

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи

Зайцев Дмитрий Викторович

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ  
В МАТЕРИАЛАХ С РАЗВИТОЙ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ.  
ДЕНТИН И ЭМАЛЬ ЗУБОВ**

Специальность 01.04.07– «Физика конденсированного состояния»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
старший научный сотрудник  
доктор физико-математических наук  
Панфилов Петр Евгеньевич

Екатеринбург– 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	18
1.1 Приготовление образцов и аттестация микроструктуры.....	18
1.2. Приготовление образцов и проведение механических испытаний.....	20
1.2.1 Сжатие.....	20
1.2.2 Изгиб.....	28
1.2.3 Диаметральное сжатие.....	30
1.2.4 Сдвиг.....	32
1.3 Механические испытания в среде.....	35
2 ДЕНТИН.....	38
2.1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	38
2.1.1 Микроструктура дентина.....	38
2.1.1.1 Первый структурный уровень.....	38
2.1.1.2 Второй структурный уровень.....	40
2.1.1.3 Третий структурный уровень.....	41
2.1.1.4 Пористость.....	42
2.1.1.5 Неорганические компоненты.....	43
2.1.1.6 Органические компоненты.....	44
2.1.2 Механические свойства дентина.....	45
2.1.2.1 Сжатие.....	45
2.1.2.2 Растяжение.....	48
2.1.2.3 Изгиб.....	50
2.1.2.4 Сдвиг.....	53
2.1.2.5 Точечное нагружение.....	54
2.1.3 Механическая модель деформационного поведения дентина.....	56
2.1.4 Развитие трещин в дентине.....	61
2.2 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕНТИНА.....	67
2.2.1 Механические свойства при сжатии.....	67

2.2.1.1	Размерный эффект .....	73
2.2.1.2	Эффект формы .....	75
2.2.1.3	Зависимость свойств от скорости нагружения.....	86
2.2.3.2	Ползучесть.....	90
2.2.1.4	Влияние среды на свойства .....	93
2.2.1.5	Низкотемпературные испытания.....	95
2.2.1.6	Рентгеноструктурный анализ.....	104
2.2.1.7	Чистые напряжения.....	106
2.2.2	Механические свойства при растяжении.....	113
2.2.2.1	Диаметральное сжатие .....	113
2.2.2.2	Диаметральное сжатие при низких температурах.....	118
2.2.3	Механические свойства при изгибе.....	123
2.2.3.1	Изгиб.....	123
2.2.3.2	Зависимость свойств от скорости нагружения.....	125
2.2.3.3	Ползучесть.....	130
2.2.4	Механические свойства при сдвиге.....	133
2.2.5	Сравнение деформационного поведения дентина с кварцевым стеклом, оксидом алюминия и оргстеклом.....	137
2.2.5.1	Сжатие.....	137
2.2.5.1	Диаметральное сжатие.....	143
2.2.6	Сравнение деформационного поведения дентина с наполненными полимерами.....	147
2.2.6.1	Сжатие одиночное.....	148
2.2.6.2	Сжатие материалов в соединении с дентином.....	150
2.2.6.3	Изгиб одиночное.....	156
2.2.6.4	Изгиб материалов в соединении с дентином.....	162
2.3	МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ В ДЕНТИНЕ.....	166
2.4	ВЫВОДЫ.....	168
3	ЭМАЛЬ.....	169

3.1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	169
3.1.1 Микроструктура эмали.....	169
3.1.1.1 Первый структурный уровень.....	169
3.1.1.2 Второй структурный уровень.....	171
3.1.1.3 Третий структурный уровень.....	172
3.1.1.4 Пористость.....	173
3.1.1.5 Неорганические компоненты.....	173
3.1.1.6 Органические компоненты.....	174
3.1.2 Механические свойства эмали .....	175
3.1.2.1 Сжатие .....	175
3.1.2.2 Растяжение .....	177
3.1.2.3 Точечное нагружение.....	177
3.1.3 Механическая модель деформационного поведения эмали.....	181
3.1.4 Развитие трещин в эмали.....	184
3.2 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМАЛИ.....	187
3.2.1 Механические свойства при сжатии.....	187
3.2.1.1 Эффект формы .....	189
3.2.1.2 Зависимость свойств от скорости нагружения.....	192
3.2.3.3 Ползучесть.....	195
3.2.1.4 Низкотемпературные испытания.....	198
3.2.1.5 Рентгеноструктурный анализ.....	199
3.2.1.6 Чистые напряжения.....	200
3.2.2 Механические свойства при растяжении.....	210
3.2.2.1 Диаметральное сжатие .....	210
3.2.2.2 Диаметральное сжатие при низких температурах.....	214
3.2.3 Механические свойства при сдвиге.....	217
3.3 МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ В ЭМАЛИ.....	223
3.4 ВЫВОДЫ.....	224
4 ДЕНТИНОЭМАЛЕВОЕ СОЕДИНЕНИЕ.....	225

4.1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	225
4.1.1 Микроструктура дентиноэмалевого соединения.....	225
4.1.2 Механические свойства дентиноэмалевого соединения .....	228
4.1.2.1 Сжатие.....	228
4.1.2.2 Растяжение.....	229
4.1.2.3 Изгиб.....	233
4.1.2.4 Точечное нагружение.....	234
4.1.3 Развитие трещин вблизи дентиноэмалевого соединения .....	235
4.2 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕНТИНОЭМАЛЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ .....	235
4.2.1 Механические свойства при сжатии.....	235
4.2.2 Низкотемпературные испытания.....	239
4.2.3 Механические свойства при сдвиге.....	242
4.3 РОЛЬ ДЕНТИНОЭМАЛЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ В ДЕФОРМАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ЗУБА.....	248
4.4 ВЫВОДЫ.....	249
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	250
БЛАГОДАРНОСТИ.....	252
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	253
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	254
ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....	275

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

На ранних этапах своего развития, человек использовал природные материалы в хозяйственной деятельности, например, камни, дерево, кости и раковины моллюсков. По мере развития общества, стали появляться материалы искусственного происхождения, чье строение и свойства непрерывно совершенствовались с течением времени. Несмотря на это, существует необходимость в разработке новых легких материалов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, которые бы сочетали в себе высокую прочность и деформируемость. В последнее время наблюдается тенденция «возврата» к природным материалам, так как благодаря их сложной архитектуре, при малом весе, они обладают высокими прочностными свойствами, которые часто превосходят на несколько порядков свойства их компонентов [1-5]. Понимание механизмов деформации и разрушения в таких природных композитах, открывает широкие возможности создания нового поколения материалов с уникальным сочетанием прочностных свойств [6,7]. При этом механические характеристики многоуровневых биологических композитов, отражают свойства материала на всех уровнях, поэтому подобного рода исследования должны включать в себя все масштабные уровни: макро, мезо и микроуровень. Данное направление развития материаловедения, когда создаются материалы с заданными прочностными свойствами благодаря копированию микроструктуры биологических тканей, называется биомиметикой [8-12].

Несмотря на развитие физических методов исследования микроструктуры и свойств твердых тел, полностью решить поставленную задачу не удастся. Многие исследователи охарактеризовали микроструктуру широкого спектра природных материалов: дерево, рога, кости, зубы, шелк, рыбью чешую, клювы птиц и раковины моллюсков [2,3,13]. Тем не менее, лишь немногие из них всесторонне охарактеризовали механические свойства этих материалов. Еще меньше, выявили механизмы, лежащие в их основе [14-16]. Существуют примеры получения

синтетических копий этих материалов, но их применение в большей степени было неудачным.

Твердые ткани зубов человека (дентин и эмаль) человека являются примером материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, они обладают сложным строением и уникальным сочетанием прочностных свойств, что позволяет им выдерживать воздействие механических нагрузок и агрессивной среды полости рта в течение длительного времени [17-20]. Поэтому дентин и эмаль зубов человека можно рассматривать, как перспективные материалы для изучения с целью создания научной основы для разработки нового класса материалов, обладающих высокими прочностными свойствами при малом весе. Естественно, что исследование их свойств, будет, представляет интерес и для медицинских наук.

### **Степень разработанности темы**

Зуб человека – это орган, который служит для измельчения / перетирания пищи и обладает для этого соответствующей формой и строением [21]. Зуб анатомически принято разделять на две части: коронку и корень (рисунок 1). Коронка зуба возвышается над десной и покрыта самой твердой тканью в человеческом организме – эмалью. Корень зуба расположен в ячейке челюстной кости и покрыт цементом, который обеспечивает связку зуба с десной. Основную массу зуба составляет дентин. В середине зуба имеется полость, которая переходит в узкий канал, заканчивающийся отверстием на верхушке корня, где располагаются мягкие ткани зуба – пульпа. Она состоит из сплетения нервных волокон и кровеносных сосудов [22].

Микроструктура твердых тканей зубов человека изучена достаточно подробно. Дентин и эмаль принято рассматривать, как развитые иерархические биоконпозиты. В микроструктуре дентина принято выделять три структурных уровня. Первый/микроуровень – кристаллы гидроксиапатита кальция, размером 20-50 нм, заполняющие пространство между коллагеновыми волокнами



Рисунок 1 – Строение коренного зуба человека (премоляр).

и одиночные коллагеновые волокна, диаметром  $\sim 100$  нм. Второй/мезоскопический – сетка из коллагеновых волокон, ориентированная преимущественно перпендикулярно дентинным каналам, а третий дентинные каналы, диаметром 3-5 мкм, окруженные высоминерализованной оболочкой, толщиной  $\sim 1$  мкм и располагающиеся на расстоянии  $\sim 10$  мкм друг от друга (рисунок 2) [18,20,23]. В микроструктуре эмали иногда выделяют до 7 структурных уровней, но классическим считается разделение микроструктуры также на 3 уровня (рисунок 2). Первый – это кристаллы гидроксиапатита кальция палочковидной формы связанные друг с другом органическим энамелином, формирующие стержень и лежащих преимущественно вдоль его оси. Второй

структурный уровень это одиночный эмалевый стержень. Третий уровень образуют параллельно расположенные эмалевые стержни, которые волнообразно простираются от границы соединения дентина с эмалью (ДЭС) до внешнего слоя эмали [19,24].

В процессе жизнедеятельности человеческие зубы работают преимущественно на сжатие и истирание. Уровень напряжений, возникающих в зубах в процессе пережевывания пищи, не превышает 30МПа, хотя жевательный аппарат, в случае необходимости, способен развить усилия до 100кг и создать напряжения в отдельных участках эмали до 2ГПа [17,19,25].

Несмотря на большую социальную и практическую значимость проблемы прочности твердых тканей зубов и большого количества опубликованных работ, по этой теме начиная с конца XIX века, достоверных механических характеристик

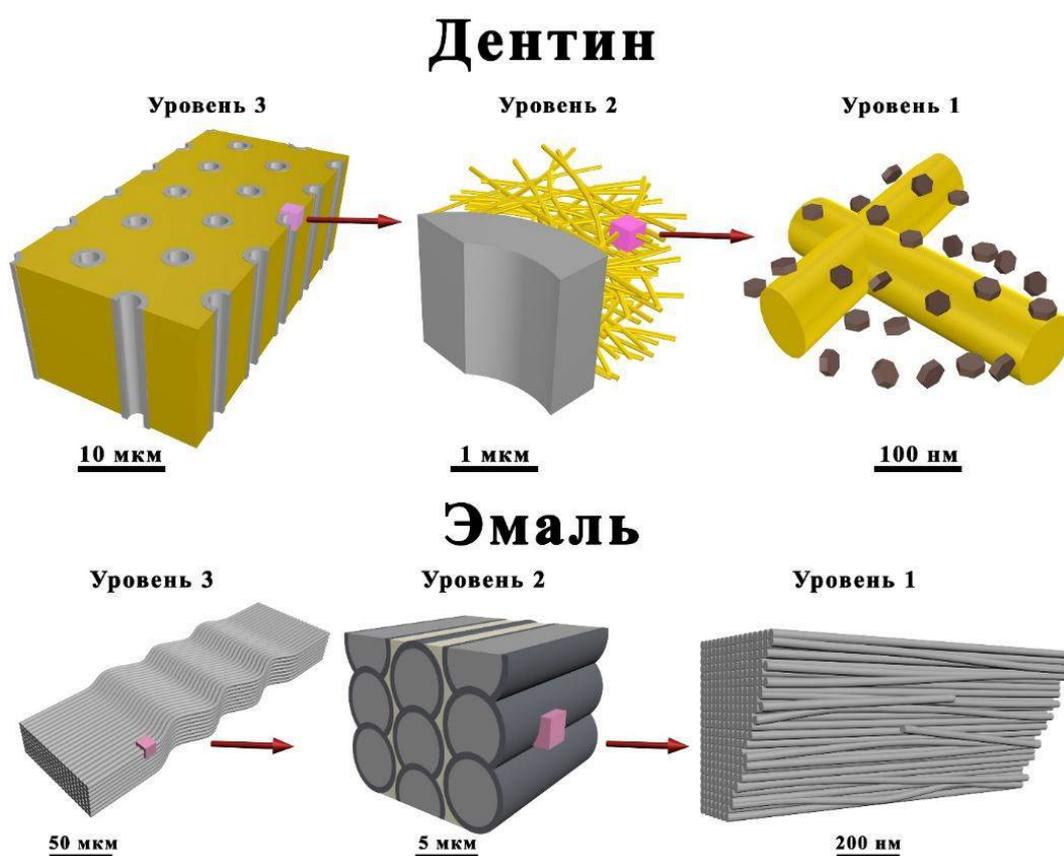


Рисунок 2 – Схематическое изображение микроструктуры дентина и эмали.

получено не было [20,26]. Данное обстоятельство связано со сложностями изготовления образцов для механических испытаний на макроскопических схемах деформации, таких как сжатие, изгиб и растяжение. Микроскопические схемы нагружения, например, микро или нано индентирование, не способны описать деформационное поведение таких многоуровневых материалов в целом, хотя они получили широкое применение к изучению свойств дентина и эмали [20]. Действительно, в литературе присутствует множество работ по изучению механических свойств твердых тканей зубов при точечном нагружении, тогда как количество работ по применению макроскопических схем нагружения крайне мало. Изучение механических свойств дентина и эмали при сжатии, показало, что они являются прочными ( $\sigma_B \sim 250 \div 350 \text{ МПа}$ ), практически недеформируемыми ( $\sim 3\%$ ) твердыми тканями [17,20,22-26]. При этом при индентировании, дентин и эмаль могут себя вести как высокоупругие и, одновременно, пластичные среды. [27,28,29]. На способность этих твердых тканей зубов к высокой пластической деформации, указывает механизм их разрушения, когда рост магистральной трещины в дентине и эмали происходит за счет зарождения и слияния сателлитных трещин перед ее вершиной [31,32]. Подобный механизм роста трещин характерен для пластичных металлов, но не для таких хрупких материалов как дентин и эмаль при сжатии [30]. Такое поведение объясняется образованием органических мостов из колагеновых волокон между краями трещин, которые не разрушаются при прохождении трещины через хрупкий дентин и эмаль [31,32]. При этом остается неясным, почему упруго-пластичный материал на микроуровне, ведет себя, как хрупкий на макроуровне, и с чем связано данное обстоятельство, либо с недостаточной изученностью механических свойств твердых тканей зубов, либо с особенностями их строения? Данное обстоятельство требует детального исследования. Поэтому для определения взаимосвязи между микроструктурой и прочностными свойствами дентина и эмали, необходимо предварительно детально изучить их механические характеристики с позиции их микроструктуры.

**Цели и задачи:**

Целью представленной работы является определение физических механизмов деформации и разрушения в дентине и эмали зубов человека для создания научной базы, которая будет использована при разработке материалов на основе микроструктуры биологических твердых тканей. Для достижения этого необходимо решить следующие задачи.

1. Разработать методику приготовления малогабаритных образцов из дентина и эмали человека разной геометрии для механических испытаний на сжатие, изгиб, сдвиг и диаметрально сжатие.
2. Изучить микроструктуру образцов твердых тканей зубов после деформации на микро-, мезо- и макро- уровнях.
3. Провести детальное изучение механических свойств дентина, эмали и дентиноэмалевого соединения при комнатной температуре и при температуре жидкого азота.
4. Провести сравнение деформационного поведения твердых тканей зубов с модельными материалами, хрупкими, пластичными и высоко-упругими.

**Научная новизна:**

1. Определены физические механизмы необратимой деформации в дентине и эмали. Показано, что она реализуется за счет вкладов органической матрицы и пористости межтрубчатого дентина, а в эмали при изгибе эмалевых стержней за счет сцепления между собой палочковидных кристаллов.
2. Впервые показано, что при сжатии дентин способен к большой упругой и значительной необратимой деформации.
3. Впервые показано, что при сжатии эмаль способна выдерживать значительные упругие деформации.

4. Показано, что остановка трещины в дентине при растяжении реализуется за счет органической матрицы. Основным механизмом торможения трещины в эмали является образование мостов на переплетении эмалевых стержней.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Показано, что деформационное поведение дентина в упругом режиме может быть описано поведением мягкой матрицы, наполненной твердыми частицами ~60% по массе, одинакового размера ~1мкм. Эмаль можно рассматривать, как направленный плотноупакованный волокнистый композит, с волокнами, диаметром ~5мкм, соединенными друг с другом тонкой мягкой прослойкой, где происходит сдвиг стержней относительно друг друга. Данная информация может, использована для разработки моделей, описывающих деформационное поведение этих твердых тканей.
2. Определены оптимальные геометрические параметры образцов дентина и эмали для испытания на сжатие ( $d/h=4,0$  и  $d/h=2,1$ , соответственно).
3. Полученные значения механических величин дентина и эмали могут быть использованы, как эталонные при разработке стоматологических реставрационных материалов, так и при оценке прочностных свойств патологической зубной ткани.

**Дентин:** Предел прочности  $432 \pm 16$  МПа, модуль Юнга  $4,04 \pm 0,12$  ГПа, коэффициент Пуассона  $0,14 \pm 0,04$ , упругая деформация  $13,5 \pm 1,7\%$  и пластическая деформация  $13,5 \pm 2,4\%$  (при сжатии).

**Эмаль:** Предел прочности  $363 \pm 8$  МПа, модуль Юнга  $5,64 \pm 0,38$  ГПа и деформация  $6,4 \pm 1,1\%$  (при сжатии). Поперечную деформацию эмали ~10% можно принять, как критический параметр определяющий прочность эмали.

4. Разработанные методики приготовления малогабаритных образцов для механических испытаний дентина и эмали на сжатие, изгиб, сдвиг и диаметрально сжатие позволяют проводить исследования их прочностных свойств с высокой степенью достоверности и могут быть применены к

изучению прочностных свойств других твердых тканей живых организмов, например, костей.

### **Методология и методы исследования:**

В работе применительно к биологическим тканям применяются традиционные методы физики конденсированного состояния. Изучается взаимосвязь между деформационным поведением и микроструктурой образцов на различных масштабных уровнях:

на микроскопическом масштабе - это структурное состояние образцов. Основными методами исследования микроструктуры являются просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ;

на мезоскопическом масштабе - это изучение распределения дентинных каналов и волокон коллагена в дентине (сканирующая электронная и световая микроскопия);

на макроскопическом масштабе - аттестация морфологии образцов до, в процессе и после механических испытаний методами оптической микроскопии;

На всех уровнях изучается развитие трещин в поле механических сил, как структурных элементов, позволяющих прямыми методами контролировать развитие процесса разрушения. Кроме того, проводятся испытания при температуре жидкого азота для определения вклада органики в пластичность. Дополнительно сравнивается деформационного поведения с хрупкими, пластичными и материалами с промежуточными свойствами. На основании сопоставления полученных данных на всех структурных уровнях, определены физические механизмы деформации и разрушения в дентине и эмали зубов человека.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Масштабные уровни в материалах с развитой иерархической структурой определяют разные деформационные механизмы, которые активируются в зависимости от схемы нагружения и величины прикладываемой нагрузки.

2. Дентин способен к высокой упругой и значительной необратимой деформации. Эмаль выдерживает значительную упругую деформацию, но способна к необратимой деформации, только тогда, когда нагрузка прикладывается перпендикулярно эмалевым стержням, в противном случае ее можно охарактеризовать, как хрупкий материал.
3. Дентин и эмаль являются анизотропными материалами, но несмотря на это их можно рассматривать, как изотропные до 17% и 5% деформации сдвига, соответственно. Плоскость перпендикулярная дентинным каналам является легкой для разрушения, тогда как в эмали плоскость перпендикулярная стержням является трудной для разрушения.
4. Необратимая деформация в дентине обеспечивается за счет органической фазы и пористости межтрубчатого дентина. При этом при растяжении основной вклад вносит органическая фаза, а при сжатии пористость. Необратимая деформация в эмали реализуется при изгибе эмалевых стержней за счет сцепления между собой палочковидных кристаллов
5. Релаксация напряжения в этих твердых тканях происходит также за счет роста трещин. При этом дентин и эмаль способны эффективно подавлять их рост: дентин, благодаря способности к высокой деформации межтрубчатого дентина; в эмали основным механизмом остановки роста трещины является образование мостов на переплетениях эмалевых стержней. Дентинные каналы включаются в процесс разрушения, когда к образцу прикладываются растягивающие нагрузки, в противном случае, когда сжимающие нагрузки максимальны, разрушение реализуется в межтрубчатом дентине.
6. Соединение дентина с эмалью играет важную роль в деформационном поведении зуба, компенсируя напряжения между этими твердыми тканями, обладающими разными прочностными свойствами. Стабильность соединения достигается за счет того, что механические свойства дентина и эмали снижаются вблизи границы и становятся равными друг другу.

## **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Результаты диссертационной работы обсуждались на семинарах в институтах Макс Планка, Дюссельдорф, Германия, 2011; Институте Лейбница, Саарбрюккен, Германия, 2012; Университете калифорнии Сан-Франциско, США, 2012 и Санкт-Петербургском политехническом университете, 2014 и на представительных Международных и Всероссийских конференциях и семинарах: X и XI Молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 2009 и 2010; V и VI Российской конференции «Механика микронеоднородных материалов и разрушение», Екатеринбург, 2008 и 2010; IV, V и VIII Всероссийской научно-технической конференции «Ресурс и диагностика материалов и конструкций», Екатеринбург, 2009, 2011 и 2014; XVII; III Международная конференция по механике биоматериалов и тканей, Флорида, США, 2009; VII Семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2010; V и VI Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений», Тамбов, 2010, Тольятти 2011; VI Международной конференции по микроструктуре и микромеханизмам разрушения, Брно, Чехия, 2010; VI Международной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций», Оренбург, 2010; XVII, XVIII и XIX Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь, 2011, 2013 и 2015; XX Петербургских чтениях по проблемам прочности, Санкт-Петербург, 2012, 19 Европейской конференции по разрушению, 2012, Казань, Россия; Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 2012, 2013; I, II и III Всероссийском рабочем совещании по проблемам фундаментальной стоматологии, Екатеринбург, 2013, 2014; Международном рабочем совещании «Разрушение многофазных материалов при интенсивном нагружении: эксперимент и многоуровневое моделирование», Пермь, 2014; 2 Международная конференция по композитам и полимерам на биологической основе, Вышегород, Венгрия, 2014; Международной конференции

«Физическая мезомеханика многоуровневых систем -2014. Моделирование, эксперимент, приложение», 2014, Томск; Международный симпозиум “Перспективные материалы и технологии”, 2015, Витебск, Беларусь; XIX Международной конференции “Физика прочности и пластичности материалов”, 2015, Самара.

### **Публикации**

Основное содержание работы опубликовано в 1 главе монографии, 1 обзоре, 31 статье и 27 тезисах, в том числе 16 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 12 из которых в списке баз данных Scopus и Web of Science.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, методики эксперимента, трех глав, основных выводов и списка цитируемой литературы, включающего 227 наименования и списка обозначений и сокращений. Содержание диссертации изложено на 277 страницах, включая 202 рисунка и 45 таблиц.

Первая часть работы содержит литературный обзор и результаты экспериментов по изучению деформационного поведения дентина человека при сжатии, изгибе, сдвиге и диаметральном сжатии – непрямом растяжении. В частности, приведены зависимости механических свойств дентина от соотношений его граней и скорости нагружения, включая ползучесть. Исследовано деформационное поведение дентина в жидком азоте при сжатии и непрямом растяжении. Аттестованы механизмы роста трещины в дентине. Проведено сравнение деформационного поведения дентина с кварцевым стеклом, оксидом алюминия, оргстеклом и ряда наполненных полимеров. В заключении главы сформулированы основные механизмы деформации в дентине.

Вторая часть работы состоит из литературного обзора и результатов экспериментов по изучению деформационного поведения эмали человека при сжатии, сдвиге и диаметральном сжатии – непрямом растяжении. Изучены зависимости механических свойств эмали от соотношений его граней и скорости нагружения, включая ползучесть. Исследовано деформационное поведение эмали

в жидком азоте при сжатии и непрямом растяжении. Аттестованы механизмы роста трещины в эмали. В заключении главы сформулированы основные механизмы деформации в эмали.

Третья часть работы состоит из литературного обзора и результатов экспериментов по изучению деформационного поведения ДЭС человека, как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Изучено деформационное поведение образцов содержащих ДЭС при сжатии и сдвиге. Оценен вклад дентиноэмалевого соединения в деформационное поведение зуба. Определен механизм обеспечивающий надежность данного соединения.

В заключении сформулированы основные результаты исследований

Исследования, приведенные в диссертационной работе, выполнены при поддержке программы Минобрнауки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы" (# 2.2.2.2/5579); грантов Американского фонда гражданских исследований и развития (# RUXO-005-BG4M05, BG7305, BF5M05, BG-9305и BG1305); РФФИ (10-08-09231-моб\_з, 11-08-09424-моб\_з, 12-02-16088-моб\_з\_рос, 14-08-31691 мол\_а и 15-08-04073 А), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 14.А18.21.1514, РНФ 15-19-10007 и программами развития УрФУ, Екатеринбург.

## 1 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы для исследований изготавливали из человеческих премоляров и моляров не содержащих видимых патологий, удаленных по медицинским показаниям и этическому протоколу Уральского Государственного Медицинского Университета, Екатеринбург.

### 1.1 Приготовление образцов и аттестация микроструктуры

Для аттестации микроструктуры дентина и эмали, из зубов, были вырезаны плоские образцы, рабочие поверхности которых были либо параллельны, либо перпендикулярны главной оси зуба (рисунок 3). Металлографические исследования микроструктуры проводили методами оптической (металлографический микроскоп МИМ-8М (на отражение) и биологический микроскоп МБИ-6 (на просвет)) и электронной микроскопии (сканирующий микроскоп JSM-6390 LV и JSM-6490 и просвечивающий микроскоп JEM-200CX). Для чего рабочие поверхности образцов обрабатывали на шкурках и полировочных пастах различной степени абразивности. Продукты полировки (остатки твердой ткани и абразива) на поверхности, удаляли путем выдерживания образцов в концентрированной ортофосфорной кислоте в течение 5 минут. После чего их промывали 30 минут в проточной воде и сушили на воздухе. Для ОМ, толщина образцов составляла ~1мм и ~0,1мм, на отражение и просвет, соответственно. Фольги для ПЭМ утоняли по методике, приведенной выше, но на финальной стадии образцы подвергали химической полировки в потоке концентрированной ортофосфорной кислоте в течение 40 минут. После чего фольги промывали и приклеивали на проводящую пасту к подложкам из медных сеточек (рисунок 4). Образцы для СЭМ, готовили путем раскола образцов (без механической и химической полировки). Кристаллическую структуру образцов аттестовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance и ДРОН -4 в  $\text{CuK}_\alpha$  излучении (шаг  $0.05^\circ$ , время сканирования в точке 10 секунд).

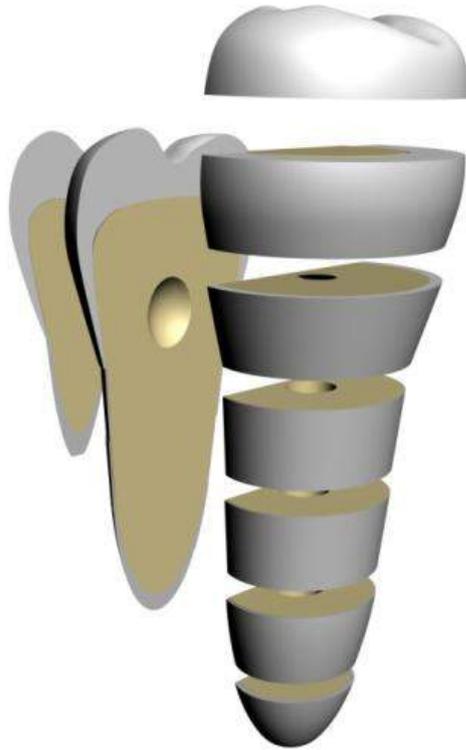


Рисунок 3 – Схема распиловки премоляра для приготовления из него образцов для изучения микроструктуры.



Рисунок 4 – Фольга из дентина, приклеенная на проводящую пасту к медной сеточке.

## 1.2 Приготовление образцов и проведение механических испытаний

Механические испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AG-X 50kN, Япония. Обработка результатов проводилась на Ttrapezium-X стандартном программном обеспечении для данной машины. При статистической обработке результатов измерений по методу наименьших квадратов, доверительная вероятность принималась  $P=0,95$ . Количество образцов, их размеры и режимы испытания приведены ниже в таблицах 1-3, 5-8.

### 1.1.1 Сжатие

Образцы дентина, эмали и образцы, содержащие ДЭС для испытаний на одноосное сжатие, вырезали в форме параллелепипедов из коронковых и корневых частей зубов согласно схем, приведенных на рисунках 5 и 6. Распиловка зубов проводилась с помощью алмазной пилы с водным охлаждением образцов. После резки рабочие поверхности образцов обрабатывали на шкурках и полировочных пастах, с постепенным уменьшением размера зерна, для придания им более точной геометрии и удаления поврежденного поверхностного слоя, возникшего при резке алмазным диском. Далее образцы промывались в проточной воде. Известно, что механические свойства образцов могут зависеть от их геометрии и скорости приложения нагрузки. Поэтому были изготовлены группы образцов из дентина и эмали, имеющие разные отношения диагонали плоскости сжатия к высоте образца ( $d/h$ , рисунок 7), группы №2-12 и №37-42, соответственно (таблицы 1 и 2). Также была испытана группы №13-17 образцов из дентина имеющих постоянное отношение  $d/h$  и разные линейные размеры (таблица 1). Аналогичные испытания на размерный эффект не могли быть проведены на эмали, в связи с невозможностью изготовления образцов различного размера из-за малости толщины эмали в зубе человека. Эффект формы образца для сравнения с дентином был дополнительно изучен на модельных материалах, таких как, кварцевое стекло, оксид алюминия, изготовленный методом плазменного напыления (пористость  $\sim 10\%$ ) и оргстекла, группы №56-73 (таблица 3). Кварцевое стекло выбиралось, как хрупкий материал, оргстекло,

как пластичный, а оксид алюминия в качестве хрупкого и пористого материала.

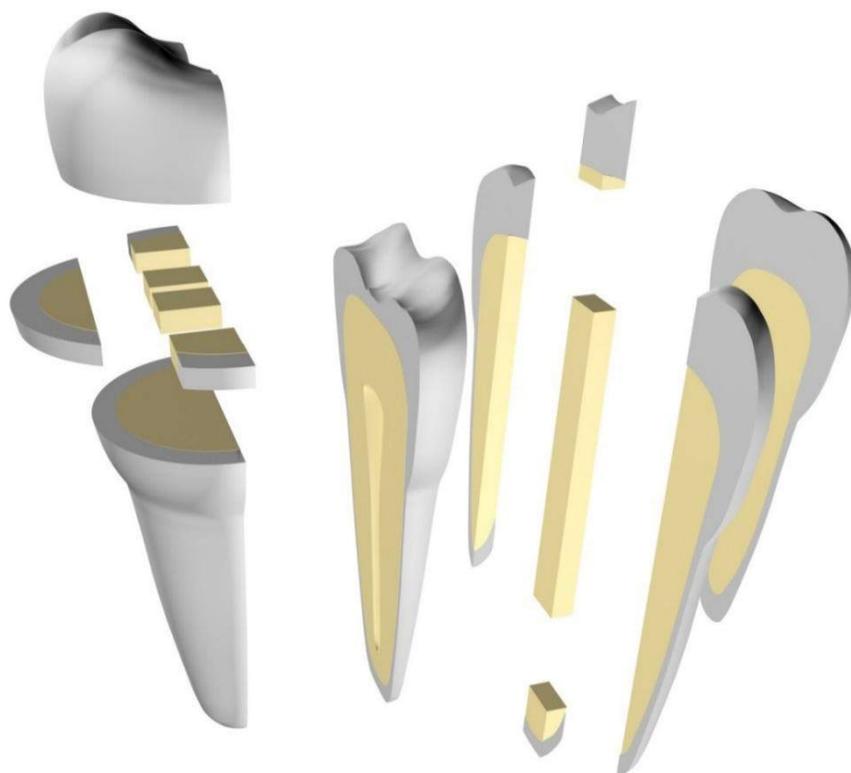


Рисунок 5 – Подготовка образцов дентина для сжатия и изгиба.

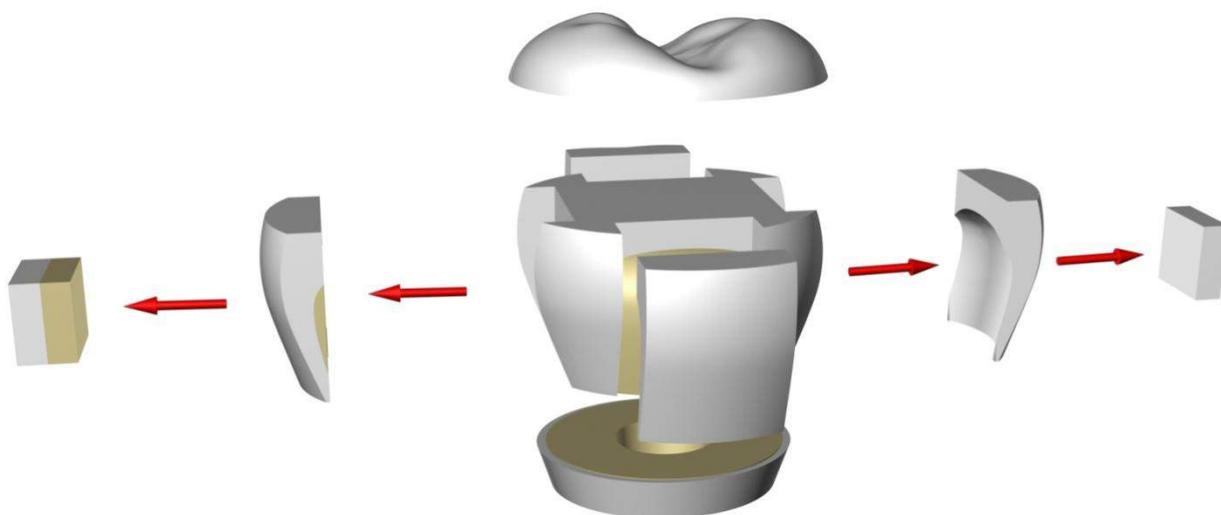


Рисунок 6 – Подготовка образцов из эмали и дентиноэмалевого соединения для сжатия.

Для изучения зависимости деформационного поведения от времени релаксации, скорость нагружения в группах №18-22 и №43-47 была разной, а образцы из групп №23-28 и №48-53 испытывались в режиме ползучести при удержании нагрузок от 100МПа до 450МПа в течение 5 часов (таблицы 1 и 2). Оценка истинных напряжений в образцах дентина и эмали, группы №29-35 и №37-42, производилась при сравнении длины эталона (медная пластинка) с шириной образца (рисунок 8). Для этого образец фотографировался вместе с эталоном под нагрузкой, после чего ширина образца рассчитывалась в программе Photoshop (рисунок 8б). Расчет истинных напряжений выполнялся по формулам, данным на рисунке 9. Также были испытаны образцы, содержащие ДЭС и образцы, где блок из эмали был положен на аналогичный блок из дентина, для оценки влияния ДЭС на деформационное поведение, группы №54 и 55, соответственно (рисунок 10).

Для изготовления образцов из реставрационных стоматологических материалов (группы №74-79), их отливали в специально изготовленные формы с последующей конденсацией для исключения образования пор (Таблица 3 и 4). После этого они отверждались при помощи лампы MegaLux, мощность 1000 мВт/см<sup>2</sup> в течение 30 секунд. Для удаления дефектного слоя на краях, образцы обрабатывали на абразивных бумагах. Окончательно они обладали формой параллелепипедов. Для испытания на сжатие образцов дентина адгезивно соединенных с реставрационным материалом. Были изготовлены блоки из дентина по методике, приведенной выше. Их рабочие поверхности обрабатывали гелем ортофосфорной кислоты и выдерживали в течение 20 секунд для очистки дентинных каналов от продуктов полировки. После этого на них наносили адгезивную систему пятого поколения Adper Single Bond 2, 3M ESPE. Далее на образце моделировалась «шапка» из композиционного материала, которая отверждалась по методике, описанной выше (рисунок 11а). Окончательно, полученные образцы механически обрабатывали для придания им правильной геометрической формы, толщина слоя дентина и реставрационного материала была одинакова, группы №80-84, таблица 3 (рисунок 11б).

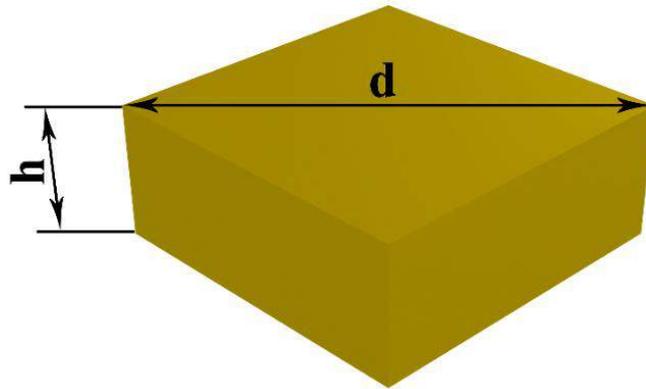
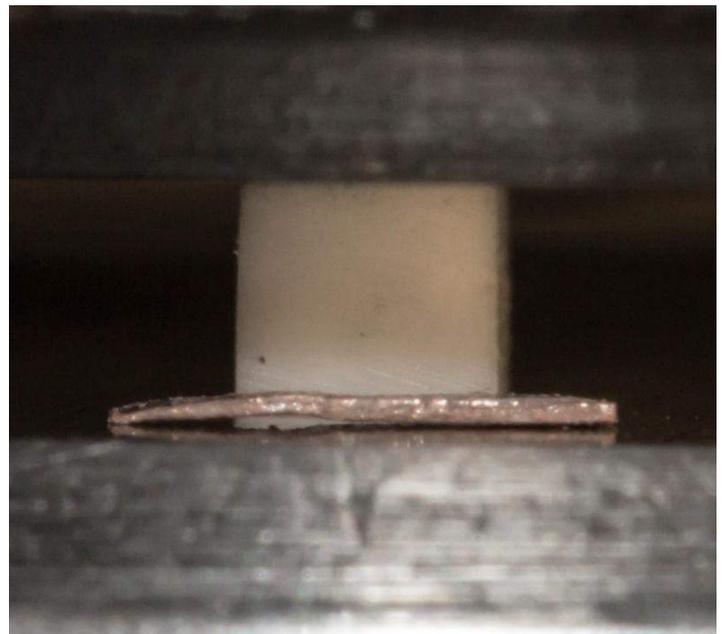


Рисунок 7 – Образец для испытания на сжатие.

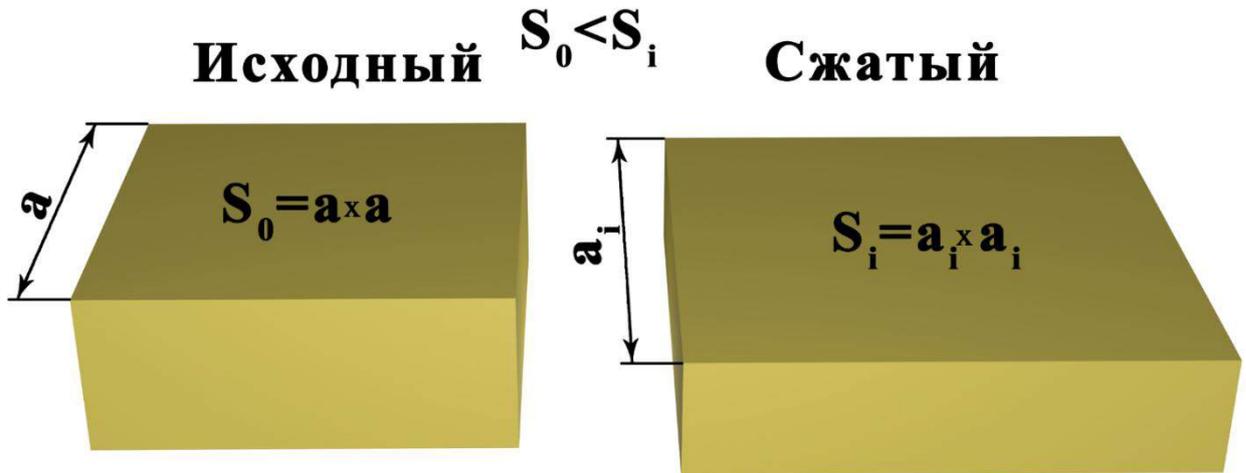


а



б

Рисунок 8 – Определение истинных напряжений в образце: а – общий вид; б – образец дентина с эталоном.



$\sigma = F/S_0$  – Стандартное напряжение

$\sigma = F/S_i$  – Истинное напряжение

Рисунок 9 – Расчёт истинных напряжений.



**1 мм**

а



**1 мм**

б

Рисунок 10 – Образцы для испытания на сжатие: а – образец, содержащий ДЭС; б – система, образец эмали положенный на образец дентина.

Таблица 1 – Группы образцов для испытания на сжатие.

материал	тип испытания	кол-во образцов	размеры, мм		d/h	скорость нагружения, мм/мин	№ группы
			грань	высота			
Дентин		30	2,0	0,65	4,3	0,1	1
	эффект формы	10	1,8	5,10	0,5	0,1	2
		10	1,8	3,65	0,7	0,1	3
		10	1,8	2,55	1,0	0,1	4
		10	1,8	1,70	1,5	0,1	5
		10	2,1	1,20	2,5	0,1	6
		10	2,0	0,70	4,0	0,1	7
		10	2,3	0,60	5,5	0,1	8
		10	3,0	0,60	7,0	0,1	9
		10	3,3	0,55	8,5	0,1	10
		10	3,5	0,50	10,0	0,1	11
		10	3,9	0,50	11,0	0,1	12
	размерный эффект	10	1,5	0,53	4,0	0,1	13
		10	2,0	0,71	4,0	0,1	14
		10	2,5	0,88	4,0	0,1	15
		10	3,0	1,06	4,0	0,1	16
		10	3,5	1,24	4,0	0,1	17
	скоростные испытания	5	2,0	0,65	4,3	10	18
		5	2,0	0,65	4,3	1	19
		5	2,0	0,65	4,3	0,1	20
		5	2,0	0,65	4,3	0,01	21
		5	2,0	0,65	4,3	0,001	22
	ползучесть	5	2,0	0,65	4,3	0,0	23
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	24
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	25
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	26
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	27
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	28
	истинные напряжения	10	1,8	1,70	1,5	0,1	29
		10	2,1	1,20	2,5	0,1	30
		10	2,0	0,70	4,0	0,1	31
		10	2,3	0,60	5,5	0,1	32
		10	3,0	0,60	7,0	0,1	33
		10	3,3	0,55	8,5	0,1	34
		10	3,5	0,50	10,0	0,1	35

Таблица 2 – Группы образцов для испытания на сжатие.

материал	тип испытания	кол-во образцов	размеры, мм		d/h	скорость нагружения, мм/мин	№ группы	
			грань	высота				
Эмаль		20	2,0	0,65	4,3	0,1	36	
	эффект формы	10	1,5	1,00	2,1	0,1	37	
		10	1,8	0,85	3,0	0,1	38	
		10	2,0	0,70	4,0	0,1	39	
		10	2,2	0,65	4,8	0,1	40	
		10	2,5	0,60	5,9	0,1	41	
		10	2,9	0,60	6,8	0,1	42	
	скоростные испытания	5	2,0	0,65	4,3	10	43	
		5	2,0	0,65	4,3	1	44	
		5	2,0	0,65	4,3	0,1	45	
		5	2,0	0,65	4,3	0,01	46	
		5	2,0	0,65	4,3	0,001	47	
	ползучесть	5	2,0	0,65	4,3	0,0	48	
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	49	
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	50	
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	51	
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	52	
		5	2,0	0,65	4,3	0,0	53	
	ДЭС		10	2,0	0,65	4,3	0,1	54
	Дентин+ Эмаль		5+5	2,0	0,65	4,3	0,1	55

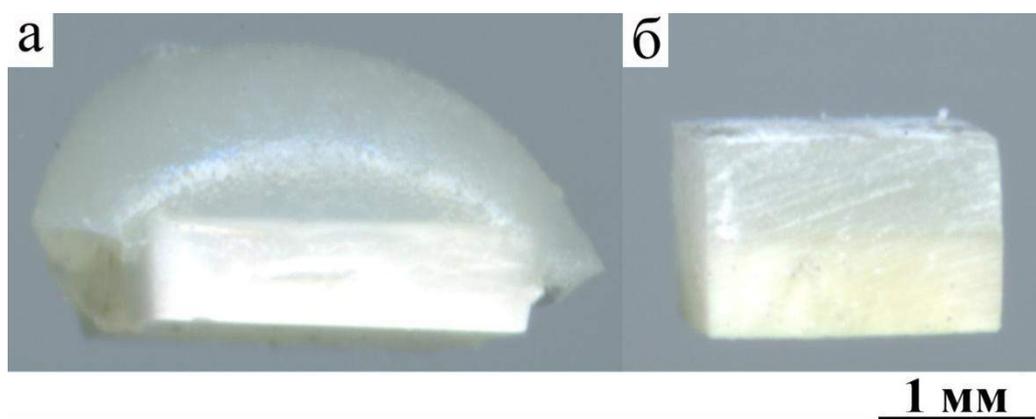


Рисунок 11 – Изготовление образцов дентина адгезивно соединенных со стоматологическими материалами на основе полимеров: а – формирование шапки на образце из дентина; б – образец для испытаний.

Таблица 3 – Группы образцов модельных материалов для испытания на сжатие.

материал	тип испытания	кол-во образцов	размеры, мм		d/h	скорость нагружения, мм/мин	№ группы
			грань	высота			
Кварцевое стекло	эффект формы	10	3,8	7,00	0,5	0,1	56
		10	3,8	4,75	0,8	0,1	57
		10	6,1	4,10	1,5	0,1	58
		10	6,1	1,50	4,0	0,1	59
		10	8,1	1,15	7,0	0,1	60
		10	8,1	0,80	10,0	0,1	61
Оксид алюминия	эффект формы	10	3,0	8,50	0,5	0,1	62
		10	3,5	6,20	0,8	0,1	63
		10	4,5	4,25	1,5	0,1	64
		10	4,5	1,50	4,0	0,1	65
		10	6,5	1,30	7,0	0,1	66
		10	9,5	1,30	10,0	0,1	67
Оргстекло	эффект формы	10	2,0	5,65	0,5	0,1	68
		10	2,0	3,50	0,8	0,1	69
		10	2,0	1,90	1,5	0,1	70
		10	5,0	1,76	4,0	0,1	71
		10	8,0	1,60	7,0	0,1	72
		10	10,0	1,40	10,0	0,1	73
Дентин	Сравнение	10	2,0	1,30	2,2	0,1	74
Filtek Ultimate		10	2,0	1,30	2,2	0,1	75
Filtek P60		10	2,0	1,30	2,2	0,1	76
Sonic Fill		10	2,0	1,30	2,2	0,1	77
Filtek Flow		10	2,0	1,30	2,2	0,1	78
Surefil SDR		10	2,0	1,30	2,2	0,1	79
Filtek Ultimate	В соединении с дентином	5	2,0	1,30	2,2	0,1	80
Filtek Ultimate		5	2,0	1,30	2,2	0,1	80
Filtek P60		5	2,0	1,30	2,2	0,1	82
Filtek Flow		5	2,0	1,30	2,2	0,1	83
Surefil SDR		5	2,0	1,30	2,2	0,1	84

Таблица 4 – Модельные материалы – реставрационные стоматологические материалы на основе наполненных полимеров.

Модельный материал	Производитель	Наполнитель	доля наполнителя, % по объему
Filtek Supreme Ultra	3M ESPE, США	кремний, цирконий	63,3
Filtek P60	3M ESPE, США	кремний, цирконий	61
SonicFill	Kerr, США	оксид цинка, диоксид титана, диоксид кремния	~55
Filtek Ultimate Flowable	3M ESPE, США	кремний, цирконий, диоксид кремния	46
Surefil SDR	DENTSPLY, США	бариевые и стронциевые алюмино-флуоро силикатные стекла	45

### 1.2.2 Изгиб

Образцы дентина для испытания на трехточечный изгиб вырезали по схеме, приведенной на рисунке 3. Механическая обработка образцов для механических испытаний была аналогична методике, приведенной в главе 1.2.1. Одна группа образцов №85 была испытана при постоянной скорости, тогда как скорость нагружения в группах №86-90 была разной, а образцы из групп №91-95 испытывались в режиме ползучести при удержании нагрузок от 50МПа до 140МПа в течение 5 часов (таблица 5). Образцы из стоматологических материалов (групп №96-101, таблица 5), как одиночные, так и в адгезивном

соединении с дентином, были изготовлены по методикам, описанным в главе 1.2.1. Расстояние между неподвижными призмами было 8 мм.

Таблица 5 – Группы образцов для испытания на трехточечный изгиб.

материал	тип испытания	кол-во образцов	размеры, мм			скорость нагружения, мм/мин	№ группы	
			грань	высота	длина			
Дентин		20	2,0	0,8	12	0,1	85	
	скоростные испытания	5	2,0	0,8	12	10	86	
		5	2,0	0,8	12	1	87	
		5	2,0	0,8	12	0,1	88	
		5	2,0	0,8	12	0,01	89	
		5	2,0	0,8	12	0,001	90	
	ползучесть	5	2,0	0,8	12	0,0	91	
		5	2,0	0,8	12	0,0	92	
		5	2,0	0,8	12	0,0	93	
		5	2,0	0,8	12	0,0	94	
		5	2,0	0,8	12	0,0	95	
	Filtek Ultimate	Сравнение с дентином	5	2,0	0,8	12	0,1	96
	Filtek P60		5	2,0	0,8	12	0,1	97
	Sonic Fill		5	2,0	0,8	12	0,1	98
	Filtek Flow		5	2,0	0,8	12	0,1	99
Surefil SDR	5		2,0	0,8	12	0,1	100	
Filtek Ultimate	В соединении с дентином	5	1,75	1,2	12	0,1	101	

### 1.2.3 Диаметральное сжатие

Диаметральное сжатие позволяет испытывать малогабаритные или хрупкие образцы на растяжение, когда испытания на прямое растяжение технически невозможно. Образцы для диаметрального сжатия изготавливали из коронковой части дентина и боковой эмали, группы №102-103 (рисунок 12 и таблица 6). Изначально они имели форму параллелепипедов. Вращением образцов по абразивной бумаге им придавалась цилиндрическая форма (рисунок 12б). Образцы из модельных материалов (группы №104-106) изготавливались путем высверливания пластин полым алмазным сверлом на сверлильном станке (таблица 6). В процессе сверления образец постоянно охлаждался водой. После этого его плоские поверхности обрабатывали на абразивных бумагах для доведения образца до нужной толщины. При испытании образец устанавливался между пуансонами и нагружался по диаметру (рисунок 13). В направлении перпендикулярном оси нагружения, возникали растягивающие напряжения (рисунок 13). Диаметральное растягивающее напряжение и диаметральный деформация рассчитывались по формулам:

$$\sigma = \frac{2F}{\pi Dh} \text{ и } \varepsilon = \frac{\Delta x}{D}, \text{ соответственно.}$$

Таблица 6 – Группы образцов для испытания на диаметральное сжатие.

материал	кол-во образцов	размеры, мм		скорость нагружения, мм/мин	№ группы
		диаметр	высота		
Дентин	15	2,5	1,25	0,1	102
Эмаль	15	2,5	1,25	0,1	103
Кварцевое стекло	10	5,0	2,5	0,1	104
Оксид алюминия	10	5,0	2,5	0,1	105
Оргстекло	10	5,0	2,5	0,1	106

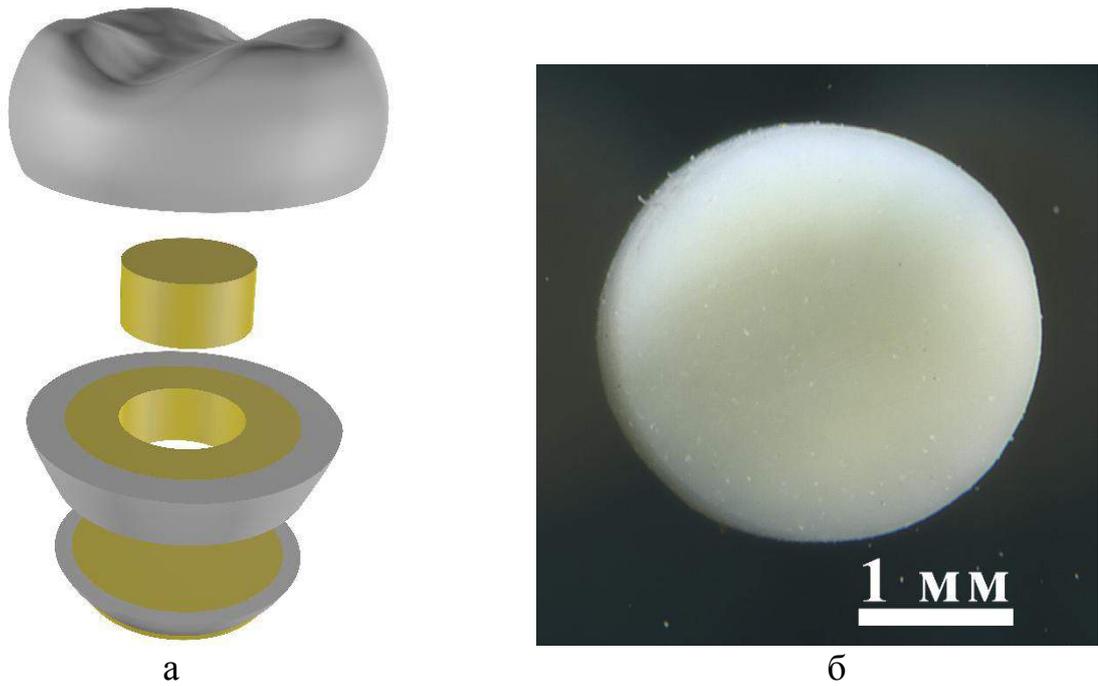


Рисунок 12 – Подготовка образцов для диаметрального сжатия: а – схема распиловки дентина; б – образец цилиндрической формы.

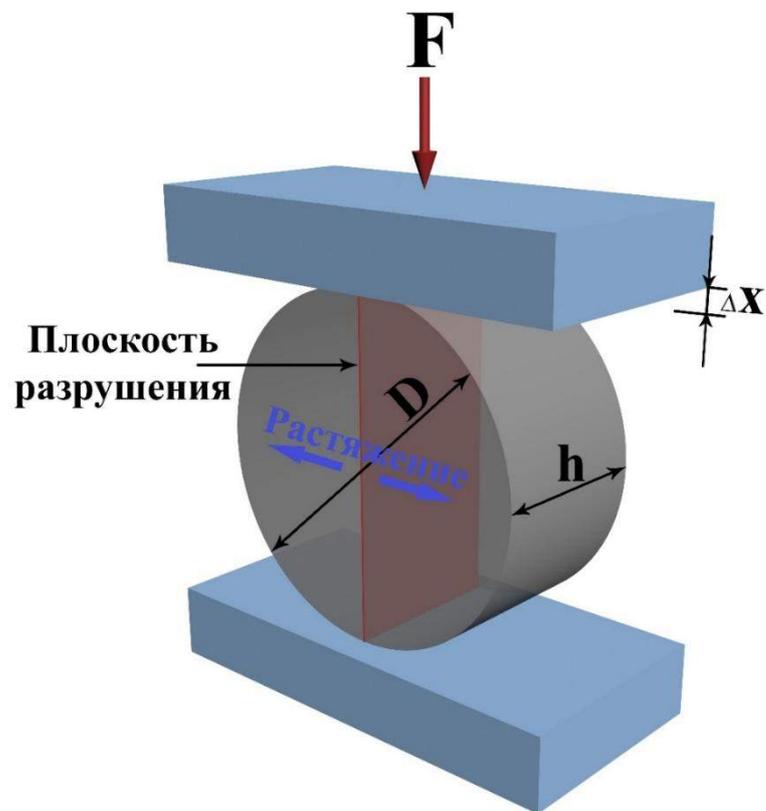


Рисунок 13 – Принципиальная схема диаметрального сжатия.

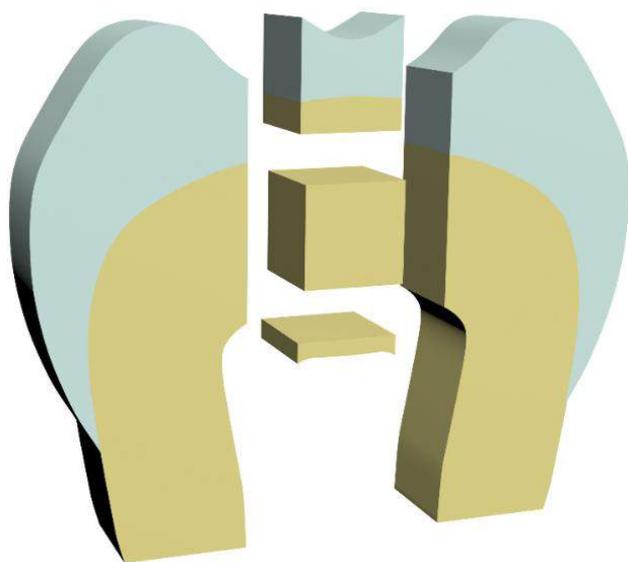
Упругий модуль рассчитывался по наклону линейного участка на деформационной кривой, растягивающее напряжение – диаметральной деформация

#### **1.2.4 Сдвиг**

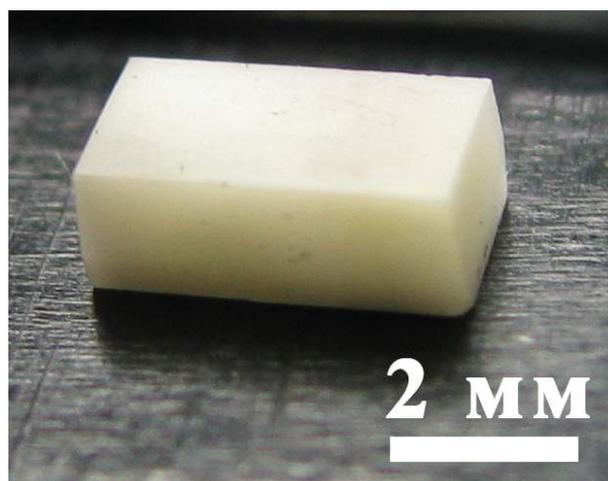
Образцы дентина для испытания на сдвиг вырезали из центральной части коронки зуба, поскольку там дентинные каналы ориентированы одинаково (рисунок 14а). Тогда как, образцы эмали вырезали из ее боковой части, а образцы ДЭС, которые содержали эмаль и дентин, были вырезаны из боковой части коронки зуба, где поверхность ДЭС наиболее плоская. Образцы имели форму параллелепипедов (рисунок 14б). Механическая обработка образцов для проведения механических испытаний на сдвиг была аналогична приведенной методике в главе 1.2.1. Из дентина и эмали было изготовлено по три группы образцов с различной ориентировкой дентинных каналов и эмалевых призм относительно плоскости сдвига, группы №107-112 (таблица 7). В первой группе эти структурные элементы были ориентированы параллельно плоскости сдвига и перпендикулярно направлению нагружения, во второй группе они лежали перпендикулярно как плоскости сдвига, так и направлению нагружения. В третьей группе дентинные каналы или эмалевые призмы были ориентированы параллельно плоскости сдвига и направлению нагружения. Образцы устанавливались в специально изготовленные захваты (рисунок 15). Сдвиг в образцах из группы №113 происходил по плоскости ДЭС (таблица 7). Модуль сдвига определялся по наклону линейного участка на деформационной кривой.

Таблица 7 – Группы образцов для испытания на сдвиг.

материал	тип испытания	кол-во образцов	размеры, мм		скорость нагружения, мм/мин	№ группы
			ширина	высота		
Дентин	Анизотропия	10	2,0	1,6	0,1	107
		10	2,0	1,6	0,1	108
		10	2,0	1,6	0,1	109
Эмаль	Анизотропия	10	1,8	1,1	0,1	110
		10	1,8	1,1	0,1	111
		10	1,8	1,1	0,1	112
ДЭС		10	1,6	1,1	0,1	113



а



б

Рисунок 14 – Изготовление образцов для испытания на сдвиг: а – схема вырезки образца из дентина; б – вид образца.



Рисунок 15 – Крепление образца для испытания на сдвиг в захватах.

### 1.3 Механические испытания в среде

Для проведения механических испытаний при низких температурах – в жидком азоте, на нижний пуансон испытательной машины была установлена герметичная емкость из пенопласта, а на верхний пуансон пенопластовая крышка (рисунок 16). В емкость через пластиковую трубку подавался жидкий азот, как перед испытанием, так и в его процессе, по мере необходимости. Предварительно, перед испытанием, жидкий азот наливался в емкость для охлаждения нижнего пуансона. После прекращения кипения (~15 минут), когда нижний пуансон охладился, образец размещался на нижний пуансон. Далее азот доливался и после выдержки в течение 5 минут, испытания начинались. В процессе испытания образец всегда был полностью погружен в азот, для чего он подавался по трубке по мере необходимости. В жидком азоте также были испытаны образцы дентина с разным d/h отношением на сжатие, группы №114-119, эмали №124 и группа, содержащая ДЭС №125 (таблица 8). Для испытания в режиме диаметального сжатия, была изготовлено специальное поддерживающее приспособление, предотвращающее опрокидывание образца при кипении азота (рисунок 17). Были испытаны две группы дентина и эмали на диаметральное сжатие №126 и №127, соответственно (таблица 8).

Для изучения влияния жидких сред на прочностные свойства дентина образцы из групп №120-123 в течение суток выдерживались в жидкостях, отличающихся химическим составом и плотностью (таблица 8). После этого они размещались между пуансонами испытательной машины и сжимались. Процесс установки и испытания образца занимал всего несколько минут (2-3 минуты), поэтому жидкость не успевала испариться.

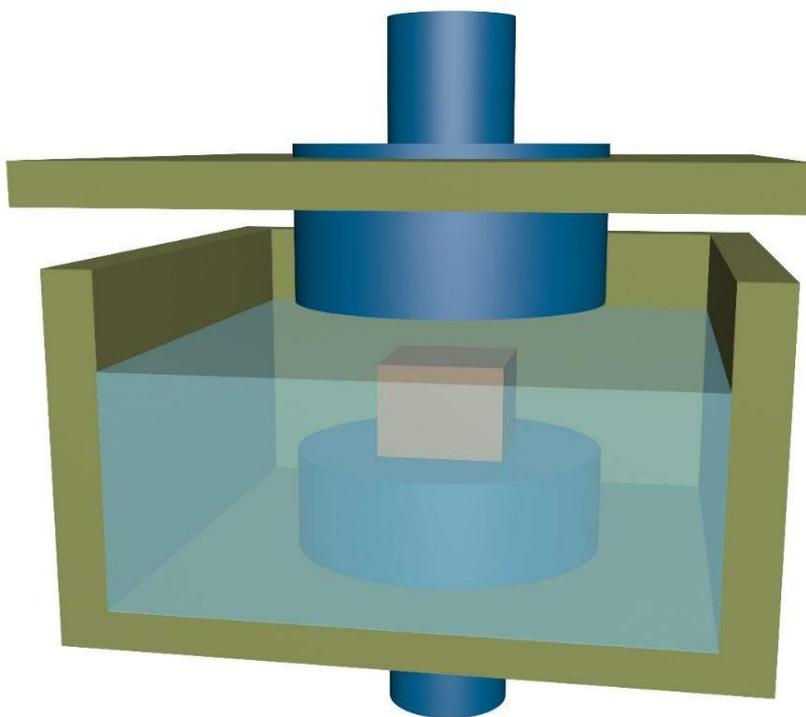


Рисунок 16 – Схематическое изображение герметичного устройства для испытания образцов в жидком азоте.



Рисунок 17 – Приспособление предотвращающее опрокидывание образца при диаметральном сжатии из-за кипения азота.

Таблица 8 – Группы образцов для испытания в жидких средах.

материал	тип испытания	кол-во образцов	размеры, мм		d/h	скорость нагружения, мм/мин	№ группы	
			грань	высота				
Сжатие								
Дентин	жидкий азот	10	1,8	5,10	0,5	0,1	114	
		10	1,8	3,15	0,8	0,1	115	
		10	1,8	1,70	1,5	0,1	116	
		10	2,0	0,70	4,0	0,1	117	
		10	3,0	0,60	7,0	0,1	118	
		10	3,5	0,50	10,0	0,1	119	
	бензин	10	2,0	0,65	4,3	0,1	120	
	виски	10	2,0	0,65	4,3	0,1	121	
	вода	10	2,0	0,65	4,3	0,1	122	
	глицерин	10	2,0	0,65	4,3	0,1	123	
	Эмаль	жидкий азот	10	2,0	0,7	4,0	0,1	124
	ДЭС		10	2,0	1,3	2,2	0,1	125
Диаметральное сжатие								
			диаметр	высота				
Дентин	жидкий азот	10	2,5	1,25		0,1	126	
Эмаль		10	2,5	1,25		0,1	127	

## **2. ДЕНТИН**

### **2.1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

#### **2.1.1 Микроструктура дентина**

Дентин является костной основой зуба и составляет основной его объем. Коронковая часть дентина покрыта эмалью, а корневая цементом. В дентине содержится до 50-70% неорганических веществ, около 20-30% органических веществ и 10-20% воды. Неорганические вещества представлены главным образом фосфатом, карбонатом и фторидом кальция. Органическая матрица примерно на 90% состоит из природного белка коллагена. Другие не входящие в коллаген протеины, представлены в меньшем количестве и имеют специфические функции [33-35]. Процесс образования дентина происходит в течение всего периода функционирования зуба [36]. Дентин человека является природным иерархическим композитом [37]. В его микроструктуре принято выделять три структурных уровня. Первый – кристаллы гидроксиапатита кальция, размером 20-50 нм, заполняющие пространство между коллагеновыми волокнами и одиночные коллагеновые волокна, диаметром ~ 100 нм. Второй – сетка из коллагеновых волокон, ориентированная преимущественно перпендикулярно дентинным каналам, а третий дентинные каналы, диаметром 3-5 мкм, окруженные висоминерализованной оболочкой и располагающиеся на расстоянии ~ 10 мкм друг от друга [5,18].

##### **2.1.1.1 Первый структурный уровень**

На первом структурном уровне – микроскопическом, основными компонентами дентинной матрицы являются: мелкодисперсные кристаллы апатитов кальция (приблизительно 50% от объема) и коллагеновые волокна (приблизительно 30% от объема). Коллагеновые волокна, случайным образом ориентированы в плоскости перпендикулярной направлению дентинных каналов (рисунок 18а) и составляют примерно 50-100 нм в диаметре (рисунок 18б) [38,39].

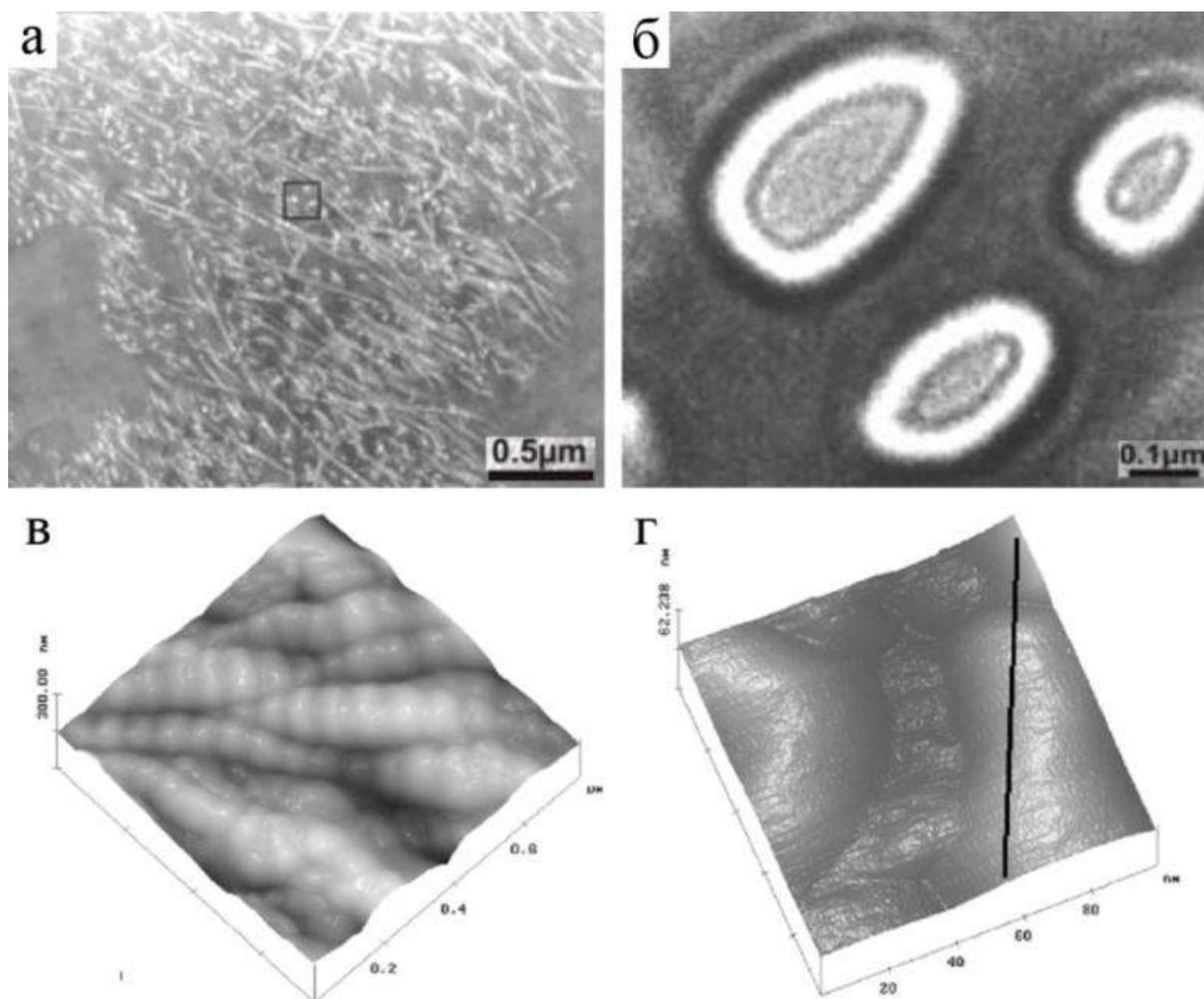


Рисунок 18 – Микроструктура дентина: а – ПЭМ изображение, деминерализованного образца дентина, видно, что коллагеновые волокна ориентированы случайным образом; б – поперечное сечение коллагеновых волокон, ПЭМ; в – АСМ изображение коллагеновых волокон, цепочки из периодически расположенных кристаллов; г – кристалл, 67нм, АСМ [39,40].

Минералы занимают две стороны коллагеновой опоры: внутри волоконные (внутри периодически расположенных дырок в коллагеновом волокне) и внешне волоконные (в пустотах между волокнами) (рисунок 18в). Разбиение между этими двумя сторонами, неопределенное, хотя предполагается, что 70-75% минералов могут быть внешневолоконными. Минеральные кристаллы имеют игольчатую

форму, рядом с пульпой, и форму непрерывно переходящую в тарелкообразную по мере приближения к эмали. Толщина кристаллитов  $\sim 5$  нм, а их диаметр  $\sim 50$  нм, они переворачиваются в зависимости от их расположения (рисунок 18г) [40,41].

### 2.1.1.2 Второй структурный уровень

Межтрубочковый дентин формирует второй структурный уровень. Он состоит из кальцифицированных коллагеновых волокон (рисунок 19). Они образуют сетку, ориентированную преимущественно перпендикулярно дентинным каналам [42,43]. По сравнению с околотрубочковым дентином, межтрубочковый дентин содержит больше органической фазы. Кристаллы апатита кальция одинаковы в обоих типах дентина [44,45]. Количество минералов в межтрубочковом дентине изменяется в объеме зуба [46].

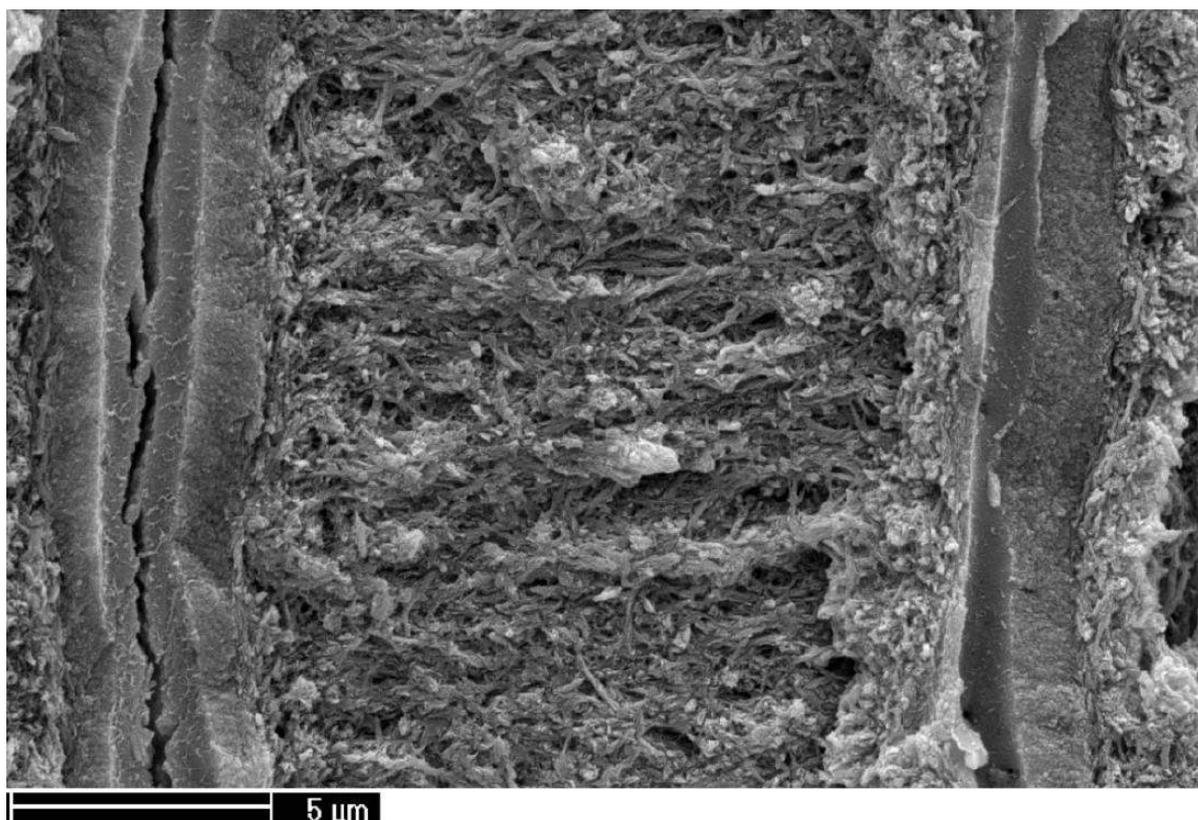


Рисунок 19 – Межтрубочковый дентин [42].

### 2.1.1.3 Третий структурный уровень

На третьем структурном уровне, дентин можно рассматривать, как армированный волокнами композит, со структурной единицей – дентинным каналом (рисунок 20), который формирует цилиндрическое волоконное усиление. Трубки равномерно располагаются от пульпы до ДЭС в коронковом дентине, и от корневых каналов до ДЦС в корневом [47-49]. Дентин это армированный композит со сложным распределением армирующих элементов, потому что

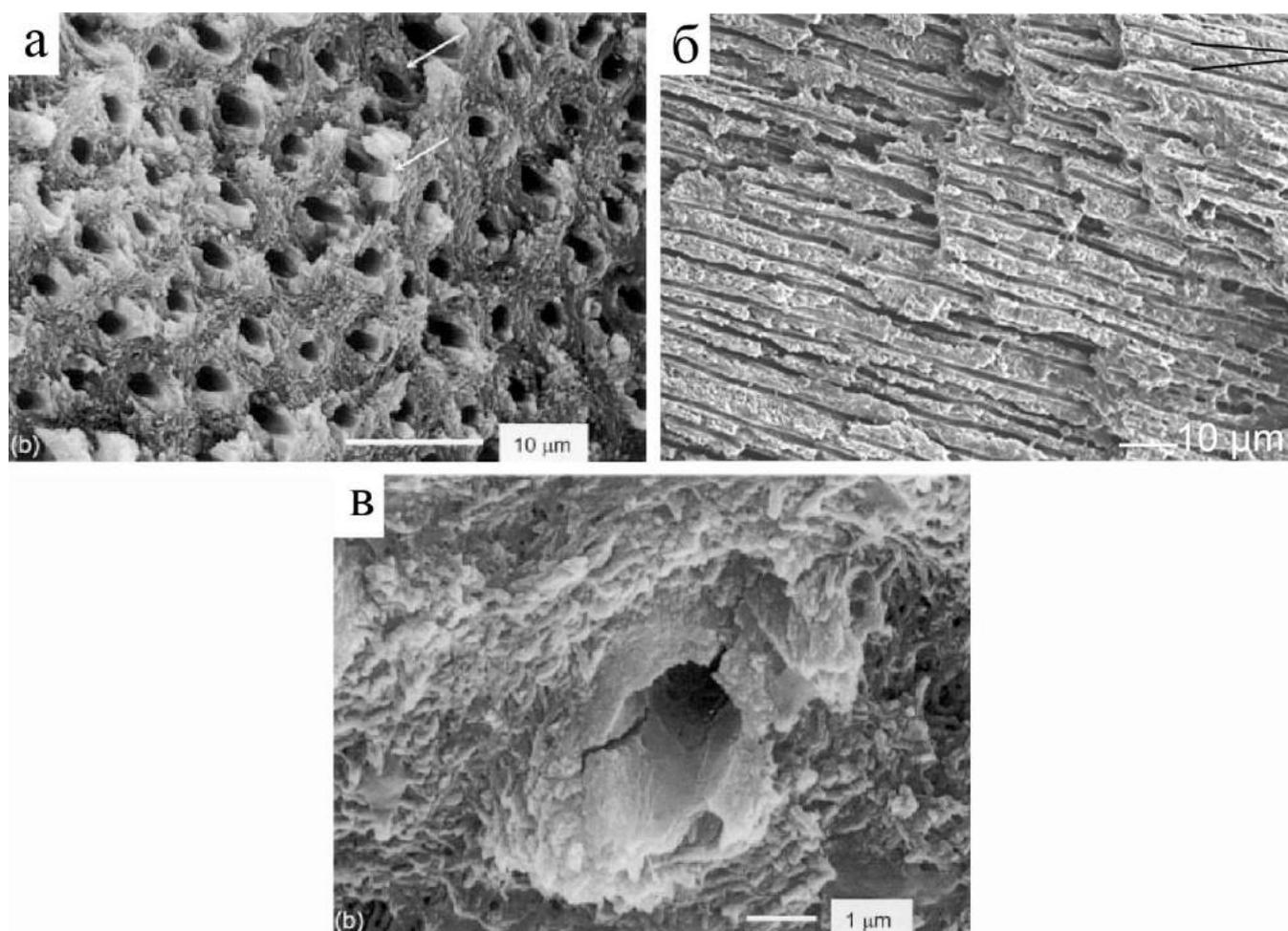


Рисунок 20 – Микроструктура дентина, СЭМ: а – сечение перпендикулярно дентинным каналам; б – сечение параллельно дентинным каналам; в – дентинный канал [18,50].

диаметр дентинных каналов уменьшается (от 5мкм до 0,8мкм) от пульпы до ДЭС в коронковой части и от корневого канала до ДЦС, в корневой. Площадь межтрубчатого дентина изменяется от 12% около пульпы и корневых каналов, до 96% около ДЭС и ДЦС, тогда как толщина околотрубчатого дентина уменьшается от 60% до 2,9% [33,51-53]. Дентинные каналы внутри не являются идеально гладкими, они имеют неровные стенки из-за выступания отдельных конгломератов кристаллов и коллагеновых волокон в их просветы боковых ответвлений и микроканалов, которые соединяются с соседними трубками [54,55]. Количество ответвлений может изменяться, на одних участках они вовсе отсутствуют, на других же их довольно много. Дентинный канал окружен высоминерализованной оболочкой (рисунок 20в). Ширина околотрубчатого дентина составляет примерно 1мкм и уменьшается от пульпы до внешних границ дентина [42]. Минеральное содержание в околотрубчатом дентине больше на 40% по сравнению с межтрубчатым. Каналы могут быть заполнены полностью или частично дентинной жидкостью, что позволяет быстро перемещаться жидкости, которая определяет боль и чувствительность в зубе. Проницаемость дентинной жидкости через дентинную матрицу, зависит от места расположения в зубе, и она максимальна около пульпы. Это предполагается, из последовательного сужения и возрастания диаметра дентинных каналов от пульпы к внешним границам дентина. Проницаемость, также может изменяться и из-за неоднородности трубок, связанной с минеральным отложением, органическими компонентами циркулирующей жидкости, или межтрубчатым накоплением коллагена. Хотя эти факторы имеют меньшее значение, по сравнению с диаметром каналов. Вдобавок, течение дентинной жидкости достаточно маленькое, оно оценивается приблизительно давлением в 1,33КПа [23].

#### **2.1.1.4 Пористость**

В дентине человека есть два типа пористости: дентинные каналы и пространство между коллагеновыми волокнами (рисунок 21). Диаметр дентинных

каналов или пористость зависит от места в зубе. Вклад пористости за счет них по некоторым данным достигает 20% [56]. Расстояние между коллагеновыми волокнами составляет примерно 20нм, которое в нормальном состоянии заполнено кристаллами гидроксиапатита кальция [57]. В процессе дименерализации кристаллы могут вымываться, а значение пористости дентина достигать ~60% [56]. При этом доля вкладов в общую пористость между этими типами будут одинаковыми, поскольку околотрубчатый дентин будет уменьшаться, а диаметр каналов возрастать.

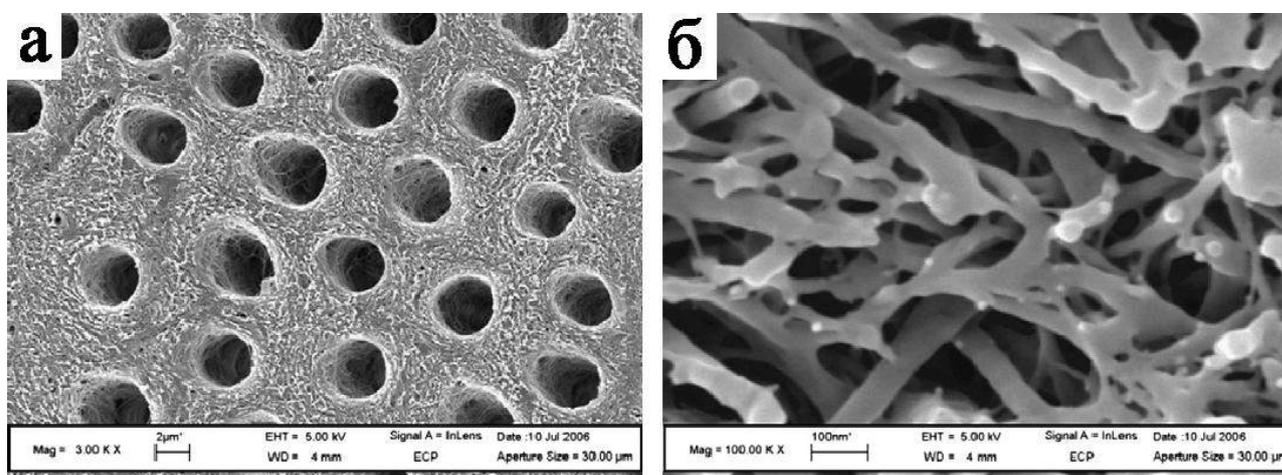


Рисунок 21 – Два типа пористости в дентине: а – дентинные каналы; б – пространство между коллагеновыми волокнами[56].

### 2.1.1.5 Неорганические компоненты

Неорганическая фаза в дентине является основной и составляет примерно 50% от объема. Она в основном состоит из кристаллов апатитов кальция. Они имеют общую формулу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ , где  $\text{X}=\text{OH}$  (гидроксиапатит),  $\text{F}$  (фтороапатит) или  $\text{Cl}$  (хлорапатит) и т.д. Структура апатита, может быть аппроксимирована гексагонально плотно упакованными сферами, где каждая сфера — это тетраэдрический ион  $\text{PO}_4^{3-}$ . Эта упаковка имеет межузельные позиции, которые формируют каналы, параллельные гексагональной оси.  $\text{X}$  и  $4/10 \text{Ca}^{2+}$

располагаются в этих каналах [58-60]. Кристаллы в дентине имеют тарелкообразную форму с гексагональным сечением и размерами меньшими по сравнению с эмалью. Предполагается, что размеры отдельных кристаллов не превышают нескольких микрометров. Средние размеры кристаллов варьируются в объеме дентина в диапазонах до 30 нм в диаметре и до 5 нм в толщину [18].

### 2.1.1.6 Органические компоненты

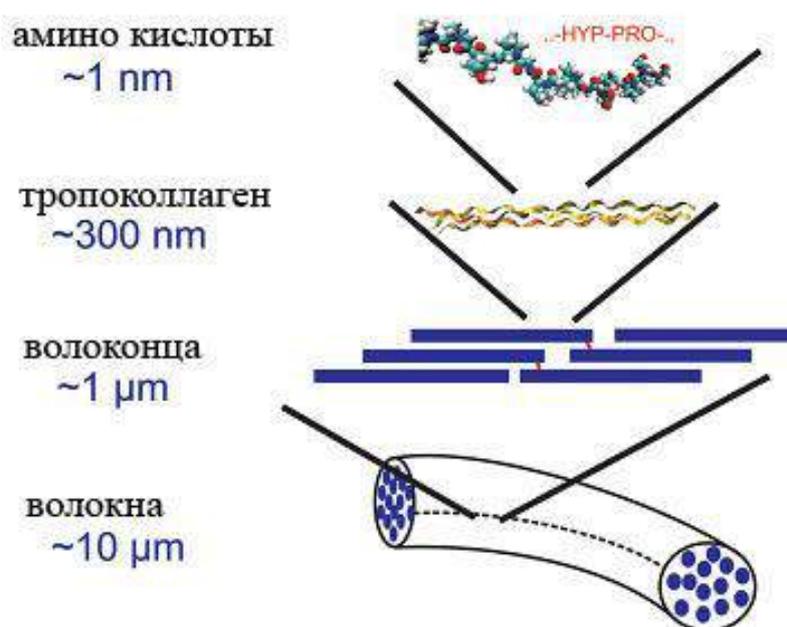


Рисунок 22 – Схематическое изображение структуры коллагеновых волокон [61].

Органическая фаза составляет ~30% от объема дентина и состоит в основном из коллагеновых волокон, образующих сетку в межтрубочковом дентине. Коллаген состоит из молекул тропоколлагена длиной ~280 нм и диаметром ~1,5 нм. Располагаясь в шахматном порядке, молекулы тропоколлагена образуют волоконца, которые в свою очередь формируют волокна (рисунок 22). Высокая механическая прочность коллагена позволяет ему выполнять функцию связи в дентине и определять его упругие свойства [61,62]. Десять процентов органической фазы, это не коллагеновый протеин (NC0<sub>s</sub>), фосфопротеин, гла-протеин, протеглицин и т.д.

## 2.1.2 Механические свойства дентина

### 2.1.2.1 Сжатие

Результаты механических испытаний дентина на сжатие, приведенные в литературе, представлены в Таблице 9. Первое исследование механических свойств дентина было выполнено в 1895 [26]. Аналогичные результаты были получены в 1952 году; тогда же была предпринята попытка обнаружить анизотропию механических свойств дентина, однако малое число образцов и низкая точность испытательной техники не позволило выявить зависимость механических свойств образцов от ориентировки дентинных каналов [63]. В 1958 году другой исследовательской группой, было сделано заключение, что механические свойства дентина зависят от ориентировки дентинных каналов [64]. Однако их дальнейшие исследования, проведенные на большем количестве образцов, показали, что анизотропии механических свойств в дентине не наблюдается [66]. Также в этих работах было установлено, что, упругие модули, предел пропорциональности и предел прочности дентина при сжатии не зависят

Таблица 9 – Механические свойства дентина при сжатии.

Авторы	$\sigma_{\text{пц}}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	E, ГПа
Black(1895)[26]	-	256±30,3	-
Peyton и др.(1952) [63]	161±22,6	250±22,6	11,5±1,2
Stanford и др.(1958) [64]	173±15,5	348±24,5	11,4±1,7
Craig & Peyton(1958) [65]	167±20	297±24,8	16,6±18,5
Stanford и др.(1960) [66]	коронка 143,3 корень 105,9	коронка 282,6 корень 233,5	коронка 12,5 корень 7,75
Watts и др.(1987) [67]	178,3±8,0	270,9±7,0	13,94±1,5

от типа зубов (Таблица 9). В тоже время, другая группа исследователей получила близкие значения пределов пропорциональности и прочности дентина при сжатии, но их значения модуля Юнга были выше. Величина модуля Юнга не зависела от того, из какого места в зубе были вырезаны образцы (то есть от ориентировки каналов), скорости нагружения и формы образца. Деформация была упругой до предела пропорциональности, а после этого значения она начинала

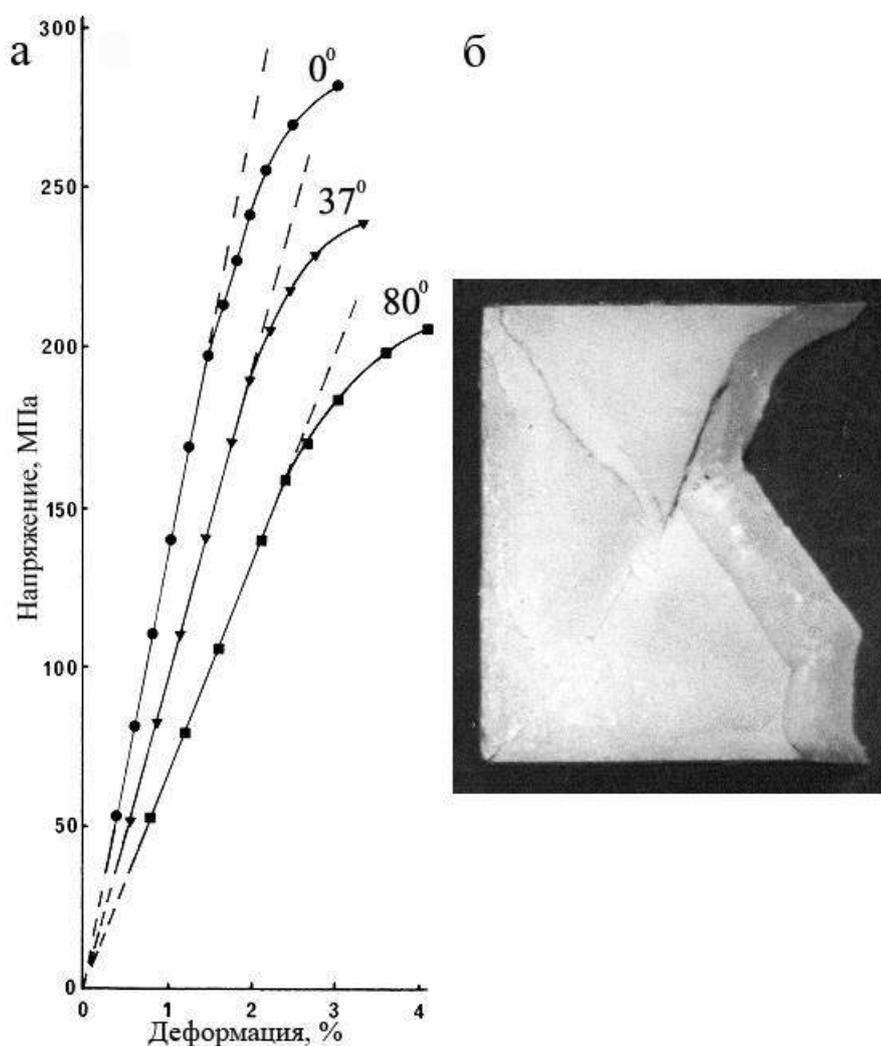


Рисунок 23 - Испытание дентина на сжатие, в зависимости от температуры: а – деформационная кривая; б – образец дентина после испытания [67].

зависеть, не только от величины нагрузки, но и от времени удержания под постоянной нагрузкой. При удержании постоянной нагрузки, в течение 20 минут, образец не восстанавливал свои исходные размеры полностью – наблюдалась остаточная деформация [65]. На вязкоупругий характер деформационного поведения дентина также указывается в работах об испытаниях дентина в режиме на ползучесть и релаксацию (необратимая деформация при этом составляла 1-2%) [68-70]. В 1987, при изучении механических свойств дентина при сжатии при разных температурах, дентин вел себя, как упруго-пластичное тело. На начальном этапе нагружения, на деформационной кривой наблюдался линейный участок (протяженностью 2-2,5%), потом происходило отклонение от линейности и при напряжении порядка 300 МПа и деформации  $\sim 4\%$ , происходило разрушение образца (рисунок 23а). Распад на части образца происходил по диагоналям

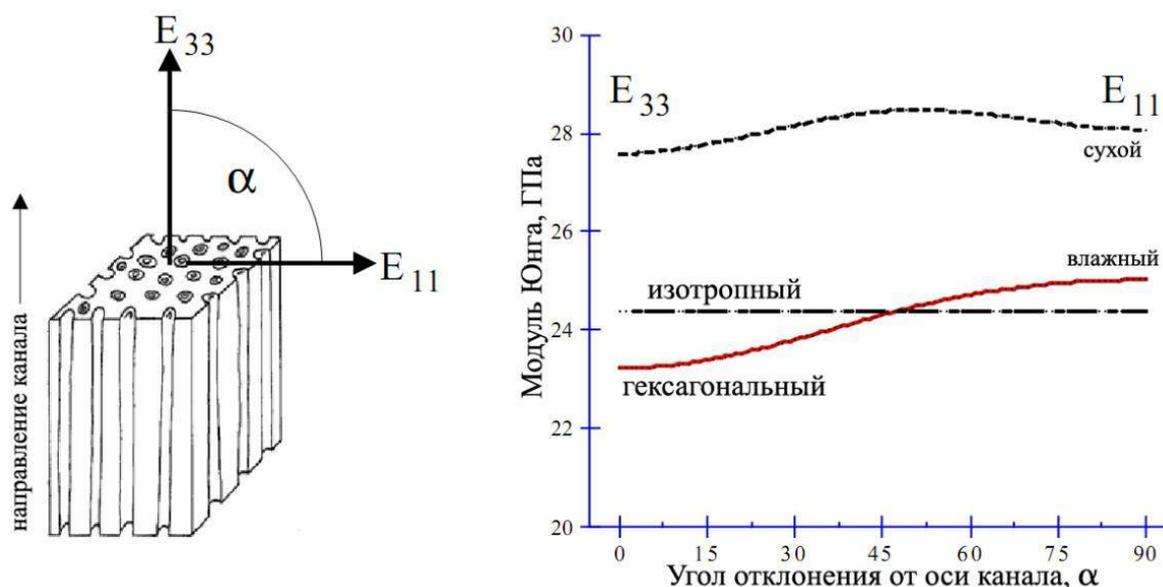


Рисунок 24 – Зависимость модуля Юнга от угла между направлением сжатия и осью канала для сухого и влажного образца. Анизотропия дентина составляет  $\pm 5\%$ , от величины. Величина модуля Юнга больше в сухом дентине по сравнению с влажным на 4 ГПа, причем анизотропия проявляется сильнее во влажном образце [72].

образца – линиям максимальных сдвиговых напряжений (рисунок 23б) [69].

Зависимость механических свойств от ориентировки дентинных каналов была обнаружена при измерении модуля Юнга при сжатии, однако ошибка измерения, в этой работе была ~30% [71]. Показано, что значение модуля Юнга максимально, когда дентинные каналы располагались параллельно оси сжатия. Данные резонансной ультразвуковой спектроскопии не согласуются с этими результатами: согласно им, наиболее жесткое направление в дентинной матрице параллельно дентинным каналам, хотя разница упругих констант между этими направлениями не превышала 10% (рисунок 24) [72]. Применение ультразвука к пористым и многофазным средам не совсем корректно, поэтому эти данные, как и предыдущие, с учетом большой ошибки измерений, нельзя рассматривать, как прямое доказательство анизотропии механических свойств дентина.

#### **2.1.2.2 Растяжение**

Проведение испытаний на растяжение дентина человека связано с экспериментальными трудностями. Во-первых, это изготовление крупных без дефектных образцов из дентина, а во-вторых, закрепление их в захватах испытательной машины. Образцы изготавливали при помощи прецизионных алмазных пил, а закрепление образцов осуществляли преимущественно посредством приклеивания их к захватам. Результаты испытаний приведены в Таблице 10. Пределы прочности дентина при растяжении лежат в интервале 20-90 МПа. Было использовано два метода испытания: прямое растяжение и не прямое (диаметральное сжатие). Полученные результаты были подобны, поэтому можно заключить о равноправности применения этих двух методов [75]. Стоит отметить, что была обнаружена анизотропия механических свойств, которая подтвердилась в двух работах. Дентин был прочнее, когда каналы лежали перпендикулярно в образце [75,79]. Также была исследована зависимость предела

Таблица 10 – Предел прочности дентина при растяжении.

Авторы	метод испытания	ориентировка дентинных каналов	$\sigma_n$ , МПа
Lehman(1967) [73]	растяжение	перпенд.	~40
Sanoи др. (1994) [74]	растяжение	не опред.	93,8±11,1
Lertchirakarnи др. (2001) [75]	растяжение	параллел.	41,1±2,1
		перпенд.	59,6±5,2
	диаметральное сжатие	параллел.	42,0±5,7
		перпенд.	52,9±4,0
Gianniniи др. (2004) [76]	растяжение	не опред.	35-60
Fuentesи др. (2004) [77]	растяжение	не опред.	86,8±18,8
Mannocciи др. (2004) [78]	растяжение	не опред.	20-40
Nishitaniи др. (2005) [79]	растяжение	параллел.	42,74±36,43
		перпенд.	64,0±49,32

прочности дентина от плотности каналов, когда при ее уменьшении и прочность возрастала [78]. Подобная зависимость была получена в другой работе, где изучалась прочность дентина в зависимости от места в зубе. Прочность была максимальна у внешней границы дентина, где плотность каналов минимальна и предел прочности был минимален около пульпы, где плотность максимальна [76]. В двух работах предел прочности был выше, чем в остальных [74,77]. Сравнение формы деформационных кривых показывает, что у образцов с большим пределом прочности, наблюдается не линейный участок на кривой, тогда как у образцов с низким пределом прочности он практически отсутствует (рисунок 25а). Данное обстоятельство обычно связано с качеством подготовки образцов, когда дефектный образец разрушается раньше. В соответствии с формой кривой можно

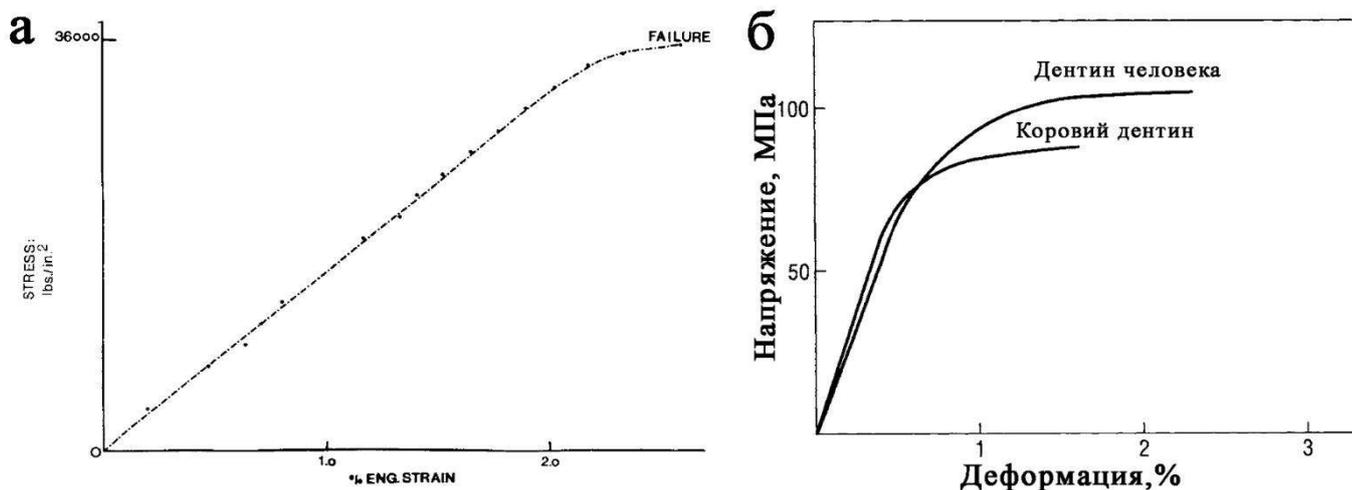


Рисунок 25 – Деформационные кривые дентина при растяжении: а – разрушение хрупким образом [73]; б – упруго-пластичное поведение [74].

заклучить, что дентин при растяжении ведет себя, как упруго пластичный материал (рисунок 25б).

### 2.1.2.3 Изгиб

Испытания на трехточечный или четырехточечный изгиб дентина были проведены несколькими научными группами. Из общей группы результатов можно выделить два результата, с наименьшим и наибольшим значением предела прочности (Таблица 11). У группы с наименьшим значением, предел прочности был в два раза ниже среднего [80]. Данное обстоятельство может связано с формой образцов, поскольку в их работе, сечение образца было квадратное, тогда как в остальных прямоугольное. Это предположение поддерживается полученным высоким значением модуля Юнга, тогда как в других работах он был подобен, что указывает на то, что реализация изгиба была затруднена. В работе с максимальным значением предела прочности, форма образцов была не идеальна [83]. Поэтому можно предположить, что значения рассчитаны не совсем корректно. Значения предела прочности и модуля Юнга  $\sim 160$  МПа и  $\sim 17$  ГПа, можно принять, как средние значения [81,84]. Стоит отметить отдельно работу, где изучались прочностные свойства дентина в зависимости от ориентировки

Таблица 11 – Механические свойства дентина при изгибе.

Авторы	ориентировка дентинных каналов	Е, ГПа	$\sigma_{н}$ , МПа
Grigoratos и др. (2000) [80]	не опред.	30±11	87±25
Arolai Zheng (2006) [81]	не опред.	-	162
Arolai Reprogel (2006) [82]	параллел.	18,7±3,5	160±22
	перпенд.	15,5±2,8	109±10
Plotinoi др. (2007) [83]	не опред.	17,5±3,8	212,9±41,9
Stainеси др. (2008) [84]	не опред.	-	164,4±9,1

дентинных каналов [82]. Предел прочности был больше, примерно в полтора раза, когда дентинные каналы были ориентированы вдоль направления сжатия по сравнению с перпендикулярной ориентировкой (Таблица 11). Кроме того, при перпендикулярной ориентировке дентинных каналов, поведение образцов было хрупким, тогда как при параллельной, на деформационной кривой наблюдался нелинейный участок после линейного (рисунок 26). Поэтому направление перпендикулярное дентинным каналам можно рассматривать, как легкое для разрушения. Действительно на поверхностях изломов при параллельной ориентации, наблюдается изгиб, который соответствует переходу трещины на другое направление, которое менее энергетически затратное - легкое (рисунок 27а). Тогда как поверхность излома гладкая, когда дентинные каналы ориентированы перпендикулярно относительно направления нагружения (рисунок 27б). Также стоит выделить работу по влиянию жидкости на механические свойства [82]. Показано, что гидрирование приводит к повышению прочности образцов.

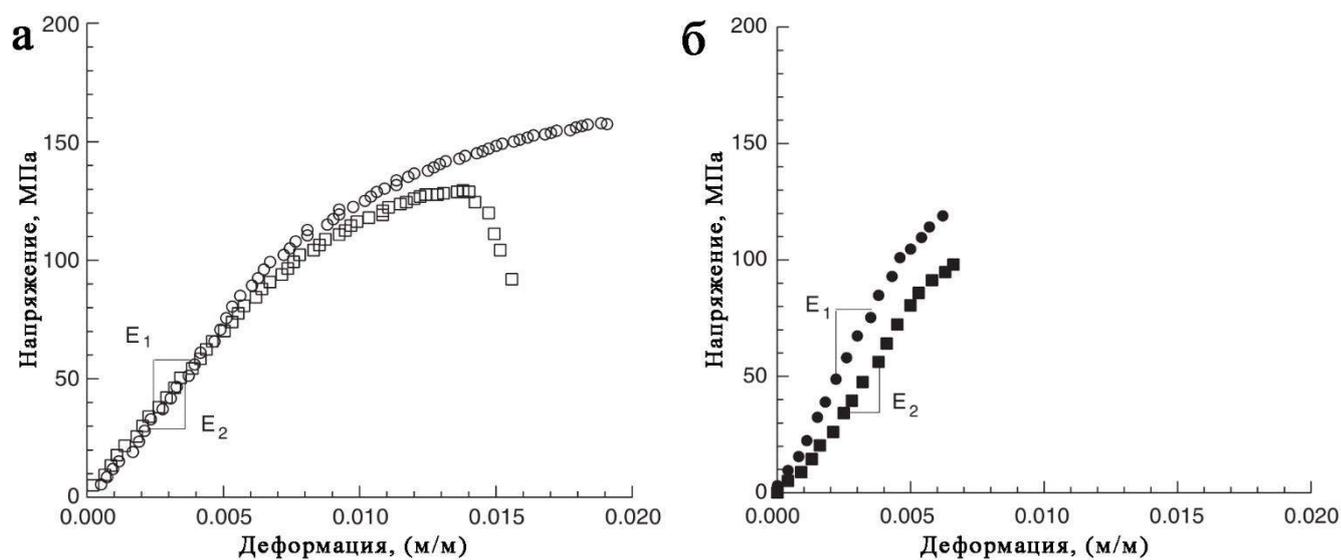


Рисунок 26 – Деформационные кривые дентина при изгибе: а – дентинные каналы лежат вдоль оси нагружения; б – дентинные каналы лежат перпендикулярно оси нагружения [82].

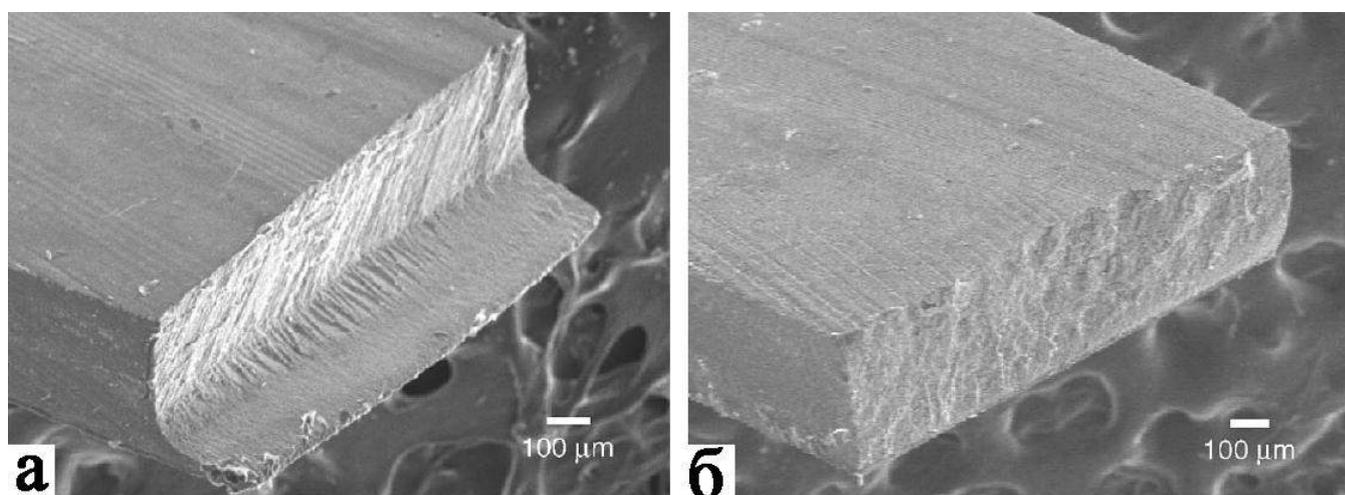


Рисунок 27 – Поверхности изломов образцов дентина после испытания на изгиб: а – дентинные каналы лежат вдоль оси нагружения; б - дентинные каналы лежат перпендикулярно оси нагружения[82].

### 2.1.2.4 Сдвиг

Испытания на сдвиг позволяют приложить напряжения к одной плоскости образца. Поэтому данная деформационная схема нагружения широко используется для изучения зависимости механических свойств материалов от направления в образце. Сдвиговые испытания дентина были проведены одной исследовательской группой, которая опубликовала две работы по этой теме [85,86]. Они прикладывали напряжения в трех плоскостях относительно дентинных каналов: параллельно направлению напряжения и плоскости сдвига, перпендикулярно направлению напряжения и параллельно плоскости сдвига и перпендикулярно, как направлению, так и плоскости сдвига. При анализе результатов можно сказать, что дентин можно рассматривать, как изотропное тело, так как пределы прочности с учетом ошибки измерения подобны для трех направлений, хотя они констатируют обратное (Рисунок 28, Таблица 12).

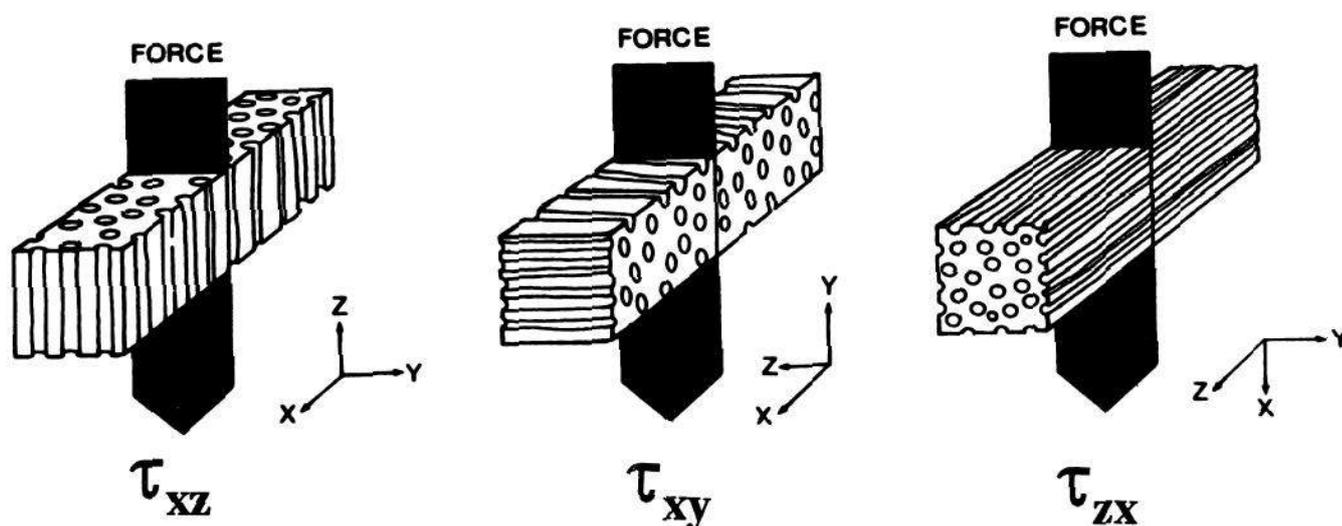


Рисунок 28 – Плоскости сдвига в дентине.

Таблица 12 – Пределы прочности дентина при испытании на сдвиг.

плоскость	XZ	XY	ZX
$\sigma_c$ , МПа	83,6±8,4	85,2±13,8	91,8±12,7

### 2.1.2.5 Точечное нагружение

Метод механических испытаний – индентирование, позволяет проводить исследования на малых объемах материала, что является удобным при испытании зубов, тогда как другие методы исследования требуют большого количества материала и усилий по их подготовке к испытаниям. Поэтому данная методика получила широкое применение для испытания твердых тканей зубов, в частности дентина. Твердость дентина практически не зависела от величины приложенной нагрузки и глубины проникновения индентора в материал [87]. Было показано, что твердость и модуль Юнга межтрубочкового дентина зависят от места в зубе, они возрастают, по мере удаления от околопульповой области к ДЭС от 0,15ГПа до 0,50ГПа и от 18ГПа до 21ГПа, тогда как значения для околотрубочкового дентина остаются постоянными 2,5ГПа и 30ГПа, соответственно [46,88-81].

Типичная деформационная кривая при наноиндентировании дентина, приведена на рисунке 29а. Показано, что деформация дентина является полностью обратимой, причем при повторном нагружении, кривая разгрузки практически совпадает с первоначальной кривой нагружения, хотя в некоторых работах величина остаточной деформации могла достигать 50% [46,20]. Действительно, металлографическая аттестация поверхности образцов отпечатков индентора (Виккерс), показала, что особенностями отклика дентинной матрицы на внедрение алмазной пирамидки, является отсутствие диагоналей и трещин у краев отпечатков, что говорит также о возврате материала после разгрузки (рисунок 29б) [91]. Такое поведение характерно для полимеров, когда определить

микротвердость образца невозможно оптическими методами, так как для этого необходим четкий глубокий отпечаток [92,93]. Поэтому дентин можно охарактеризовать, как высокоупругий материал.

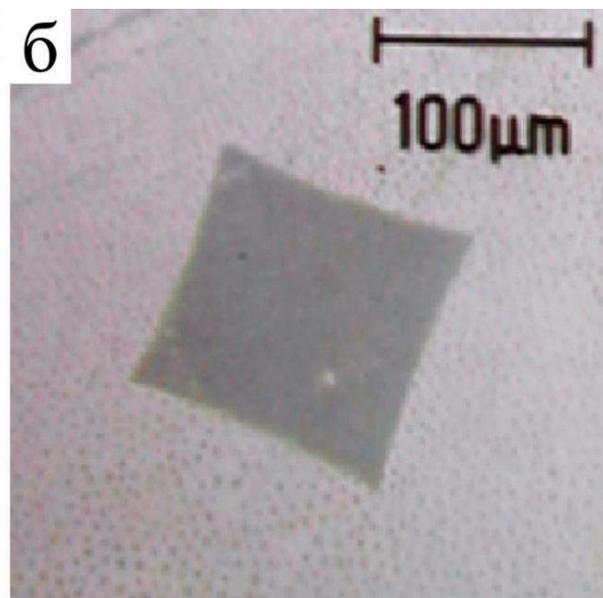
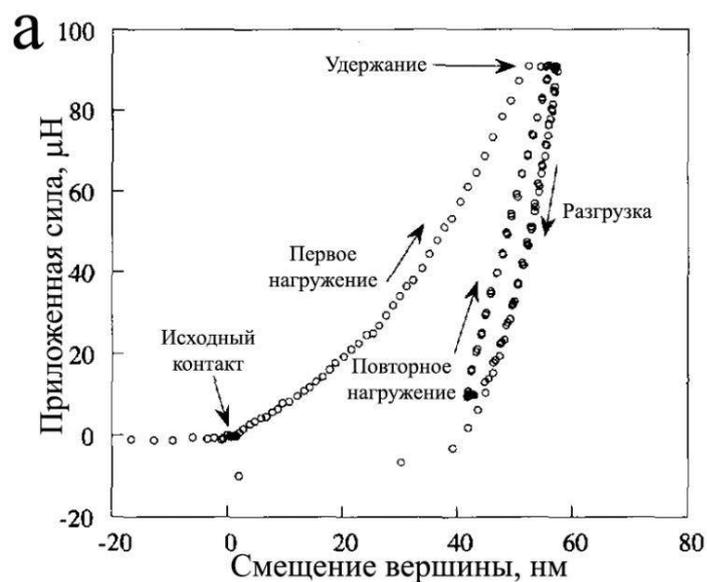


Рисунок 29 – Индентирование дентина: а – типичная деформационная кривая при циклическом нагружении в процессе наноиндентирования; б – отпечаток индентора в дентине, Виккерс [46,91].

### 2.1.3 Механическая модель деформационного поведения дентина

Множество биологических материалов обладают иерархической микроструктурой, начинающейся с наименьшего уровня, минеральными нано – волокнами, -пластинками или –сферами, которые погружены внутри протеинов и упорядочены в соподчиненные структуры на наивысшем уровне. Иерархическое структурирование можно охватить вплоть до 7 уровней, например, в кости, где наибольшие структурные элементы достигают миллиметрового уровня [94]. Детальное описание иерархических структур некоторых биологических материалов, таких как раковины, кость, зубы, игл губок или дерева, могут быть найдены в трех обзорных статьях [2,3,95]. Иерархические биологические материалы являются одновременно жесткими, прочными и упругими [2,3,95-97].

Huajian Gao с сотрудниками разработал механическую модель для расчета жесткости, деформационного упрочнения, прочности и оптимальных структурных размеров для каждого уровня иерархии [1,98,99]. На рисунке 30 показано схематическое изображение этой модели. Само-подобная структура построена из твердых минеральных пластинок (темно-серый) окруженных мягкой протеиновой матрицей (светло-серый) на низшем иерархическом уровне (рисунок 30а). Такая композиция в дальнейшем формирует твердые частицы на втором уровне, которые снова окружены мягкой матрицей. Твердые частицы 3 уровня состоят из частиц 2 уровня и т.д. Общее число иерархических уровней N. Длина твердых частиц  $l_n$ , а ширина  $h_n$ . Вся структура виртуально подвергается кручению, причем допускается, что растягивающие нагрузки полностью передаются за счет твердых частиц (рисунок 30б). Мягкая протеиновая фаза передает растягивающие нагрузки за счет сдвига частиц. Геометрический результат:

$$\sigma_m = \rho_n \tau_p$$

где  $\sigma_m$  это максимальное растягивающее напряжение внутри твердой частицы,  $\rho_n$  коэффициент пропорциональности твердой частицы  $\rho_n = l_n/h_n$  и  $\tau_p$  напряжение сдвига внутри мягкой протеиновой фазы.

Среднее напряжение внутри композита на уровне (n+1) может быть также рассчитано из:

$$\sigma_{n+1} = \frac{\sigma_n \varphi_n}{2} = \frac{\tau_p \rho_n \varphi_n}{2}$$

С  $\sigma_n$  среднее растягивающее напряжение внутри твердой частицы ( $\sigma_n = 1/\sigma_m$ ) в продольном направлении,  $\varphi_n$  объем твердой частицы,  $\rho_n$  коэффициент пропорциональности и  $\tau_p$  напряжение сдвига внутри протеиновой фазы. Прочность  $S_{n+1}$  материала на иерархическом уровне n+1 определяется, либо из прочности на сдвиг мягкой протеиновой фазы  $S_p$ , либо прочностью на растяжение твердой частицы  $S_n$ :

$$S_{n+1} = \min\left(\frac{S_p \rho_n \varphi_n}{2}, \frac{S_n \varphi_n}{2}\right)$$

Отметим, что здесь «разрушение протеина» объединяет, как разрушение соединения протеин-минерал, так и самого протеина.

Одним из основных допущений Гао с сотрудниками, является то, что биологические иерархические материалы сконструированы в основном так, чтобы показывать лучшие механические свойства. Как следствие, они рассчитывают оптимальные геометрические структуры, подразумевая лучшее механическое поведение: например, допуская одновременное разрушение частиц и протеина, когда бы использовались прочностные свойства обоих материалов лучше всего, оптимальный коэффициент пропорциональности, вычисляется из:

$$S = \frac{S_p \rho_n \varphi_n}{2} = \frac{S_n \varphi_n}{2} \rightarrow \rho_n = \frac{S_n}{S_p}$$

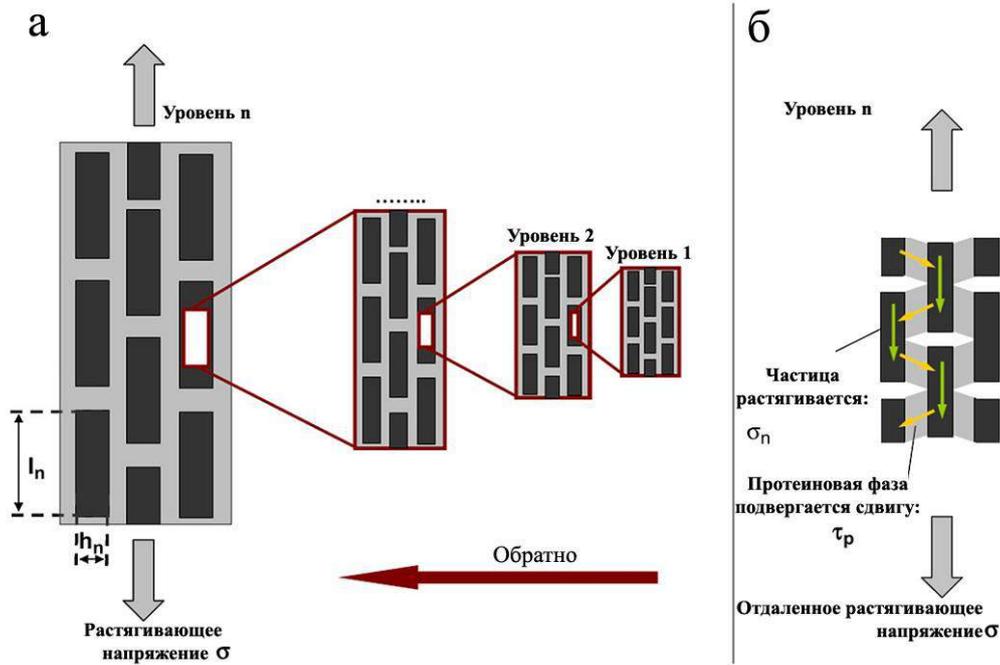


Рисунок 30 – Само-подобная иерархическая модель подвергнутая кручению в соответствии: а – Модель кости состоящей из твердых частиц (темно-серые), которые окружены мягкой протеиновой фазой (светло-серый) на каждом уровне. Композиционная структура на уровне  $n$  формируется из твердых частиц на уровне  $(n+1)$ ; б – Одним из основных допущений этой модели является, что твердые частицы переносят всю растягивающую нагрузку. Мягкая протеиновая фаза передает растягивающую нагрузку за счет сдвига частиц [5].

Анизотропия данного материала достигается за счет изменения геометрии частицы или, другими словами, отношения высоты к ширине. Прочность матрицы возрастает с увеличением отношения и остается постоянной на всех уровнях иерархии (рисунок 31). Прочность частицы, с другой стороны, уменьшается с возрастанием количества уровней: Каждый дополнительный уровень уменьшает прочность частицы наполовину. Как следствие, механизм разрушения само-подобных иерархических материалов с постоянным и средним коэффициентом пропорциональности частицы будет изменяться от разрушения протеина до

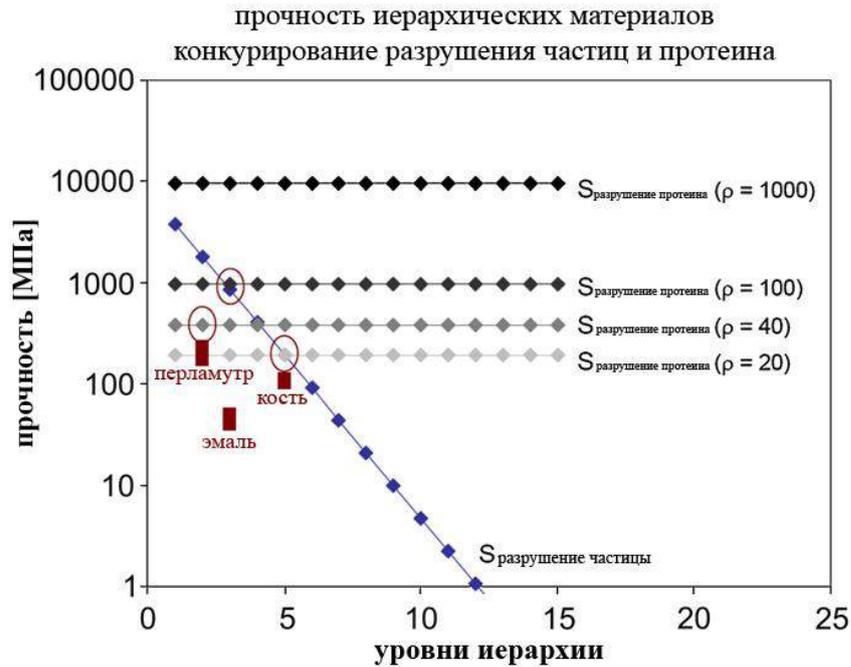


Рисунок 31 – Прочность иерархических материалов из уравнения (3),  $S_0=8$  ГПа;  $\varphi_p=\varphi=0.95$ ;  $S_p=20$  МПа. Экспериментальные данные отмечены квадратами и взяты из [3,76,100,101] для перламутра, эмали и кости, соответственно. Величина прочности, предсказанная теорией, для этих трех материалов обведена кружочком [5].

разрушения твердой частицы на высшем иерархическом уровне.

Представленная модель расчетов само-подобного материала не соответствует экспериментальным значениям для перламутра, эмали и кости. Отношение для перламутра предполагалось равным 40, также выбранный объем минеральных частиц на иерархии не совпадает с точными объемами минералов для этих материалов, но расчеты подтверждают тенденцию, а именно то, что упругие модули уменьшаются с каждым дополнительным уровнем иерархии. На рисунке 32 показано влияние иерархии на упругие модули, допуская, что каждый дополнительный уровень иерархии добавляет тоже количество протеина, следовательно, увеличивая общее количество протеина. Это допущение, кажется

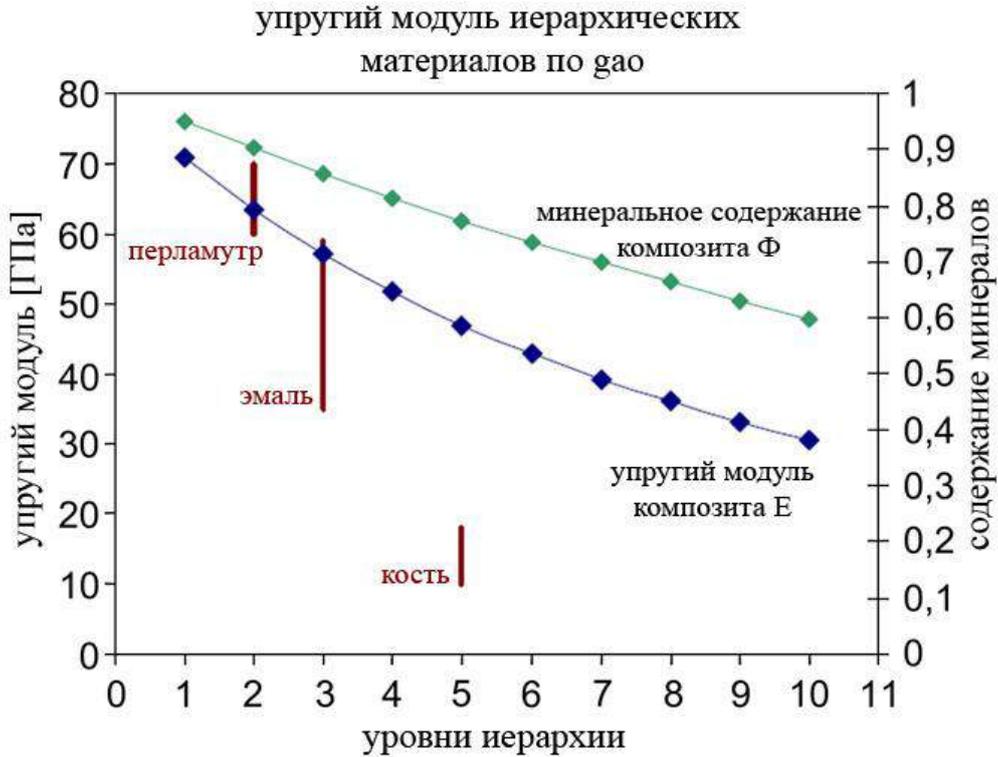


Рисунок 32 – Упругий модуль само-подобного иерархического материала с постоянным коэффициентом пропорциональности [5].

вполне разумным, так как структурные элементы в большинстве своем окружены протеином на различных масштабных уровнях (например, внутри эмали, НАР нано волокна, также, как и микроволокна, эмалевые стержни, окружены протеином). Расчеты показывают, что большинство значений уменьшаются в содержании минералов с увеличением уровней иерархии.

### 2.1.4 Развитие трещин в дентине

В литературе приведено достаточное количество работ по исследованию механизмов развития трещин в дентине, как при статических, так и при циклических нагрузках. Принципиальной разницы между этими типами испытаний получено не было. Было изучено развитие усталостных трещин в дентине для пяти различных ориентировок дентинных каналов относительно поверхности образца (рисунок 33а). Однозначную ориентировку дентинных каналов в образце определить трудно, так как каналы не всегда расположены прямолинейно и единообразно. Поэтому испытания носили качественный характер. Полученные результаты показывают, что трещиностойкость зависит от ориентировки дентинных каналов в образце (рисунок 33б). Она минимальна, когда трещина растет перпендикулярно дентинным каналам и максимальна, когда она распространяется вдоль каналов [32,102,103]. Это различие было незначительным и поэтому, дентин нельзя рассматривать, как однонаправленный

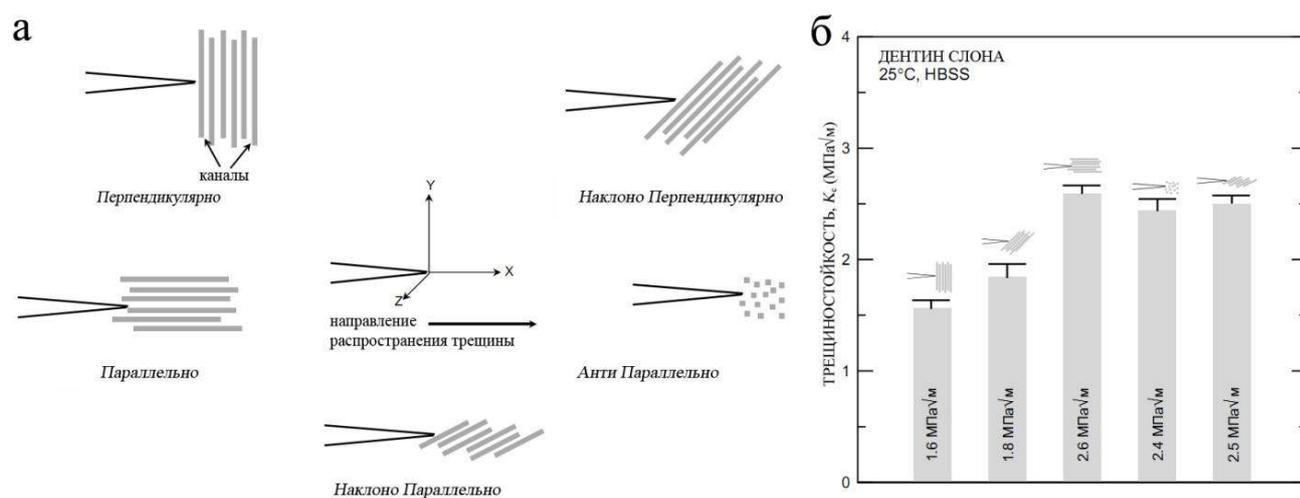


Рисунок 33 – Трещиностойкость дентина: а – схематическое изображение пяти ориентировок каналов в образце, трещина распространяется по направлению оси X и лежит в плоскости XZ; б – соответствующие этим ориентировкам величины трещиностойкости [32].

волокнистый композит, так для этого типа материалов характерна большая зависимость механических свойств от ориентировки армирующих волокон [104]. Появление трещины сразу же приводило к распаду образца на части, поэтому тип разрушения дентина был определен как хрупкий. Для получения стабильных трещин было проведено испытание в режиме четырех точечного изгиба с двумя надрезами. Разрушение происходило в плоскости одного из надрезов, тогда как в плоскости второго надреза состояние, предшествующее разрушению, оставалось “замороженным”. Наблюдения показали, что при всех ориентировках дентинных каналов трещины зарождаются в плоскости надреза и, как в предыдущем случае величина трещиностойкости максимальна, когда трещина распространяется параллельно дентинным каналам и минимальна, когда перпендикулярно. Когда трещины отклонялись от плоскости максимальных растягивающих напряжений, напряжения в вершине трещины уменьшались, таким образом, обеспечивая упрочнение. Отклонение трещины может быть вызвано особенностями микроструктуры, например трещина, может изменять свою траекторию при взаимодействии с твердыми частицами [105]. При параллельной ориентировке дентинных каналов отклонений трещины от прямолинейного распространения практически не происходило, поэтому вклад упрочнения при такой ориентировке незначительный, что также иногда наблюдалось и при перпендикулярной ориентировке. Механизм указанный выше предполагает, что отклонения трещины достаточно малы  $\sim 20$  мкм. Расчеты показали, что локальные напряжения при таких отклонениях уменьшаются до 50%. Наибольший вклад изменения траектории трещины в уменьшение напряжения оказывают при перпендикулярной ориентировке, однако это не подтвердилось при макроскопическом измерении прочности. В случае, когда основная трещина соединяется с маленькими трещинами в вершине, формируя области не разрушенных участков, происходило образование мостов (рисунок 34) [30,106]. Образование мостов между краями трещины в частности свойственно таким

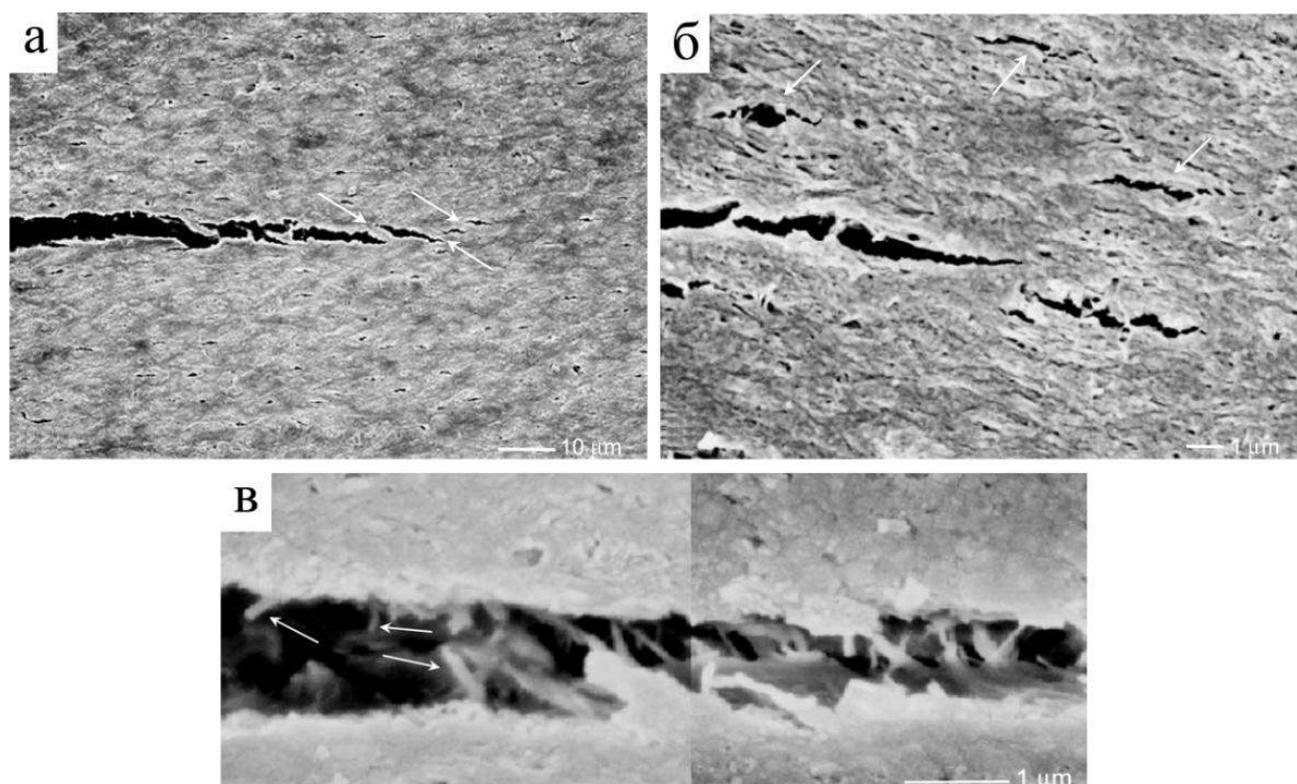


Рисунок 34 – СЭМ изображение вершины трещины в дентине: а – перед вершиной магистральной трещины располагаются микротрещины; б – микротрещины во фронте основной трещины; в – края трещины между которыми, стрелочками указаны разрушенные и неразрушенные мостики из коллагеновых волокон [32].

материалам, как волокнистые композиты [107]. Наблюдения роста трещин показали возможность образования мостов, как коллагеновыми волокнами (рисунок 35а), так и свободной органикой (рисунок 35б). Этот механизм наблюдается, только при параллельной ориентации дентинных каналов. Образование микротрещин в зоне повреждения перед вершиной трещины, часто приводит к снижению прочности материала в этой области и экранированию вершины трещины и, следовательно, к упрочнению материала [108]. При этом при растягивающих нагрузках, трещина распространяется через дентинные каналы

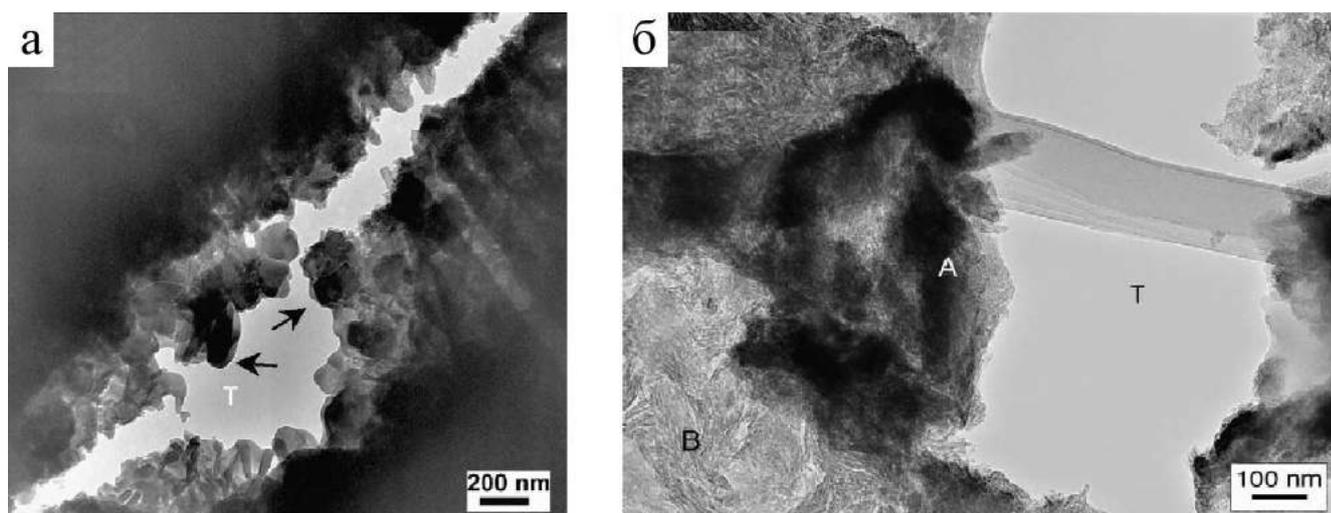


Рисунок 35 – ПЭМ изображение краев трещины в дентине: а – края трещины неровные и видны разорванные коллагеновые волокна, стрелочками показаны кристаллы; б – мостик между краями трещины при большем увеличении [108].

(рисунок 36). При росте магистральной трещины, перед ее вершиной происходит растрескивание околотрубчатого дентина. Предполагается, что микроструктура дентина может рассматриваться, как усиленный волокнами композит, с хрупкой матрицей из межтрубчатого дентина, армированный дентинными трубками. Однако такое представление, предполагает, что прочность такого материала максимальна для трещин, распространяющихся перпендикулярно каналам, тогда как эксперимент показывает прямо противоположный результат. Исходя из этого, можно сделать заключение, что прочность дентина зависит не только от дентинных каналов, но и от ориентировки эластичных коллагеновых волокон и формирования неразрушенных участков (мостов) между краями трещины. Действительно, коллагеновые волокна образуют сетку перпендикулярную оси канала и в этом случае, объясняется, образование мостов, что приводит к высокой прочности при параллельной ориентации дентинных каналов. Это также, частично объясняет анизотропию в величине трещиностойкости дентина.

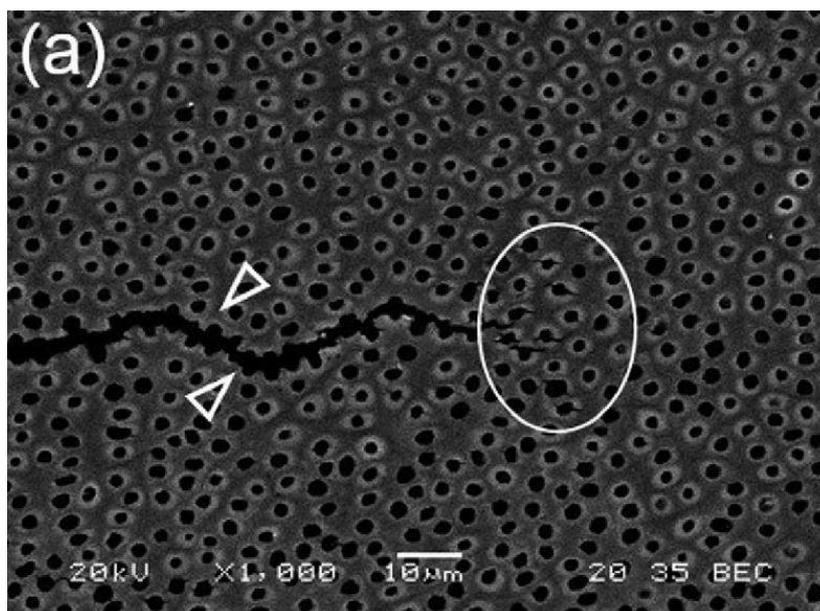


Рисунок 36 – Рост трещины в дентине через каналы, растрескивание околотрубочкового дентина отмечено белым овалом [30].

Механизм затупления вершины усталостной трещины приведен на рисунке 37. Рост трещины происходит, как в пластичном металле, вершина затупляется в течение цикла нагружения за счет пластических деформаций, которые локализованы в окрестности вершины трещины. На полцикле разгрузки, окружающий вершину трещины упругий материал сжимается, в результате, вершина трещины сжимается с образованием новой области для развития трещины. Показано, что степень затупления вершины трещины зависит от времени, с увеличением количества циклов, увеличивается степень и затупления. Причем это более применимо для малоциклового усталости, чем для большециклового, что подтверждается экспериментально [109,110]. Особо следует отметить, что в цитированных работах развитие трещин в условиях одноосного растяжения не обсуждалось.

Предложенная модель развития трещин в дентине подобна механизму развития трещины в пластичном металле, хотя описанные в литературе

механические свойства дентина существенно образом отличаются от свойств металла. Поэтому такая аналогия представляется неочевидной и требует более подробного обоснования. Например, прямого наблюдения пластической зоны перед вершиной магистральной трещины.

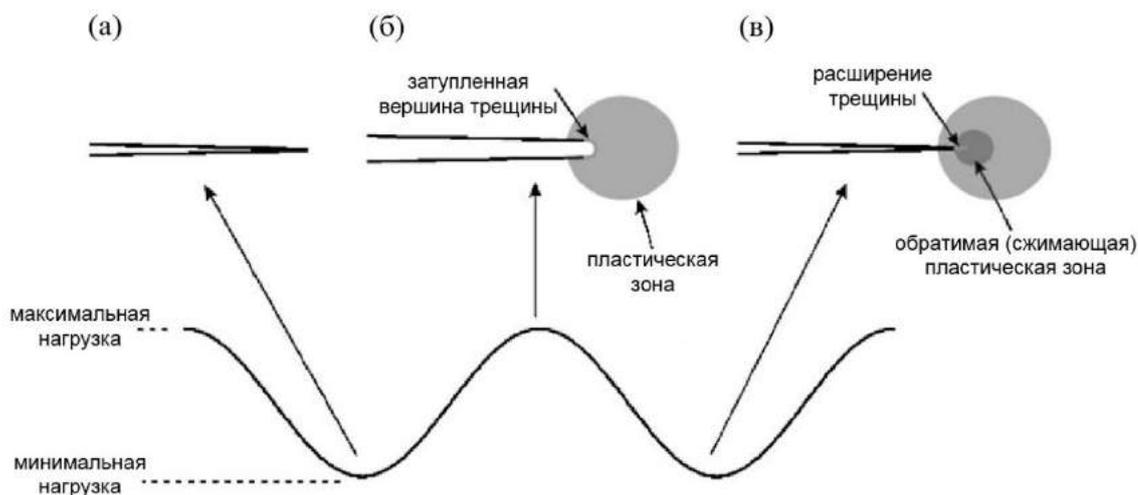


Рисунок 37 – Схематическое изображение предложенного механизма затупления вершины усталостной трещины: а – трещина зарождается на начале цикла нагружения; б – затупление вершины трещины на пике нагрузки; в – изменение формы вершины после разгрузки [109].

## 2.2 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕНТИНА

### 2.2.1 Механические свойства при сжатии

Дентин человека при сжатии ведет себя, как упруго–пластичное твердое тело. Образцы дентина (группа №1) при нагружении до 440МПа и последующем разгрузении, демонстрировали способность, как к большой упругой, так и к значительной пластической деформации (рисунок 38). Повторные нагружения, до 100 циклов, качественно не изменяли деформационное поведение дентина. Образец дентина не разрушался и деформировался упруго, хотя величина пластической деформации уменьшалась с каждым последующим циклом (рисунок 39). Аттестация поверхностей образца после 100 циклов деформирования, показала, что трещины в образце не появлялись (рисунок 40). Следовательно, дентин способен к многократному нагружению при относительно больших нагрузках.

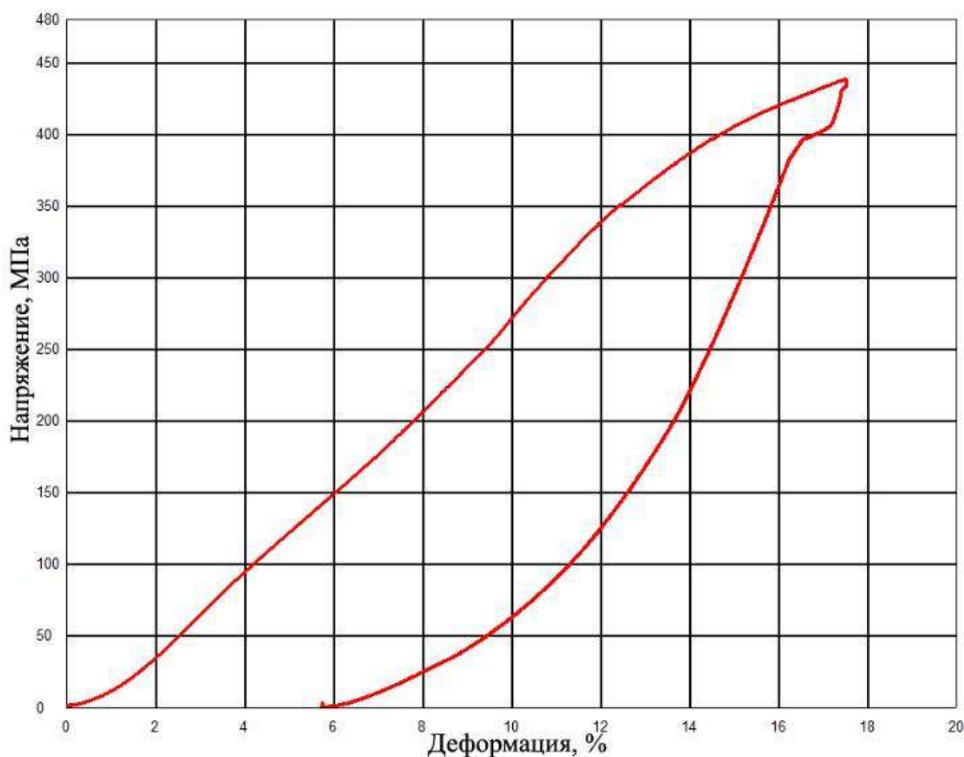


Рисунок 38 – Деформационная кривая дентина при сжатии «нагрузка -разгрузка».

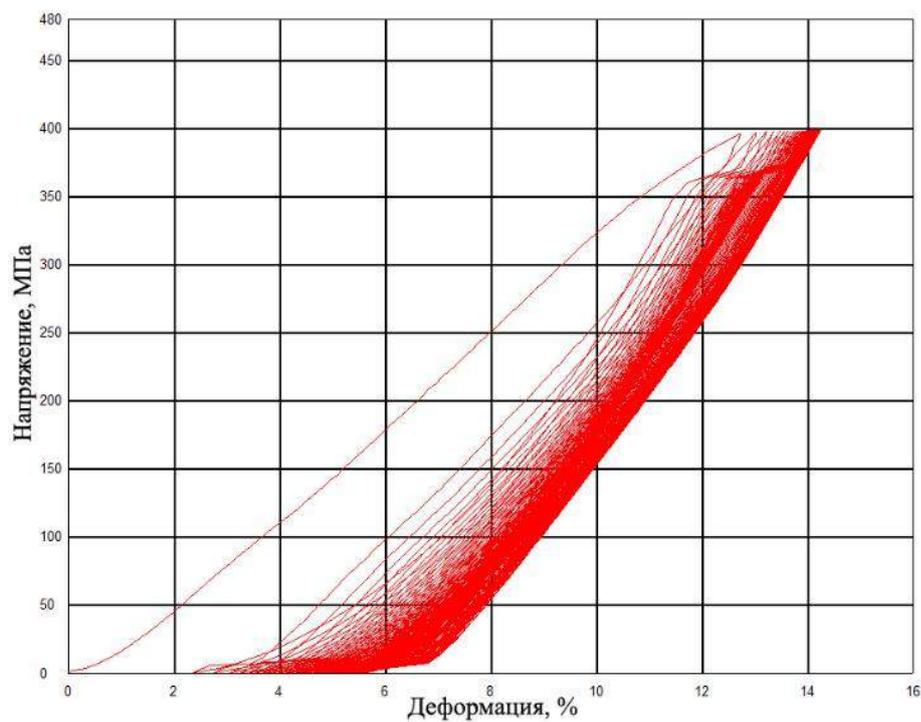


Рисунок 39 – Деформационная кривая образца дентина при циклическом нагружении, 100 циклов «нагрузка - разгрузка».

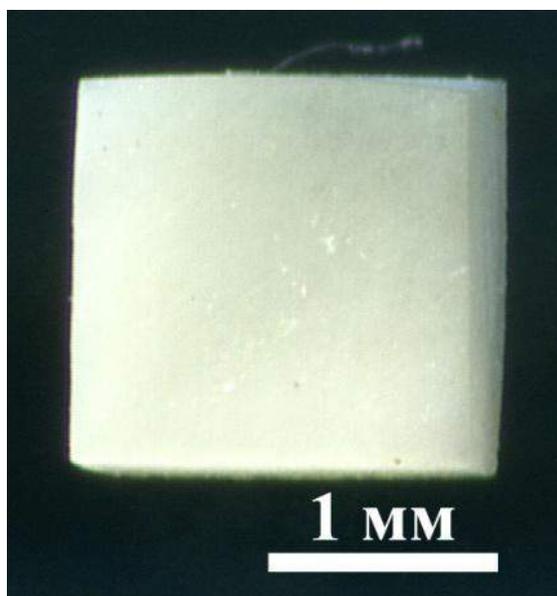


Рисунок 40 – Поверхность образца дентина после 100 циклов нагружения.

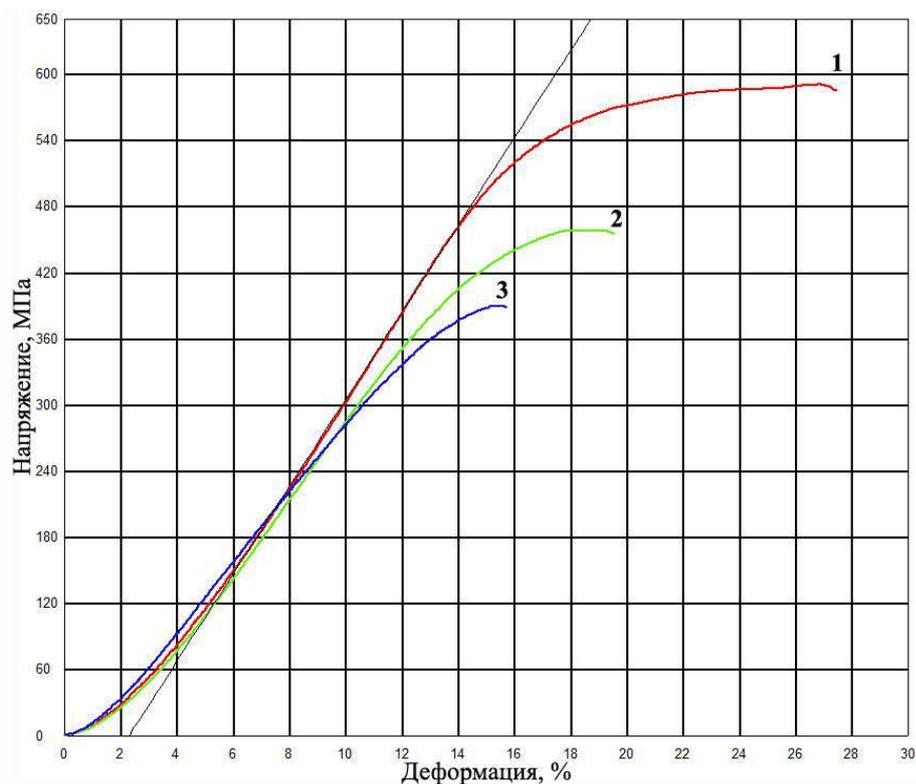


Рисунок 41 – Деформационные кривые сжатия образца дентина: 1 – первое сжатие; 2 – второе сжатие; 3 – третье сжатие.

При нагружении образца дентина при больших нагрузках, на деформационной кривой появлялся перелом (рисунок 41). Металлографическое изучение образцов до и после сжатия, показало, что после испытаний на поверхностях образцов наблюдались трещины (рисунок 42 а и б). Следовательно, зарождение и рост трещин можно рассматривать, как основную причину появления перелома на деформационной кривой. Несмотря на возникновение трещин в образце, после испытания, его распада на части не происходило. Форма кривых всех образцов из группы 1 была подобной. Поскольку образцы вырезались из всех частей зуба, то, следовательно, механических свойств дентина не зависели от ориентировки дентинных каналов и места в зубе. Различия между

механическими свойствами коронкового и корневого дентина обнаружено не было. Поэтому механическое поведение дентина при одноосном сжатии может быть охарактеризовано одной деформационной кривой (рисунок 41, кривая 1).

На деформационной кривой можно было выделить три характерных участка. На первом участке (от 0 до  $\varepsilon=3-5\%$  при  $\sigma=50-100\text{МПа}$ ) зависимость деформации от приложенного напряжения нелинейная. Нелинейный ход кривой на начальном этапе нагружения, возможно связан с неполным касанием сжимающих пластин разрывной машины с образцом при начале испытания из-за

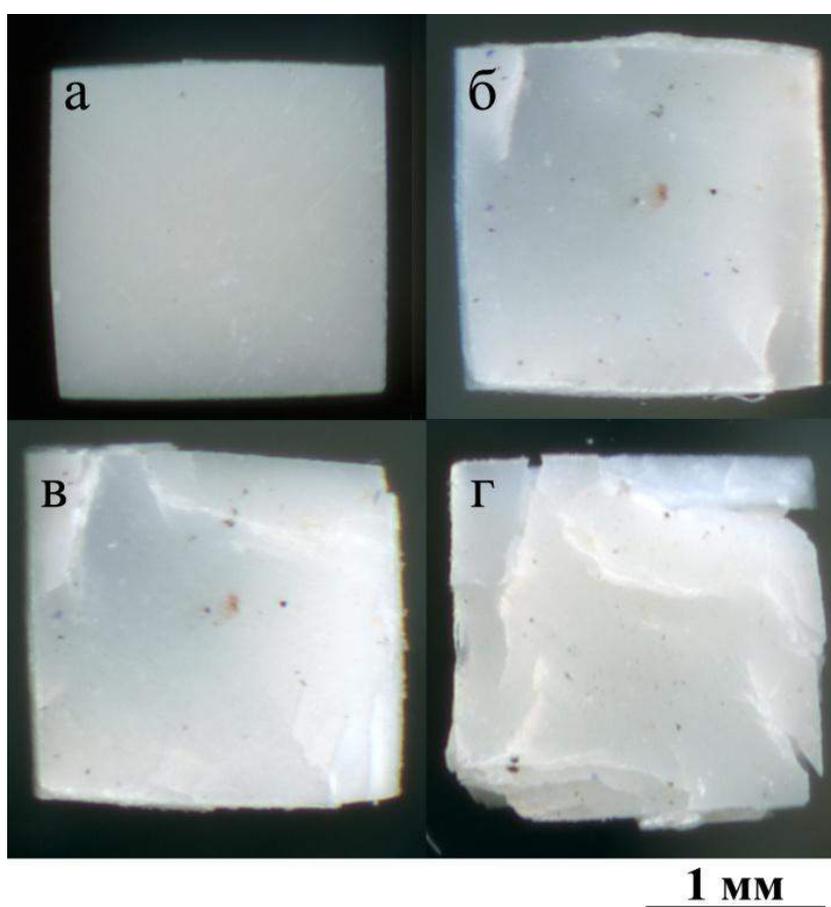


Рисунок 42 – Рабочая поверхность образца коронкового дентина: а – в исходном состоянии; б – после первого сжатия; в – после второго сжатия; г – после третьего сжатия.

не параллельности его рабочих поверхностей, что часто наблюдается при испытаниях малогабаритных образцов, когда истинные напряжения не соответствуют условным. Далее наблюдается участок, который можно аппроксимировать прямой линией. Протяженность второго участка, от 3-5% до 10-13% при 50-100МПа и 350-400МПа. Для этого участка, по наклону кривой, был рассчитан модуль Юнга ( $E=4,02\pm 0,24$ ГПа) и предел пропорциональности ( $\sigma_{\text{пц}}=386\pm 21$ МПа при  $\varepsilon_{\text{пц}}=11,6\pm 1,0\%$ ). Далее зависимость деформации от приложенного напряжения перестает быть линейным. Протяженность третьего участка, от 10-13% до 25-30% при 350-400МПа и 550-600МПа, соответственно. Полная деформация образцов дентина была  $\varepsilon=27,5\pm 2,2\%$ , предел прочности или максимальное напряжение при испытании  $\sigma_{\text{в}}=582\pm 27$ МПа и деформация на третьем участке (от  $\sigma_{\text{пц}}$  до  $\sigma_{\text{в}}$ ) составила  $\varepsilon_{\text{нелин}}=15,9\pm 2,5\%$ . Измерение линейных размеров образцов до и после испытания, показало, что величина необратимой деформации дентина при сжатии составляет  $\varepsilon_{\text{пласт}}=13,2\pm 1,9\%$  и, следовательно, на обратимую деформацию приходится  $\varepsilon_{\text{упр}}=14,2\pm 1,0\%$ . Измерение линейных размеров образцов, после 24 часов, показало, что величина необратимой деформации не изменяется со временем. Следовательно, релаксация запасенной упругой деформации происходит, сразу после снятия нагрузки. Поэтому, можно заключить, что деформация на первом и втором участке кривой, является упругой (протяженность,  $11,6\pm 1,0\%$ ), тогда как на третьем, как упругой, так и необратимой (протяженность,  $15,9\pm 2,5\%$ ) [111,112]. Исходя из величины упругой деформации, для образцов дентина из основной группы, по деформационным кривым был рассчитан предел упругости  $\sigma_{\text{упр}}=442\pm 33$ МПа.

Поскольку после первого испытания образцы не разрушались, то они были сжаты еще раз. Результаты повторного испытания того же образца показаны на рисунке 41 (кривая 2). Испытание также, как и при первом сжатии останавливали, после появления на деформационной кривой перегиба. Распада на части образцов дентина после второго испытания также не происходило, тогда как количество и длина трещин на их поверхностях увеличивалось (рисунок 42в). Форма типичной

Таблица 13 – Механические характеристики образцов дентина из основной группы для трех сжатий.

	Е, ГПа	$\sigma_{\text{пц}}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\varepsilon_{\text{упр}}$ , %	$\varepsilon_{\text{пласт}}$ , %	$\delta$ , %
Первое сжатие	4,02±0,24	386±21	582±27	14,2±1,0	13,2±1,9	27,5±2,2
Второе сжатие	3,21±0,22	298±21	438±22	14,7±1,0	4,3±0,7	19,0±0,8
Третье сжатие	3,04±0,27	249±18	365±27	13,9±1,2	2,4±0,9	16,3±0,6

кривой для второго сжатия была подобна кривой для первого сжатия (рисунок 41, кривая 2). Ход кривой на первом и втором участке, совпадал с кривой при первом сжатии, тогда как на третьем участке, он был другим. Максимальное напряжение (438±22МПа) и полная деформация (19,0±0,8%) для второго сжатия были ниже, чем для первого. Третье сжатие продолжило тенденцию, описанную выше, для второго сжатия (рисунок 41, кривая 3). После третьего испытания, также не происходило распада образцов дентина на части, а количество и длина трещин на поверхности образца, возросли (рисунок 42г). Механические параметры для образцов дентина из группы 1 для трех сжатий приведены в Таблице 13. Видно, что модуль Юнга, предел пропорциональности и предел прочности уменьшаются после каждого испытания, тогда как величина упругой деформации остается постоянной, а пластическая деформация падает после первого сжатия. Как следствие полная деформация образцов дентина, также уменьшается после первого сжатия и продолжает уменьшаться после следующих нагружений, но не так интенсивно. Следовательно, дентин человека способен функционировать без разрушения и с сохранением упругих свойств при наличии в нем трещин [113].

Если испытания образца дентина не останавливать при появлении перегиба (возникновения трещины) на деформационной кривой, то она после достижения максимального значения напряжения, имеет ломаный профиль и идет вниз

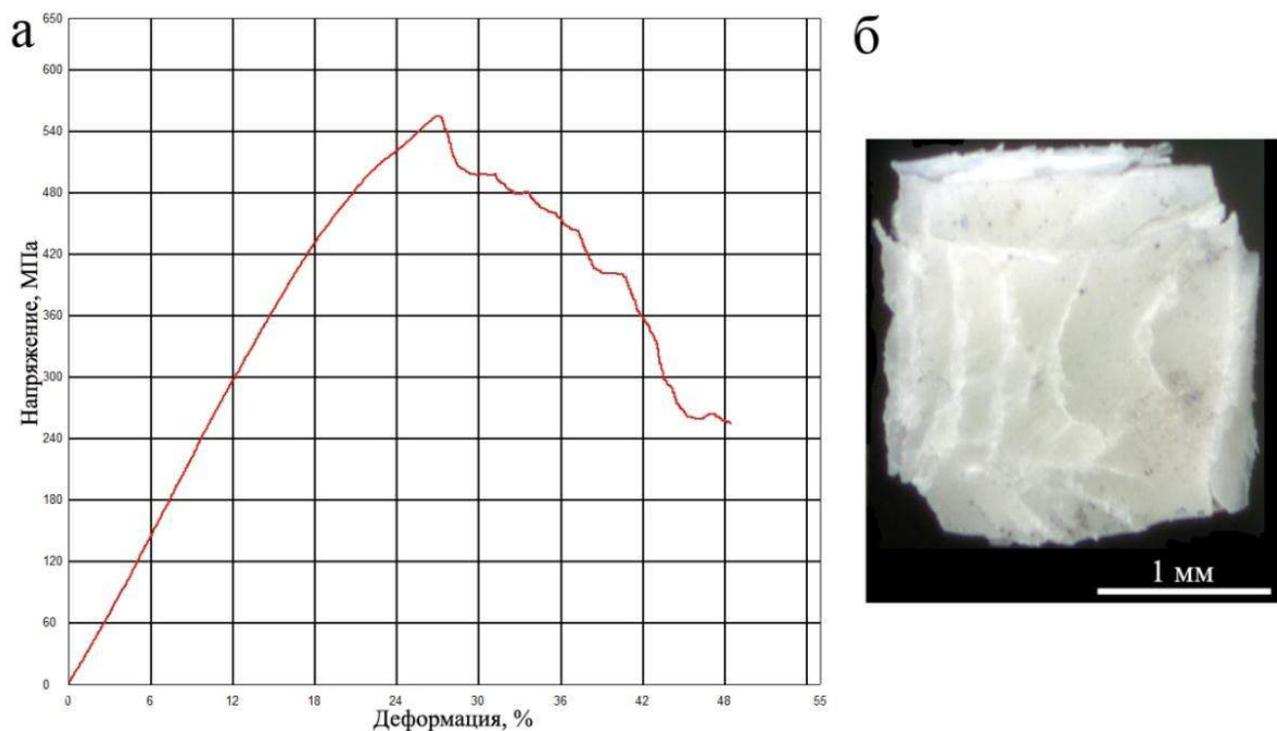


Рисунок 43 – Образец дентина подверженный большой деформации: а – деформационная кривая; б – образец дентина после испытания.

(рисунок 43а). Образцы начинали распадаться на части, только тогда, когда деформация достигала ~50% (рисунок 43б). Несмотря на это, в образце продолжали существовать большое количество стабильных трещин.

### 2.2.1.1 Размерный эффект

Известно, что свойства образцов могут меняться в зависимости от их линейных размеров, что, например, является принципиальным при испытании горных пород, где размеры образцов могут варьироваться в широких пределах [114]. Для понимания, зависят ли свойства образцов дентина при сжатии от их линейных размеров, были изготовлены образцы с одинаковым  $d/h$  отношением, но разными размерами, группы №.13-17. Механические свойства образцов дентина с постоянным соотношением  $d/h=3,5$  и размерами граней от 4мм до 1мм

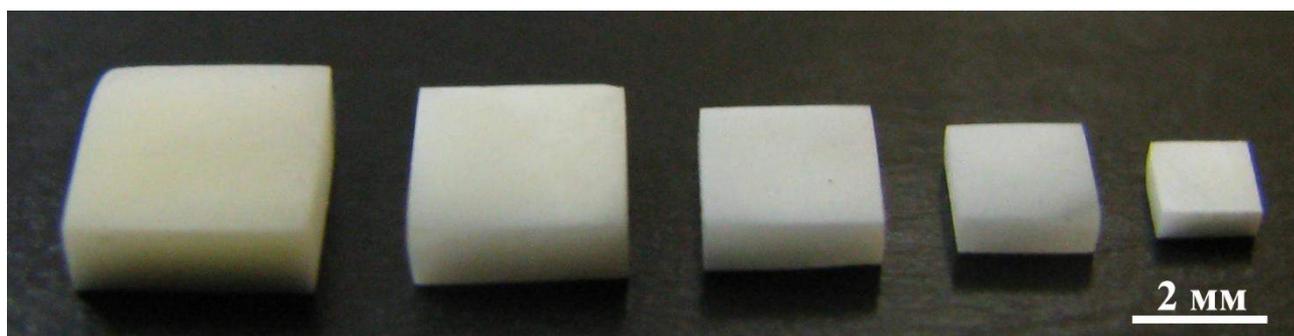


Рисунок 44 – Образцы дентина с  $d/h=4$  различного размера, группы №.13-17.

(рисунок 44), приведены в Таблице 14. Анализ результатов позволяет сделать вывод, что деформационное поведение дентина не зависит от размеров образца с постоянным  $d/h$  отношением в данном размерном диапазоне. Наблюдается небольшое увеличение значения модуля Юнга с уменьшением размера образца, тогда как остальные механические характеристики остаются постоянными. Изменение модуля Юнга, возможно связано с наличием в образцах зерен с различной минерализацией (неоднородностей в образце), доля которых возрастает с увеличением размера образца. Что приводит к снижению его жесткости.

Таблица 14 – Механические свойства образцов дентина различного размера с  $d/h=4$ .

размер, мм	Е, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
3,5x3,5x1,24	4,64±0,23	288,0±23,4	429,2±11,0	13,5±2,5	13,7±3,0	27,2±3,2
3,0x3,0x1,06	5,01±0,33	315,3±17,3	545,6±17,8	15,0±0,8	14,3±1,2	28,7±1,3
2,5x2,5x0,88	4,31±0,26	392,0±11,3	531,1±17,9	13,3±0,5	13,0±2,4	26,3±1,8
2,0x2,0x0,71	3,85±0,33	372,3±33,5	548,4±29,6	14,1±1,6	15,2±0,6	29,3±1,3
1,5x1,5x0,53	3,64±0,24	296,3±4,1	560,5±40,3	15,4±0,7	15,8±2,5	30,2±2,2

### 2.2.1.2 Эффект формы

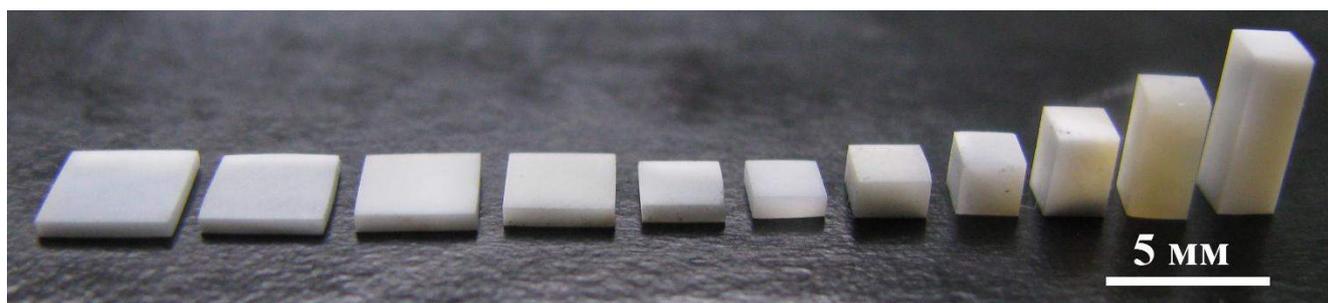


Рисунок 45 – Образцы дентина для сжатия с различным  $d/h$  отношением, группы №2-12.

Известно, что механические свойства образцов также зависят от их формы [114]. Поэтому для изучения этой зависимости были изготовлены образцы для испытания на сжатие с разным  $d/h$  отношением (рисунок 45). Показано, что в дентине наблюдается эффект формы при сжатии. Образцы с  $d/h$  отношением меньше единицы при испытании разрушались, тогда, как остальные группы образцы сохраняли свою форму, несмотря на большое количество трещин. Ход деформационных кривых зависел от отношения образца. На рисунке 46 представлены деформационные кривые для образцов с  $d/h=0,5, 4$  и  $10$ , которые отражают общую тенденцию зависимости деформационного поведения образцов от их формы. Образцы с большим отношением или плоские образцы были способны к значительной деформации при высокой прочности. При этом деформационное поведение высоких образцов было близко к хрупким материалам. На всех деформационных кривых можно выделить три характерных участка. Первый участок был нелинейный и начинался из начала координат. Далее следовал линейный участок, после чего ход деформационной кривой был опять нелинейным (рисунок 46). Длина участков определялась  $d/h$  отношением, и возрастала с увеличением отношения образцов.

Нелинейный характер деформационного поведения на начальном этапе испытания объясняется несовершенством формы образца – плоско-

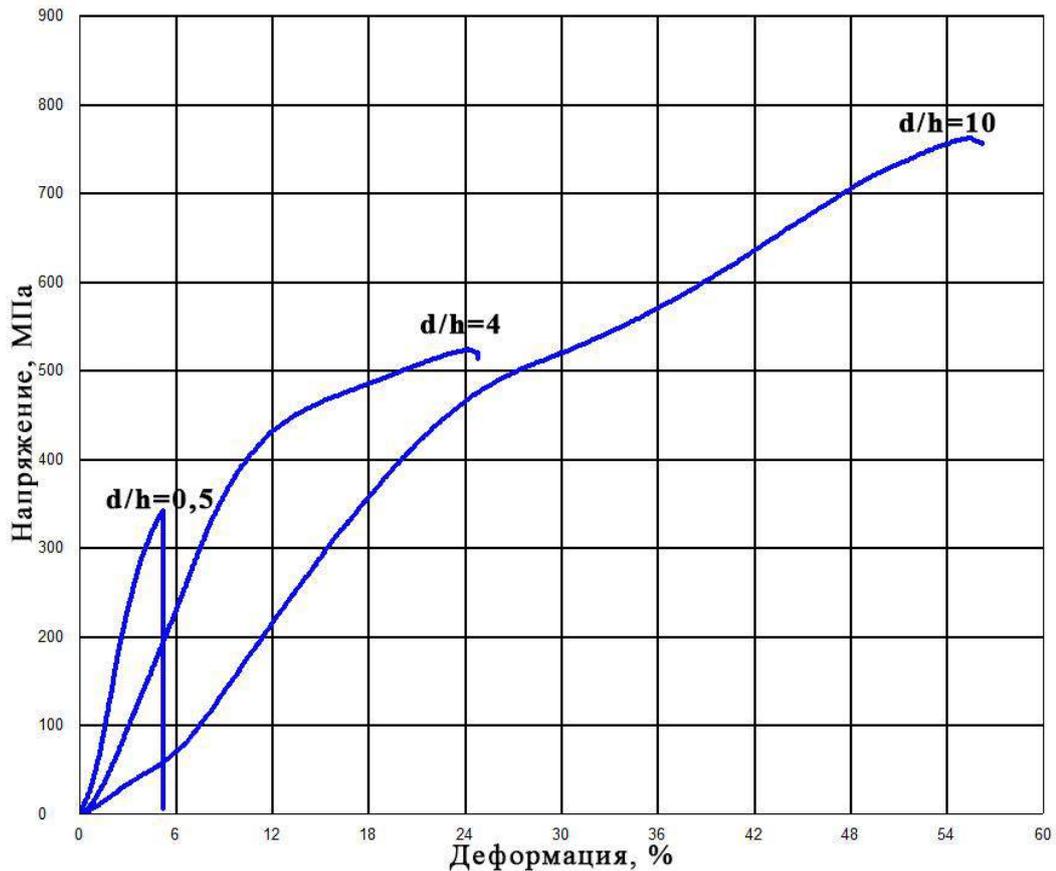


Рисунок 46 – Деформационные кривые образцов дентина с различным  $d/h$  отношением при сжатии.

параллельностью поверхностей сжатия. Поэтому с уменьшением толщины образца длина участка возрастала. Следовательно, первый участок связан с методикой эксперимента, и модуль Юнга рассчитывался по наклону второго – линейного участка деформационной кривой. Механические характеристики образцов приведены в Таблице 15. Упругая и пластическая деформация, как и предел прочности, возрастают с ростом  $d/h$  отношения (рисунки 47 и 48), тогда как модуль Юнга снижается (рисунок 49). Величина упругой и пластической деформации возрастает от ~3% до ~45% и от ~2% до ~20%, соответственно. Предел прочности образцов дентина изменяется от ~330МПа до ~850МПа, тогда как модуль Юнга снижался от ~10ГПа до 2ГПа. Зависимость «предел прочности –

Таблица 15 – Механические свойства образцов дентина с различным d/h отношением при сжатии.

d/h	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{упр}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
11	2,15±0,01	373,6±25,0	646,2±43,7	840,2±56,7	44,0±1,8	19,3±2,9	63,3±2,4
10	2,53±0,04	370,4±25,7	569,9±40,6	758,5±45,4	35,7±2,3	20,4±3,4	56,1±2,2
8,5	2,84±0,09	332,9±13,7	496,2±23,2	661,8±26,8	27,6±2,9	19,7±2,1	47,2±2,2
7	3,36±0,10	334,2±28,4	481,6±36,2	650,4±49,5	24,1±2,0	15,2±5,1	39,3±3,1
5,5	3,64±0,09	392,5±11,7	469,9±34,5	575,1±58,1	16,3±2,5	14,3±3,2	30,6±3,3
4	4,42±0,23	341,0±29,5	432,1±13,9	527,4±28,9	13,5±1,7	13,5±2,4	27,0±3,4
2,5	6,23±0,31	282,9±24,3	380,0±23,4	442,7±22,5	8,4±1,6	12,5±2,7	20,9±2,8
1,5	8,04±0,58	256,0±33,1	340,9±27,6	384,9±29,3	5,4±0,7	1,7±0,6	7,1±2,0
1	8,41±0,74	241,3±35,7	285,9±15,6	344,9±21,3	4,6±0,5	1,2±0,7	5,8±1,2
0,7	9,00±0,58	215,2±11,2	304,3±31,0	360,6±25,6	4,2±0,5	1,8±0,6	6,0±0,5
0,5	9,95±1,29	209,5±12,0	271,0±25,8	332,9±25,4	3,3±0,4	1,8±0,5	5,1±0,7

d/h отношение» линейная (рисунок 47), а пластической, упругой деформации и модуля Юнга от d/h отношения, нелинейно (рисунки 48 и 49). При этом зависимость пластической деформации от d/h отношения более сложная, в районе d/h=2 наблюдается ступенька.

Металлографический анализ образцов после испытания показал, что на боковых поверхностях образцов с d/h отношением меньше 1 практически отсутствуют трещины (рисунок 50). Поверхность излома макроскопически гладкая, а ее морфология соответствует сколу [115]. При этом вершина трещины на изломе острая, что также соответствует хрупкому разрушению, несмотря на наличие небольшой пластической деформации (рисунок 50г). На поверхности сжатия образцов с d/h=4 наблюдается небольшое количество трещин, которые зарождаются на углах образцов и проникают на небольшое расстояние вглубь

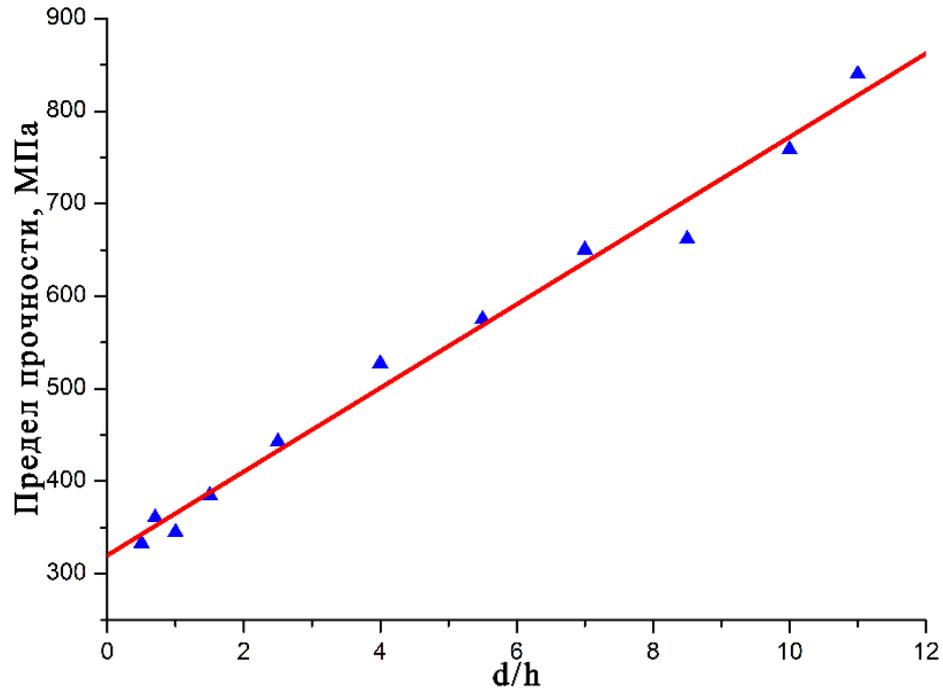


Рисунок 47 – Зависимость предела прочности дентина при сжатии от  $d/h$  отношения образцов.

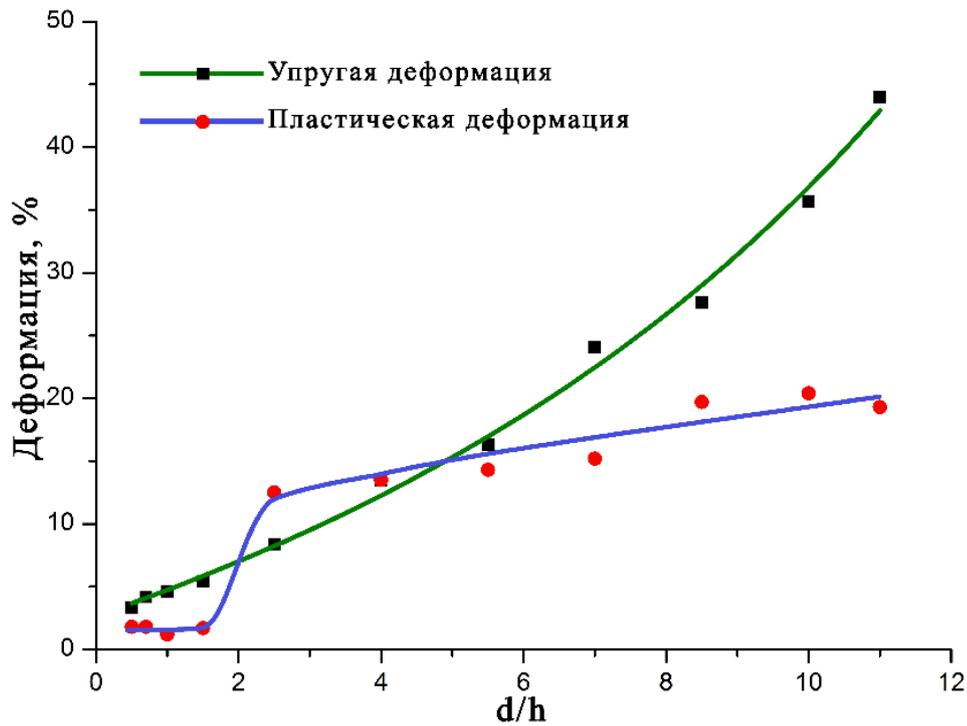


Рисунок 48 – Зависимость упругой и пластической деформации дентина при сжатии от  $d/h$  отношения образцов.

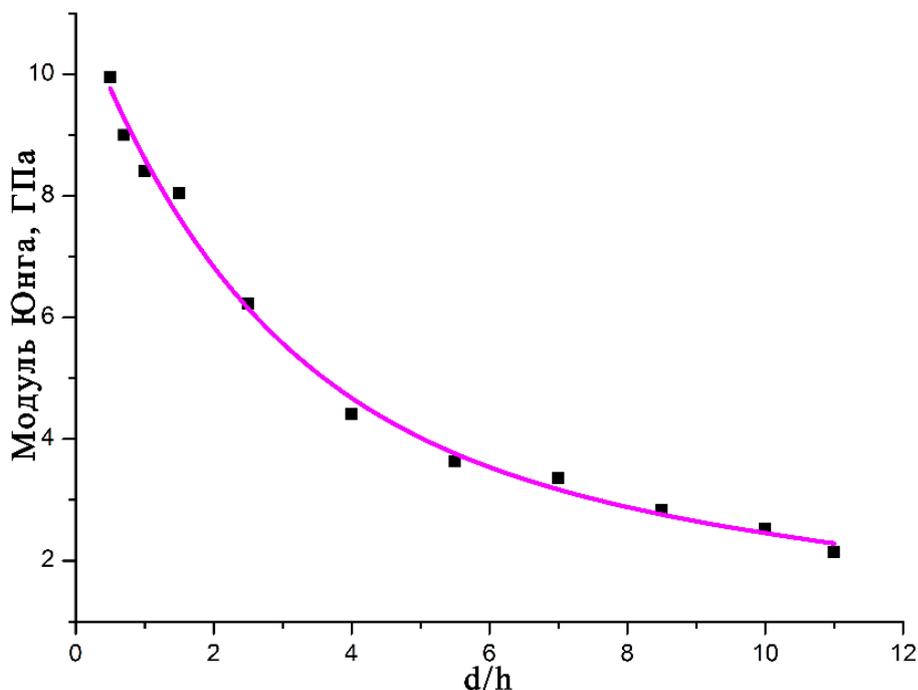


Рисунок 49 – Зависимость модуля Юнга дентина при сжатии от  $d/h$  отношения образцов.

образца, тогда как в центральной части образца трещины отсутствуют (рисунок 51). Трещины имеют сложный профиль, детально описанный в литературе [32,109,116]. Большое количество трещин покрывают всю поверхность образца с большим отношением ( $d/h=10$ ). Трещины, как и в предыдущем случае, имеют ломаный профиль и сложную траекторию (рисунок 52). Можно заключить, что количество трещин в образцах возрастает с ростом отношения. Несмотря на это трещины во всех группах образцов стабильны или другими словами, их рост не приводит к разрушению. Следовательно, в дентине есть два механизма релаксации напряжения при сжатии: рост трещины и деформация. Вклад или отношение между этими каналами зависит от  $d/h$  отношения, что связано распределением напряжений в образце. Уровень растягивающих напряжений максимален у высоких образцов и минимален у плоских образцов. Несмотря на это во всех случаях вкладом каждого канала нельзя пренебрегать. Например, у

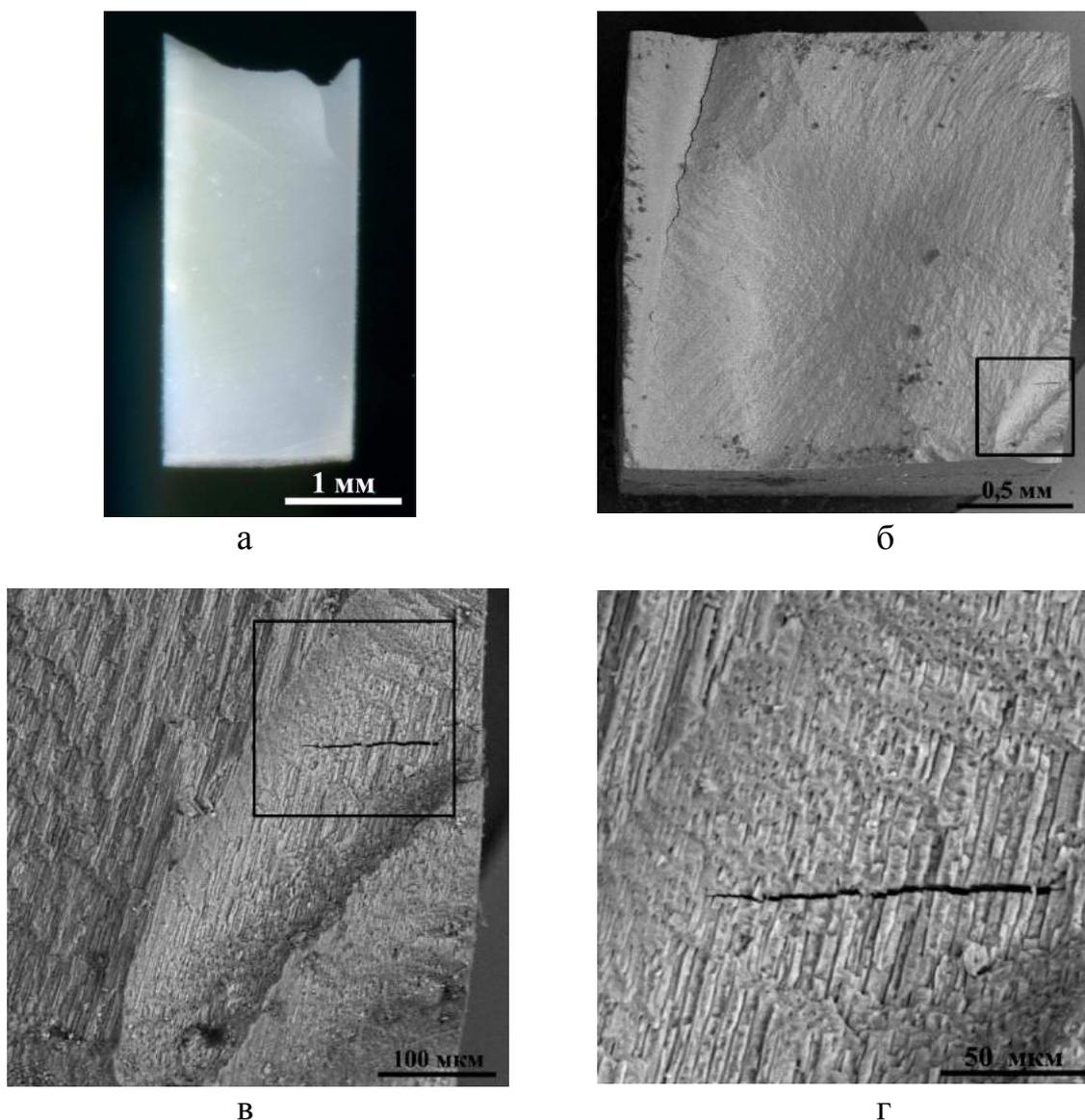


Рисунок 50 – Боковые поверхности образца дентина после испытания на сжатие с  $d/h=0,5$ , группа №2: а – общий вид; б – поверхность разрушения; в – изображение из черной рамки рисунка б; г – изображение из черной рамки рисунка в.

образцов с высоким отношением, значительная деформация сопровождается возникновением большого числа трещин. Поэтому можно заключить, что деформационное поведение дентина человека при сжатии во многом определяется формой образца. Другими словами, хрупкость дентина — это макроскопическое свойство, тогда как на микроуровне дентин пластичен [117].

Изучение поверхности излома образца с  $d/h=4$  после испытания, сломанного

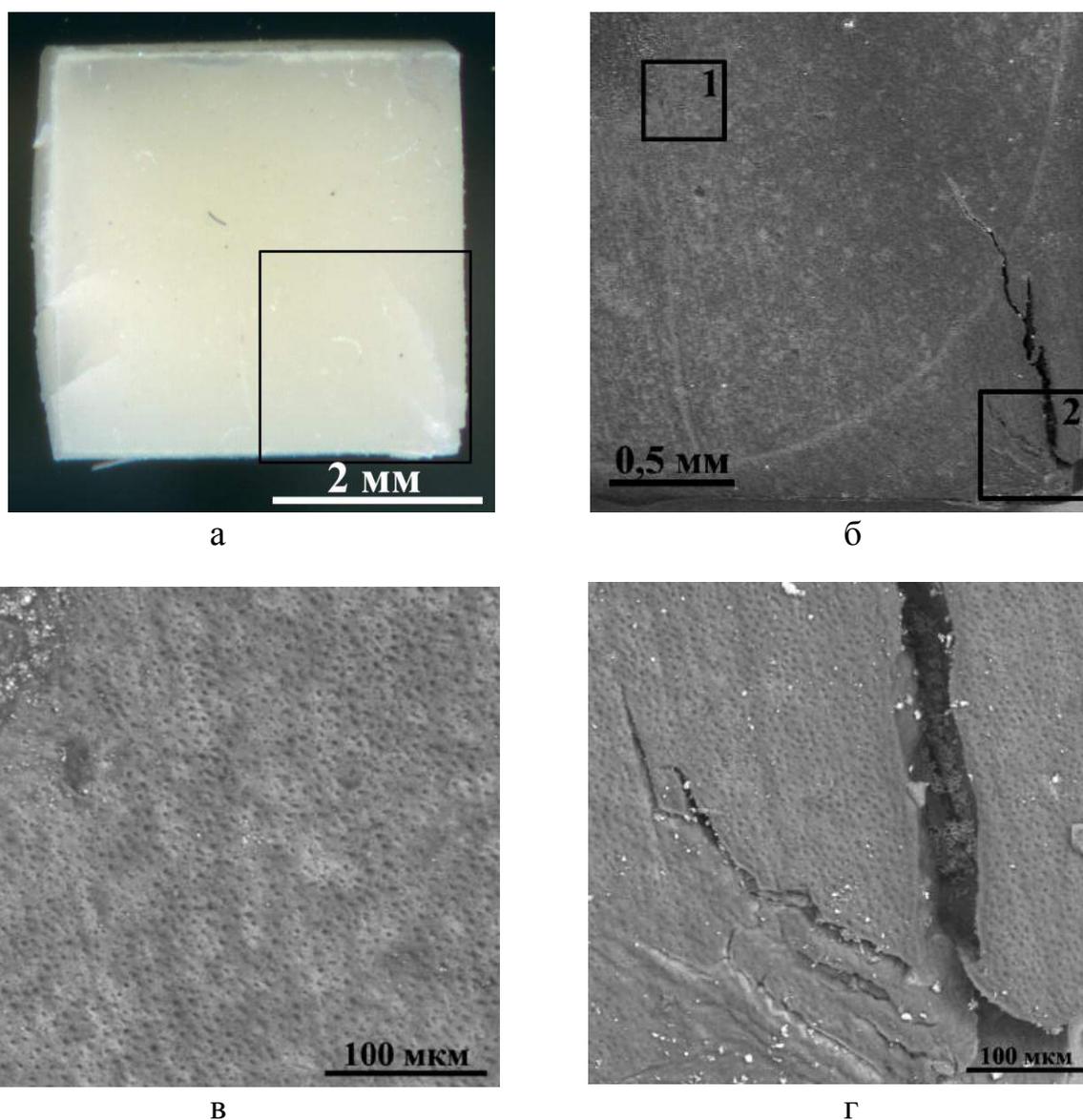


Рисунок 51 – Боковые поверхности образца дентина после испытания на сжатие с  $d/h=4,0$ , группа №7: а – общий вид; б – изображение из черной рамки рисунка а; в – изображение из черной рамки № 1 рисунка б; г – изображение из черной рамки № 2 рисунка б.

пополам, позволило изучить дефектную структуру дентина внутри образца при сжатии (рисунок 53). На изображениях четко видно, что межтрубочковое пространство сжимается (рисунок 53а). Также наблюдается интенсивное растрескивание, которое происходит в межтрубочковом пространстве (рисунок

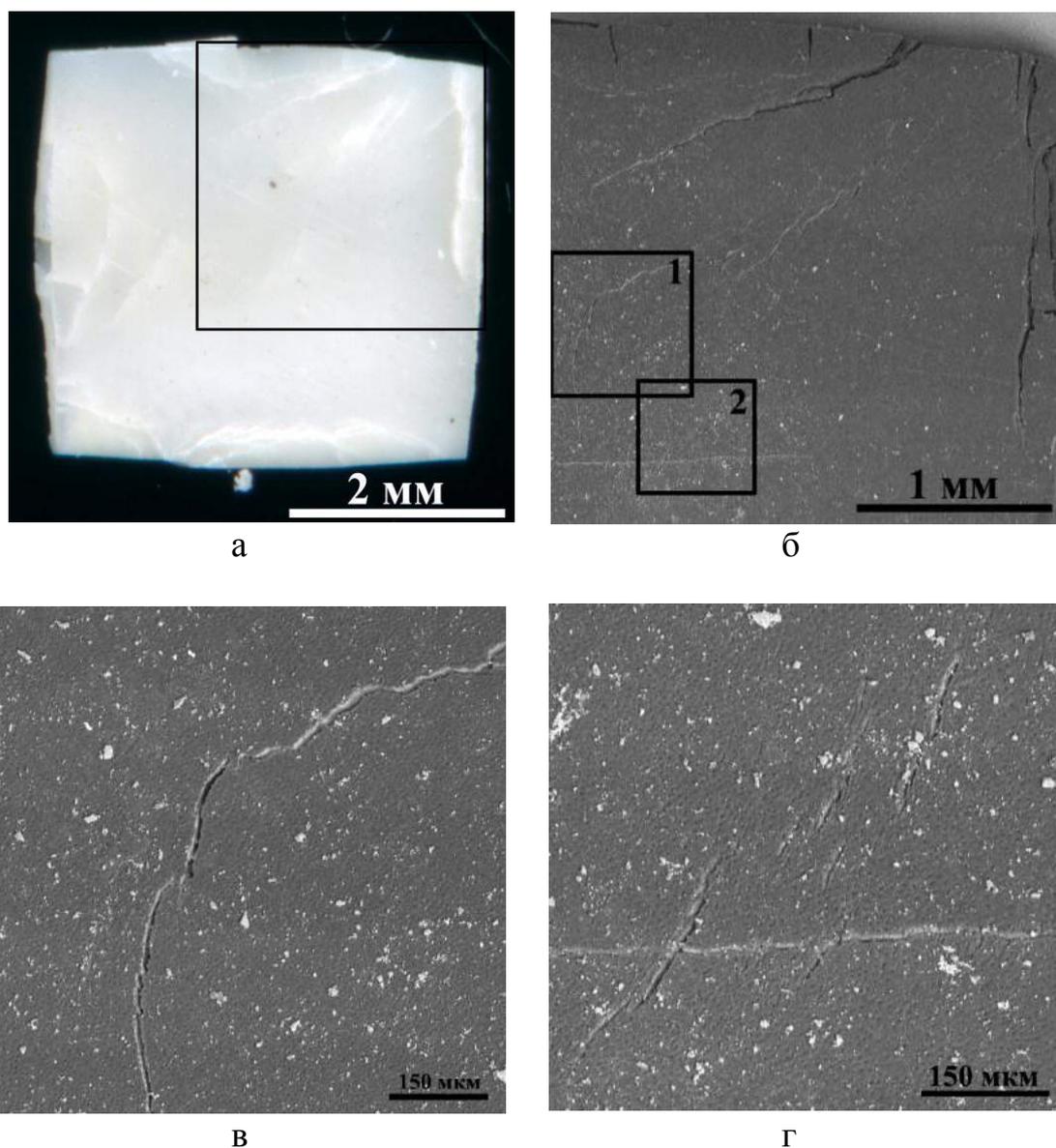


Рисунок 52 – Боковые поверхности образца дентина после испытания на сжатие с  $d/h=10$ , группа №11: а – общий вид; б – изображение из черной рамки рисунка а; в – изображение из черной рамки № 1 рисунка б; г – изображение из черной рамки № 2 рисунка б.

53б). Ранее экспериментаторами было показано, что при растяжении дентина рост трещины происходит за счет объединения основной трещины с мельчайшими трещинами в дентинных каналах [30]. Тогда как при сжатии мы видим обратную ситуацию, когда трещины формируются в межтрубчатом пространстве, а дентинные каналы не разрушаются. Следовательно, можно сказать, что

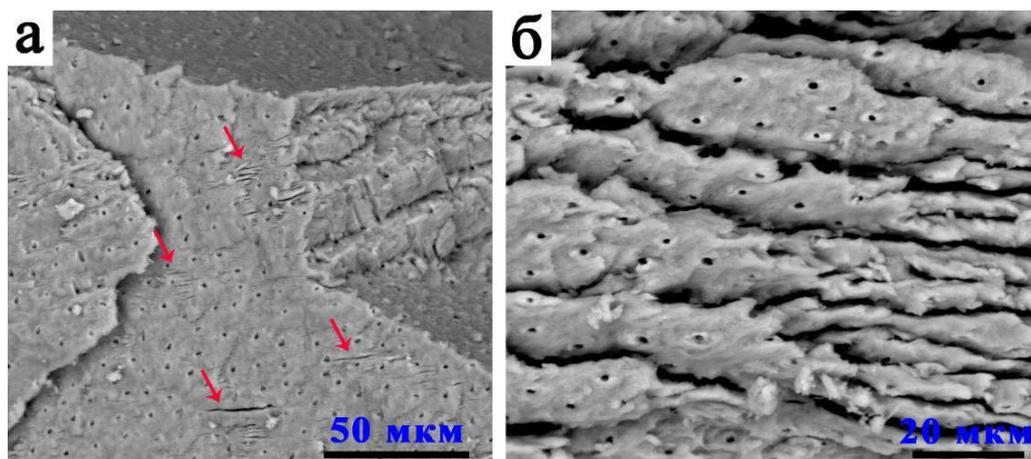


Рисунок 53 – Поверхности излома сжатого образца  $d/h=4$ : а – общий вид; б – увеличение  $\times 200$ ; в – увеличение  $\times 1000$ .

деформационное поведение дентина человека при сжатии определяется деформационными процессами, происходящими в межтрубочковом дентине.

Изучение трещин в дентине с помощью ПЭМ при увеличениях порядка  $\times 10000$  показало, что угол раскрытия основной трещины всегда был не менее  $10^\circ$ , а перед ее вершиной происходит утонение материала и образование сателлитных трещин (рисунок 54а). Наблюдения вершины при больших увеличениях ( $\times 100000$ ) подтвердило, что края основной и сателлитных трещин неровные, их вершины затуплены, а впереди них происходит интенсивное утонение дентинной матрицы, так как изменяется прозрачность материала (рисунок 54б) [117].

Подобная механистическая картина роста трещины имеет место в объемных образцах и тонких фольгах пластичных металлов, когда релаксация напряжений в вершине трещины происходит как за счет деформации, так и за счет образования свободной поверхности [118-120]. На экспериментах в металлах (растяжение непосредственно в колонне ПЭМ) эта конкуренция между каналами релаксации напряжений выглядит как интенсивное утонение образца и, после достижения некоторой критической толщины, в утоненной области фольги происходит

зарождение трещин и их дальнейшее объединение. Различие между ростом трещины в дентине и металлами состоит только в том, что ранее в дентине не было обнаружено утонения материала / пластической зоны перед вершиной трещины, что обусловлено тем, что были исследованы массивные образцы, где утонение не заметно [30,32]. Результаты же, полученные на тонких образцах дентина, показывают, что перед вершиной магистральной трещины происходит интенсивное утонение, которое можно интерпретировать как формирование пластической зоны. Действительно, картины разрушения дентина, приведенные на рисунке 54, во многом напоминают развитие опасных трещин в массивных

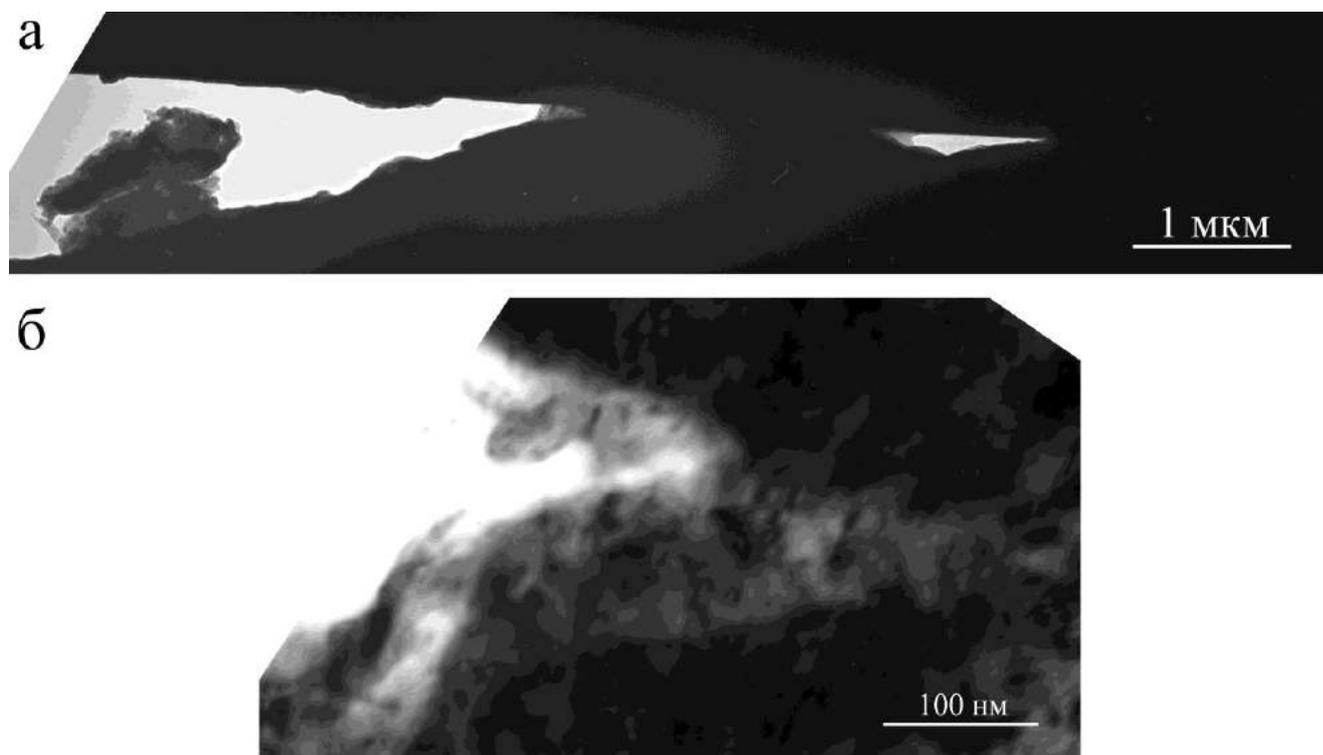


Рисунок 54 – Вершины трещин в дентине, ПЭМ: а – увеличение 7000; б – увеличение 100.000.

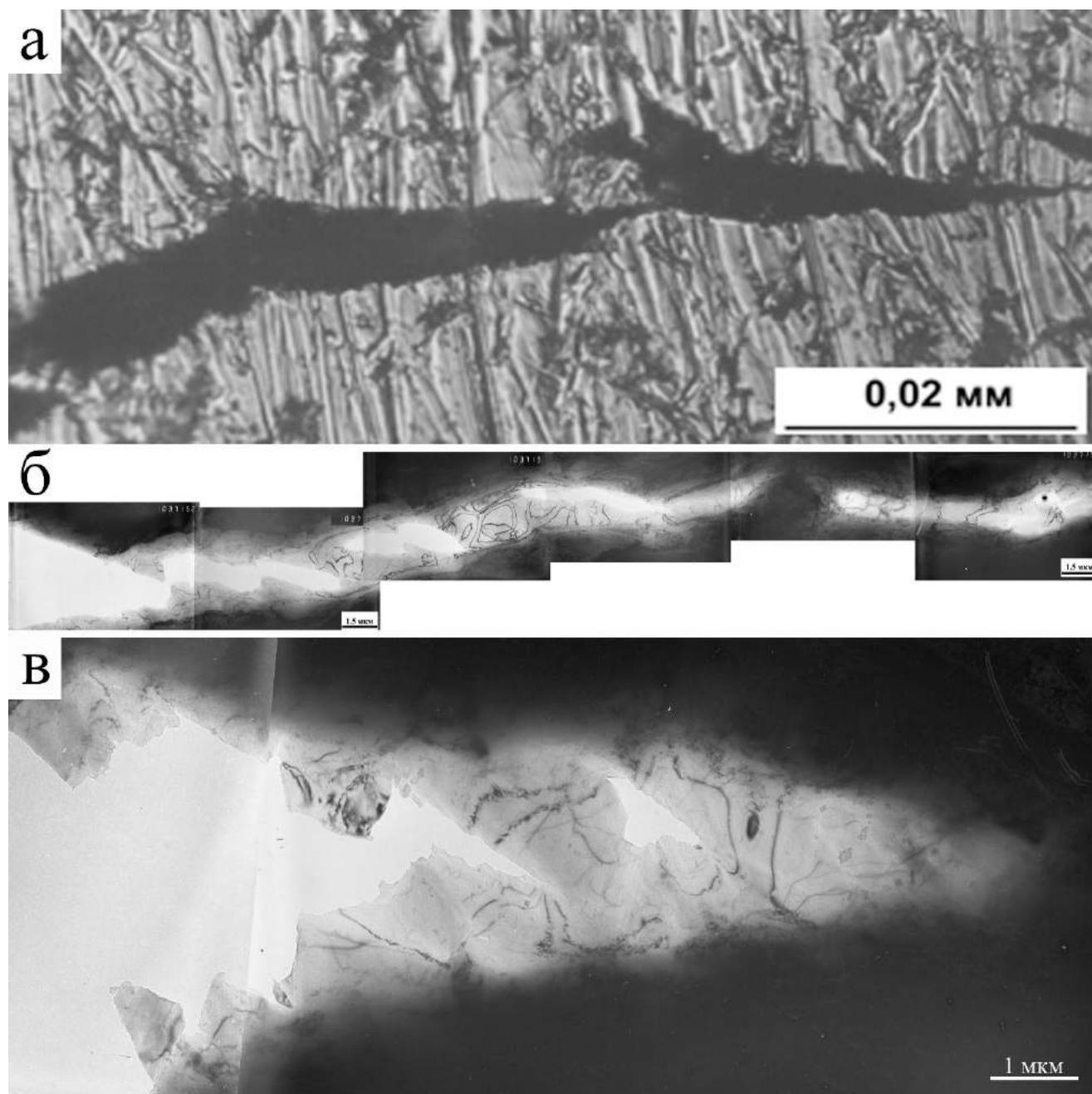


Рисунок 55 – Вершины трещин в ГЦК металлах: а – массивный образец иридия; б – тонкая фольга алюминия при растяжении в колонне ПЭМ; в – пора в фольге алюминия, ПЭМ.

образцах и тонких фольгах металлов с ГЦК- решеткой (рисунок 55). Это согласуется с особенностями деформационного поведения дентина, когда

появлению трещин предшествует значительная необратимая деформация. В результате, наличие в образцах дентина некоторого количества трещин не приводит к качественному изменению деформационного поведения. Тогда как, количество трещин в образце, определяется уровнем растягивающих напряжений, который максимален у высоких образцов и минимален у плоских. Поэтому, количество трещин в образце возрастает с увеличением  $d/h$  отношения. Способность дентина подавлять рост трещин при малых растягивающих нагрузках приводит к большому количеству стабильных трещин в образце, тогда как высокие образцы, где растягивающие напряжения большие, разрушаются за счет роста одиночной трещины. Предел прочности образцов возрастает с увеличением отношений образца, поскольку требуется приложить больше сжимающих усилий, чтобы необходимы для разрушения дентина растягивающие нагрузки были достигнуты.

### **2.2.1.3 Зависимость свойств от скорости нагружения**

Определение зависимости деформационного поведения материала от скорости нагружения образцов позволяет выявить микро-механизмы релаксации напряжений в твердых телах. Для этого было проведено испытание образцов дентина из групп № 18-22 при различных скоростях нагружения. Показано, что скорость нагружения влияет на механические характеристики дентина. Деформационные кривые «нагрузка - разгрузка» для двух скоростей нагружения приведены на рисунке 56, а механические характеристики даны в Таблице 16. Модуль Юнга интенсивно возрастал от 4,36ГПа при 0,001мм/мин до 4,94ГПа при 1мм/мин, далее он рос не так значительно до 5,28ГПа 10мм/мин (рисунок 57). При этом предел прочности и предел пропорциональности дентина не зависел от скорости нагружения в пределах ошибки измерения. Полная деформация и энергия, затраченная на разрушение образца, которая определялась, как площадь под деформационной кривой, были максимальны при скорости 0,1мм/мин, минимальна при наименьшей скорости и имело среднее значение при максимальной скорости (рисунки 58 и 59).

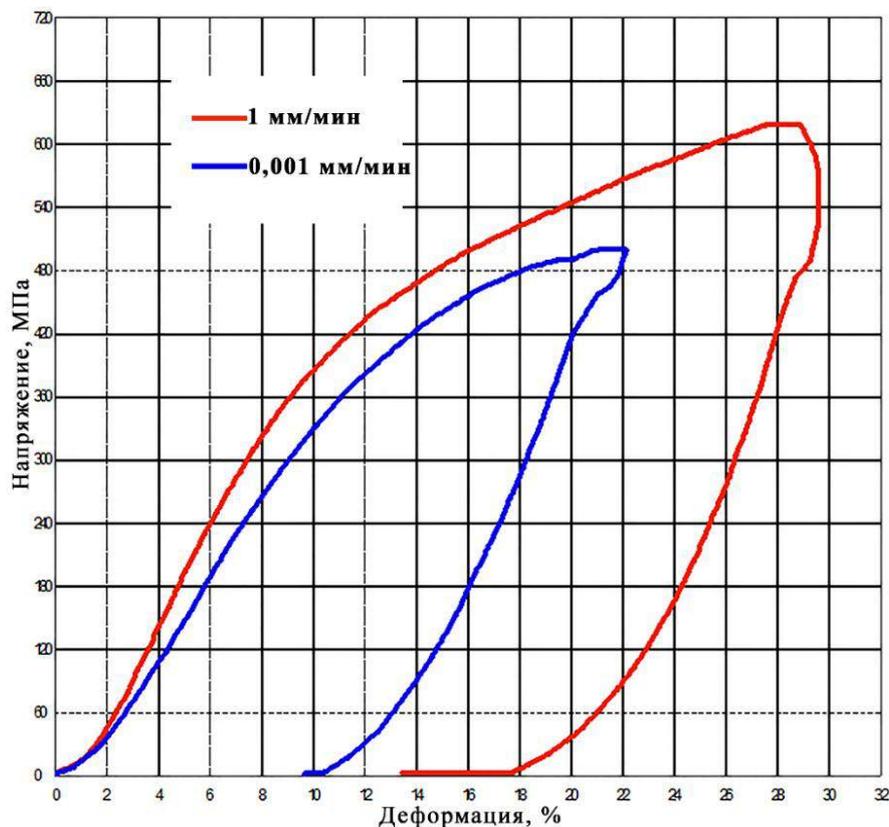


Рисунок 56 – Деформационные кривые образцов дентина испытанных при разных скоростях нагружения.

Увеличение величины деформируемости образца при скорости 0,1мм/мин, происходило преимущественно за счет роста пластической деформации, тогда как упругая деформация была минимальна при максимальной и минимальной скорости нагружения, а при остальных скоростях (1 – 0,01 мм/мин) она немного увеличивалась и была постоянна (Таблица 16).

Увеличение жесткости образцов или модуля Юнга с ростом скорости воздействия является стандартным явлением для материалов. В этом случае материал не успевает релаксировать напряжения при больших скоростях воздействия [121]. По этой же причине, обычно возрастает пластичность с уменьшением скорости нагружения. Известно, что жидкости при больших

Таблица 16 – Механические свойства дентина человека при сжатии в зависимости от скорости испытания.

V, мм/мин	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %	$J_{общ}$ , Дж
10	5,28±0,29	336±23	555±31	11,4±0,9	11,8±6,6	23,2±6,0	0,22±0,07
1	4,94±0,29	315±23	600±47	13,4±1,3	13,9±3,3	27,3±3,6	0,25±0,06
0,1	4,44±0,46	286±20	550±27	13,4±0,9	17,0±4,0	30,4±3,3	0,27±0,02
0,01	4,32±0,26	303±47	549±39	13,3±0,8	10,6±3,7	23,9±2,8	0,20±0,05
0,001	4,36±0,39	301±26	507±46	11,4±2,8	10,6±3,5	22,0±5,4	0,16±0,04

скоростях воздействия могут вести себя, как твердые тела и наоборот, некоторые металлы при малых скоростях воздействия ведут себя, как жидкости. В дентине наблюдается увеличение деформируемости образцов с уменьшением скорости до 0,1мм/мин, тогда как с дальнейшим понижением скорости деформируемость опять падала (рисунок 58). Энергия, затраченная на разрушения образца, повторяла закономерность полной деформации. Она была максимальной при скорости 0,1мм/мин и снижалась при других скоростях (рисунок 59). Снижение деформируемости образцов при малых скоростях нагружения может быть связано с эффектом ползучести, однако, для классических материалов, данное время испытания (~3,5 часа) является недостаточным для проявления данного эффекта. Обычно время испытания металлов в режиме ползучести составляет порядка одного месяца. Максимальная деформируемость образца при скорости нагружения 0,1мм/мин позволяет сделать заключение, что данная скорость является оптимальной, при которой образец показывает максимальную способность к упругой и пластической деформации. Зависимость жесткости

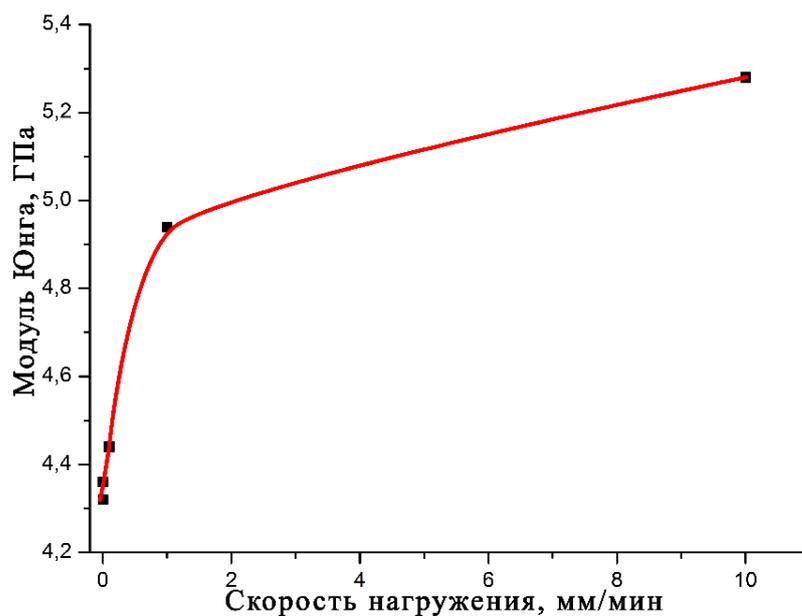


Рисунок 57 – График зависимости модуля Юнга дентина человека от скорости нагружения.

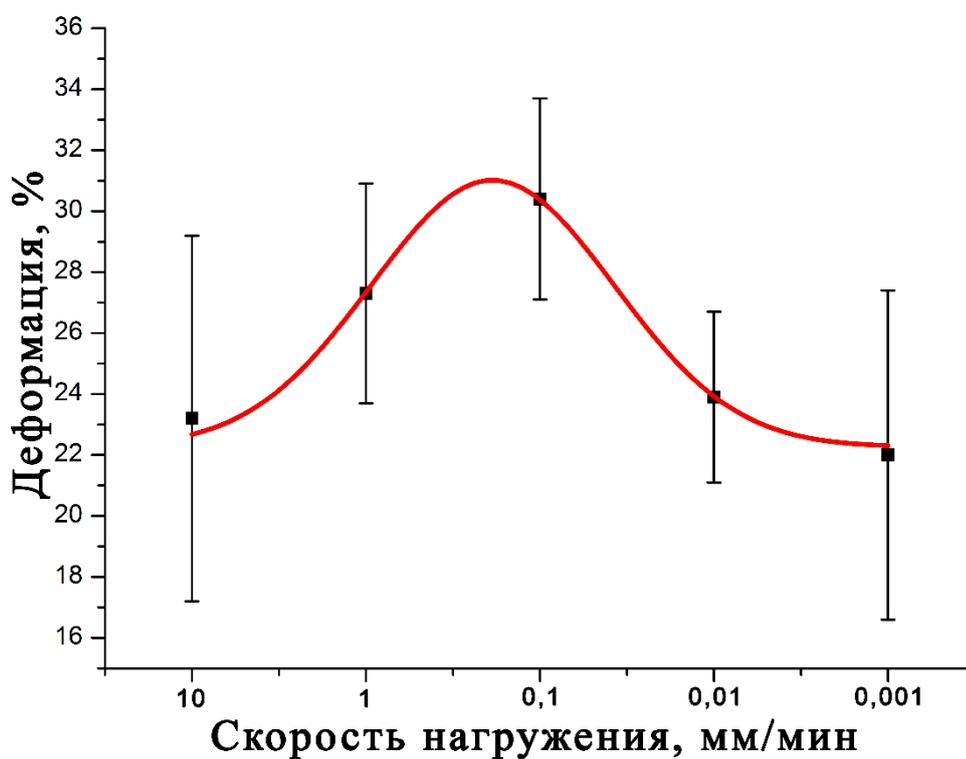


Рисунок 58 – График зависимости деформации дентина человека от скорости нагружения.

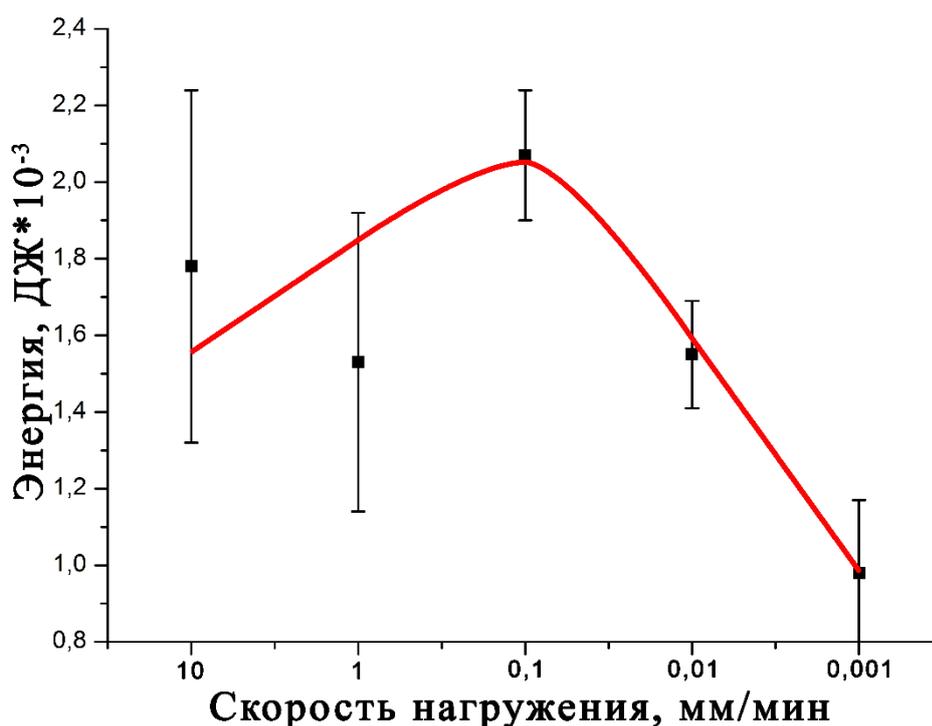


Рисунок 59 – График зависимости энергии затраченной на разрушение образца дентина человека от скорости нагружения.

образцов от скорости нагружения, определяет дентин человека, как вязкоупругое твердое тело [121]. Понятно, что вязкоупругое поведение дентина определяет его органическая фаза, которая является упруго-пластичной, тогда как неорганическая фаза, кристаллы апатита кальция, это твердые малодеформируемые тела [122-124].

### 2.2.3.2 Ползучесть

Дополнительно к скоростным испытаниям, была исследована способность дентина, выдерживать постоянные механические нагрузки (группы №23-28) в режиме испытания на долговременную прочность (5 часов). Диапазон прикладываемых нагрузок был от 100МПа до 450МПа. На данном диапазоне нагрузок образцы не разрушались, тогда, как при нагрузках близких к пределу прочности образцы разрушались сразу же после начала испытания.

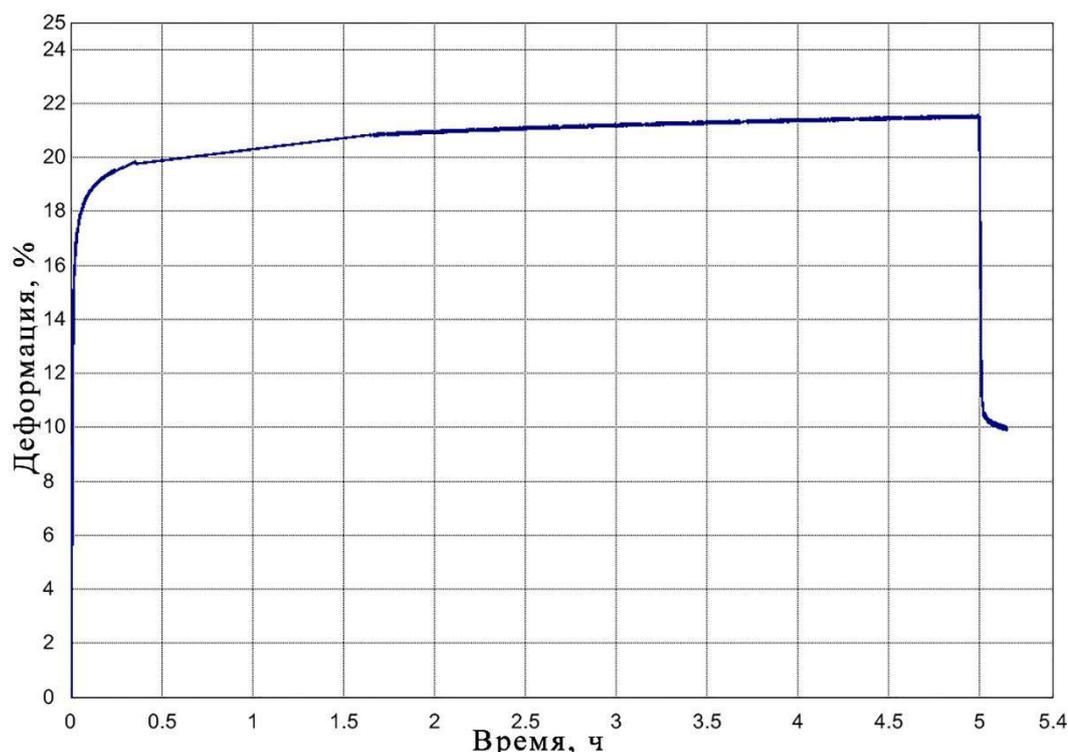


Рисунок 60 – Деформационная кривая дентина в режиме долговременной прочности, нагрузка 400МПа.

Деформационное поведение образцов на всем диапазоне удерживаемых нагрузок было одинаковым. Поведение образцов дентина было подобно поведению вязкоупругих материалов, когда деформация возрастает, в то время как напряжения остаются постоянными (рисунок 60) [121]. Металлографическая аттестация рабочих поверхностей образцов после испытания, показала, что трещины не появляются. Действительно максимальное приложенное напряжение (450МПа) меньше, чем предел прочности дентина для данного типа образцов. Величина деформации, возникающая непосредственно при удержании постоянной нагрузки ( $\epsilon_t$ ) зависела от приложенных напряжений и изменялась от ~1% при 100МПа до ~8% при 450МПа (таблица 17). Зависимость  $\epsilon_t$  от приложенных нагрузок приведена на рисунке 61. Величина деформации медленно возрастает до 300МПа, после чего она начинает интенсивно расти до предела пропорциональности ( $\sigma_{\text{пц}}=386\pm 21\text{МПа}$ ) и достигает ~8%, в области предела

Таблица 17 – Деформация, возникающая в процессе удержания нагрузки в зависимости от величины нагрузки.

V, мм/мин	100	200	300	350	400	450
$\varepsilon_T, \%$	$0,7 \pm 0,0$	$1,2 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,7$	$7,6 \pm 0,6$	$8,6 \pm 0,8$

упругости. После чего угол наклона снижается до значений угла наклона на первом участке. Измерение линейных размеров образца до и после испытания показало, что  $\varepsilon_t$  является полностью необратимой. Возникновение деформации в процессе удержания нагрузки позволяет, также классифицировать дентин, как

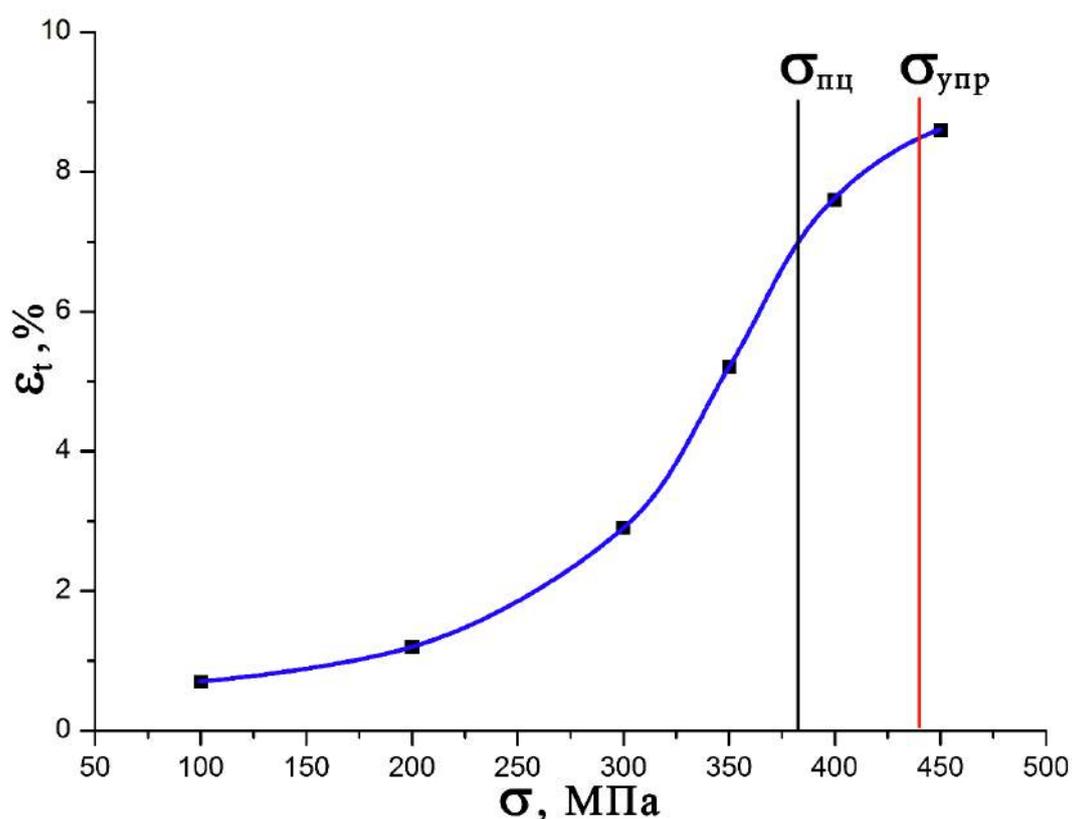


Рисунок 61 – График зависимости деформация, возникающей в процессе удержания нагрузки от величины нагрузки.

вязкоупругое тело. Значительная деформация ~8%, показывает, что в дентине происходит релаксация напряжений за счет деформации при нагружении. Хотя непонятно, за счет чего происходит снижение деформируемости образцов при малых скоростях нагружения. Логически, должна была снизиться прочность, но с учетом ошибки измерения она не изменялась (Таблица 17). В литературе приведены данные о вязкоупругих свойствах дентина, однако, величина деформации при удержании нагрузки была много меньше <1%, что связано с малой величиной приложенной нагрузки [68-70, 126]. Экспериментаторы в своих работах отталкивались от физиологических режимов работы зуба, которые обычно ограничены 30МПа [17].

#### **2.2.1.4 Влияние среды на свойства**

Здоровый дентин в организме человека содержит до 25% воды, предполагается, что до 75% жидкости располагаются в дентинных каналах, тогда как оставшаяся часть — это связанная вода в цепочках коллагеновых волокон межтрубочкового дентина. Вода является важным элементом в развитии и удерживании структуры молекул, составляющие сеть коллагеновых волокон, формируя водородные связи между пептидными цепочками [126,127]. Известно, что растворители, которые также нередко используются в стоматологии, дегидрируют дентин, перемещая водные связи в коллагене [128]. Для изучения влияния жидких сред на механические свойства дентина, образцы из групп №120-123 в течение суток выдерживали в различных жидких средах. Типичные деформационные кривые для образцов сухого и вымоченного дентина приведены на рисунке 62. Результаты испытаний образцов на сжатие представлены в таблице 18. Деформационное поведение дентина зависело от типа жидкости. Наблюдалось, снижение прочности и способности дентина к упругой деформации, тогда как пластичность и полная деформация увеличивалась. Наибольшее влияние оказывает вода, а наименьшее ацетон. После выдерживания образцов дентина в глицерине, их механические свойства не отличались от свойств сухого дентина. При просушивании образцов они восстанавливали

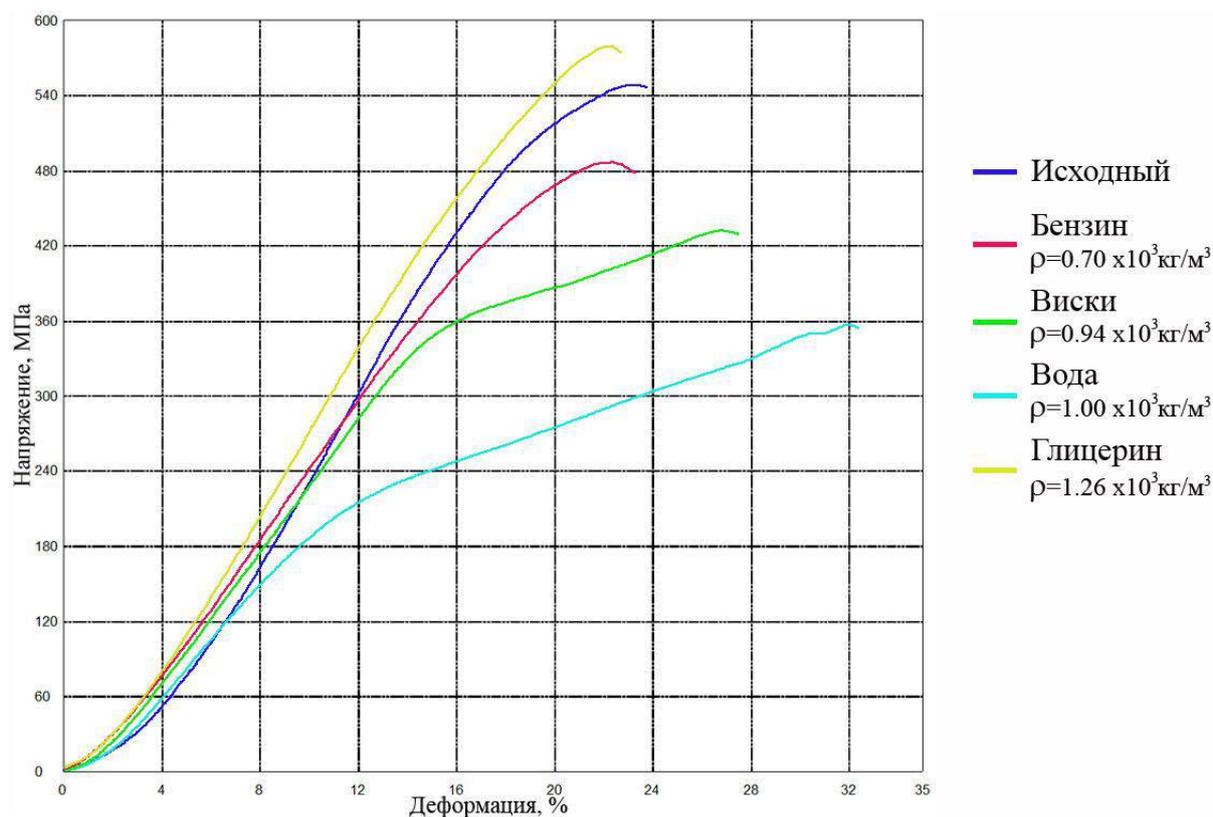


Рисунок 62 – Деформационные кривые образцов дентина при сжатии вымоченных в различных средах.

свои механические свойства[129].

Такое поведение дентина, по всей видимости, связано с проникновением жидкости в его матрицу. Действительно глицерин обладающий небольшой величиной смачиваемости, не влияет на его механические свойства и по всей видимости не проникает в дентин, оставаясь на его поверхности. Подобное поведение, было обнаружено при испытании на трехточечный изгиб образцов дентина предварительно вымоченных в различных жидкостях [130,131]. Изучить, сколько и куда проникло жидкости, на сегодняшний день не представляется возможным. Следовательно, свойства дентина при сжатии изменяются в жидкой среде, в диапазоне вязкости от  $0,3 \text{ МПа} \cdot \text{с}$  до  $1,5 \text{ МПа} \cdot \text{с}$

Таблица 18 – Механические свойства образцов дентина вымоченных в различных жидких средах.

тип	Е, ГПа	$\sigma_{\text{пц}}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\epsilon_{\text{упр}}$ , %	$\epsilon_{\text{пласт}}$ , %	$\delta$ , %
нормальный	4,02±0,24	386±21	582±27	14,2±1,0	13,2±1,9	27,5±2,2
ацетон	3,83±0,74	363±35	490±42	13,7±2,4	9,5±2,0	23,2±2,6
виски	3,54±0,68	321±27	425±31	12,2±1,8	15,1±2,4	27,3±3,4
вода	3,08±0,65	152±38	361±38	8,3±1,9	24,2±3,5	32,5±4,3
глицерин	4,21±0,54	392±41	565±37	14,5±1,8	9,9±2,0	24,3±2,9

### 2.2.1.5 Низкотемпературные испытания

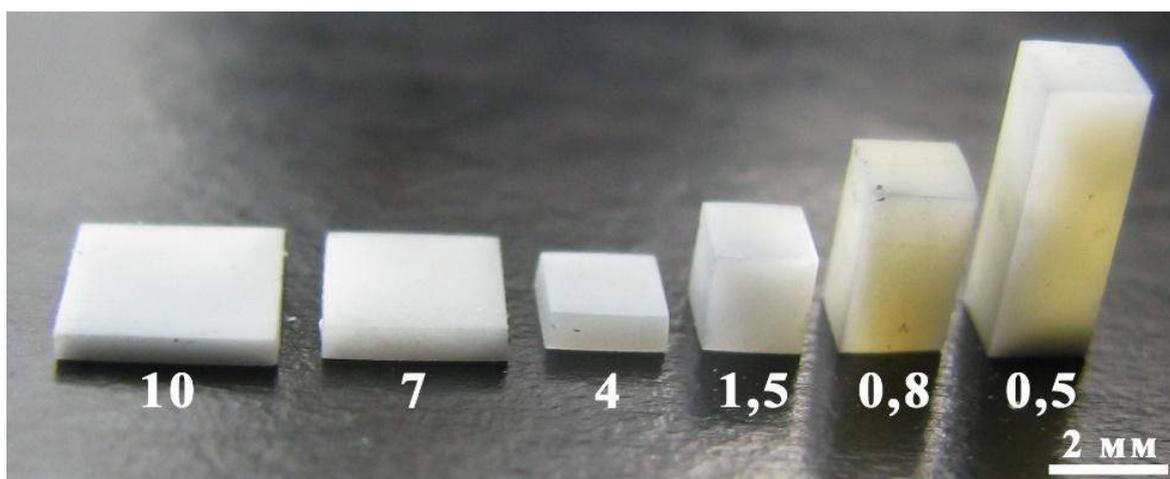


Рисунок 63 – Образцы дентина с различным d/h отношением, группы №114-119.

Хорошо известно, что механические свойства пористых материалов, включая дентин, зависят от жидкой среды [130-132]. Было показано, что свойства дентина при сжатии изменяются в жидкой среде, в диапазоне вязкости среды от 0,3МПа\*с до 1,5МПа\*с [129]. Принимая во внимание, что вязкость жидкого азота 0,16МПа\*с, можно заключить, что проникновение его в дентин, не должно влиять на его деформационное поведение. Органика при температуре жидкого азота

теряет свою способность к пластической деформации и становится хрупкой. Проведение испытаний дентина человека на сжатие, позволит оценить вклад органической фазы в общую пластичность. Были изготовлены образцы дентина с разным  $d/h$  отношением, группы №114-119 (рисунок 63). Для проверки влияния жидкого азота на целостность структуры дентина была испытана группа образцов, которая была предварительно выдержана в жидком азоте в течение 30 минут, а потом в течение часа при комнатной температуре. Сравнение показало, что нет никакого различия в деформационном поведении между нормальным дентином и дентином выдержанном в жидком азоте (рисунок 64). Наблюдается лишь небольшое снижение свойств, которое укладывается в статистическую ошибку

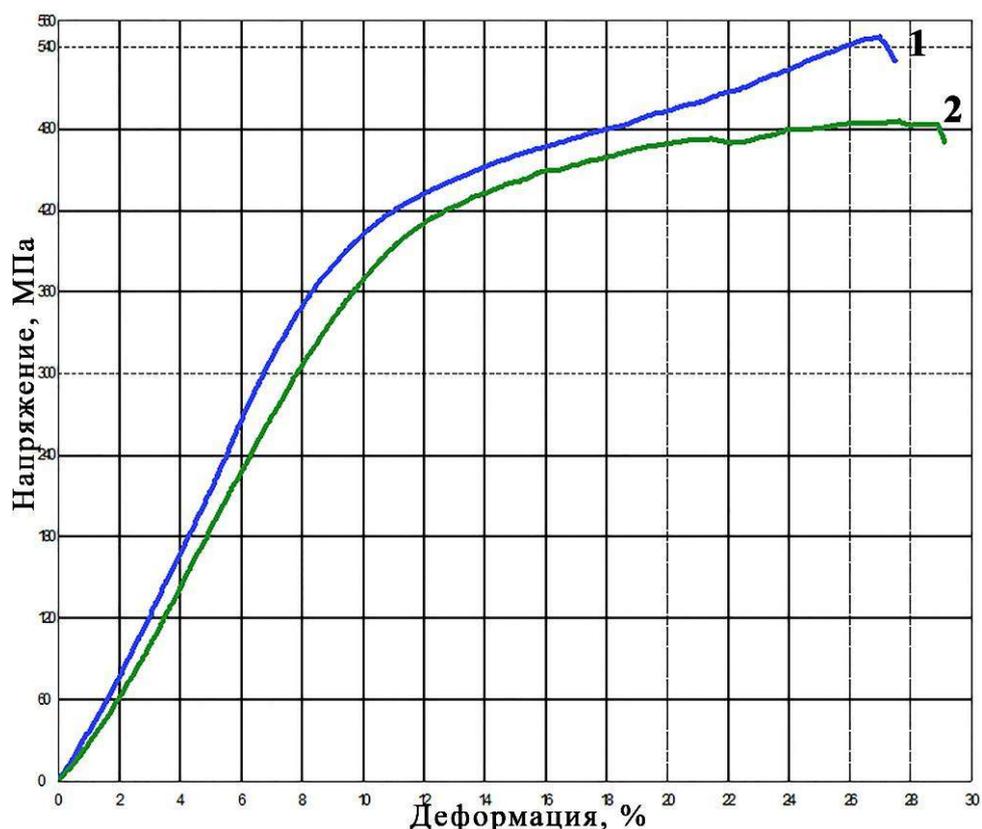


Рисунок 64 – Деформационные кривые дентина при сжатии: кривая 1 – нормальный дентин; кривая 2 – дентин после заморозки в жидком азоте и разморозки.

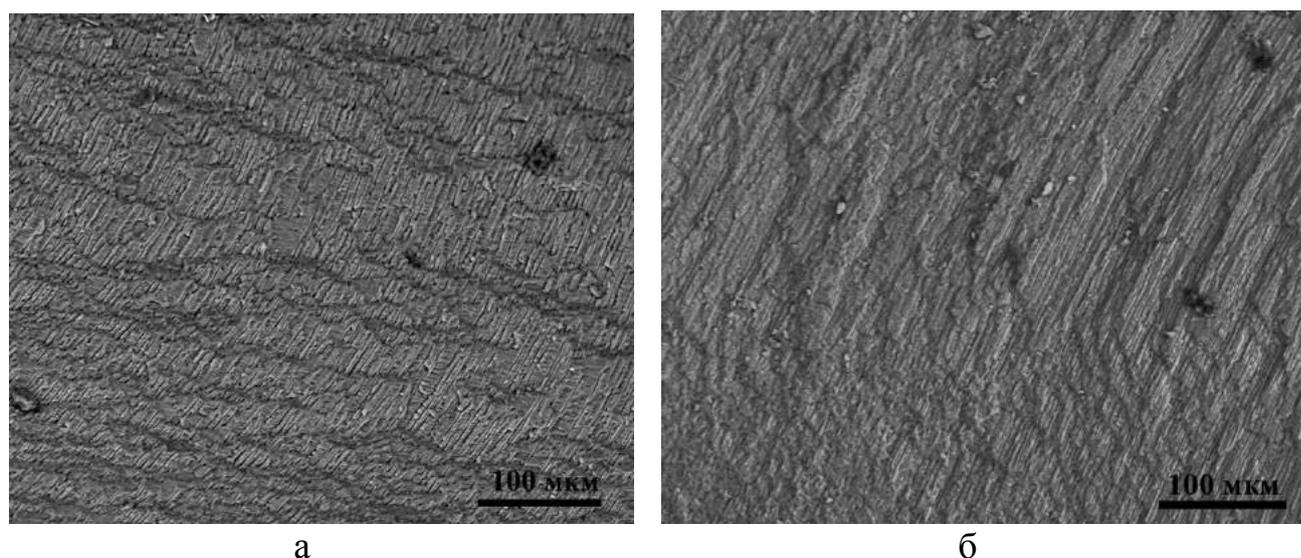


Рисунок 65 – Поверхности изломов дентина: а – комнатная температура; б – после выдержки в жидком азоте.

Таблица 19 – Механические свойства дентина при сжатии, в нормальном состоянии и после выдержки в жидком азоте.

	Е, ГПа	$\sigma_{в}$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
Нормальный	4,42±0,23	527±29	13,5±1,7	13,5±2,4	27,0±3,4
После выдержки в жидком азоте	3,76±0,39	482±43	15,3±0,8	13,0±1,6	28,3±1,5

измерений (Таблица 19). Кроме того, дополнительно с помощью СЭМ, была исследована микроструктура дентина до и после выдержки в жидком азоте. Не было выявлено никаких дефектов, возникающих из-за влияния жидкого азота (рисунок 65). Следовательно, можно заключить, что жидкий азот, кроме температурного влияния, не оказывает влияние на деформационное поведение дентина.

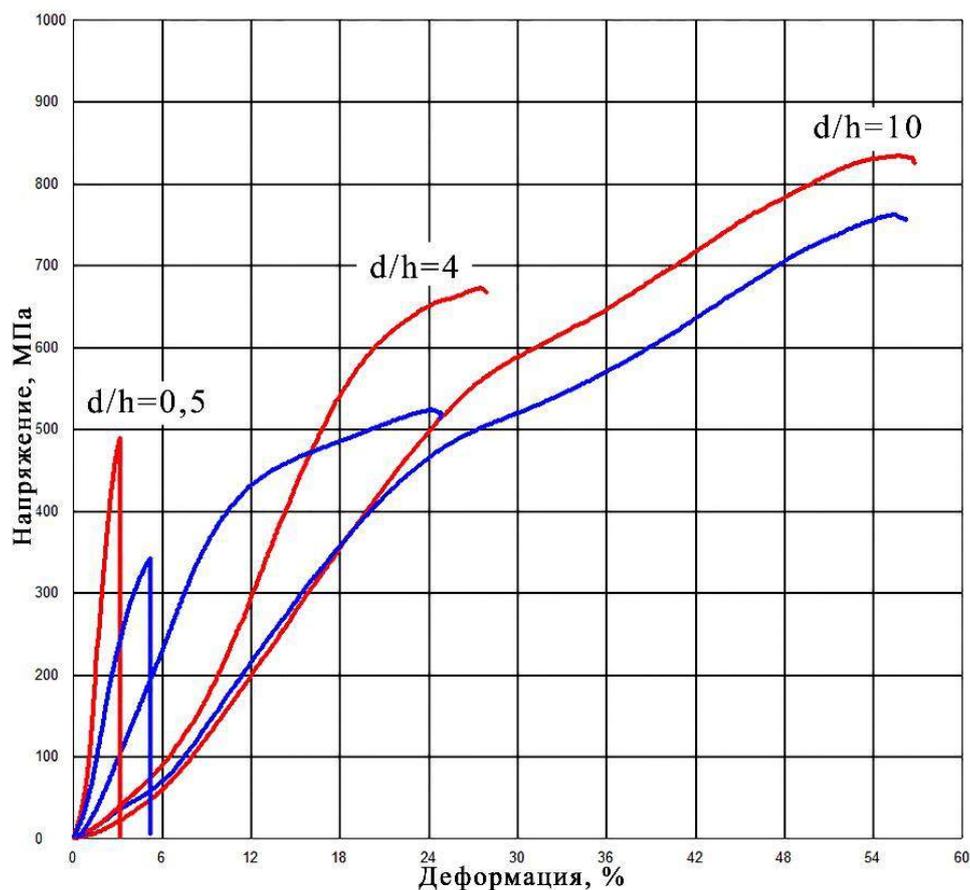


Рисунок 66 – Деформационные кривые образцов дентина с различным  $d/h$  отношением при сжатии: красные кривые – испытания в жидком азоте (77К); синие кривые – комнатные условия (300К).

Результаты механических испытаний образцов дентина при сжатии с различным  $d/h$  отношением при комнате и в жидком азоте приведены в Таблицах 20 и 21. Для обеих сред образцы с  $d/h$  отношением от 10 до 1,5 не разрушались, тогда как образцы с отношением 0,8 и 0,5 всегда разрушались по окончанию испытания. При этом количество трещин, возникающих в образцах, также не зависело от температуры испытания. Основную зависимость деформационного поведения для дентина в жидком азоте в зависимости от формы образца можно представить деформационными кривыми образцов с  $d/h$  отношением, 0,5, 4 и 10 (рисунок 66). Важно отметить, что температура среды испытания качественно не

Таблица 20 – Механические свойства образцов дентина с различным d/h отношением при комнатной температуре (300К).

d/h	E, ГПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
10	2,53±0,04	759±45	35,7±2,3	20,4±3,4	56,1±2,2
7	3,36±0,10	650±50	24,1±2,0	15,2±5,1	39,3±3,1
4	4,42±0,23	527±29	13,5±1,7	13,5±2,4	27,0±3,4
1,5	8,04±0,58	385±29	5,4±0,7	1,7±0,6	7,1±2,0
0,8	9,00±0,58	361±26	4,2±0,5	1,8±0,6	6,0±0,5
0,5	9,95±1,29	333±25	3,3±0,4	1,8±0,5	5,1±0,7

Таблица 21 – Механические свойства образцов дентина с различным d/h отношением в жидком азоте (77К).

d/h	E, ГПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
10	2,28±0,25	848±61	36,1±5,7	19,5±3,3	55,6±6,2
7	2,83±0,28	909±88	36,8±6,0	17,5±1,7	57,5±6,7
4	4,86±0,30	689±49	22,2±1,0	4,5±0,8	26,7±1,0
1.5	8,23±0,70	519±34	9,0±1,7	0,1±0,1	9,1±1,7
0.8	14,78±1,33	508±56	4,1±0,6	0,0±0,0	4,1±0,6
0.5	20,09±1,03	487±58	3,0±0,4	0,0±0,0	3,0±0,4

поменяло деформационное поведение образцов дентина. С понижением температуры наблюдается рост прочности образцов. Предел прочности дентина на воздухе возрастал с увеличением отношения d/h от ~350МПа до ~750МПа для воздуха и от ~500МПа до ~850МПа для жидкого азота. При этом предел прочности образцов при температуре жидкого азота всегда больше, чем при комнатных условиях для всех d/h отношений. Зависимость предела прочности от

$d/h$  отношения образца линейна для испытания на воздухе, тогда как зависимость линейна от  $d/h=0,5$  до  $d/h=7$  для жидкого азота, а с дальнейшим повышением отношения, предел прочности не менялся (рисунок 67). Зависимость упругой деформации от  $d/h$  отношения на воздухе также линейна, тогда как при жидком азоте она линейно возрастает до  $d/h=7$ , а потом не изменяется (рисунок 68). Упругая деформация для образцов с низким  $d/h$  отношением (0,5 и 0,8) и при наивысшем  $d/h=10$  одинаково для обеих температур, но для остальных отношений она выше при температуре жидкого азота. В обоих наборах образцов упругая деформация возрастает от  $\sim 3\%$  до  $\sim 35\%$ . Модуль Юнга уменьшается от  $\sim 20$  ГПа до  $\sim 8$  ГПа для  $d/h$  отношений 0,5-1,5 при 77К и также уменьшается от  $\sim 10$  ГПа до  $\sim 8$  ГПа при тех же  $d/h$  отношениях при 300К (рисунок 69). Далее обе кривые накладываются друг на друга и медленно уменьшаются до 2,5 ГПа. Зависимость пластической деформации от  $d/h$  отношения более сложная (рисунок 70).

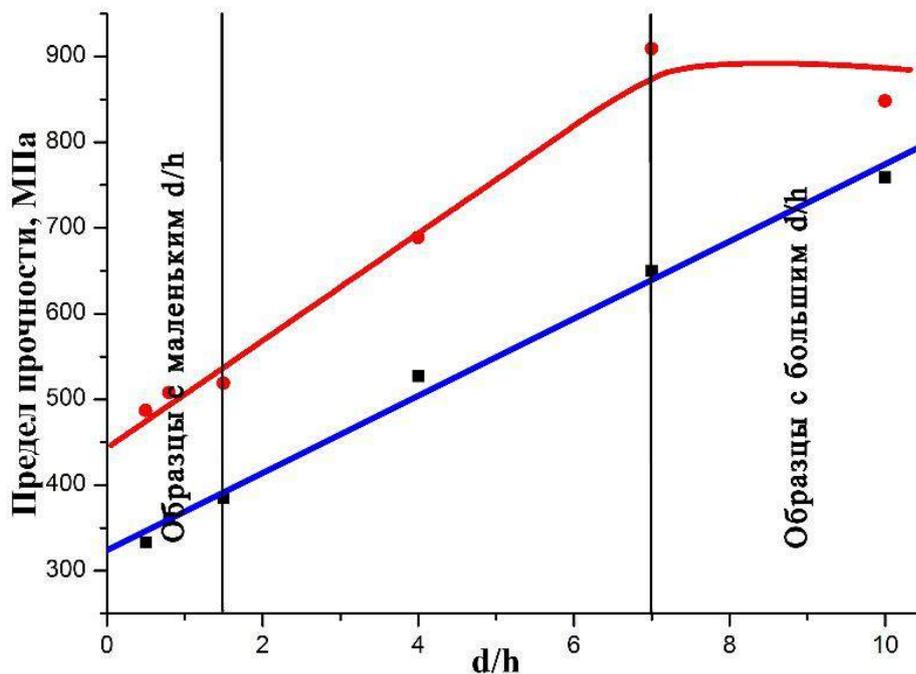


Рисунок 67 – Зависимость предела прочности образцов дентина при сжатии от их  $d/h$  соотношения: красная кривая – испытания в жидком азоте (77К); синяя кривая – комнатные условия (300К).

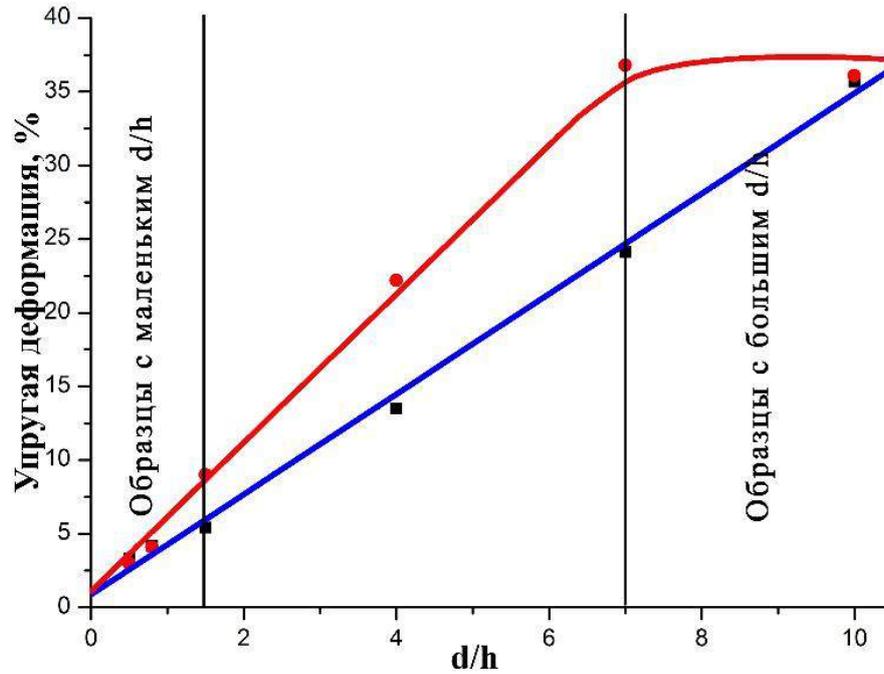


Рисунок 68 – Зависимость упругой деформации образцов дентина при сжатии от их  $d/h$  соотношения: красная кривая – испытания в жидком азоте (77К); синяя кривая – комнатные условия (300К).

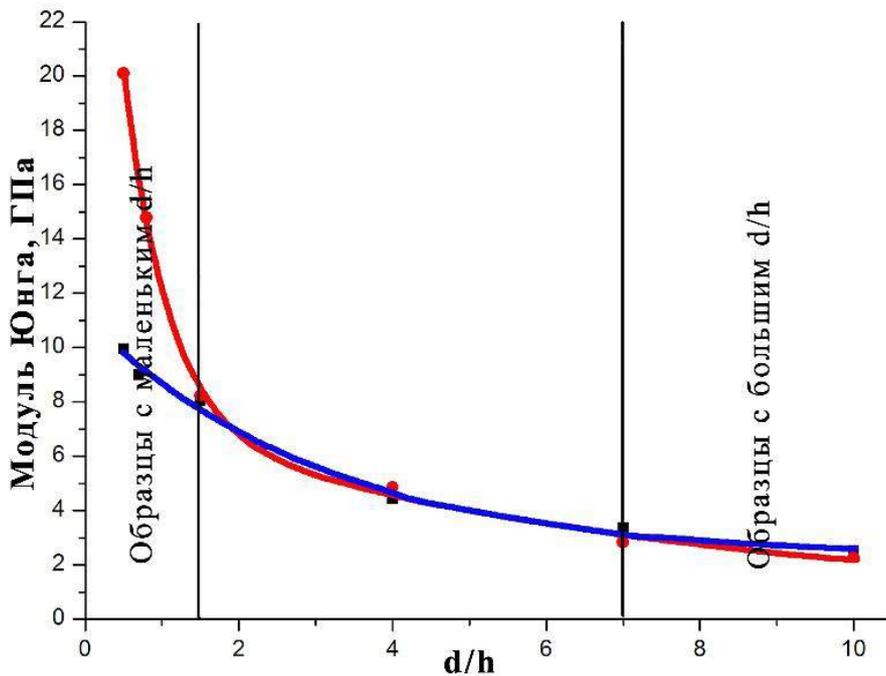


Рисунок 69 – Зависимость модуля Юнга образцов дентина при сжатии от их  $d/h$  соотношения: красная кривая – испытания в жидком азоте (77К); синяя кривая – комнатные условия (300К).

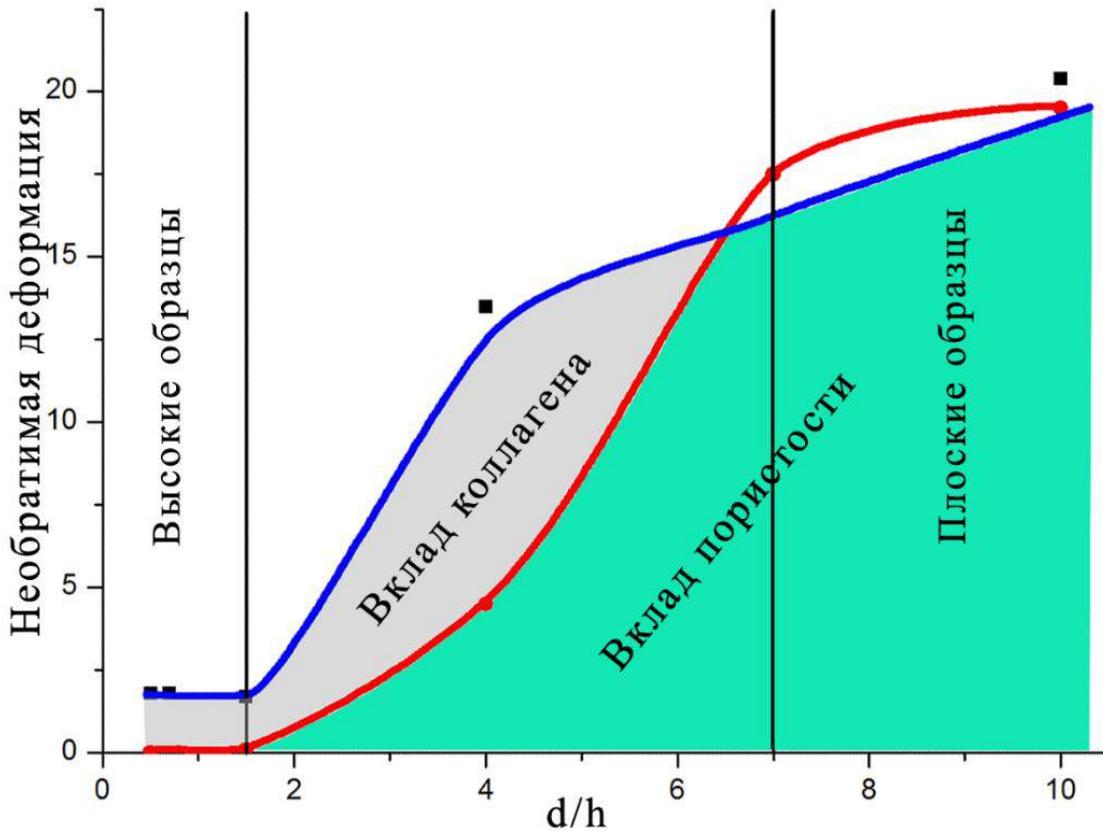


Рисунок 70 – Зависимость пластической деформации образцов дентина при сжатии от их  $d/h$  соотношения: красная кривая – испытания в жидком азоте (77К); синяя кривая – комнатные условия (300К).

При  $d/h$  отношении в диапазоне 0,5-1,5 пластичность постоянна ~2% и 0%, для воздуха и жидкого азота, соответственно. Далее происходит постепенное возрастание пластичности от 2% до 13% для  $d/h$  от 1,5 до 4 при 300К и от 0% до 17% для  $d/h$  от 1,5 до 7 при 77К. После этого кривые накладываются друг на друга и пластичность возрастает до 20% [133].

Эксперименты показали, что деформационное поведение и характер разрушения дентина человека при сжатии, качественно не меняется при снижении температуры окружения от 300К до 77К. Образцы дентина с малым  $d/h$  отношением демонстрируют хрупкое поведение, тогда как образцы с большим

соотношением, способны к значительной деформации. Однако механические величины дентина изменяются с понижением температуры. Хорошо известно, что прочность и упругость материалов повышается с понижением температуры, механизмы ответственные за это разнообразны [134]. Механизмы, действующие в дентине неизвестны до сих пор.

Пластичность материалов в диапазоне соотношений от 0,5 до 1,5 отсутствует при температуре жидкого азота (рисунок 70). Повышение температуры до 300К приводит к появлению небольшой пластичности ~2%, которая не зависит от  $d/h$  в диапазоне от 0,5 до 1,5. Модуль Юнга в этом диапазоне  $d/h$  отношения значительно выше при 77К, чем при 300К, тогда как при увеличении отношения он одинаковый (рисунок 69). Следовательно, можно предположить, что коллагеновые волокна влияют на значение модуля Юнга и определяют пластичность дентина в данном диапазоне соотношений при температуре 300К.

Образцы с  $d/h$  отношением 7-10 в жидком азоте способны к значительной упругой и пластической деформации, при этом их свойства не зависят от отношения (рисунок 68). Это объясняется тем, что напряжения в образце достигают критического уровня, при котором механизмы торможения роста трещины не эффективны и образец разрушается. При комнатной температуре механические свойства монотонно возрастают с увеличением отношения. Равенство величины пластической деформации при 77К и 300К при  $d/h$  отношении от 7 до 10 означает, что вклад коллагеновых волокон в пластичность отсутствует. Несмотря на это образцы с большим отношением демонстрируют значительную необратимую деформацию ~20% при 77К. Следовательно, пластичность дентина связана с другими факторами. Другим составным элементом дентина является гидроксиапатит кальция [18], однако известно, что он является хрупким, малодеформируемым материалом, не способным к значительной пластической деформации [122-124]. Известно, что дентин является

высокопористым материалом, до ~60% [56]. Поэтому, пористость может быть одним из механизмов необратимой деформации в дентине, наравне с коллагеновыми волокнами. Следовательно, пластичность дентина при температуре жидкого азота обусловлена пористостью дентина, когда дентин начинает компактироваться под нагрузкой. Действительно, аттестация микроструктуры сжатых образцов показала, что при испытании происходит сжатие межтубочкового дентина, тогда как дентинные каналы остаются целыми. Следовательно, необратимая деформация в дентине дополнительно реализуется за счет пористости межтубочкового дентина.

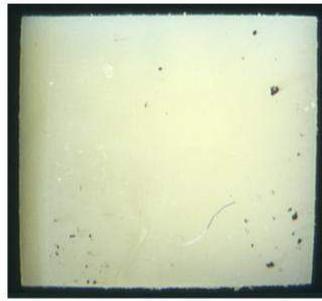
Разница между графиками зависимости пластической деформации и отношением образца при 300К и 77К, определяет вклад коллагеновых волокон в общую пластичность дентина (рисунок 70). Видно, что зависимость вклада коллагена неодинакова в диапазоне средних  $d/h$  отношений. Она максимальна для образцов с  $d/h=4$ . Данное обстоятельство связано разным соотношением растягивающих напряжений к сжимающим, что подтверждается характером роста трещин. Коллагеновый вклад максимален, когда преобладают растягивающие напряжение и наоборот, когда они минимальны, вклад пористости максимален.

#### **2.2.1.6 Рентгеноструктурный анализ**

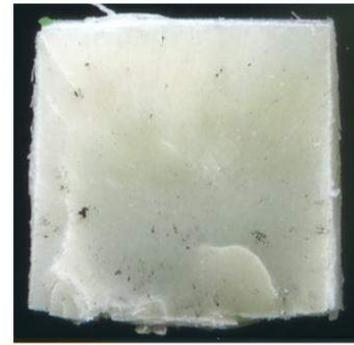
Для понимания механизмов ответственных за деформационное поведение дентина было проведено исследование кристаллической структуры дентина при различных степенях нагружения. Известно, что ширина пиков на рентгенограмме кристаллических тел могут увеличиваться, если они деформируются пластически [135]. Микроструктура дентина состоит из кристаллической – твердой фазы и органики, которая является рентгеноаморфной. Изучение рентгенограмм дентина позволит понять подвергается ли твердая фаза дентина пластической деформации или она реализуется только за счет вклада органической компоненты дентина и его пористости. Аттестация структуры проводилась в исходном состоянии, в точке упруго-пластичного перехода ( $\sigma \sim 350$  МПа и  $\varepsilon \sim 10\%$ ), при возникновении



а



б



в



г



д

Рисунок 71 – Рабочие поверхности образцов: а – исходное состояние; б –  $\sigma \sim 350 \text{ МПа}$  и  $\varepsilon \sim 10\%$  (предел упругости); в –  $\sigma \sim 500 \text{ МПа}$  и  $\varepsilon \sim 30\%$  (предел прочности); г –  $\sigma \sim 600 \text{ МПа}$ ; д –  $\sigma \sim 1 \text{ ГПа}$ .

трещин в образце ( $\sigma \sim 500 \text{ МПа}$  и  $\varepsilon \sim 30\%$ ), при раздавливании ( $\sigma \sim 600 \text{ МПа}$ ) и при больших деформациях ( $\sigma \sim 1 \text{ ГПа}$ ) (рисунок 71). Анализ кристаллической структуры дентина в исходном состоянии показал, что дентин находится в рентгеноаморфном состоянии (рисунок 72). При дальнейшем нагружении, качественно рентгеновский спектр не изменился (рисунок 72). Происходило лишь изменение интенсивности пиков, без перераспределения интенсивности, что связано с изменением геометрии образца. Следовательно, можно сделать предположение, что кристаллы гидроксиапатита кальция не подвергаются пластической деформации, хотя ширина пиков делает такой анализ условным.

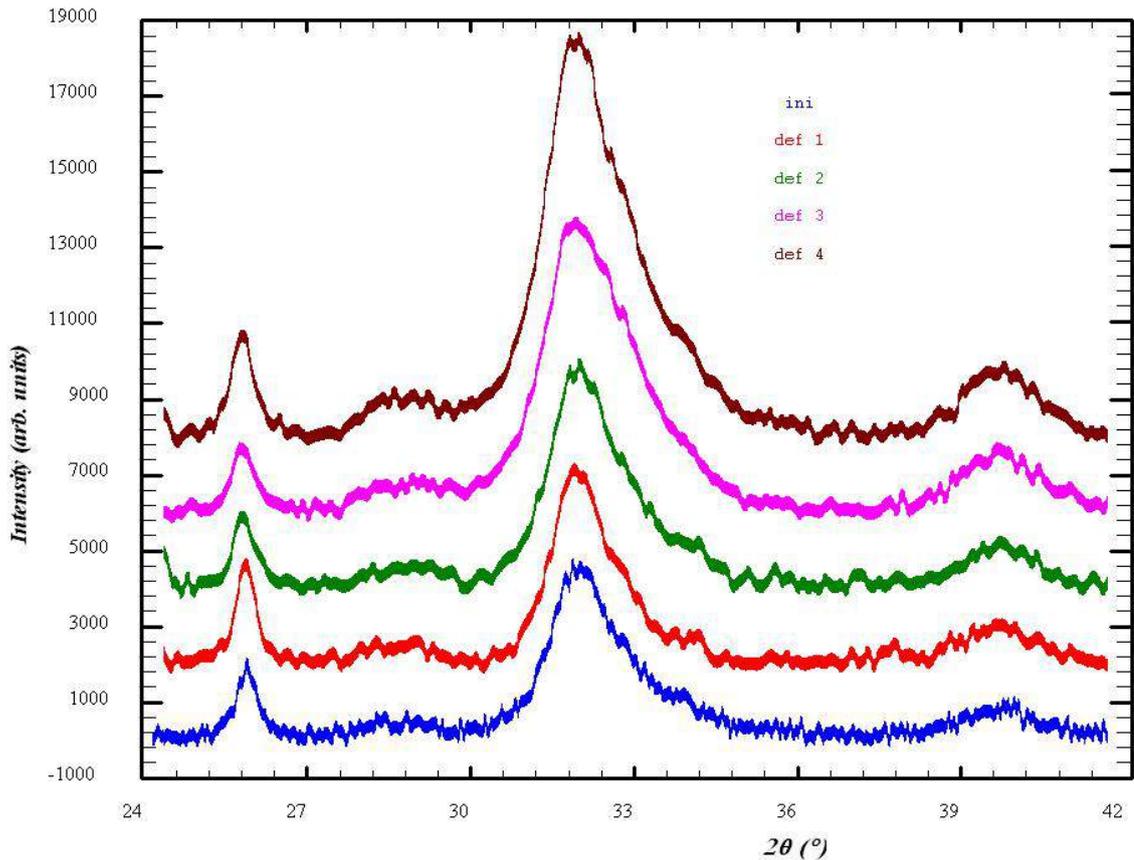


Рисунок 72 – Рентгенограммы дентина человека, деформированного под действием различных сжимающих нагрузок.

Следовательно, необратимая деформация в дентине реализуется благодаря вкладу органической фазы и пористости межтрубчатого дентина.

### 2.2.1.7 Чистые напряжения

Происхождение эффекта формы при сжатии может быть связано, как собственными свойствами материала, так и с некоторыми экспериментальными факторами. Один из них — это трение между поверхностями образца и пуансонами, когда боковая деформация подавляется (рисунок 73). Другой причиной появления эффекта формы может быть разница между истинными напряжениями и условными, которые рассчитывает машина. Расчет условных напряжений основано, на исходном размере образца, однако, в процессе нагружения, размеры образца, включая поперечное сечение, изменяется и,

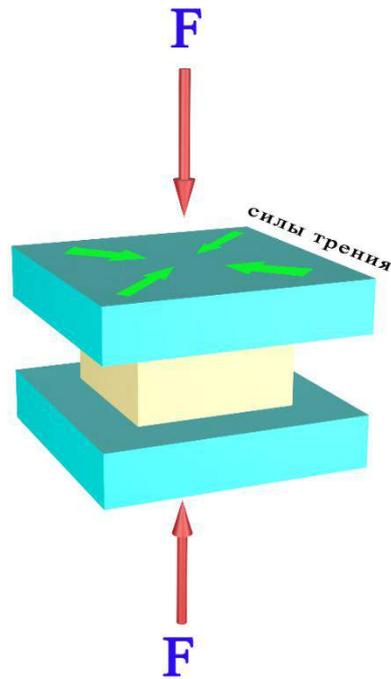


Рисунок 73 – Схема влияния сил трения на образец при сжатии.

следовательно, истинные напряжения отличаются от условных. Это не существенно, когда материал хрупкий и деформация меньше 1%, но для высокодеформируемых материалов, таких как дентин человека, когда деформация может достигать несколько десятков процентов, это нужно учитывать. Поэтому эту разницу в напряжениях должна приниматься во внимание, при испытании дентина на сжатие. Контролируя боковую и осевую деформацию в процессе испытания можно оценить вклад трения в деформационное поведение. Кроме того, измеряя эти деформации на упругом участке можно определить коэффициент Пуассона.

Оценка истинных напряжений показала, что истинный предел прочности всегда меньше чем условный (Таблица 22). Истинный предел прочности возрастает с ростом  $d/h$  отношения, как и условный предел прочности (рисунок 74). Отношение поперечной деформации к осевой максимально для образцов с  $d/h=4$  и минимально для образцов с наибольшим  $d/h$  отношением, и промежуточное для образцов с маленьким отношением (рисунок 75). Скорректированный модуль Юнга на истинное напряжение в точке предела

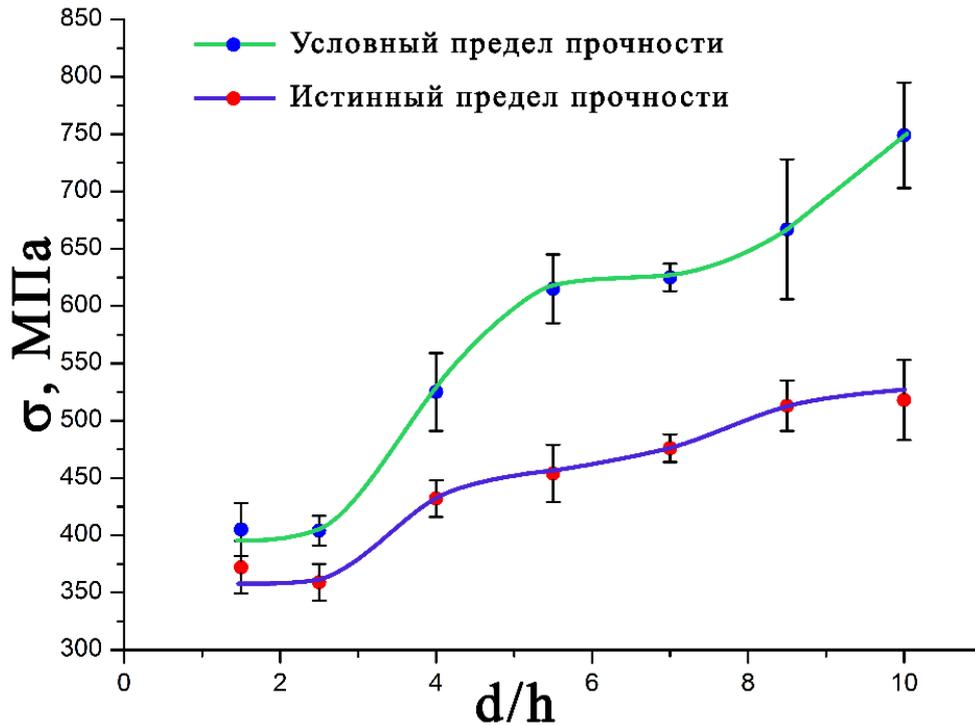


Рисунок 74 – Графики зависимости предела прочности дентина от d/h отношения.

Таблица 22 – Механические свойства дентина с учетом поперечной деформации.

d/h отношение	1,5	2,5	4	5,5	7	8,5	10
Условный предел прочности, МПа	405±23	404±13	525±34	615±30	625±12	667±61	749±46
Истинный предел прочности, МПа	372±23	359±16	432±16	454±25	476±12	513±22	518±35
Поперечная деформация/	0,37±	0,34±	0,49±	0,38±	0,29±	0,26±	0,31±
Осевая деформация	0,06	0,05	0,07	0,07	0,04	0,01	0,04

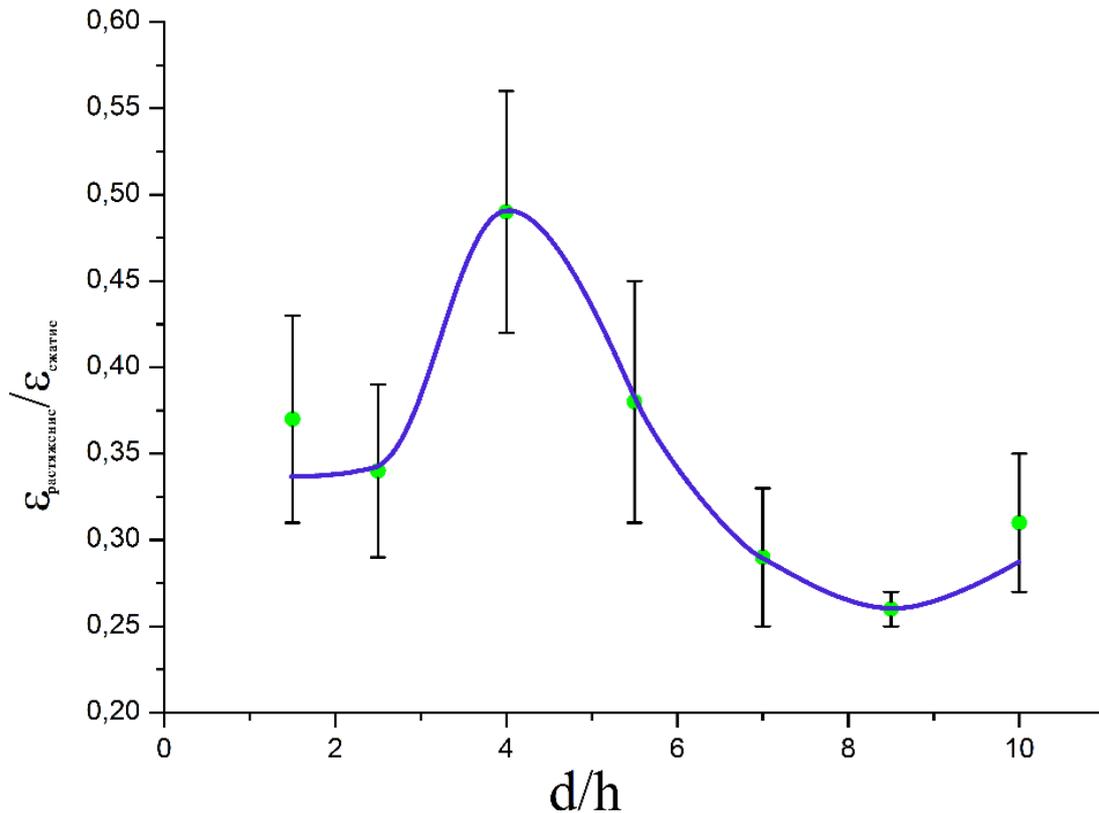
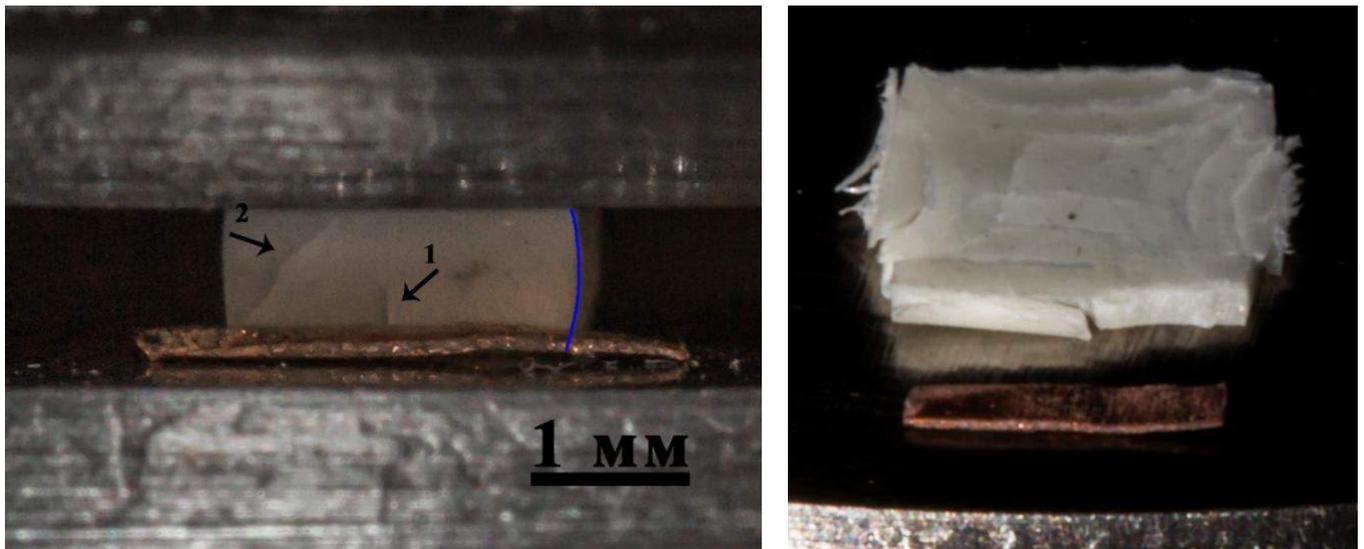


Рисунок 75 – График зависимости отношения растягивающих напряжений к сжимающим в дентине от  $d/h$  отношения при сжатии.

пропорциональности для образцов  $d/h=4$  меньше условного модуля Юнга на  $\sim 7\%$  и составляет  $4,04 \pm 0,12$  ГПа. Коэффициент Пуассона  $0,14 \pm 0,04$ . Наблюдение боковых поверхностей образцов после испытания показало, что под нагрузкой образцы приобретают бочкообразную форму и в образцах возникает два типа трещин (рисунок 76а). Первый тип, трещина лежит вдоль оси сжатия, второй тип, трещина наклонена под  $\sim 45^\circ$  к плоскости сжатия. Механизмами роста трещин являются отрыв для первого типа трещины и сдвиг для второго [136]. Эти механизмы роста трещин могут быть активированы одновременно благодаря равенству предела прочности на разрыв и на сдвиг. Большое количество трещин второго типа наблюдается в образце с высоким отношением (рисунок 76б) [137].

Уровень расклинивающих напряжений можно принять, как критический



а

б

Рисунок 76 – Боковые поверхности образцов после испытаний: а – образец с маленьким  $d/h$  отношением, стрелочками показаны трещины; б – образец с большим  $d/h$  отношением.

параметр, определяющий механические свойства материалов, так как рост трещин будет подавлен, если этот параметр мал (рисунок 77) [138,139]. Сжатие образца приводит к его расширению, следовательно, возникают растягивающие напряжения перпендикулярно сжимающим. При малых деформациях распределение напряжений в образце можно считать однородными, тогда как при больших деформациях, данное условие нарушается из-за взаимодействия образца с пуансонами. В результате образец принимает бочкообразную форму, когда уровень растягивающих напряжений в центральной части образца превышает их уровень около пуансонов (рисунок 78а). Для образцов, имеющих большое  $d/h$  отношение или плоских образцов, области неоднородных деформаций малы по сравнению с объемом образца (рисунок 78б). Поэтому для них распределение напряжений можно принять, как однородное. При сжатии уровень расклинивающих напряжений у трещины определяется растягивающими напряжениями. В работе показано, что отношение растягивающих напряжений к



Рисунок 77 – Схема распределения напряжений в порообразной трещине.

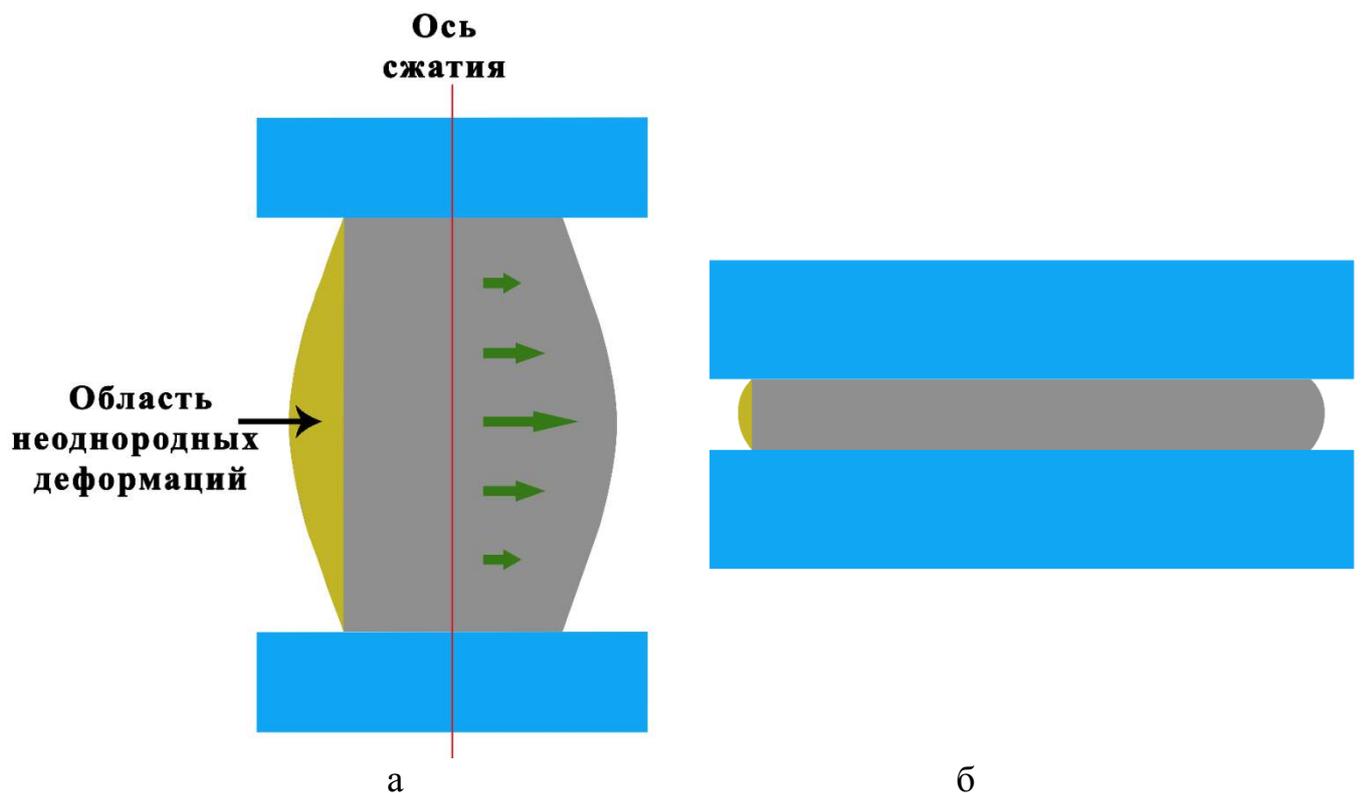


Рисунок 78 – Форма образца под нагрузкой при сжатии: а – высокий образец; б – плоский образец

сжимающим зависит от  $d/h$  отношения образца (рисунок 75). Отношение напряжений минимально для плоских образцов и как следствие образцы демонстрируют наибольшую прочность и способность к деформации за счет большой силы трения между образцом и пуансонами, по сути, мы имеем случай трехосевого сжатия [140]. По логике, сила трения минимальна, а отношение напряжений должно быть максимальным у высоких образцов. Однако это не выполняется в эксперименте, поскольку возникает неоднородная деформация и образец разрушается. Максимальное отношение растягивающих напряжений к сжимающим у образцов с промежуточным  $d/h=4$  (рисунок 75). Следовательно, отношение  $d/h=4$  является оптимальным для испытания дентина на сжатие, поскольку распределение напряжения в них однородны, а влияние сил трения минимально. Данное заключение подтверждается экспериментами, в которых деформационное поведение образцов дентина с  $d/h=4,3$  в глицерине и на воздухе не отличаются друг от друга [129]. Хорошо известно, что глицерин может быть использован в качестве смазки. Поэтому, схожесть деформационного поведения указывает на то, что вклад трения в деформационное поведение образцов дентина с  $d/h=4$  незначителен. Следовательно, механические свойства образцов с данным  $d/h$  отношением, наиболее близки к собственным свойствам дентина. При этом полученное значение предела прочности  $432\pm 16$  МПа, выше, по сравнению с результатами, полученными предыдущими исследователями, тогда как модуль Юнга ниже  $4,04\pm 0,12$  ГПа. Данное обстоятельство, когда тело более жесткое и менее прочное, может быть связано с тем, что в образцах не реализовалась пластичность в достаточном объеме.

## 2.2.2 Механические свойства при растяжении

### 2.2.2.1 Диаметральное сжатие

Диаметральное сжатие или не прямое растяжение позволяет испытывать малогабаритные и хрупкие образцы на растяжение. Ранее было показано, что предел прочности, полученный при данном методе, аналогичен при прямом растяжении [75]. Следовательно, методом диаметрального сжатия можно оценить свойства дентина при растяжении, для чего были испытаны образцы из группы №102. Характерная деформационная кривая приведена на рисунке 79. Деформационную кривую по характеру поведения можно разделить на два участка линейный, на начальном этапе испытания и до  $\sim 60$  МПа и  $\sim 3,5\%$ , и далее нелинейный до момента разрушения (рисунок 79). Предполагается, что на линейном участке образец деформируется упруго, а на нелинейном – пластично.

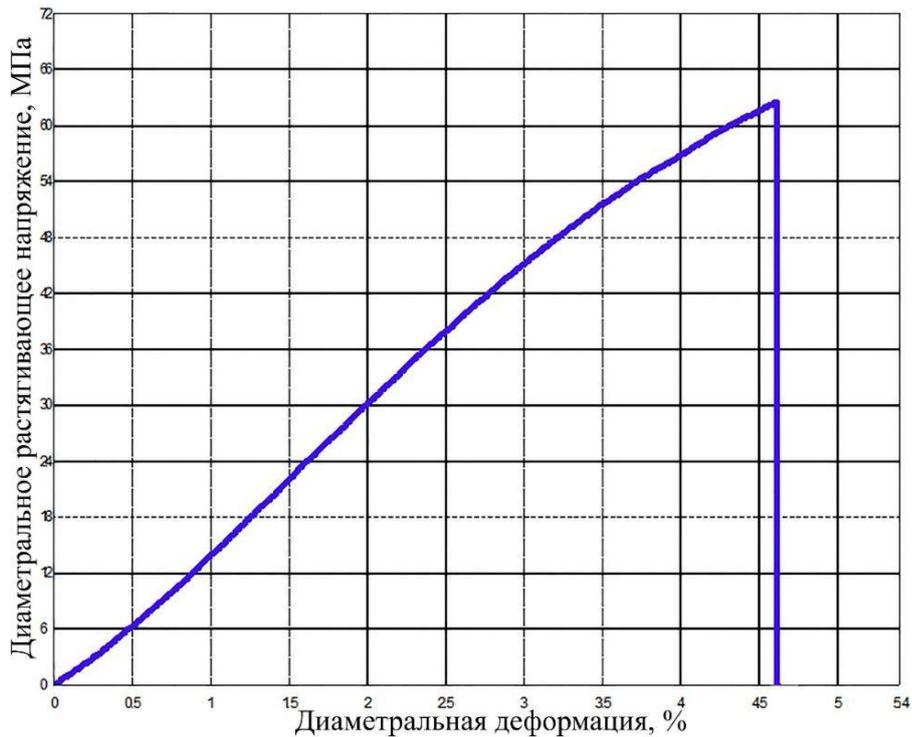


Рисунок 79 – Деформационная кривая дентина при диаметральном сжатии.

Исходя из этого, были определены величины упругой и пластической деформации  $3,6\pm 0,3\%$  и  $1,1\pm 0,3\%$ , соответственно. Предел прочности брался, как максимальное напряжение при испытании, что соответствовало напряжению разрушения  $62,6\pm 5,2\text{МПа}$ . Упругий модуль определялся, по наклону кривой на линейном участке  $1,50\pm 0,09\text{ГПа}$ . Полная деформация  $4,7\pm 0,6\%$ .

Образец дентина разрушался на три части после испытания. Средняя часть имела прямоугольный профиль, тогда как боковые части были сегментами. Металлографическая аттестация боковой поверхности образца непосредственно перед разрушением показала, что форма образца после испытания перешла из круглой в эллипсоидальную, а в центральной части образца наблюдается интенсивное растрескивание (рисунок 80). Траектории трещин располагаются

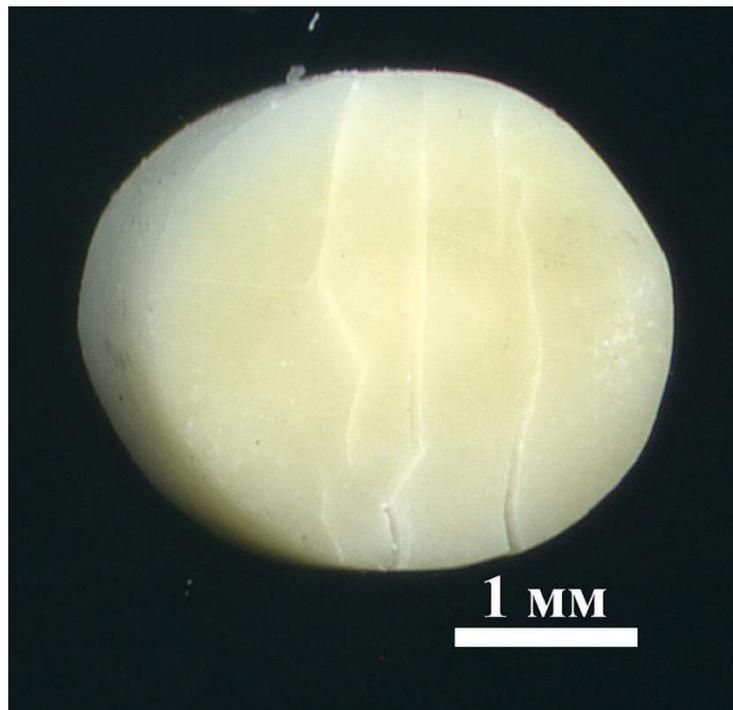


Рисунок 80 – Боковая поверхность образца дентина после испытания на диаметрально сжатие. В центральной части наблюдается интенсивное растрескивание.

параллельно направлению нагружения. Следует отметить, что возникновение трещин не приводило мгновенно к разрушению образца, что является характерной особенностью дентина, который способен эффективно подавлять рост трещин [50,111]. Действительно, микроскопическое наблюдение трещины показало, наличие мостов между ее краями и что вершина трещины имеет прямоугольный профиль, что является характерным признаком для пластичных материалов (рисунок 81) [141]. На поверхности излома дентина, наблюдаются небольшие ступеньки (рисунок 82).

Механические испытания показали, что есть два канала релаксации напряжений в дентине при диаметральном сжатии, где реализуются преимущественно растягивающие напряжения. Первое это деформирование образца в упругом и пластичном режиме, второе – это растрескивание образца. Величина предела прочности дентина совпадает с величинами, полученными при диаметральном сжатии [75], тогда как предел прочности при растяжении варьируется от 40МПа до 100МПа [73,76,78,142]. Значительный разброс результатов, возможно, связан со сложностями изготовления образцов.

Нелинейный характер деформационного поведения и множественный рост стабильных трещин говорит о высокой пластичности дентина в поле растягивающих напряжений. При этом необратимые деформации приводят к изменению формы образца, вследствие чего линия контакта трансформируется из линии в прямоугольник (рисунок 83). Поэтому центральная часть образца подвергается сжатию, тогда как максимальные растягивающие напряжения концентрируются на границах центральной части. В результате этого образец разрушается на три части.

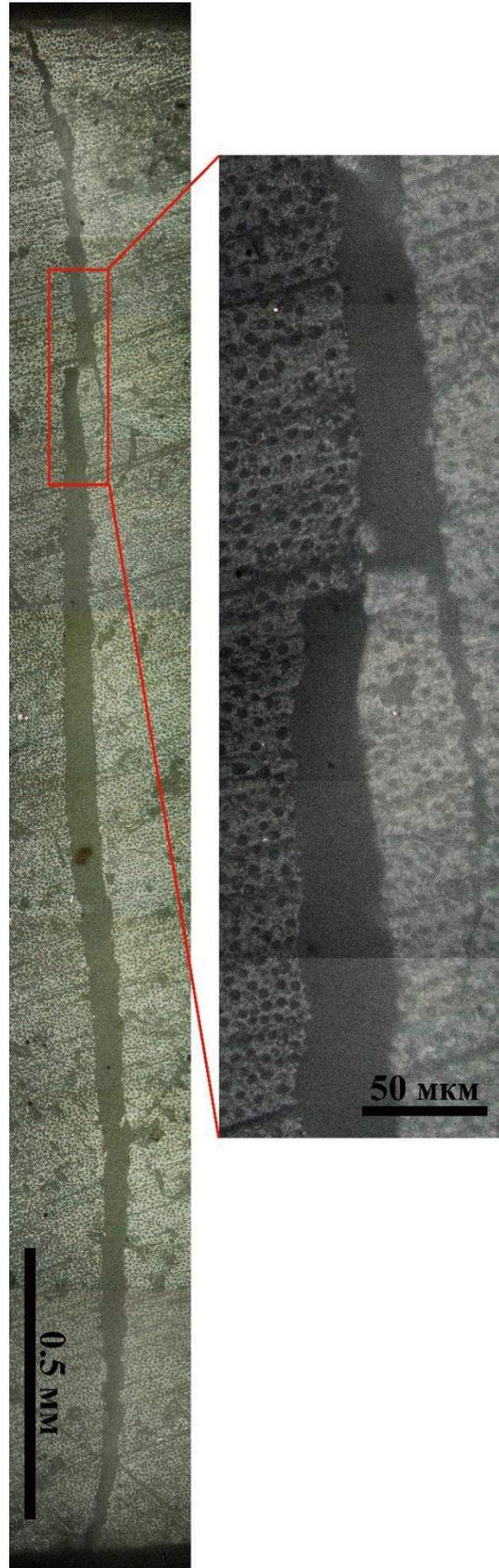


Рисунок 81 – Трещина в центральной части образца дентина при диаметральном сжатии.

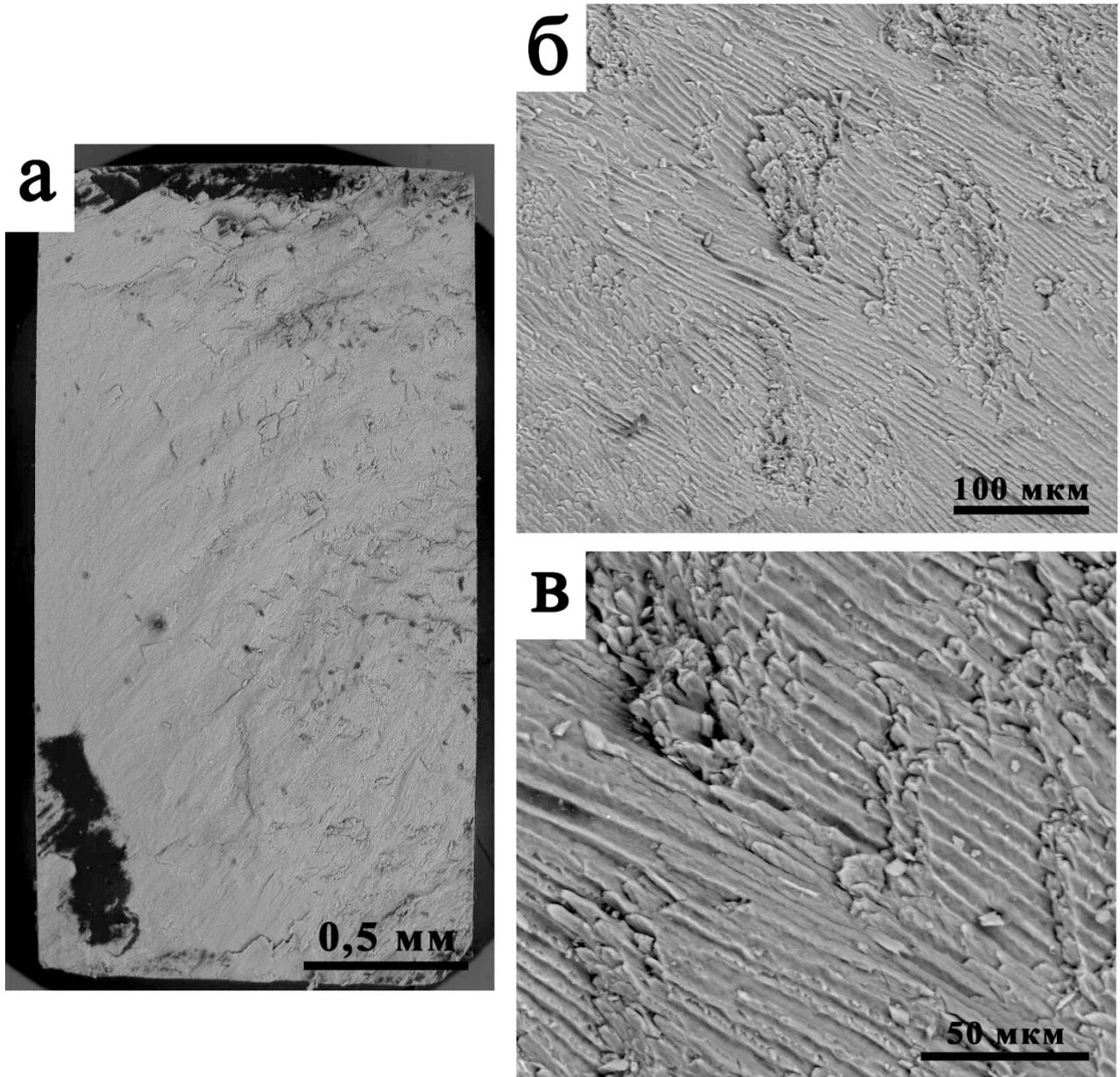


Рисунок 82 – Поверхность излома образца дентина диаметрально сжатого на воздухе: а – общий вид; б – увеличение x200; в – увеличение x500.

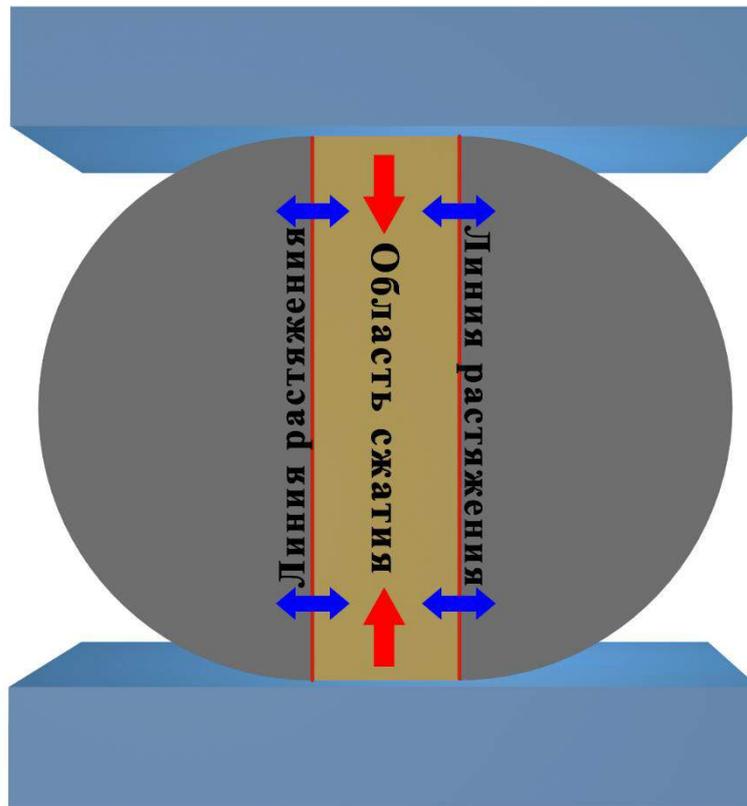


Рисунок 83 – Схематическое изображение распределения напряжений в образце при диаметральном сжатии пластичных материалов.

#### 2.2.2.2 Диаметральное сжатие при низких температурах

Деформационная кривая дентина при диаметральном сжатии в жидком азоте, температура испытания 77К, может быть аппроксимирована прямой линией (рисунок 84). Небольшой нелинейный участок на начальном этапе испытания можно рассматривать, как экспериментальный артефакт, связанный с несовершенством геометрии образца, усиленной влиянием низких температур. Предел прочности и жесткость образцов повысилась с понижением температуры, тогда как полная деформация не изменилась (Таблица 23). После испытания образец распадался на две равные части по линии нагружения (рисунок 85).

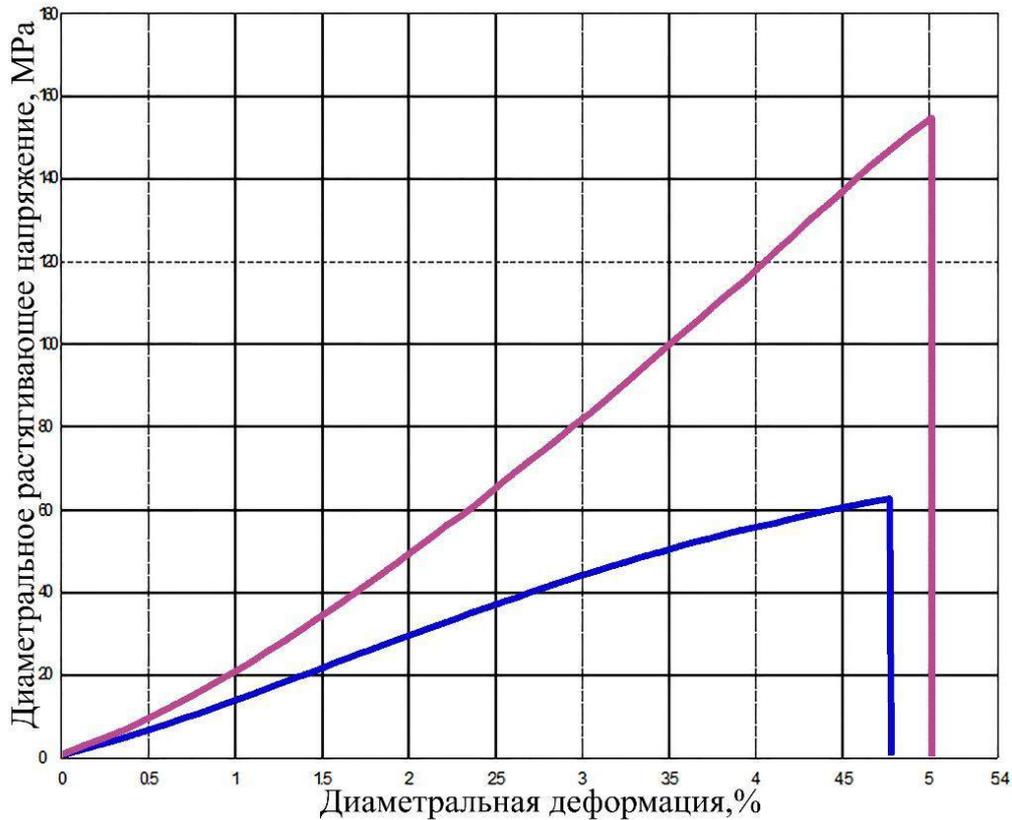


Рисунок 84 – Деформационные кривые дентина при диаметральном сжатии: верхняя кривая – жидкий азот; нижняя – комнатная температура.

Линейный характер деформационного поведения и разрушение образца за счет роста одиночной трещины позволяет заключить, что дентин ведет себя, как хрупкий материал в поле растягивающих напряжений при температуре жидкого азота 77К [141].

Таблица 23 – Механические свойства дентина при диаметральном сжатии при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Среда испытания	Е, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$\delta$ , %
Воздух (300К)	1,50±0,09	59,6±3,6	62,6±5,2	3,6±0,2	1,1±0,3	4,7±0,6
Азот (77К)	3,29±0,41	156±31	156±31	5,0±1,4	0,0±0,0	5,0±1,4

Отсутствие пластичности при температуре жидкого азота, позволяет заключить, что пластичность в дентине при растяжении реализуется только за счет органических компонент. Тогда как, при сжатии пластичность реализуется, как за счет органики, так и за счет пористости дентина [133]. Также стоит отметить, что в отличие от испытания при комнатной температуре, когда наблюдается множественный рост стабильных трещин, при низких температурах дентин разрушается за счет роста одиночной трещины, что говорит о высокой значимости коллагеновых волокон в подавлении роста трещины. Повышение прочности примерно в 2,5 раза и жесткости является характерным для испытания материалов при низких температурах. Однако понять механизм этого роста при таком исследовании невозможно.

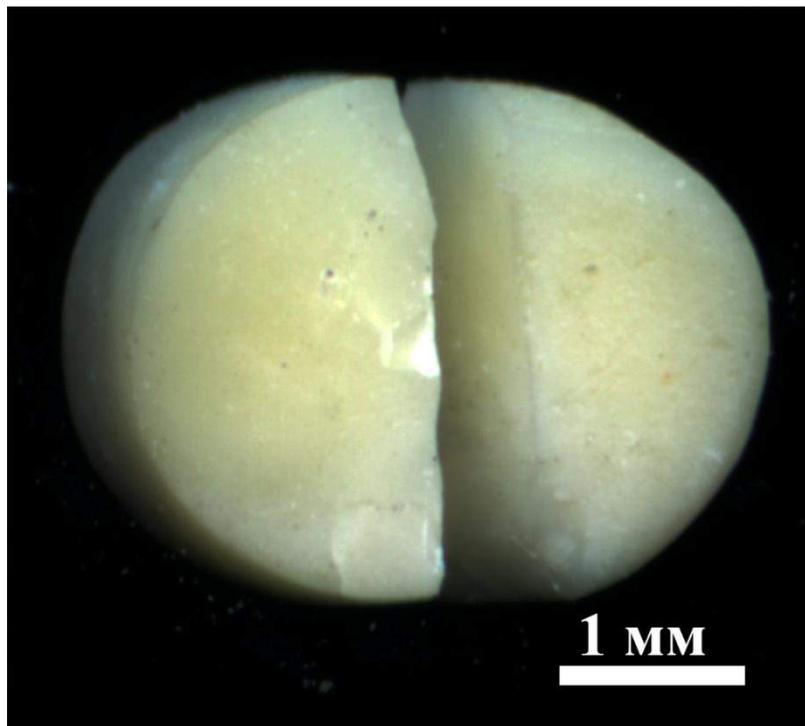


Рисунок 85 – Образец дентина после испытания на диаметральное сжатие в жидком азоте.

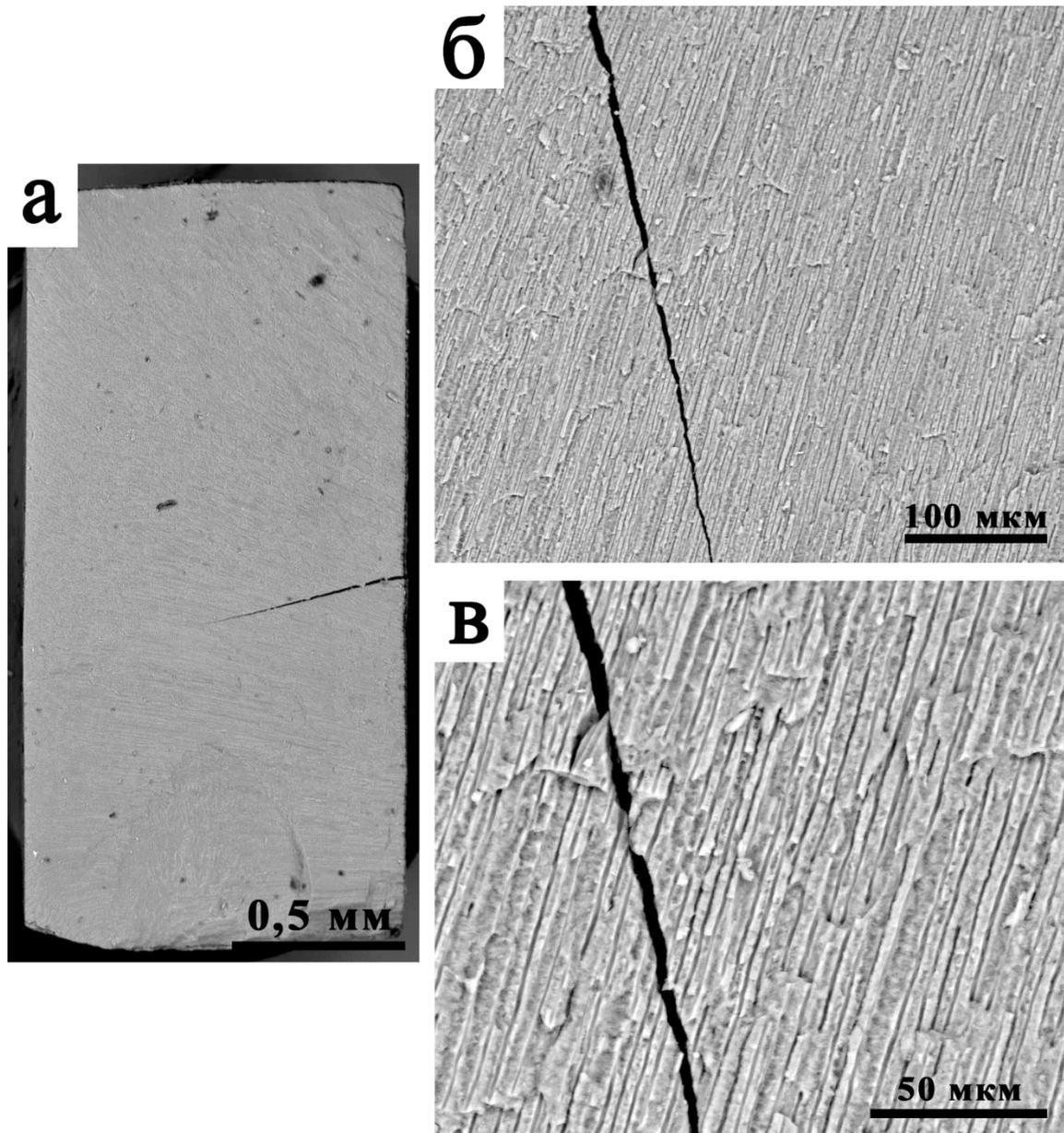


Рисунок 86 – Поверхность излома образца дентина диаметрально сжатого в жидком азоте: а – общий вид; б – увеличение x200; в – увеличение x500.

Поверхность излома гладкая, наблюдаются лишь небольшие микроскопические неровности (рисунок 86). При сравнении поверхности излома образца дентина диаметрально сжатого на воздухе с испытанным в жидком азоте видно, что при испытаниях при комнатной температуре поверхность излома имеет более сложный рельеф (рисунок 82). Появление ступенек на поверхности излома при комнатной температуре может быть связано с вкладом коллагеновых волокон, который аннулируется при низких температурах. Кроме того, траектория трещины в дентине при температуре жидкого азота прямолинейна, а вершина острая (рисунок 86). Перед вершиной трещины отсутствуют сателлитные трещины, мосты между краями трещины также отсутствуют, как это имеет место при росте трещины в дентине при комнатной температуре (рисунок 81). Поэтому можно заключить, что коллагеновые волокна определяют способность дентина к пластической деформации и остановке роста трещины в поле растягивающих напряжений.

## 2.2.3 Механические свойства при изгибе

### 2.2.3.1 Изгиб

Испытания на изгиб позволяют оценить деформационное поведение образцов при высоком уровне растягивающих напряжений в его нижней части. При этом в отличие от растяжения, эта деформационная схема является более мягкой и позволяет оценить упруго пластичные свойства хрупких материалов [93]. Испытание на трехточечный изгиб образцов дентина (группа №119) останавливали после разрушения образцов, что соответствовало резкому падению напряжения на деформационных кривых (рисунок 87). Разрушение образцов происходило по достижению деформации  $1,5 \pm 0,1\%$  в области линии приложения нагрузки на две равные части (рисунок 88). Поверхность излома дентина была неровной (рисунок 89), что связано с его сложной микроструктурой.

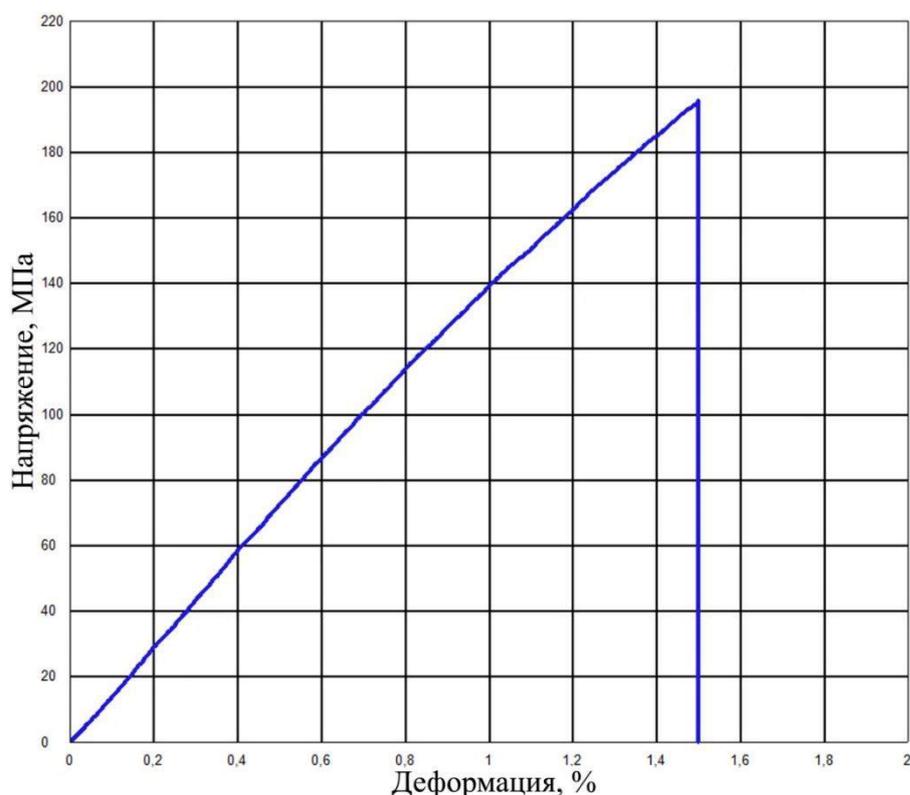


Рисунок 87 – Деформационная кривая дентина при изгибе.

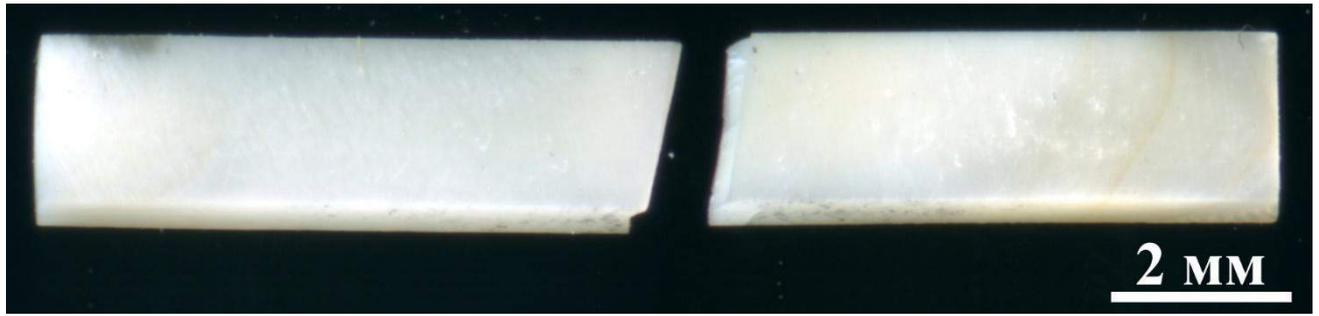
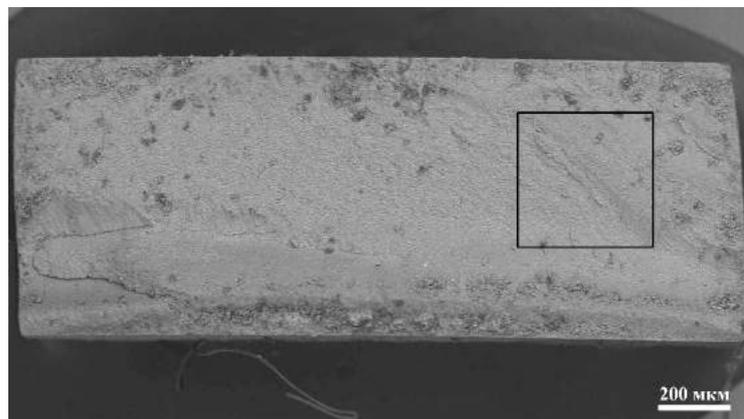
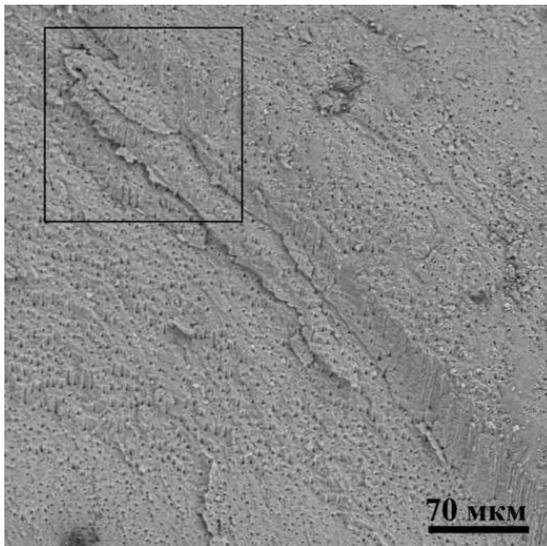


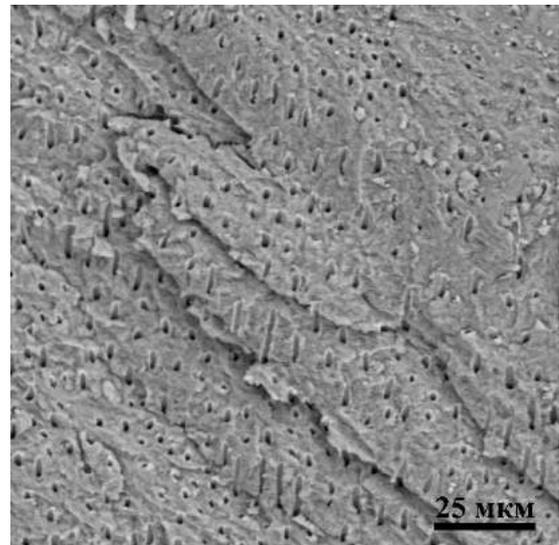
Рисунок 88 – Поверхности образца дентина после изгиба.



а



б



в

Рисунок 89 – Поверхности излома дентина, СЭМ: а – общий вид; б – вид излома, черная рамка а; в – вид излома, черная рамка б.

Действительно ранее было показано, что поверхность излома при изгибе определяется ориентировкой дентинных каналов образце [82]. Деформационную кривую по характеру поведения можно разделить на два участка: линейный и нелинейный (рисунок 87). Первый линейный начинался из нуля и заканчивался при  $\sim 120$  МПа и  $\sim 0,9\%$ , далее следовал второй участок до момента разрушения. По длине первого участка определили упругую деформацию  $\varepsilon_{\text{упр}}=1,0\pm 0,1\%$ , а по второму пластическую  $\varepsilon_{\text{упр}}=0,5\pm 0,1\%$ . Предел прочности и модуль Юнга дентина при изгибе равнялся  $\sigma_{\text{н}}=195\pm 38$  МПа и  $E=14,46\pm 2,49$  ГПа, соответственно.

Металлографическое наблюдение показало, что разрушение образца дентина произошло за счет роста одиночной трещины в месте контакта нагружающей призмы (рисунок 88). Поверхности изломов макроскопически гладкие, на микро-уровне наблюдаются небольшие ступеньки (рисунок 89) [117]. Следовательно, по характеру разрушения и величине полной деформации  $\sim 1,5\%$ , дентин можно отнести к хрупким материалам. Подобное поведение описано в литературе [32,84,144]. Неровную поверхность излома можно объяснить зависимостью траектории разрушения от ориентировки дентинных каналов в образце [32,82]. Поэтому, можно заключить, что дентин ведет себя, как хрупкий материал, когда преобладают растягивающие напряжения.

### **2.2.3.2 Зависимость свойств от скорости нагружения**

Три деформационных кривых, которые характеризуют зависимость деформационного поведения дентина при изгибе от скорости нагружения, представлены на рисунке 89. Механические свойства представлены в Таблице 24. Видно, что скорость нагружения при изгибе, влияет на механические характеристики дентина, как и при сжатии. Модуль Юнга возрастал от 14,44 ГПа при 0,001 мм/мин до 17,70 ГПа при 0,1 мм/мин, после чего он не изменялся (рисунок 91). При этом предел прочности и предел пропорциональности дентина уменьшался со снижением скорости нагружения (рисунок 92 и Таблица 24).

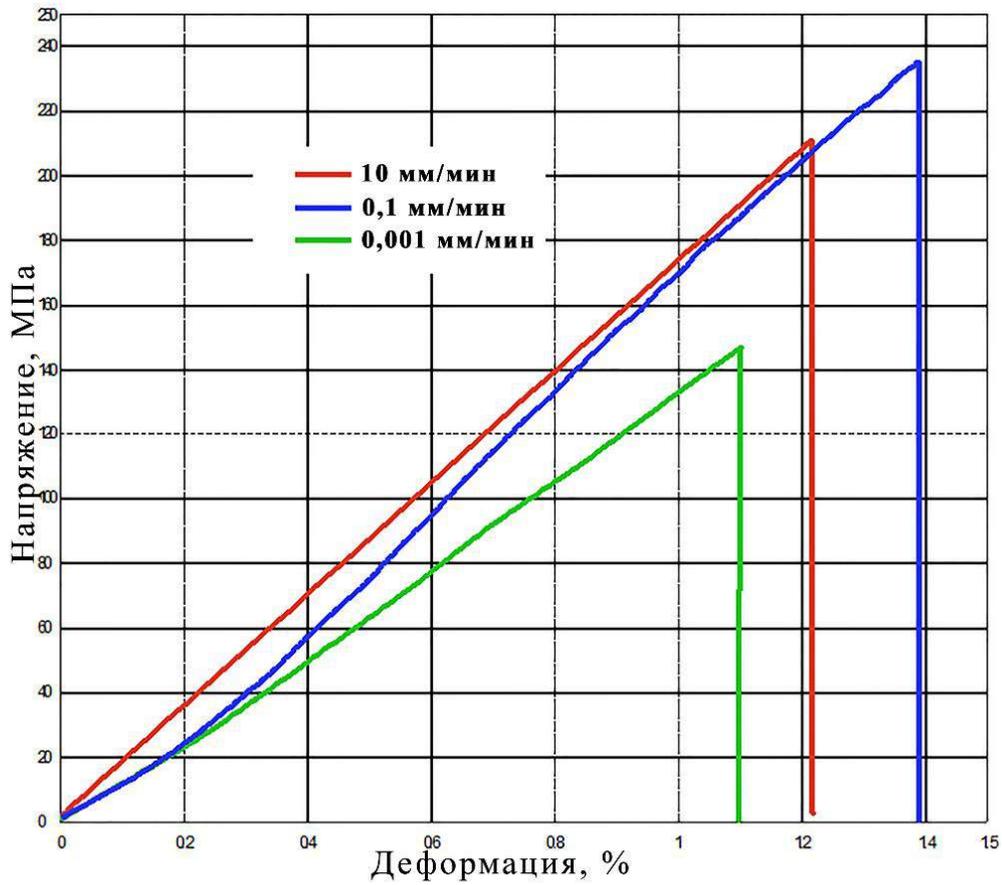


Рисунок 90 – Деформационные кривые дентина человека при изгибе испытанные при разных скоростях нагружения.

Таблица 24 – Механические свойства дентина при изгибе испытанного при разных скоростях нагружения.

V, мм/мин	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_n$ , МПа	$\varepsilon_{упр}$ , %	$\varepsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %	J, Дж*10 <sup>-3</sup>
10	17,31±1,47	213±36	213±36	1,2±0,1	0,0±0,0	1,2±0,1	1,78±0,46
1	18,93±1,46	191±42	206±24	1,1±0,1	0,1±0,0	1,2±0,1	1,53±0,39
0,1	17,70±1,61	177±8	233±13	1,0±0,1	0,4±0,1	1,4±0,1	2,07±0,17
0,01	15,56±1,54	171±17	183±1	1,3±0,2	0,1±0,1	1,4±0,1	1,55±0,14
0,001	14,44±0,71	143±12	143±12	1,1±0,1	0,0±0,0	1,1±0,1	0,98±0,19

Полная деформация и энергия, затраченная на разрушение образца, которая определялась, как площадь под деформационной кривой, были максимальны при скорости 0,1мм/мин, минимальны при наименьшей скорости и средние при максимальной скорости, как это имело место при аналогичных испытаниях дентина на сжатие (рисунок 93). Увеличение деформируемости образца при скорости 0,1мм/мин, происходит за счет роста пластической деформации, тогда как упругая деформация была постоянна (Таблица 24).

Изучение поверхностей изломов дентина не выявило какой-либо закономерности от скорости нагружения (рисунок 94). Рельеф излома определялся микроструктурными особенностями образца или другими словами

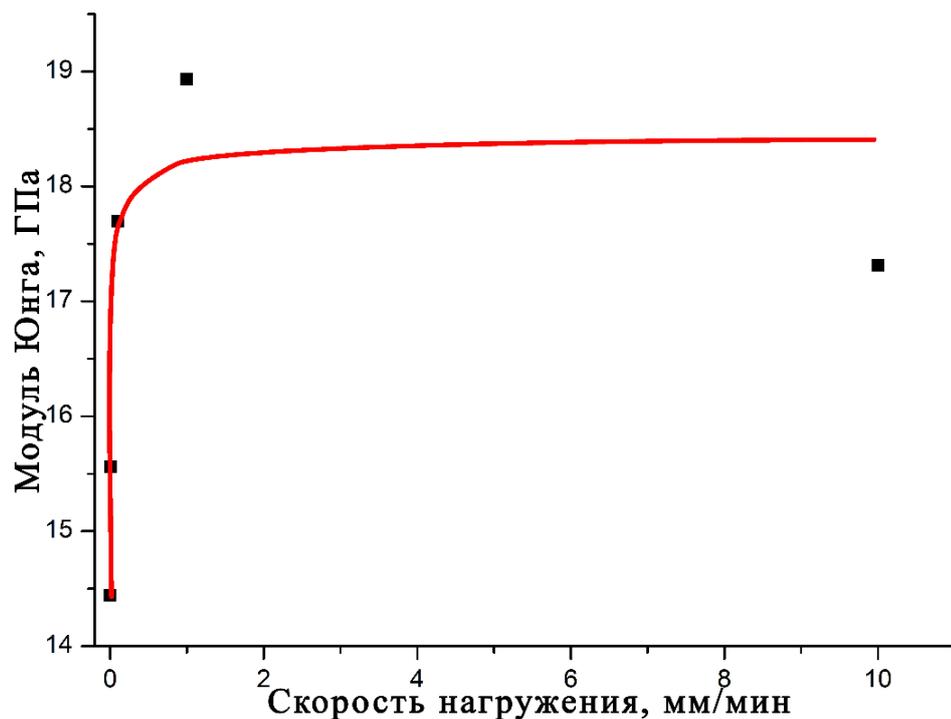


Рисунок 91 – График зависимости модуля Юнга дентина человека от скорости нагружения при изгибе.

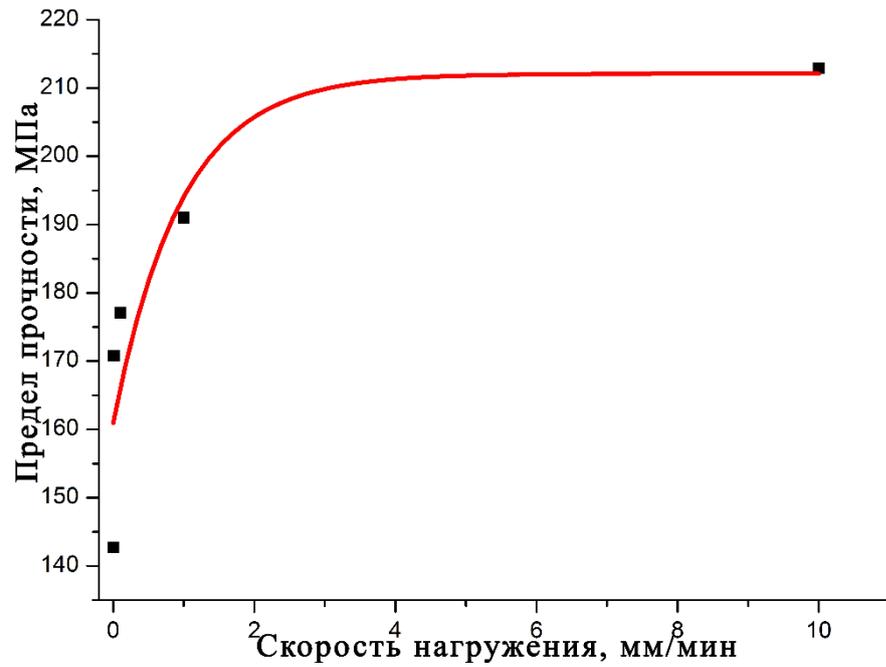


Рисунок 92 – График зависимости предела прочности дентина человека от скорости нагружения при изгибе.

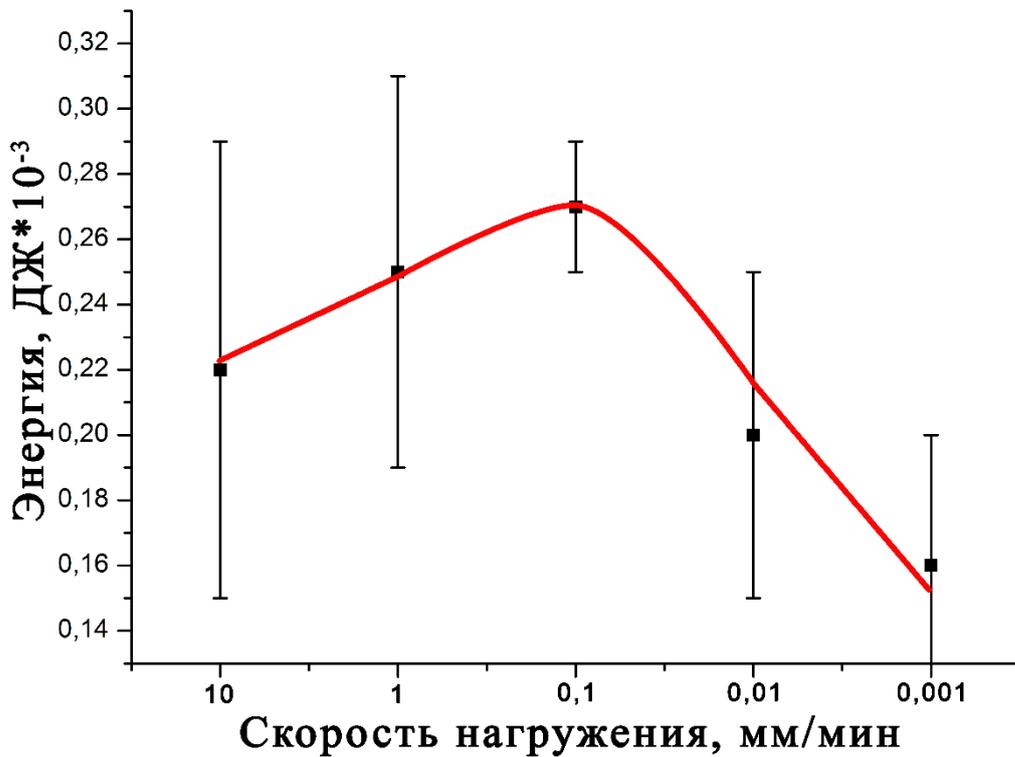


Рисунок 93 – Энергия, затраченная на разрушение образца при изгибе в зависимости от скорости нагружения.

ориентировкой дентинных каналов в образце. Действительно ранее было показано, что рельеф поверхности излома определяется ориентировкой каналов, он ровный, когда каналы ориентированы перпендикулярно направлению нагружения и он сложный в других случаях [82].

Зависимость поведения от скорости дентина при сжатии и изгибе похожи, однако, при изгибе наблюдается снижение предела прочности с уменьшением скорости испытания, тогда как, он не изменяется при сжатии. Поэтому, можно сказать, что поведение дентина от скорости испытание различное при растягивающих и сжимающих нагрузках.

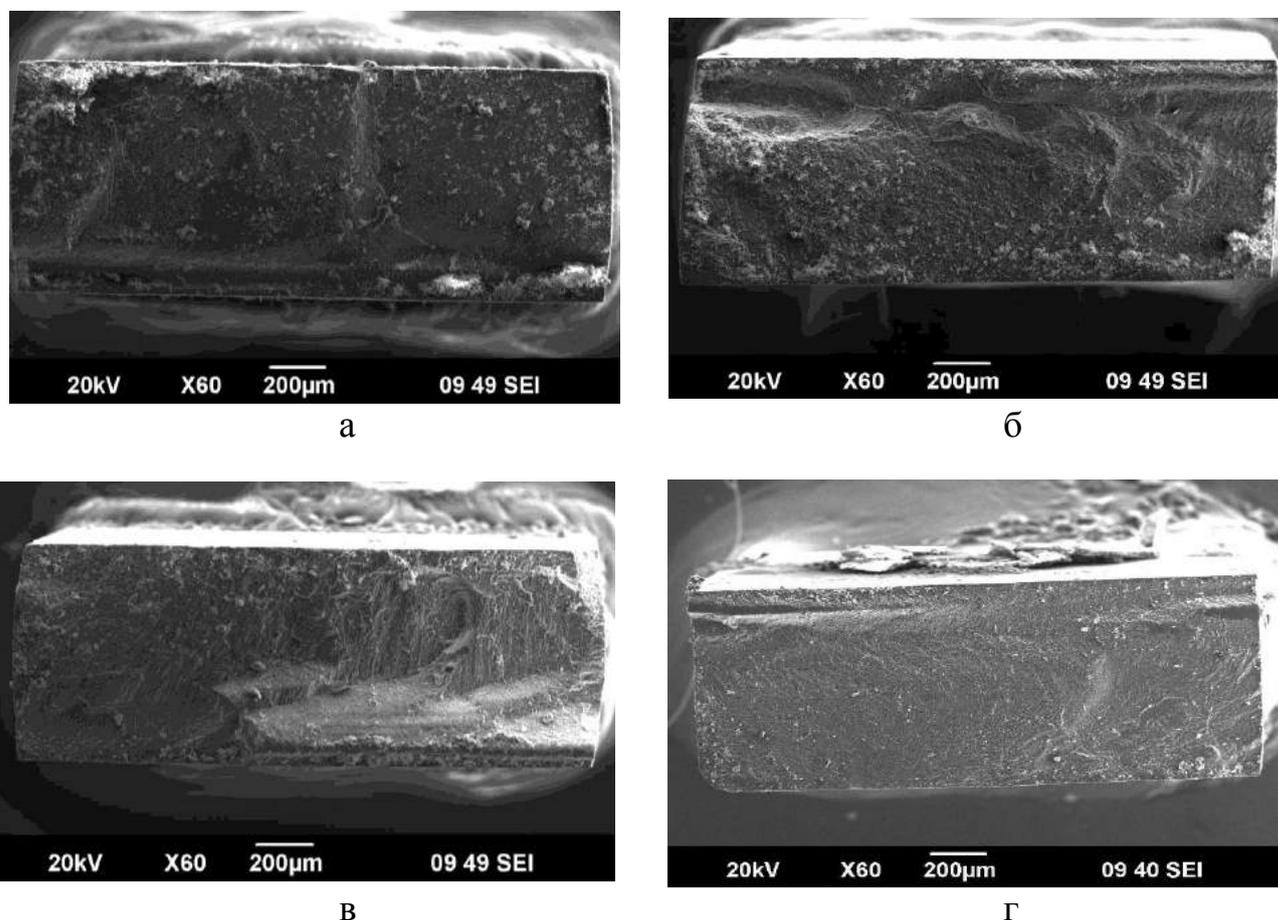


Рисунок 94 – Поверхности изломов дентина при испытании на изгиб: а – скорость нагружения 10 мм/мин; б – скорость нагружения 1 мм/мин; в - скорость нагружения 0,1 мм/мин; г - скорость нагружения 0,01 мм/мин.

### 2.2.3.3 Ползучесть

Диапазон прикладываемых нагрузок при испытании на долговременную прочность (5 часов) образцов дентина (группа №91-95) при изгибе был от 50МПа до 140МПа. На данном диапазоне нагрузок образцы не разрушались, тогда, как при увеличении нагрузки они разрушались в процессе испытания. Деформационное поведение образцов было подобным. Деформационное поведение образцов было характерным для вязкоупругих материалов. Деформация возрастает, в то время как прикладываемые напряжения остаются постоянными (рисунок 95) [121]. На деформационной кривой для 140МПа можно выделить все три характерных участка ползучести, хорошо видно, что после участка стабильной ползучести наступает третья стадия ускоренной ползучести

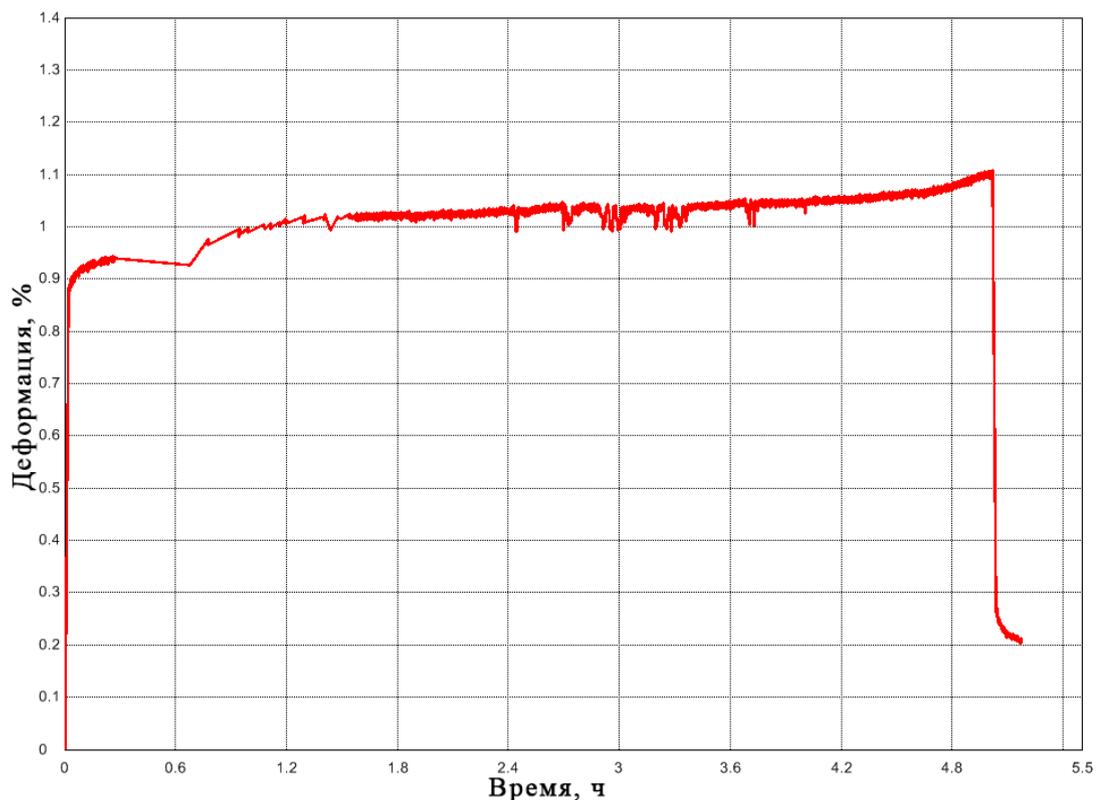


Рисунок 95 – Зависимость деформации от времени удержания нагрузки 140МПа.

Таблица 25 – Деформация, возникающая в процессе удержания нагрузки при изгибе в зависимости от величины нагрузки

V, мм/мин	50	80	100	120	140
$\varepsilon_t$ , %	0,06±0,02	0,16±0,03	0,17±0,7	0,24±0,5	0,20±0,6

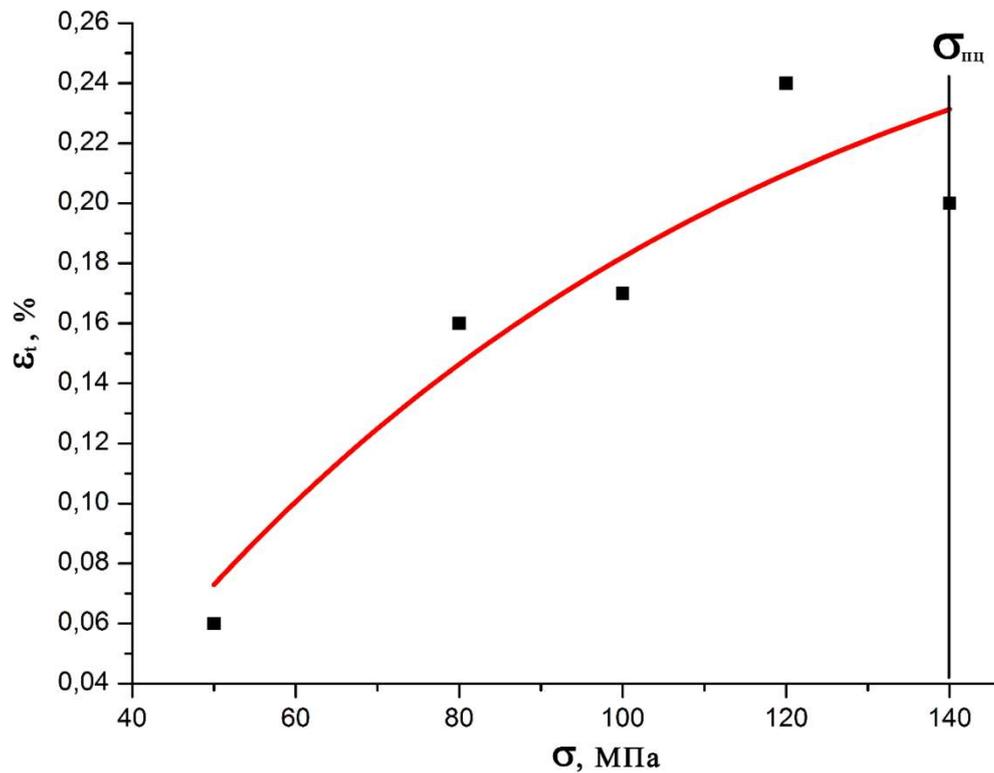


Рисунок 96 – График зависимости деформация, возникающей в процессе удержания нагрузки при изгибе от величины нагрузки.

(рисунок 95). Что никогда не наблюдалось при сжатии, где третья стадия отсутствовала. Также стоит отметить, что образцы разрушались при напряжениях значительно ниже, чем предел прочности. Максимальная величина нагрузок соответствовала пределу прочности дентина при изгибе с наименьшей скоростью нагружения 0,001 мм/мин (Таблица 25). Данный факт подтверждает предположение о процессах ползучести в дентине при малых скоростях нагружения. При этом они проявляются более интенсивно при преобладании растягивающих нагрузок. Величина деформации, возникшая непосредственно

при удержании постоянной нагрузки ( $\epsilon_t$ ) зависела от приложенных напряжений и изменялась от 0,06% при 50МПа до 0,20% при 140МПа (таблица 25). Зависимость  $\epsilon_t$  от приложенных нагрузок нелинейная и приведена на рисунке 96. На поверхности излома образца, разрушенного при испытании, нельзя выделить характерных особенностей, которые бы не присутствовали на изломах дентина, испытанного на изгиб при других условиях, например, при различных скоростях нагружения (рисунок 97).

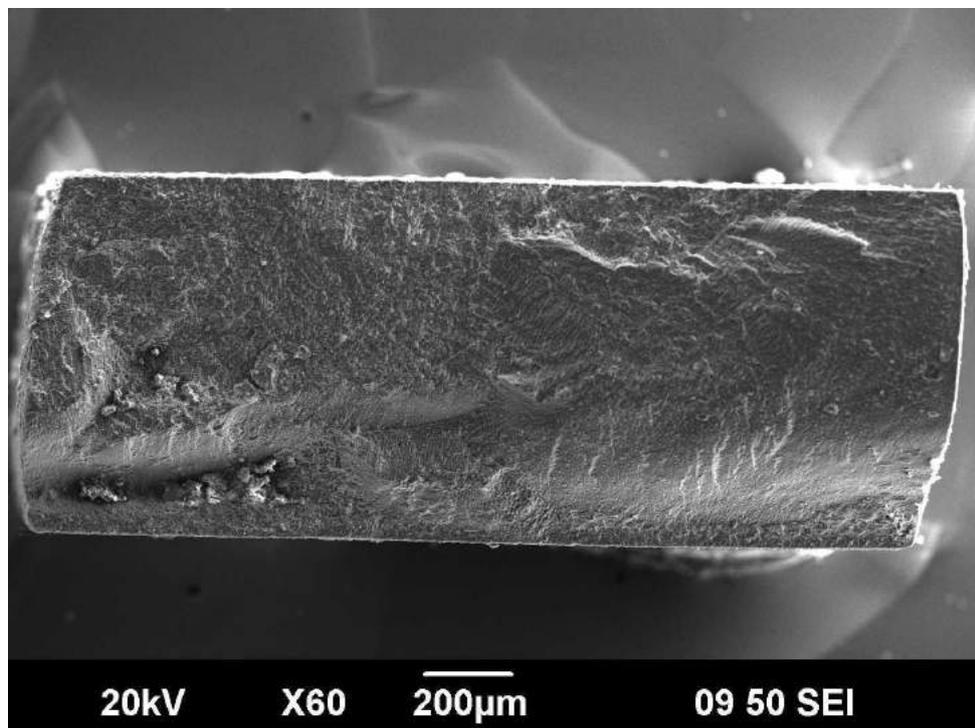


Рисунок 97 – Поверхность излома дентина при испытании на удержание нагрузки.

## 2.2.4 Механические свойства при сдвиге

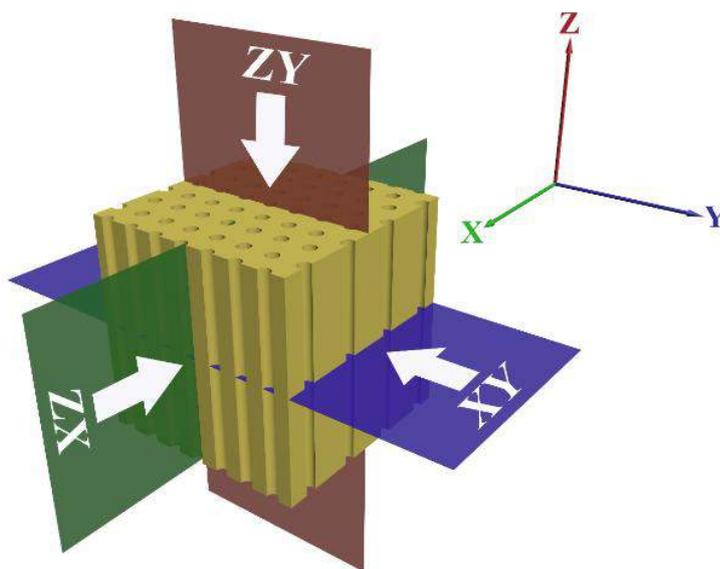


Рисунок 98 – Схематическое изображение трех направлений сдвига в дентине.

Для изучения зависимости механических свойств дентина от ориентировки дентинных каналов были испытаны три группы образцов № 107-109 на сдвиг, в которых плоскость сдвига была ориентирована в трех направлениях (рисунок 98). Механические испытания останавливали, когда происходило разрушение образца, что соответствовало резкому падению напряжения на деформационной кривой (рисунок 99). Деформационное поведение всех образцов соответствовало поведению высоко упругих и пластичных материалов. На деформационной кривой присутствовали протяжённые линейный и нелинейный участок. Механические свойства дентина для трех характерных направлений приведены в Таблице 26. Механические свойства для направлений ZY и ZX подобны, тогда как деформационная кривая для направления XY совпадает с первыми двумя направлениями, но образцы разрушаются при меньшей деформации (рисунок 99). Следовательно, деформационное поведение человеческого дентина не зависит от ориентировки дентинных каналов вплоть до ~17%. Поэтому, дентин можно

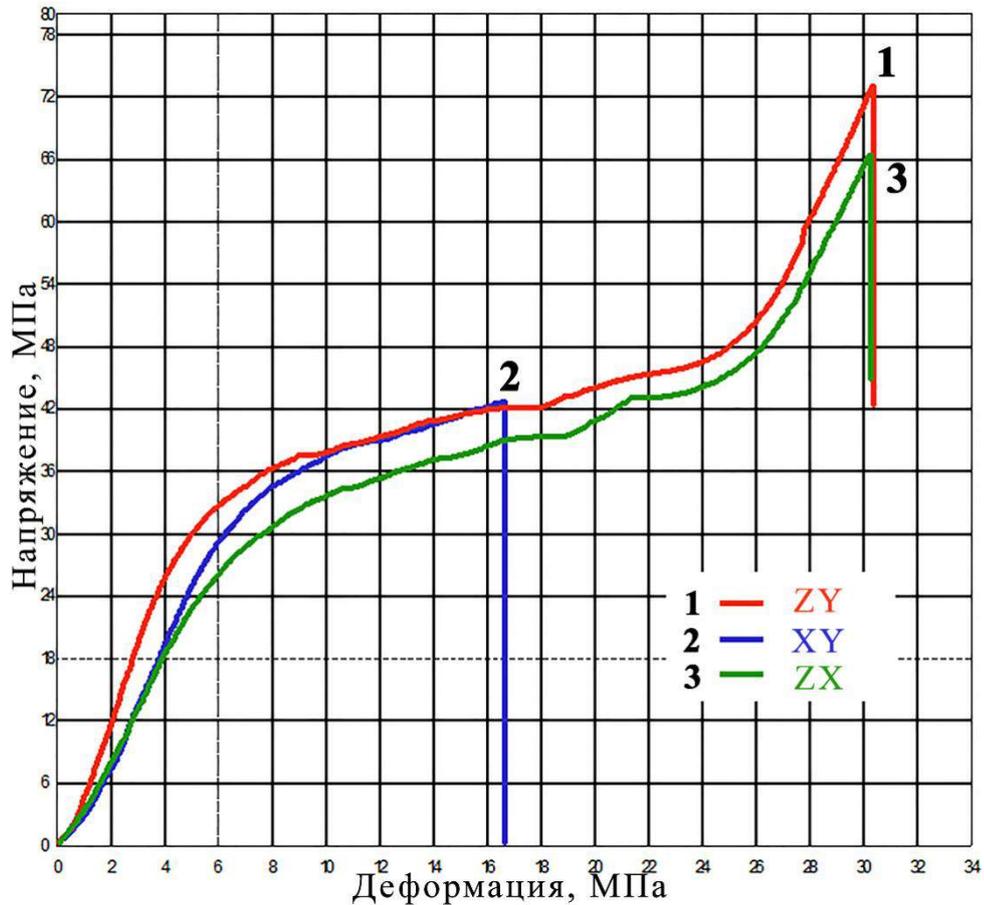


Рисунок 99 – Деформационные кривые дентина для трех направлений при сдвиге.

рассматривать, как изотропное тело в данном диапазоне деформаций, тогда как после  $\sim 17\%$ , анизотропия должна учитываться. При этом направление перпендикулярное дентинным каналам является легким для разрушения.

Разрушение образцов всегда происходило в плоскости сдвига. Следовательно, направление разрушения определялось геометрией приложенных напряжений. СЭМ изучение поверхностей изломов показало, что они макроскопически гладкие, но наблюдаются небольшие ступеньки в образцах для направлений ZY и ZX (рисунок 100). Данные ступеньки соответствуют переходу на легкое направление разрушения, перпендикулярное дентинным каналам [144].

Предел прочности, при сдвиге полученный ранее близок к результатам, описанным выше [85]. Следовательно, результат, о том, что плоскость

Таблица 26 – Механические свойства дентина человека в зависимости от ориентировки дентинных каналов при испытании на сдвиг.

	G, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_c$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$\delta$ , %
ZX	0,64±0,15	26,4±2,2	70,2±4,1	4,6±1,3	26,1±0,5	30,7±2,2
XY	0,58±0,05	25,5±0,8	42,1±2,3	5,3±0,5	11,6±0,6	16,9±1,3
ZY	0,56±0,08	24,6±0,7	64,0±3,1	5,4±0,9	24,8±1,0	30,2±2,2

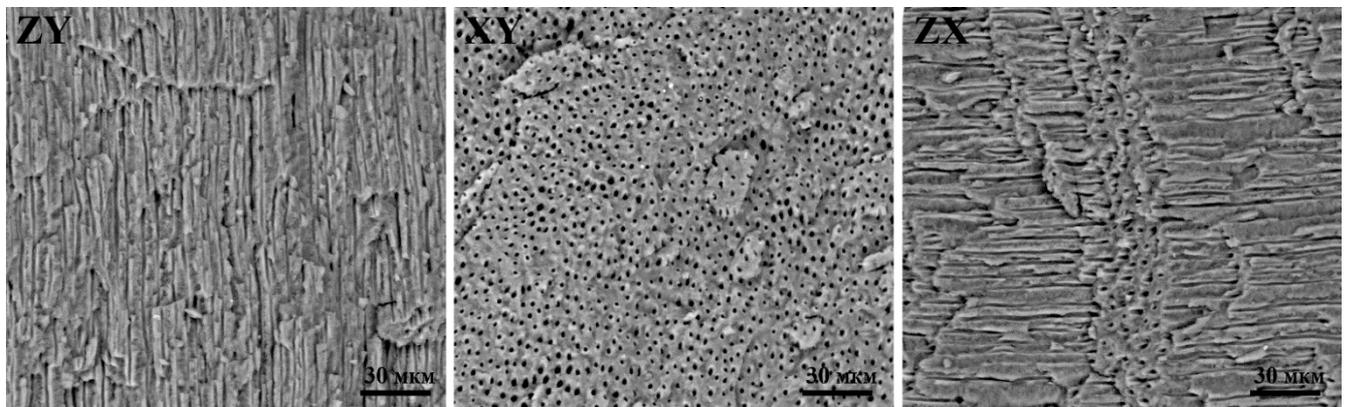


Рисунок 100 – Поверхности изломов для трех направлений сдвига, СЭМ.

перпендикулярная дентинным каналам является легкой для разрушения, поддерживается полученными результатами. Подобное заключение было также получено в другой работе при изучение усталостных свойств дентина при растяжении и при изгибе [30,32]. Однако из этих работ не было ясно, как анизотропия должна была учитываться при описании деформационного поведения дентина. При изучении свойств дентина при изгибе было показано, что он себя ведет, как изотропное твердое тело при упругой деформации, что также подтверждается в данной работе [82]. Данные исследования позволяют рассматривать дентин человека, как изотропное тело, не только на упругом

участке кривой, но и частично на пластичном до деформации ~17%. Кроме того, из вида деформационных кривых можно сделать заключение, что межтрубочковый дентин определяет деформационное поведение дентина практически вплоть до момента разрушения (рисунок 99). Тогда как дентинные каналы определяют траекторию разрушения (рисунок 98). Подобная ситуация реализуется при сжатии образцов, где деформация происходит в межтрубочковом дентине (рисунок 53).

## 2.2.5 Сравнение деформационного поведения дентина с кварцевым стеклом, оксидом алюминия и оргстеклом

### 2.2.5.1 Сжатие

Дентин состоит из двух фаз: неорганической и органической. Доля каждой фазы значительна: гидроксипатит кальция (50%) и коллагеновые волокна (30%), по объему. Поэтому вкладом каждой фазы в деформационное поведение дентина, пренебрегать нельзя. Можно предположить, что минеральная фаза обеспечивает прочность дентина, тогда как органическая компонента, ответственна за его деформируемость. Однако, пропорции между этими вкладами до сих пор неизвестны. Сравнение эффекта формы хрупких и деформируемых материалов с дентином человека позволит прояснить эту проблему. В качестве хрупкого материала было выбрано кварцевое стекло (группы №56-61), а в качестве деформируемого оргстекло (группы №68-73) (рисунки 101 и 103). Дополнительно, был взят оксид алюминия плазменного напыления, как хрупкий материал с пористостью ~10% (группы №62-67) (рисунок 102).

Эксперименты показали, что эффект формы при сжатии свойственен всем модельным материалам. Механические свойства представлены в Таблицах 27-29. При этом эффект формы в этих материалах имеет общие черты с эффектом формы дентина человека. Предел прочности, упругая и пластическая деформация возрастает с увеличением  $d/h$  отношения образца, тогда как модуль Юнга снижается. Образцы кварцевого стекла и оксида алюминия с отношением 7 и 10 не разрушались, несмотря на то, что напряжения достигали ~1500МПа, но, несмотря на это, модуль Юнга и упругая деформация могли быть определены для этих образцов (Таблицы 27-29). Образцы оргстекла никогда не разрушались, даже по достижению деформации ~65%, благодаря своей высокой способности к деформации и поэтому предел прочности не мог быть определен. Однако, модуль

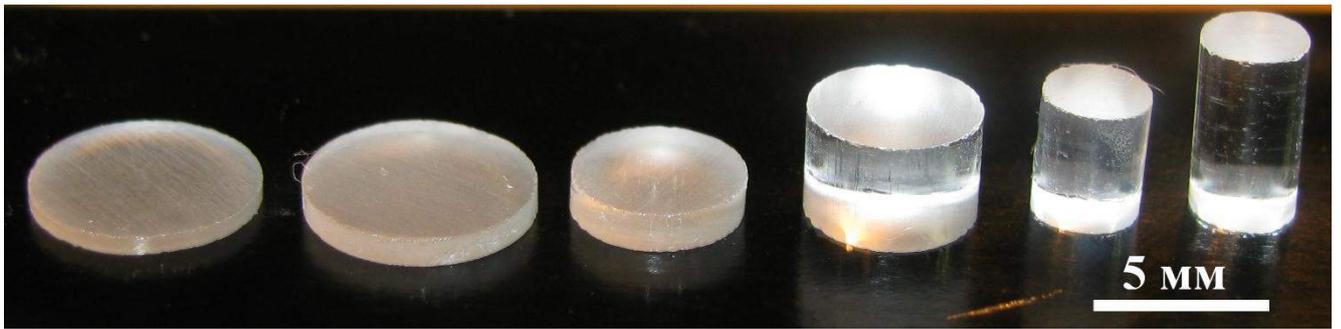


Рисунок 101 – Образцы из кварцевого стекла с различным  $d/h$  отношением для сжатия, группы №56-61.



Рисунок 102 – Образцы из оксида алюминия с различным  $d/h$  отношением для сжатия, группы №62-67.

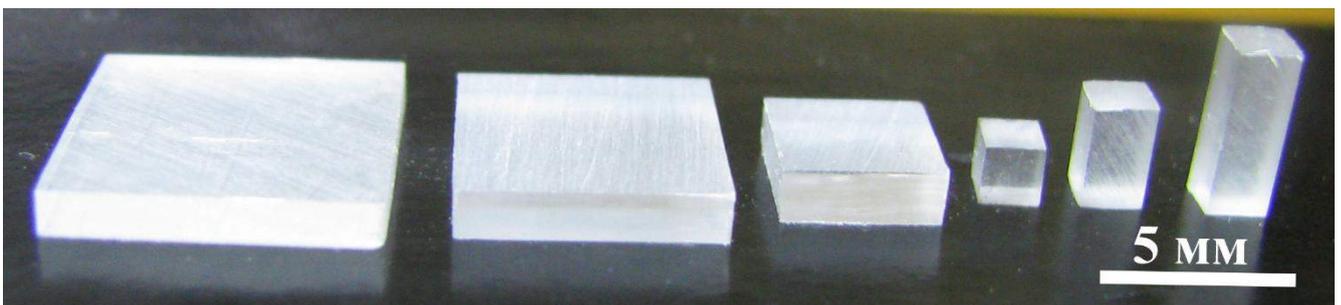


Рисунок 103 – Образцы из оргстекла с различным  $d/h$  отношением для сжатия, группы №68-73.

Таблица 27 – Механические свойства образцов кварцевого стекла с разным d/h отношением при сжатии.

d/h	E, ГПа	$\sigma_{в}$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
10	1,34±0,03	-	-	-	-
7	1,95±0,05	-	-	-	-
4	4,17±0,10	1565±67	42,8±4,3	0,0±0,1	42,8±4,3
1,5	9,63±0,09	1019±98	10,9±1,2	0,0±0,1	10,9±1,2
0,8	14,12±1,39	379±27	3,0±0,3	0,0±0,1	3,0±0,3
0,5	18,14±2,27	223±22	1,7±0,1	0,0±0,1	1,7±0,1

Таблица 28 – Механические свойства образцов оксида алюминия с разным d/h отношением при сжатии.

d/h	E, ГПа	$\sigma_{в}$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
10	1,36±0,01	-	-	-	-
7	2,63±0,03	-	46,0±2,7	4,9±2,2	50,9±2,5
4	5,56±0,35	927±77	17,2±1,7	4,3±1,2	21,5±2,0
1,5	10,76±0,23	437±26	5,9±0,4	0,0±0,1	5,9±0,4
0,8	11,56±1,37	208±46	2,9±0,2	0,0±0,1	2,9±0,2
0,5	13,41±1,77	198±14	2,1±0,3	0,0±0,1	2,1±0,3

Таблица 29 – Механические свойства образцов оргстекла с разным d/h отношением при сжатии.

d/h	E, ГПа	$\sigma_{в}$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
10	0,94±0,05	-	38,6±3,3	-	-
7	1,33±0,02	-	26,6±0,9	-	-
4	1,72±0,03	-	14,3±0,3	-	-
1,5	2,13±0,18	-	10,0±1,5	-	-
0,8	1,77±0,27	-	7,9±0,5	-	-
0,5	2,21±0,15	-	6,9±0,7	-	-

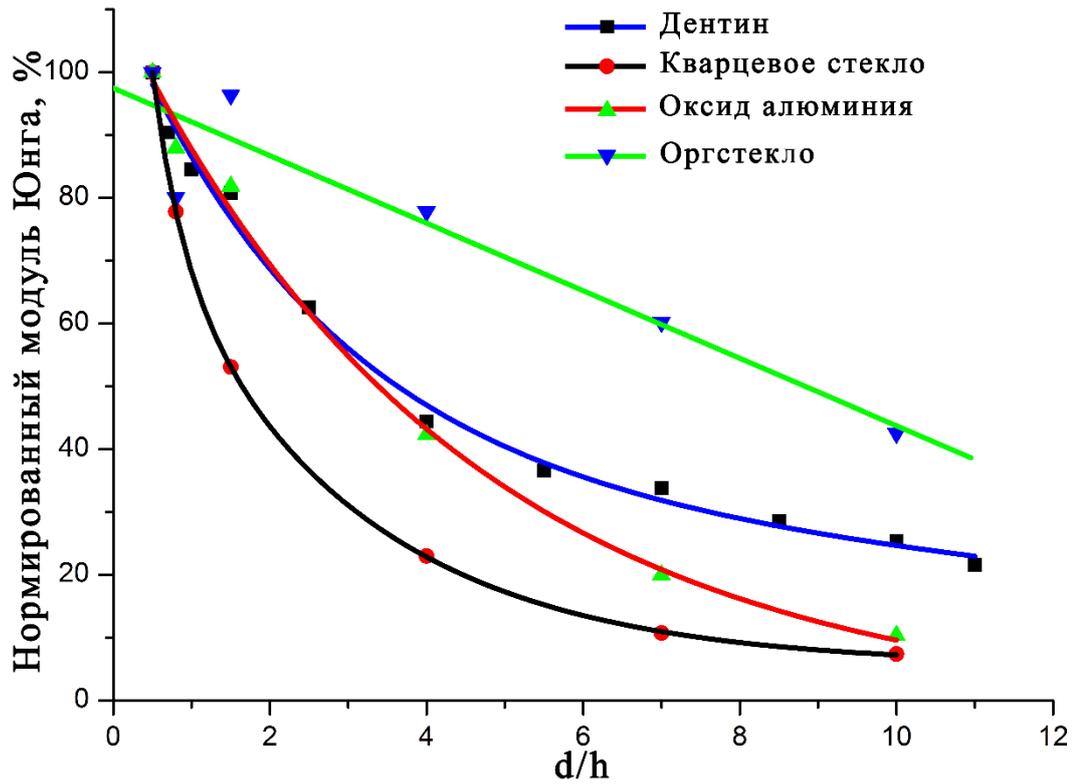


Рисунок 104 – Графики зависимости нормированного модуля Юнга от  $d/h$  отношения образцов.

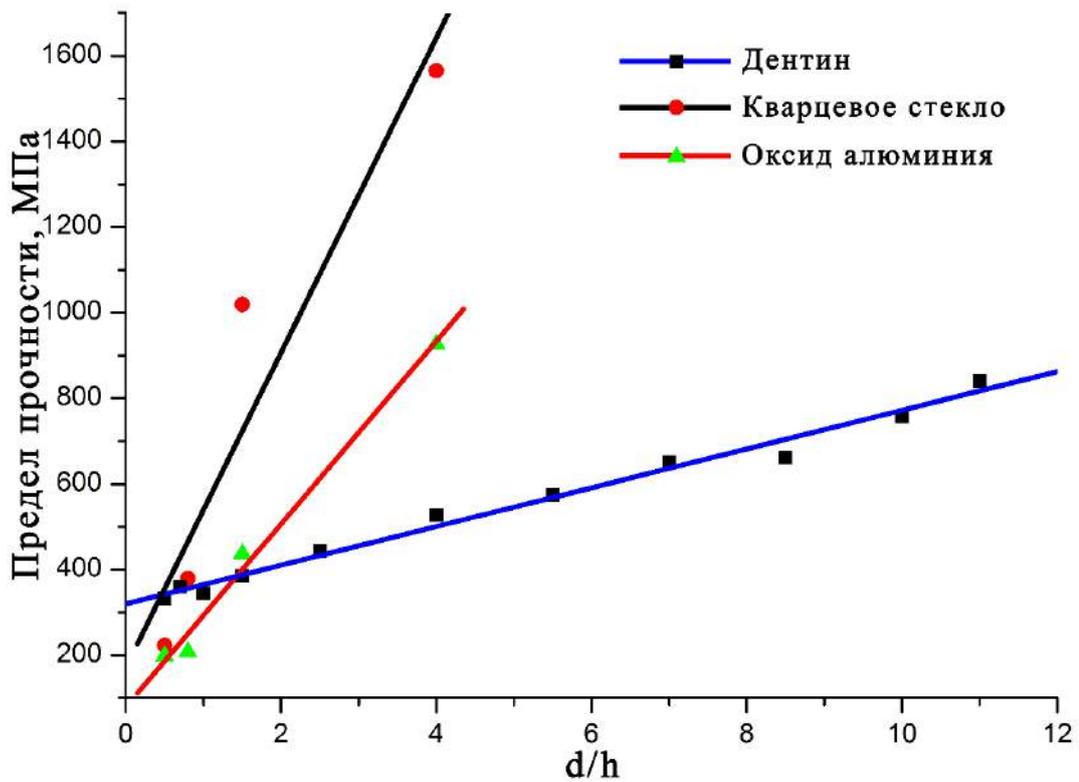


Рисунок 105 – Графики зависимости предела прочности от  $d/h$  отношения образцов.

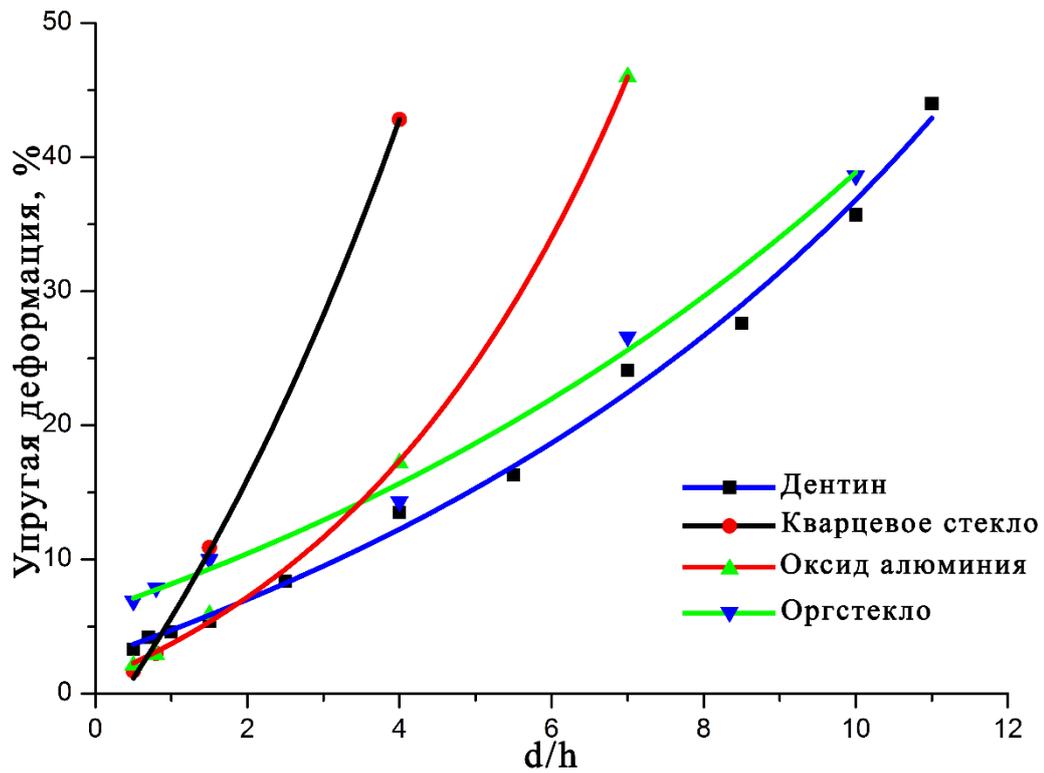


Рисунок 106 – Графики зависимости упругой деформации от  $d/h$  отношения образцов.

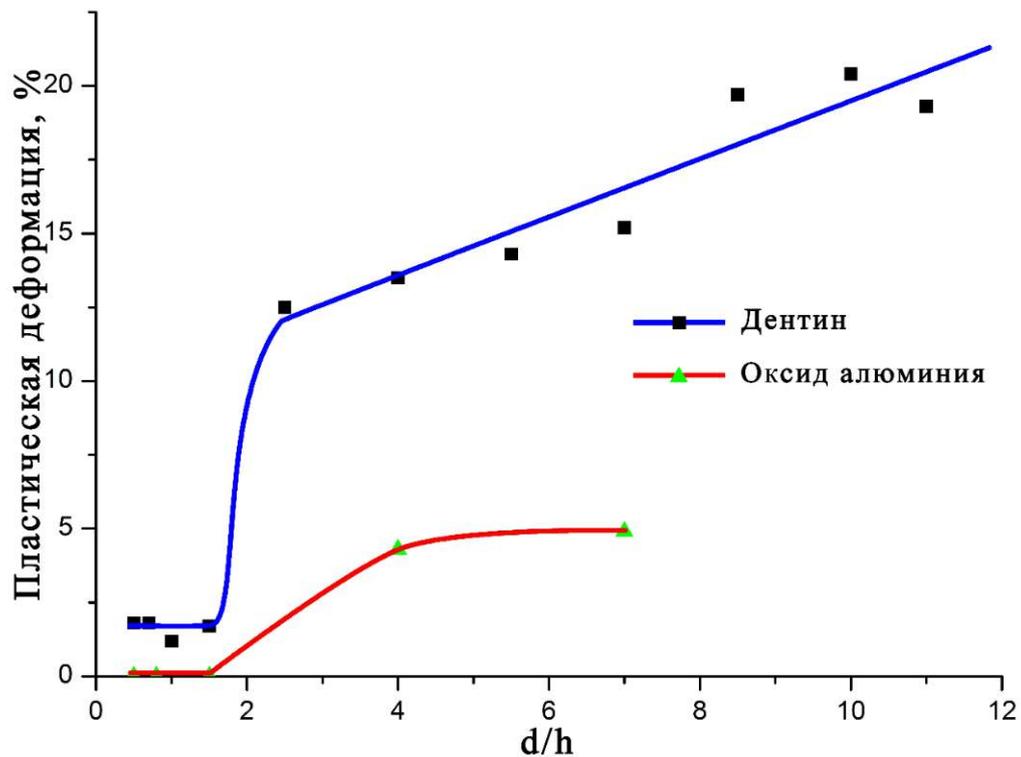


Рисунок 107 – Графики зависимости пластической деформации от  $d/h$  отношения образцов.

Юнга и упругая деформация были определены (Таблица 29). Зависимость нормализованного модуля Юнга (модуль Юнга делился на максимальный в каждой группе и умножался на сто процентов) от  $d/h$  отношения для кварцевого стекла и оксида алюминия были подобны дентину (рисунок 104). Ход кривых на графике был нелинейным, тогда как для оргстекла зависимость была линейной. Зависимость «предел прочности –  $d/h$  отношение» может быть аппроксимировано прямой линией для кварцевого стекла, оксида алюминия и дентина (рисунок 105). Однако предел прочности дентина человека растет не так интенсивно, как у других материалов. Зависимость упругой деформации от отношения образца была нелинейной для всех групп материалов, но кривая дентина была более близка к деформационному поведению оргстекла (рисунок 106). Пластичность отсутствовала у кварцевого стекла для всех  $d/h$  отношений, тогда как пластическая деформация для оргстекла превышала 30% и не могла быть рассчитана, так как образцы не разрушались. Профили кривых «пластическая деформация –  $d/h$  отношение» были похожи у дентина и оксида алюминия, но величина пластической деформации у дентина всегда была выше (рисунок 107). Следует отметить, что пластичность у оксида алюминия появлялась, когда отношение превышало 1,5, тогда как образцы дентина обладают пластичностью для всех отношений [145].

Полученные результаты дают возможность предположить, что модуль Юнга и предел прочности дентина человека качественно ведут себя, как подобно хрупким материалам (рисунки 104 и 105). Естественно, величины механических характеристик дентина ниже, чем у кварцевого стекла и оксида алюминия (Таблицы 27 и 28). Такое снижение свойств может быть связано с вкладом органической фазы в деформационное поведение при сжатии, но не определяет их зависимость от отношения. Не было качественной разницы в зависимости упругой деформации от  $d/h$  отношения между испытанными материалами, но упругость хрупких материалов более чувствительна к  $d/h$  отношению образца,

чем у высокодеформируемого оргстекла (рисунок 106). Модуль Юнга дентина человека и оргстекла ниже, чем у хрупких материалов, что свидетельствует об их высокой способности к релаксации приложенных напряжений. Необратимая деформация оксида алюминия может быть обусловлена, только его пористостью, поскольку пластическая деформация компактированного образца равна нулю [146]. Дентин, также является пористым материалом до ~60% [56]. Схожесть профилей кривых у этих двух материалов, позволяет сделать заключение, что дентин ведет себя, как хрупкий пористый материал (рисунок 107). Скачок на кривых при  $d/h$  отношении 1,5, подтверждает это предположение, когда активизируется дополнительный канал необратимой деформации – пористость. Величина пластической деформации дентина всегда выше оксида алюминия благодаря вкладу органических компонент и большей величины пористости. Данное предположение подтверждается результатами эксперимента по изучению эффекта формы дентина в жидком азоте, где также предполагается появление вклада в пластичность дентина за счет пористости у образцов с отношением больше 1,5 [133]. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что эффект формы в дентине определяется его неорганической фазой, тогда как органическая фаза влияет на снижение механических параметров дентина. Конечно, эффект формы присутствует и у органической компоненты, но его вклад мал по сравнению с минеральной фазой и не может быть выявлен при такой макроскопической схеме испытания, как сжатие.

### **2.2.5.1 Диаметральное сжатие**

Также данные модельные материалы (группы № 104-106) были испытаны на диаметральное сжатие, когда растягивающие напряжения максимальны (рисунок 108). Испытания показали, что кварцевое стекло и оксид алюминия деформируются только упруго, тогда как оргстекло деформируется, как упруго, так и пластически (рисунок 109). При этом упругая деформация оргстекла сравнима с дентином, а пластическая выше (Таблица 30). Предел прочности



Рисунок 108 – Образцы для диаметрального сжатия, слева направо, дентин, оксид алюминия, кварцевое стекло, оргстекло, группы № 102, 104-106.

Таблица 30 – Механические свойства модельных материалов при диаметральном сжатии.

материал	Е, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$\delta$ , %
Дентин	1,50±0,09	59,6±3,6	62,6±5,2	3,6±0,2	1,1±0,3	4,7±0,6
Кварцевое стекло	4,86±0,07	52,5±2,7	52,5±2,7	1,3±0,1	0,0±0,0	1,3±0,1
Оксид алюминия	2,42±0,21	24,0±0,6	24,0±0,6	1,2±0,1	0,0±0,0	1,2±0,1
Оргстекло	0,37±0,01	12,4±0,7	-	3,6±0,3	-	-

хрупких материалов ниже, чем дентина, а образцы оргстекла не разрушались из-за своей высокой пластичности (рисунок 110). Образец оргстекла принимал эллипсоидальную форму, поэтому продолжение эксперимента теряло всякий

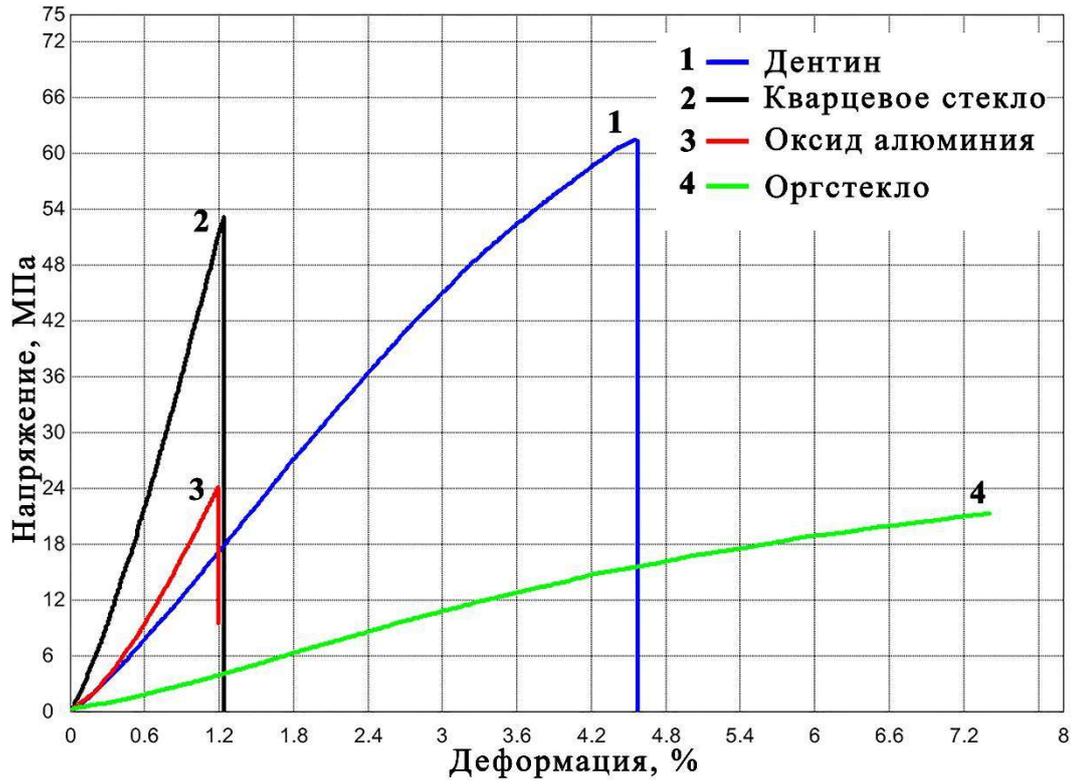


Рисунок 109 – Деформационные кривые при диаметральном сжатии.

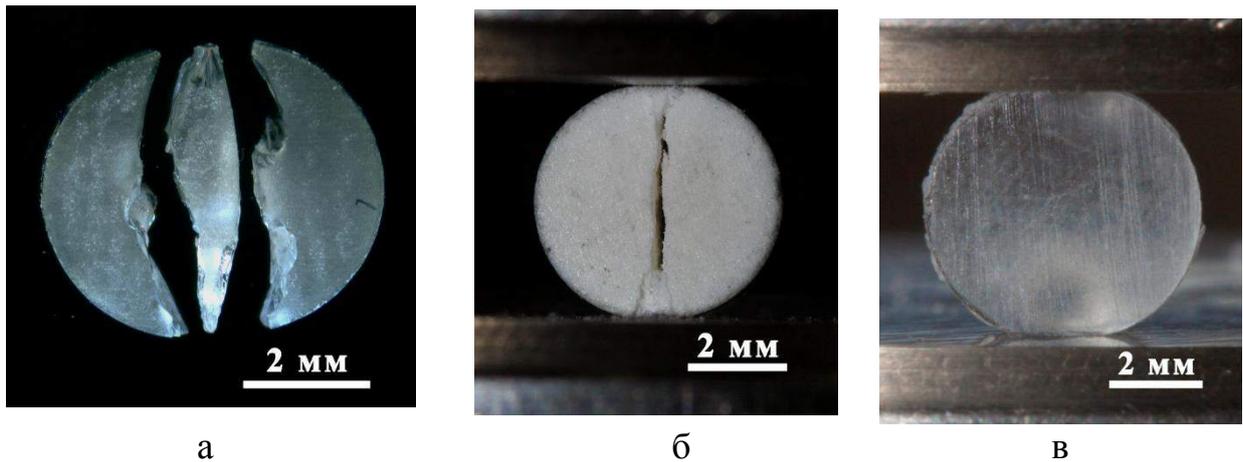


Рисунок 110 – Боковые поверхности образцов после диаметрального сжатия: а – кварцевое стекло; б – оксид алюминия; в – оргстекло.

физический смысл (рисунок 110в). Характер разрушения кварцевого стекла и оксида алюминия, подобен хрупким материалам, они разрушались за счет роста трещины вдоль линии нагружения (рисунок 110, а и б). Образец стекла разрушался на три части, что говорит, о небольшой деформации, когда место контакта стало не точечным (рисунок 110а). Предел прочности хрупких материалов в поле растягивающих напряжений ниже, чем у дентина, что связано с механизмами, препятствующими росту трещины в нем [30,32,141].

Испытания показали, что пористый оксид алюминия при растяжении ведет себя, как хрупкий материал, подобно кварцевому стеклу (рисунок 109). Поэтому, можно заключить, что пористость не обеспечивает пластичность оксиду алюминия при растяжении, как это имело место при сжатии. Подобный результат был получен при диаметральном сжатии дентина человека в жидком азоте, где было показано, что пластичность дентина при растяжении обеспечивается только за счет коллагеновых волокон [141]. Поэтому пластичность дентина за счет вклада пористости не реализуется при растяжении.

## 2.2.6 Сравнение деформационного поведения дентина с наполненными полимерами

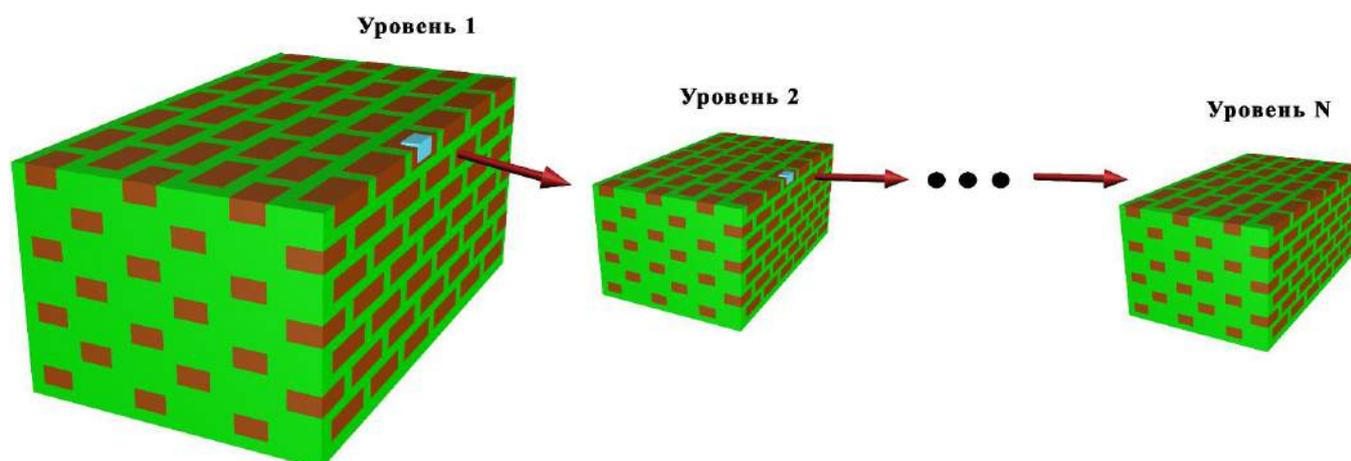


Рисунок 111 – Схематическое изображение иерархической самоподобной модели.

На сегодняшний день для расчета механических свойств твердых биологических тканей, в большинстве случаев, их микроструктуру, описывают самоподобной иерархической моделью, где твердые частицы помещены в мягкую матрицу в шахматном порядке, что формирует твердую частицу на следующем структурном уровне, а количество уровней определяется числом переходов (рисунок 111) [1,147]. В действительности, микроструктура биологических тканей намного сложнее (рисунок 2).

Микроструктура наполненных полимеров используемых при реставрации твердых тканей зубов человека похожа на структуру самоподобной иерархической модели, где в полимерную матрицу помещается твердый наполнитель, а иерархия достигается за счет размеров наполнителя и образующихся из них кластеров. Матрица данных материалов, как правило, состоит из смеси полимеров на основе метакрилатов, а в качестве наполнителя используются кремний, цирконий и стекла. По количеству наполнителя эти материалы разделяют на высоко (>50% от объема) и мало (<50% от объема) наполненные. Также реставрационные материалы классифицируют в

соответствии с размером наполнителя: макро наполненные – размер частиц более 3 мкм, микро наполненные – размер частиц менее 100 нм и гибридные в которых используется, как макро, так и микро наполнители [148]. При этом особенность строения полимеров, где связи внутри выбранной цепочки намного сильнее, чем с атомами из соседней цепочки, делает его микроструктуру похожей на микроструктуру межтрубчатого дентина, состоящего из упругих коллагеновых волокон.

Расчеты, проведенные при помощи иерархической самоподобной модели, зачастую противоречат результатам механических испытаний природных материалов, например, эмали человека и перламутра [5]. Это может быть связано как с несоответствием предложенной модели, так и с существующими противоречиями в понимании прочностных свойств этих материалов, что обусловлено сложностями при проведении механических испытаний биологических тканей. Сравнение деформационного поведения наполненных полимеров при сжатии и изгибе с дентином человека позволит оценить возможность применения самоподобной иерархической модели для описания механических свойств биоминералов на примере дентина.

#### **2.2.6.1 Сжатие одиночное**

Испытания на сжатие образцов из групп № 74-79 показали, что высоко наполненные материалы разрушались по окончании испытания, тогда как образцы, изготовленные из малонаполненных материалов, не разрушались, не смотря на появление в них трещин. Также, модельные материалы можно разделить по их деформационному поведению в зависимости от количества наполнителя. Деформационные кривые высоконаполненных материалов были линейные, тогда как на кривых малонаполненных материалов и дентина человека можно выделить два характерных участка. Наклон деформационной кривой дентина человека на первом (линейном) участке совпадает с наклоном кривых высоконаполненных

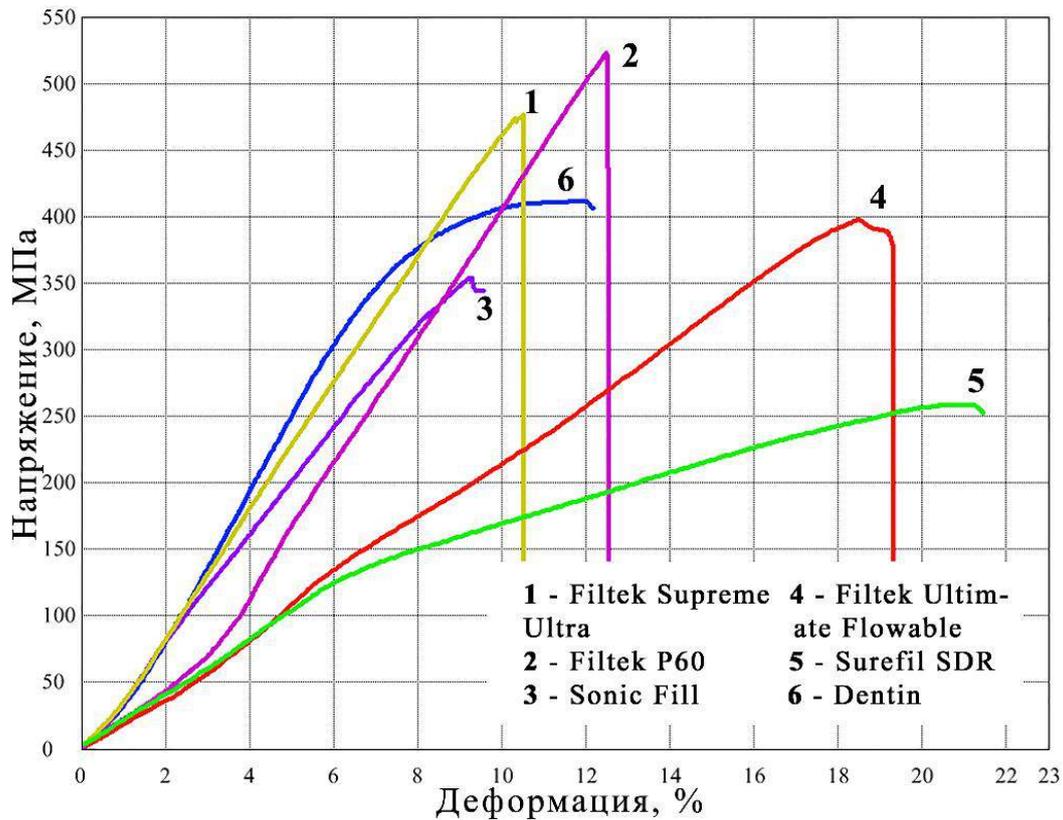


Рисунок 112 – Деформационные кривые модельных материалов и дентина при сжатии.

Таблица 31 – Механические свойства модельных материалов и дентина при сжатии.

материал	E, ГПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$\delta$ , %
Дентин	5,46±0,35	406±25	7,0±0,7	4,7±1,5	11,7±2,0
FiltekUltimate	5,07±0,19	477±16	-	-	10,9±0,4
FiltekP60	4,98±0,04	525±24	-	-	12,7±0,4
SonicFill	4,02±0,17	351±29	7,5±1,1	2,3±1,2	9,8±0,9
FiltekFlow	2,31±0,11	403±18	12,9±0,9	5,5±0,8	18,4±0,7
Surefil SDR	2,06±0,17	261±17	10,1±1,3	11,6±1,8	21,7±0,5

материалов. Механические свойства материалов приведены в таблице 31 ниже. Предел прочности Filtek Ultimate и Filtek P60 больше, чем у дентина, тогда как предел прочности дентина сравним с Filtek Flow и больше чем у Sonic Fill и Surefil SDR. Модуль Юнга образцов дентина одинаков с образцами из Filtek Ultimate и Filtek P60 и выше остальных материалов. Величина упругой деформации всех модельных материалов больше чем у дентина. Пластическая деформация дентина подобна Filtek Flow и Sonic Fill, но ниже, чем у Surefil SDR. Образцы Filtek Ultimate и Filtek P60 деформируются только упруго.

### 2.2.6.2 Сжатие материалов в соединении с дентином

Дополнительно для сравнения деформационного поведения дентина с наполненными полимерами были проведены испытания на сжатие, где образцы дентина были адгезивно зафиксированы с материалом, группы №80-84.

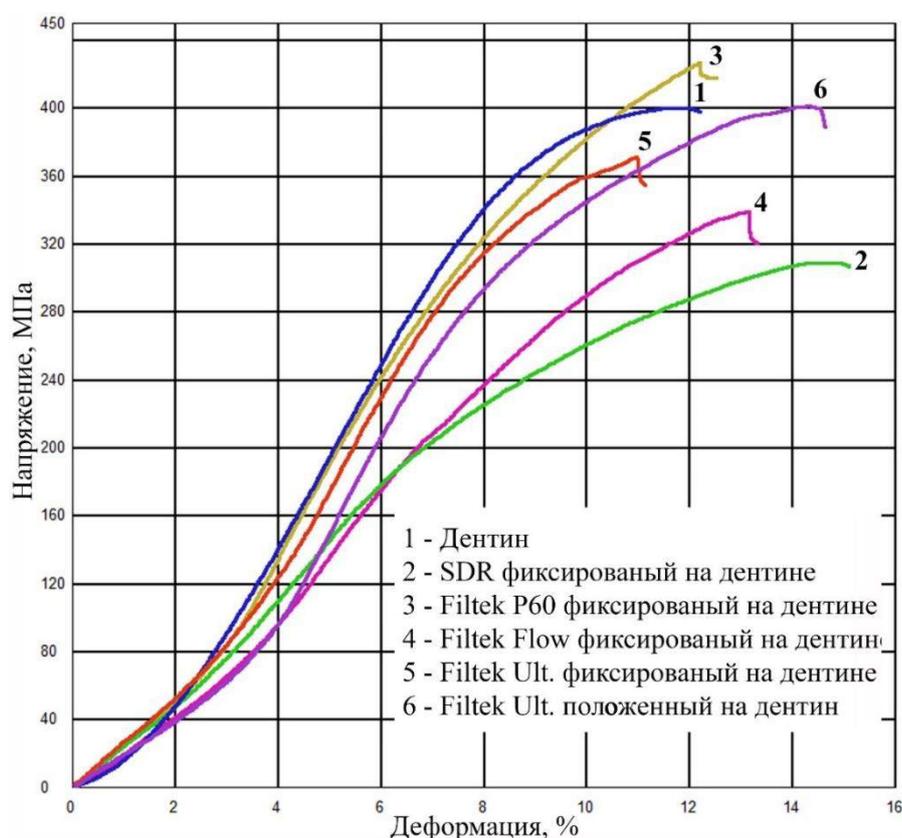


Рисунок 113 – Деформационные кривые реставрационных материалов зафиксированных на дентине человека при сжатии.

Деформационное поведение реставрационных материалов адгезивно зафиксированных на дентине человека качественно не отличалось от поведения чистых материалов (рисунок 113). Наблюдается также повышение прочности и уменьшение деформируемости с увеличением доли наполнителя. Однако при соединении с дентином эта разница менее значительна, но несмотря на это, также существует заметная разница в поведении высоко и малонаполненных материалов. Результаты механических испытаний приведены в Таблице 32. По своим характеристикам высоконаполненные материалы, соединённые с дентином практически не отличаются от поведения самого дентина.

Аттестация боковых поверхностей образцов показала, что в образцах после испытания появлялись трещины, которые распространялись вдоль оси сжатия (рисунок 114). Как правило, трещины возникали только в пломбировочном материале (рисунок 114а), но в некоторых случаях, когда напряжения в процессе сжатия превышали 400 МПа, они появлялись и в дентине (рисунок 114б). Трещины никогда не росли вдоль границы, но могли проходить сквозь нее.

Для изучения влияния адгезивного соединения на прочность этой системы, были сжаты группы образцов имеющие аналогичные размеры и состоящие из образца из Filtek Ultimate положенного на блок дентина. Характерные деформационные кривые для этих групп образцов приведены на рисунке 113.

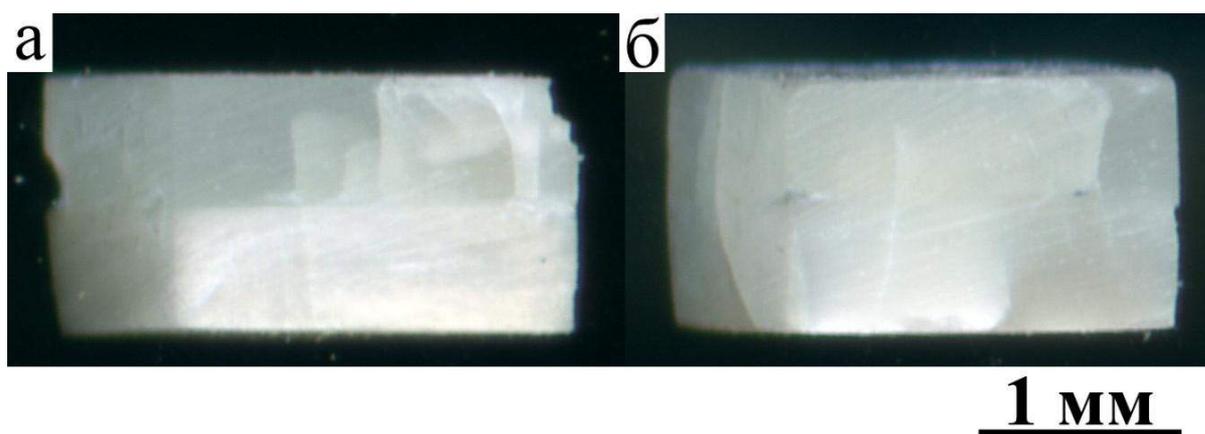


Рисунок 114 – Боковые поверхности образцов после сжатия: а – трещины растут только в реставрационном материале; б – трещины проходят через весь образец.

Таблица 32 – Механические свойства реставрационных материалов адгезивно зафиксированных на дентине человека при сжатии.

	Е, ГПа	$\sigma_B$ , МПа	$\varepsilon_{упр}$ , %	$\varepsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
Дентин	5,46±0,35	406±25	7,0±0,7	4,7±1,5	11,7±2,0
SDR +дентин	3,14±0,17	309±12	8,9±1,0	6,6±0,7	15,5±0,7
Filtek P60 +дентин	5,62±0,28	429±17	9,4±0,4	3,2±0,4	12,6±0,4
Filtek Flow +дентин	3,23±0,38	350±39	9,7±1,3	3,5±0,6	13,2±1,1
Filtek Ult. +дентин	5,03±0,19	366±12	8,9±0,9	2,3±0,7	11,1±0,5
Filtek Ult. на дентине	5,16±0,54	394±21	-	-	14,5±1,4

Деформационное поведение модельного материала, положенного на дентин, не отличается от группы образцов этого же материала смонтированного на дентин. Однако первая имеет более продолжительный третий участок, который заканчивается при напряжении и деформации ~400 МПа и ~14%, соответственно. Образцы, положенные на блоки дентина более прочные и деформируемые, на ~30 МПа и ~3%, соответственно, по сравнению с образцами смонтированных на блоки дентина, хотя ход кривой совпадает вплоть до момента начала разрушения последнего. Модуль Юнга этих двух групп совпадал друг с другом (Таблица 32). Величина полной деформации не отличалась для групп образцов дентина, Filtek Ultimate и Filtek Ultimate смонтированных на блоки дентина, и была ~11%, тогда как для образцов Filtek Ultimate положенных на дентин она составляла ~14%.

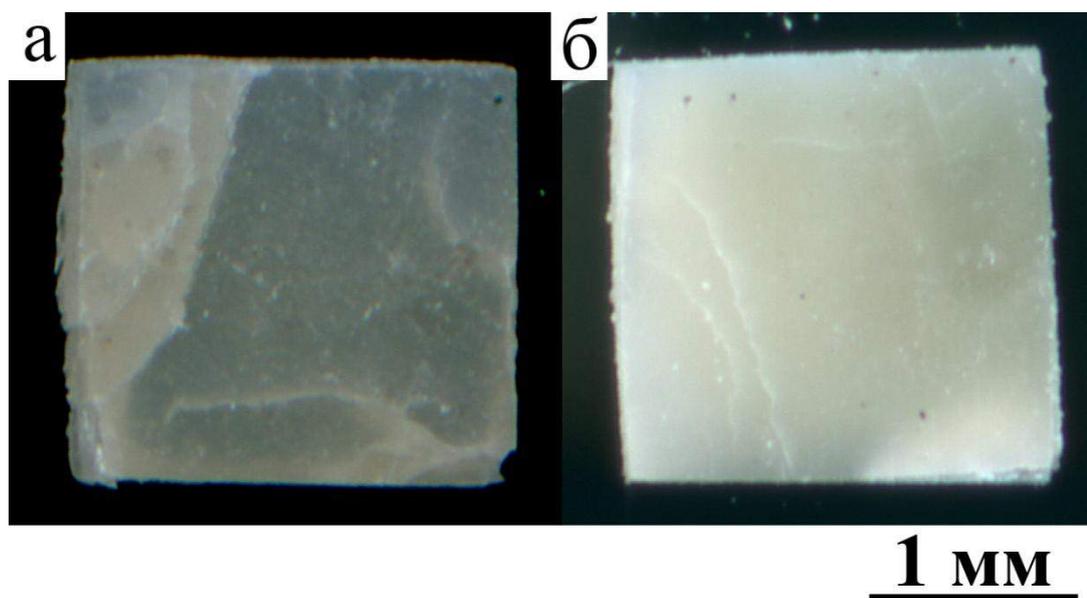


Рисунок 115 – Поверхности образцов Filtek Ultimate положенного на дентин, после испытания на сжатие: а – Filtek Ultimate; б – дентин.

После испытания образцов Filtek Ultimate положенных на дентин, видно, что, как на поверхностях блоков Filtek Ultimate, так и на поверхностях блоков дентина, возникали трещины (рисунок 115).

Несмотря на то, что образцы из Filtek Ultimate, как правило, после испытания полностью разрушались, в случае же их соединения с дентином, распада образцов на части не происходило. Такое поведение связано со способностью дентина эффективно подавлять рост трещин, что приводит к их остановке в образце. Снижение предела прочности Filtek Ultimate в образцах с соединением с дентином, обусловлено жестким соединением между этими двумя материалами, разрушение которого не наблюдалось ни в одном случае. Поэтому деформации в направлении перпендикулярном направлению сжатия (растягивающие) должны быть одинаковыми, тогда как деформации вдоль оси сжатия могут отличаться (сжимающие). Величина деформации, при которой

происходит разрушение Filtek Ultimate в дентине достигается при меньших напряжениях  $\sim 405$  МПа, что соответствует пределу прочности дентина, но в отличие от Filtek Ultimate, дентин способен также и к пластической деформации. Однако разрушение Filtek Ultimate в соединении с дентином происходит при меньших напряжениях  $\sim 370$  МПа, это может быть связано с тем, что предел прочности на сжатие и растяжение данного материала отличается, что является естественным для многих материалов. Действительно, испытания, когда Filtek Ultimate положен на блок дентина безо всякого соединения, показали, что предел прочности данной конструкции повышается до  $\sim 400$  МПа, что соответствует пределу прочности дентина, а величина полной деформации возрастает до 14%. Однако аттестация плоскостей сжатия, показало, что трещины возникают как в дентине, так и в Filtek Ultimate (рисунок 115). В этом случае

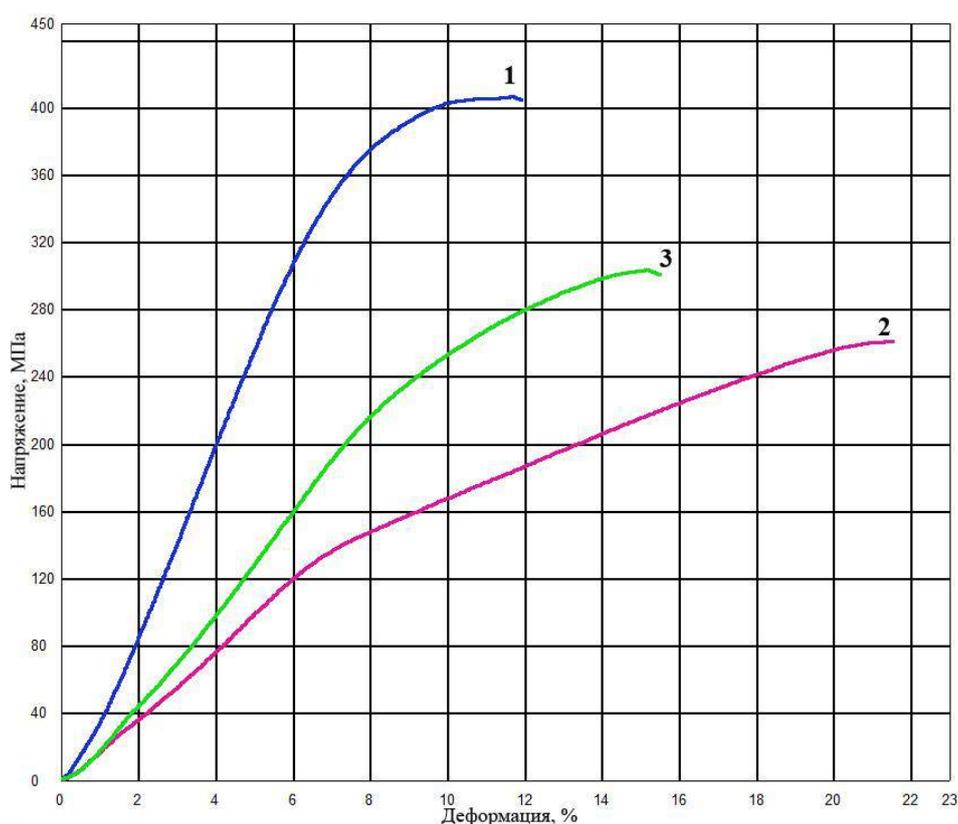


Рисунок 116 – Деформационные кривые при сжатии: кривая 1 – дентин; кривая 2 – SDR; кривая 3 – SDR установленный на дентин.

материалы могут деформироваться независимо друг от друга во всех направлениях. Однако Filtek Ultimate все равно разрушается при напряжениях меньших, чем величина его предела прочности. Такое поведение связано, с тем, что при уменьшении толщины образца, уменьшается и его прочность. Такое поведение характерно для некоторых керамических материалов, когда при достижении определенной толщины они начинают разрушаться при напряжениях меньших, чем их предел прочности.

Деформационные кривые малонаполненных материалов адгезивно зафиксированных на дентине, являются средними между дентином и самим материалом (рисунок 116). В случае SDR, малонаполненном полимере, на поверхности образцов трещины не видны, но наличие перегиба на графике (резкое снижение напряжения), позволяет предположить, что они существуют (рисунок 117б). В случае испытания группы образцов SDR установленных на дентине, трещины видны только в дентине (рисунок 117в). Более высокая упругость SDR, позволяет ему более эффективно подавлять рост трещин по сравнению с дентином, хотя в обоих случаях их появление не приводит к разрушению образца. Хотя напряжение приложенные к образцу превышают предел прочности SDR, но меньше, чем предел прочности дентина. Этот факт можно связать с неравномерным распределением напряжений в образце,

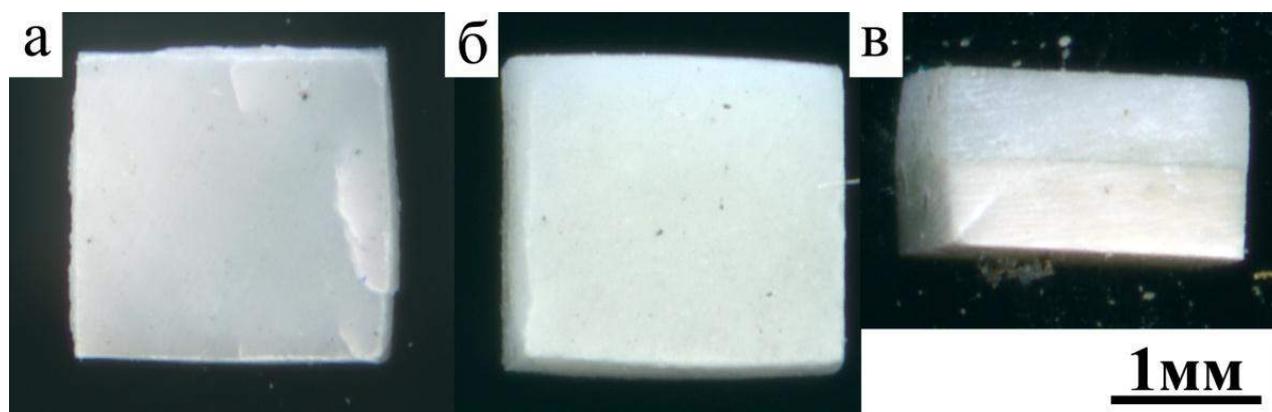


Рисунок 117 – Поверхности образцов после сжатия: а – дентин; б – SDR; в – боковая поверхность образца “дентин + SDR”.

так как материалы обладают разными прочностными свойствами и жестко связаны на границе их соединения. Прочность соединения превышает прочность самих материалов, поэтому на границе, никогда не возникали трещины. При постоянной деформации вдоль оси сжатия, растягивающие напряжения в дентине могут быть выше, чем в SDR, за счет его большей способности к деформации последнего. Из Таблицы 32 видно, что полная деформация вдоль оси сжатия для SDR установленного на дентин (~15%), превышает деформацию допустимую для дентина (~12%) и меньше для SDR (~22%). За счет жесткой границы эти материалы деформируются в направлении перпендикулярном оси сжатия на одинаковую величину. Поэтому растягивающие напряжения в дентине превышают напряжения, возникающие в SDR, и могут превосходить его предел прочности. Действительно, как видно на рисунке 117в, трещина растет под углом 45% к плоскости сжатия, такое поведение характерно для образцов, испытывающих воздействие в направлении перпендикулярном сжатию, например, с большой силой трения между плоскостью сжатия и поверхностью пуансона. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что варьируя объём твердого наполнителя в полимерной матрице нельзя добиться полной комбинации механических свойств дентина при сжатии, таких, как одновременная высокая пластичность и упругость. Несмотря на это модельные материалы могут описывать упругие свойства дентина.

### **2.2.6.3 Изгиб одиночное**

Также данные модельные материалы были испытаны на изгиб, группы № 96-100. Все образцы разрушались на две равные части по линии нагружения после испытания. Ход деформационных кривых был одинаков для всех групп образцов (рисунок 118). Деформационная кривая состояла из двух частей: линейной и нелинейной. Механические характеристики образцов при изгибе приведены в Таблице 33. Механические свойства Filtek P60 наиболее близки к свойствам дентина из всех модельных материалов. Предел прочности и модуль Юнга

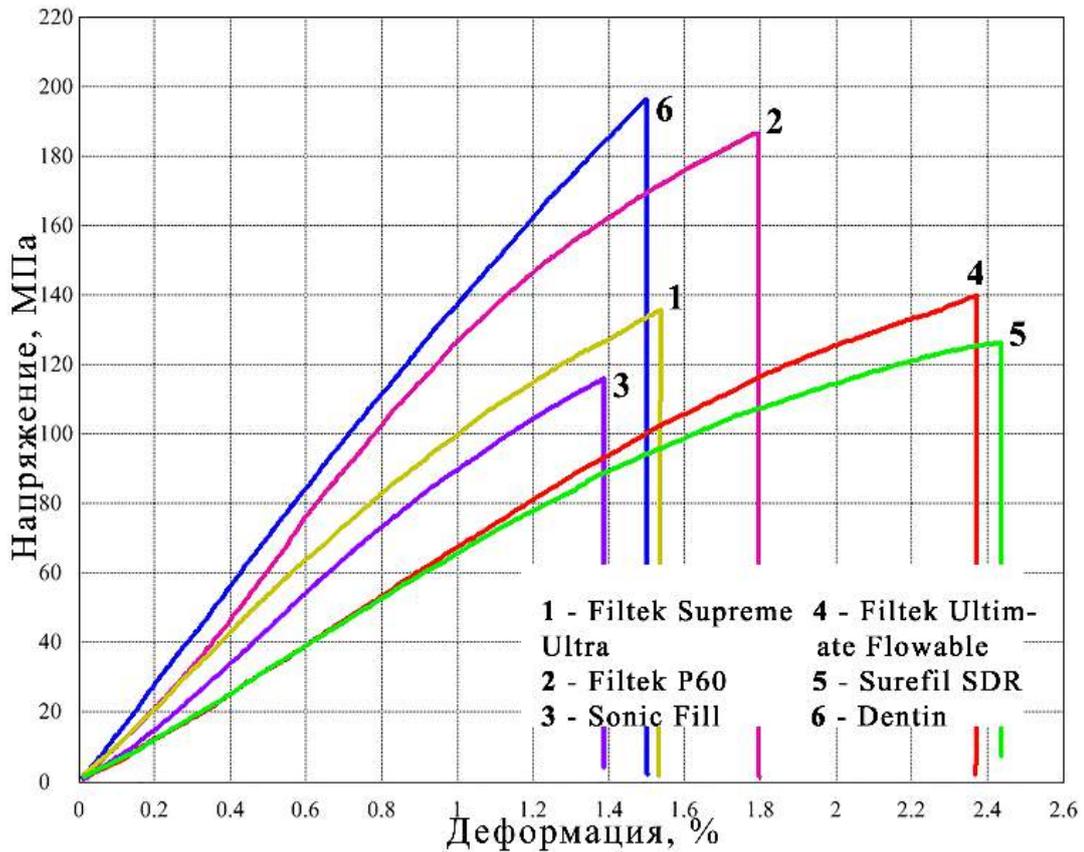


Рисунок 118 – Деформационные кривые модельных материалов и дентина при изгибе.

остальных материалов был ниже, чем у дентина. Упругая деформация дентина и модельных материалов была одинаковая, а величина упругой деформации дентина была подобна высоконаполненным материалам и меньше, чем у малонаполненных материалов[149].

Деформационное поведение этих материалов при трехточечном изгибе качественно друг от друга не отличалось. Дентин оказался более прочным, но менее деформируемым, хотя при сжатии величина деформации этих материалов практически не отличалась. При этом дентин оказался более жестким материалом чем Filtek Ultimate, несмотря на то, что их модуль Юнга были одинаковы при сжатии. Дентин, как и пломбирочный материал, разрушался по линии нагружения, без растрескивания, которое наблюдалось при сжатии. Также

Таблица 33 – Механические свойства модельных материалов и дентина при изгибе.

материал	Е, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\varepsilon_{упр}$ , %	$\varepsilon_{пл}$ , %	$\delta$ , %
Дентин	14,46±2,49	136±38	195±38	1,0±0,1	0,5±0,1	1,5±0,1
Filtek Ultimate	10,39±1,10	89±4	137±13	0,8±0,1	0,7±0,2	1,5±0,2
Filtek P60	13,11±0,50	111±10	184±8	0,9±0,1	0,9±0,3	1,8±0,2
Sonic Fill	9,84±0,75	89±6	116±3	1,0±0,1	0,4±0,0	1,4±0,2
Filtek Flow	7,12±0,20	94±9	134±12	1,3±0,1	1,1±0,2	2,4±0,4
Surefil SDR	6,81±0,49	73±5	124±13	1,1±0,1	1,3±0,3	2,4±0,4

для обоих материалов характерно, сильное снижение прочности при изгибе по сравнению со сжатием. Высокая прочность при сжатии и низкая при изгибе свойственно большинству твердых материалов. Однако, дентин, при сжатии, в отличие от них и Filtek Ultimate, способен подавлять рост трещин подобно ГЦК металлам, которые обладают высокой прочностью и пластичностью, но малой упругой деформацией ( $\varepsilon \sim 0,1\%$ ) [111]. Малонаполненные полимеры, упругие и пластичные, но имеют небольшую прочность [150]. Следовательно, дентин обладает уникальной комбинацией прочностных свойств.

Изучение микроструктуры образцов модельных материалов показало, что Filtek Ultimate и Filtek P60 микрофильные материалы, тогда как Filtek Flow, Surefil SDR и Sonic Fill это гибридные материалы, состоящие из двух типов наполнителя, отличающихся друг от друга размером (рисунки 119-123). Размер наполнителя в Filtek Ultimate больше чем в Filtek P60,  $\sim 1$  мкм и  $\sim 2$  мкм, соответственно (рисунки 119 и 120). Размер наполнителей Sonic Fill обоих типов ( $\sim 3$  мкм и  $\sim 10$  мкм), больше чем наполнители в Filtek Ultimate и Filtek P60 (рисунок 121). Количество макронаполнителя в Surefil SDR намного больше, чем в Filtek Flow, но размер

макро- наполнителя в Filtek Flow (от ~10мкм до ~100 мкм) больше, чем в Surefil SDR (~10мкм) (рисунки 122 и 123). При этом размер микрочастиц в Surefil SDR больше чем в Filtek Flow, ~2мкм и менее чем 1 мкм, соответственно. Кроме того, в материале отсутствовали поры.

Механические испытания показали, что деформационное поведение высоконаполненного композита с меньшим размером наполнителя (Filtek P60) в упругой области аналогично деформационному поведению дентина человека при сжатии и изгибе. Кроме того, деформационное поведение Filtek P60 совпадает с человеческим дентином при изгибе, как в упругой, так и пластической областях. Тем не менее, высоконаполненные композиты (Filtek Ultimate и Filtek P60) не способны к пластической деформации при сжатии. Sonic Fill с промежуточным количеством наполнителя обладает некоторой пластичностью при сжатии, но ее значение недостаточно, при этом его предел прочности и модуль Юнга ниже по сравнению с дентином. Малонаполненные композиты (Filtek Flow и Surefil SDR) способны к значительной пластической деформации, но они имеют меньший модуль Юнга. Следует отметить, что Filtek Ultimate и Filtek P60 не способны к пластической деформации при сжатии. Sonic Fill с промежуточным количеством наполнителя обладает некоторой пластичностью при сжатии, но ее значение не достаточно, при этом его предел прочности и модуль Юнга ниже по сравнению с дентином. Малонаполненные композиты (Filtek Flow и Surefil SDR) способны к значительной пластической деформации, но они имеют меньший модуль Юнга. Следует отметить, что значение модуля Юнга определяется количеством наполнителя, в то время как прочность материала зависит от количества и размера наполнителя. Количество наполнителя в Filtek Ultimate и Filtek P60 похожи, но предел прочности Filtek P60 выше за счет меньшего размера наполнителя. Увеличение количества макро-наполнителя в Surefil SDR при сравнении с Filtek Flow приводит к уменьшению прочности. Упругая деформация не зависит от количества и размера наполнителя и определяется свойствами

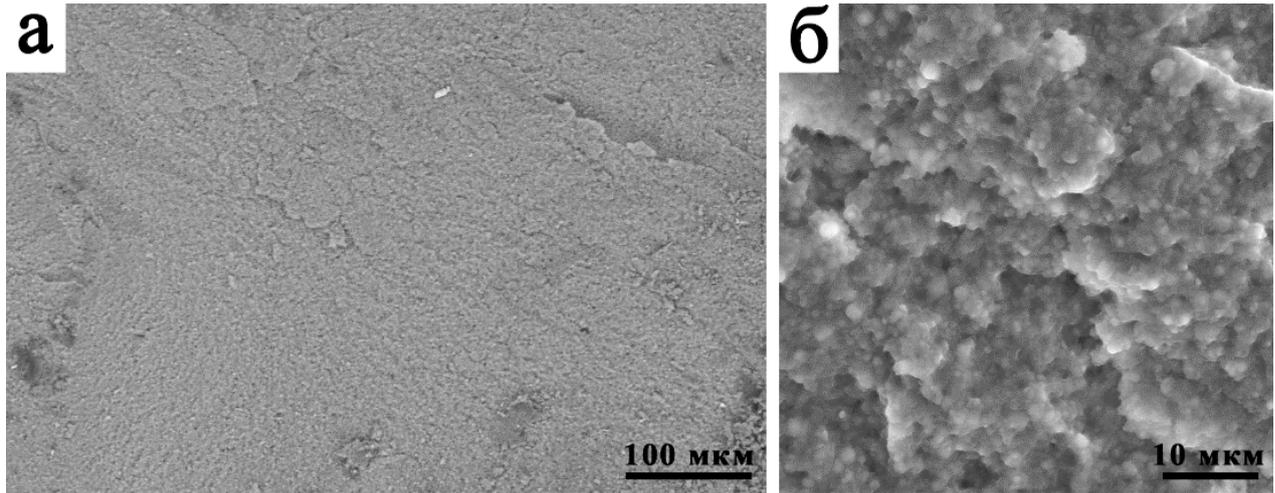


Рисунок 119 – Микроструктура Filtek P60.

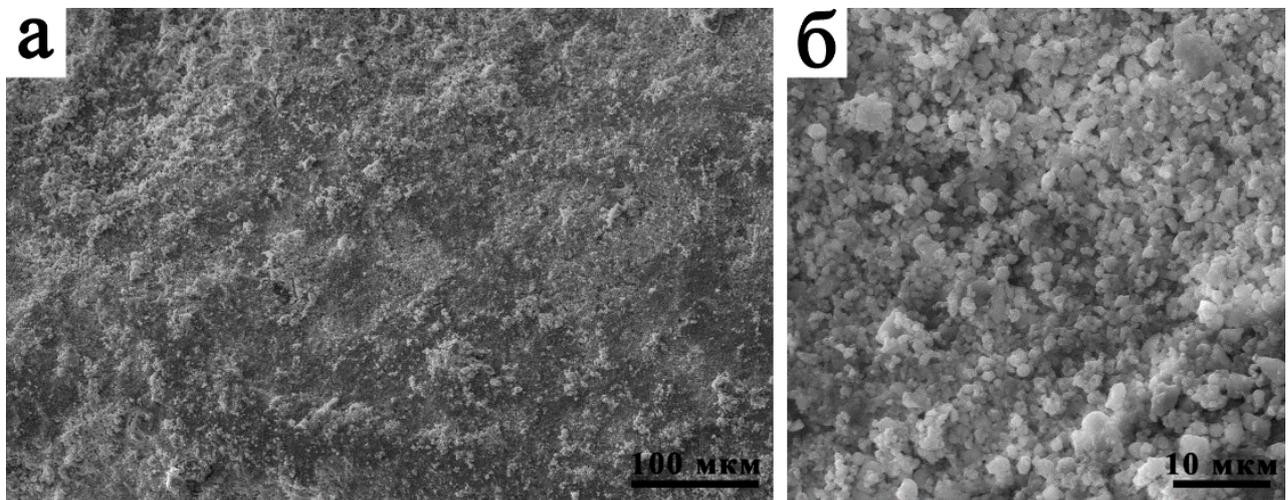


Рисунок 120 – Микроструктура Filtek Ultimate.

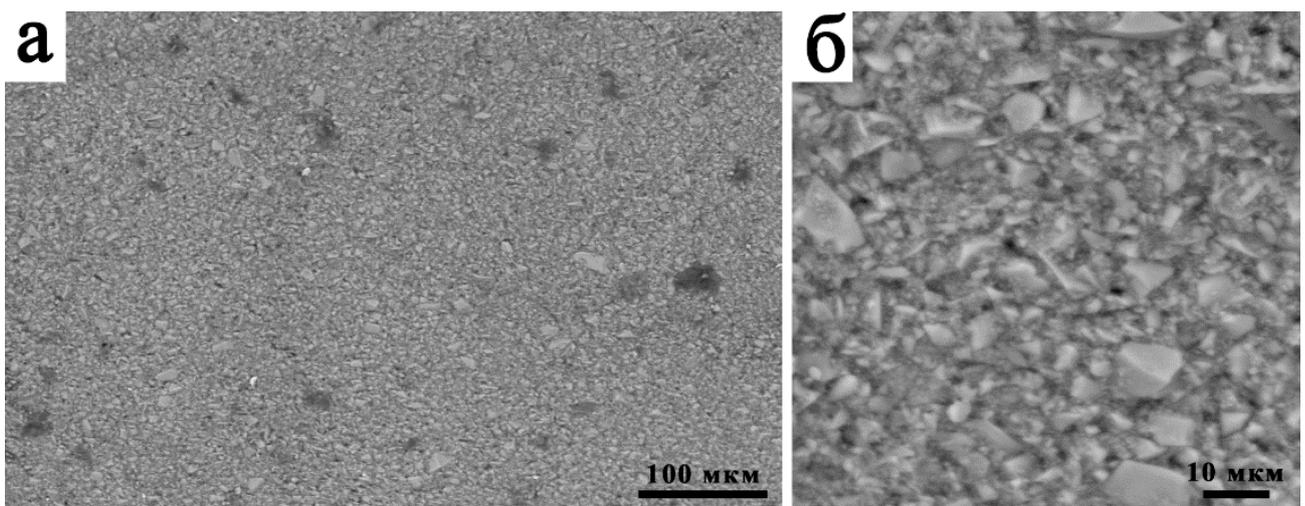


Рисунок 121 – Микроструктура Sonic Fill.

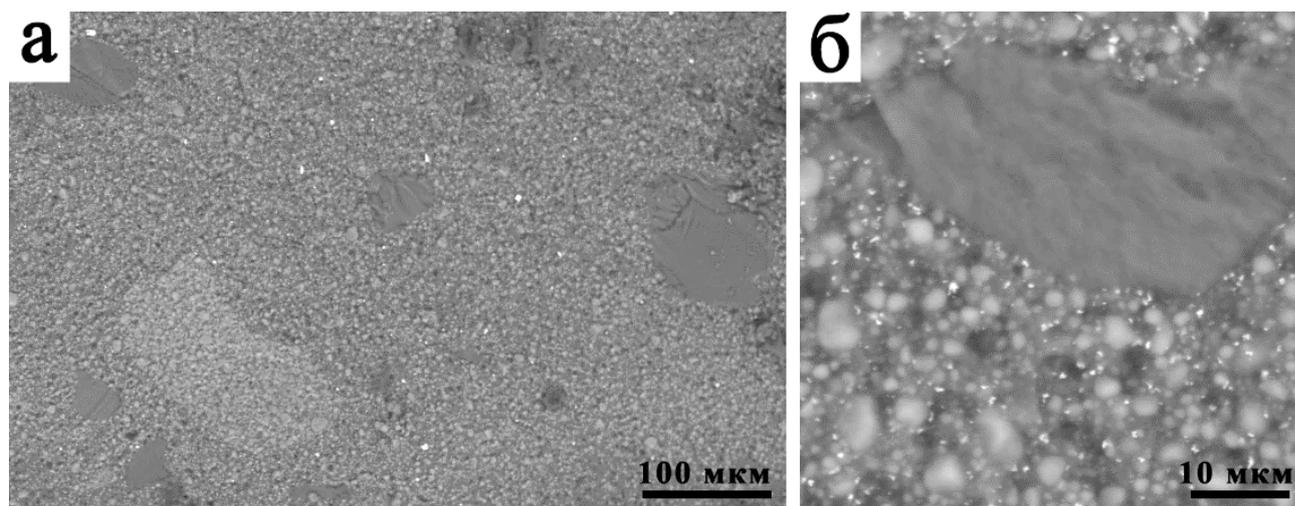


Рисунок 122 – Микроструктура Filtek Flow.

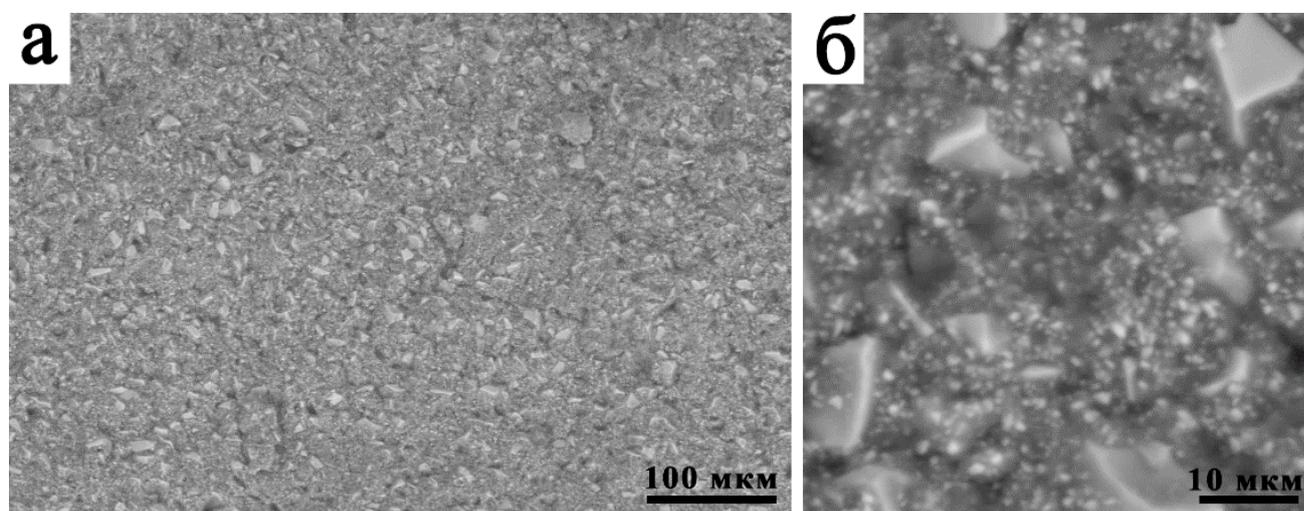


Рисунок 123 – Микроструктура Surefil SDR.

полимерной матрицы при изгибе. Этот факт подтверждается, тем, что пластическая деформация одинакова у всех модельных материалов, кроме Sonic Fill, при изгибе, где высокая доля растягивающих напряжений и минимальное взаимодействие между твердыми частицами друг с другом. При сжатии, когда доля сжимающих напряжений выше, и взаимодействие между твердыми частицами является более значительным, часть макро-наполнителей влияет на пластичность. Увеличение доли макро-наполнителя, повышает пластичность за

счет того, что образуются области с более низким содержанием наполнителя, где пластическая деформация реализуется.

Таким образом, объем загрузки наполнителя  $\sim 60\%$  полимерной матрицы является оптимальным для достижения модуль Юнга, который похож на дентин человека. Тем не менее, невозможно достичь необходимой пластичностью при сжатии ( $\sim 5\%$ ) путем варьирования размера частиц наполнителя в этом объеме загрузки наполнителя. Таким образом, невозможно создать на полимерной основе композит с механическими свойствами схожими со свойствами человеческого дентина с помощью варьирования количества и размера наполнителя.

Полученные результаты, позволяют заключить, что самоподобная иерархическая модель может быть использована для расчета механических свойств человеческой дентина только в упругом режиме. Микроструктуру человеческого дентина можно рассматривать как мягкую матрицу заполненную твердыми частицами, имеющими одинаковый размер, потому что Filtek Ultimate и Filtek P60 не гибридные материалы. Действительно, нами было показано, что межтубочковый дентин как правило, определяет деформационное поведение дентина человека, в то время как дентинные каналы влияют только на процесс разрушения. Гидроксиапатит кальция, который можно рассматривать в качестве наполнителя органического матрикса, имеют аналогичный размер, толщина этих кристаллитов, приблизительно 5 нм и диаметром  $\sim 50$  нм. Таким образом, достаточно одного уровня для расчета механических свойств дентина.

#### **2.2.6.4 Изгиб материалов в соединении с дентином**

Также был испытан материал (Filtek Ultimate) на изгиб из группы № 101, где высоконаполненный полимер соединен с дентином. Было два вида испытания, когда реставрационный слой был внизу и сверху дентина. Форма кривых образцов дентина, соединенного с реставрационным материалом, при испытании на изгиб, в случае, когда слой дентина сверху и в случае, когда снизу, качественно не отличались (рисунок 124). Несмотря на разницу прочностных свойств этих материалов, во всех случаях разрушения по границе между ними не происходило,

а образцы ломались по линии нагружения, причем оба слоя одновременно (рисунок 125). На деформационных кривых можно было выделить три участка: первый – нелинейный, второй – линейный и третий – нелинейный. В обоих случаях величина первого участка была незначительной и вероятнее всего связана с техническими проблемами в процессе испытания. Второй участок заканчивался при  $\sim 120$  МПа и  $\sim 1,2\%$  когда слой дентина снизу и при  $\sim 80$  МПа и  $\sim 0,9\%$ , когда сверху. Третий участок был ограничен  $\sim 180$  МПа и  $\sim 1,8\%$ , и  $\sim 170$  МПа и  $\sim 2,2\%$ , соответственно. Результаты испытаний приведены в Таблице 34. Существенной разницы в механических свойствах между этими группами образцов не обнаружено. Образец, в котором слой дентина расположен снизу более прочный, но менее деформируемый.

Проведение испытания на растяжение дентина, связано с большими трудностями при изготовлении стандартных образцов. Испытание на изгиб образцов дентина соединенного с Filtek Ultimate, позволило

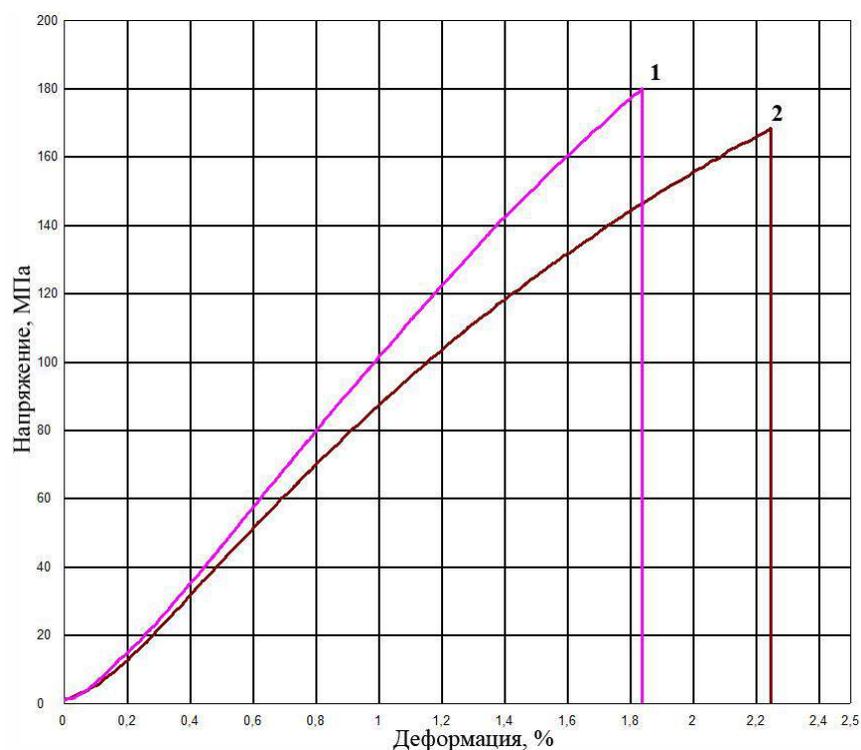


Рисунок 124 – Деформационные кривые образцов дентина соединенного с Filtek Ultimate: кривая 1 – дентин снизу; кривая 2 – дентин сверху.

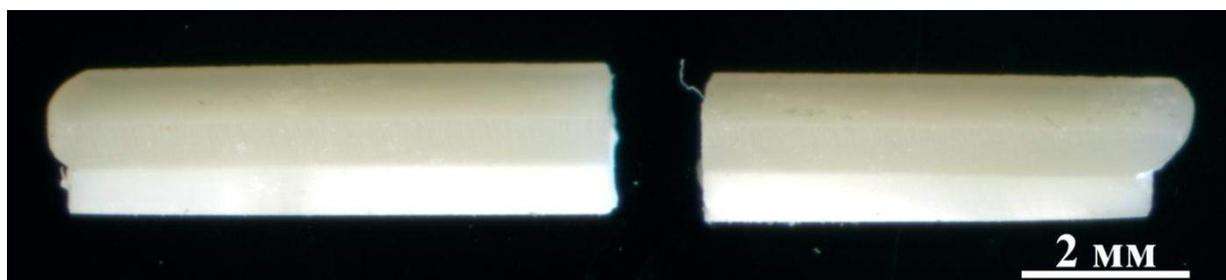


Рисунок 125 – Образец дентина соединенный с Filtek Ultimate после испытания.

Таблица 34 – Механические свойства дентина соединенного с Filtek Ultimate при различной ориентации образца.

Материал	E, ГПа	$\sigma_n$ , МПа	$\delta$ , %
Дентин снизу	10,86±0,28	174±13	1,8±0,2
Дентин сверху	10,22±0,77	168±13	2,1±0,2

охарактеризовать поведение этого материала при растяжении. Известно, что при изгибе верхняя часть образца сжимается, а нижняя растягивается, тогда как плоскость пересечения этих слоев не деформируется и называется нейтральным слоем ( $X_1 < X_0 < X_2$ ) (рисунок 126). При этом толщина слоев не изменяется, поэтому слои не воздействуют друг на друга и испытывают только чистое растяжение или сжатие [151]. Прочность этих материалов при сжатии в два раза больше, чем напряжения при испытании. Поэтому разрушение происходит в нижнем слое, под действием растягивающих нагрузок. Образцы более прочные, но менее деформируемые, когда слой дентина расположен снизу (таблица 34). Следовательно, дентин при растяжении более прочный, но менее

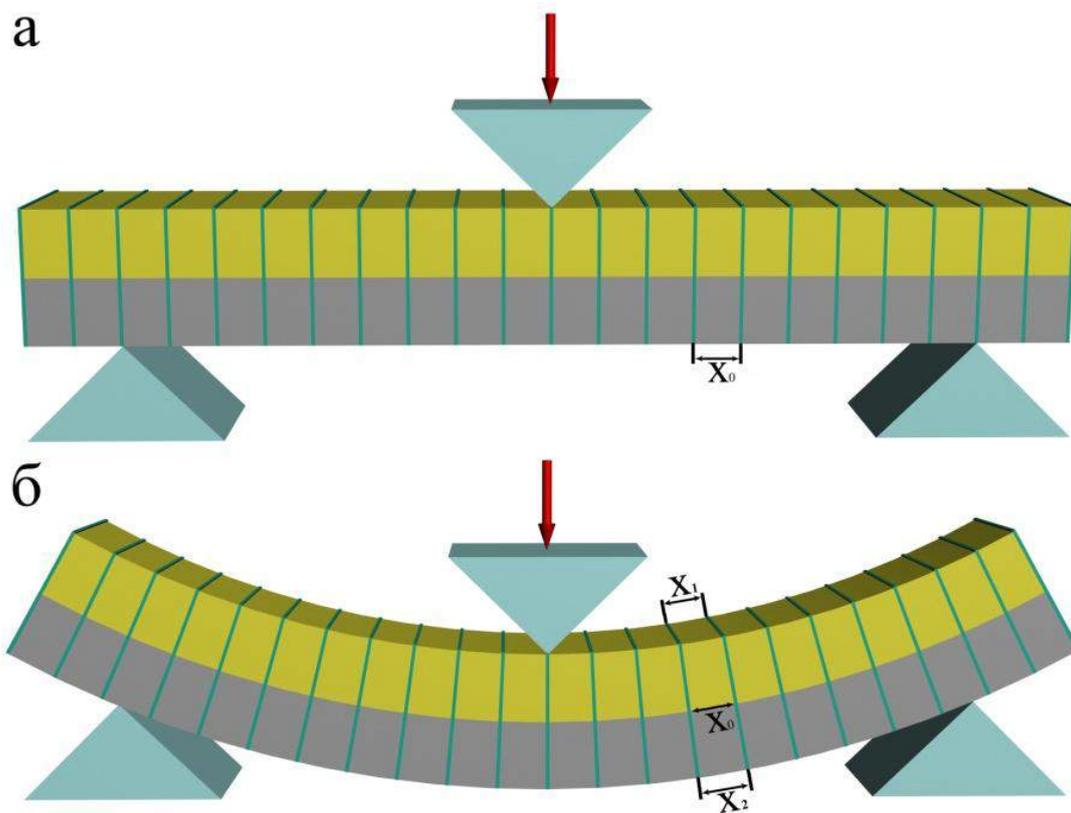


Рисунок 126 – Схематичное изображение испытания на трехточечный изгиб: а – исходное состояние; б – под нагрузкой.

деформируемый, по сравнению с Filtek Ultimate. Этот факт подтверждается результатами, полученными при испытании образцов этих материалов на изгиб.

### 2.3 МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ В ДЕНТИНЕ

Проведенные исследования показали, что дентин является высоко упругой и прочной тканью способной к значительной необратимой деформации и эффективному подавлению роста трещин. При этом дентин является вязкоупругим телом, так как его механические характеристики зависят от времени. Следовательно, релаксация напряжений в дентине происходит за счет двух каналов: деформации и развития трещин – образования свободной поверхности. При этом вклады между упругостью и пластичностью могут быть равноправными, как это было показано при сжатии образцов дентина с  $d/h$  отношением 4. Соотношение между вкладами упругой и необратимой деформации могут изменяться в зависимости от условий испытаний или, другими словами, соотношения растягивающих напряжений к сжимающим. Необратимая деформация минимальна, когда растягивающие напряжения максимальны и наоборот. Необратимая деформация в дентине обусловлена двумя факторами: органической матрицей и пористостью межтрубочкового дентина. Вклад пористости активизируется, когда вклад растягивающих напряжений не большой и достигает своего максимального значения, при сжатии плоских образцов, где реализуется ситуация близкая к трех-осевому сжатию. При растяжении вклад пористости нулевой и пластичность определяется только коллагеновыми волокнами. При этом эти механизмы деформации могут быть активны одновременно. Максимальный вклад в пластичность дентина от коллагеновых волокон при сжатии образцов с  $d/h$  отношением 4, поскольку у этих образцов максимальны однородные растягивающие нагрузки, так как у образцов с меньшим отношением, образцы приобретают бочкообразную форму. Следовательно, деформации и напряжения распределены в образце неоднородно, что приводит к разрушению при напряжениях, прикладываемых к образцу меньших, чем реальный предел прочности. Поэтому рост трещины затруднен при сжимающих нагрузках, когда оба вклада в пластичность активны. Необратимая деформация максимальна у плоских образцов и соответственно минимальна у высоких

образцов. Поэтому механизм остановки трещин более эффективен, когда растягивающие нагрузки максимальны. При этом дентин себя может вести подобно хрупкому телу, как это имеет место при изгибе и диаметральном сжатии. Предполагается, что деформация в дентине реализуется в межтрубчковом дентине. Это подтвердилось при изучении микроструктуры сжатого образца. Данное обстоятельство также подтверждается испытаниями дентина на сдвиг в трех направлениях относительно дентинных каналов. Показано, что дентин можно рассматривать, как изотропное тело до 17% деформации, когда дентин подвергается упругой и значительной необратимой деформации. Дентинные каналы определяют только характер разрушения, когда к образцу прикладываются растягивающие нагрузки. В этом случае разрушение всегда реализуется через дентинные каналы, при этом плоскость перпендикулярная им является легкой для разрушения. При росте трещины вдоль дентинного канала, ее траектория может измениться на ортогональную, вследствие чего на поверхностях излома образуются ступеньки. При большой величине сжимающих нагрузок разрушение может происходить только в межтрубчковом дентине. Поэтому анизотропия механических свойств не проявляется при испытании на сжатие. По деформационному поведению дентин человека можно отнести к наполненному полимеру. Упругие свойства дентина можно описать мягкой матрицей наполненной твердым наполнителем, при этом не требуется многоуровневых моделей. Однако, для достижения описания деформационного поведения дентина в режиме упругости и пластичности, данного допущения недостаточно.

## 2.4 ВЫВОДЫ

1. Дентин, является высоко упругой и одновременно пластичной прочной твердой тканью.
2. Оптимальные геометрические параметры образцов дентина для испытания на сжатие  $d/h=4,0$ . Предел прочности  $432\pm 16$ МПа, модуль Юнга  $4,04\pm 0,12$ ГПа, упругая деформация  $13,5\pm 1,7\%$  и пластическая деформация  $13,5\pm 2,4\%$ .
3. Дентин является анизотропными материалом, но несмотря на это его можно рассматривать, как изотропное твердое тело до 17% сдвиговой деформации. При этом плоскость перпендикулярная дентинным каналам является легкой для разрушения.
4. Необратимая деформация в дентине обеспечивается за счет органической фазы и пористости межтрубочкового дентина. Органическая фаза является основной при растяжении, а пористость при сжатии.
5. Деформационное поведение дентина в упругом режиме может быть представлено, как мягкая полимерная матрица, наполненная твердыми частицами ~60% по массе, одинакового размера ~1мкм.

## **3 ЭМАЛЬ**

### **3.1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

#### **3.1.1 Микроструктура эмали**

Эмаль зуба является самой твердой тканью человеческого организма, благодаря чему человек может эффективно пережевывать твердую пищу. Она покрывает коронку зуба и защищает его от опасных механических нагрузок и воздействия агрессивной среды полости рта. Толщина эмали на жевательной поверхности составляет примерно 1,5-1,7мм, а на боковых поверхностях эмаль значительно тоньше, а к десне, ее толщина уменьшается до нуля. Высокая твердость эмали объясняется большим содержанием в ней неорганических веществ (до 97%, по весу и 85% по объему), состоящих главным образом из кристаллов апатитов кальция: гидроксиапатита (до 75%), карбонатапатита, фторапатита, хлорапатита и др. Эмаль содержит 3,8% воды и 1,2% органических веществ (белков, липидов и углеводов). Органические компоненты практически отсутствуют во внешнем слое эмали, но её количество постепенно возрастает по мере приближения к ДЭС [22,152,153]. Эмаль является природным биокomпозитом, чья микроструктура, как и в дентин, содержит в себе несколько структурных уровней. В эмали выделяют до 7 структурных уровней, но классическим считается разделение микроструктуры на 3 уровня. Первый /микроуровень – это кристаллы гидроксиапатита палочковидной формы связанные друг с другом органическим эмалином, составляющих стержень и лежащих преимущественно вдоль его оси. Второй структурный уровень / мезоскопический – одиночный эмалевый стержень. Третий уровень образуют параллельно расположенные эмалевые стержни, которые волнообразно простираются от ДЭС до внешнего слоя эмали [19,24].

##### **3.1.1.1 Первый структурный уровень**

На наименьшем уровне эмаль состоит из плотноупакованных кристаллов апатитов кальция. Типичные кристаллы эмали, имеют "палочковидную" форму

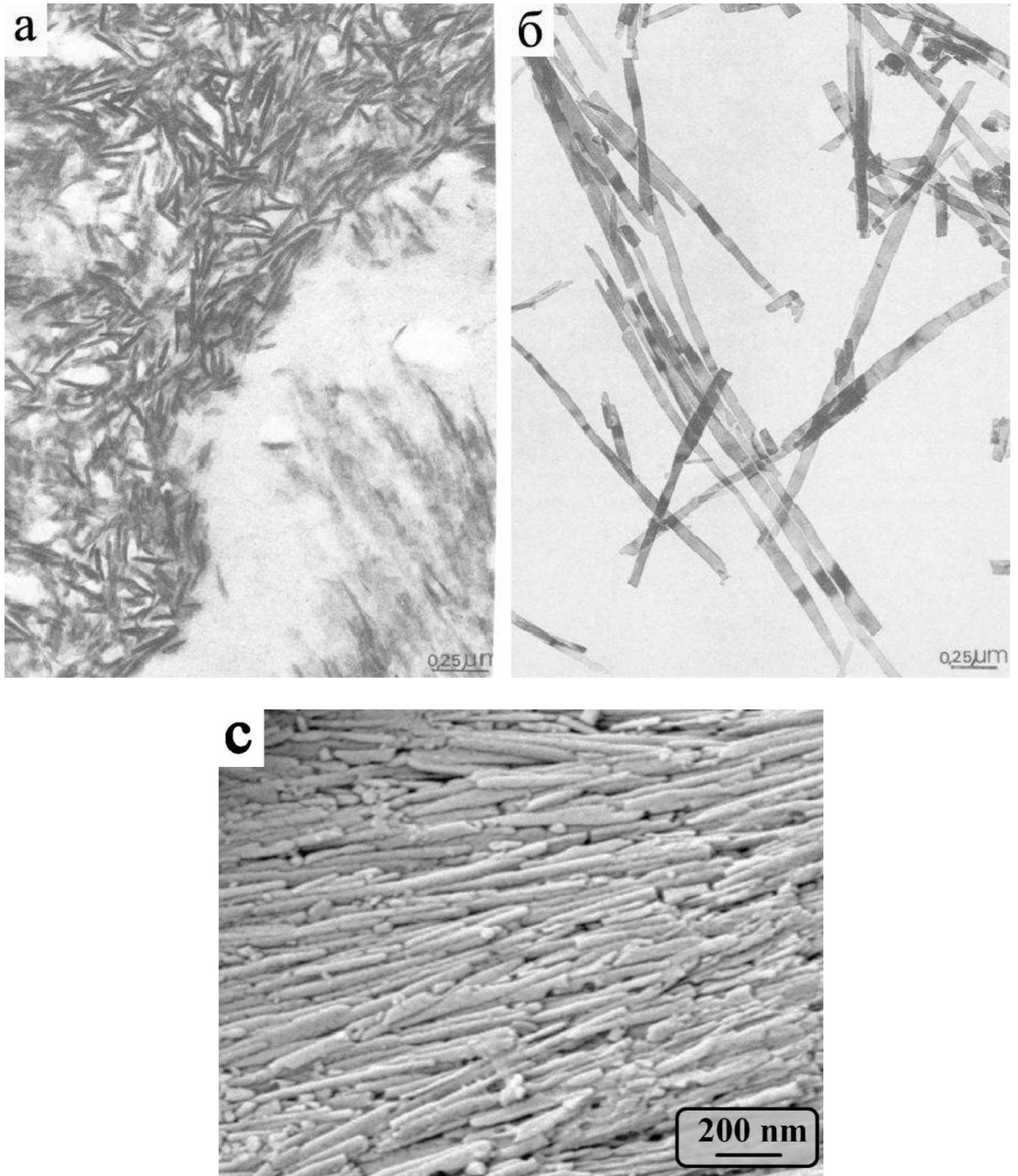


Рисунок 127 – Микроструктура эмали: а – распределение кристаллов внутри призмы,  $\times 67.000$ ; б – длина изолированных кристаллов,  $\times 31.000$  [154]; в – СЭМ микроскопия [155].

толщиной 15-50нм, шириной 40-150нм и длиной до 100мкм (рисунок 127, а и б). Они расположены достаточно компактно, расстояние между соседними кристаллами не превышает 1-2нм. Они склеены друг с другом тонким слоем ~1нм протеина [156-159]. Предполагается, что толщина этого слоя может изменяться и в некоторых местах она нулевая, где кристаллы касаются друг друга. Дополнительным механизмом сцепления кристаллов является их сложная форма, благодаря которой они плотно упакованы. Кроме того, наблюдения показали, что они не строго параллельны друг другу в объеме стержня (рисунок 127в). Кристаллы параллельны оси стержня в его центральной части, тогда как с краю они наклонены к оси стержня на угол  $15^{\circ}$  -  $45^{\circ}$  [155,160,161].

### 3.1.1.2 Второй структурный уровень

Объединенные друг с другом кристаллы апатита кальция формируют следующий структурный уровень – эмалевый стержень. Эмаль состоит из стержней ~5мкм в диаметре, которые склеены вместе окружающей их протеиновой оболочкой, толщиной ~1мкм (рисунок 128). Форма сечения стержня округлая, вытянутая. Иногда, эмалевые стержни характеризуют, как «замочная скважина». Толщина оболочки стержня ~0,5мкм (рисунок 128а). Стержни

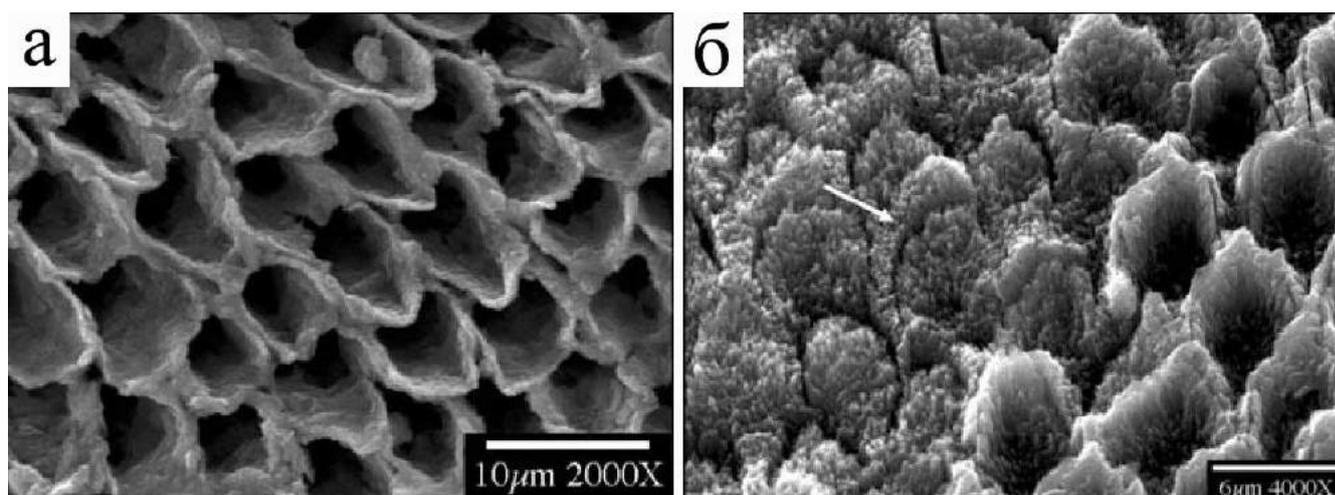


Рисунок 128 – Поверхность эмали, СЭМ; а – с прочищенными эмалевыми призмами; б – с частично заполненными эмалевыми призмами [162].

располагаются параллельно друг другу в направлении перпендикулярном ДЭС от дентина до внешнего слоя эмали [19,24].

### 3.1.1.3 Третий структурный уровень

В толщине эмали стержни располагаются неравномерно. Выделяют два типа: радиальная и перекрещивающаяся эмаль. Радиальное расположение

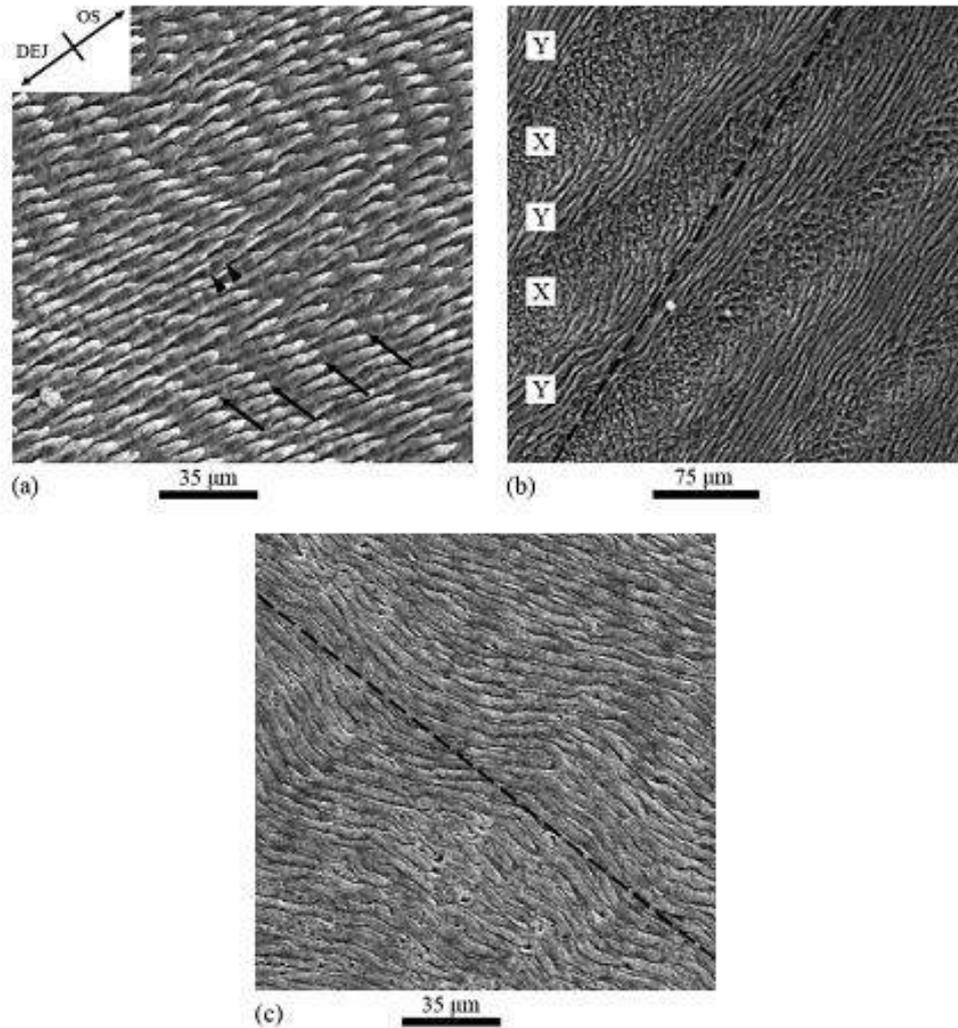


Рисунок 129 – СЭМ изображения скопления призм: а – внешняя эмаль /радиальная; б – полосы Hunter Schreger (обозначены X-Y) во внутренней эмали; с – волнообразное расположение стержней во внутреннем слое эмали [24].

стержней характерно, для внутренней и внешней эмали, тогда как перекрещивающаяся структура наблюдается в средней части эмали. В радиальной эмали стержни строго параллельны друг другу и ориентированы перпендикулярно ДЭС, тогда как их ориентировка может меняться в перекрещивающейся структуре. Перекрещивающаяся структура, как правило, не встречается одиночно, а чередуется с радиальной структурой, образуя большое количество разнообразных сложных комплексов. Эмалевые стержни образуют полосы, примерно из 10-20 стержней, которые располагаются волнообразным образом (рисунок 129). Изменение ориентировок данных полос формирует на срезе эмали структуру, которая получила название в литературе, как полосы Гюнтера-Шрегера (Hunter Schreger) (рисунок 129б) [163,164].

#### **3.1.1.4 Пористость**

При помощи поляризационной световой микроскопии было исследовано молекулярное просеивание. Показано, что размер пор внутри эмали варьируется от 0,15нм до 6нм. Благодаря этим порам эмаль проницаема для воды. При этом проникновение жидкости происходит в основном в пространстве между стержнями, тогда как проникновение жидкости внутрь стержня незначительно. Поэтому можно заключить, что поры локализованы между стержнями. Пористость эмали возрастает по мере удаления от внешней границы к ДЭС [165-167].

#### **3.1.1.5 Неорганические компоненты**

Неорганическая фаза эмали человека в основном состоит из гидроксиапатита кальция. Кристаллы в поперечном сечении имеют вид вытянутого гексагона. Исследования показали, что гидроксиапатит обладает ромбической структурой  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . Объем минеральной фазы в эмали изменяется в ее объеме. Он максимален во внешней эмали и минимален во внутренней области вблизи ДЭС [169,170].

Вода в эмали находится, как в свободном состоянии, так и в связанном. Количество свободной воды мало, тогда как связанная вода находится в связях

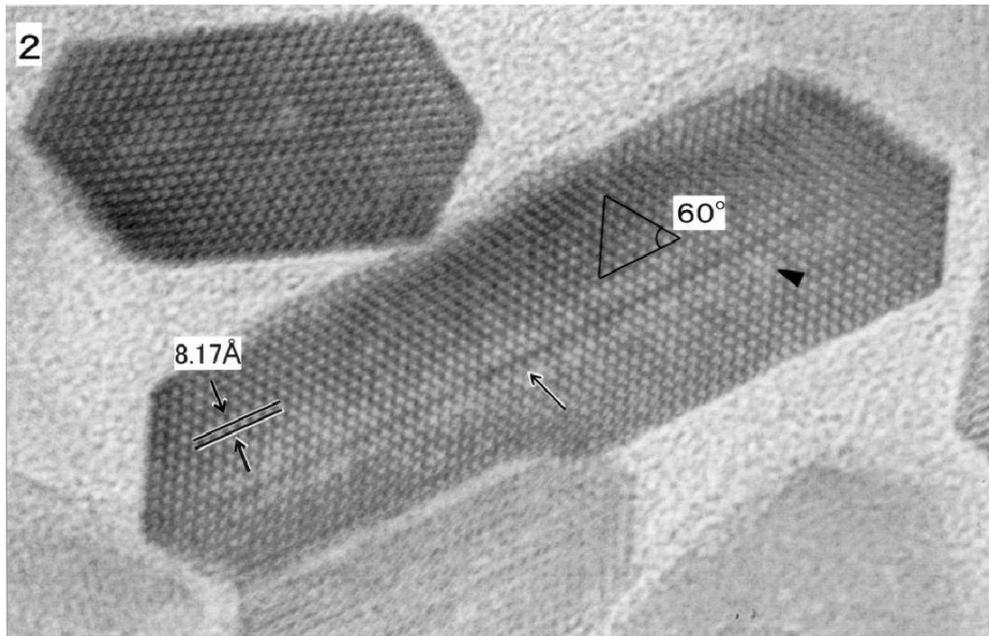


Рисунок 130 – Поперечное сечение кристалла эмали [168].  
пептидных цепочек [171].

### 3.1.1.6 Органические компоненты

Эмаль взрослого человека содержит, только ~1% протеина по весу. Органическая матрица эмали — это многокомпонентная смесь протеина/пептидов, которая располагается между кристаллитами, а основная его функция это склеивание кристаллитов друг с другом. Точный состав протеинов и их биологическая функция не ясны до сих пор. Предполагается, что они состоят из коллагена 1 типа и ряда аминокислот (аланин, глутаминовая кислота, глицин, пролин и серин). Однако, сложность приготовления образцов для анализа из такой высоминерализованной ткани, когда при извлечении органики, она разрушается, делает эти результаты условными [172,173].

### 3.1.2 Механические свойства эмали

#### 3.1.2.1 Сжатие

Сложности, связанные с изготовлением образцов эмали для проведения испытаний на сжатие, отмечаются во всех работах [17]. Поэтому только четыре научные группы смогли измерить механические свойства эмали при сжатии (Таблица 35). Первая группа, исключила более 50% приготовленных образцов, после визуальной аттестации перед испытанием при тридцатикратном увеличении, из-за трещин на поверхности. Было обнаружено, что поведение образцов эмали из верхней части клыка и моляра при сжатии подобны. Механические свойства образцов, вырезанных из боковой и жевательной поверхности эмали, были намного ниже, что авторы связали с понижением степени минерализации эмали в низу коронковой части зуба. Различие между пределом пропорциональности и пределом прочности в некоторых случаях, объяснялось пористостью эмали. Измерения механических свойств эмали в зависимости от ориентировки эмалевых призм в образцах, показало, что величины были выше, когда призмы лежали вдоль оси сжатия [64,66]. Другой группой исследователей, также было отмечено, наличие большого количества образцов содержащих дефекты, обнаруженных при металлографическом исследовании цилиндрических образцов и сложностями при приготовлении образцов. Во всех случаях эмалевые призмы располагались перпендикулярно оси сжатия [65]. Обе группы исследователей выполняли свои работы более 50 лет назад. В относительно недавней работе, предел прочности был выше, чем у предыдущих исследователей, однако в работе отсутствует информация о количестве образцов [29]. Поэтому можно рассматривать эти результаты, как качественные. В последней работе предел прочности и модуль Юнга самый низкий, что возможно связано с содержанием большого количества дефектов в образце [174].

Таблица 35 – Механические свойства эмали при сжатии.

Авторы	d/h	Ориентация призм	$\sigma_{\text{пл}}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	E, ГПа
Stanford и др. (1958) [64]	-	различ.	236±21	277±12,4	47,5
		перпенд.	145±28	194±15,2	30,3
		параллел.	116±28	134±27,9	8,96
Stanford и др. (1960)[66]	-	различ.	224,1±25,5	261±41,4	46,2±4,8
		перпенд.	186,2±17,2	250±29,6	32,4±4,1
		параллел.	70,3±22	94,5±32,4	9,65±3,45
		параллел.	98,6±25,5	126,9±30,3	11,0±2,1
Craig и др. (1961) [65]	1-0,25	параллел.	353±77,6	384±85,3	84,1±6,2
		параллел.	336±61	372±56	77,9±4,8
Angi др.(2010) [29]	2,8	параллел	-	680	30
Chuni др. (2014) [174]	0,56	различ.	-	62,2±23,8	1,34±0,31

При рассмотрении очевидных трудностей, понятно, что общее число проведенных испытаний было небольшим, и что полученные результаты значительно отличаются друг от друга. Который из этих наборов данных является правильным останется нерешенным. Были также проведены испытания эмали на сжатие вместе с дентином или целого зуба [25,175-177]. Сложная форма образцов и влияние дентина на деформационное поведение не позволяет выделить вклад эмали.

Линейное и нелинейное деформационное поведение наблюдалось при испытании на сжатие одиночного эмалевого стержня (рисунок 131). Модуль Юнга и предел прочности были 10-30ГПа и ~900МПа, соответственно. Предполагается, что нелинейная деформация связана с отделением кристаллов друг от друга в стержне, что сопровождалось затратами энергии на трение и

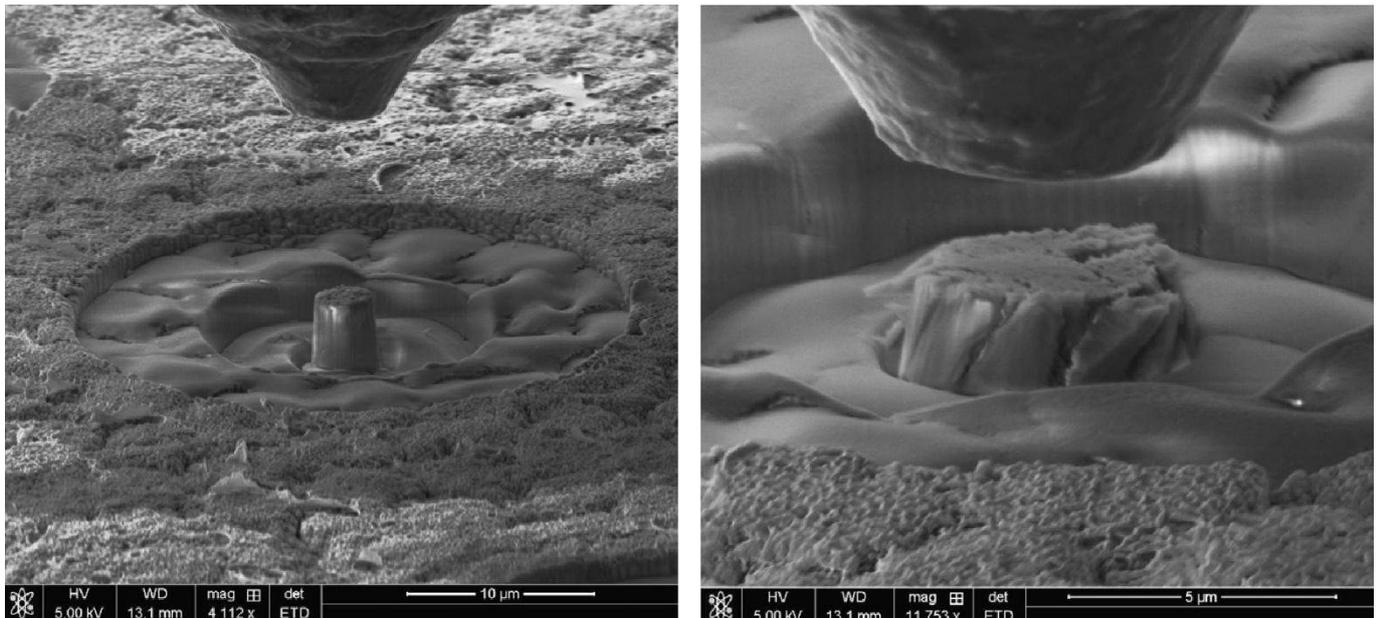


Рисунок 131 – Сжатие одиночного эмалевого стержня [178].

блокировку перекрещивающихся кристаллов [178].

### 3.1.2.2 Растяжение

Только одной научной группой было проведено исследование механических свойств эмали при растяжении. Образцы были вырезаны с двумя ориентировками эмалевых стержней: параллельной и перпендикулярной относительно оси растяжения. Предел прочности первой группы образцов  $42,2 \pm 12,0$  МПа, а второй  $11,5 \pm 4,7$  МПа [76]. Поэтому можно сказать, что свойства эмали зависят от ориентировки стержней в образце или она анизотропная. Также были изучены свойства эмали при непрямом растяжении – диаметральном сжатии. К сожалению, в работе приведено мало данных об эксперименте. Предел прочности 33-35 МПа сопоставим с результатами прямого растяжения [179].

### 3.1.2.3 Точечное нагружение

Изучения прочностных свойств эмали при индентировании является основным методом, поскольку не требует большого объема бездефектной эмали,

в отличие от макроскопических схем нагружения, таких как сжатие, изгиб или растяжение. Проведение микроиндентирования эмали методом Бринелля, показало, что эмаль деформируется в режиме упругости, при глубине проникновения индентора не превышающей 1,6 мкм, кривая разгрузки совпадает с кривой при нагружении (рисунок 132а). При увеличении глубины, после снятия нагрузки наблюдается остаточная деформация, которая достигала 35% от полной деформации (рисунок 132б) [180]. В другой работе при малой (7 нм) глубине проникновения индентора, наблюдался упруго-пластичный переход, причем после преодоления предела текучести эмаль упрочнялась меньше, чем при макроскопических испытаниях [181,182]. Этот факт объясняется, тем, что при малой глубине, радиус отпечатка не превышал 250 нм и, следовательно, в механизме упрочнения были задействованы только кристаллы гидроксиапатита в пределах одной эмалевой призмы, тогда как при больших деформациях в этот процесс задействуются несколько призм, и следовательно, органика между призмами [183]. При наноиндентировании (по Берковичу) с увеличением глубины проникновения индентора с 100 нм до 2000 нм, происходило снижение модуля Юнга образцов эмали на 30% [184]. Зависимость механических свойств эмали от размера индентора и глубины проникновения объясняется иерархическим строением эмали. При увеличении объема деформируемого материала, увеличивается доля органической фазы и как следствие увеличение деформируемости материала и снижение модуля Юнга. Зависимость механических свойств при индентировании от ориентировки эмалевых стержней, была отмечена в нескольких работах [185,186]. Жесткость и твердость эмали была выше, когда эмалевые призмы располагались параллельно рабочей поверхности образца. Модуль Юнга равнялся 90 ГПа и 70 ГПа, а твердость 4 ГПа и 3 ГПа, при параллельной и перпендикулярной ориентации эмалевых призм относительно рабочей поверхности, соответственно [187]. На вязкоупругий характер поведения эмали указывают проведенные испытания в режиме на ползучесть. Эмаль

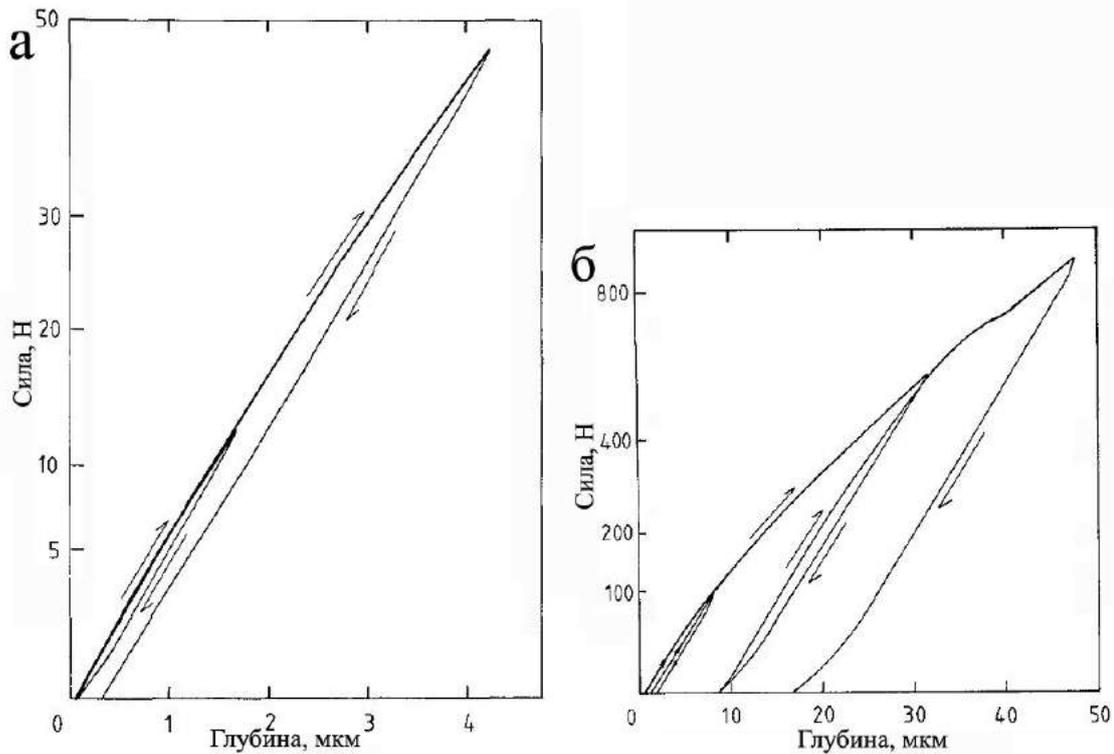


Рисунок 132 – Деформационные кривые при индентировании эмали, Бернулли: а – при малых нагрузках, деформация обратимая; б – при увеличении глубины проникновения индентора, появляется остаточная деформация [180].

равномерно деформировалась в процессе удержания постоянной нагрузки. Причем, после разгрузки в области отпечатка отсутствовали трещины, что характерно для пластичных металлов (рисунок 133а) [188]. Зарождение трещин в эмали происходило в углах отпечатка при микроиндентировании по Виккерсу (рисунок 133б). Трещины распространяются по пути наименьшего сопротивления между эмалевыми призмами [189]. Тогда, как для хрупких материалов характерно зарождение и распространение трещин радиально из углов отпечатка [190]. При вращении индентора, трещина также распространялась по пути наименьшего сопротивления [191,192]. На распространение трещин между эмалевыми призмами указывает и то, что стержни не раскалывались при разрушении эмали [193].

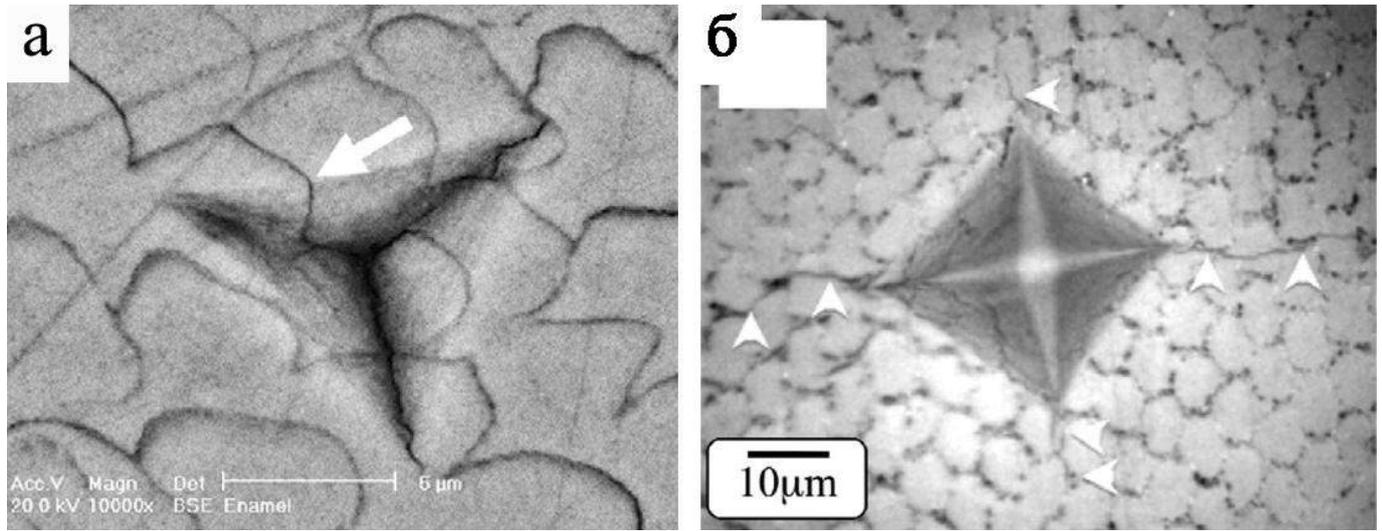


Рисунок 133 – Отпечатки индентора в эмали: а – в области отпечатка отсутствуют трещины, Беркович; б – трещины распространяются вдоль эмалевых стержней, Виккерс, отмечено белыми стрелочками [88,189].

### 3.1.3 Механическая модель деформационного поведения эмали

Математическое моделирование деформационного поведения эмали было представлено в работе Spears [194]. Микроструктура эмали человека состоит из небольших вытянутых кристаллов склеенных друг с другом тонким протеиновым слоем. Поэтому, в модели эмаль представляется, как двухфазный материал, в котором твердые частицы чередуются с органическим материалом, обладающим значительно более низкой прочностью (рисунок 134). При нагружении, может происходить деформация сдвига в протеиновых участках, благодаря чему твердые блоки смещаются относительно друг друга (рисунок 135). Деформация сдвига протеина рассчитывается по формуле

$$\gamma_p = \tan\beta = \tan\theta(l_p + l_a)/l_p,$$

где  $l_p$  и  $l_a$  толщина протеина и кристалла, соответственно. Предполагается, что деформация протеинового слоя в 16 раз больше, чем полная деформация.

Данная модель позволяет описать некоторые особенности ее деформационного поведения. Во-первых, нелинейное деформационное поведение, вызванное большой величиной пластической деформации в протеиновом слое. Благодаря низким механическим свойствам протеина, даже небольшое воздействие на эмаль, вызывает его пластическую деформацию. Другой особенностью данной модели является, то, что вся энергия затрачивается на деформацию протеиновых слоев. Поэтому, энергия должна быть пропорциональна сдвиговой деформации в протеиновой фазе. При этом объясняется зависимость деформационного поведения от формы индентора, когда потери энергии выше при испытании пирамидкой Берковича, где большая глубина воздействия, по сравнению со сферическим индентором [195]. Кроме того, факт, что все деформация реализуется в протеине, объясняет способность эмали к ползучести при индентировании. Расчет жесткости материала в зависимости от ориентировки кристаллов может выполняться по следующим формулам:

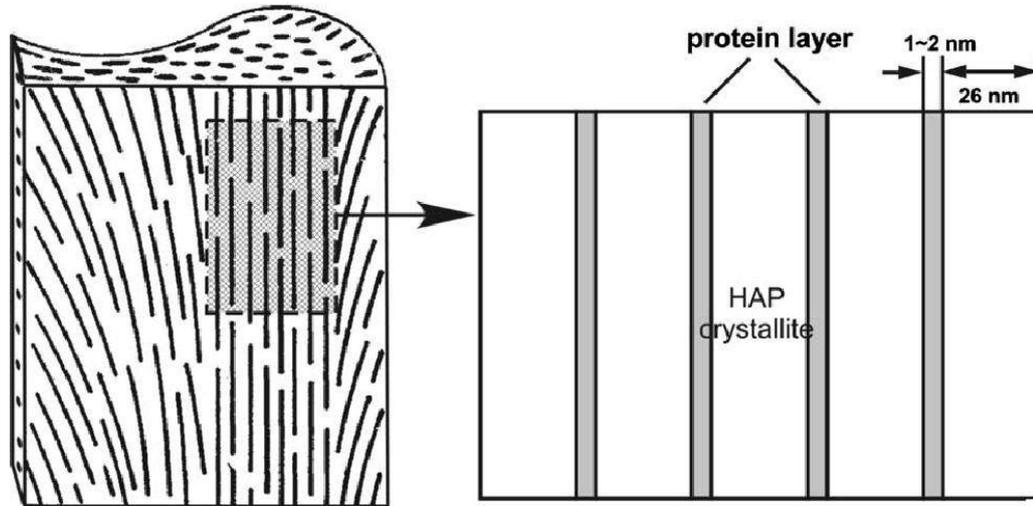


Рисунок 134 – Схематическое изображение микроструктуры эмали, где слой протеина чередуется с кристаллитом [196].

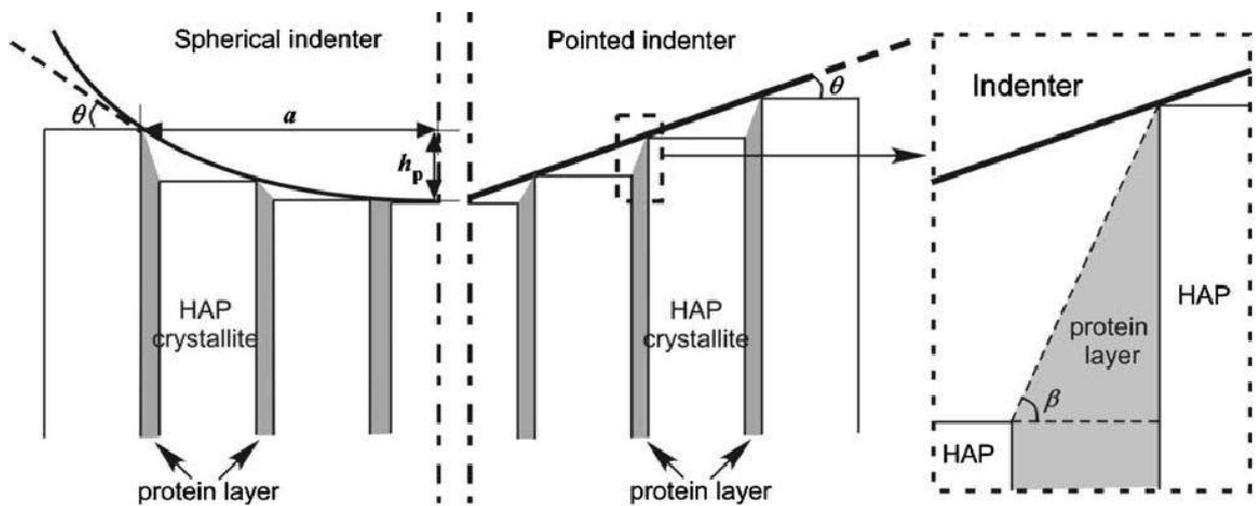


Рисунок 135 – Схематическое изображение деформации при точечном нагружении [196].

$$E = V_{\text{cryst}} E_{\text{cryst}} + (1 - V_{\text{cryst}}) E_{\text{org}}$$

для нагружения вдоль кристаллов и

$$1/E = (1 - V_{\text{cryst}})/E_{\text{cryst}} + (1 - V_{\text{cryst}})/E_{\text{org}}$$

для нагружения перпендикулярно кристаллам

К сожалению, оценка анизотропии данной моделью не подтверждается экспериментальными данными. Поэтому для расчётов анизотропии применяют модель, где кристаллиты не строго параллельны друг другу в стержне, а повторяют его реальную структуру [194].

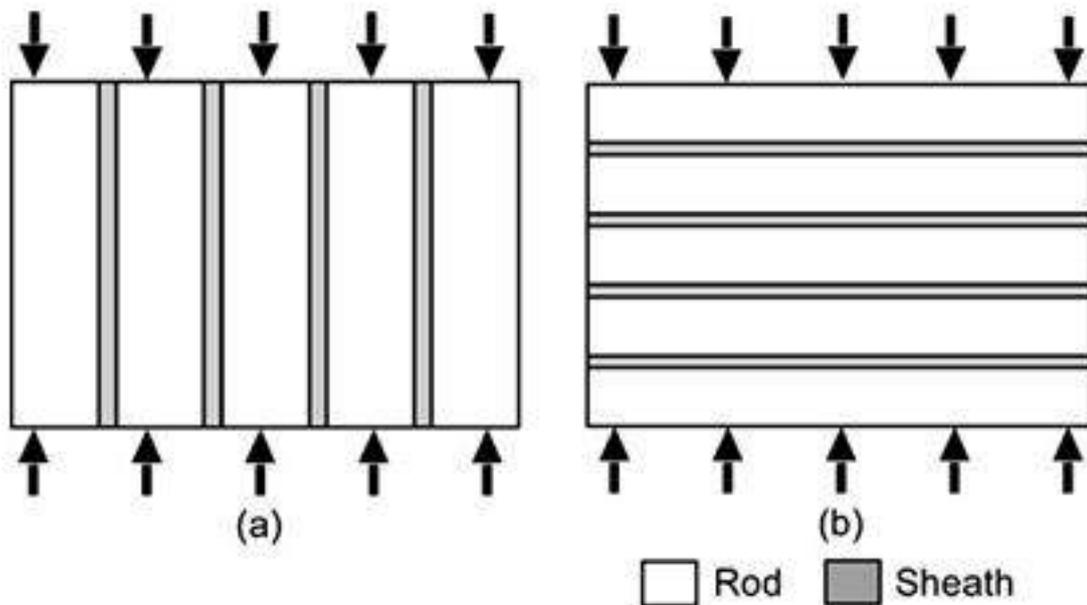


Рисунок 136 – Направление нагружения эмали: вдоль и перпендикулярно кристаллам.

Также для расчетов эмали используют само-подобную иерархическую модель, описание которой представлено в главе 1, параграф 2.1.3. Данная модель не может предсказать механические характеристики эмали, но описывает закономерность зависимости механических свойств биологических тканей от уровня минерализации [1].

### 3.1.4 Развитие трещин в эмали

Рост трещин, возникающих, как при усталостном, так и при статическом нагружении в эмали наиболее стабилен в направлении от ее внешней к внутренней границе. Такое поведение связано с распределением эмалевых призм в зубе и тем, что трещина в эмали растет между соседними стержнями [197]. Рост усталостной трещины от внешней границы эмали замедляется, когда трещина достигает пересечения эмалевых стержней в ее средней части (рисунок 137а). Стабильность роста трещина при начале испытания, достигается за счет равномерного распределения эмалевых призм в области ее внешней границы – радиальная эмаль (рисунок 137б). Траектория трещины может измениться, примерно на 10мкм, при ее переходе с одной стороны стержня на другую из-за изменения его ориентировки (рисунок 137в), а образование мостов из областей не разрушенной эмали происходит, когда трещина проходит сквозь переплетения эмалевых стержней– перекрещивающаяся эмаль (рисунок 137г). Следовательно, траектория роста трещины зависит от ориентировки эмалевых стержней в образце (рисунок 137д). Она распространяется строго вдоль них, а переплетения эмалевых стержней затормаживают рост трещин. Комбинация этих механизмов приводит возрастанию сопротивления росту трещины и уменьшению напряжений в вершине трещины, что может привести к ее остановке [198]. При росте трещины в обратном направлении от ДЭС к внешней границе эти механизмы, также задействованы. Дополнительно к выше приведенным механизмам, замедление роста трещины также частично связано с растрескиванием межпризматических границ, в области примерно 50мкм, около трещины. Также стоит отметить, что потери на межпризматических границах, увеличиваются в соответствии с ростом органических компонент до 10%, по мере приближения к ДЭС. Этот факт подтверждается и результатами микроиндентирования, в которых, при увеличении глубины проникновения индентора, эмаль ведет себя, как

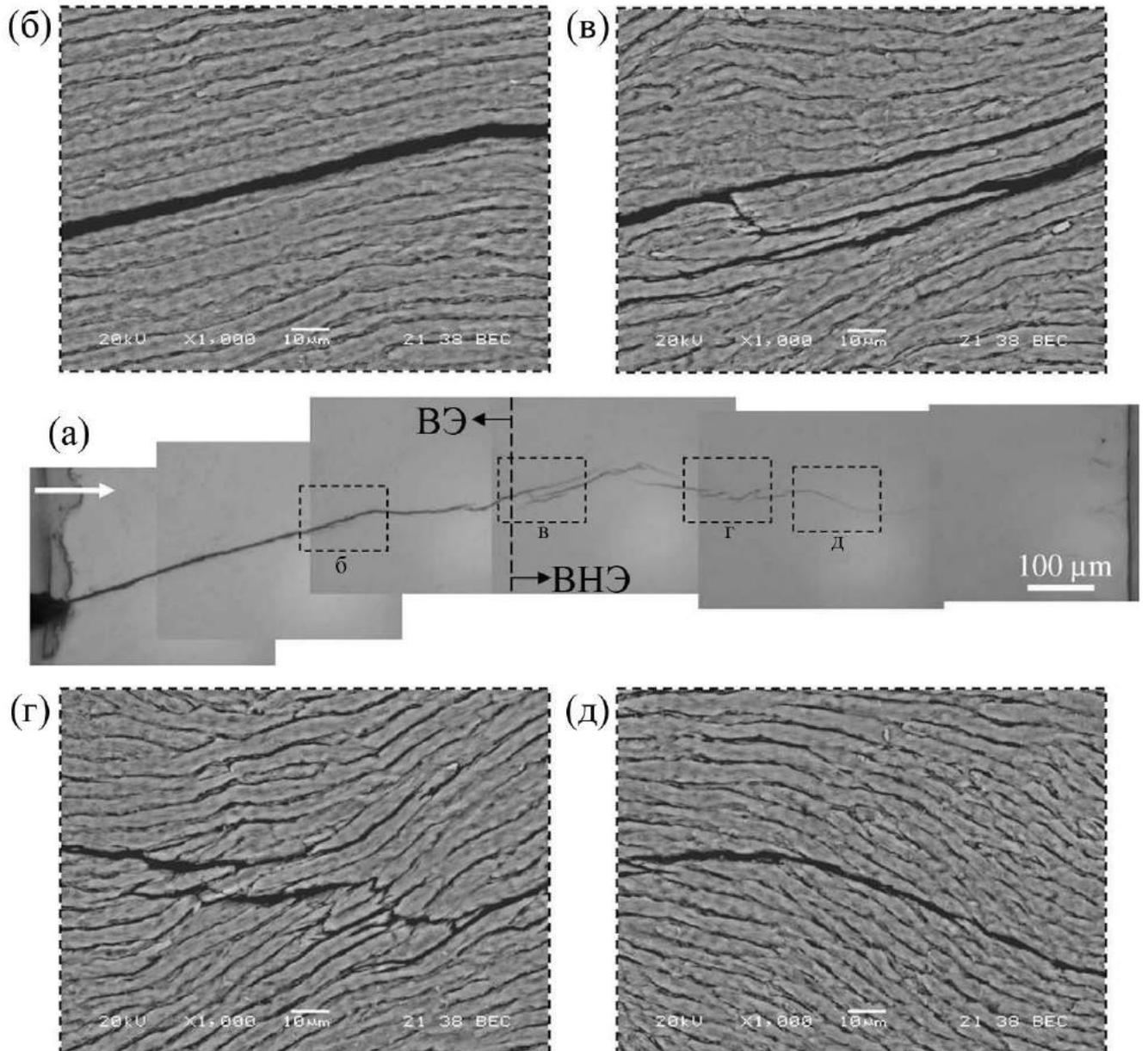


Рисунок 137 – Наблюдение роста трещины в эмали, трещина распространяется с лева направо рисунка: а – оптическая микрофотография траектории роста трещины, в внутренней эмали механизмы роста более разнообразны по сравнению с внешней эмалью; б – прямолинейный рост трещины в внешней границе связан с прямолинейной ориентацией эмалевых призм; в – раздвоение трещины происходит при переходе трещины из внешней границе во внутреннюю границу; г – рост трещины за счет формирования зоны с не разрушенными областями; д – происходит искривление трещины благодаря изменению ориентировки эмалевых призм вблизи ДЭС [31].

вязкоупругий материал [29]. Действительно, когда трещина перемещается вдоль эмалевых стержней, межпризматический протеин препятствует разделению призм, формируя вторичные мостики (рисунок 138а). Методом ПЭМ, были также обнаружены области неразрушенной эмали перед вершиной трещины и сателлитные трещины, обладающие порообразной формой вблизи ДЭС, что также указывает на деформационные процессы в верхней части основной трещины (рисунок 138б) [199]. Затраты энергии на растяжение и разрушение этих органических мостов, увеличивает величину силы необходимую для дальнейшего роста трещины, таким образом, повышая сопротивляемость эмали к развитию в ней трещин. Такие связи и последующее образование из них мостов, может происходить и на более низком уровне, между отдельными кристаллами гидроксиапатита [197]. Так возрастание содержания протеина вблизи ДЭС играет важную роль в процессе замедления роста трещины, а распределения эмалевых призм определяет ее траекторию роста [31].

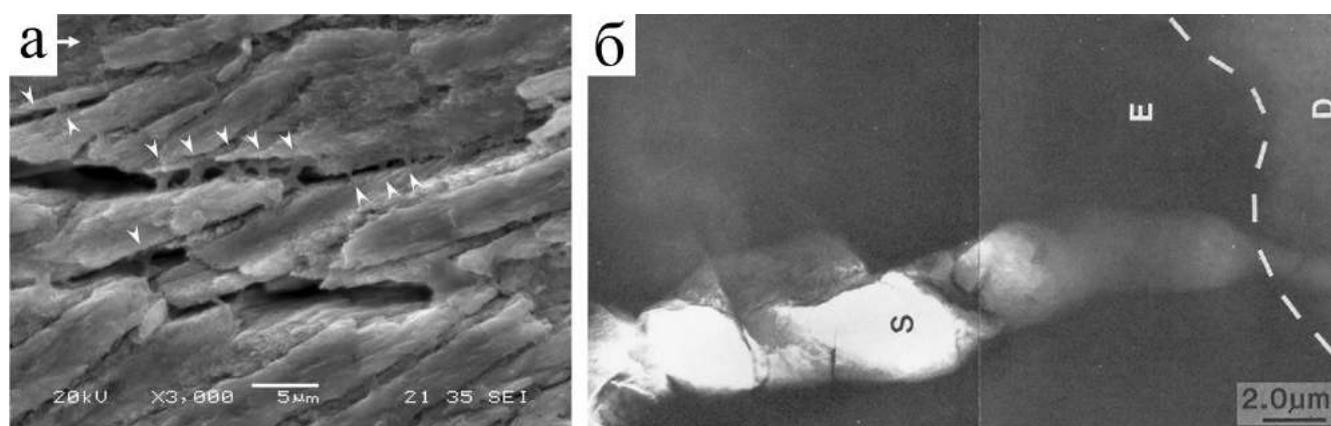


Рисунок 138 – Рост трещины сопровождается образованием органических мостиков между краями трещины: а – СЭМ изображение; б – ПЭМ изображение [31,199].

## 3.2 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМАЛИ

### 3.2.1 Механические свойства при сжатии

Аттестация боковых поверхностей образцов эмали для сжатия (группа №36) показала, что эмалевые призмы были ориентированы в образце сложным образом. Изгибаясь в толщине образца, они были во всех случаях наклонены примерно под углом  $45^{\circ}$  к плоскости сжатия. Малое количество эмали в зубе не позволило изготовить и изучить механическое поведение образцов эмали при сжатии с другими ориентировками эмалевых призм. Как и в случае с дентином, испытания прекращали, когда на деформационной кривой наблюдался перелом (резкое снижение напряжения) (рисунок 139). Образцы не разрушались в процессе испытания, несмотря на появление большого количества трещин на их поверхности, при этом в некоторых случаях от краев образцов отделялись довольно крупные фрагменты (рисунок 140).

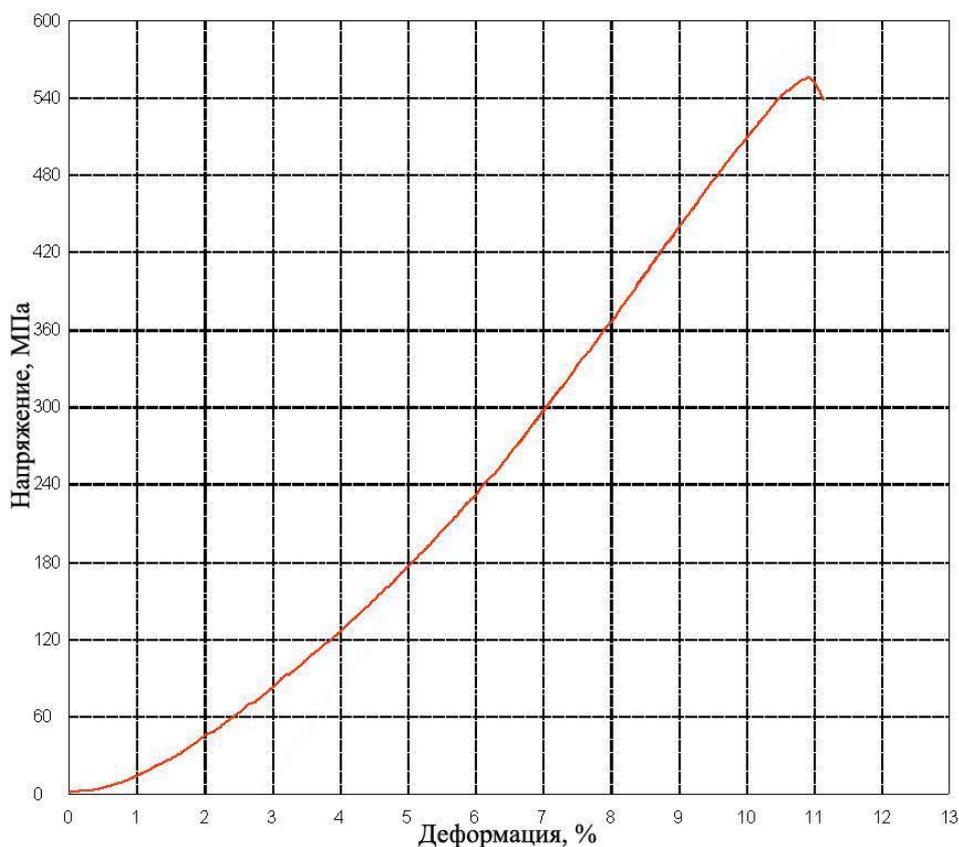


Рисунок 139 – Деформационная кривая при сжатии образцов эмали.

Типичная деформационная кривая сжатия для образцов эмали из группы №36 приведена на рисунке 139. Форма деформационной кривой эмали отличается от дентина. На кривой для эмали можно выделить два участка: нелинейный и линейный. Причем продолжительность нелинейного участка, до ~5%, указывает, на то, что этот эффект связан не, только с неплоскопараллельностью поверхностей сжатия, как это имело место в дентине, а также с его микроструктурой. Предел прочности, соответствующий максимальному напряжению в процессе испытания,  $\sigma_b = 538 \pm 87 \text{ МПа}$ , а полная деформация  $\epsilon = 11,2 \pm 1,0\%$ . По наклону касательной к верхней части кривой, был рассчитан модуль Юнга  $6,80 \pm 1,38 \text{ ГПа}$ . Измерение линейных размеров образцов до и после испытания, показало, что величина необратимой деформации дентина при сжатии составляет  $\epsilon_{\text{пласт}} = 3,5 \pm 1,9\%$  и, следовательно, на обратимую деформацию приходится  $\epsilon_{\text{упр}} = 7,7 \pm 2,0\%$ . Следовательно, эмаль можно рассматривать, как прочное деформируемое тело, способное к большой деформации [200].

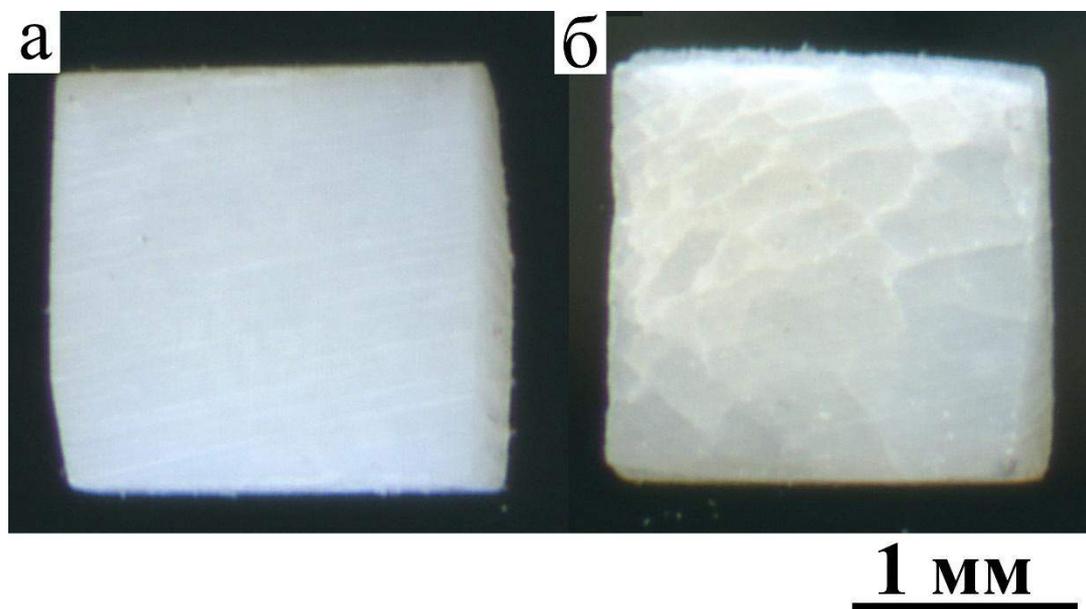


Рисунок 140 – Образцы эмали на сжатие: а – исходное состояние; б – после сжатия.

### 3.2.1.1 Эффект формы

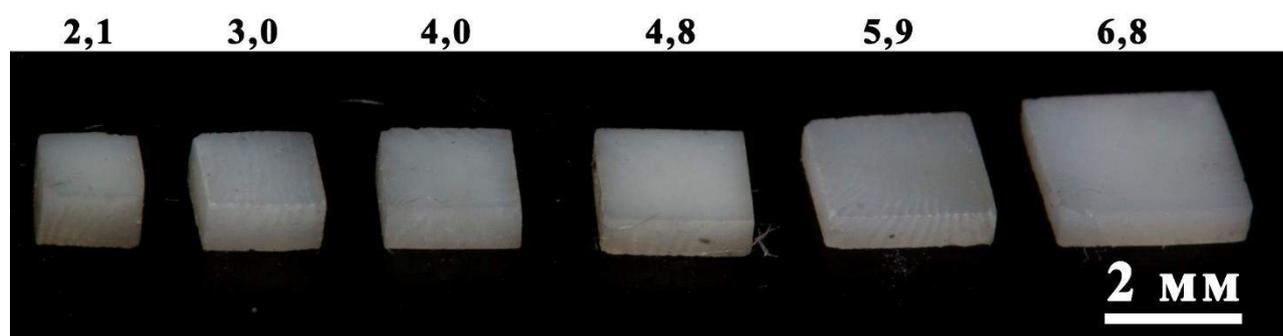


Рисунок 141 – Образцы эмали с различным  $d/h$  отношением для сжатия, группы №37-42.

Деформационное поведение образцов эмали с различным  $d/h$  отношением (рисунок 141) качественно не отличалось друг от друга. На рисунке 142 представлены деформационные кривые для трех отношений, которые отражают общую зависимость деформационного поведения эмали от формы образцов. Ход кривой в начале испытания был нелинейным, тогда как далее зависимость напряжения от деформации становилась линейной. Продолжительность нелинейного участка увеличивается с ростом  $d/h$  отношения. Зависимость прочностных свойств от отношения образца эмали была типичной, как для обычных материалов. Механические свойства образцов эмали приведены в Таблице 36. Предел прочности и деформация образца монотонно увеличивались с ростом  $d/h$  отношения образца (рисунки 143 и 144). Модуль Юнга возрастал нелинейно с уменьшением  $d/h$  отношения (рисунок 145). Рост при больших отношениях был интенсивнее, чем при отношениях меньше 3. Необратимые и обратимые деформации также возрастали с увеличением отношения. Зависимость механических характеристик от отношения, качественно была похожа на дентин. Однако, эти механические характеристики изменялись не так интенсивно, как в дентине. Стоит отметить необычное поведение модуля Юнга. Он был

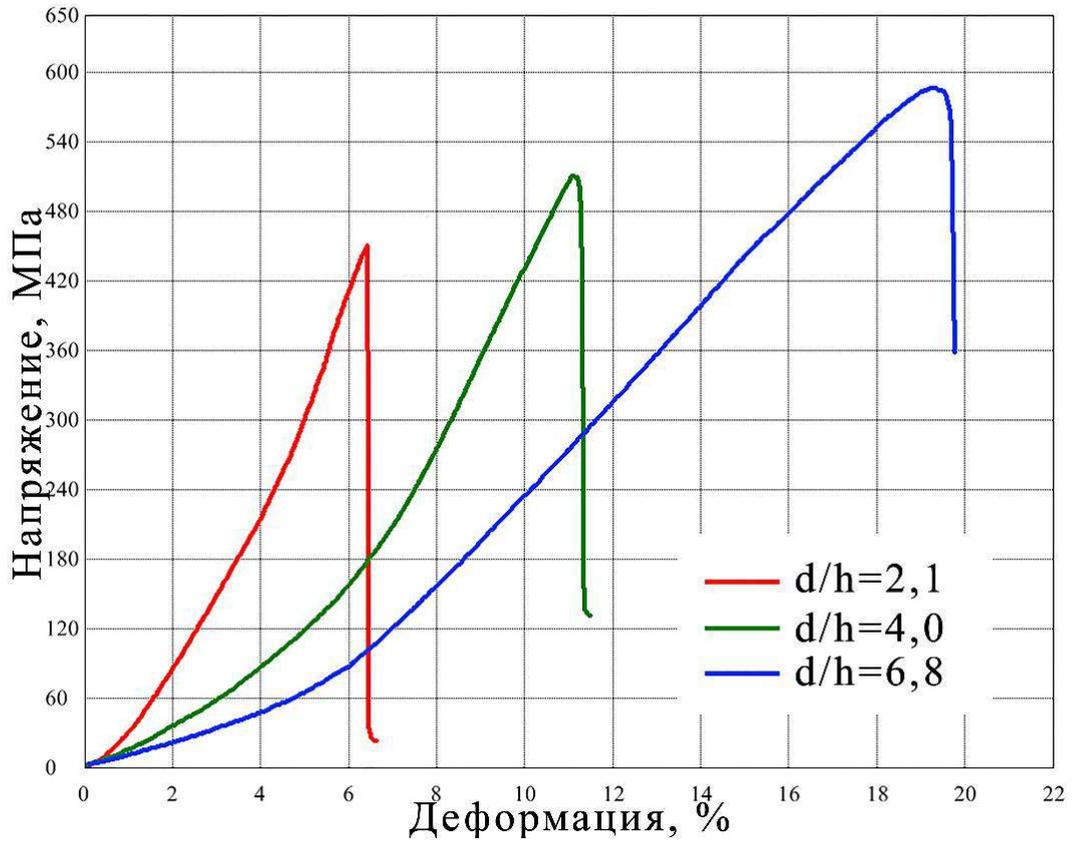


Рисунок 142 – Деформационные кривые образцов эмали с различным  $d/h$  отношением при сжатии.

Таблица 36 – Механические свойства образцов эмали с разным  $d/h$  отношением при сжатии.

$d/h$	$E$ , ГПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пласт}$ , %	$\delta$ , %
2,1	$7,82 \pm 0,89$	$454 \pm 11$	$2,6 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,4$
3,0	$9,29 \pm 1,10$	$470 \pm 40$	$5,0 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,2$
4,0	$7,93 \pm 0,43$	$517 \pm 18$	$7,6 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,1$
4,8	$6,91 \pm 0,29$	$547 \pm 23$	$5,9 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,4$	$13,6 \pm 0,4$
5,9	$5,35 \pm 0,15$	$577 \pm 24$	$10,6 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,4$	$17,4 \pm 0,6$
6,8	$4,37 \pm 0,06$	$585 \pm 29$	$12,8 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,3$	$19,5 \pm 0,6$

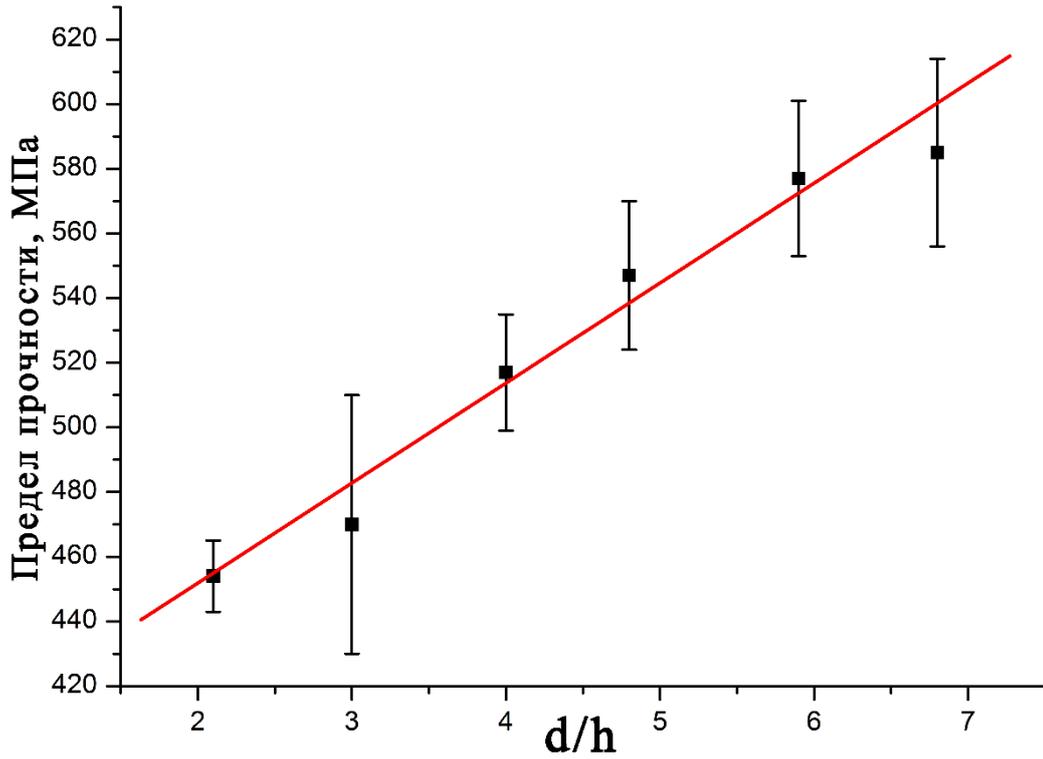


Рисунок 143 – График зависимости предела прочности от  $d/h$  отношения эмали человека при сжатии.

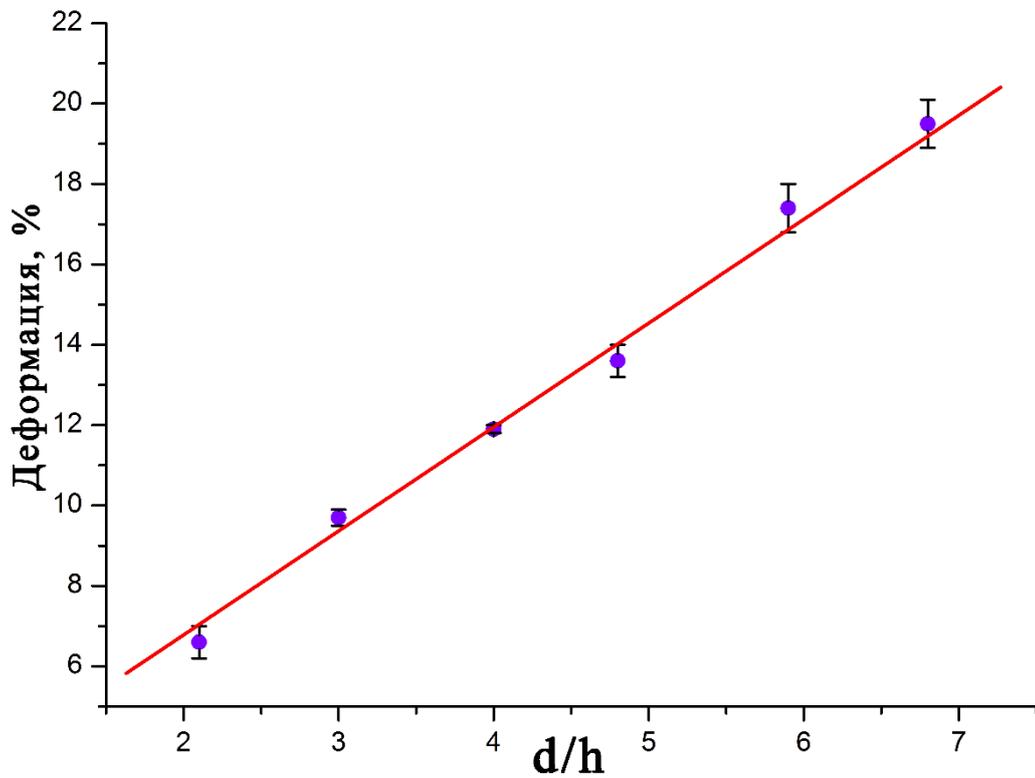


Рисунок 144 – График зависимости деформации от  $d/h$  отношения эмали человека при сжатии.

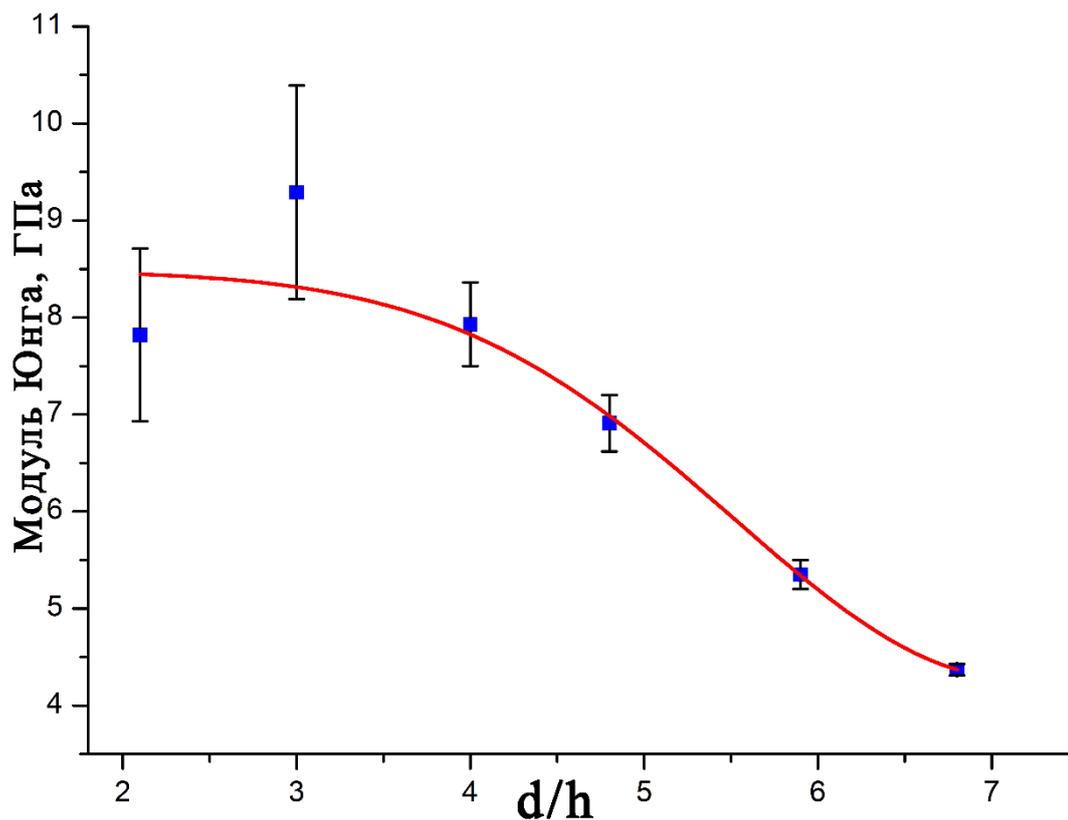


Рисунок 145 – График зависимости модуля Юнга от  $d/h$  отношения эмали человека при сжатии.

практически постоянен для плоских образцов и резко возрастал у высоких образцов для дентина и других твердых материалов, тогда как в эмали мы имеем другую ситуацию (рисунок 145) [145].

### 3.2.1.2 Зависимость свойств от скорости нагружения

Испытание образцов эмали из группы № 43-47 при скоростях нагружения от 0,001 до 10 мм/мин, показали, что скорость нагружения не влияет на механические характеристики эмали. Деформационные кривые для трех скоростей нагружения полностью совпадают друг с другом (рисунок 146). Механические характеристики приведены в Таблице 37. Поэтому можно заключить, что эмаль человека не является вязкоупругим материалом. Величины

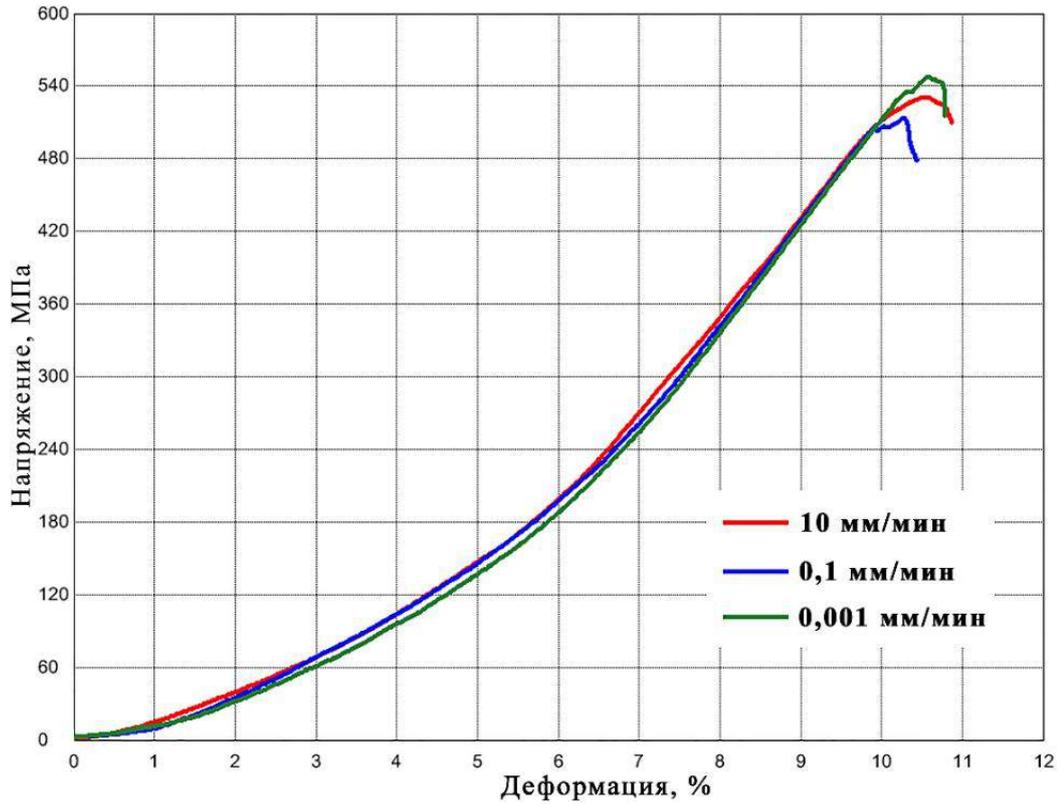


Рисунок 146 – Зависимость деформационного поведения образцов эмали от скорости нагружения.

Таблица 37 – Зависимость механических характеристик эмали от скорости нагружения при сжатии.

V, мм/мин	E, ГПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
10	8,33±0,33	537±29	10,8±0,9
1	8,26±0,20	524±28	11,4±0,2
0,1	8,37±0,18	526±33	10,4±1,0
0,01	8,37±0,12	506±22	10,7±0,4
0,001	8,59±0,17	548±7	10,9±0,5

модуля Юнга и полной деформации были нормализованы на максимальное значение и сравнены с нормализованными величинами дентина (рисунки 147 и 148). Видно, что значения дентина изменяются в отличие от эмали, где изменения механических величин образцов эмали не превышают диапазон ошибок измерения. Отсутствие зависимости механических свойств эмали от скорости воздействия возможно связано с малым содержанием в ней органических компонент. Следовательно, органика в твердых тканях зубов определяет их вязкоупругое поведение, тогда как свойства минеральной фазы не зависят от скорости нагружения.

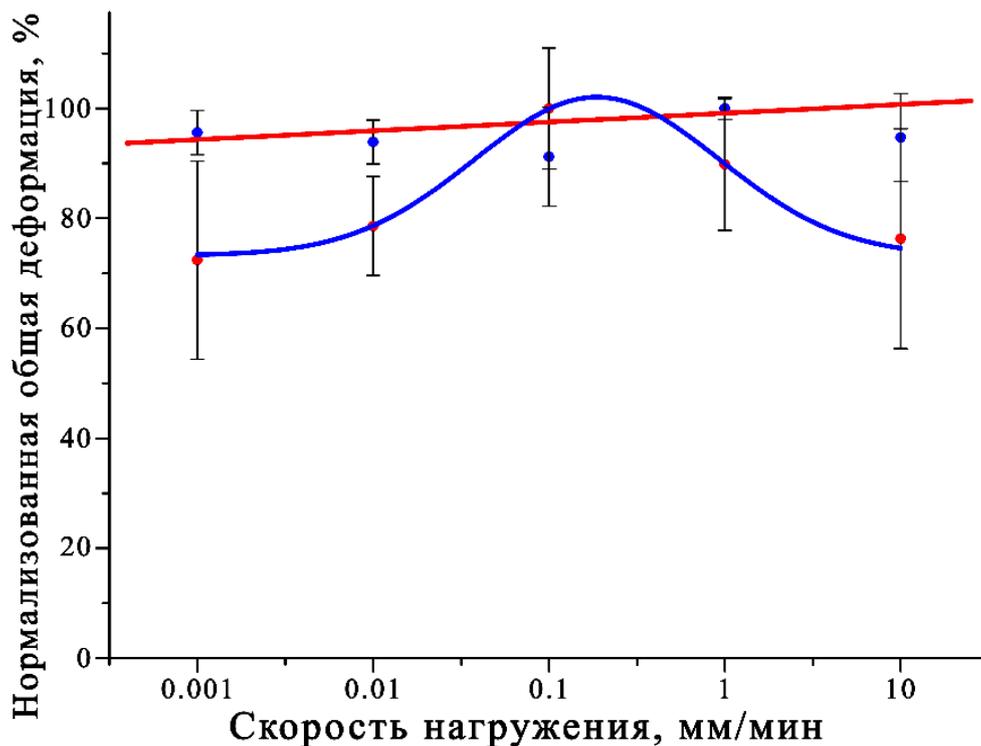


Рисунок 147 – Графики зависимости нормализованной деформации на максимальное значение от скорости нагружения для дентина (синий) и эмали (красный).

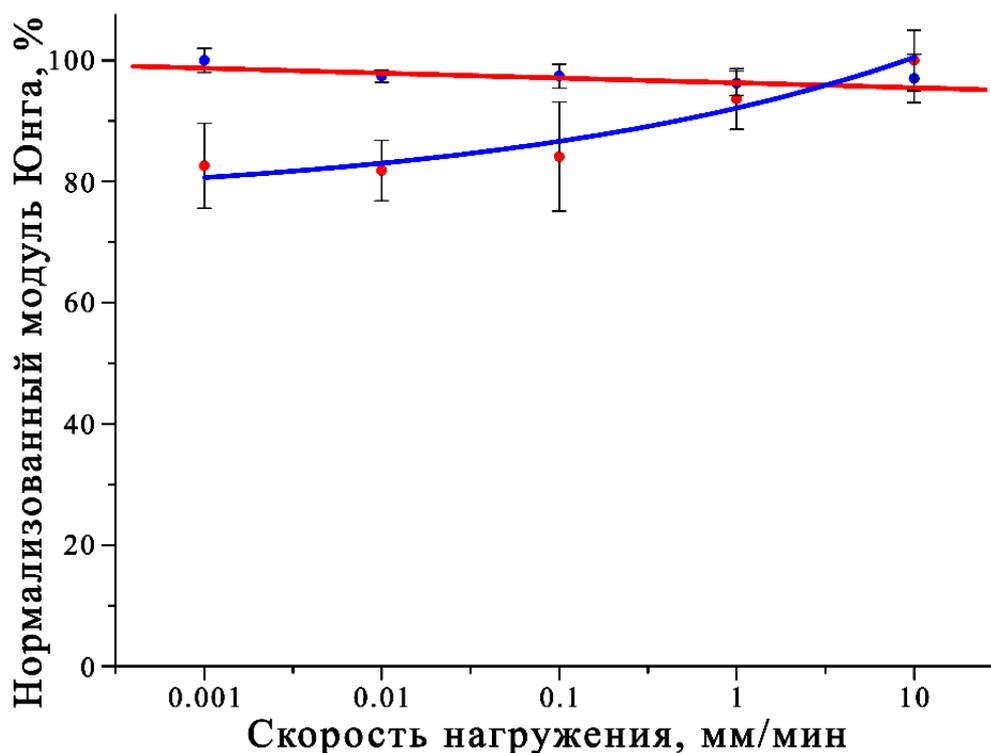


Рисунок 148 – Графики зависимости нормализованного модуля Юнга на максимальное значение от скорости нагружения для дентина (синий) и эмали (красный).

### 3.2.3.3 Ползучесть

Была также изучена способность эмали, выдерживать постоянные нагрузки в диапазоне от 100МПа до 450МПа в течение 5 часов (группы №48-53). При нагрузке близкой к пределу прочности (~500МПа), разрушение образца эмали происходило практически сразу после приложения нагрузки, тогда как при меньших нагрузках распада образцов на части не происходило. Деформационное поведение не зависело от величины приложенной нагрузки (рисунок 149). Металлографическая аттестация образцов после испытаний на длительную прочность в диапазоне нагрузок от 100МПа до 450МПа показала, что на их рабочих поверхностях трещин не было. При этом в процессе удержания

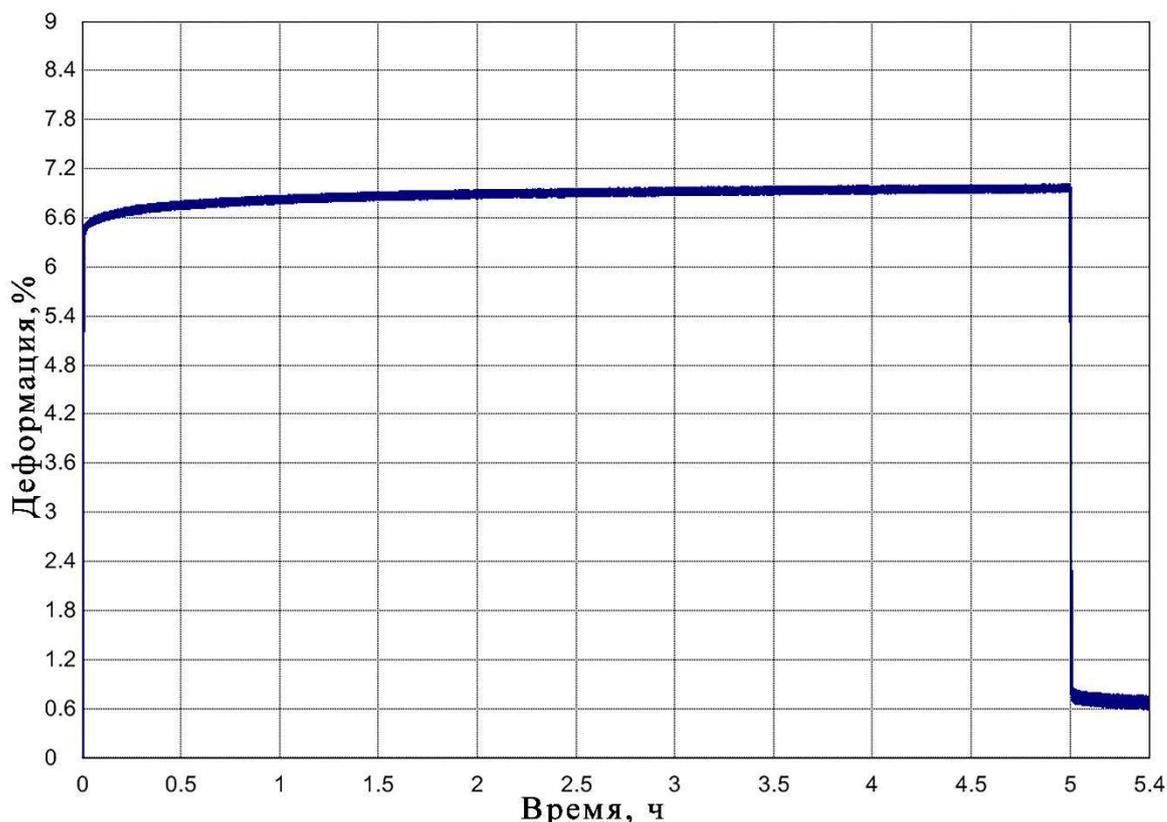


Рисунок 149 – Деформационная кривая эмали в режиме долговременной прочности, нагрузка 400МПа.

нагрузки образцы деформировались в режиме ползучести. Однако, величина деформации под действием постоянной нагрузки ( $\epsilon_t$ ), была малой и не изменялась с увеличением нагрузки (рисунок 150 и Таблица 38). Профиль деформационной кривой эмали совпадал с дентином, хотя величина деформации возникающей при удержании нагрузки была значительно меньше по сравнению с дентином. При этом соотношение деформации дентина к эмали ( $\epsilon_t$ )  $8,6/0,4=21,5$  примерно соответствует соотношению органики в этих твердых тканях  $30/2=15$  [17,18]. Также стоит отметить, что необратимая деформация эмали, мала  $\sim 0,5\%$  (рисунок 149), тогда как, необратимая деформация эмали при испытании на сжатие составляет  $4,3\%$ . Следовательно, необратимая деформация в эмали при испытании на сжатие возникает из-за разрушения ее структуры по достижению

предела прочности.

Таблица 38 – Зависимость деформации возникающей при удержании нагрузки в течение 5 часов от величины нагрузки.

Нагрузка, МПа	Дентин	Эмаль
100	0,7±0,0	0,3±0,1
200	1,2±0,2	0,4±0,1
300	2,9±0,2	0,3±0,1
350	5,2±0,7	0,3±0,1
400	7,6±0,6	0,4±0,1
450	8,6±0,8	0,4±0,1

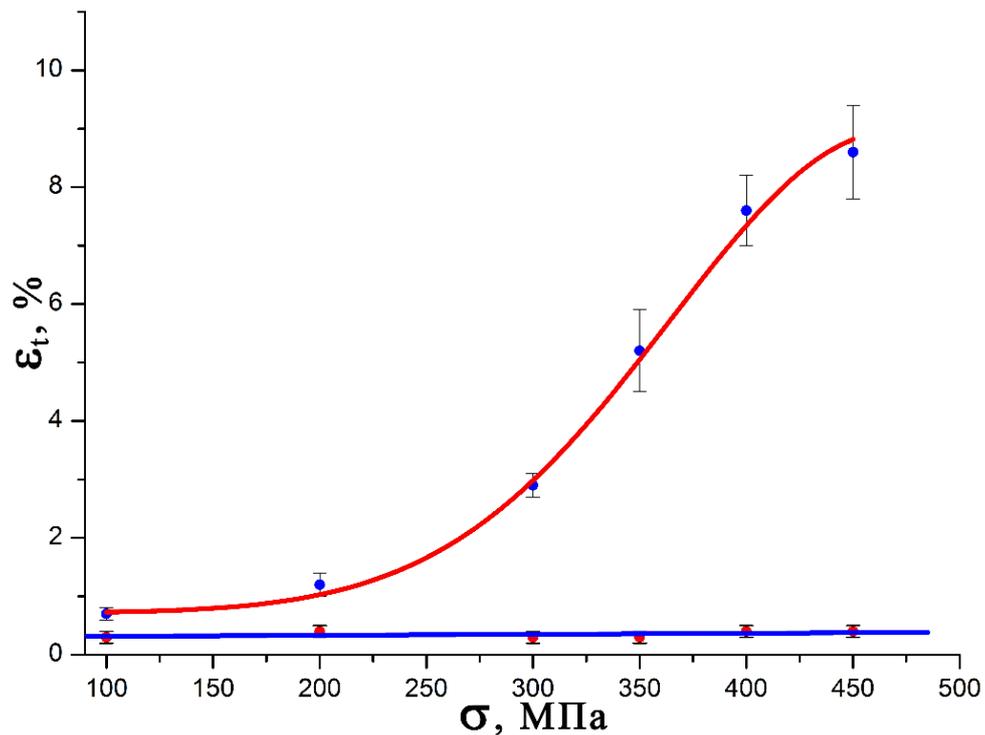


Рисунок 150 – Зависимость деформации возникающей при удержании нагрузки в течение 5 часов от величины нагрузки. Дентин верхняя кривая (красная), эмаль нижняя (синяя).

### 3.2.1.4 Низкотемпературные испытания

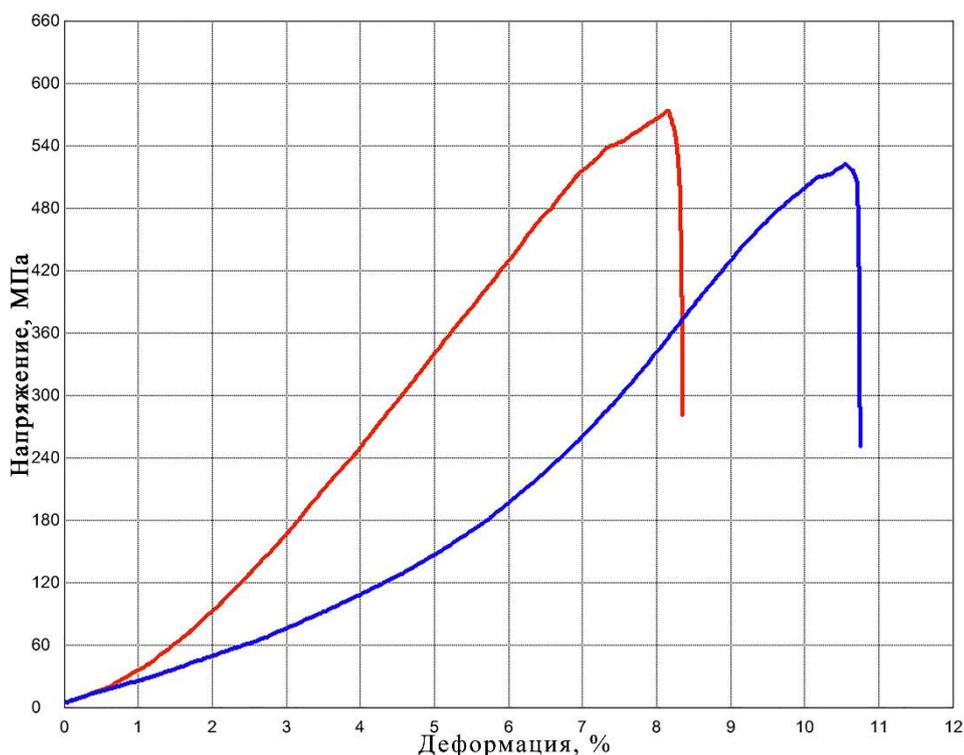


Рисунок 151 – Деформационные кривые эмали, сжатой при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Деформационное поведение эмали при сжатии в жидком азоте, качественно не изменилось по сравнению с поведением при комнатной температуре (рисунок 151). Зависимость напряжения от деформации стала более линейной, величина первоначального нелинейного участка уменьшилась. Модуль Юнга и предел прочности увеличился с понижением температуры, тогда как деформируемость снизилась (Таблица 39). Такие изменения в поведении при испытании в экстремально низких температурах характерны для большинства твердых тел, включая дентин [133,141]. Однако при понижении температуры прочность дентина возрастала сильнее по сравнению с эмалью. Данное обстоятельство связано с большим влиянием низких температур на микроструктуру дентина, из-за высокого содержания органики, по сравнению с эмалью (в ~15 раз). Испытания на долговременную прочность показали, что деформация эмали является

Таблица 39 – Механические свойства эмали при сжатии при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Среда испытания	E, ГПа	$\sigma_v$ , МПа	$\epsilon_{обр}$ , %	$\epsilon_{необр}$ , %	$\delta$ , %
Воздух (300К)	8,12±0,24	523±19	6,6±0,1	4,3±0,2	10,9±0,2
Азот (77К)	8,81±0,80	578±37	6,8±0,2	1,4±0,3	8,2±0,5

обратимой, а остаточная деформация возникает из-за разрушения. Снижение полной деформации можно связать с отсутствием механизма остановки роста трещины, за счет образования органических перемычек между краями трещины. Стоит также отметить, что с понижением температуры уменьшилась необратимая деформация, тогда как обратимая не изменилась. Следовательно, органическая составляющая определяет эту разницу, или другими словами, процесс разрушения. При этом образцы эмали не разрушались после испытания в жидком азоте, а количество трещин на их поверхностях при 300К и 77К было примерно одинаковым.

### 3.2.1.5 Рентгеноструктурный анализ

Аттестация кристаллической структуры эмали человека проводилась, как в исходном состоянии, так и при напряжении, когда возникали трещины в образце ( $\sigma \sim 500$  МПа). Анализ кристаллической структуры эмали в исходном состоянии показал, что эмаль находится в кристаллическом состоянии, при этом, стоит отметить, что ширина пиков в эмали значительно уже по сравнению с дентином (рисунки 72 и 152). При аттестации структуры образцов после нагружения, было получено, что рентгеновский спектр качественно не изменился (рисунок 152). Происходило лишь изменение интенсивности пиков, без ее перераспределения, в сторону уменьшения высоты пиков, что может быть связано с уменьшением

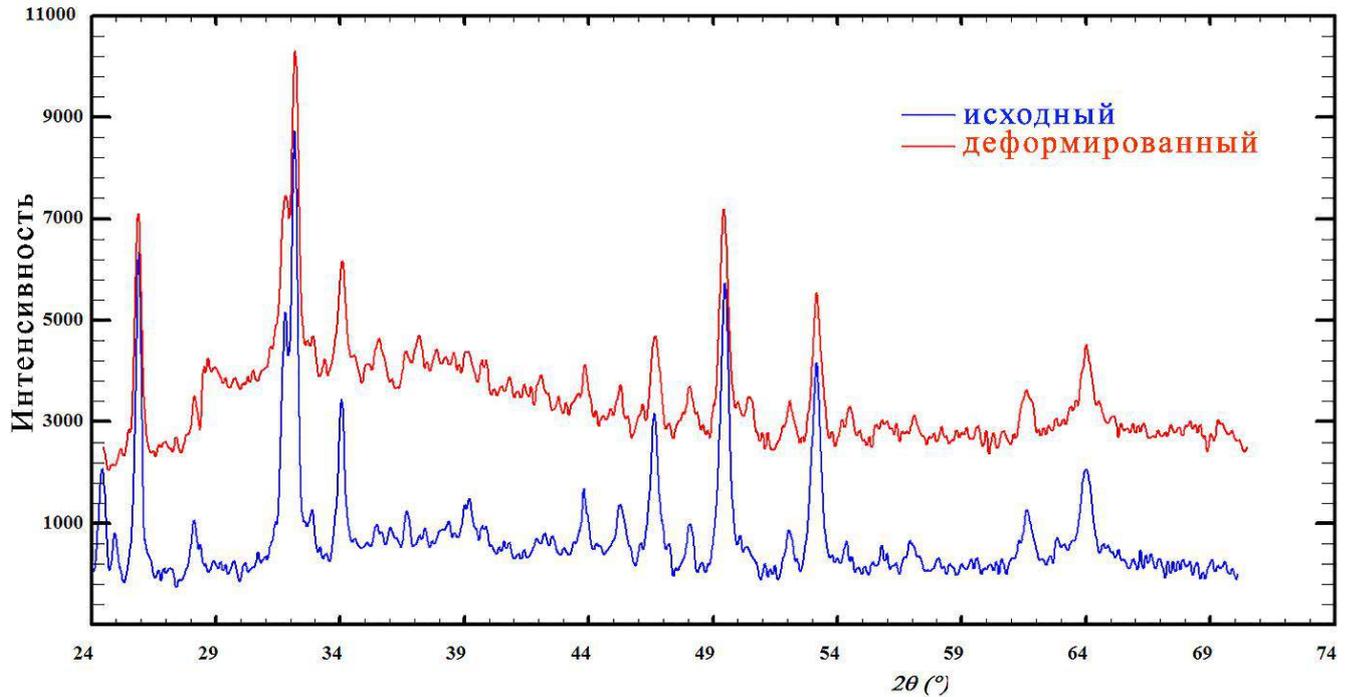


Рисунок 152 – Рентгенограммы эмали человека, в исходном состоянии и деформированной под действием сжимающих нагрузок до разрушения  $\sim 500$  МПа.

толщины образца. Следовательно, можно сделать предположение, что, как и в случае с дентином кристаллы гидроксиапатита кальция не подвергаются пластической деформации.

### 3.2.1.6 Чистые напряжения

Наблюдение образцов эмали непосредственно под нагрузкой показало, что в процессе испытания на сжатие они наклоняются (рисунок 153). Образцы не разрушались для всех  $d/h$  отношений, несмотря на большое количество трещин наблюдаемых на их боковых поверхностях (рисунок 153). Траектории роста трещин были параллельны друг другу на боковой поверхности образца (рисунок 153а), тогда как на поверхности сжатия они были расположены случайным образом (рисунок 154). Данное обстоятельство связано с фактом, что рост трещины в эмали реализуется между соседними эмалевыми призмами [197,198]. Действительно, эмалевые призмы в образце были расположены примерно под

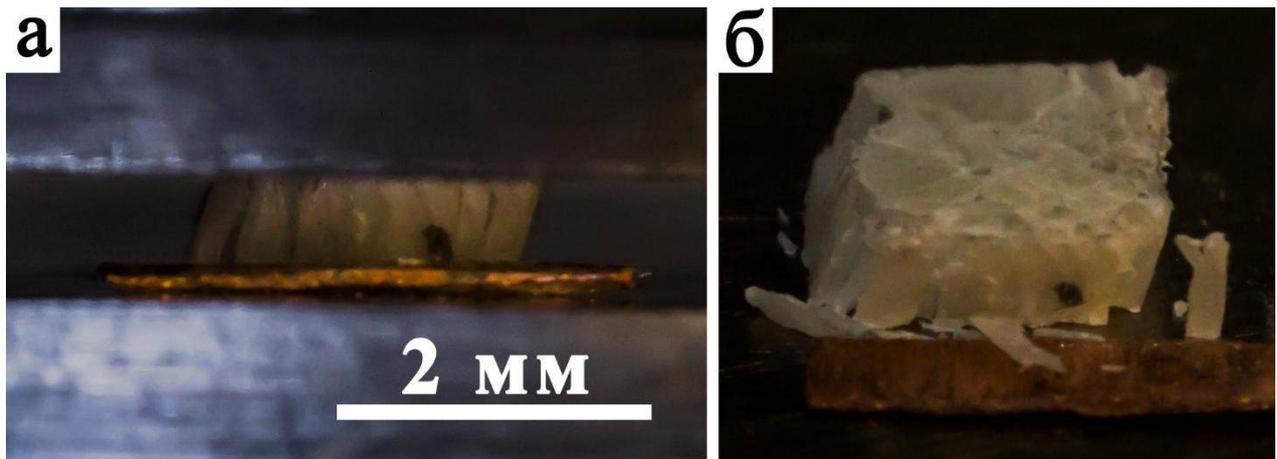


Рисунок 153 – Образец эмали после сжатия: а – вид сбоку; б – общий вид.

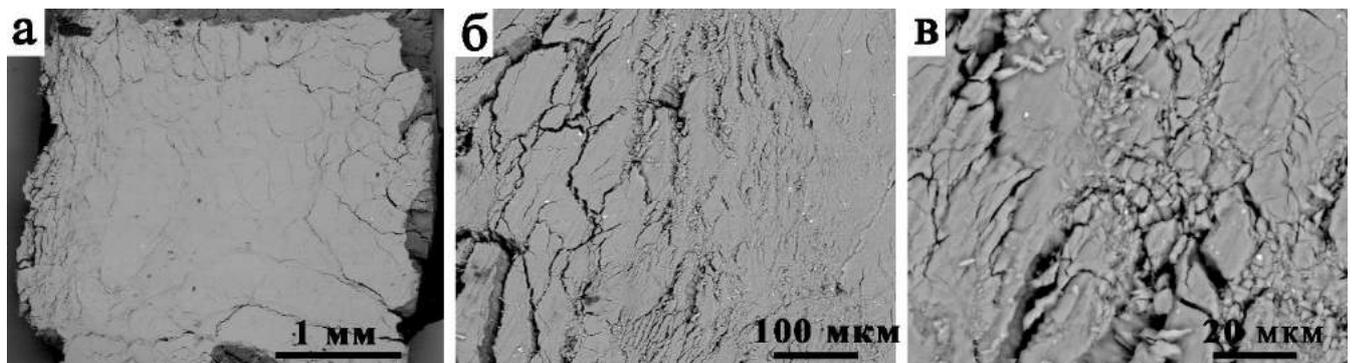


Рисунок 154 – Поверхность сжатия образца эмали после испытания: а – общий вид; б – увеличение  $\times 200$ ; в – увеличение  $\times 1000$ .

углом  $45^{\circ}$  относительно оси сжатия и параллельно боковой поверхности, тогда как они были наклонены к поверхности сжатия. Аттестация роста трещины, показала, что механизм роста трещины совпадает с механизмом роста, описанным в литературе (рисунок 155) [197,198]. Трещина растет вдоль эмалевых призм за счет объединения с сателлитными трещинами, формирующимися в ее фронте (рисунок 155а). При больших увеличениях четко видны первичные мосты между краями трещины, которые образуются в областях переплетения эмалевых призм за счет перехода трещины с одной стороны призмы на другую (рисунок 155б).

Между краями трещины, также образуются вторичные мосты, толщиной  $\sim 0,5\text{ мкм}$  (рисунок 155в).

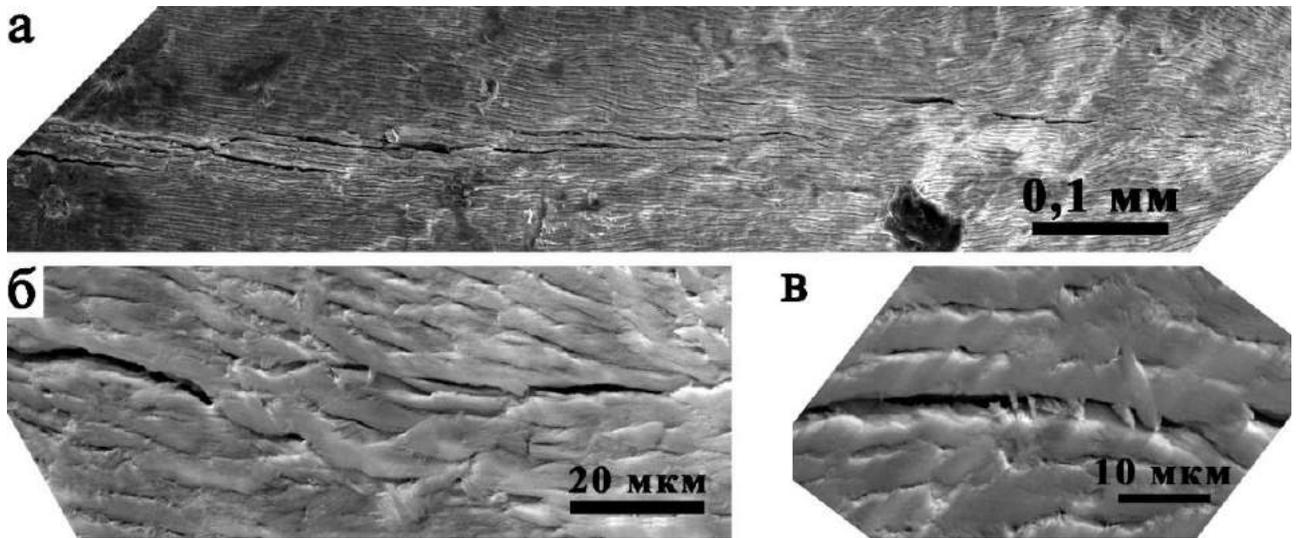


Рисунок 155 – Верхняя часть трещины в эмали: а – наблюдаются сателлитные трещины, увеличение 300; б – образование первичных мостов, в местах переплетения эмалевых призм, увеличение 800; в – края трещины, между которыми видны вторичные мосты, увеличение 2200.

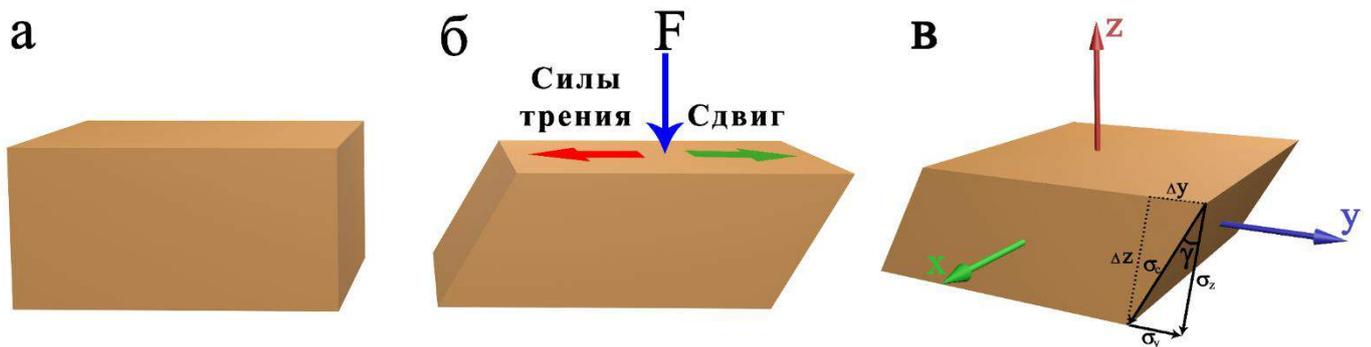


Рисунок 156 – Схематическое изображение образца эмали: а – исходное состояние; б – после сжатия; в – проекции напряжений.

Углы наклона образцов приведены в Таблице 40. Какой-либо зависимости угла наклона от  $d/h$  отношения обнаружено не было. Угол был минимален для  $d/h=4$  и максимален для  $d/h$  4,8 и 5,9. Однако эта разница не так значительна с учетом ошибки измерения. После разгрузки угол наклона сохранялся (рисунок 153а). Поэтому, была выполнена корректировка осевой деформации на угол наклона (Таблица 40). Поперечная деформация образцов эмали уменьшается с ростом  $d/h$  отношения, тогда как осевая возрастает (рисунок 157). Отношение поперечной деформации к осевой экспоненциально уменьшается с ростом  $d/h$  (рисунок 158). Предел прочности был скорректирован, как на расширение образца, так и на его наклон (Таблица 40). Изменения предела прочности при коррекции на поперечную деформацию были более значительны, чем изменения при коррекции на наклон образца (рисунок 159). Предел прочности увеличивался

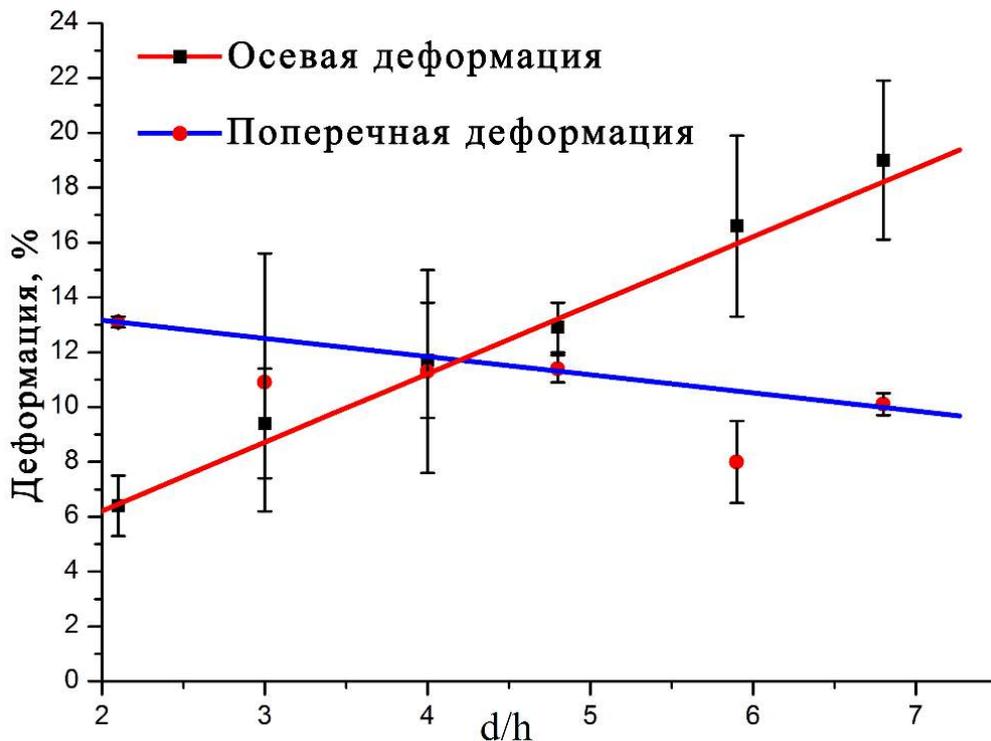


Рисунок 157 – Графики зависимости осевой и поперечной деформации от  $d/h$  отношения образцов.

при корректировке на наклон и уменьшался при корректировке на расширение образца. Окончательно, истинный предел прочности эмали был ниже по сравнению с условным. При этом зависимость предела прочности от  $d/h$  отношения качественно не изменилась. Дополнительно, была рассчитана сдвиговая компонента напряжения для всех отношений образцов (Таблица 40). Она была постоянна при  $d/h$  от 2,1 до 4 и от 4,8 до 6,8 (рисунок 159) [201]. Величина сдвиговой компоненты была больше для плоских образцов. Модуль Юнга был также пересчитан с учетом поправок внесенных в напряжение и осевую деформацию. Величина исправленного модуля была ниже по сравнению с первоначально полученной величиной (рисунок 160).

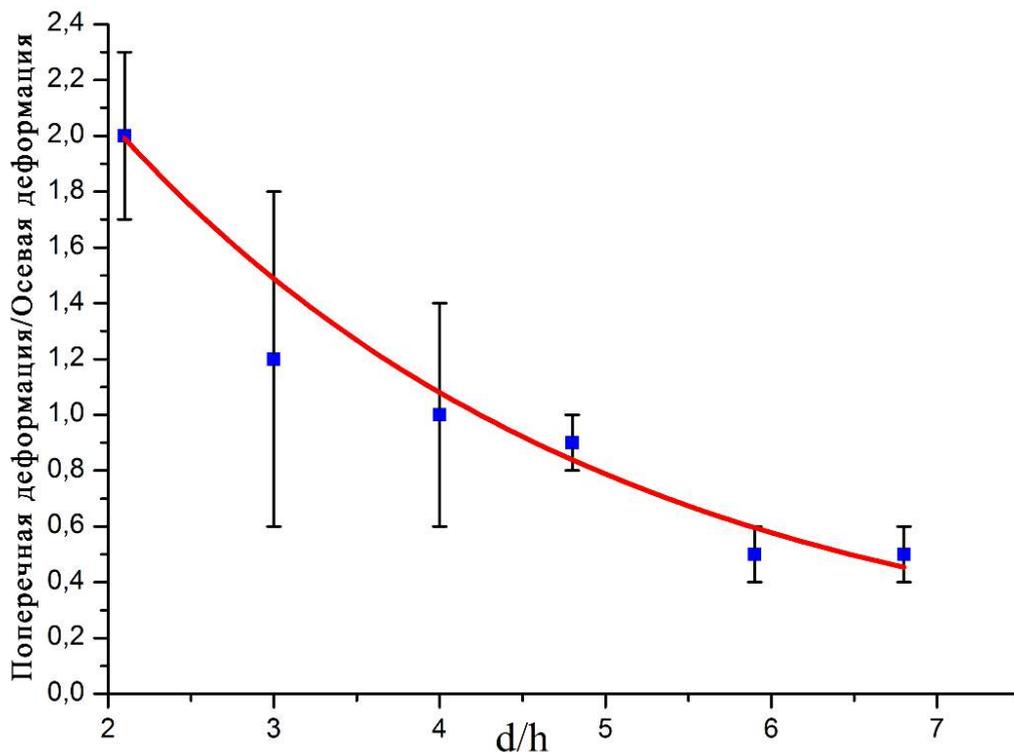


Рисунок 158 – График зависимости отношения поперечной к осевой деформации от  $d/h$  отношения образцов.

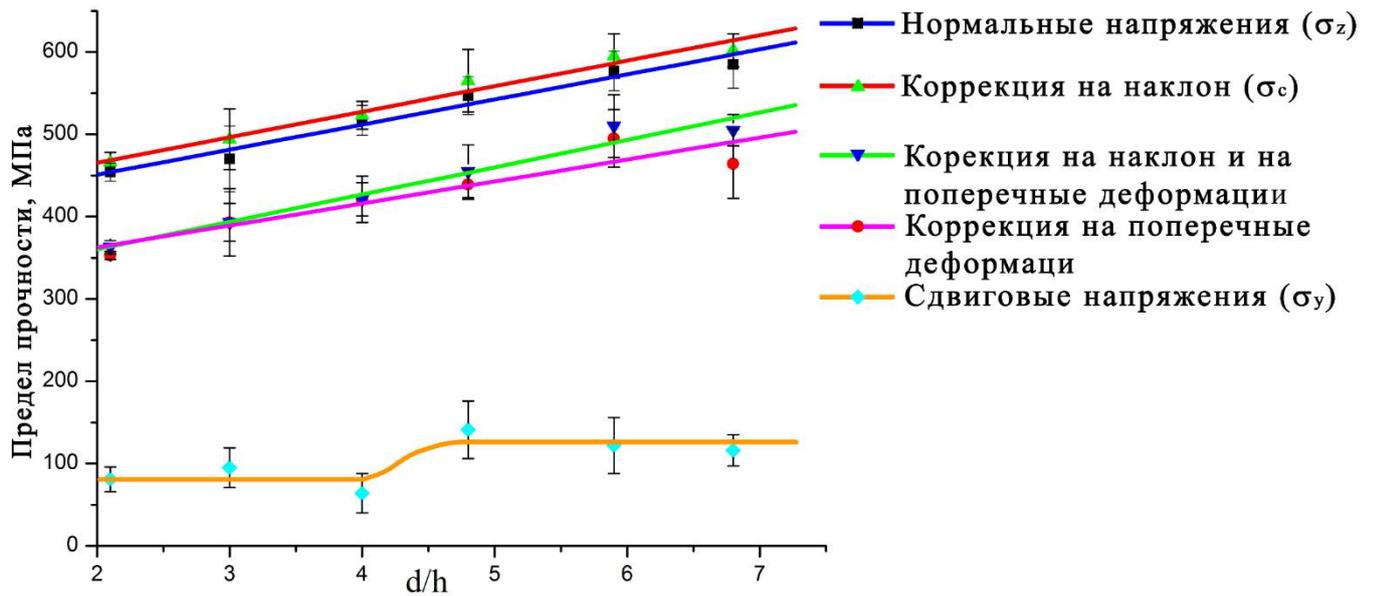


Рисунок 159 – Графики зависимости проекций пределов прочности от  $d/h$  отношения образцов.

Полученная зависимость механических свойств эмали от  $d/h$  отношения является типичной для твердых тел, включая дентин человека, и обычно обусловлена трением между поверхностью образца и пуансонами [137,145]. Вклад трения в деформационное поведение образца возрастает с увеличением отношения граней образца. Растягивающие напряжения или поперечная деформация минимальны, когда вклад сил трения максимален. При испытании плоских образцов, где трение значительно, реализуются условия близкие к трех-осевому сжатию, где процесс разрушения или зарождения трещин подавлен из-за отсутствия расклинивающих напряжений. Поэтому предел прочности обычно возрастает у плоских образцов. Коррекция на наклон и расширения образца качественно не изменило этой зависимости. Действительно, отношение поперечной деформации к осевой деформации уменьшается с увеличением  $d/h$  отношения (рисунок 157). В случае с дентином у образцов с маленьким

Таблица 40 – Коррекция механических свойств эмали.

	d/h					
	2,1	3,0	4,0	4,8	5,9	6,8
γ, градусы	13,8±2,2	13,7±2,9	9,4±1,7	17,8±1,1	17,2±3,4	13,3±2,0
Осевая деформация, %	6,6±0,4	9,7±0,2	11,9±0,1	13,6±0,4	17,4±0,6	19,5±0,6
Скорректированная осевая деформация, %	6,4±1,1	9,4±2,0	11,7±2,1	12,9±0,9	16,6±3,3	19,0±2,9
Поперечная деформация, %	13,1±0,2	10,9±4,7	11,3±3,7	11,4±0,5	8,0±1,5	10,1±0,4
Поперечная деформация/ Осевая деформация	2,0±0,3	1,2±0,6	1,0±0,4	0,9±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1
Предел прочности, скорректированный на поперечную деформацию, МПа	353±5	393±41	421±28	439±18	495±35	464±42
Предел прочности, скорректированный на наклон образца (σ <sub>c</sub> ), МПа	466±12	494±37	523±17	565±38	595±27	602±20
Предел прочности, скорректированный на поперечную деформацию и наклон образца, МПа	363±8	393±23	421±20	455±32	510±38	505±19
Напряжение сдвига (σ <sub>y</sub> ), МПа	81±15	95±24	64±24	141±35	122±34	116±19
Скорректированный модуль Юнга, ГПа	5,64±0,38	4,19±0,57	3,57±0,33	3,53±0,24	3,06±0,12	2,64±0,03

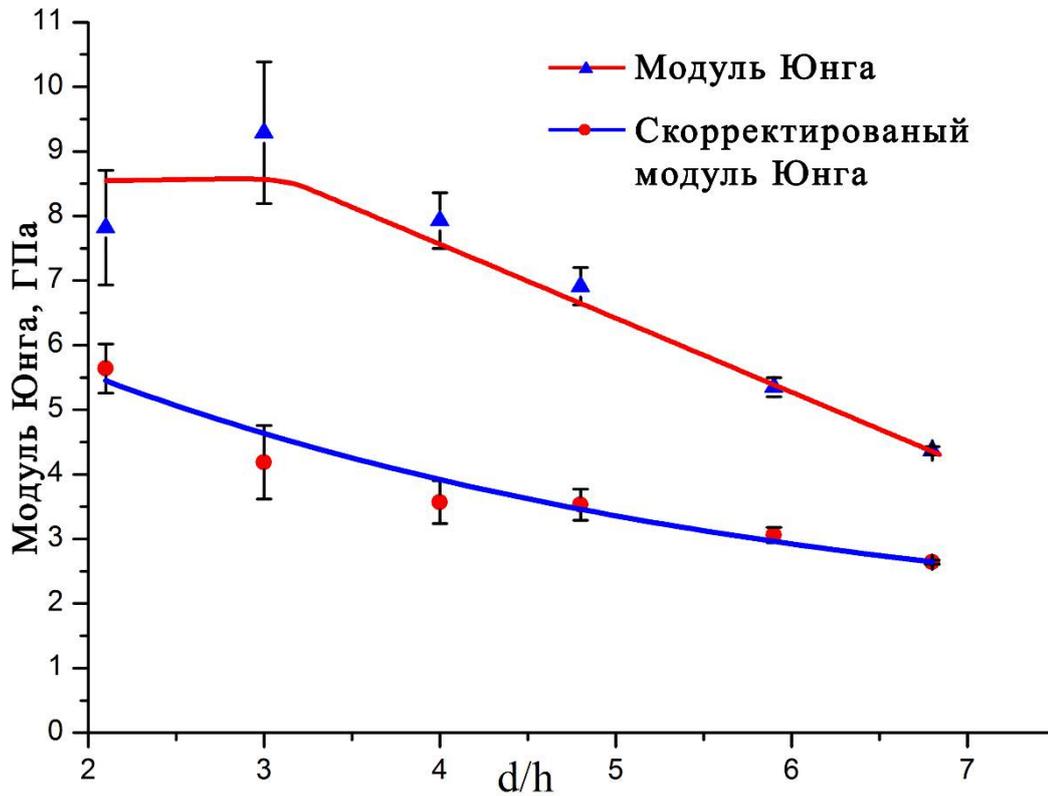


Рисунок 160 – Графики зависимости модулей Юнга от  $d/h$  отношения образцов.

отношением или высоких образцов, они приобретают бочкообразную форму под нагрузкой, за счет чего они разрушаются при напряжениях ниже предела прочности. Однако, такая ситуация не наблюдается в образцах эмали.

Угол наклона образцов эмали при сжатии был порядка  $15^{\circ}$  для всех  $d/h$  отношений. Следовательно, реализуется ситуация потери стабильности, когда ось нагружения не совпадает с осью деформации. Равенство угла для всех групп образцов позволяет сделать заключение, что наклон образца связан с микроструктурой эмали, а не с геометрией образца. Жесткие и малодеформируемые эмалевые стержни проще повернуть, чем согнуть (рисунок 170а). Кроме того, изначально наклоненные эмалевые стержни к оси сжатия благоприятствуют этому, а протеиновая компонента между эмалевыми стержнями облегчает наклон образца (рисунок 170б). Подобный механизм деформации был предложен ранее при моделировании процесса индентирования [29,196]. К сожалению, нет возможности изготовить образцы эмали для сжатия

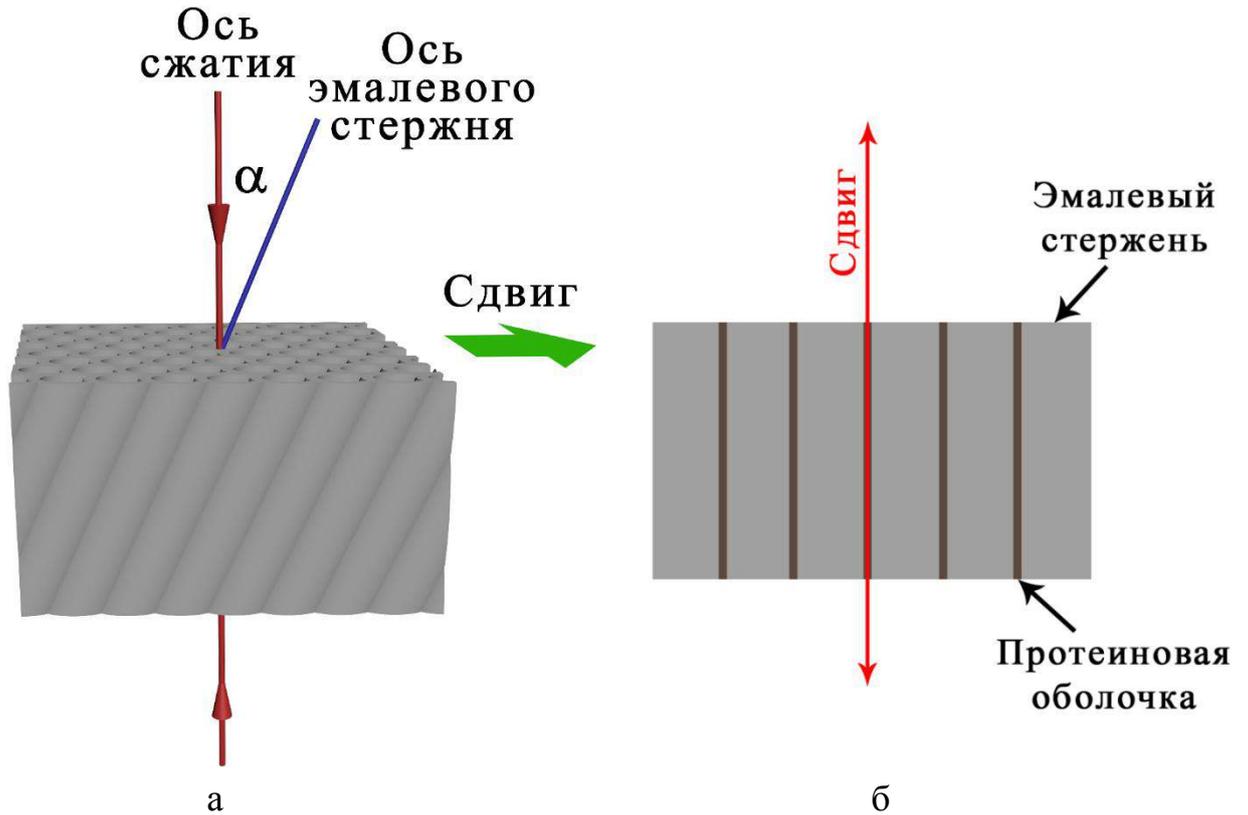


Рисунок 170 – Схемы механизмов деформационного поведения эмали при сжатии: а – механизм наклона образца; б – механизм скольжения эмалевых стержней.

с различной ориентировкой эмалевых стержней в образце из-за ограниченного объема эмали в зубе. Уменьшение размера образца не решит данную задачу, поскольку маленький объем образца не сможет дать полную информацию об макроскопических свойствах эмали. Кроме того, эмалевые стержни микроскопически не прямые, в средней части эмали они изогнуты волнообразно [24].

Зависимость механических свойств эмали, как от геометрии образца, так и от его микроструктуры – ориентировки эмалевых стержней, может объяснить разброс результатов и аномально высокую прочность  $\sim 1800$  МПа, где возможно не реализовался наклон стержней, в работе [202]. Вдобавок увеличение прочности

образцов эмали при испытании в жидком азоте, так же может быть связан с затруднениями при повороте образца, так как органическая фаза теряет способность к пластической деформации при таких низких температурах.

Стоит отметить, что поперечная деформация образцов эмали примерно одинакова для всех  $d/h$  отношений и равняется  $\sim 10\%$  (Таблица 40). Возможно, что эта деформация определяет предел прочности образцов в эмали. Было показано, что траектория роста трещины в эмали лежит между соседними эмалевыми стержнями [197,200]. Поэтому направление разрушения определяется ориентировкой эмалевых стержней в образце. Действительно, трещины в образцы параллельны друг другу на боковой поверхности (рисунок 153а). В эмали присутствуют два механизма остановки трещины: образование мостов из переплетений эмалевых стержней и образование органических мостов между краями трещины. Межстержневой протеин сопротивляется разделению эмалевых стержней и, следовательно, росту трещины [31]. Расширение на 10% необходимо для разделения эмалевых стержней и разрушения образца.

Силы трения препятствуют, как расширению образца, так и его наклону. Поэтому для наклона образцов с большой площадью необходимо приложить большие усилия. Поэтому сдвиговая компонента напряжения выше у плоских образцов и минимально для образцов с  $d/h$  от 2,1 до 4 (рисунок 159). Отношение поперечной деформации к осевой также определяет вклад силы трения в деформационное поведение образца. Вклад минимален, а отношение максимально у образцов с  $d/h=2,1$ . Следовательно, механические свойства образцов с  $d/h=2,1$  наиболее близкие к собственным свойствам эмали человека, которые также необходимо корректировать на расширение и наклон образца, а предел прочности  $363\pm 8$  МПа можно рассматривать, как предел прочности эмали.

В живом зубе поворот эмалевых стержней не может быть реализован, поскольку эмаль прикреплена к дентину, кроме того эмалевый стержни всегда ориентированы перпендикулярно относительно плоскости жевания. Поэтому в реальной жизни предел прочности эмали выше.

### 3.2.2 Механические свойства при растяжении

#### 3.2.2.1 Диаметральное сжатие

Образец эмали распадался на две равные части по линии нагружения при испытании на диаметральное сжатие (рисунок 171). Деформационная кривая наиболее близкая к средней, приведена на рисунке 172. Кривую можно условно разделить на две части. Первая – нелинейная, она начинается из начала координат и заканчивается при  $\sim 5$  МПа и 0,2%. Далее деформационную кривую можно аппроксимировать прямой линией. Нелинейный характер зависимости напряжения от деформации на начальном этапе испытания может быть связан с несовершенством геометрии образца. Поэтому, можно принять, что зависимость деформации от напряжения линейна на всем диапазоне нагрузок. Принимая во внимание, линейную зависимость и то, что образец разрушался после испытания, можно заключить, что деформационное поведение эмали человека можно охарактеризовать, как хрупкое. Предел прочности  $39,9 \pm 4,7$  МПа, упругий модуль

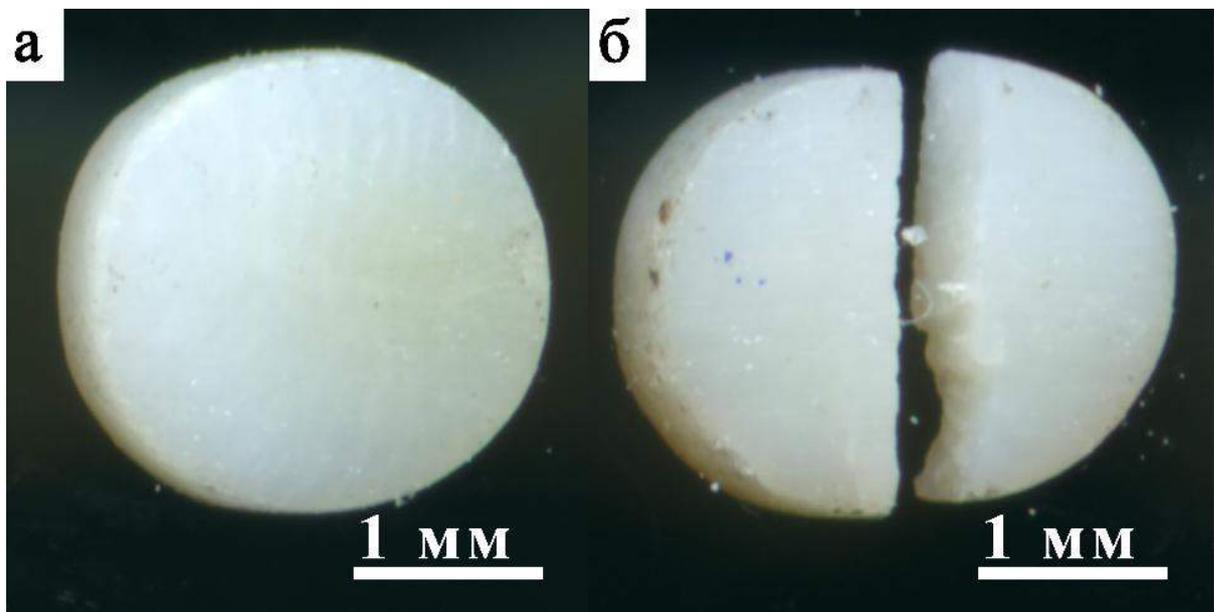


Рисунок 171 – Образцы для диаметрального сжатия: а – исходное состояние; б – после испытания.

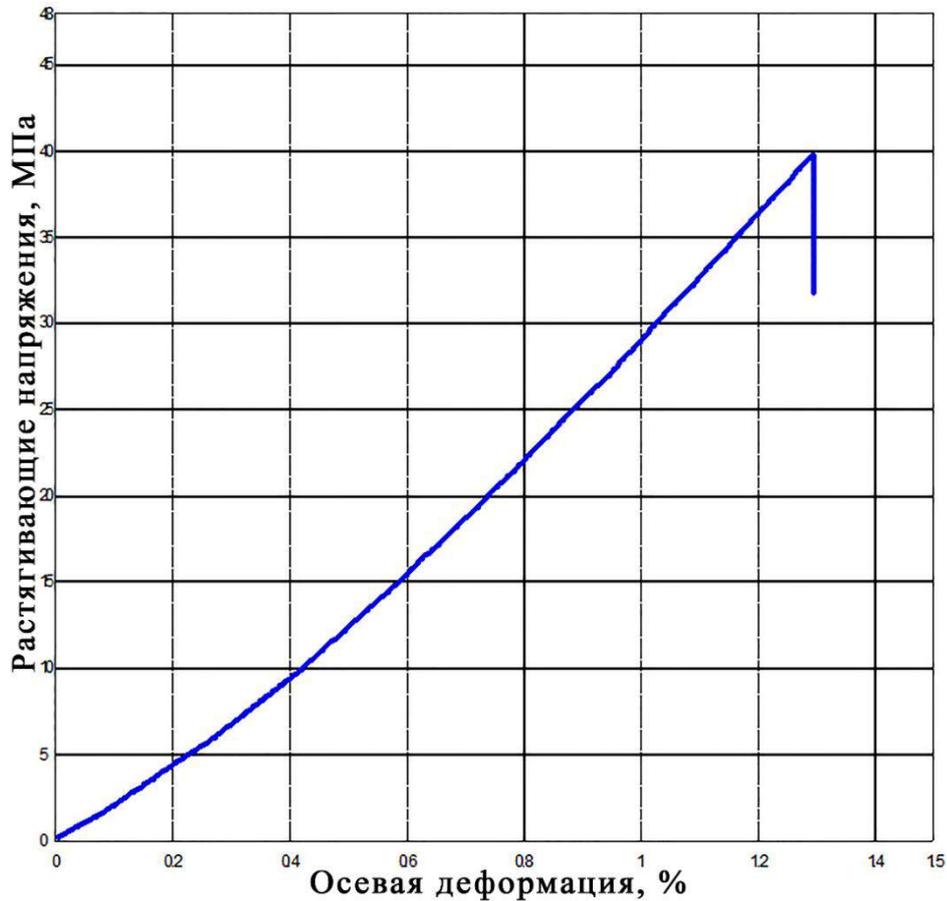


Рисунок 172 – Деформационная кривая эмали при диаметральном сжатии.

$3,33 \pm 0,24$  ГПа и полная деформация  $1,3 \pm 0,1\%$  [203]. Полученный предел прочности немного выше, полученного ранее (33-35 МПа) [179]. Эта разница может быть вызвана, разной ориентировкой эмалевых стержней в образцах в этих работах, поскольку известно, что траектория роста трещины определяется ориентировкой эмалевых стержней, так как трещина распространяется вдоль них [198]. К сожалению никакой информации, об ориентировке эмалевых стержней, в работе приведено не было [179]. При этом предел прочности при диаметральном сжатии ниже, чем предел прочности дентина при аналогичном испытании ( $62,6 \pm 5,2$  МПа) [141]. Это можно объяснить, тем, что дентин ведет себя, не как хрупкий материал при диаметральном сжатии, что связано с большим

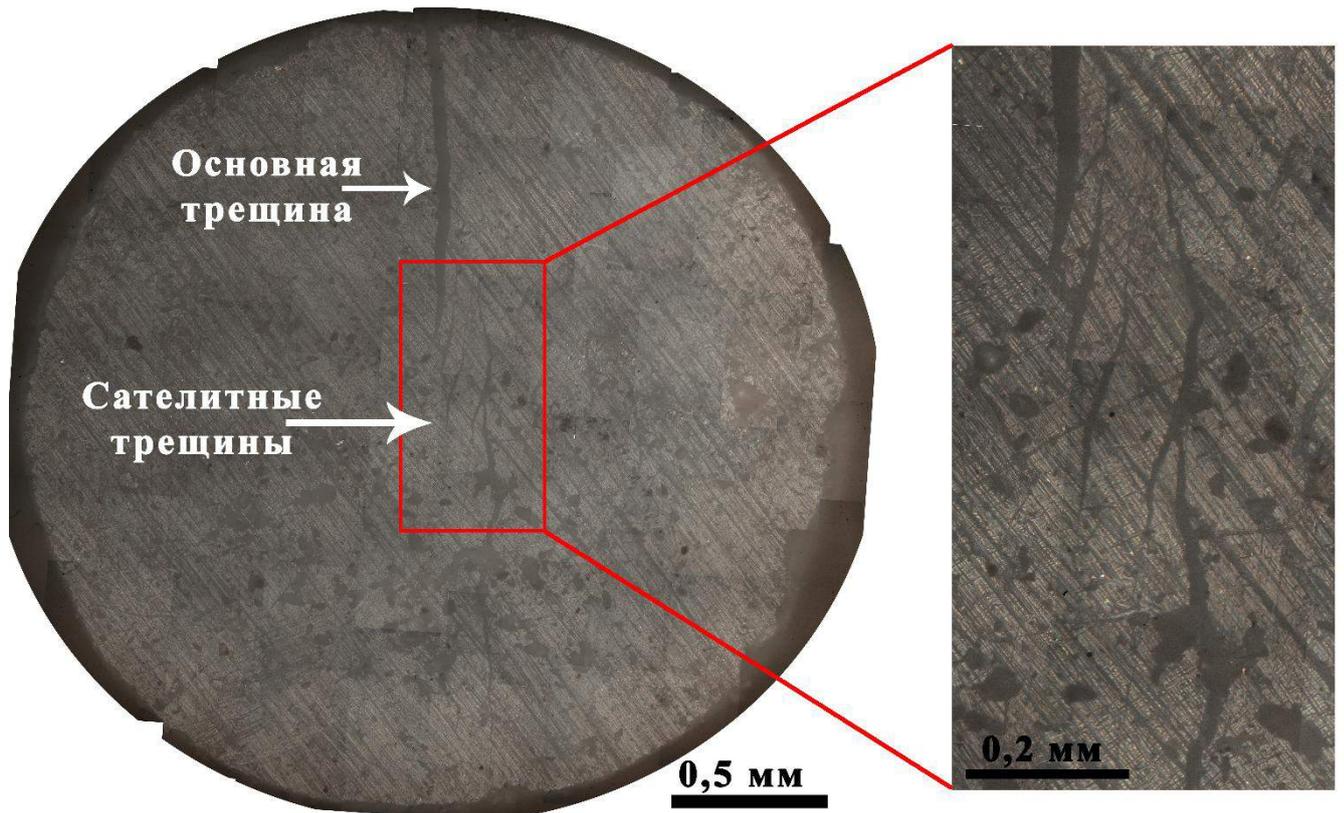


Рисунок 173 – Эволюция трещины в образце эмали при диаметральном сжатии непосредственно перед распадом образца на части.

содержанием органики в дентине [17]. Наблюдение трещин на боковой поверхности образца эмали непосредственно перед разрушением образца показало, что траектория основной трещины лежит вдоль линии нагружения между точками контакта образца с пуансонами (рисунок 173). При этом перед вершиной основной трещины находится множество сателлитных трещин. Такой тип разрушения подобен пластичным материалам. Подобная картина разрушения эмали наблюдалась, как при статических, так и при усталостных испытаниях [197-200]. В дентине также наблюдается аналогичная картина роста трещин, однако дентин более эффективно подавляет ее рост, чем эмаль [111,204].

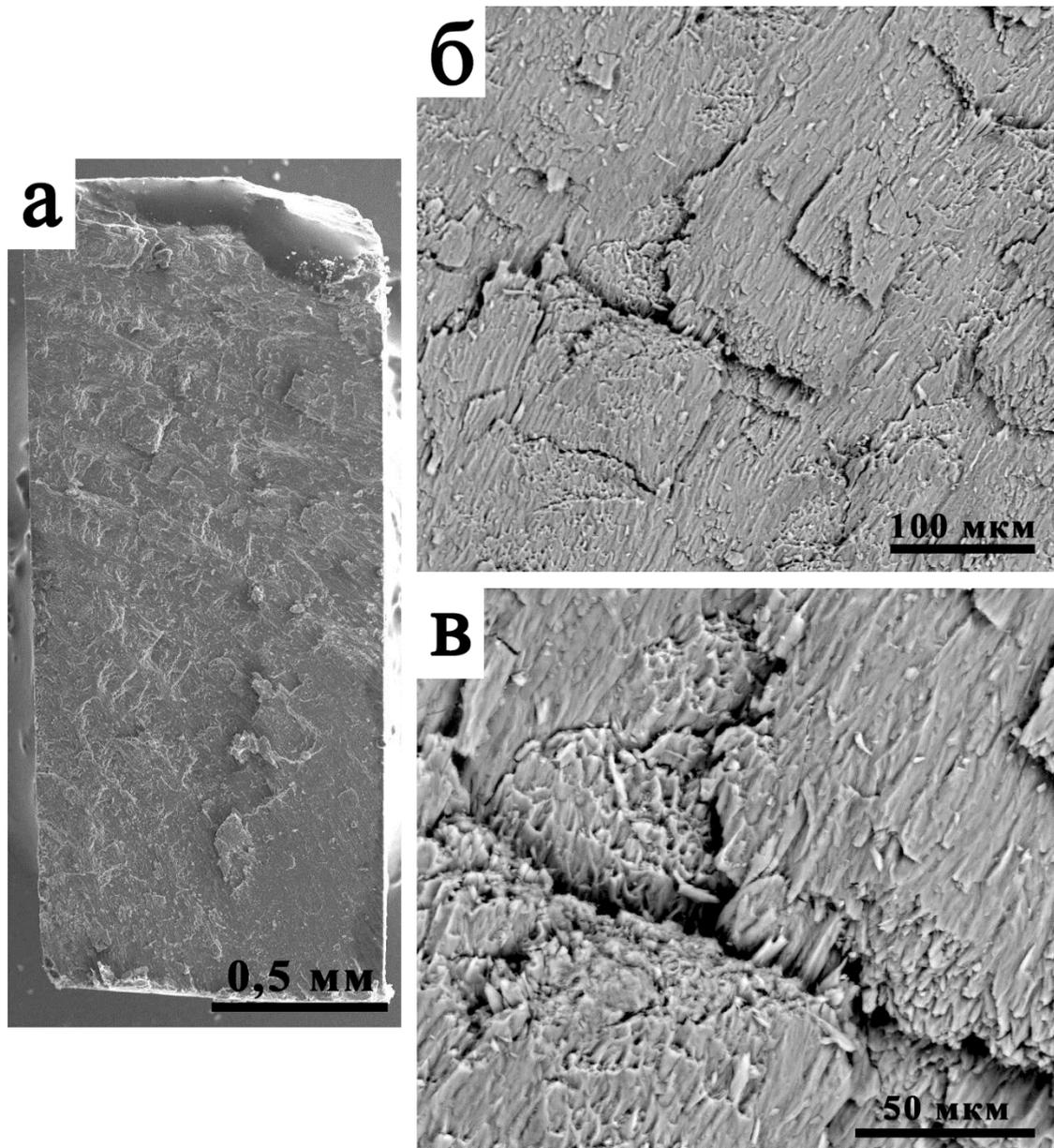


Рисунок 174 – Поверхность излома образца эмали диаметрально сжатого на воздухе: а – общий вид; б – увеличение x200; в – увеличение x500.

Поэтому можно заключить, что деформационное поведение эмали при диаметральной сжатии хрупкое, тогда как характер разрушения характерен пластичным материалам. Такое поведение может быть объяснено масштабным эффектом. Эмаль обладает некоторой пластичностью при микроиндентировании, когда проявляются свойства материала на микроскопическом уровне, тогда

как диаметрально сжатие отражает макроскопические свойства материала, где пластичность на микроуровне не так существенна [188,183]. Действительно было показано, что механизмы остановки роста трещины микроскопические, такие как образование коллагеновых мостов между краями трещины и пересечение эмалевых стержней [19].

Поверхность излома эмали при диаметральной сжатии неровная, наблюдается большое количество небольших выступов, соответствующих разрушению эмалевых стержней (рисунок 174). Известно, что трещина в эмали преимущественно распространяется вдоль эмалевых стержней, а ее остановка происходит за счет, как образования коллагеновых волокон, так и на переплетении эмалевых стержней [30]. Наличие большого количества участков разрушения эмалевых стержней указывает на важность и большой вклад второго механизма сопротивления роста трещины в эмали человека. Благодаря которому, траектория трещины в эмали не прямая, а перед вершиной основной трещины образуются сателлитные трещины (рисунок 173).

### **3.2.2.2 Диаметрально сжатие при низких температурах**

Деформационное поведение образца эмали в поле растягивающих напряжений при диаметральной сжатии в жидком азоте качественно не отличалось от поведения образцов испытанных при комнатных условиях (рисунок 175). Деформационные кривые были прямыми, а после достижения предела прочности образцы разрушались на две равные половины вдоль линии нагружения (рисунок 176а). Как и при сжатии эмали при температуре 77К наблюдалось небольшое увеличение предела прочности и модуля Юнга, тогда как деформируемость снижалась (Таблица 41). При этом величины изменений механических параметров эмали в процентах при сжатии и диаметрально сжатии – растяжении подобен. Что можно также связать с затруднениями скольжения эмалевых призм за счет деформации органической прослойки.

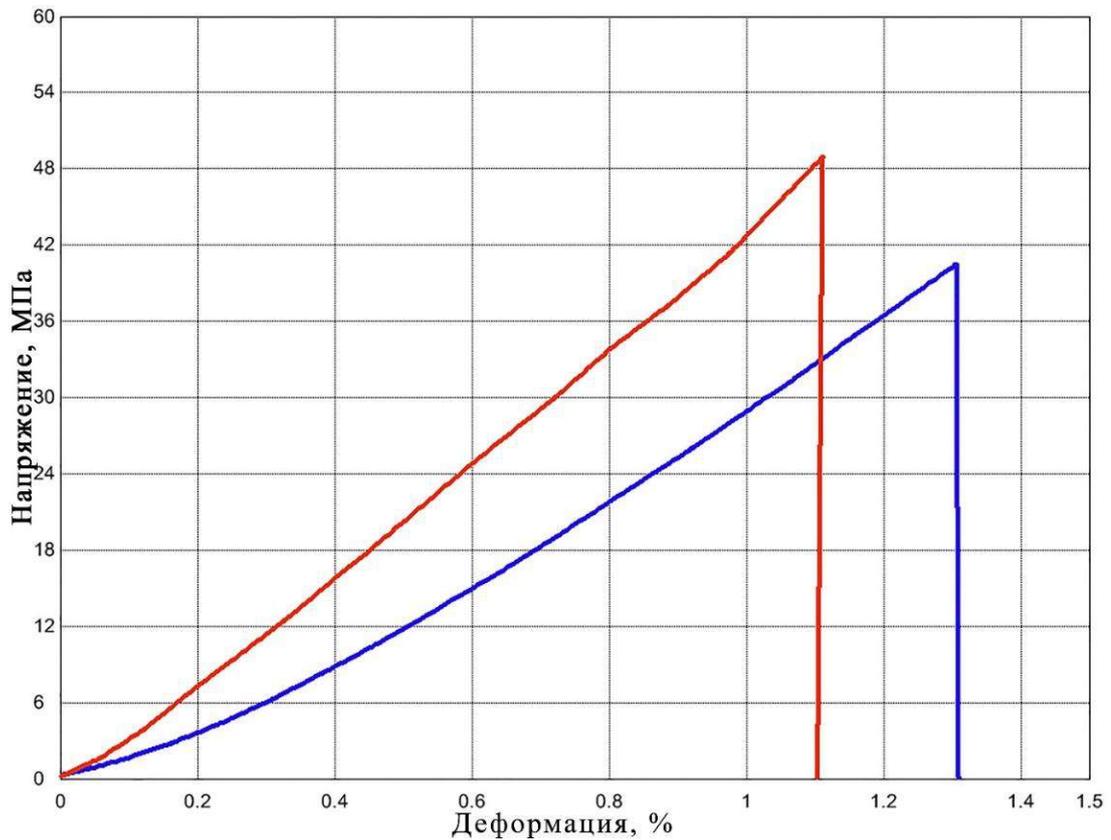


Рисунок 175 – Деформационные кривые эмали, диаметрально сжатой при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Поведение эмали при растяжении и сжатии при температурах 300К и 77К можно охарактеризовать, как хрупкое. Дентин при растяжении был упруго-пластичным при комнатных условиях, а при температуре жидкого азота стал хрупким. Таких кардинальных изменений в эмали не наблюдается, из-за малого содержания органики. Морфология поверхности изломов при диаметральной сжатии при 300К и 77К, одинаковые (рисунки 174 и 176). Поверхность излома неровная и на ней видны разрушенные эмалевые стержни. Следовательно, можно заключить, что механизм сопротивления роста трещины за счет образования перемычек между краями трещины на переплетениях эмалевых стержней, активен при температуре жидкого азота, и его вклад основной. Снижение деформируемости при 77К связано с отсутствием пластичности у коллагеновых волокон.

Таблица 41 – Механические свойства эмали при диаметральном сжатии при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Среда испытания	Е, ГПа	$\sigma$ , МПа	$\delta$ , %
Воздух (300К)	$3,33 \pm 0,24$	$39,9 \pm 4,7$	$1,3 \pm 0,1$
Азот (77К)	$4,51 \pm 0,86$	$48,5 \pm 4,4$	$1,1 \pm 0,1$

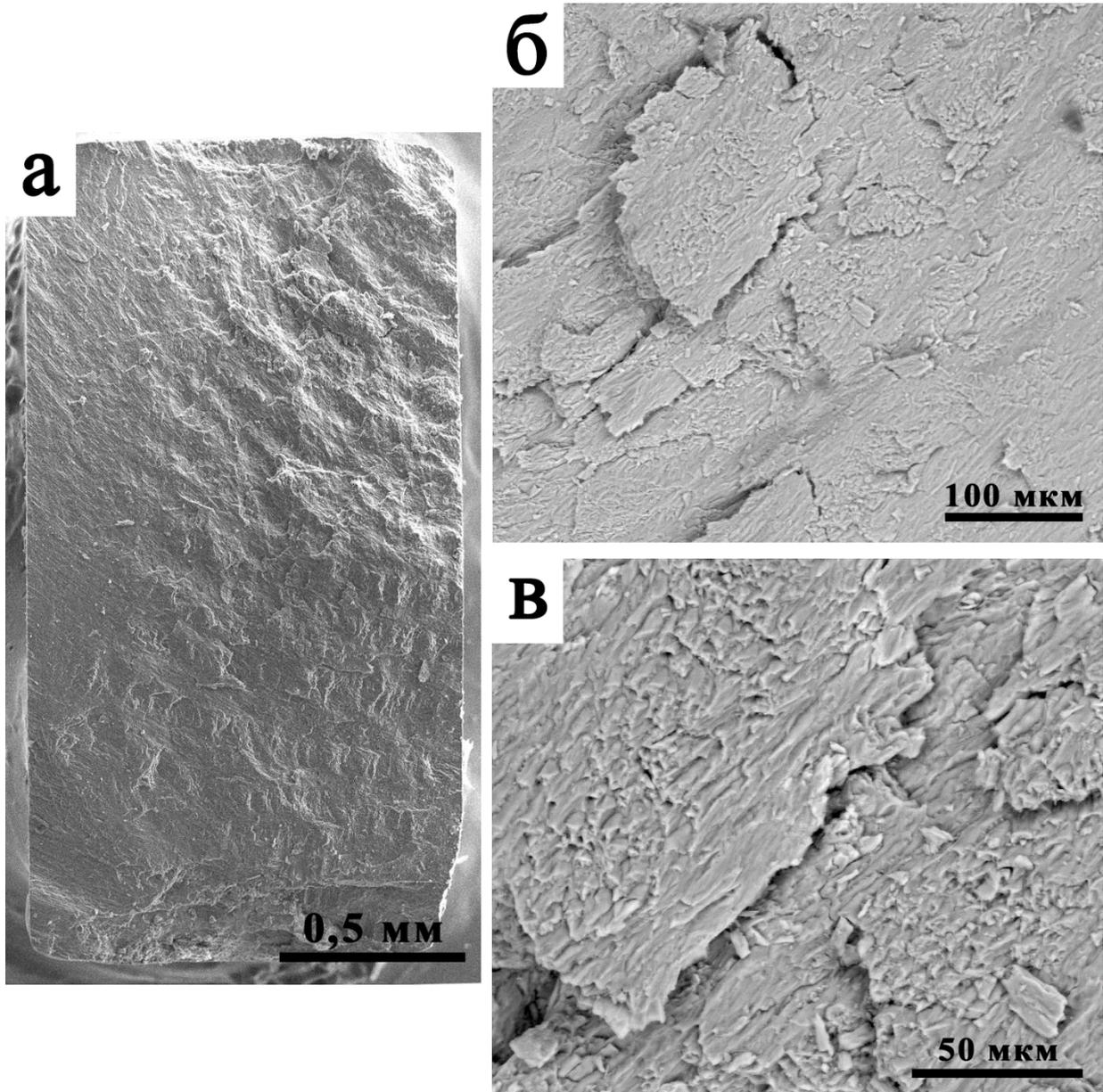


Рисунок 176 – Поверхность излома образца эмали диаметально сжатого в жидком азоте: а – общий вид; б – увеличение x200; в – увеличение x500.

### 3.2.3 Механические свойства при сдвиге

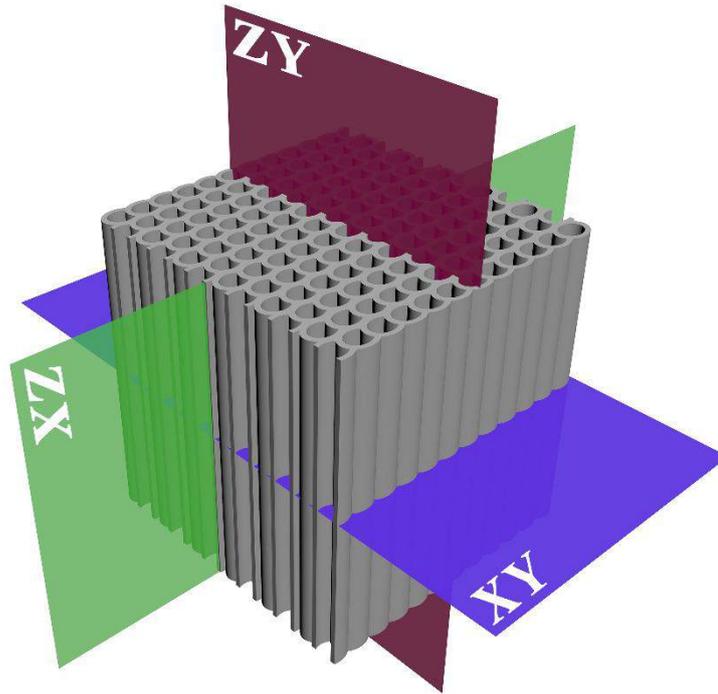


Рисунок 177 – Схематическое изображение трех направлений сдвига в эмали.

Для определения зависимости механических свойств эмали было проведено испытания образцов эмали (группы №110-112) на сдвиг при трех ориентировках эмалевых стержней относительно плоскости сдвига (рисунок 177). Все образцы разрушались в процессе испытания, что соответствовало падению напряжения на деформационной кривой. Деформационные кривые наиболее близкие к средним, представлены на рисунке 178, а механические свойства приведены в Таблице 42. Механические свойства эмали зависели от ориентировки эмалевых стержней. Деформационное поведение образцов из группы ZY и ZX подобно и близко к полу-хрупким материалам. Релаксация напряжений реализуется преимущественно за счет упругой деформации в ZY и ZX,  $5,5 \pm 1,2\%$  и  $9,9 \pm 0,2\%$ , соответственно. Небольшая пластичность  $1,7 \pm 0,1\%$  присутствует в образцах из ZY группы, тогда как пластичность в ZX группе отсутствует. Пределы прочности

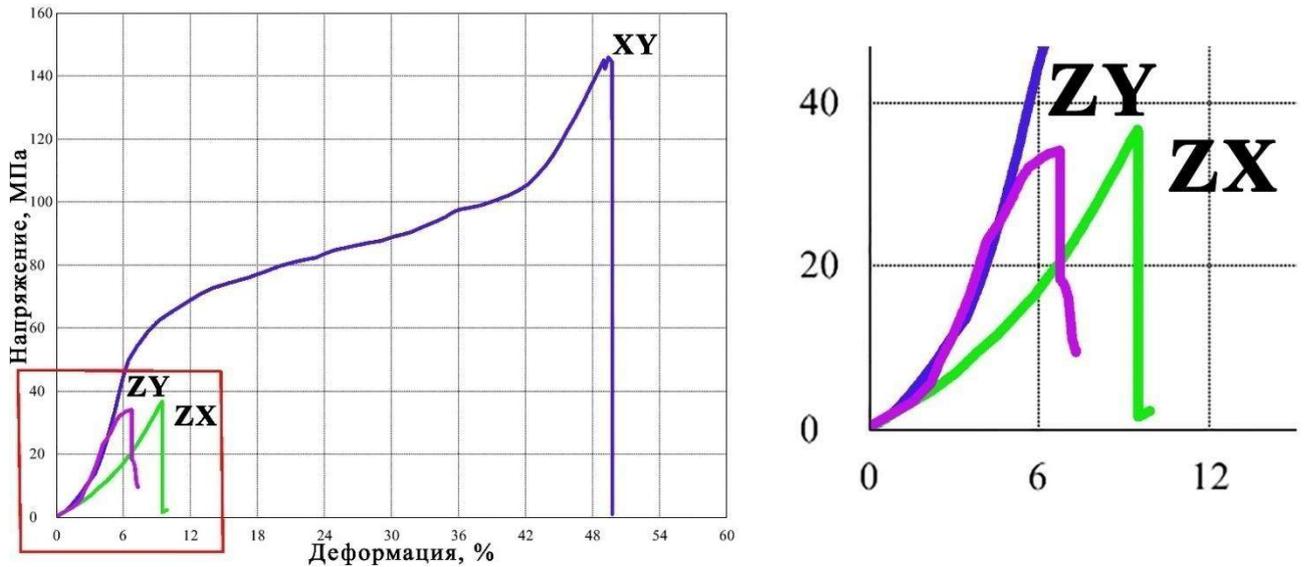


Рисунок 178 – Деформационная кривая эмали при сдвиге в трех направлениях.

на сдвиг в этих группах подобны и равняются  $\sim 40$  МПа. Деформационное поведение образцов из XY группы соответствует поведению упруго-пластичного твердого тела. На деформационной кривой можно выделить три характерных участка. Первый линейный, где образцы деформируются в режиме упругости. Можно предположить, что деформационное поведение образцов из XY группы на первом участке деформационной кривой подобно другим группам (Таблица 42). Действительно, модуль сдвига этих групп с учетом погрешности подобен и равняется  $\sim 1$  ГПа.

Таблица 42 – Механические свойства эмали человека в зависимости от ориентировки эмалевых стержней при испытании на сдвиг.

	G, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_c$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$\delta$ , %
ZY	1,16±0,29	34,7±1,2	45,9±0,8	5,5±1,2	1,7±0,1	7,2±1,0
XY	0,90±0,29	53,6±3,5	146,7±5,7	9,5±2,5	42,6±1,5	51,1±3,5
ZX	0,76±0,17	38,4±1,3	38,4±1,3	9,9±0,2	0,0±0,0	9,9±0,5

Несмотря на это образцы ХУ не разрушались при достижении предела пропорциональности и продолжали деформироваться дальше. Второй участок нелинейный, тогда как третий опять линейный. Пластическая деформация  $42,6 \pm 1,5\%$  дает основной вклад в общую деформацию  $51,1 \pm 3,5\%$  ХУ образцов, которая реализуется на втором участке деформационной кривой. Предел прочности этой группы  $146,7 \pm 5,7$  МПа больше чем в три раза по сравнению с другими группами. Следовательно, эмаль человека можно рассматривать, как изотропное тело до  $\sim 5\%$  сдвиговой деформации, тогда как после этого механические свойства эмали зависят от ориентировки эмалевых стержней или другими словами проявляется ее анизотропия. Плоскость перпендикулярная эмалевым стержням является трудной для разрушения.

Разрушение образцов всегда происходило в плоскости сдвига, несмотря на различную ориентировку эмалевых стержней в образцах. Следовательно, направление разрушения определялось геометрией приложенной нагрузки, а не микроструктурой эмали. На поверхностях изломов видны небольшие неровности (рисунки 179-181). Трещина в образцах ZY преимущественно росла вдоль эмалевых стержней, иногда пересекая их (рисунок 179). Это связано с пересечением эмалевых стержней в ее среднем слое [31]. Трещина распространялась перпендикулярно или параллельно эмалевым стержням в ХУ и ZX группах, соответственно (рисунки 180 и 181).

Показано, что анизотропия механических свойств в эмали человека появляется, когда происходит пластическая – нелинейная деформация в образце (рисунок 178). Это становится возможным, когда сдвиговая нагрузка прикладывается перпендикулярно эмалевым стержням (группа ХУ). Небольшая пластичность образцов в группе ZY, также связана с этим (рисунок 179). Поэтому, основным механизмом релаксации напряжений на начальном этапе испытаний является упругая деформация. Пластичность включается, только когда стержни перпендикулярно ориентированы к нагрузке, тогда как в другом случае, образцы

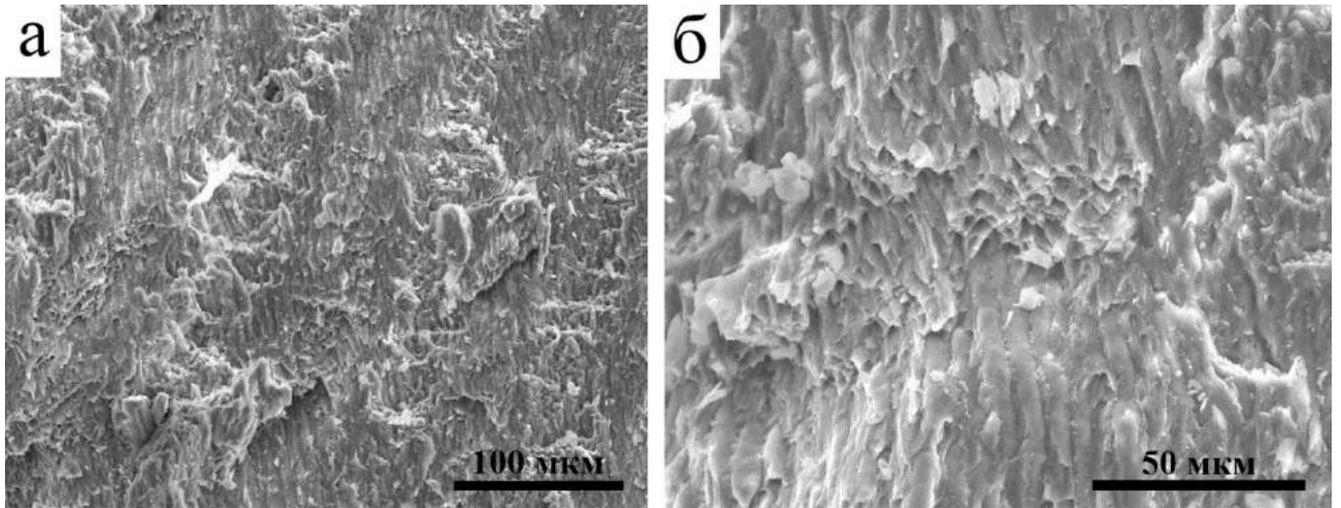


Рисунок 179 – Поверхность излома эмали при сдвиге в направлении ZY: а – увеличение x200; б – увеличение x500.

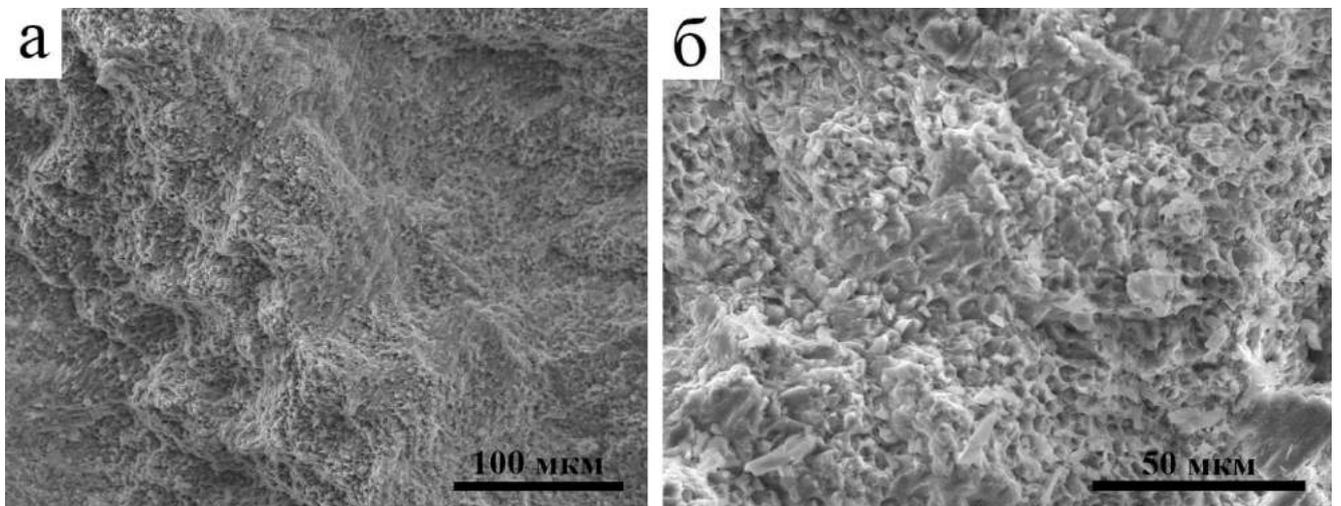


Рисунок 180 – Поверхность излома эмали при сдвиге в направлении XY: а – увеличение x200; б – увеличение x500.

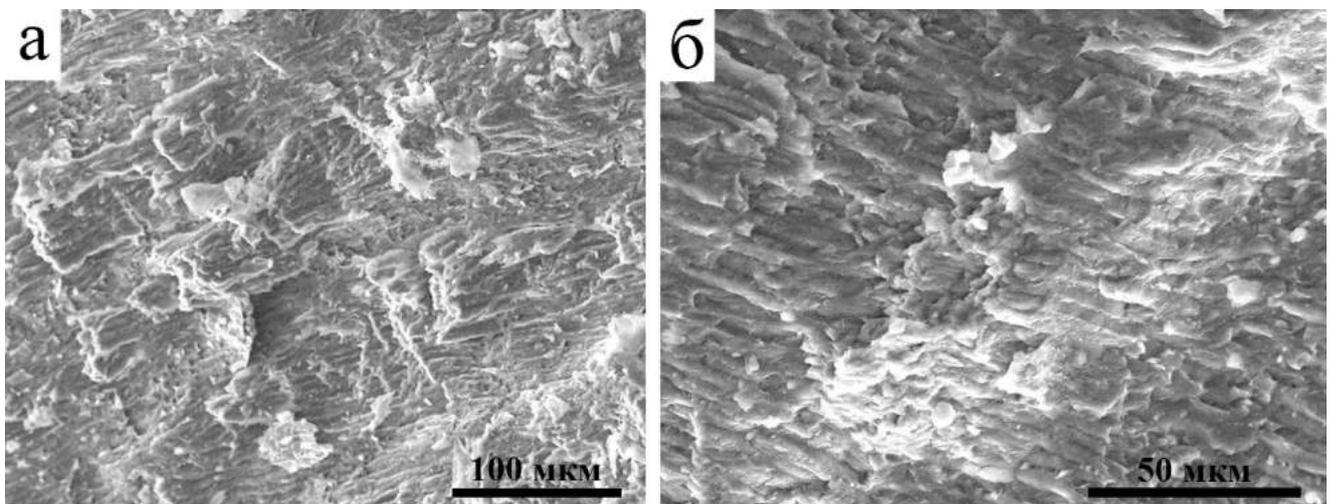


Рисунок 181 – Поверхность излома эмали при сдвиге в направлении ZX: а – увеличение x200; б – увеличение x500.

эмали разрушаются хрупко. Форма деформационной кривой ХУ образцов эмали соответствует деформационному поведению образца дентина при сдвиге, в котором каналы ориентированы параллельно плоскости сдвига [205]. Однако, пластическая деформация реализуется в дентине независимо от ориентировки дентинных каналов в образце. Разница в деформационном поведении этих твердых тканей обусловлено значительным отличием количества органики в материале. Доля органической фазы в дентине более чем в 15 раз больше по сравнению с эмалью [17,18]. Действительно, коллагеновые волокна играют основную роль в пластичности и сопротивлении росту трещины в дентине [30,31]. Кроме того, плоскость перпендикулярная дентинным каналам является легким направлением для разрушения в дентине, тогда как в эмали плоскость вдоль эмалевых стержней является предпочтительной для разрушения [144]. Трещина в эмали распространяется в узкой области органики между эмалевыми стержнями, тогда как трещина в дентине растет, как в межтрубчковом пространстве, так и по самому каналу [30]. Очевидно, что твердый дентинный канал проще сломать поперек, чем вдоль. При этом стоит отметить высокую прочность эмали в направлении перпендикулярном эмалевым стержням по сравнению с дентином. Это может быть связано с формой кристаллов гидроксиапатита кальция, в эмали они имеют вытянутую форму, тогда как в дентине они тарелкообразные. Кроме того, большинство кристаллов эмали вытянуты вдоль эмалевого стержня, а кристаллы в дентине ориентированы хаотично. Возможно, необратимая деформация в эмали реализуется при изгибе эмалевых стержней при приложении нагрузки перпендикулярно эмалевым стержням, как это было при испытании ZY группы, где происходило разрушение одиночных стержней. При изгибе эмалевого стержня возможно отделение кристаллов друг от друга без их разрушения за счет сдвига (рисунок 182). Также возможно, что происходит скольжение кристаллитов относительно друг друга за счет органической связки. Кроме того, кристаллиты расположены в стержне не строго параллельно друг другу. Наблюдаются

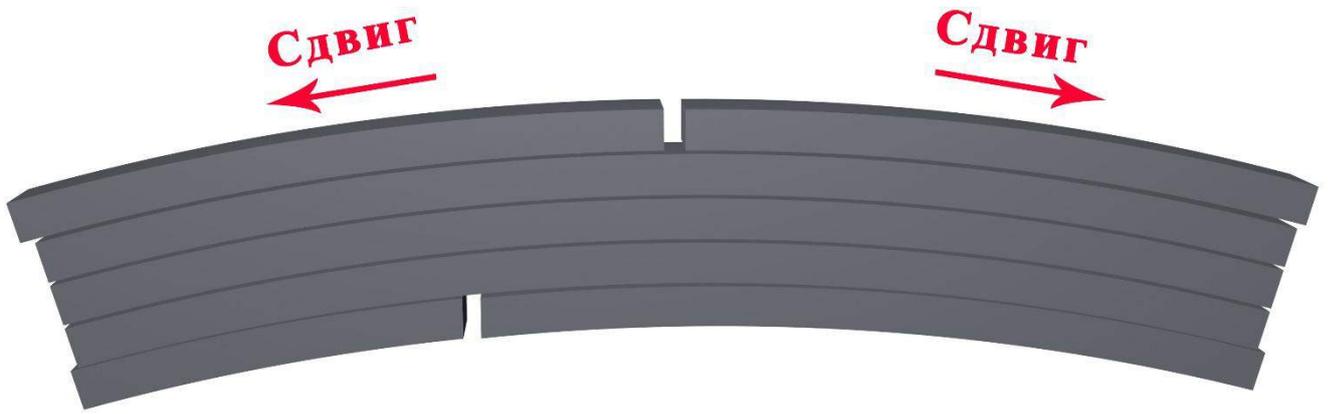


Рисунок 182 – Схематическое изображение области сдвига в эмали.

пересечения кристаллитов, благодаря чему при их движении они блокируются, сохраняя при этом целостность стержня [155]. Наиболее высокий предел прочности в эмали в направлении перпендикулярном эмалевым стержням объясняет факт, что трещины в эмали всегда распространяются вдоль эмалевых стержней.

### 3.3 МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ В ЭМАЛИ

Деформационное поведение эмали можно рассматривать, как хрупкое при сжатии и растяжении, тогда как при приложении напряжений перпендикулярно эмалевым стержням, она способна к значительной необратимой деформации. Изгиб эмалевых стержней упрощает их разрушение, поскольку кристаллы эмали, обладающие палочкообразной формой, не разрушаются, а скользят и отделяются друг от друга, благодаря чему достигается необратимая деформация. Эмаль демонстрирует анизотропию механических свойств, но в отличие от дентина, где плоскость перпендикулярная дентинным каналам является легкой для разрушения, направление перпендикулярное эмалевым стержням наиболее трудное для роста трещины, которые всегда растут между стержнями, что связано с вытянутой формой кристаллитов, преимущественно ориентированных вдоль оси стержня. Напротив, кристаллы в дентине не имеют выделенного направления и обладают тарелкообразной формой. Поэтому, дентинный канал проще сломать поперек, чем вдоль. При этом эмаль можно рассматривать, как изотропное твердое тело до сдвиговой деформации ~5%. Несмотря на то, что эмаль это макроскопически хрупкое тело, даже при растяжении трещина может в ней остановиться, а характер ее роста схож с дентином или другими упруго – пластичными материалами. Основным механизмом остановки трещины в эмали является образование мостов из стержней между краями трещины из-за их переплетения. Вклад органики в этот процесс мал, органическая матрица обеспечивает сдвиг стержней относительно друг друга. Испытания на направленные на изучение зависимости механических свойств эмали от скорости воздействия, также не выявили вязко-упругого поведения эмали и, следовательно, какого-либо значительного влияния органики на деформационное поведение эмали. Необходима деформация растяжения порядка 10% для разделения стержней друг от друга. Поэтому эту деформацию можно рассматривать, как критический параметр, определяющий ее прочность.

### 3.4 ВЫВОДЫ

1. Эмаль, способна выдерживать значительную упругую деформацию при сопоставимой с дентином прочности. При этом она способна к необратимой деформации, только тогда, когда нагрузка прикладывается перпендикулярно эмалевым стержням, в противном случае ее можно охарактеризовать, как хрупкий материал.
2. Оптимальные геометрические параметры образцов эмали для испытания на сжатие  $d/h=2,1$ . Предел прочности  $363\pm 8$  МПа, модуль Юнга  $5,64\pm 0,38$  ГПа и деформация  $6,4\pm 1,1\%$ .
3. Механические свойства эмали анизотропные, но несмотря на это, ее можно рассматривать, как изотропное твердое тело до 5% деформации сдвига.
4. Эмаль способна подавлять рост трещин. При этом, основным механизмом остановки роста трещины является образование мостов на переплетениях эмалевых стержней.
5. Эмаль можно рассматривать, как плотноупакованный волокнистый композит, с волокнами, диаметром  $\sim 5$  мкм, соединенными друг с другом тонкой мягкой прослойкой, где происходит сдвиг стержней относительно друг друга. При этом деформацию растяжения  $\sim 10\%$  можно рассматривать, как критический параметр, определяющий ее прочность.

## 4 ДЕНТИНОЭМАЛЕВОЕ СОЕДИНЕНИЕ

### 4.1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 4.1.1 Микроструктура дентиноэмалевого соединения

ДЭС – это зона между двумя твердыми высокоминерализованными тканями (дентин и эмаль), обладающими разными механическими свойствами. Эмаль — это твердая и хрупкая ткань, тогда как дентин является высоко деформируемым материалом [204]. Природа и строение этого соединения изучена недостаточно подробно. ДЭС на макроскопическом уровне имеет сложную форму в зубе (рисунок 183а). На микроскопическом уровне она неровная, наблюдаются «гребешки» высотой 10-20 мкм с расстоянием между соседними ~100 мкм (рисунок 183б). Ширина ДЭС составляет примерно 10-20мкм (рисунок 184а) [206-213]. Было показано, что дентин и эмаль соединяются множеством параллельных коллагеновых волокон, диаметром 80-120нм, которые с одной стороны вставлены в минералы эмали, а с другой соединяются с сеткой органических волокон

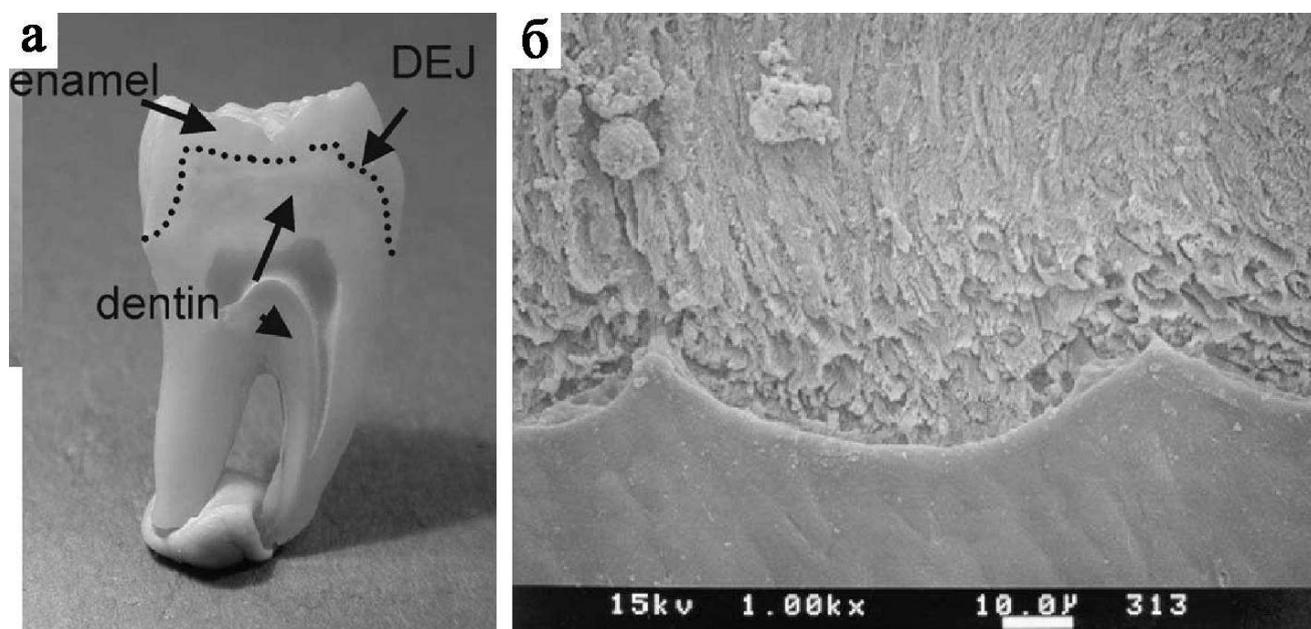


Рисунок 183 – Форма ДЭС: а – макроуровень; б – микроуровень [209].

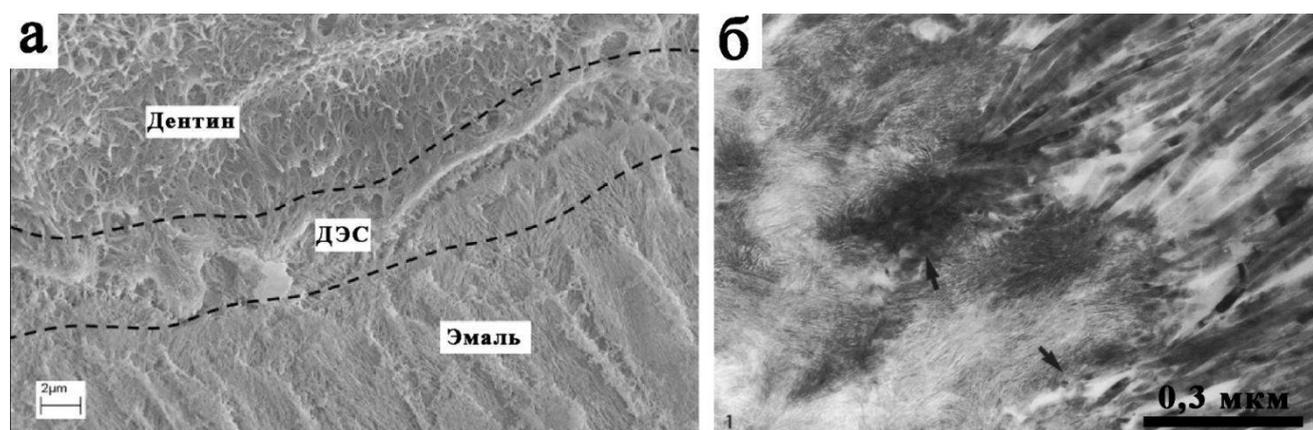


Рисунок 184 – ДЭС: а – ширина ДЭС составляет примерно  $10\div 20\mu\text{м}$ ; б – эмалевые кристаллы у дентина [210,214].

в дентинной матрице [214-217]. Эмалевые кристаллы непосредственно соединены с дентином (рисунок 184б). На расстоянии порядка  $10\mu\text{м}$  от ДЭС дентинные каналы заканчиваются (рисунок 185а). В каналах практически отсутствует околотрубочковый дентин, толщина которого возрастает по мере удаления от ДЭС и достигает величины  $\sim 1\mu\text{м}$  около пульпы. Минерализованные коллагеновые волокна, расположены случайным образом во всех направлениях относительно дентинных каналов (рисунок 185б), в противоположность волокнам в околопульповой области, которые располагаются преимущественно плоскости перпендикулярной каналам. Количество минералов на коллагеновых волокнах возрастает по мере удаления от ДЭС. Толщина минерализованного коллагенового волокна в три раза больше по сравнению с не минерализованным. Примерно на расстоянии  $800\mu\text{м}$  от ДЭС, структура дентина, выглядит нормально, происходит формирование околотрубочкового дентина и коллагеновые волокна располагаются преимущественно в плоскости перпендикулярной дентинным каналам, хотя присутствуют волокна, ориентированные и в других направлениях [42]. Предполагается, что зона вблизи ДЭС должна выполнять функцию демпфера между твердыми тканями с различными механическими свойствами, позволяя им работать вместе [218].

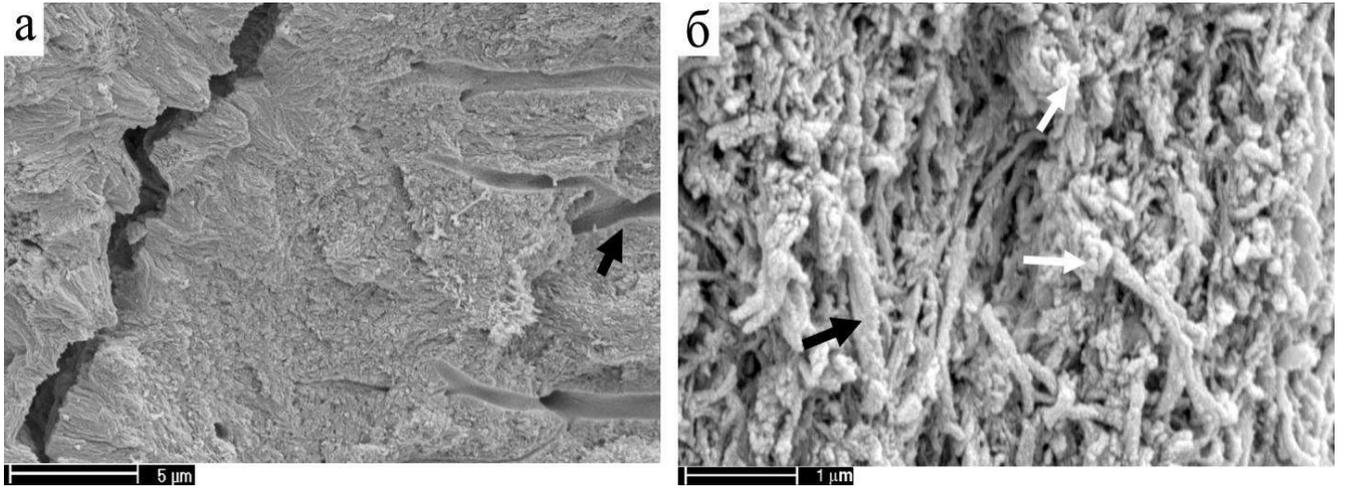


Рисунок 185 – Микроструктура вблизи ДЭС: а – дентинные каналы обрываются на расстоянии 10мкм от ДЭС, околотрубчатый дентин практически отсутствует (черная стрелка); б – переплетения коллагеновых волокон, на расстоянии 100мкм от ДЭС, толщина минерализованных волокон достигает 300нм (черная стрелка), скопления минералов, отмечены белыми стрелками [42].

## 4.1.2 Механические свойства дентиноэмалевого соединения

Работ по механическим испытаниям образцов содержащих ДЭС, на макроскопических схемах нагружения, было выполнено не так много. Найдены две работы по сжатию, одна по растяжению и три работы по изгибу. Данное обстоятельство связано с трудностями изготовления образцов, когда приходится обрабатывать материал, содержащий в себе части обладающие разными механическими свойствами. Поэтому в литературе, в основном, приведены данные об испытаниях в области ДЭС методом точечного нагружения.

### 4.1.2.1 Сжатие

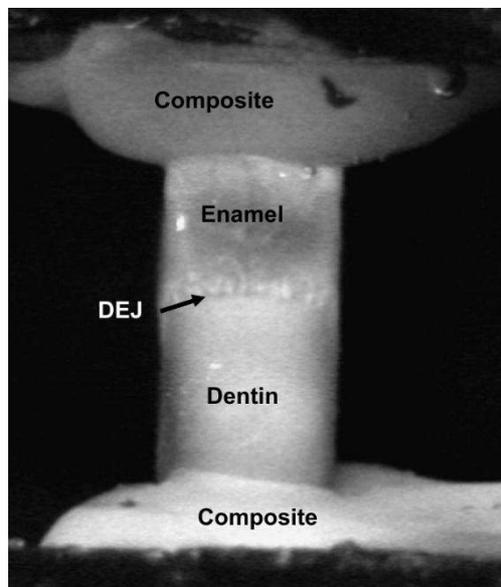


Рисунок 186 – Образец, содержащий ДЭС, закрепленный между пуансонами [42].

Для проведения испытания на сжатие были изготовлены образцы, содержащие ДЭС. Концы образцов приклеивались к пуансонам, для предотвращения поворота образца во время испытания, а образец погружался в воду (рисунок 186). Деформация в образце измерялась с помощью оптического интерферометра с разрешением 10x10 мкм. Было показано, что дентин

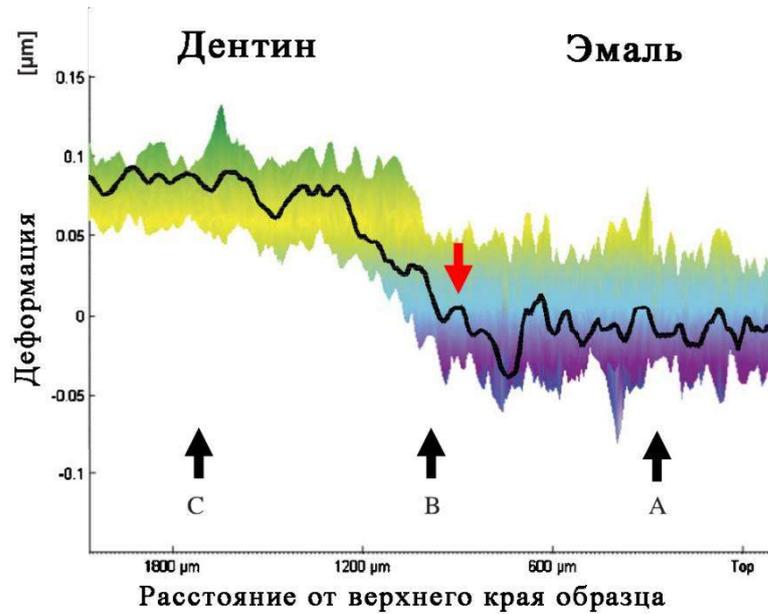


Рисунок 187 – Зависимость деформации от положения в образце. Красной стрелкой показано, примерное положение ДЭС [42].

деформируется более интенсивно, чем эмаль, а в области ДЭС наблюдается переход (рисунок 187) [42]. К сожалению, в работе не приведены механические характеристики, а работа была направлена на изучение микроструктуры ДЭС и детальное описание применяемого метода. В другой работе механические параметры были измерены, предел прочности  $126,1 \pm 54,6$  МПа, модуль Юнга  $1,63 \pm 0,48$  ГПа и деформация  $8,7 \pm 2,7\%$  [219]. Однако настораживает низкое значение модуля Юнга. Кроме того, в работе отсутствует описание процесса разрушения образцов.

#### 4.1.2.2 Растяжение

Образцы, содержащие ДЭС для испытания на растяжение, были вырезаны из боковой части зуба вдоль эмалевых стержней. Концы образцов приклеивались к захватам испытательной машины и растягивались со скоростью  $0,5$  мм/мин.

Разрушение образцов происходило в эмалевой части образца вдоль эмалевых стержней. Предел прочности равнялся  $46,9 \pm 13,7$  МПа. Данное значение совпадало с пределом прочности эмали с параллельной ориентировкой эмалевых стержней ( $42,2 \pm 12,0$  МПа) и было меньше дентина ( $61,6 \pm 16,3$  МПа) по данным, приведенным в работе [76]. Можно предположить, что результаты получены не корректно, и они не отражают прочностных свойств ДЭС, поскольку ее разрушения не происходило в процессе испытания, а разрушалась только эмаль.

#### 4.1.2.3 Изгиб

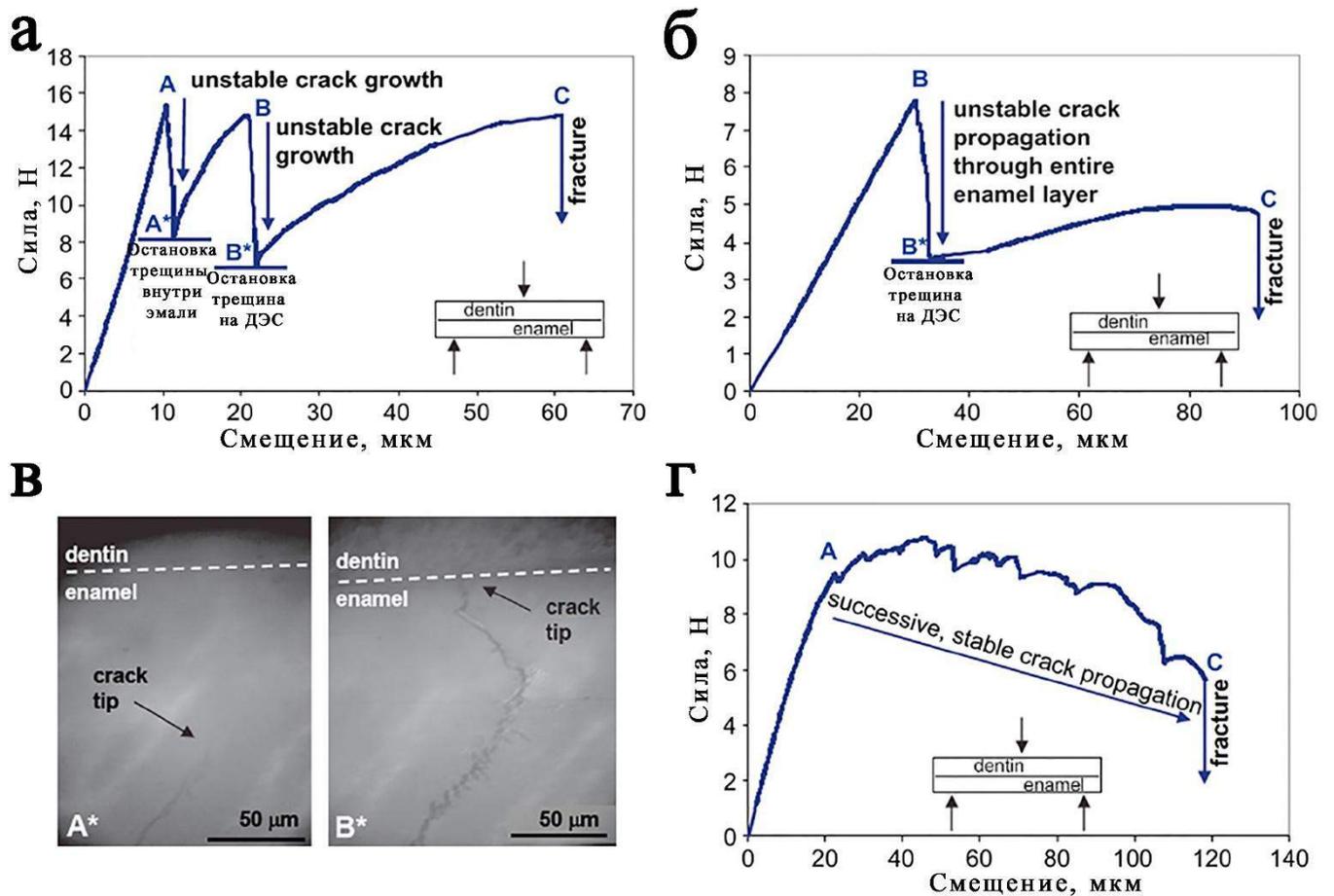


Рисунок 188 – Типы разрушения образцов: а – 1 тип, остановка трещины внутри эмали и на ДЭС; б – 2 тип, остановка трещины на ДЭС; в – изображение трещин (а – остановка внутри эмали и б – остановка на ДЭС); г – тип 3, стабильный рост трещины [220].

Испытания на изгиб образцов содержащих ДЭС, приведенные в литературе, можно разделить на два класса макро и микро. Длина макроскопических образцов была примерно 8 мм, а микроскопических 20 мкм. Отличительной особенностью работ на больших образцах было уделение большого внимания характеру роста трещин, тогда как механические свойства, кроме трещиностойкости, изучались в меньшей степени.

Деформационные кривые макроскопических образцов по характеру разрушения можно разделить на три типа (рисунок 188). В первой группе, трещина зарождалась в эмали и останавливалась в ее промежуточном слое. При дальнейшем нагружении трещина росла до ДЭС, где она опять останавливалась (рисунок 188а). Во втором типе разрушения, трещина зарождалась в эмали и останавливалась, только на ДЭС (рисунок 188б). В обоих случаях рост трещины происходил мгновенно и сопровождался падением напряжения на деформационной кривой, тогда как при третьем типе разрушения, трещина зарождалась в эмали и росла постепенно вплоть до ДЭС (рисунок 188г). Во всех

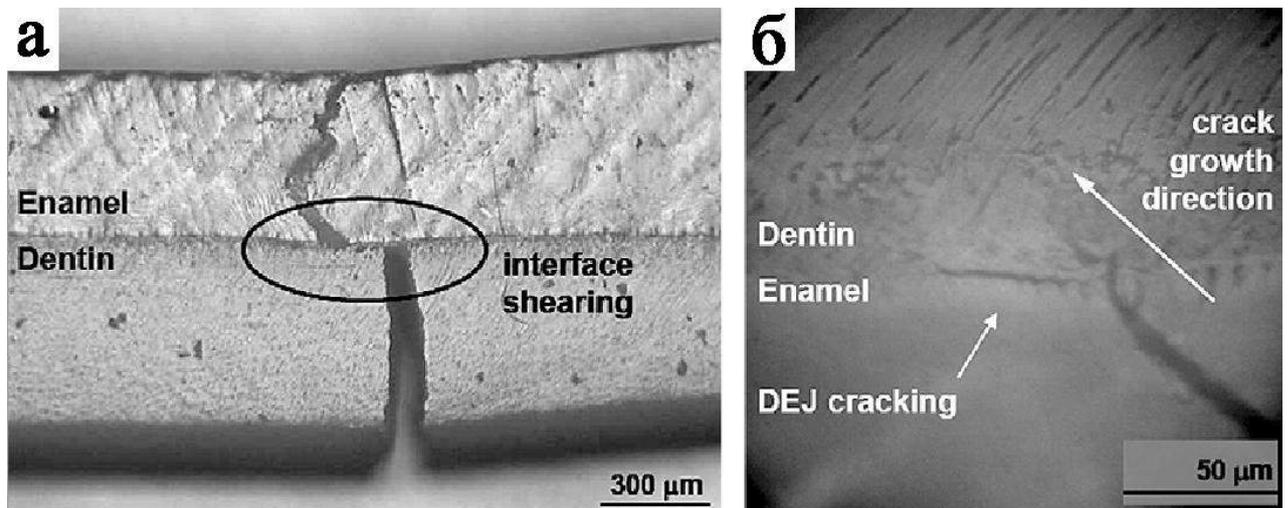


Рисунок 189 – Боковая поверхность образца после испытания на изгиб: а – трещина проходит сквозь весь образец, на ДЭС происходит сдвиг; б – остановка трещины вблизи ДЭС [220].

случаях, разрушение дентина происходило спонтанно, и трещина была наклонена к ДЭС под углом  $45^{\circ}$  в эмалевом слое и под  $90^{\circ}$  градусов в дентине (рисунок 189а). На границе между этими твердыми тканями трещина изменяла свое направление и росла параллельно ДЭС (рисунок 189б) [220,221].

Микроскопические образцы были испытаны в дегидрированном и исходном состоянии. Деформационное поведение не обезвоженных образцов было подобно упруго-пластичным материалам, наблюдался линейный и нелинейный участок на деформационной кривой (рисунок 190). Предел прочности образцов, был близок к эмали и выше, чем у дентина (рисунок 191) [210]. Полученные пределы прочности намного превышают значения, полученные при испытании макроскопических образцов.

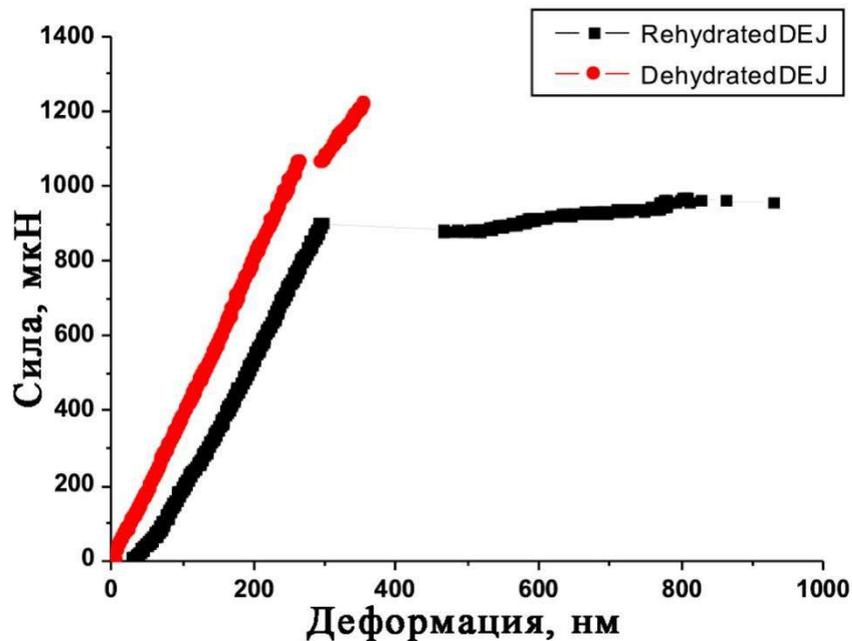


Рисунок 190 – Деформационные кривые микрообразцов с ДЭС [210].

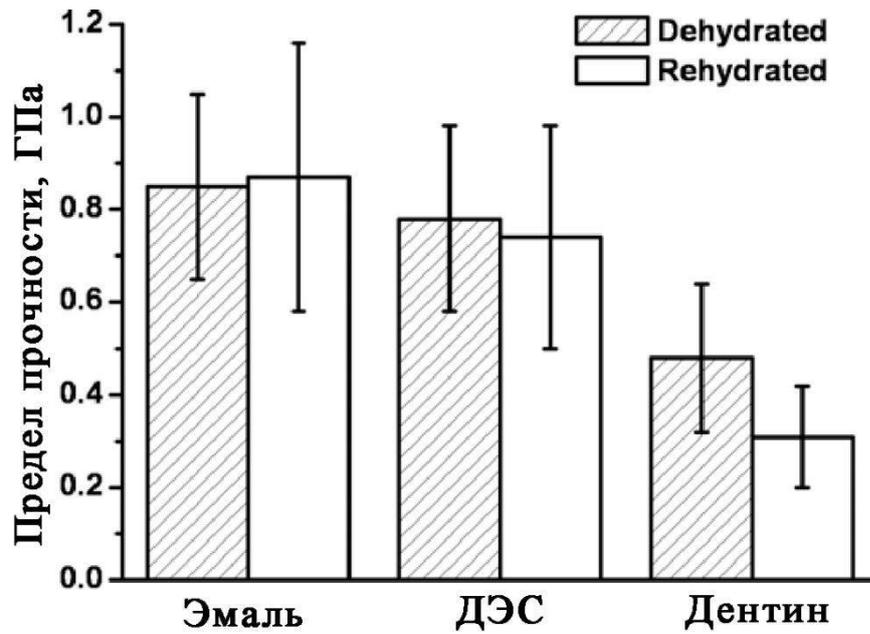


Рисунок 191 – Предел прочности микрообразцов на изгиб [210].

#### 4.1.2.4 Точечнонагружение

Инденитрование в области ДЭС показало, что на участке шириной ~10мкм происходит переход, где прочностные свойства резко изменяются от свойств дентина до эмали (рисунок 192) [208,210]. Даная ширина соответствует ширине ДЭС [206-213].

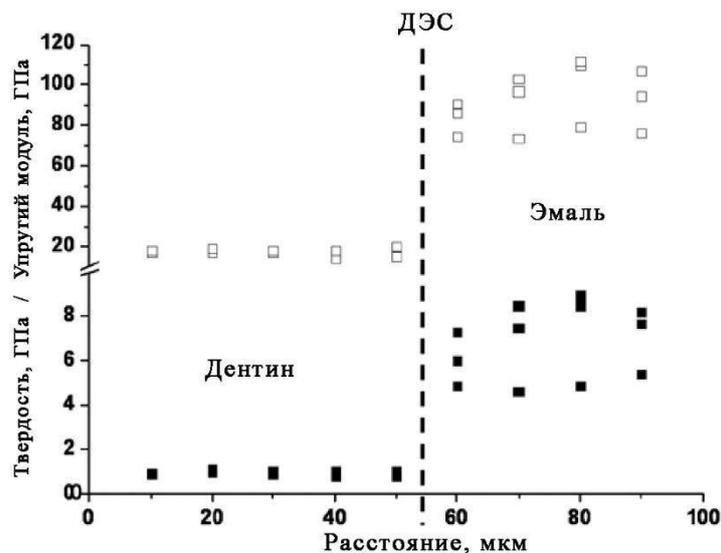


Рисунок192 – Твердость и упругий модуль измеренные при инденитровании вблизи ДЭС [210].

### 4.1.3 Развитие трещин вблизи дентиноэмалевого соединения

ДЭС это область соединяющая дентин и эмаль, способная остановить рост трещины, формирующейся в эмали [221-224]. Исследования показали, что большинство трещин в эмали росли перпендикулярно к ДЭС и останавливались при проникновении трещины на  $\sim 10\mu\text{m}$  в дентин (рисунок 193а). В поверхностном дентине во фронте основной трещины происходило формирование поро-образных сателлитных микротрещин (рисунок 193б). Такое поведение характерно для роста трещины в дентине [32]. Прохождение трещины сквозь ДЭС, также сопровождается разрушением ДЭС и зарождением и ростом микротрещин в направлении обратном росту основной трещины [204,225,226]. Выше перечисленные механизмы роста трещины при прохождении ДЭС, являются механизмами ответственными за способность зуба останавливать трещину. Действительно, изучение роста трещин в зубе показало, что при прохождении трещиной ДЭС, происходит рассеяние энергии, за счет пластической деформации в дентине. После прохождения границы, образец разрушался [226].

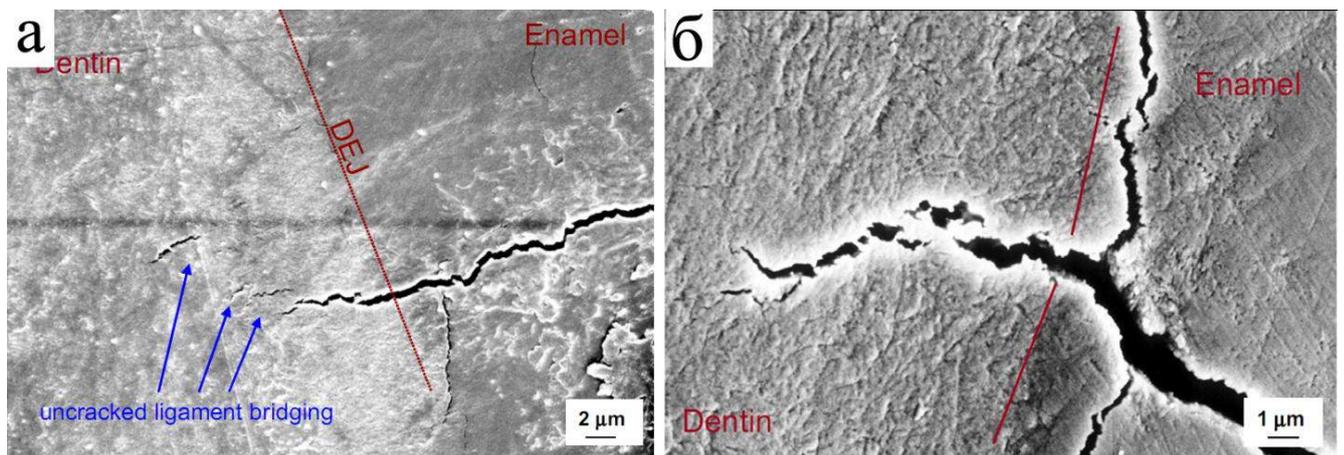


Рисунок 193 – Рост трещины в области ДЭС: а – во фронте основной трещины в дентине формируются сателлитные трещины; б – вершина трещины [204].

## 4.2 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕНТИНОЭМАЛЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ

### 4.2.1 Механические свойства при сжатии

При испытании образцов содержащих ДЭС на сжатие (группа № 54) образцы по окончании испытания не распадались на части, а испытания останавливали, когда на деформационной кривой появлялся перегиб. На деформационной кривой образцов, содержащих ДЭС можно выделить три характерных участка (рисунок 194). На первом участке (от 0 до  $\varepsilon \sim 2\%$  при  $\sigma \sim 70$  МПа) зависимость деформации от приложенного напряжения нелинейная. Далее наблюдается линейный участок, протяженностью, от 2% до 7%

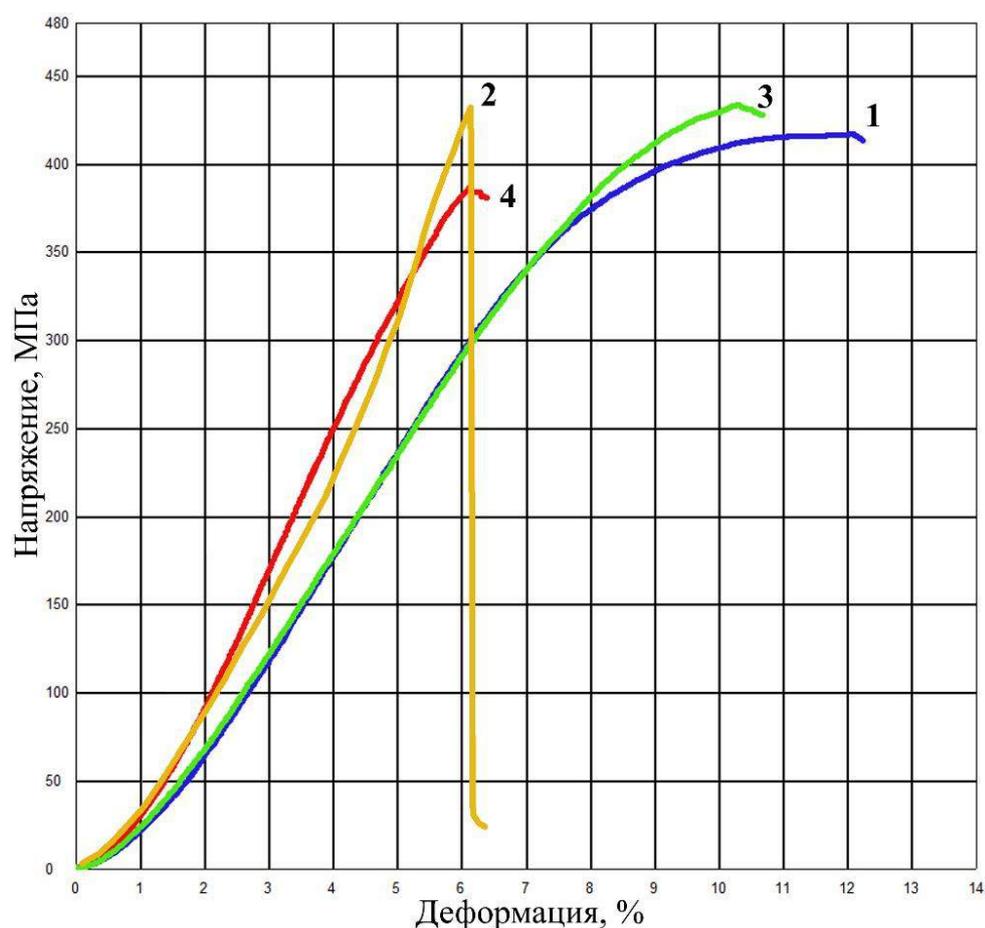


Рисунок 194 – Деформационные кривые: кривая 1 – дентин; кривая 2 – эмаль; кривая 3 – ДЭС; кривая 4 – сэндвич «эмаль + дентин».

при 70МПа и 300-350МПа. Для этого участка был рассчитан модуль Юнга ( $E=5,31\pm 0,48$ ГПа) и предел пропорциональности ( $\sigma_{\text{пц}}=287\pm 61$ МПа при  $\epsilon_{\text{пц}}=6,0\pm 1,5\%$ ). На третьем участке, зависимость нелинейная, его протяженность от 7% до 11% при 300-350МПа и 400-450МПа, соответственно. Максимальное напряжение на третьем участке, определялось как предел прочности образца ( $\sigma_{\text{в}}=428\pm 12$ МПа), а деформация при этом напряжении, как полная деформация  $\epsilon=9,9\pm 1,7\%$ . Деформация на третьем участке составила  $\epsilon_{\text{нелин}}=3,7\pm 1,4\%$ . Измерение линейных размеров образцов до и после испытания, показало, что величина необратимой деформации составляет  $\epsilon_{\text{пласт}}=3,6\pm 1,0\%$  и, следовательно, на обратимую деформацию приходится  $\epsilon_{\text{упр}}=6,6\pm 2,0\%$ . Поэтому можно заключить, что деформация на первом и втором участке кривой, является упругой, тогда как на третьем необратимой. Деформационная кривая образцов с ДЭС повторяет ход кривой для дентина (рисунок 194). Результаты испытания приведены в Таблице 43. При этом в эмали зарождались трещины, которые росли по направлению к ДЭС, где происходила их остановка. Подобное явление было описано в литературе [221-224].

Таблица 43 – Значения механических величин при сжатии образцов содержащих ДЭС, дентина и системы эмаль + дентин.

	Е, ГПа	$\sigma_{\text{пц}}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\epsilon_{\text{упр}}$ , %	$\epsilon_{\text{пласт}}$ , %	$\delta$ , %
Дентин	5,46±0,35	319±23	406±25	7,0±0,7	4,7±1,5	11,7±2,0
Эмаль	7,82±0,89	454±11	454±11	2,6±0,2	4,0±0,3	6,6±0,4
ДЭС	5,31±0,48	287±61	428±12	6,6±2,0	3,6±1,0	9,9±1,7
эмаль	6,87±0,90	298±21	379±41	6,6±0,9	0,0±0,5	6,6±0,9
дентин				4,6±0,6	1,6±0,5	

Для сравнения с испытаниями по сжатию образцов содержащих ДЭС, были испытаны образцы, где блок эмали был положен на аналогичные блоки дентина (группа № 55), размер этой системы совпадал с размерами образцов содержащих ДЭС, что позволило сравнивать их механические свойства, так как было показано, что они зависят от отношения граней испытываемого образца. Деформационная кривая сжатия системы "дентин + эмаль", была характерной для кривой образцов эмали (рисунок 194). Несмотря на это, на ней также можно выделить три участка, тогда как на деформационной кривой только два участка. Первый участок, нелинейный, он начинается от 0 и заканчивается при  $\varepsilon \sim 2\%$  и  $\sigma \sim 80 \text{ МПа}$ . Второй участок линейный, протяженностью, от 2% до 5% при 80 МПа и 320 МПа. Для этого участка, был рассчитан модуль Юнга ( $E = 6,87 \pm 0,90 \text{ ГПа}$ ) и предел пропорциональности ( $\sigma_{\text{пц}} = 318 \pm 25 \text{ МПа}$  при  $\varepsilon_{\text{пц}} = 5,0 \pm 0,4\%$ ). Далее третий участок, был, как и первый нелинейный, его протяженность, от 5% до 6% при 320 МПа и 400 МПа. В отличие от образцов дентина и образцов с ДЭС, протяженность третьего участка значительно меньше. Максимальное напряжение на третьем участке, определялось как предел прочности образца ( $\sigma_{\text{в}} = 379 \pm 41 \text{ МПа}$ ), а полная деформация  $\varepsilon = 6,6 \pm 0,9\%$ . Деформация на третьем участке составила  $\varepsilon_{\text{нелин}} = 1,5 \pm 0,4\%$ . Измерение линейных размеров образцов эмали и дентина до и после испытания, показало, что величина необратимой деформации составляет  $\varepsilon_{\text{пласт}} = 0,0 \pm 0,5\%$  для эмали и  $\varepsilon_{\text{пласт}} = 1,6 \pm 0,5\%$  для дентина и, следовательно, на обратимую деформацию приходится  $\varepsilon_{\text{упр}} = 6,6 \pm 0,9\%$  для эмали и  $\varepsilon_{\text{упр}} = 4,6 \pm 0,6\%$  для дентина. Поэтому можно заключить, что деформация на первом и втором участке кривой, является упругой, тогда как на третьем необратимой, причем, только за счет пластической деформации дентина.

До и после окончания испытания, поверхности образцов были исследованы методами ОМ. После проведения испытания, распада на части блоков эмали и дентина не произошло, несмотря на содержание в эмалевых образцах большого количества трещин. В противоположность эмали в образцах дентина, трещины

практически отсутствовали, только несколько трещин возникло на краях образца.

Следовательно, стоит отметить значительный вклад ДЭС в деформационное поведение зуба, когда образец содержащий эмаль и дентин, ведет себя, как упруго пластичное тело, а трещины, возникающие в эмали, останавливаются на границе между ними и не проникают в дентин. В противном случае, когда связка между этими твердыми тканями отсутствует, поведение системы «эмаль и дентин» становится близко к хрупким материалам, при этом дентин может также разрушаться.

### 4.2.2 Низкотемпературные испытания

Деформационное поведение образцов содержащих ДЭС (группа №125) при сжатии в жидком азоте можно охарактеризовать, как хрупкое. Деформационная кривая, практически прямолинейная, хотя на начальном этапе наблюдалась небольшая нелинейная деформация. Образец не распадался на части при достижении предела прочности, не смотря на возникающие в нем трещины (рисунок 195). Такое поведение было также характерно при испытании дентина и эмали в жидком азоте и связано с механизмами остановки трещины обусловленные неорганическими компонентами. Предел прочности и модуль Юнга образцов испытанных в жидком азоте был выше по сравнению с образцами сжатыми на воздухе, тогда как их деформируемость снизилась (Таблица 44). Пластичность образцов полностью отсутствовала при испытании при температуре 77К, а упругая деформация увеличилась. Данные изменения являются характерными для испытаний дентина и эмали в жидком азоте,

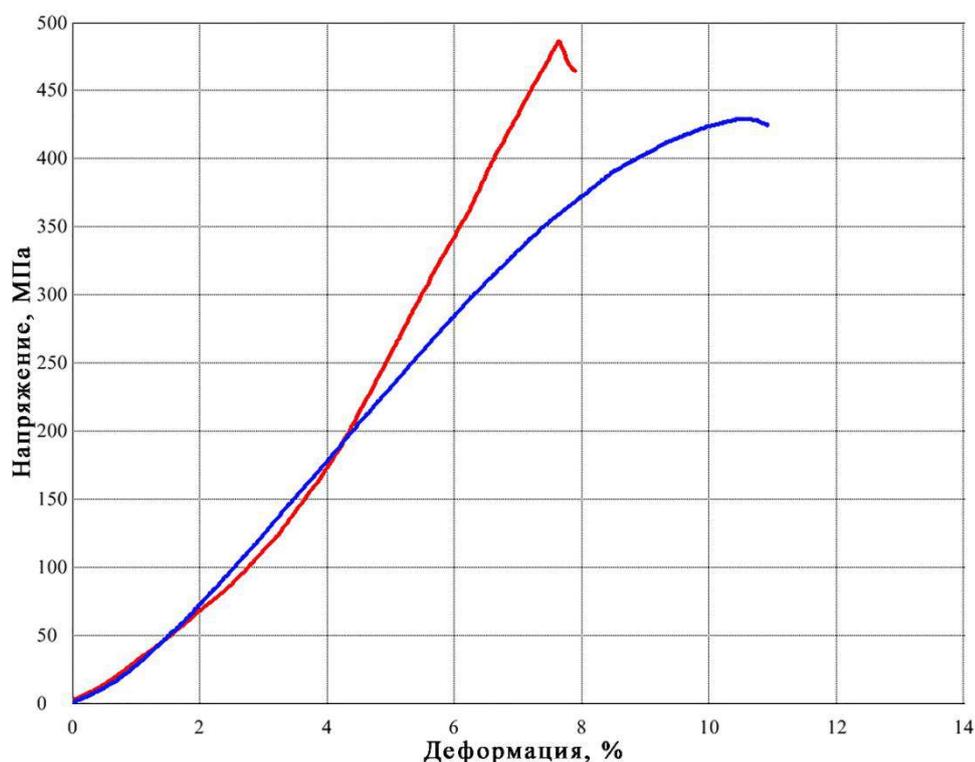


Рисунок 195 – Деформационные кривые образцов содержащих ДЭС при сжатии на воздухе (синяя) и в жидком азоте (красная).

Таблица 44 – Механические свойства образца, содержащего ДЭС сжатого в жидком азоте.

Среда испытания	E, ГПа	$\sigma_{\text{пц}}$ , МПа	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\epsilon_{\text{упр}}$ , %	$\epsilon_{\text{пласт}}$ , %	$\delta$ , %
Воздух (300К)	5,31±0,48	287±61	428±12	6,6±2,0	3,6±1,0	9,9±1,7
Азот (77К)	8,79±0,41	497±18	497±18	7,8±0,9	0,0±0,0	7,8±0,9

однако, величина и тип изменений соответствовал дентину [133,141].

Анализ боковых поверхностей образца после испытаний показал, что трещина могла свободно проходить сквозь ДЭС (рисунок 196). Тогда как было показано, что при испытании на воздухе, трещина всегда останавливается в области ДЭС, благодаря высокой способности дентина к сопротивлению роста трещин [221-224]. При испытании в жидком азоте коллагеновые волокна, которые препятствуют росту трещины, теряют свою пластичность и при растяжении образец разрушается хрупко [141]. Поэтому, способность к подавлению роста трещины в дентине снижается и при температуре жидкого азота, трещина может пройти сквозь ДЭС. Предполагается, что дентин и эмаль соединены вместе в ДЭС с помощью коллагеновых волокон [214-217]. При испытании в жидком азоте коллагеновые волокна теряют свою способность к релаксации напряжений, и трещина свободно проходит через нее, кроме того, дентин также понижает свою способность к пластичности и, как следствие, способности препятствовать росту трещины. Объединение этих факторов, приводит к тому, что трещина свободно проходит через ДЭС, но образец не распадается на части, так как дентин при сжатии в жидком азоте все равно способен к пластичности – подавлению роста трещины, благодаря его пористости [133].

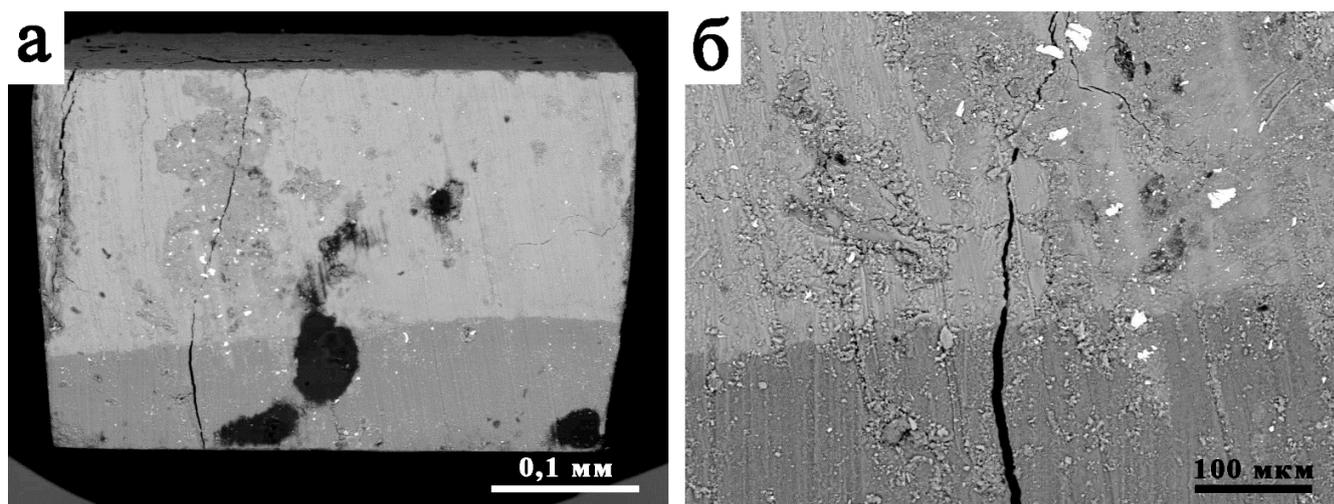


Рисунок 196 – Боковая поверхность образца, содержащего ДЭС после испытания на сжатие в жидком азоте: а – общий вид; б – увеличение  $\times 200$ .

### 4.2.3 Механические свойства при сдвиге

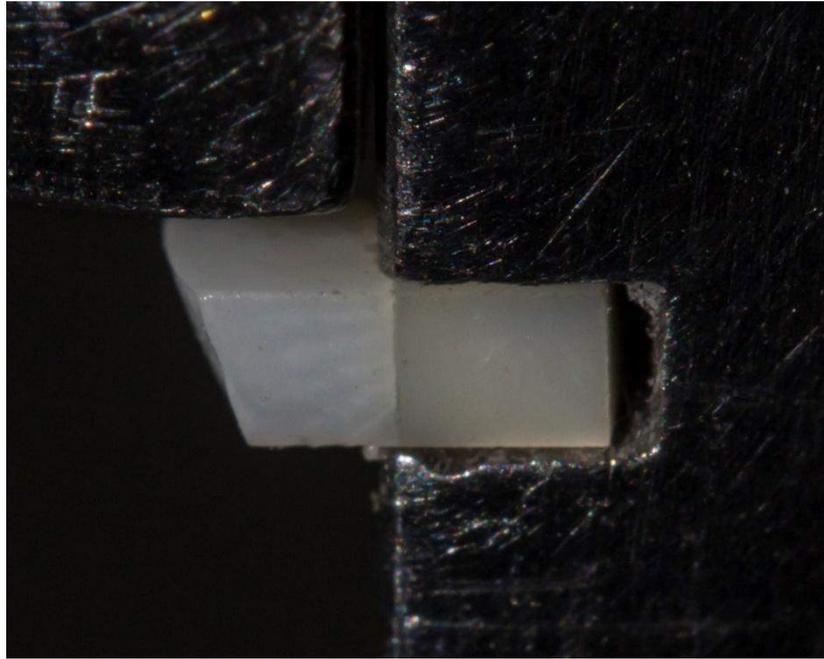


Рисунок 197 – Образец, содержащий ДЭС, для испытания на сдвиг.

Образцы из группы №113 были испытаны на сдвиг в плоскости ДЭС (рисунок 197). Сферическое расположение ДЭС в зубе не позволяет изготовить образец содержащий абсолютно плоский участок ДЭС. Поэтому можно сказать, что испытания были выполнены в области наиболее близкой к поверхности ДЭС. Кроме того микроскопическая аттестация ДЭС в образцах, показала, что на микро уровне ДЭС имеет волонообразный профиль с отклонением от плоскости  $\sim 10\text{мкм}$ , что является характерной структурной особенностью ДЭС (рисунок 198) [206-213]. Разрушение образцов всегда происходило строго в плоскости сдвига, когда достигалось максимального напряжения. Деформационную кривую можно аппроксимировать прямой линией (рисунок 199). Следовательно, поведение ДЭС является хрупким. Механические свойства ДЭС были значительно ниже чем у образцов дентина и эмали с ориентировками элементов аналогичными ориентировкам вблизи ДЭС (Таблица 45). Прочность на сдвиг ДЭС была в  $\sim 2,5$

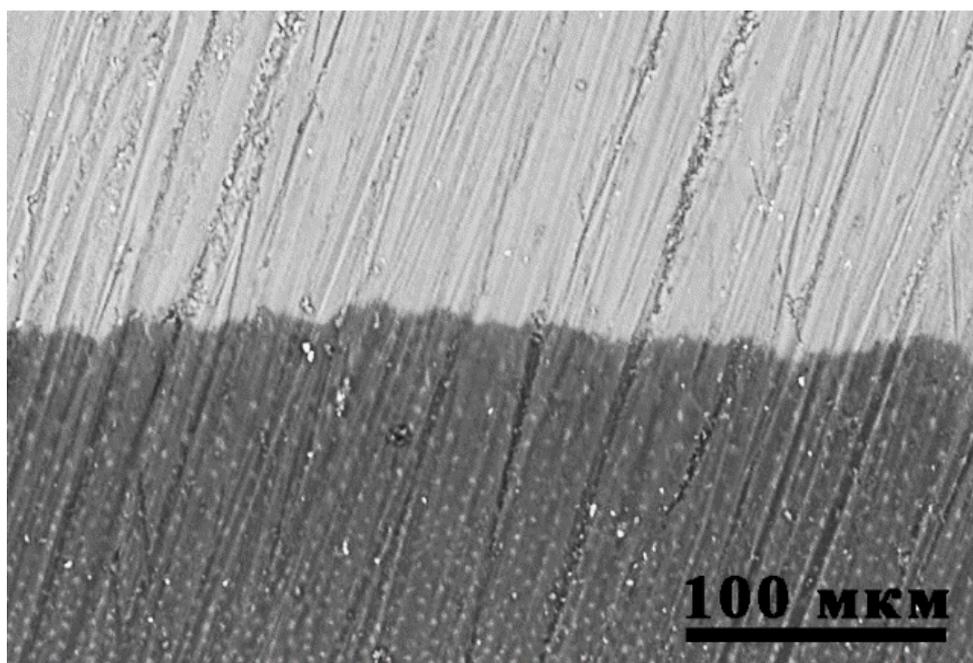


Рисунок 198 – ДЭС в исходном состоянии.

раза меньше чем у дентина и в  $\sim 9$  раз меньше эмали, а модуль сдвига меньше в  $\sim 2$  и  $\sim 3$  раза, соответственно. Дентин и эмаль при данных ориентировках способны к значительной необратимой деформации, тогда как в ДЭС пластичность отсутствует. Величина упругой деформации ДЭС сопоставима с дентином и в два раза ниже, чем у эмали.

Анализ поверхностей излома, как со стороны эмали, так и со стороны дентина показал, что поверхность излома макроскопически гладкая, а разрушение может происходить, как по дентину, так и по эмали (рисунки 200а и 201а). На образце со стороны эмали видны участки дентина, а на образце дентина наблюдаются участки эмали. Поэтому, можно заключить, что траектория роста трещины определяется не микроструктурой, а направлением приложенных напряжений. На образце эмали видны строго ориентированные трещины, расположенные под наклоном к боковой поверхности и перпендикулярно к плоскости сдвига (рисунок 200в). Известно, что трещины эмали растут преимущественно вдоль эмалевых стержней и поэтому можно предположить, что

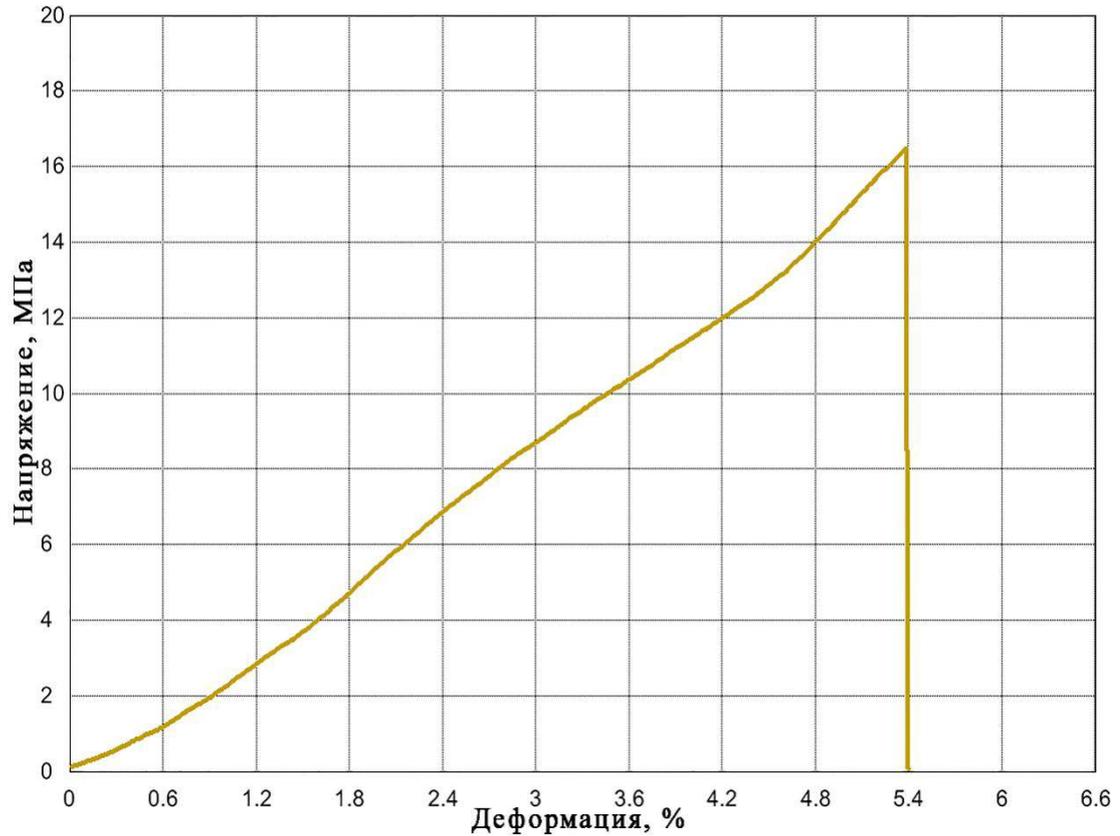


Рисунок 199 – Деформационная кривая ДЭС на сдвиг.

дентинные каналы и эмалевые призмы ориентированы перпендикулярно относительно плоскости сдвига и перед разрушением в плоскости сдвига

Таблица 45 – Механические свойства ДЭС на сдвиг в сравнении с дентином и эмалью с ориентировками элементов аналогичными ориентировкам вблизи ДЭС.

материал	G, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_c$ , МПа	$\epsilon_{упр}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$\delta$ , %
ДЭС	0,31±0,04	16,4±3,0	16,4±3,0	5,4±0,6	0,0±0,0	5,4±0,6
дентин	0,58±0,05	25,5±0,8	42,1±2,3	5,3±0,5	11,6±0,6	16,9±1,3
эмаль	0,90±0,29	53,6±3,5	146,7±5,7	9,5±2,5	42,6±1,5	51,1±3,5

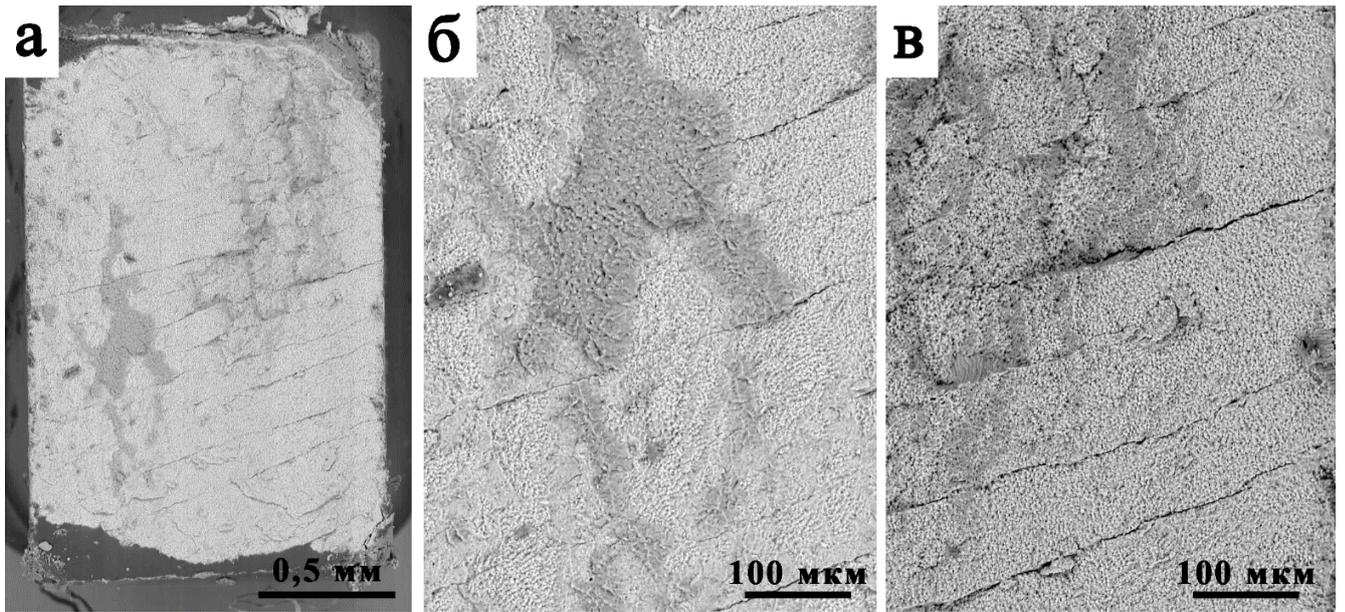


Рисунок 200 – Поверхность излома при сдвиге по ДЭС со стороны эмали: а – общий вид; б – участок эмали с дентином; в – трещины в эмали.

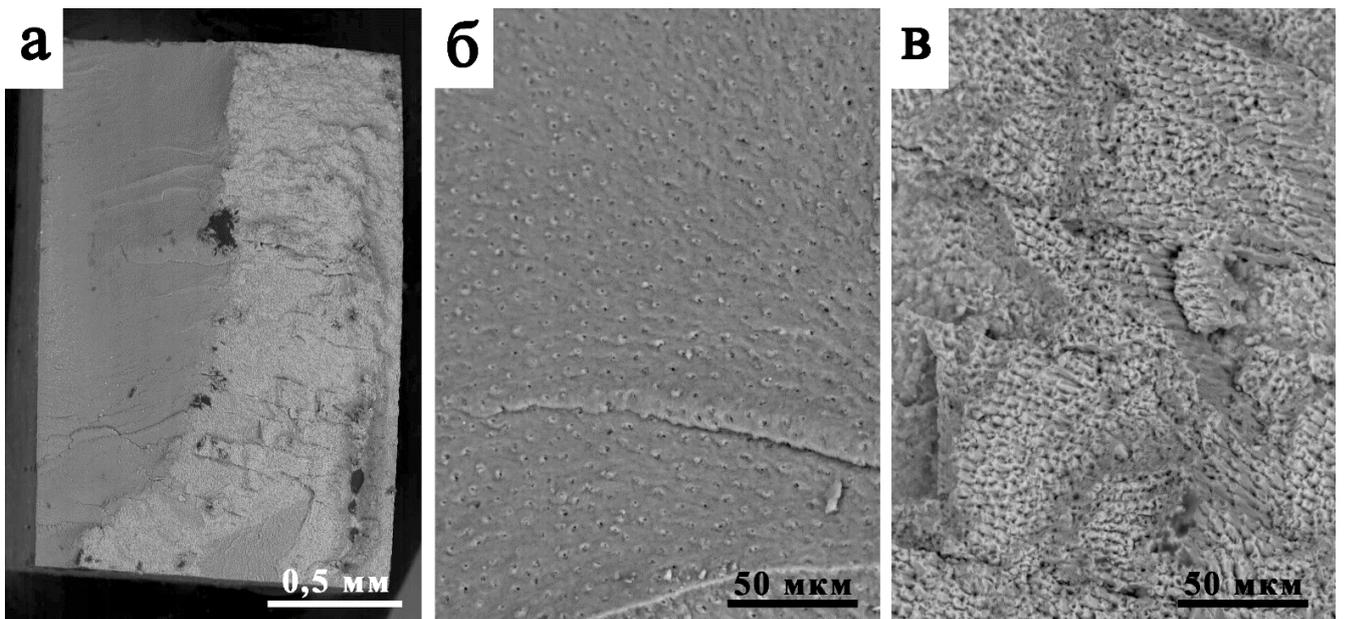


Рисунок 201 – Поверхность излома при сдвиге по ДЭС со стороны дентина: а – общий вид; б – участок дентина; в – участок эмали.

непосредственно перед разрушением образца, происходило зарождение трещин в эмали перпендикулярно направлению сдвига. На микроуровне, поверхность излома дентина более гладкая по сравнению с эмалью (рисунок 201б). В дентине видны небольшие бороздки ориентированные аналогично трещинам в эмали (рисунок 201а). Было показано, что при остановке трещины в области ДЭС происходит ее проникновение в дентин на небольшое расстояние [204]. Поэтому, можно предположить, что поперечные трещины возникающие в эмали перед разрушением проникают в дентин, образуя на поверхности излома ступеньки [227].

Предел прочности эмали и дентина на сдвиг выше по сравнению с ДЭС (Таблица 45). Действительно, стоматологическая практика показывает, что разрушение здорового зуба происходит по ДЭС. Поэтому можно заключить, что свойства дентина и эмали снижаются в области ДЭС, а независимость траектории роста трещины от микроструктуры, указывает на факт, что эти свойства становятся одинаковыми. При этом разрушение в плоскости поперек дентинных

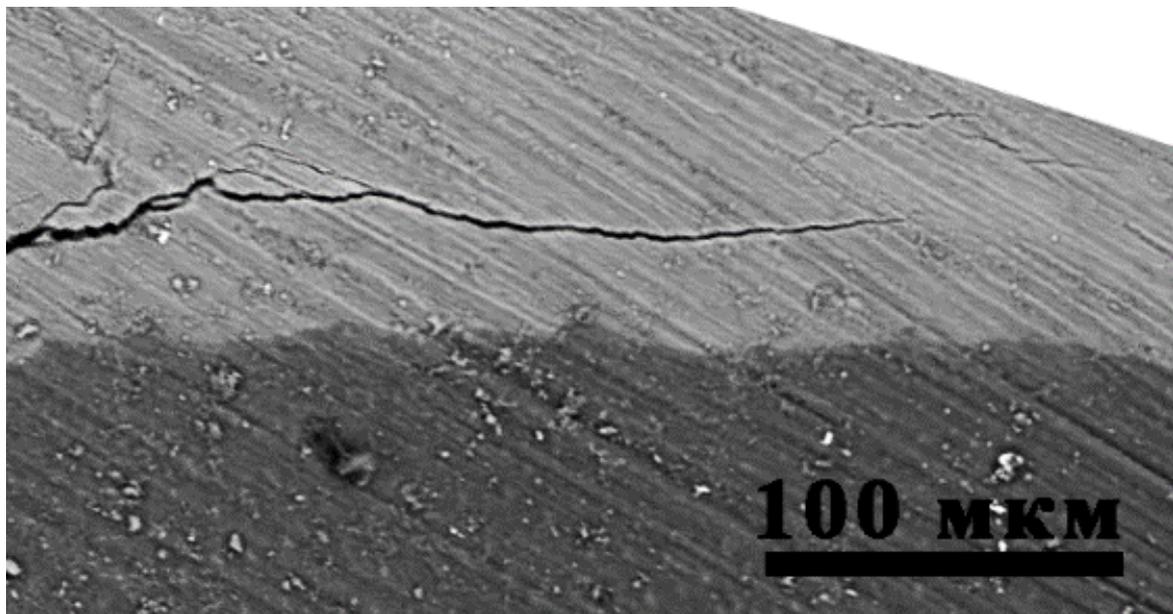


Рисунок 202 – Трещина растет вдоль ДЭС.

каналов является легкой траекторией для трещины в эмали, тогда как трещина в эмали растет только вдоль эмалевых стержней и никогда поперек [197-200]. Трещина в эмали может распространяться поперек эмалевым стержням в области близкой к ДЭС (рисунок 202). Что подтверждает предположение о снижении прочностных свойств эмали в области ДЭС. Известно, что жестко соединенные два материала будут обладать высокими прочностными свойствами, а соединение не будет разрушаться, если свойства этих материалов будут близки друг к другу. Действительно, было показано, что ДЭС играет большое значение в деформационном поведении образцов содержащих ДЭС при сжатии.

### **4.3 РОЛЬ ДЕНТИНОЭМАЛЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ В ДЕФОРМАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ЗУБА**

Соединение между дентином и эмалью играет важную роль в деформационном поведении зуба человека. Она компенсирует напряжения между эмалью и дентином, так как механические свойства этих твердых тканей кардинально отличаются друг от друга. Дентин это упруго-пластичный материал, тогда как, эмаль можно рассматривать, как хрупкое тело. Для компенсации напряжений дентин и эмаль изменяют свои свойства в непосредственной близости от границы между ними. Свойства снижаются и становятся равными друг другу. Кроме того, ДЭС предохраняет зуб от разрушения, предотвращая проникновение трещин из эмали в дентин. При этом стоит отметить, большой вклад органической фазы в ДЭС, так как при испытаниях в жидком азоте трещина могла свободно проникать через ДЭС.

#### 4.4 ВЫВОДЫ

1. ДЭС играет важную роль в деформационном поведении зуба, компенсируя напряжения между этими твердыми тканями, обладающими разными прочностными свойствами.
2. Механические свойства дентина и эмали снижаются вблизи ДЭС и становятся равными друг другу.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Масштабные уровни в материалах с развитой иерархической структурой определяют разные деформационные механизмы, которые активируются в зависимости от схемы нагружения и величины прикладываемой нагрузки.
2. Дентин способен к высокой упругой и значительной необратимой деформации. Эмаль выдерживает значительную упругую деформацию, но способна к необратимой деформации, только тогда, когда нагрузка прикладывается перпендикулярно эмалевым стержням, в противном случае ее можно охарактеризовать, как хрупкий материал.
3. Дентин и эмаль являются анизотропными материалами, но несмотря на это их можно рассматривать, как изотропные до 17% и 5% деформации сдвига, соответственно. Плоскость перпендикулярная дентинным каналам является легкой для разрушения, тогда как в эмали плоскость перпендикулярная стержням является трудной для разрушения.
4. Необратимая деформация в дентине обеспечивается за счет органической фазы и пористости межтрубчатого дентина. При этом при растяжении основной вклад вносит органическая фаза, а при сжатии пористость. Необратимая деформация в эмали реализуется при изгибе эмалевых стержней за счет сцепления между собой палочковидных кристаллов
5. Релаксация напряжения в этих твердых тканях происходит также за счет роста трещин. При этом дентин и эмаль способны эффективно подавлять их рост: дентин, благодаря способности к высокой деформации межтрубчатого дентина; в эмали основным механизмом остановки роста трещины является образование мостов на переплетениях эмалевых стержней. Дентинные каналы включаются в процесс разрушения, когда образцу прикладываются растягивающие нагрузки, в противном случае, когда сжимающие нагрузки максимальны, разрушение реализуется в межтрубчатом дентине.

6. Соединение дентина с эмалью играет важную роль в деформационном поведении зуба, компенсируя напряжения между этими твердыми тканями, обладающими разными прочностными свойствами. Стабильность соединения достигается за счет того, что механические свойства дентина и эмали снижаются вблизи границы и становятся равными друг другу.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение работы хотелось бы поблагодарить научного консультанта Панфилова П.Е. (УрФУ); Антонову О.В. (ИФМ УРО РАН), Мушину О.В. (Российский НИИ Трубной промышленности) и Главатских С.П. (ИГГ УРО РАН) за помощь в проведении микроскопических исследований; Григорьева С.С., Мандра Ю.В., Бузову Е.В., Власову М.И. и Ивашова А.С. (УГМУ) за консультации в области медицины и предоставление экспериментальных образцов для исследований; Ермакова А.В. и Бочегова А.А. (Урал Интех) за предоставления керамики; Старцеву А.С. (АО "НПЦ газотурбостроения "Салют" филиал "Завод Прибор") за изготовления приспособлений для выполнения механических испытаний; профессору Маршалу Г.В. (Marshall G.W. –University of California, San Francisco), Свайну М.В. (Swain M.V. – University of Sydney), Тейлоу Д. (Taylor D. – Trinity Colledge, Dublin), Фабритциусу Х.О (Fabritius H-O – MPI, Dusseldorf), Гуткину М.Ю. (Институт проблем машиноведения РАН), Пилюгину В.П. (ИФМ УРО РАН), Гладковскому С.В. (ИМАШ УРО РАН) и Горностыреву Ю.Н. (Институт квантового материаловедения) за обсуждение результатов работы.

**ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

$E$  – модуль Юнга, упругий модуль.

$G$  – модуль сдвига

$\delta$  – полная деформация

$\epsilon_t$  – деформация возникшая в процессе удержания постоянной нагрузки

$\epsilon_{\text{нелин}}$  – деформация на участке от предела пропорциональности до предела прочности

$\epsilon_{\text{пласт}}$  – пластическая деформация

$\epsilon_{\text{пц}}$  – деформация до предела пропорциональности

$\epsilon_{\text{упр}}$  – упругая деформация

$\sigma_{\text{в}}$  – предел прочности на сжатие

$\sigma_{\text{н}}$  – предел прочности на изгиб

$\sigma_{\text{с}}$  – предел прочности на сдвиг

$\sigma_{\text{пц}}$  – предел пропорциональности

АСМ - атомно-силовая микроскопия

ДЦС – дентиноцементное соединение

ДЭС – дентиноэмалевое соединение

ОМ – оптическая микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

$d/h$  – отношение диагонали плоскости сжатия к высоте образца

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ji, B. Mechanical properties of nanostructure of biological materials / B. Ji, H. Gao // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2004. – V. 52. – P. 1963 – 1990.
2. Fratzl, P. Nature's hierarchical materials / P. Fratzl, R. Weinkamer // *Progr. Mater. Sci.* – 2007. – V. 52. – P. 1263 – 1334.
3. Biological materials: structure and mechanical properties / M. A. Meyers, P. Y. Chen, A. Y. M. Lin, Y. Seki // *Progr. Mater. Sci.* – 2008. V. – 53. – P. 1 – 206.
4. Structural biological materials / P. Y. Chen, A. Y. M. Lin, G. A. Stokes et al. // *JOM* – 2008. – V. 60. – P. 23 – 32.
5. Bechtle, S. On the mechanical properties of hierarchically structured biological materials / S. Bechtle, S. F. Ang, G. A. Schneider // *Biomaterials* – 2010. – V. 31. – P. 6378 – 6385.
6. Forbes, P. The Gesco's foot: Bioinspiration-engineered from nature / P. Forbes, Fourth Estate Ltd, London, 2005. – P. 288.
7. Fratzl, P. Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials? / P. Fratzl // *J. R. Soc. Interface*. – 2007. – V. 4. – N 15. – P. 637 – 642.
8. Electrospun biomimetic nanocomposite nanofibers of hydroxyapatite /chitosan for bone tissue engineering / Y. Zhang, J. R. Venugopal, A. El-Turki, et al. // *Biomaterials*. – 2008. – V. 29. – P. 4314 – 4322.
9. Youngblood, J. P. Bioinspired materials for self-cleaning and self-healing / J. P. Youngblood, N. R. Sottos // *MRS Bulletin*. – 2008. – V. 33. – P. 732 – 738.
10. Wegst, U. G. K. Bioinspired structural materials / U. G. K. Wegst, H. Bai et al. // *Nature Materials*. – 2015. – V. 14. – N 1. – P. 23 – 36.
11. Bonderer, L. J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films / L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler // *Science*. – 2008. – V. 319. – P. 1069 – 1073.

12. Vincent, J. F. V. Biomimetic materials / J. F. V. Vincent // *J. Mater. Res.* – 2008. – V. 23. – N 12. – P. 3140 – 3147.
13. Dunlop, J. W. C. Biological composites / J. W. C. Dunlop, P. Fratzl // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2010. – V. 40. – P. 1 – 24.
14. Wegst, U. G. K. The mechanical efficiency of natural materials / U. G. K. Wegst, M. F. Ashby // *Philosophical magazine* – 2004. – V. 84. – N 21. – P. 2167 – 2181.
15. Ji, B. H. Mechanical principles of biological nanocomposites / B. H. Ji, H. J. Gao // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2010. – V. 40. – P. 25 – 53.
16. Li, L. Pervasive nanoscale deformation twinning as a catalyst for efficient energy dissipation in a bioceramic armour / L. Li, C. Ortiz // *Nature Materials.* – 2014. – V. 13. – P. 501 – 507.
17. Waters, N. E. Some mechanical and physical properties of teeth / N. E. Waters // *Symp. Soc. Exp. Biol.* – 1980. – V. 34. – P. 99 – 135.
18. Kinney, J. H. The mechanical properties of human dentin: a critical review and re-evaluation of the dental literature / J. H. Kinney, S. J. Marshall, G. W. Marshall // *Crit. Rev. Oral. Biol. Med.* – 2003. – V. 14. – N 1. – P. 13 – 29.
19. He, L. H. Understanding the mechanical behavior of human enamel from its structural and compositional characteristics / L. H. He, M. V. Swain // *JMBBM.* – 2008. – V. 1. – P. 18 – 29.
20. Cappelloni, I. Mechanical characterization of human dentin: a critical review / I. Cappelloni, R. Montanari // *Key Engineering Materials.* – 2013. – V. 541. – P. 75 – 96.
21. Гайворонский, И. В. Анатомия зубов человека: учебное пособие / И. В. Гайворонский, Т. Б. Петрова. – Санкт Петербург: ЭЛБИ-СПб, 2005. – 56 с.
22. Боровский, Е. Б. Биология полости рта / Е. Б. Боровский, В. К. Леонтьев. – Москва: Медицинская книга, 2001, – 301 с.
23. Marshall, G. W. Dentin: Microstructure and characterization / G.W. Marshall // *Quintessence international.* – 1993. – V. 24. – N 9. – P. 606 – 617.

24. Cui, F. Z. New observation of the hierarchical structure of human enamel, from nanoscale to microscale / F. Z. Cui, J. Ge // *J. Tissue. Eng. Regen. Med.*– 2007. – V.1. – P. 185 – 191.
25. Neumann, H. H. Compression of teeth under, the load of chewing / H. H. Neumann, N. A. DrSalvo // *J. Dent. Res.* – 1957. – V. 36. – P. 286 – 290.
26. Black, G. V. An Investigation into the Physical Characters of the Human Teeth in Relation to their Diseases and to Practical Dental Operations / G. V. Black // *Dent. Cosmos.*– 1895. – V. 37. – P. 353 – 421, 469 – 484, 553 – 571, 637 – 661, and 737 – 757.
27. A micromechanics model of the elastic properties of human dentine / J. H. Kinney, M. Balooch, G. W. Marshall, S. J. Marshall // *Archives of Oral Biology.*– 1999. – V. 44. – P. 813 – 822.
28. Hsiung, L. L. Depth dependence of the mechanical properties of human enamel by nanoindentation / L. L. Hsiung // *J Biomed. Mat. Res.* – 2006. – Part A. – P. 1 – 28.
29. Size-dependent elastic/inelastic behavior of enamel over millimeter and nanometer length scales / S. F. Ang, E. L. Bortel, M. V. Swain et al. // *Biomaterials.*– 2010. – V. 31. – N 7. – P. 1955 – 1963.
30. On the mechanics of fatigue and fracture in teeth / M. Yahyazadehfar, J. Ivanchik, H. Majd et al. // *Applied Mechanics Reviews.* – 2014. – V. 66. – P. 1 – 19.
31. Bajaj, D. Role of prism decussation on fatigue crack growth and fracture of human enamel / D. Bajaj, D. Arola // *Acta Biomaterialia.* – 2009. – V. 5. – P. 3045 – 3056.
32. Nalla, R. K. Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin: the role of toughening mechanisms / R. K. Nalla, J. H. Kinney, R. O. Rotchie // *Biomaterials.*– 2003. – V. 24. – P. 3955 – 3968.
33. Pashley, D. H. Dentin: a dynamic substrate: a review /D. H. Pashley // *Scanning microscopy* – 1989. – V.3. – P. 161 – 174.

34. Review of research on the mechanical properties of the human tooth /Y. R. Zhang, W. Du, X. D. Zhou, H. Y. Yu // International Journal of Oral Science. – 2014. – V. 6. – P. 61 – 69.
35. Dentin: structure, composition and mineralization: the role of dentin ECM in dentin formation and mineralization / M. Goldberg, A. B. Kulkarni, M. Young, A. Boscey // Front Biosci (Elite Ed). – 2012. – V. 3. – P. 711 – 735.
36. Zilberman, U. Sex- and age-related differences in primary and secondary dentin formation / U. Zilberman, P. Smith //Adv. Dent. Res. – 2001. – V.15. – P. 42 – 45.
37. On, B. B. Enamel and dentin as multi-scale bio-composite / B. B. On, D. Wagner //Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.– 2012. – V. 12. – P. 174 – 183.
38. Collagen orientation and crystallite size in human dentin: a small angle x-ray scattering study / J. H. Kinney, J. A. Pople, G. W. Marshall, S. J. Marshall // Calcif. Tissue. Int.– 2001. – V. 69. – P. 31 – 37.
39. TEM analysis of the early mineralization process of mantle dentin / P. Dechichi, C. C. M. Moura, A. W. A. Filho, J. C. G. Biffi // Modern Research and Educational Topics in Microscopy. – 2007. – P. 599 – 605.
40. In situ atomic force microscopy of partially demineralized human dentin collagen fibrils /S. Habelitz, M. Balooch, S.J. Marshall et al. // Journal of Structural Biology.– 2002. – V. 138. – P. 227 – 236.
41. Gawda, H. In vitro examination of human teeth using ultrasound and X-ray diffraction / H. Gawda, L. Sekowski, H. Trebacz // Acta of Bioengineering and Biomechanics.– 2004. – V.6. – N 1. – P. 41-49.
42. Zaslansky, P. Structure and mechanical properties of the soft zone separating bulk dentin and enamel in crowns of human teeth: Insight into tooth function /P. Zaslansky, A. A. Freisem, S. Weiner //Journal of Structural Biology.– 2006. – V. 153. – P. 188 – 199.
43. Weiner, S. The material bone: structure-mechanical function relations / S. Weiner, H. D. Wagner //Annu. Rev. Mater. Sci. – 1998. – V. 28. – P. 271 – 298.

44. Transmission electron microscopic characterization of hypersensitive human radicular dentin / M. Yoshiyama, Y. Noiri, K. Ozaki et al. // *J. Dent. Res.* – 1990. – V. 69. – P. 1293 – 1296.
45. Fusayama, T. Intratubular crystal deposition and remineralization of carious dentin / T. Fusayama // *J. Biol. Buccale.*– 1991. – V. 19. – N 3. – P. 255 – 262.
46. Hardness and Young's modulus of human peritubular and intertubular dentine / J. H. Kinney, M. Balooch, S.J. Marshall et al. // *Arhs. Oral. Biol.* – 1996. – V.1. – P. 9 – 13.
47. Marshall, G. W. The dentin substrate: structure and properties related to bonding / G. W. Marshall, S. J. Marshall, J. H. Kinney, M. Balooch // *Journal of Dentistry.*– 1997. – V. 25. – N 6. – P. 441 – 458.
48. The spatial arrangement of tubules in human dentin / J. H. Kinney, J. Olivera, D. L. Haupt et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.*– 2001. – V. 12. – P. 743 – 751.
49. Dentin micro-architecture using harmonic generation microscopy / R. Elbaum, E. Tal, A. I. Perets et al. // *Journal of dentistry.*– 2007. – V. 35. – P. 150 – 155.
50. In vitro fracture toughness of human dentin / V. Imbeni, R. K. Nalla, C. Bosi et al. // *JMBR.*– 2003. – V. 66A. – P. 1 – 9.
51. Dentin tubule numerical density variations below the CEJ / T. Komabayashi, G. Nonomura, L.G. Watanabe et al. // *Journal of Dentistry.*– 2008. – V. 36. – P. 953 – 958.
52. A scanning electron microscopic evaluation of human dentinal tubules according to age and location / P. J.Carrigan, D. R. Morse, M. L. Furst, I. H. Sinai // *J. Endod.* – 1984. – V. 10. – N 8. – P. 359 – 363.
53. Dentin tubule numerical density variations below the CEJ /T. Komabayashi, G. Nonomura, L. G. Watanabe et al. // *J. Dent.* – 2008. – V. 36. – N 11. – P. 953 – 958.
54. Structure and microstructure of coronary dentin in non-erupted human deciduous incisor teeth / L. R. R. Costa, L. Watanabe, M. C. Kronka, M. C. P. Silva // *Braz. Dent. J.* – 2002. – V. 13. – N 3. – P. 170 – 174.

55. Characterization of dentine structure in three dimensions using FIB – SEM / J. S. Earl, R K. Leary, J. S. Perrin et al. //Journal of Microscopy.– 2010. – V. 240. – N 1. – P. 1 – 5.
56. Demineralized dentin 3D porosity and pore size distribution using mercury porosimetry / E. Vennata, C. Bogicevicb, J. Fleureaua, M. Degrangec // Dental materials. - 2009. – V. 25. – P. 729–735.
57. Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of the resin-dentin interdiffusion zone / B. Van Meerbeek, A. Dhem, M. Goret-Nicaise et al. // J. Dent. Res. – 1993. – V. 72. – P. 495–501.
58. Elliot, J. C. Apatite structures / J. C. Elliot, R. M. Wilson, S. E. P. Dowker //JCPDS, Advances in X-ray Analysis.– 2002. – V. 45. – P. 172 – 181.
59. Gruner, B. W. The relationship between crystal structure and chemical composition of enamel and dentin / B. W. Gruner, D. Mcconnell, W. D. Armstrong //J. Biol. Chem. – 1937. – V. 121. – P. 771 – 781.
60. Crystal structure studies of human dental apatite a function of age / T. Leventouri, A. Antonakos, A. Kyriacou et al. //International Journal of Biomaterials.– 2009. – P. 1 – 6.
61. Buehler, M. J. Nature designs tough collagen: Explaining the nanostructure of collagen fibrils / M. J. Buehler // PNAS.– 2006. – V. 103. – N 33. – P. 12285 – 12290.
62. Viscoelastic behavior of discrete human collagen fibrils / R. B. Svensson, T. Hassenram, P. Hansen, S. P. Magnusson //JMBBM.– 2010. – V. 3. – P. 112 – 115.
63. Peyton, F. A. Physical properties of dentine / F. A. Peyton, D. B. Mahler, B. Hershanov // Journal of dental Research.– 1952. – V. 31. – P. 366 – 370.
64. Determination of some compressive properties of human enamel and dentin / J. W. Stanford, G. C. Paffenberger, J. W. Kampula, W. T. Sweeney // Journal of the American dental Association.– 1958. – V. 57. – P. 487 – 495.
65. Graig, R. G. Elastic and mechanical properties of human dentin / R. G. Graig, F. A. Peyton // J Dent. Res. – 1958. – V. 37. – N 4. – P. 710 – 718.

66. Compressive properties of hard tooth tissues and some restorative materials / J. W. Stanford, K. V. Weigel, G. C. Paffenberger, W. T. Sweeney // *Journal of the American dental Association.*– 1960. – V. 60. – P. 746 – 751.
67. Watt, D. C. Temperature-dependence of compressive properties of human dentin / D. C. Watts, O. M. El Mowafy, A. A. Grant // *J Dent. Res.* – 1987. – V. 66. – N 1. – P. 29 – 32.
68. Manville, G. Compressive viscoelastic properties of human dentin: I. Stress – relaxation behavior /G. Manville, J. R. Duncanson, E. Korostoff // *J.Dent. Res.* – 1975. – V. 54. – N 6. – P. 1207 – 1212.
69. Viscoelastic properties of demineralized dentin matrix / D. H. Pashley, K. A. Agee, J. C. Wataha et al. // *Dental Materials.*– 2003. – V. 19. – P. 700 – 706.
70. Time-dependent properties of human root dentin /J. Jantrant, J. E. A. Palarma, C. Lindner, H. H. Messer // *Dental Materials.*– 2002. – V. 18. – P. 486 – 493.
71. Effect of dentine tubules to the mechanical properties of dentin. part II: Experimental study / H. Bo, Z. Quanshui, Z. Qing, W. Jiade // *Acta Mechanica Sinica.*– 2000. – V. 16. – N 1. – P. 75 – 82.
72. Resonant ultrasound spectroscopy measurements of the elastic constants of human dentin / J. H. Kinney, J. R. Gladden, G. W. Marshall et al. // *Journal of Biomechanics.*– 2004. – V. 37. – P. 437 – 441.
73. Lechman, M. L. Tensile strength of human dentin / M. L. Lechman // *J. Dent. Res.*– 1967. – V. 46. – P. 197 – 201.
74. Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin /H. Sano, B. Ciucchi, W. G. Matthews, D. H. Pashley // *J. Dent. Res.*– 1994. – V. 73. – P. 1205 – 1211.
75. Lertchirakarn, V. Anisotropy of tensile strength of root dentin / V. Lertchirakarn, J. E. A. Palamara, H. H. Messer // *J. Dent. Res.*– 2001. – V. 80. – N 2. – P. 453 – 456.
76. Giannini, M. Ultimate tensile strength of tooth structures / M. Giannini, C. J. Soares, R. M. Carvalho // *Dental Materials.*– 2004. – V. 20. – P. 322 – 329.

77. Tensile strength and microhardness of treated human dentin / V. Fuentes, L. Ceballos, R. Osorio et al. // *Dental Materials.*– 2004. – V. 20. – P. 522 – 529.
78. Density of dentinal tubules affects the tensile strength of root dentin /F. Mannocci, P. Pilecki, E. Beretelli, T. F. Watson // *Dental Materials.*– 2004. – V. 20. – P. 293 – 296.
79. Tensile strength of mineralized/demineralized human normal and carious dentin / Y. Nishitani, M. Yoshiyama, F. R. Tay et al. // *J. Dent. Res.*– 2005. – V. 84. – N 11. – P. 1075 – 1078.
80. Effect of exposing dentine to sodium hypochlorite and calcium hydroxide on its flexural strength and elastic modulus /D. Grigoratos, J. Knowless, Y-L. Ng, K. Gulabivala.//*International Endodontic Journal.*– 2001. – V. 34. – P. 113 – 119.
81. Arola, D. Hydration and dynamic fatigue of dentin /D. Arola, W. Zheng // *J. Biomed. Mater Res.*– 2006. – V. 77A. – P. 148-159.
82. Arola, D. D. Tubule orientation and the fatigue strength of human dentin / D. D. Arola, R. K. Reprogel // *Biomaterials.*– 2006. – V. 27. – P. 2131 – 2140.
83. Flexural properties of endodontic posts and human root dentin / G. Plotino, N. M. Grande, R. Bedini et al. // *Dental Materials.*– 2007. – V. 23. – P. 1129 – 1135.
84. Four-point bending evaluation of dentin-composite interfaces with various stresses / M. Staninec, H. Nguyen, P. Kim et al. // *Med. Oral. Patol. Oral. Cir. Bucal.* – 2008. – V. 13. – N 1. – P. 81 – 84.
85. Watanabe, L. G. Dentin shear strength: Effects of tubule orientation and intratooth location / L. G. Watanabe, G. W. Marshall, S. J. Marshall // *Dent. Mater.*– 1996. – V. 12. – P. 109 – 115.
86. Dentin shear strength: Effects of distance from the pulp / K. Konishi, L. G. Watanabe, J. F. Hilton et al. // *Dent. Mater.*– 2002. – V. 18. – P. 516 – 520.
87. Microhardness of superficial and deep sound human dentin / V. Fuentes, M. Toledano, R. Osorio, R. M. Carvalho // *J. Biomed. Matter. Res.* – 2003. – V. 66A. – P. 859 – 853.
88. Craig, R. G. Relation of structure to the microhardness of human dentin /R. G. Craig, P. E. Grhring, F. A. Peyton // *J. Dent. Res.* – 1959. – V. 38. – P. 624 – 630.

89. Kishen, A. Experimental studies on the nature of property gradients in the human dentine / A. Kishen, U. Ramamurty, A. Asundi // *J. Biomed. Mater. Res.* –2000. – V. 51. – P. 650 – 659.
90. Hosoya, Y. The nano hardness and elastic modulus of sound deciduous canine dentin and young premolar dentin – preliminary study /Y. Hosoya, G. W. Marshall // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.*– 2005. – V. 16. – P. 1 – 8.
91. Low, I. M. Mapping the structure, composition and mechanical properties of human teeth /M. Low, N. Duraman, U. Machmood // *Materials Science and Engineering C.* – 2008. – V. 28. – P. 243 – 247.
92. Brydson, J. A. *Plastics materials 7th ed.*/ J. A. Brydson. – Butterworth Heinemann, 1999. – 920 p.
93. Золоторевский, В. С. *Механические свойства металлов* / В. С. Золоторевский. – Москва: Металлургия, 1983, – 352 с.
94. Launey, M. E. On the mechanistic origins of toughness in bone / M. E. Launey, M. J. Buehler, R. O. Ritchie // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2010. – V. 40. – P. 921 – 929.
95. *Structural biological materials* / P. Y. Chen, A. Y. M. Lin, G. A. Stokes et al. // *JOM.*– 2008. – V. 60. – P. 23 – 32.
96. *Tough, bio- inspired hybrid materials* / E. Munch, M. E. Launey, H. E. Alsem et al. // *Science.* - 2008. – V. 322. – P. 1516 – 1520.
97. Mayer, G. *Rigid biological composite materials: structural examples for biomimetic design* /G. Mayer, M. Sarikaya // *Exp. Mech.* - 2002. – V. 42. – P. 395 – 403.
98. Gao, H. *Application of fracture mechanics concepts to hierarchical biomechanics of bone and bone-like materials* / H. Gao // *Int. J. Fract.*– 2006. V. 138. – P. 101 – 137.
99. Yao, H. *Multi-scale cohesive laws in hierarchical materials* /H. Yao, H. Gao// *Int. J. Solid. Struct.*– 2007. – V. 44. – P. 8177 – 8193.

100. Physical properties of the dentino-enamel junction region / I. Urabe, M. Nakajima, H. Sano, J. Tagami // *Am. J. Dent.* – 2000. – V. 13. – P. 129 – 135.
101. Burstein, A. H. Aging of bone tissue: mechanical properties / A. H. Burstein, D. T. Reilly, M. Martens // *J. Bone. Joint. Surg. Am.* – 1976. – V. 58. – P. 82 – 86.
102. Transition behavior in fatigue of human dentin: Structure and anisotropy / D. Arola, J. Reid, M. E. Cox et al. // *Biomaterials.* – 2007. – V. 28. – P. 3867 – 3875.
103. Arola, D. D. The effects of tubule orientation on fatigue crack growth in dentin / D. D. Arola, J. A. Rouland // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2003. – V. 67A. – P. 78 – 86.
104. Jones, R. M. *Mechanics of composite materials* 2nd ed. / R. M. Jones. – Taylor & Francis Inc., 1999. – 519p.
105. Murakami, Y. *Metall fatigue: effects of small defects and nonmetallic inclusions.* 1st. Ed / Y. Murakami. – Elsevier Science Ltd, 2002. – 369p.
106. Kahler, B. Fracture-toughening mechanisms responsible for differences in work to fracture of hydrated and dehydrated dentine / B. Kahler, M. V. Swain, A. Moule // *Journal of Biomechanics.* – 2003. – V. 36. – P. 229 – 237.
107. Kim, J. K. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites.* 1st. Ed / J. K. Kim, Y. W. Mai. – Elsevier Science Ltd, 1998. – 401p.
108. Ultrastructural examination of dentin using focused ion-beam cross-sectioning and transmission electron microscopy / R. K. Nalla, A. E. Porter, C. Daraio et al. // *Micron.* – 2005. – V. 36. – P. 672 – 680.
109. Mechanistic aspects of in vitro fatigue-crack growth in dentin / J. J. Kruzic, R. K. Nalla, J. H. Kinney, R. O. Ritchie // *Biomaterials.* – 2005. – V. 26. – P. 1195 – 1204.
110. Kruzic, J. J. Fatigue of mineralized tissues: Cortical bone and dentin / J. J. Kruzic, R. O. Ritchie // *JMBBM.* – 2008. – V. 1. – P. 3 – 17.
111. Деформация и разрушение человеческого дентина / Д. В.Зайцев, С. С.Григорьев, О. В.Антонова, П. Е.Панфилов // *Деформация и разрушение материалов.* – 2011. – Т. 6. – С. 37 – 44.

112. Зайцев, Д. В. Прочностные свойства дентина и эмали/ Д. В. Зайцев, Е. В. Бузова, П. Е. Панфилов //Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки – 2010. – Т. 15. – N 3. – С. 1198 – 1202.
113. Zaytsev, D. Deformation behavior of human dentin under uniaxial compression/ D. Zaytsev, S. Grigoriev, P. Panfilov //International Journal of Biomaterials.– 2012. – V. 2012. Article ID 854539.
114. Hudson, A. Engineering rock mechanics an introduction to the principles. Volume 1 / A. Hudson, J. P. Harrison. – Elsevier Science Ltd. Oxford, 1997. – 444p.
115. Yokobori, T. An interdisciplinary approach to fracture and strength of solids / T. Yokobori. – Wolters-Noordhoff Scientific Publications, 1968. – 328 p.
116. Zaytsev, D. Deformation behavior of root dentin under Sjögren's syndrome/ D. Zaytsev, S. Grigoriev, P. Panfilov // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – P. 2435 – 2438.
117. On the deformation behavior of human dentin under compression and bending/ D. Zaytsev, A. S. Ivashov, J. V. Mandra, P. Panfilov // Materials Science and Engineering C.– 2014. – V. 41. – P. 83 – 90.
118. Wilsdorf, H. G. R. The role of glide and twinning in the final separation of ruptured gold crystals / H. G. R. Wilsdorf // Acta Metall. – 1982.–V. 30. – P. 1247 – 1258.
119. Ohr, S. M. An electron-microscopy study of crack tip deformation and its impact on the dislocation theory of fracture / S. M. Ohr // Mater. Sci. Eng. – 1985. – V. 72. – N 1. – P. 1 – 35.
120. Panfilov, P. An evolution of microcracks in thin foil of face-centred cubic metal / P. Panfilov, V. Novgorodov, G. Baturin // J. Mater. Sci. Lett. – 1992. – V. 11. – P. 229–232.
121. Betten, J. Creep mechanics 2nd edition / J. Betten. – Springer –Verlag Berlin Heidelberg, 2005. – 353p.
122. Sintering effects on the strength of hydroxyapatite / A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell et al. // Biomaterials. – 1995. – V. 16. – P. 409–415.

123. Part II: Fracture strength and elastic modulus as a function of porosity for hydroxyapatite and other brittle materials X. Fan, E. D. Case, F. Ren et al. //Journal of the mechanical behavior of biomedical materials.– 2012. – V.8. – P. 99 – 110.
124. Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process /S. Pramanika, A. K. Agarwalb, K. N. Raia, A. Gargc //Ceramics International. – 2007. – V. 33. - N 3. – P. 419 –426.
125. Jafarzadeh, T. Creep and Viscoelastic Behaviour of Human Dentin /T. Jafarzadeh, M. Erfan, D. C. Watts // Journal of Dentistry. – 2004. – V.1. - N 1. – P. 5 – 14.
126. Bound water in the collagen-like triple-helical structure / Y. A. Lazarev, B. A. Grishkovsky, T. B. Khromova et al. // Biopolymers.– 1992. – V. 32. – P. 189 – 195.
127. Chapman, G. E. A model forcollagen hydration / G. E. Chapman, S. S. Danyluk, K. A. McLauchlan // Proc. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci. – 1971. – V. 178. – P. 456 – 457.
128. Nakabayashi, N. Bonding of restorative materials to dentine: The present status in Japan / N. Nakabayashi // Int. Dent. J.– 1985. – V. 35. – P. 145–154.
129. Влияние жидкости на деформационное поведение человеческого дентина/ Д. В. Зайцев, Н. В. Селезнева, С. С. Григорьев, П. Е. Панфилов // Физикохимия поверхности и защита материалов.–2013. –Т. 49. – N5.С. 479–482. (перевод: The Influence of Liquid on the Deformation Behavior of Human Dentin/ D. Zaytsev, N. V. Selezneva, S. S. Grigoriev, P. Panfilov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013. – V. 49. - N5. – P. 517–520).
130. Role of alcohol in the fracture resistance of teeth / R. K. Nalla, J. H. Kinney, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie // J. Dent. Res. – 2006. – V. 85. – N 11. – P. 1022 – 1026.
131. The effects of acetone, ethanol, HEMA, and air on the stiffness of human decalcified dentin matrix / K. T. Maciel, R. M. Carvalho ,R. D. Ringle et al. //J. Dent. Res. – 1996. – V. 75. – N 11. – P. 1851 – 1858.

132. Ребиндер, П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – Москва: Наука, 1979. – 203с.
133. Zaytsev, D. Influences of the sample shape and compression temperature on the deformation behavior and mechanical properties of human dentin/ D. Zaytsev, P. Panfilov // *Materials Science and Engineering C*.– 2014. – V. 43. – P. 607–613.
134. Honeycombe, R. W. K. *The Plastic Deformation of Metals* / R. W. K. Honeycombe. – London: Edward Arnold, 1972. – 483 p.
135. Бокий, Г. Б. Рентгеноструктурный анализ: учебное пособие для университетов Т.1 2-е изд. / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. – Москва: Академия, 1964. — 489 с.
136. Knott, J. F. *Fundamentals of Fracture Mechanics* / J. F. Knott. – London: Butterworths, 1973. – 296 p.
137. Zaytsev, D. Correction of some mechanical characteristics of human dentin under compression considering the shape effect/ D. Zaytsev // *Materials Science and Engineering C*.– 2015. – V. 49. – P.101 – 105.
138. Landau, L. D. *Theory of Elasticity, Volume 7 of Course of Theoretical Physics, 2 Ed.* /L. D. Landau, E. M. Lifshitz. – Pergamon Press, 1970. – 186 p.
139. Bridgman, P. W. *Studies in Large Plastic Flow and Fracture: With Special Emphasis on the Effects of Hydrostatic Pressure* / P. W. Bridgman. – New York: McGraw-Hill, 1952 – 362 p.
140. Фридман, Я. Б. *Механические свойства металлов. Изд. 3-е перераб. и доп. В двух частях. Часть вторая. Механические испытания. Конструкционная прочность* / Я. Б. Фридман. – Москва: Машиностроение, 1974. – 368с.
141. Zaytsev, D. Deformation behavior of human dentin in liquid nitrogen: A diametral compression test/ D. Zaytsev, P. Panfilov // *Materials Science and Engineering C*.– 2014. – V. 42. – P. 48 – 51.
142. Heat Treatment Strengthens Human Dentin /M. Hayashi, E. V. Koychev, K. Okamura et al. // *J. Dent. Res.* – 2008. – V. 87. – N 8. – P. 762 – 766.

143. In vitro fracture toughness of human dentin / V. Imbeni, R. K. Nalla, C. Bosi et al. // *JMBR*. – 2003. – V. 66A. – P. 1 – 9.
144. Zaytsev, D. Anisotropy of the mechanical properties of human dentin under shear testing/ D. Zaytsev, A. S. Ivashov, P. Panfilov // *Materials Letters*.– 2015. – V. 138. – P. 219 – 221.
145. Zaytsev, D. On some features of the shape effect in human dentin under compression/ D. Zaytsev, P. Panfilov // *Materials Science and Engineering C*.– 2014. – V. 45. – P. 205 – 209.
146. Properties and Performance of High-Purity Thermal Barrier Coatings /L. Xie, M. R. Dorfman, A. Cipitria et al. // *Journal of Thermal Spray Technology*. - 2007. – V. 16. – P. 804–808.
147. Zhang, Z. On optimal hierarchy of load-bearing biological materials /Z. Zhang, Y.-W. Zhang, H. Gao // *Proc. R. Soc. B*. – 2011. – V. 278. – P. 519–525.
148. Jack, L. Ferracane Resin composite – State of the art / L. Jack // *Dental Materials*. – 2011. – V. 27. – P. 29 – 38.
149. Зайцев, Д. В. Сравнение деформационного поведения дентина человека с наполненным полимерным материалом на примере Filtek Ultimate A3B/ Д. В. Зайцев, А. С. Ивашов, Ю. В. Мандра // *Перспективные материалы*.– 2013.– Т. 6.С. 27 – 32.
150. Brydson, J. A. *Plastics materials -7thed.* / J. A. Brydson. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. – 920 p.
151. Зозуля, В. В. *Механика материалов* / В. В. Зозуля, А. В. Мартыненко, А. Н. Лукин. – Харьков: Изд-во Национального университета внутренних дел, 2001. – 404 с.
152. Biological organization of hydroxyapatite crystallites into a fibrous continuum toughens and controls anisotropy in human enamel / S. N. White, W. Luo, M. L. Paine et al. // *J. Dent. Res.* – 2001. – V. 80. – N 1. – P. 321 – 326.
153. Гемонов, В. В. *Развитие и строение органов ротовой полости и зубов: Учебное пособие для студентов стоматологических вузов (факультетов)* / В.

- В. ГЕМОНОВ, Э.Н. ЛАВРОВА, Л.И. ФАЛИН. - Москва: ГОУВУНМЗМЗРФ, 2002. –256 с.
154. Length and shape of enamel crystals /G. Daculsi, J. Menanteau, L. M. Kerbel, D. Mitre // *Calcif. Tissue Int.* – 1984. – V. 36. – P. 550 – 555.
  155. Damage modeling of small-scale experiments on dental enamel with hierarchical microstructure /I. Scheider, T. Xiao, E. Yilmaz et al. // *Acta Biomaterialia.* – 2015. – V. 15. – P. 244 – 253.
  156. Frazier, P. D. Adult human enamel: An electron microscopic study of crystallite size and morphology / P .D. Frazier// *Journal of Ultrastructure Research.* –1968. – V. 22. – N 1-2. – P. 1 – 11.
  157. Kerebel, B. Ultrastructural Studies of Enamel Crystallites /B. Kerebel, G. Daculsi, L. M. Kerebel // *J. Dent. Res.* – 1979. – V. 58. – P. 844 – 851.
  158. Johansen, E. Microstructure of enamel and dentin / E. Johansen // *J. Dent. Res.* – 1964. – V. 43. – P. 1007 – 1020.
  159. Dental enamel – a biological ceramic: regular substructures in enamel hydroxyapatite crystals revealed by atomic force microscopy /C. Robinson, S. Connell, J. Kirkham et al. // *J. Matter. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 2242 – 2248.
  160. Yilmaz, E. D. Influence of structural hierarchy on the fracture behaviour of tooth enamel / E. D. Yilmaz, G. A. Schneider, M. V. Swain // *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* – 2015. – V. 373. – N 28. P. 2038.
  161. Poole, D. F. G. The arrangement of crystallites in enamel prisms / D. F. G. Poole, A. W. Brooks // *Archives of Oral Biology.* - 1961. – V. 5. – N 1. – P. 14 –26.
  162. Enamel demineralization in primary and permanent teeth / L. J. Wang, R. Tang, T. Bonstein et al. // *J Dent. Res.* – 2006. – V. 8. – N 5(4). – P. 359 – 363.
  163. Macho, G. A. Enamel microstructure—a truly three-dimensional structure /G.A Macho, Y. Jiang, I. R Spears // *Journal of Human Evolution.* – 2003. – V. 45. - N 1. – P. 81 – 90.
  164. Risnes, S. Growth tracks in dental enamel /S. Risnes // *Journal of Human Evolution.* - 1998. – V. 35. – N 4-5. – P. 331 – 350.

165. Molecular sieve behaviour of dental enamel /D. F. G. Poole, K. V. Mortimer, I. Darling, W. D. Ollis // *Nature*. - 1961. – V. 189. – P. 998 – 1000.
166. Dibdin, G. H. Surface area and pore size analysis for human enamel and dentine by water vapour sorption / G. H. Dibdin, D. F. G. Poole// *Archives of Oral Biology*. – 1982. – V. 27. – N 3. – P. 235 – 241.
167. Moreno, E. C. The pore structure of human dental enamel / E. C. Moreno, R. T. Zahradnik// *Archives of Oral Biology*. – 1973. – V. 18. - N8. – P.1063 – 1068.
168. Yanagisawa, T. High-resolution electron microscopy of enamel-crystal demineralization and remineralization in carious lesions /T. Yanagisawa, Y. Miake // *Journal of Electron Microscopy*. - 2003. – V. 52. - N6. – P. 605 – 613.
169. Robinson, C. Variation in Composition of Dental Enamel Within ThinGround Tooth Sections / C. Robinson, J. A. Weatherell, A. S. Hallsworth // *Caries Res.* – 1971. – V. 5. – P. 44–57.
170. Assimilation of fluoride by enamel throughout the life of the tooth / J. A. Weatherell, D. Deutsch, C. Robinson, A. S. Hallsworth // *Caries Res.* – 1977. – V. 11. - N 1. – P. 85 – 115.
171. Rootare, H. M. Vapor phase adsorption of water on hydroxyapatite / H. M. Rootare, R. G. Craig // *J. Dent. Res.* – 1977. – V. 56. – N 12. – P. 1437 – 1448.
172. Protein characterization of fluorosed human enamel / J. T. Wright, S. C. Chen, K. I. Hall et al. // *J. Dent. Res.* – 1996. – V. 75. – N 12. – P. 1936 – 1941.
173. Detection of mature collagen in human dental enamel / Y. Acil, A. E. Mobasseri, P. H. Warnke et al. // *Calcif. Tissue. Int.* – 2005. – V. 76. – N 2. – P. 121 – 126.
174. Chun, K. J. Comparison of mechanical property and role between enamel and dentin in the human teeth /K. J. Chun, H. H. Choi, J. Y. Lee // *Journal of Dental Biomechanics*.– 2014. – V. 5. – P. 1 – 7.
175. Influence of remaining coronal tooth structure location on the fracture resistance of restored endodontically treated anterior teeth /C. C. H. Ng, H. B. Dumbriague, M. I. Al-Bayat et al. // *The Journal of Prosthetic Dentistry*. – 2006. – V. 95. – N 4. – P. 290 – 296.

176. Reis, R. F. Alternative methodology for flexural strength testing in natural teeth / R. F. Reis, P. C. Borges //Braz. Dent. J.– 2005. – V. 16. – N 1. – P. 45 – 49.
177. Remarkable resilience of teeth /H. Chai, J. J.-W. Lee, P. J. Constantino et al. //PNAS. – 2009. – V. 106. – N 18. – P. 7289–7293.
178. Damage mechanisms in uniaxial compression of single enamel rods / B. An, R. Wang, D. Arola, D. Zhang //JMBBM.– 2015. – V. 42. – P. 1 – 9.
179. Hannah, C. M. The tensile properties of human enamel and dentine /C. M. Hannah // I.A.D.R. – 1970. – N 113.
180. Staines, M. Spherical indentation of tooth enamel /M. Staines, W. H. Robinson, J. A. A. Hood //Journal of Material Science.– 1981. – V. 16. – P. 2551 – 2556.
181. Haines, D. J. Behavior of tooth enamel under load /D. J. Haines, D. C. Berry, D. F. G. Poole //J. Dent. Res. – 1963. – V. 42. – P. 885 – 888.
182. Fox, P. G. The toughness of tooth enamel, a natural fibrous composite / P. G. Fox // J. Mater. Sci. – 1963. – V. 15. – P. 3113 – 3121.
183. Determination of the elastic/plastic transition of human enamel by nanoindentation /S. F. Ang, T. Scholz, A. Klocke, G.A. Schneider // Dental Materials.– 2009. – V. 25. – P. 1403 – 1410.
184. Zhou, J. Depth-dependent mechanical properties of enamel by nanoindentation / J. Zhou, L. L. Hsiung // J. Biomed. Mater. Res. – 2007. – V. 81. – Part A. – P. 66 – 74.
185. Effect of microstructure upon elastic behavior of human tooth enamel /Z. H. Xie, M. V. Swain, G. Swander et al. // Journal of Biomechanics.– 2009. – V. 42. – P. 1075 – 1080.
186. Property variations in the prism and the organic sheath within enamel by nanoindentation /J. Ge, F. Z. Cui, X. M. Wang, H. L. Feng // Biomaterials.– 2005. – V. 26. – P. 3333 – 3339.
187. Mechanical properties of human dental enamel on the nanometer scale /S. Habelitz, S. J. Marshall, G. W. Marshall, M. Balooch //Archives of Oral Biology.– 2001. – V. 46. – P. 173 – 183.

188. He, L. H. Enamel – a «metallic-like» deformable biocomposite /L. H. He, M. V. Swain // *Journal of Dentistry*.– 2007. – V. 35. – P. 431 – 437.
189. Rivera, C. Indentation damage and crack repair in human enamel /C. Rivera, D. Arola, A. Ossa // *J. Mech. Behav. Biomed. Matter*. – 2013. – V. 21. – P. 178 – 184.
190. Cook, R. F. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics /R. F. Cook, G. M. Pharr// *J. Am. Cer. Soc.* – 1990. – V. 73. – N 4. – P. 787 – 817.
191. Indentation damage and mechanical properties of human enamel and dentin / H. H. K. Xu, D. T. Smith, S. Jahanmir et al. // *J. Dent. Res.* – 1998. – V. 77. – N 3. – P. 472 – 480.
192. Hassan, R. Fracture toughness of human enamel /R. Hassan, A. A. Caputo, R. F. Bunshah // *J. Dent. Res.* – 1981. – V. 60. – N 4. – P. 820 – 827.
193. Rasmussen, S. T. Fracture properties of human enamel and dentin in aqueous environment /S. T. Rasmussen, R. E. Patchin // *J. Dent. Res.* – 1984. – V. 63. – N 12. – P. 1362 – 1368.
194. Spears, I. R. A three-dimensional finite element model of prismatic enamel: a re-appraisal of the data on the Young's modulus of enamel / I. R. Spears // *J. Dent. Res.* – 1997. – V. 76. – N 10. – P. 1690 – 1697.
195. Influence of the indenter tip geometry and environment on the indentation modulus of enamel / G. M. Guidoni, L. H. He, T. Schoberl et al. // *Materials Research Society*. – 2009. – V. 24. – N 3. – P. 616 – 625.
196. He, L.H. Contact induced deformation of enamel /L. H. He, M. V. Swain // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – N 171916.
197. The fracture behavior of dental enamel /S. Bechtle, S. Habelitz, A. Klocke et al. // *Biomaterials* – 2010. – V. 31. – P. 375 – 384.
198. A comparison of fatigue crack growth in human enamel and hydroxyapatite /D. Bajaj, A. Nazari, N. Eidelman, D. D. Arola // *Biomaterials*.– 2008. – V. 29. – P. 4847 – 4854.

199. The ultrastructure of spindles and tufts in human dental enamel/ J. Palamara, P. P. Phakey, W.A. Rachinger, H. J. Orams // *Adv. Dent. Res.* – 1989. –V. 3. – N 2. – P. 249–257.
200. Деформация и разрушение зубной эмали человека/ Д. В. Зайцев, С. С. Григорьев, О. В. Мушина, П. Е. Панфилов // *Деформация и разрушение материалов.*–2011. –Т. 12. – С. 24-30.
201. Zaytsev, D. Mechanical properties of human enamel under compression: on the feature of calculations/ D. Zaytsev // *Materials Science and Engineering C.*– 2016.
202. Zaytsev, D. Deformation behavior of human enamel and dentin-enamel junction under compression/ D. Zaytsev, P. Panfilov // *Materials Science and Engineering C.*– 2014. – V. 34. – P. 15 – 21.
203. Zaytsev, D. Deformation behavior of human enamel under diametral compression/ D. Zaytsev, P. Panfilov // *Materials Letters.*– 2014. – V. 136. – P. 130 – 132.
204. The dentin – enamel junction and the fracture of human teeth /V. Imbeni, J. J. Kruzic, G. W. Marshall et al. // *Nature Materials.*– 2005. – V. 4 – P. 229 – 232.
205. Zaytsev, D. Anisotropy of the mechanical properties of human dental enamel/ D. Zaytsev, P. Panfilov//*Materials Letters.*– 2015. – V. 159. – P. 428 – 431.
206. Nano – mechanical properties profiles across dentin – enamel junction of human incisor teeth /H. Fong, M. Sarikaya, S. N. White, M. L. Snead // *Materials Science and Engineering C.*– 2000. – V.7. – P. 119 – 128.
207. Optical spectroscopy and imaging of the dentin – enamel junction in human third molars / R. R. Gallagher, S. G. Demos, M. Balooch et al. // *J. Biomed. Matter. Res.* – 2003. – V. 64A. – P. 372 – 377.
208. Mechanical properties of the dentoenamel junction: AFM studies of nanohardness, elastic modulus, and fracture / G. W. Marshall, M. Balooch, R. R. Gallagher et al. // *J. Biomed. Matter. Res.* – 2000. – V. 54. – P. 87 – 95.
209. The dentin-enamel junction – a natural, multilevel interface / S. J. Marshall, M. Balooch, S. Habelitz et al. // *Journal of the European Ceramic Society.*– 2003. – V. 23. – P. 2897 – 2904.

210. Chan, Y. L. Nano-scale structure and mechanical properties of the human dentine-enamel junction /Y. L. Chan, A. H. W. Ngan, N. M. King //JMBBM.– 2011. – V. 4. – P. 785 – 795.
211. Morphology of dental enamel and dentine-enamel junction in osteogenesis imperfecta / B. M. Lindau, W. Dietz, I. Hoyer et al. // International Journal of Paediatric Dentistry. – 1999. – V. 9. – N 1. – P. 13 – 21.
212. Chemical/molecular structure of the dentin-enamel junction is dependent on the intratooth location /C. Xu, X. Yao, M. P. Walker, Y. Wang // Calcif. Tissue. Int. – 2009. – V. 84. – P. 221 – 228.
213. Whittaker, D. K. The enamel-dentine junction of human and macaca irus teeth: a light and electron microscopic study /D. K. Whittaker //Journal of Anatomy. – 1978. – V. 125. – N 2. – P. 323 – 335.
214. Hayashi, Y. High resolution electron microscopy in the dentin-enamel junction /Y. Hayashi //J. Electron. Microsc. – 1992. – V. 41. – P. 387 – 391.
215. Lin, C. P. Scanning electron microscopy of type 1 collagen at the dentin – enamel junction of human teeth / C. P. Lin, W. H. Douglas, S. L. Erlandsen//J. Histochem. Cytochem. – 1993. – V. 41. – P. 381 – 388.
216. High-resolution electron-microscopic study of the relationship between human enamel and dentin crystals at the dentinoenamel junction / P. Bodier-Houll, P. Steuer, J. M. Meyer et al. // Cell Tissue Res. – 2000. – V. 301. – P. 389–395.
217. Arsenault, A. L. The dentino-enamel junction: a structural and microanalytical study of early mineralization / A. L. Arsenault, B. W. Robinson //Calcif. Tissue. Int. – 1989. – V. 45. – P. 111-121.
218. Wang, R. Strain – structure relations in human teeth using Moire fringers / R. Wang, S. Weiner //J. Biomech. – 1998. – V. 31. – P. 135 – 141.
219. Chun, K. J. Comparison of mechanical property and role between enamel and dentin in the human teeth /K. J. Chun, H. H. Choi, J. Y. Lee //Journal of Dental Biomechanics.– 2014. – V. 5. – P. 1 – 7.

220. Crack arrest within teeth at the dentinoenamel junction caused by elastic modulus mismatch /S. Bechtle, T. Fett, G. Rizzi et al. // *Biomaterials.*– 2010. – V. 21. – P. 4238 – 4247.
221. Dong, X. D. Fatigue crack propagation path across the dentinoenamel junction complex in human teeth /X. D. Dong, N. D. Ruse // *Journal of Biomedical Research Part A.* – 2002. – V. 66A. – P. 103 – 109.
222. Chai, H. Fracture of tooth enamel from incipient microstructural defects /H. Chai, J. J. W. Lee, B. R. Lawn // *JMBBM.*– 2010. – V. 3. – P. 116 – 120.
223. Fracture modes in human teeth /J. J. W. Lee, J. Y. Kwon, H. Chai et al. // *J. Dent. Res.* – 2009. – V. 88. – P. 224 – 228.
224. Graded microstructure and mechanical properties of human crown dentin /W. Tesh, N. Eidelman, P. Roschger et al. // *Calcif. Tissue. Int.* – 2001. – V. 69. – P. 147–157.
225. On the critical parameters that regulate the deformation behaviour of tooth enamel /Z. Xie, M. Swain, P. Munroe, M. Hoffman // *Biomaterials.*– 2008. – V. 29. – P. 2697 – 2703.
226. Lin, C. P. Structure – property relations and crack resistance at the bovine dentin – enamel junction / C. P. Lin, W. H. Douglas // *J. Dent. Res.* – 1994. – V. 73. – N 5. – P. 1072 – 1078.
227. Zaytsev, D. The strength properties of human dentinoenamel junction/ D. Zaytsev, P. Panfilov // *Materials Letters.*– 2016.

**ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Zaytsev, D. Anisotropy of the mechanical properties of human dental enamel / D. Zaytsev, P. Panfilov //Materials Letters.– 2015. – V. 159. – P. 428 – 431.
2. Зайцев, Д. В. Механизмы деформации и разрушения в твердых тканях зубов человека / Д. В. Зайцев // Перспективные материалы и технологии в 2 т под редакцией В. В. Клубовича., Витебск: УО «ВГТУ», 2015. – Т. 1. – Гл. 2. – С. 27-48.
3. Zaytsev, D. Correction of some mechanical characteristics of human dentin under compression considering the shape effect/ D. Zaytsev //Materials Science and Engineering C.– 2015. – V. 49. – P.101 – 105.
4. Zaytsev, D. Anisotropy of the mechanical properties of human dentin under shear testing/ D. Zaytsev, A. S. Ivashov, P. Panfilov //Materials Letters.– 2015. – V. 138. – P. 219 – 221.
5. Zaytsev, D. On some features of the shape effect in human dentin under compression/ D. Zaytsev, P. Panfilov// Materials Science and Engineering C.– 2014. – V. 45. – P. 205 – 209.
6. Zaytsev, D. Deformation behavior of human enamel under diametral compression/ D. Zaytsev, P. Panfilov// Materials Letters.– 2014. – V. 136. – P. 130 – 132.
7. Zaytsev, D. Influences of the sample shape and compression temperature on the deformation behavior and mechanical properties of human dentin/ D. Zaytsev, P. Panfilov// Materials Science and Engineering C.– 2014. – V. 43. – P. 607–613.
8. Zaytsev, D. Deformation behavior of human dentin in liquid nitrogen: A diametral compression test/ D. Zaytsev, P. Panfilov// Materials Science and Engineering C.– 2014. – V. 42. – P. 48 – 51.

9. Zaytsev, D. On the deformation behavior of human dentin under compression and bending/ D. Zaytsev, A. S. Ivashov, J. V. Mandra, P. Panfilov// *Materials Science and Engineering C.*– 2014. – V. 41. – P. 83 – 90.
10. Zaytsev, D. Deformation behavior of human enamel and dentin-enamel junction under compression/ D. Zaytsev, P. Panfilov// *Materials Science and Engineering C.* – 2014. – V. 34. – P. 15 – 21.
11. Влияние жидкости на деформационное поведение человеческого дентина/ Д. В. Зайцев, Н. В. Селезнева, С. С. Григорьев, П. Е. Панфилов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2013. – Т. 49. – N 5. С. 479–482. (перевод: Zaytsev, D. The Influence of Liquid on the Deformation Behavior of Human Dentin/ D. Zaytsev, N. V. Selezneva, S. S. Grigoriev, P. Panfilov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* – 2013. – V. 49. - N5. – P. 517–520).
12. Зайцев, Д. В. Сравнение деформационного поведения дентина человека с наполненным полимерным материалом на примере Filtek Ultimate A3B/ Д. В. Зайцев, А. С. Ивашов, Ю. В. Мандра // *Перспективные материалы.* –2013. – Т. 6. –С. 27–32.
13. Zaytsev, D. Deformation behavior of human dentin under uniaxial compression/ D. Zaytsev, S. Grigoriev, P. Panfilov // *International Journal of Biomaterials.*– 2012. – V. 2012. Article ID 854539.
14. Деформация и разрушение зубной эмали человека/ Д. В. Зайцев, С. С. Григорьев, О. В. Мушина, П. Е. Панфилов// *Деформация и разрушение материалов.*– 2011. – Т. 12. –С. 24 – 30.
15. Zaytsev, D. Deformation behavior of root dentin under Sjögren's syndrome/ D. Zaytsev, S. Grigoriev, P. Panfilov // *Materials Letters.*– 2011. – V. 65. – P. 2435 – 2438.
16. Деформация и разрушение человеческого дентина/ Д. В. Зайцев, С. С. Григорьев, О. В. Антонова, П. Е. Панфилов // *Деформация и разрушение*

материалов.–2011. – Т. 6. –С. 37 – 43.

17. Зайцев, Д. В. Прочностные свойства дентина и эмали/ Д. В. Зайцев, Е. В. Бузова, П. Е. Панфилов //Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки – 2010. – Т. 15. – N 3. – С. 1198 – 1202.