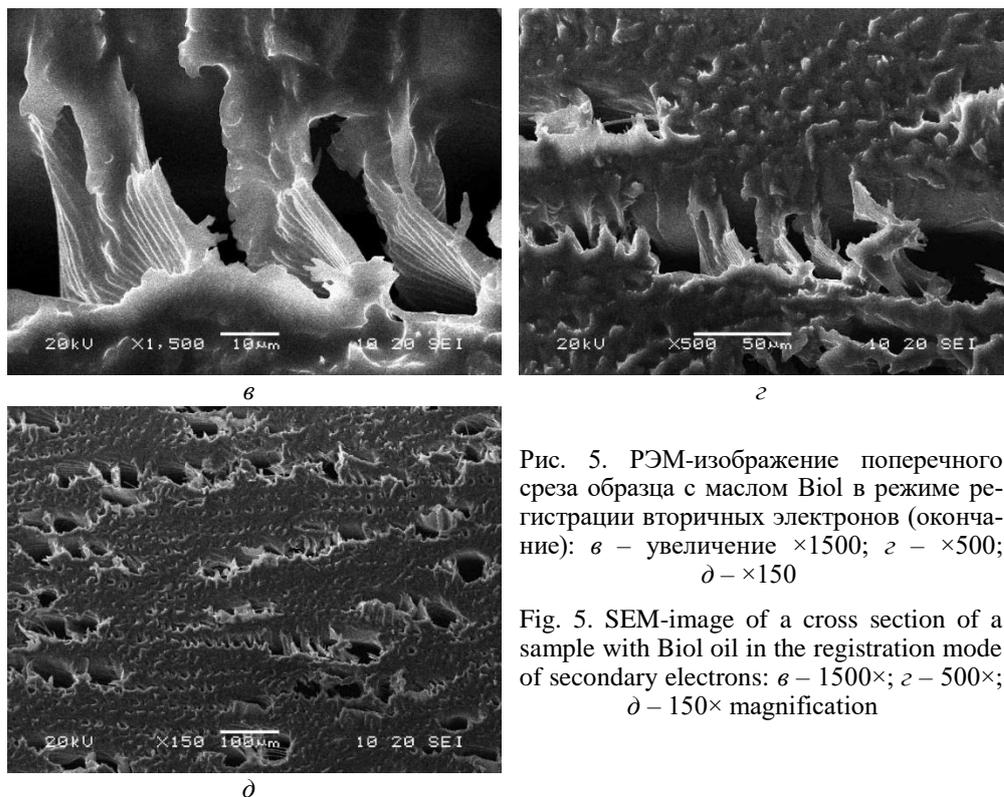


Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного среза образца с маслом Biol в режиме регистрации вторичных электронов (окончание): *а* – увеличение $\times 1500$; *б* – $\times 500$; *д* – $\times 150$

Fig. 5. SEM-image of a cross section of a sample with Biol oil in the registration mode of secondary electrons: *а* – $1500\times$; *б* – $500\times$; *д* – $150\times$ magnification

Аналогичные результаты получены для прессованной древесины, пропитанной маслом Biol (рис. 6).

Визуализация присутствия масла методом РЭМ в каналах древесины затруднена из-за атомно-однородного с древесиной состава и равномерного растекания слоя масла Biol в микроканалах.

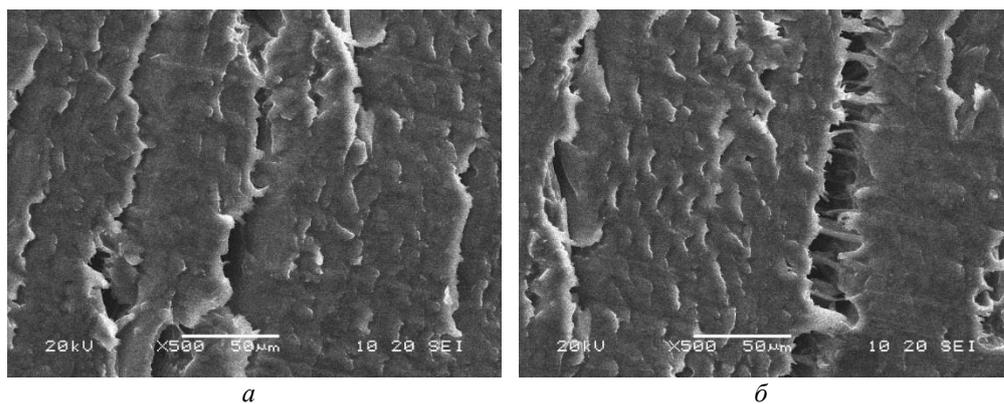


Рис. 6. РЭМ-изображение поперечного среза образца прессованной древесины с маслом Biol в режиме регистрации вторичных электронов (начало): *а*, *б* – увеличение $\times 500$

Fig. 6. SEM-image of a cross section of a sample of pressed wood with Biol oil in the registration mode of secondary electrons: *а*, *б* – $500\times$ magnification

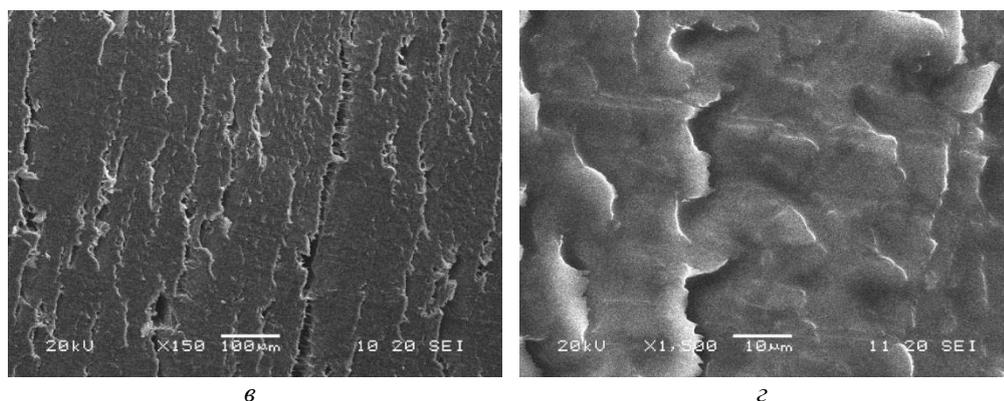


Рис. 6. РЭМ-изображение поперечного среза образца спрессованной древесины с маслом Biol в режиме регистрации вторичных электронов (окончание): б – $\times 150$; з – $\times 1500$

Fig. 6. SEM-image of a cross section of a sample of pressed wood with Biol oil in the registration mode of secondary electrons: б – $150\times$; з – $1500\times$ magnification

Таким образом, растекание масла Biol можно показать за счет прямого наблюдения наночастиц в режиме отраженных электронов, которыми следует его подкрашивать, или оценивать расчетом модели по коэффициенту смачивания древесины маслом и проходимости в микроканалах в сравнении с наблюдаемым поглощенным объемом масла в образцах.

Выводы

1. Исследование модифицированной древесины на растровом и прямом электронных микроскопах позволило выявить наличие нанокристаллов стабилизатора (карбамида) в древесине.
2. Установлено, что при прессовании древесины поперек волокон крупные сосуды сплющиваются, клетки волокон либриформа приобретают форму эллипса, разрывов тканей и трещин не наблюдается.
3. Масло Biol в древесине не обнаружено из-за его эмиссии из древесины в условиях вакуума при работе на растровом и прямом электронных микроскопах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Патент № 2339505 Российская Федерация, МПК В27К 5/06, С23С 16/16. Способ модификации древесины / Шамаев В.А., Уэльский А.А., Гребенников А.В., Стороженко П.А., Рахманов В.Г. [Shamaev V.A., Uehl'skij A.A., Grebennikov A.V., Storozhenko P.A., Rakhmanov V.G. *Method of Wood Modification*. Patent RF, no. 2339505, 2008].
2. Патент № 2539022 Российская Федерация, МПК F16C 17/12, F16C 33/12, F16C 33/18. Подшипник скольжения и способ изготовления / Шамаев В.А., Медведев И.Н., Галаворян Р.А., Манаев В.А. [Shamaev V.A., Medvedev I.N., Galavorjan R.A., Manaev V.A. *Plain Bearing and Method of Its Manufacture*. Patent RF, no. 2539022, 2015].
3. Шамаев В.А. Подшипники скольжения из модифицированной древесины // Вестн. машиностроения. 2010. № 7. С. 45–48. [Shamaev V.A. Bearings of Modified Wood. *Vestnik mashinostroyeniya* [Russian Engineering Research], 2010, no. 7, p. 45–48].

4. Шамаев В.А., Медведев И.Н. Модифицированная древесина нового поколения для деталей трения // Полимерные композиты и трибология (ПоликомТриб–2011): тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, Беларусь, 27–30 июня 2011 г. Гомель: ИММС НАНБ, 2011. С. 225–226. [Shamaev V.A., Medvedev I.N. Modified Wood of New Generation for Friction Parts. *Polymer Composites and Tribology (POLICOMTRIB-2011): Abstracts of the International Scientific and Technical Conference, Gomel, Belarus, June 27–30, 2011*. Gomel, IMMS NANB Publ., 2011, pp. 225–226].
5. Шамаев В.А., Никулина Н.С., Медведев И.Н. Модифицирование древесины. М.: Флинта, Наука, 2013. 448 с. [Shamaev V.A., Nikulina N.S., Medvedev I.N. *Modification of Wood*. Moscow, Nauka Publ., 2013. 448 p.].
6. Dykstra M.J., Reuss L.E. *Biological Electron Microscopy: Theory, Techniques, and Troubleshooting*. Springer US, 2003. 534 p. DOI: [10.1007/978-1-4419-9244-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9244-4)
7. Igaz R., Macek Š., Zemiar J. The Influence of Unidirectional Cyclic Bend Loading on Initial Relaxation Speed of Beech Lamellas. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2014, vol. 56, pp. 27–35.
8. Kúdela J., Rešetka M. Influence of Pressing Parameters on Dimensional Stability and Selected Properties of Pressed Beech Wood. I. Dimensional Stability and Density. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2012, vol. 54(1), pp. 15–24.
9. Lekounougou S., Kocaefe D., Oumarou N., Kocaefe Y., Poncsak S. Effect of Thermal Modification on Mechanical Properties of Canadian White Birch (*Betula papyrifera*). *International Wood Products Journal*, 2011, vol. 2, iss. 2, pp. 101–107. DOI: [10.1179/2042645311Y.0000000016](https://doi.org/10.1179/2042645311Y.0000000016)
10. Maunsbach A.B., Afzelius B.A. *Biomedical Electron Microscopy: Illustrated Methods and Interpretations*. London, Academic Press, 1998. 548 p.
11. Medvedev I.N., Shamayev V.A., Parinov D.A. Resource-Saving Production Sleepers of Modified Wood. *Put' i putevoye khozyaystvo* [Railway Track and Facilities], 2018, no. 11, pp. 30–32.
12. *Proceedings of IUFRO Meetings in 2006: The 5th International Symposium on Wood Structure and Properties, Sliak, Slovakia, September 3–6, 2006*. Ed. by S. Kurjatko, J. Kúdela, R. Lagana. Zvolen, Slovakia, Arbora Publishers, 2006. 522 p.
13. Sandberg D., Haller P., Navi P. Thermo-hydro and Thermo-hydro-mechanical Wood Processing: An Opportunity for Future Environmentally Friendly Wood Products. *Wood Material Science & Engineering*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 64–88. DOI: [10.1080/17480272.2012.751935](https://doi.org/10.1080/17480272.2012.751935)
14. Shamaev V., Medvedev I., Parinov D. Study of Modified Wood as a Bearing Material for Machine-Building. *Proceedings of the International Conference "Aviamechanical Engineering and Transport (AVENT 2018)*. 2018, vol. 158, pp. 478–482. DOI: [10.2991/avent-18.2018.92](https://doi.org/10.2991/avent-18.2018.92)
15. Shamaev V., Medvedev I., Parinov D., Shakirova O., Anisimov M. Investigation of Modified Wood as a Material Power Transmission Pole Produced by Self-Pressing Method. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2018, vol. 60(2), pp. 25–32. DOI: [10.17423/afx.2018.60.2.02](https://doi.org/10.17423/afx.2018.60.2.02)
16. Shamaev V., Parinov D., Medvedev I. Wood Modification by Pressing. *Engineering Studies*, 2018, vol. 10, iss. 3(2), pp. 708–718.
17. Šmidriaková M., Kollár M. Modification of Resorcinol Adhesives with Biopolymers for Gluing of Wood with Higher Moisture Content. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2011, vol. 53(1), pp. 33–41.
18. *The Official Website of Accoya Company*. Available at: <https://www.accoya.com/> (accessed 23.05.19).
19. Tshabalala M.A., McSweeney J.D., Rowell R.M. Heat Treatment of Wet Wood Fiber: A Study of the Effect of Reaction Conditions on the Formation of Furfurals. *Wood Material Science & Engineering*, 2012, vol. 7, iss. 4, pp. 202–208. DOI: [10.1080/17480272.2012.669406](https://doi.org/10.1080/17480272.2012.669406)

20. Wagenführ R., Scheiber C. *Holzatlas*. Leipzig, WEB Fachbuchverlag, 1989. 720 S.

21. Wahyudi I., Ishiguri F., Makino K., Tanabe J., Tan L., Tuhumury A. et al. Growth Characteristics and Wood Properties of 26-Year-Old *Eucalyptus alba* Planted in Indonesia. *International Wood Products Journal*, 2015, vol. 6, iss. 2, pp. 84–88. DOI: [10.1179/2042645315Y.0000000003](https://doi.org/10.1179/2042645315Y.0000000003)

STUDY OF MODIFIED WOOD BY ELECTRON MICROSCOPY

V.A. Shamaev, Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [Y-9044-2018](https://orcid.org/0000-0002-1762-7956),

ORCID: [0000-0002-1762-7956](https://orcid.org/0000-0002-1762-7956)

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, ul. Timiryazeva, 8, Voronezh, 394087, Russian Federation; e-mail: drevstal@mail.ru

Wood modification is a popular method for improvement of wood properties of low-value deciduous species. The method of pressing across the wood fibers preliminarily plasticized with urea was used in order to increase the strength properties. Impregnation with Biol mineral oil was used for the improvement of anti-friction properties. Metallic nickel is introduced into wood in the form of a continuous metal film lining the inner surface of wood cavities for thermal conductivity increasing. Studies carried out with the listed catalog samples using scanning and upright electron microscopes allowed to find, that: carbamide is located in the walls of cells and manifests itself in the cavities very sharply in the form of single crystals; pressing of wood plasticized with urea leads to flattening of anatomical elements without their destruction; Biol oiling with its low content spreads as a film on the cell walls and is not visualized; metallic nickel is present in wood in the form of film and individual elements on the cell walls. Weight and atomic microanalyses of the longitudinal section were performed for it.

For citation: Shamaev V.A. Study of Modified Wood by Electron Microscopy. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2020, no. 1, pp. 190–199. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-1-190-199

Funding: The research materials presented in the article were obtained within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 11.3960.2017/4.6.

Keywords: wood, microstructure, modification, electron microscopy.

Поступила 23.05.19 / Received on May 23, 2019
