

УДК 539.25+548.53

ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ В МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2019 г. А. В. Костюченко^{1, *}, Г. С. Кочлар², В. М. Иевлев^{2, 3}

¹Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Поступила в редакцию 08.05.2019 г.

После доработки 06.06.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения исследована структура ультратонких срезов плотной субмикроструктурной керамики гидроксиапатита (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Выявлен эффект облучения электронами высокой энергии, проявляющийся в модификации поверхности образца тонкими наноразмерными частицами CaO , $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и ГА. Показана эффективность интерференционного контраста двух уровней в выявлении наночастиц и двойного Фурье-преобразования ПЭМ-изображений образцов в их интерпретации.

Ключевые слова: керамика гидроксиапатита, облучение электронами, структура, фазовый состав

DOI: 10.1134/S0002337X19120078

ВВЕДЕНИЕ

У просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) нет альтернативы в исследовании субструктуры кристаллических материалов вследствие ее предельно высокой разрешающей способности, возможности количественной характеристики кристаллического строения, выявления вторых фаз и их пространственного распределения, а также начальных стадий кристаллизации аморфных структур.

Эффект воздействия пучка электронов высокой энергии на фосфат-кальциевую керамику с составом гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) может проявляться в виде артефактов: образовании нано- и субмикропор [1–4], восстановлении пор [2], кристаллизации аморфного фосфата кальция [1], рекристаллизации кристаллического ГА [1, 3], фазовых превращениях [1, 3, 5–7].

Пористость, возникающая при облучении быстрыми электронами (80–400 кэВ) образцов кристаллического ГА, носит как поверхностный, так и внутренний характер [1, 2, 5, 6]. Поры образуются в материале в области локализации электронного пучка и имеют тенденцию перемещаться к границам облучаемой области в процессе облучения [1]. Процесс эволюции пор двухэтапный: после стадии образования пор наблюдается рост апатитовой структуры внутри пустот, что является

следствием перераспыления материала [2]. При этом появление, рост и перераспределение пор могут происходить без потери массы материала [5].

Независимо от энергии электронов (в диапазоне 80–400 кэВ) и дозы облучения фазовые превращения в кристаллическом ГА сопровождаются образованием кристаллической фазы CaO [1, 6, 7]. В отдельных случаях отмечают образование трехкальциевого фосфата с моноклинной решеткой ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-ТКФ}$) [3, 7], а также аморфной фазы [1, 4, 6].

Структурные перестройки в кристаллическом ГА при облучении быстрыми электронами связывают с потерей гидроксильных ионов [8] (разрыв связей которых наблюдается при энергии электронов, не превышающей 100 кэВ [2, 9]), а также с потерей атомов фосфора и кислорода [6]. Активацию подвижности ионов P^{5+} и O^{2-} в решетке ГА связывают с разрывом ковалентных связей $\text{P}-\text{O}$ в результате ударной ионизации быстрыми электронами. В пользу нетермического механизма активации подвижности ионов свидетельствуют следующие результаты: при равной дозе облучения отклонение соотношения Ca/P в образцах ГА от исходного (1.67) снижается при повышении ускоряющего напряжения от 80 до 200 кВ, такую же зависимость от ускоряющего напряжения имеет эффективное сечение ионизации [6]; при тер-

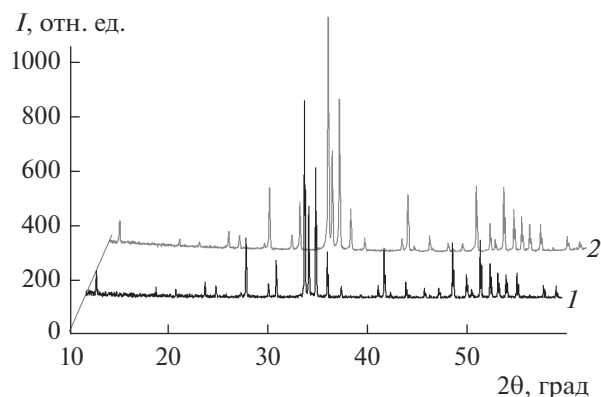


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы керамики, полученной в результате ТО при 1150°C в течение 1 (1) и 12 ч (2).

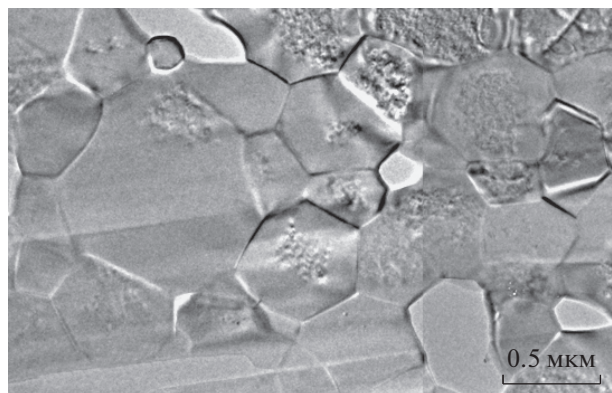


Рис. 2. ПЭМ-изображение тонкого среза керамики, синтезированной при 1150°C в течение 1 ч.

мическом отжиге величина соотношения Ca/P в образцах ГА остается неизменной [6]; температура нагрева образцов ГА при пропускании через них пучка быстрых электронов не превышает 40°C [1] согласно расчетам по модели Фишера [10]; на начальном этапе облучения образуется аморфная фаза [4, 6].

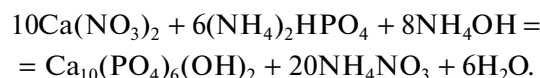
Подавляющее большинство работ, касающихся эффекта электронного облучения фосфатов кальция, направлено на исследование элементного и фазового состава ГА и выполнено с использованием энергодисперсионного анализа, рентгеноспектрального анализа, фазового анализа. При этом только в отдельных работах используют ПЭМ для анализа субструктурных превращений в ГА [2, 7].

Цель настоящей работы – выявление эффекта электронного облучения в модификации поверхности ГА-керамики при исследовании методом высококоразрешающей ПЭМ. Основанием к постановке задачи послужили результаты исследования методом ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) тонких

срезов плотной однофазной фосфат-кальциевой керамики (ГА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный порошок ГА синтезировали из раствора по реакции



Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0.6 М) добавляли по каплям к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (1.0 М) со скоростью 3.5 мл/мин. Реакцию проводили при 60°C при интенсивном перемешивании. Раствор доводили до pH 9 добавлением 25%-ного водного раствора аммиака. Через 30 мин осадок собирали на фильтровальной бумаге, затем сушили при комнатной температуре. После этого осадок дезагрегировали помолом в шаровой мельнице в среде ацетона при весовом соотношении порошка, ацетона и шаров 1 : 1 : 3. Порошок сушили при комнатной температуре в течение 2 ч, пропускали через сито 200 мкм и прессовали в таблетки диаметром 8 мм на гидравлическом прессе Carver PG-10 при 250–300 МПа.

Термообработку (ТО) таблеток ГА проводили на воздухе при 1150°C в течение 1 и 12 ч.

Субструктуру тонких срезов керамики исследовали методом ПЭМ (FEI Titan 80-300). Тонкие срезы образцов для ПЭМ готовили на установке Quanta 3D.

Фазовый анализ тонких срезов проводили путем прямого Фурье-преобразования ПЭМ-изображений высокого разрешения, удаления максимумов обратной решетки, соответствующих фазе ГА с сохранением отражений, соответствующих анализируемой системе плоскостей, и обратного Фурье-преобразования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из рентгеновских дифрактограмм образцов исходной керамики (рис. 1) следует, что в обоих вариантах ТО ее структура однофазная. ПЭМ-изображение (рис. 2) в условиях амплитудного контраста характеризует зеренную субструктуру как субмикроструктурную с размером зерен 0.2–1.2 мкм для первого режима ТО. Для второго режима размер зерен и субзерен находится в интервале 0.3–1.4 мкм. Анализ микроэлектроннограмм с участков, включающих границы смежных зерен, показывает их произвольную взаимную ориентацию, что подтверждает положение об отсутствии специальных межзеренных границ в ГА-керамике [11].

В условиях высокого разрешения на изображении срезов исследуемых образцов наряду с периодическим контрастом, соответствующим ин-

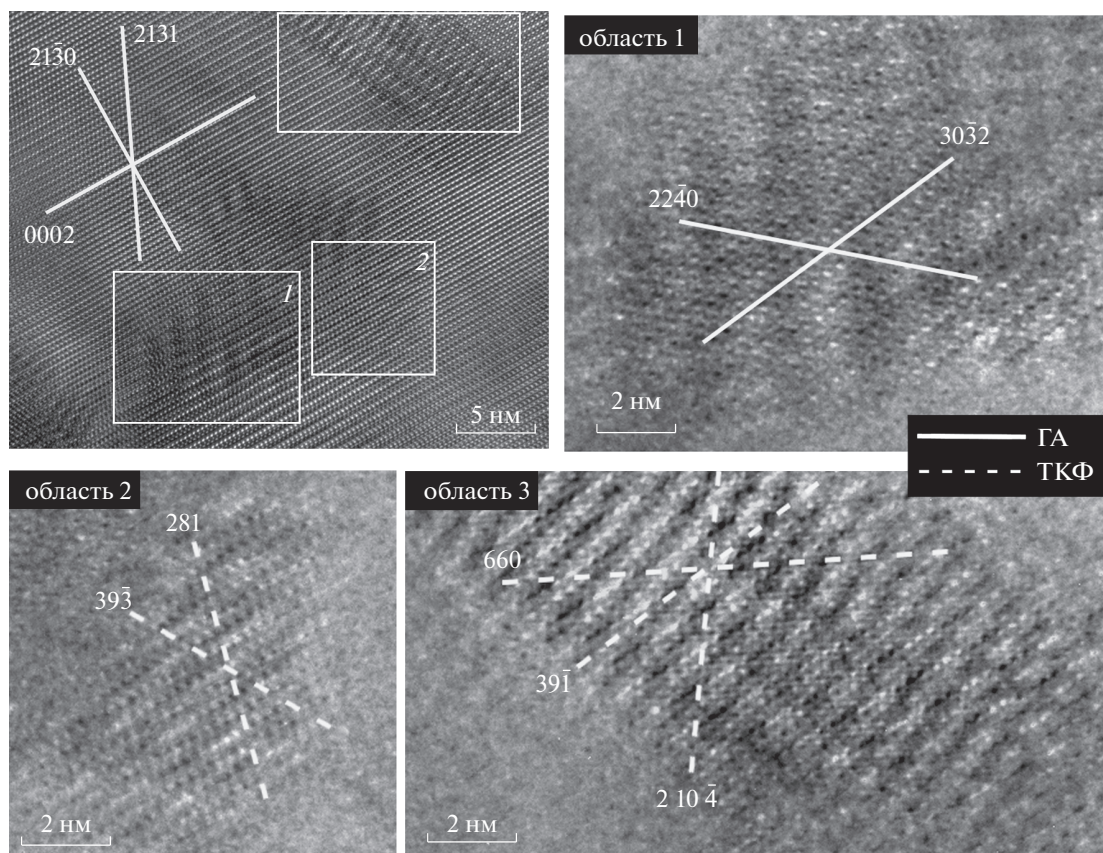


Рис. 3. ПЭМВР-изображение в пределах одного зерна образца и выделенных областей с наночастицами второй фаз.

терференции прямой и дифрагированных волн (так называемые изображения “плоскостей кристаллической решетки”) (рис. 3) систематически выявляются участки муара как результат интерференции волн, дифрагированных на плоскостях зерен ГА и второй кристаллической фазы нанометрового размера.

На ПЭМ-изображениях высокого разрешения (рис. 3) в пределах зерен максимального размера хорошо выявляется интерференционный контраст с периодом, соответствующим межплоскостным расстояниям d_{0002} , $d_{21\bar{3}0}$, $d_{21\bar{3}1}$, как результат интерференции прямого и дифрагированных лучей на соответствующих плоскостях зоны $[\bar{4}5\bar{1}0]$. Множество нанообластей картин муара есть следствие повторной дифракции на плоскостях параллельных зон перекрывающихся участков микрокристалла ГА-керамики и ультратонких частиц размером до 10 нм.

Анализ ПЭМ-изображения после фильтрации периодического контраста, соответствующего плоскостям (0002), $(21\bar{3}0)$ и $(21\bar{3}1)$ зерна 1, и выделения отмеченных участков 1–3 (рис. 3) показал, что наряду с наночастицами ГА, в пределах которых периодический контраст малой интенсивности выделен сплошными линиями,

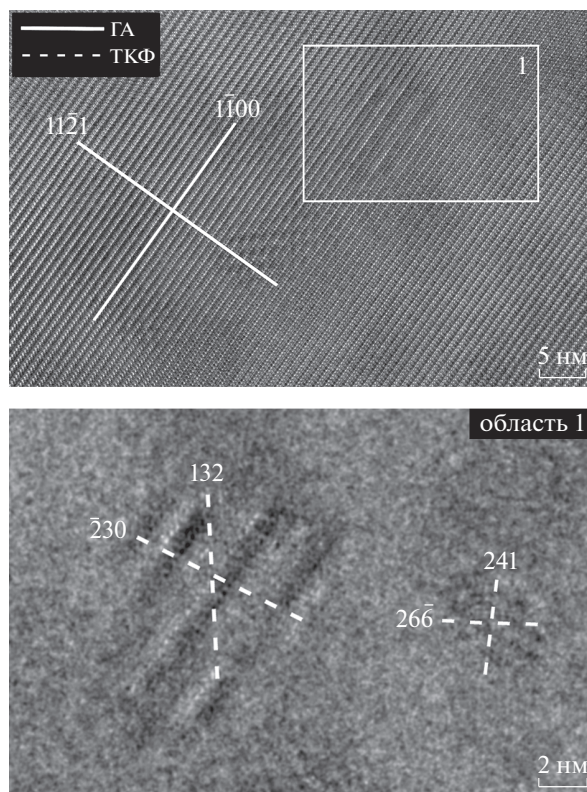


Рис. 4. ПЭМВР-изображение в пределах зерна ГА и области с выделенной наночастицей.

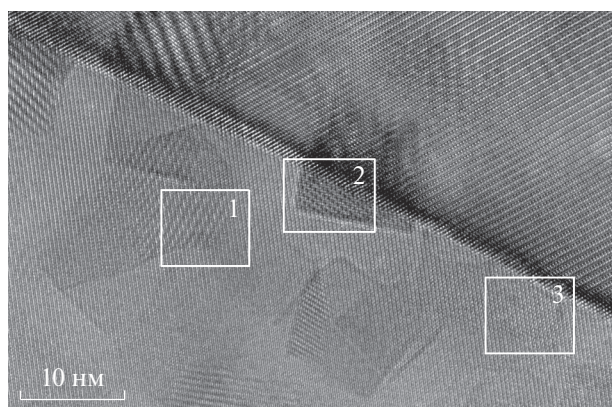


Рис. 5. ПЭМВР-изображение участка, содержащего границу двух зерен; выделены области, содержащие наночастицы.

содержатся наночастицы, межплоскостные расстояния в которых не соответствуют ГА (выделены штриховыми линиями). В частности, области 2

и 3 соответствуют структуре моноклинной фазы α -ТКФ.

Формирование дисперсной субструктуры керамики могло быть следствием незавершенности процесса собирательной рекристаллизации, развивающейся в направлениях роста зерен. В то же время такие факты, как отсутствие вторых фаз на рентгеновских дифрактограммах исходных структур, большая плотность заселения поверхности тонких срезов образцов тонкослойными наночастицами, проявление этих наноструктур и при исследовании образцов керамики после 12-часового отжига (рис. 4), позволяют сделать вывод об эффекте облучения поверхности пучком электронов с высокой энергией (200 кэВ), проявляющемся в испарении и конденсации в виде предельно тонких слоев ГА или ТКФ.

На рис. 5 приведено ПЭМ-изображение, характеризующее плотное заселение наночастицами поверхности двух смежных зерен ГА.

Предельно малые размеры рассеивающего объема второй фазы ограничивают возможность

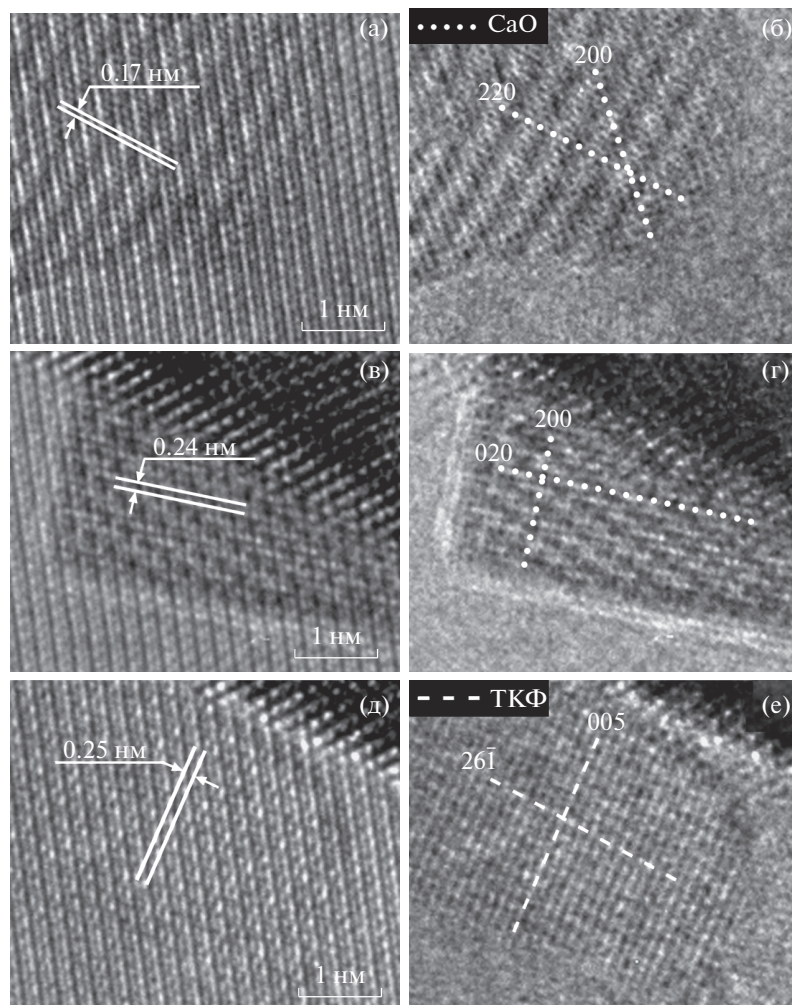


Рис. 6. ПЭМВР-изображения выделенных на рис. 5 областей: 1 (а), 2 (в), 3 (д); б, г, е — после Фурье-преобразований.

ее выявления в амплитудном контрасте. В пределах отмеченных участков 1–3 (рис. 6) выявляется интерференционный контраст обоих уровней, в том числе соответствующий интерференции прямой волны и дифрагированной на структуре второй фазы (рис. 6а, 6в и 6д): в пределах выявленных участков 1 и 2 период контраста соответствует плоскостям (200) и (220) решетки СаО, а также плоскости (005) моноклинной решетки α -ТКФ (участок 3). На рис. 6б, 6г, 6е приведены соответствующие изображения после Фурье-преобразования. Таким образом, формирование муара дает возможность выявить образующиеся на поверхности образцов наночастицы. Использование Фурье-преобразования дает возможность отделить контраст изображения матричной фазы (ГА).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект облучения электронами высокой энергии (200 кэВ) тонких срезов ГА-керамики в процессе их исследования методом ПЭМ ВР может проявляться в модификации поверхности предельно тонкими наноразмерными частицами СаО, Са₃(РО₄)₂ и ГА. Показана эффективность двойного Фурье-преобразования ПЭМ-изображений исследуемых образцов в интерпретации образующихся кристаллических фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. Electron-Irradiation-Induced Crystallization of Amorphous Orthophosphates // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. V. 439. P. 697–702.
2. Reyes-Gasga J., Garcia-Garcia R., Brès E. Electron Beam Interaction, Damage and Reconstruction of Hydroxyapatite // Phys. B: Phys. Condens. Mater. 2009. V. 404. P. 1867–1873.
3. Bryan W., Murray J.W., Grant D.M. Two Step Porosification of Biomimetic Thin-Film Hydroxyapatite/Alpha-Tri Calcium Phosphate Coatings by Pulsed Electron Beam Irradiation // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 1–11.
4. Суворова Е.И. Методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для анализа наноструктуры биоматериалов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2006. 36 с.
5. Brès É.F., Reyes-Gasga J., Rey C., Michel J. Probe Size Study of Apatite Irradiation in Stem // Eur. Phys. J.: Appl. Phys. 2014. V. 67. P. 1–6.
6. Eddisford P., Brown A., Brydson R. Identifying and Quantifying the Mechanism of Electron Beam Induced Damage and Recovery in Hydroxyapatite // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 126. P. 1–4.
7. Nicolopoulos S., González-Calbet J.M., Alonso M.P., Gutierrez-Ríos M.T., de Frutos M.I., Vallet-Regí M. Characterization by TEM of Local Crystalline Changes during Irradiation Damage of Hydroxyapatite Compounds // J. Solid. State Chem. 1995. V. 116. P. 265–274.
8. Senger B., Brès E.F., Hutchison J.L., Voegel J.-C., Frank R.M. Ballistic Damages Induced by Electrons in Hydroxyapatite (ohap) // Phil. Mag. A. 1992. V. 65. P. 665–682.
9. Reyes-Gasga J., Garcia-Garcia R. Analysis of the Electron-Beam Radiation Damage of TEM Samples in the Acceleration Energy Range from 0.1 to 2 MeV Using the Standard Theory for Fast Electrons // Rad. Phys. Chem. 2002. V. 64. P. 359–367.
10. Fisher S. On the Temperature Rise in Electron Irradiated Foils // Rad. Eff. 1970. V. 5. P. 239–243.
11. Иевлев В.М., Костюченко А.В. Природа несингулярности внутренних поверхностей раздела в керамике гидроксипатита // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 756–764.
<https://doi.org/10.1134/S002016851807004X>