

УДК 621.585

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛЕДОВЫХ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Селиверстов А.В., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Холодильная, криогенная техника системы кондиционирования и
жизнеобеспечения»*

Прусова Ж.В., аспирант

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Холодильная, криогенная техника системы кондиционирования и
жизнеобеспечения»*

Савинов М.А., аспирант

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Холодильная, криогенная техника системы
кондиционирования и жизнеобеспечения»*

Научные руководители:

Архаров И.А., д.т.н., профессор

Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана

Гончарова Г.Ю., д.т.н., профессор

Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана

crio@power.bmstu.ru

В настоящее время на всех ведущих мировых спортивных ледовых аренах ведутся работы по улучшению физико-механических свойств ледового массива, включающие в себя техническое совершенствование и оптимизацию работы инженерных систем (водоподготовки, кондиционирования и холодоснабжения), а также прямое воздействие на свойства льда путём введения в воду для заливки высокомолекулярных соединений, модифицирующих его структуру.

Исследования микроструктуры льда, модифицированного различными полимерными соединениями, с помощью растрового криоэлектронного микроскопа проводятся нашей научной группой с 2010 года [1, 2]. С получением новых классов модификаторов, превосходящих предыдущие по степени улучшения характеристик льда,

потребовалось проведение следующей серии исследований модифицированных поверхностей.

Представленные ниже исследования проводились с помощью растрового двухлучевого электронного микроскопа «Quanta 3D FEG» с разрешением 1,2 нм FEG (электронная пушка с полевой эмиссией) и 7 нм FIB (сфокусированный ионный пучок). Также система имеет возможность исследовать образцы в режиме «естественной среды» (ESEM), что и послужило основной причиной выбора данного микроскопа в качестве инструмента исследований.

Принцип работы электронного микроскопа заключается в следующем: поток электронов формируется в условиях высокого вакуума при помощи электронной пушки. Образец облучается электронным лучом, внутри образца возникают взаимодействия, которые воздействуют на электронный луч [3]. Эти взаимодействия и эффекты детектируются и преобразовываются в изображение. Электроны проникают в образец на малую глубину, так что эта технология применима при анализе топологии поверхности образцов любых типов. Она также используется для определения химической композиции поверхности образца.

Подготовка образцов льда для проведения исследования осуществлялась следующим образом.

На экспериментальном стенде в чашках Петри с соблюдением технологии структурирования модифицированных массивов на реальных аренах намораживались образцы льда. Затем они помещались в мобильный холодильник с установленной температурой минус 19 °С, в котором транспортировались до места проведения исследований.

Непосредственно перед помещением образца в микроскоп, чашки Петри с модифицированным льдом вынимали из холодильника, из их середины с помощью ручного терморезущего устройства THERMOCUT 12/E вырезались кубики льда размерами 1х1х1 см, которые сразу же устанавливались на охлаждаемый столик в камеру микроскопа (рис. 1). Временные затраты на подготовку образцов были предельно ограничены для минимизации теплопритоков к поверхности льда, деформирующих её структуру.



Рис. 1. Образец льда в камере растрового криоэлектронного микроскопа

Эксперимент проводился в условиях интенсивной откачки воздуха из камеры, при которых за несколько секунд давление в камере падало до уровня $90 \div 130$ Па, что соответствует состоянию среднего вакуума. Поддержание влажности на уровне 100 % обеспечивается путём периодического дозированного впрыскивания водяного пара в рабочую камеру микроскопа в процессе работы вакуумного насоса. Данные меры направлены на минимизацию вероятности протекания процессов сублимации твёрдой фазы (в нашем случае льда) и испарения жидкой фазы в условиях вакуума. Параллельно с этим на основе действия эффекта Пельтье осуществляется захлаживание подложки, на которой устанавливается исследуемый образец, и достигается температура минус $25 \div$ минус 27 °С.

В данном исследовании нами оценивалась не только топология образца, но и количественный химический состав поверхности.

Вследствие описанных технических особенностей работы микроскопа на полученных снимках наблюдалась поверхность образца не в естественных условиях, а видоизменённая в результате вакуумирования пространства камеры. Поэтому основной задачей данного исследования было восстановление первоначальных характеристик поверхностной структуры льда по изображениям, полученным в ходе эксперимента. Для

решения данной задачи необходимо иметь представление о процессах, протекающих в камере микроскопа во время её выхода на рабочие характеристики.

Нами было предложено 4 гипотезы, объясняющие происходящие на поверхности образца явления и природу возникновения наблюдаемой структуры.

Согласно первой гипотезе, на поверхности льда образуются всплески жидкости (введённых модификаторов), вытянутой из межкристаллического пространства льда при интенсивном вакуумировании. Однако на некоторых снимках, где видны границы зёрен заметно, что структура, образованная данными хребтами и всплесками, не повторяет точно их расположение. На некоторых участках поверхности хребты располагаются над поверхностью монокристалла (рис. 2).

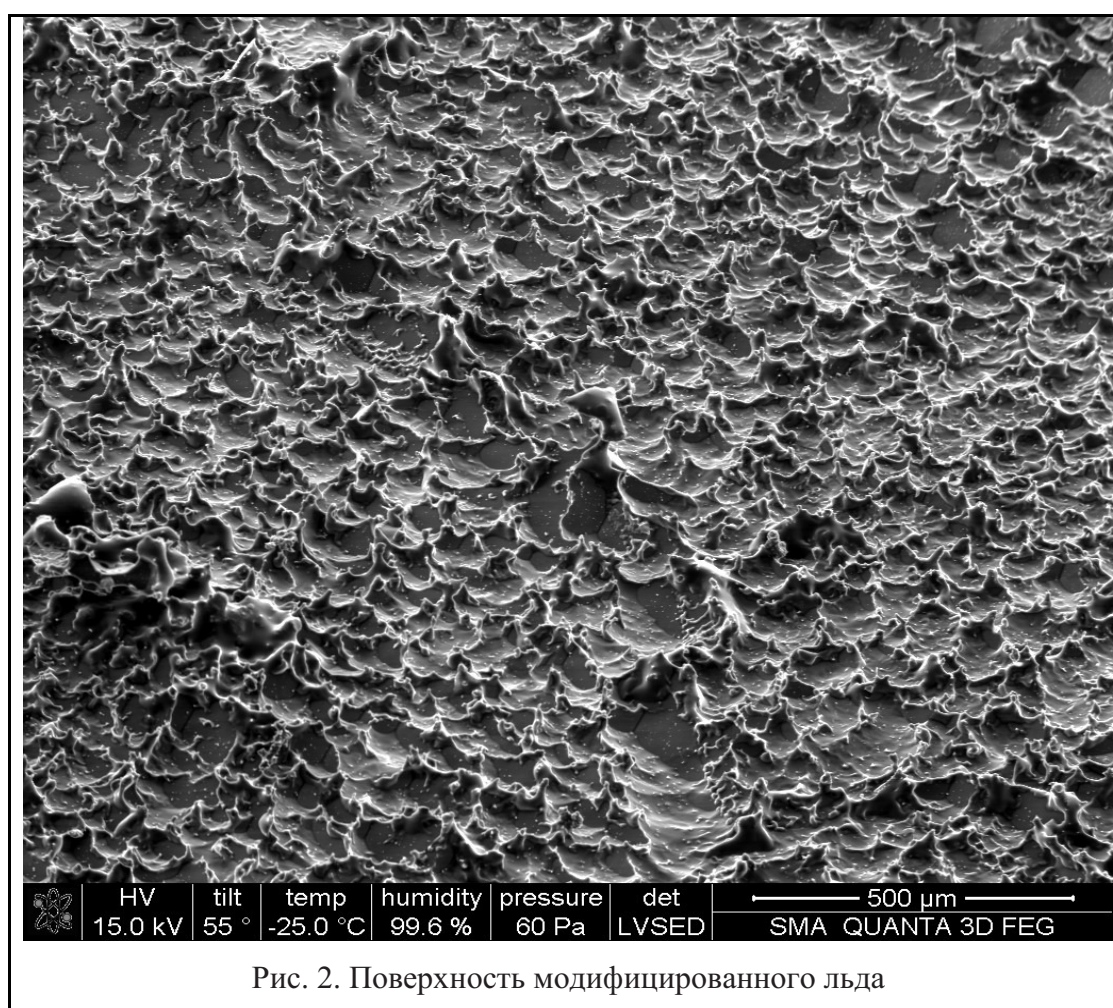


Рис. 2. Поверхность модифицированного льда

В процессе отвода теплоты с большой скоростью в силу малости образца и небольших размеров данных всплесков возможен случай, когда поверхность воды резко замёрзнет, сохранив для дальнейшего наблюдения «рельеф» процесса вскипания. Этим может объясняться существование зафиксированных при помощи микроскопа образований, распределённых по плоским участкам образца (рис. 3).

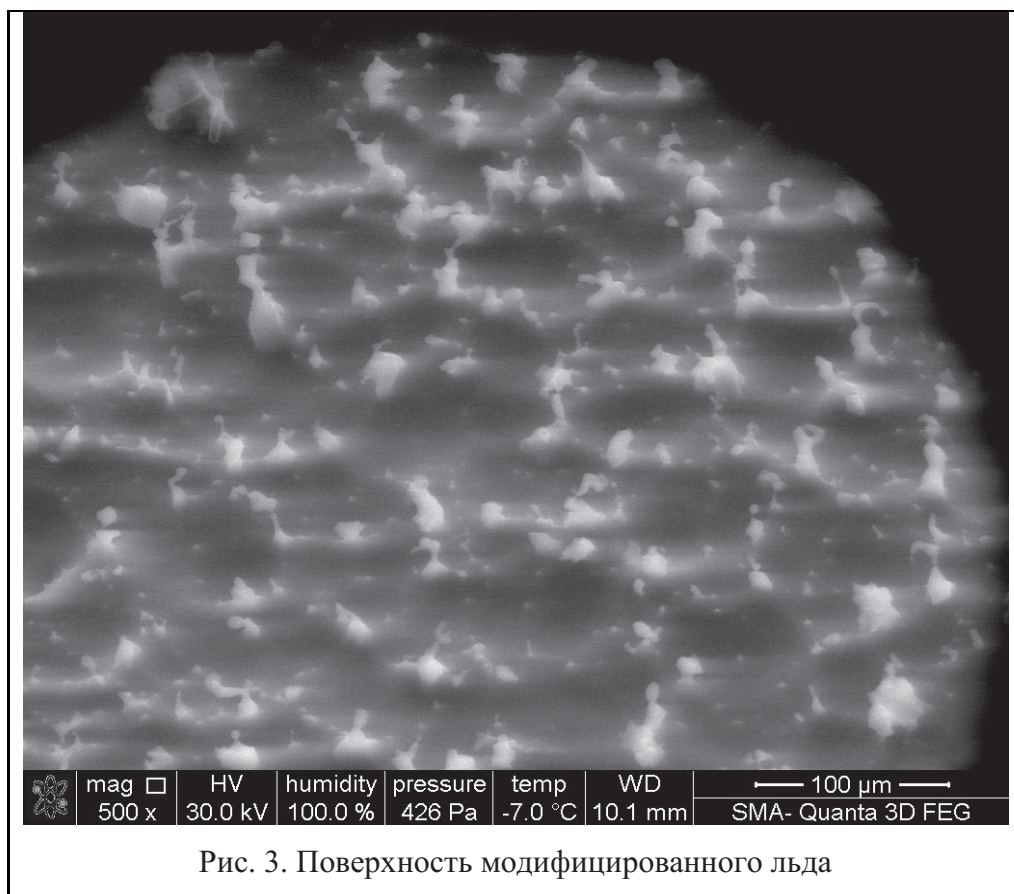


Рис. 3. Поверхность модифицированного льда

На полученных снимках также хорошо видны «хребты», окаймляющие плоские участки поверхности и представляющие собой множество вышеописанных всплесков, но примерно в $10 \div 20$ раз больших по размерам. Природа данных «хребтов» хорошо объяснима, если представить, что линии их расположения показывают границы монокристаллических зёрен льда, в которых жидкость так же предварительно вскипела. Что касается размеров всплесков, то в данном случае прослеживается аналогия с кипением жидкости в двух сосудах разной формы: в более глубоком сосуде всплески воды будут выше, т.к. пузырьки пара будут выходить через меньшую площадь поверхности жидкости; процесс визуально будет протекать интенсивнее. То есть процесс кипения в узком межкристаллическом пространстве является причиной образования более массивных всплесков, которые также замерзли и сохранили свою форму в процессе интенсивного захлаживания.

В рамках третьей гипотезы наблюдаемые явления объясняются присутствием капиллярных колебаний в плёнке жидкости, образующейся при подтаивании образца. В процессе работы криоэлектронного микроскопа вакуумный насос создаёт вибрацию, которая приводит к возникновению капиллярных волн на поверхности плёнки жидкости до её замерзания. Вследствие этого на снимках наблюдается своеобразная интерференционная картина, получающаяся при взаимодействии волн, колеблющихся в

разных фазах, которые могут, в частности, накладываться при отражении от границ монокристаллов, что является причиной хаотичного, несимметричного расположения в пространстве стоячих волн и, как следствие, наблюдаемых нами всплесков (рис. 4).

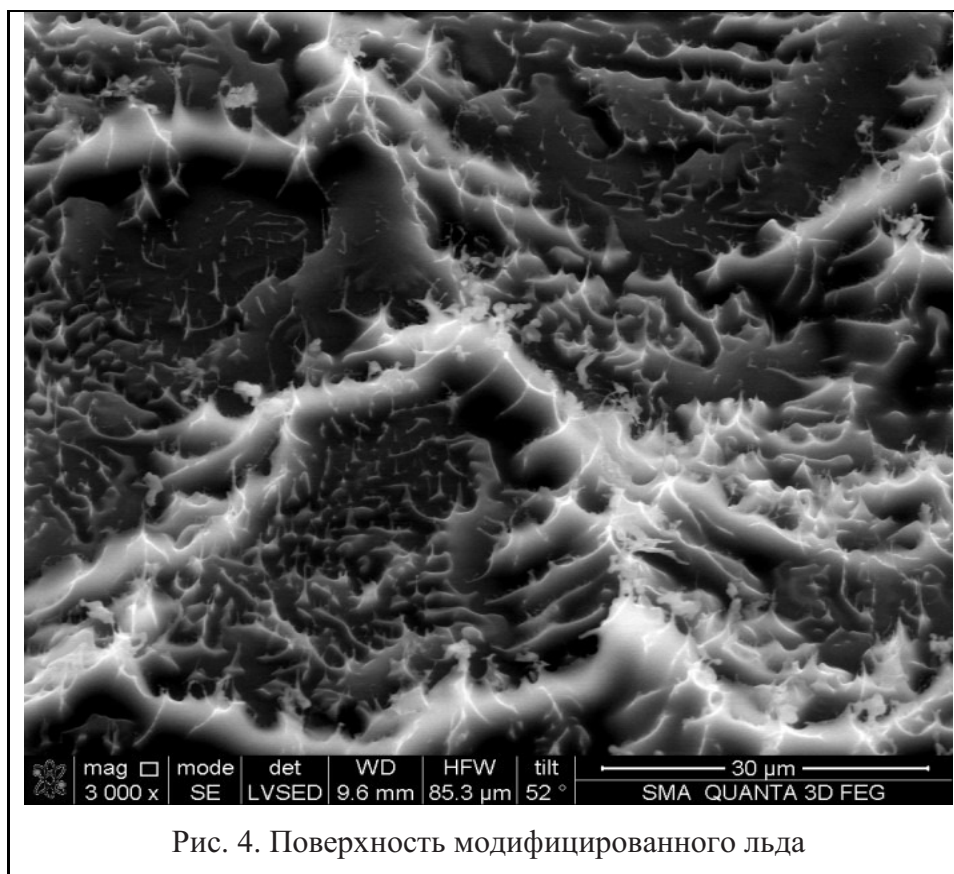


Рис. 4. Поверхность модифицированного льда

Пропорциональная зависимость между размерами всплесков и расстояниями между ними также характерна процессу распространения волн. Причём, расстояние между всплесками, исходя из полученных снимков пропорционально размерам всплеска. То есть, данная поверхность представляет собой многомодовую систему – систему, способную колебаться одновременно на нескольких частотах. Хребты возникают при наложении волн с большей длиной волны, а малые всплески – волн с большей частотой и малой длиной волны.

Согласно четвёртой гипотезе, ПАВ, входящие в состав модификаторов и представляющие собой полимеры с большой молекулярной массой, образуют при кристаллизации льда на его поверхности концентрированный раствор, близкий по свойствам к неньютоновской жидкости. Данная гипотеза подтверждается сходством наблюдаемых на снимках всплесков с образованиями на поверхности неньютоновской жидкости при наличии некоторых, даже слабых вибраций. Чем сильнее вибрации, тем сильнее данные всплески, тем они более ярко выражены. Особенностью всплесков неньютоновской жидкости часто являются острые края получаемых структур, подобных

наблюдаемым на представленных снимках. Существование неньютоновской жидкости на поверхности льда возможно, если вспомнить, что неньютоновские жидкости имеют в своём составе «тяжёлые», длинные молекулы полимеров с большой молекулярной массой и учесть, что вводимые нами в лёд вещества представляют собой полимеры того же типа. Таким образом, при кристаллизации бесконечно разбавленного раствора концентрация гостевых молекул в поверхностном слое может быть достаточна для образования неньютоновской жидкости, которая и будет являться причиной появления наблюдаемых форм.

При рассмотрении снимков чистой воды наблюдаются только крупные хребты, расположение которых более упорядоченно и внешне напоминает множество фронтов волн (рис. 5). Нет мелких всплесков, которые имеют наибольшее сходство со структурами неньютоновской жидкости.

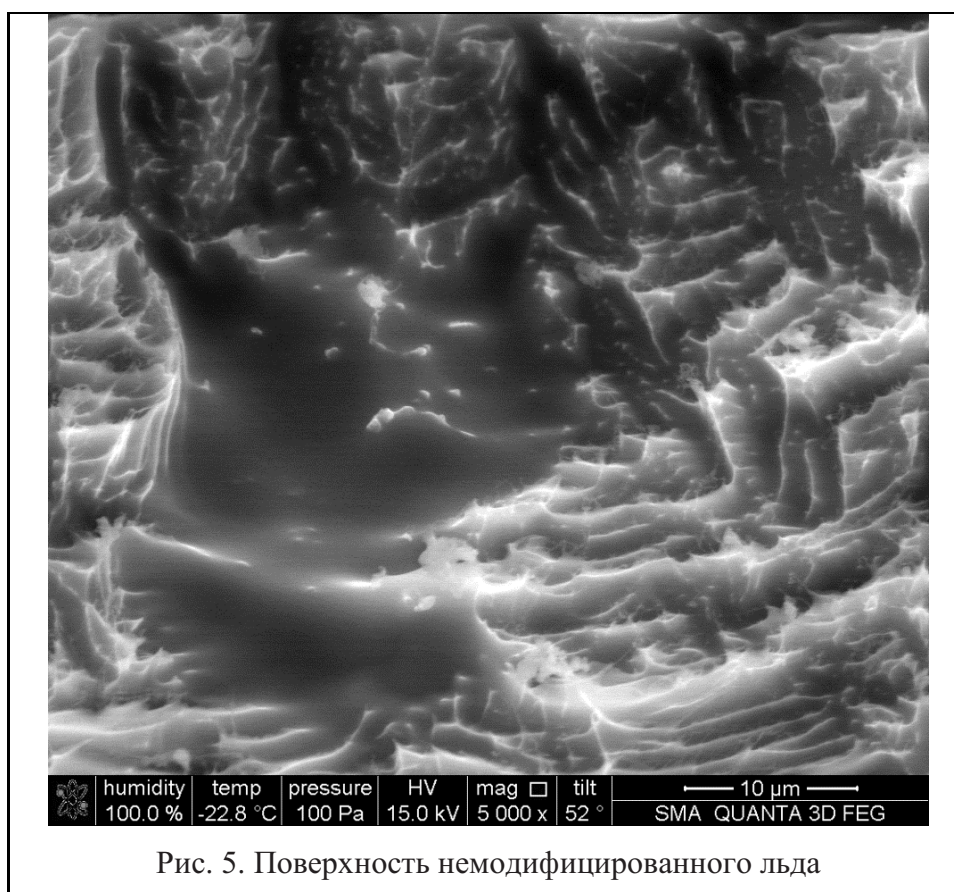


Рис. 5. Поверхность немодифицированного льда

Полученные с помощью электронного микроскопа изображения убедительно доказывают наличие плёнки жидкости не только над границами межкристаллического пространства, но и на всей поверхности льда. Причин возникновения этой плёнки несколько, в том числе и подплавление из-за теплопритоков от внешней среды, и понижение температуры кристаллизации поверхностного слоя жидкости из-за наличия в

ней модификаторов и т.д. С точки зрения улучшения скользящих свойств льда, эта плёнка полезна, т.к. является дополнительной смазкой во фрикционной паре «конёк - лёд». Однако она затрудняет изучение структуры льда вследствие малой глубины проникновения электронного луча. на поверхности льда. Таким образом, чтобы определить размеры и геометрическую форму зёрен необходимо избавиться от плёнки жидкости, что требует либо разработки специальных технических средств, либо замены инструмента исследования.

Список литературы

1. Архаров, И.А. Исследование влияния модифицирующих присадок на структуру и свойства ледовых покрытий спортивного назначения / И.А.Архаров, Г.Ю.Гончарова, Ж.В.Прусова. – Вестник МГТУ имени Н.Э.Баумана, спец.выпуск №8, 2012. – 227 – 237 с.
2. Архаров, И.А. Экспериментальное исследование ледовых структур, модифицированных полимерами / И.А.Архаров, Г.Ю.Гончарова. – Холодильная техника, № 11, 2010. – 46 – 50 с.
3. Science News. Крио-ЭМ. Электронная микроскопия позволяет видеть трехмерную структуру протеинов, 2009. URL.http://portal.vttech.ru/files/Publication8_1239606937.pdf (дата обращения:01.02.2013)