

14.01

## Исследование структурных особенностей дентина методами микротомографии и просвечивающей электронной микроскопии

© Т.С. Аргунова,<sup>1</sup> Ж.В. Гудкина,<sup>1,2</sup> М.Ю. Гуткин,<sup>2,3,4</sup> Д.В. Зайцев,<sup>5,6</sup> А.Е. Калмыков,<sup>1</sup> А.В. Мясоедов,<sup>1</sup> Е.Д. Назарова,<sup>1,2</sup> П.Е. Панфилов,<sup>5</sup> Л.М. Сорокин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
124021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия

<sup>6</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
620137 Екатеринбург, Россия  
e-mail: argunova2002@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 31 декабря 2019 г.

Принято к публикации 17 февраля 2020 г.

Дентин зубов человека представляет собой природный композитный материал, который имеет сложное многоуровневое иерархическое строение и образован микро- и наноструктурами, состоящими в сложной зависимости друг от друга согласно законам, которые в полном объеме еще не раскрыты. Чтобы понять влияние структуры дентина на его механические свойства, изучались образцы, приготовленные из моляров человека, после испытаний на одноосное сжатие. С помощью микротомографии в синхротронном излучении и просвечивающей электронной микроскопии исследованы элементы дентинной матрицы и проходящие через нее микроканалы. Изучены некоторые структурные особенности, основанные на взаимодействии элементов, а также свойства дентинных каналов, приводящие к остановке распространения трещин. Предложена теоретическая модель, позволяющая определить условия торможения трещины поперечного сдвига путем раскрытия сателлитных трещин под действием напряжений на поверхности дентинных каналов.

**Ключевые слова:** рентгеновская микротомография, просвечивающая электронная микроскопия, дентин, прочность.

DOI: 10.21883/JTF.2020.09.49675.442-19

### Введение

Дентин составляет внутреннюю область зуба, защищенную снаружи твердой эмалью. Обладая в одно и то же время и жесткостью, и упругостью, дентин демонстрирует уникальную трещиностойкость, что делает его объектом пристального изучения с целью изготовления искусственных аналогов — реставрационных материалов, композитных и адгезивных веществ — для использования в стоматологии и технике. Дентин состоит из нескольких разных структур, иерархически соподчиненных по функциям и по масштабу. Основной объем дентина занимает матрица, которую образуют переплетенные коллагеновые волокна, между которыми хаотично распределены нанокристаллы минерала — гидроксипатита кальция (Hydroxapatite, HAP, химическая формула  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) [1,2]. Через эту матрицу проходят приблизительно цилиндрические пустые дентинные каналы (ДК) микронного размера. В живом зубе по этим ДК циркулирует кровь и дентинная жидкость,

обеспечивающие зуб питательными веществами. Среднее расстояние между ДК составляет примерно  $10\ \mu\text{m}$ . Несмотря на то что структура дентина изучена достаточно хорошо, получение новых знаний о свойствах и взаимодействии ее составляющих остается весьма актуальным. В частности, объяснение макроскопических механических свойств дентина во взаимосвязи со свойствами составляющих его микро- и наноструктур до сих пор является нерешенной задачей. При этом механические свойства дентина исследуются уже более ста лет, и в последние годы внимание к ним только растет [3–9]. В частности, большой интерес вызывает изучение поведения дентина при разрушении и распространении в нем трещин [4,5,7,10–12].

В процессе объемных механических испытаний нагружению подвергается весь объем образца. Хотя размеры зубов человека и ограничивают размеры образцов до нескольких кубических миллиметров, каждый образец содержит миллионы структурных элементов разного масштабного уровня. Ни один метод не позволяет изб-

разить их всех вместе на одной картине, так что приходится выбирать такие методы визуализации, которые взаимно дополняют друг друга. При этом данные разных исследований могут сильно отличаться, поскольку результаты по каждому уровню зависят от типа и качества образцов, от условий их приготовления и хранения.

В качестве примера рассмотрим данные по плотности ДК, полученные одним и тем же методом — сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Сопоставление результатов разных исследований, приведенное в обзоре [13], не позволяет сделать однозначный вывод, поскольку количество ДК на единицу площади изменялось от  $8.2 \cdot 10^3$  до  $44.2 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-2}$ . Вместе с плотностью изменяется и расстояние между ДК. Несколько лучше обстоит дело с диаметром ДК, еще одним важнейшим параметром, влияющим на протекание механических процессов. В ряде работ, выполненных методом СЭМ, интервал значений диаметра составлял  $0.8\text{--}5 \mu\text{m}$  (см., например, [14,15]). В то же время принципиально отличным методом измерения пористости — ртутной порометрией — было установлено, что средний диаметр ДК не превышает  $1 \mu\text{m}$  [16]. Заметное изменение этих характеристик, а также их зависимость от метода исследования подчеркивают проблемы, которые возникают при получении количественной информации, необходимой для построения моделей структуры дентина. Принято считать, что как плотность, так и диаметр ДК могут заметно изменяться в зависимости от места внутри зуба [14,17–19]. Следует отметить, что перечисленные выше методы являются разрушающими, поскольку для выявления ДК они требуют обработки поверхности [13,14,19] или всего объема образца [16] в ортофосфорной кислоте.

Другой, не менее важной характеристикой ДК является их ориентация. Путем изучения гистологических срезов и картин травления установлено, что ориентация ДК отклоняется от прямой. В процессе роста зуба ДК расходятся веером от пульповой камеры к периферии. Однако при соотнесении объемных механических свойств дентина с направлением ДК последние всегда аппроксимируются прямыми параллельными линиями. Такое грубое приближение оказалось весьма плодотворным для расчета эффективных упругих свойств дентина [8,9] и создания полуэмпирических моделей механизмов его трещиностойкости [11,20–22]. В частности, известны многочисленные наблюдения участков неповрежденного материала между сателлитными трещинами в следе магистральной трещины, выполненные методами оптической микроскопии, СЭМ и рентгеновской компьютерной томографии (РКТ). Наличие этих участков объясняли тем, что из коллагеновых волокон, которые в основном ориентированы поперек ДК, формируются мостики, связывающие берега магистральной трещины („эффект бриджинга“). При этом может работать еще один механизм диссипации энергии в вершине растущей трещины — ее отклонение, вызванное взаимодействием

с особенностями микроструктуры дентина: дисперсной фазой и ДК [11,21].

За годы, прошедшие со времени появления моделей [11,20–22], материаловедам стали доступны улучшенные методы визуализации, которые позволяют глубже вникать в процессы, определяющие трещиностойкость дентина. Используемые в рентгеновской томографии источники синхротронного излучения (СИ) третьего поколения имеют неоспоримые преимущества перед лабораторными рентгеновскими источниками. Коллимированное монохроматическое излучение высокой яркости с большой проникающей способностью ускоряет процесс регистрации изображений, повышает их разрешение и уменьшает артефакты в процессе реконструкции томограмм [23]. Методом микро-РКТ в жестком излучении от современных источников СИ можно выявлять ДК с субмикронными размерами поперечного сечения без разрушения образца. Можно изучать формирование изображений от массивов ДК в образцах объемом в несколько кубических миллиметров [24,25]. Метод РКТ позволяет реконструировать трехмерные изображения, на которых видны и ДК, и микротрещины [24,26], проходящие по матрице дентина.

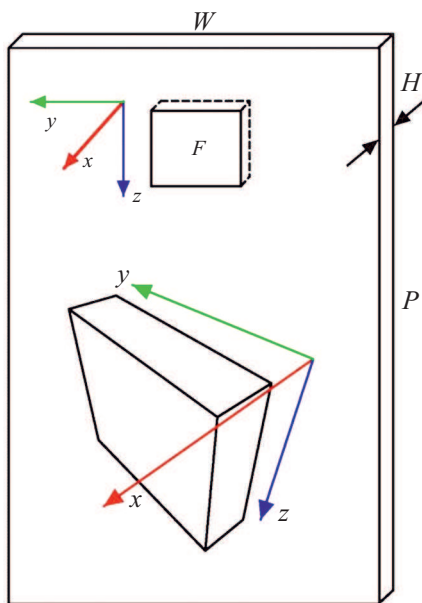
Для изучения структуры дентина на наноуровне необходимо применять локальные методы, самым мощным из которых является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). С помощью метода ПЭМ детально исследована структура неорганической составляющей матрицы дентина, которая состоит из нанокристаллов гидроксиапатита кальция размером от единиц до десятков нанометров [15,27]. Механические свойства дентина в значительной степени определяются формой и пространственной ориентацией этих нанокристаллов. Методом высокоразрешающей электронной микроскопии были детально исследованы свойства органической матрицы дентина. В частности, изучен эффект минерализации коллагеновых волокон (см., например, [28]) и рассмотрен механизм структурно-химических изменений, который вызывает этот процесс [29].

В настоящей работе изложены результаты изучения образцов дентина зубов человека, прошедших механические испытания на одноосное сжатие, с помощью неразрушающего метода микро-РКТ с использованием СИ и метода ПЭМ, которые позволили нам глубже понять взаимосвязи между механическими свойствами и структурными особенностями дентина на разных уровнях иерархии его структуры. Были изучены такие структурные характеристики дентина как пространственное распределение и ориентация ДК и нанокристаллов гидроксиапатита кальция, сделана оценка расстояния между ДК. Для объяснения экспериментальных наблюдений взаимодействия ДК и микротрещин предложена теоретическая модель развития в дентине микротрещин поперечного сдвига.

## 1. Образцы и методы исследования

Образцы для исследования были получены в рамках сотрудничества с Уральским государственным медицинским университетом (г. Екатеринбург) в соответствии с этическим протоколом университета. Среди зубов, удаленных у пациентов по медицинским показаниям, были выбраны моляры, не содержавшие видимых патологий. Образцы в форме пластин вырезали из корневых частей моляров так, чтобы поверхность реза была приблизительно параллельна сагиттальной плоскости зуба, когда угол между поверхностью и осями ДК близок к прямому. Тем не менее этот угол мог изменяться в некотором диапазоне. Пластины имели длину  $P$ , ширину  $W$  и толщину  $H$ , где  $P = 4\text{--}5\text{ mm}$ ,  $W = 2\text{--}3\text{ mm}$  и  $H = 0.3\text{--}0.5\text{ mm}$  (рис. 1). Нарушенный слой на поверхности пластин, возникший в результате воздействия на зуб алмазной пилы, был удален механической полировкой с использованием абразивной бумаги и пасты с размером зерна, не превышающим  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Отмывка полированных образцов от абразива осуществлялась в чистой проточной воде без использования кислот.

Испытания на одноосное сжатие выполнялись при комнатной температуре на разрывной машине Shimadzu AGX-50 kN с нагружением вдоль толщины пластины. Ранее было показано [4,30–32], что механические свойства дентина при сжатии существенно зависят от формы образцов, а именно от отношения  $D/H$ , где



**Рис. 1.** Схематическое изображение образца дентина в форме пластины длиной  $P$ , шириной  $W$  и толщиной  $H$ . Размеры поля зрения  $F$  равны  $832 \times 702\text{ }\mu\text{m}^2$ . На вставке показаны контуры виртуального объекта с размерами  $832 \times 832 \times 702\text{ }\mu\text{m}^3$  соответственно вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , который повторяет фрагмент реального образца в пределах полной области реконструкции. Пучок СИ антипараллелен оси  $x$ . Основная поверхность образца перпендикулярна пучку. Направление сжатия параллельно оси  $x$ .

$D = (P^2 + W^2)^{1/2}$ . В соответствии с установленными закономерностями [4,30–32], в исследованных образцах с отношением  $D/H \approx 10$  первые трещины появлялись при сжимающем напряжении  $\sigma$  в интервале от 250 до 350 МПа, однако образцы оставались целыми вплоть до  $\sigma \approx 840\text{ МПа}$ .

Для иллюстрации возможностей использованных методов исследования обратимся сначала к результатам РКТ. В этом методе пучок излучения, проходящий сквозь образец с неоднородной плотностью, испытывает как поглощение, так и рассеяние. Регистрация экспериментальных изображений („проекции“), фиксирующих интегральное ослабление вдоль пучка, осуществляется пошагово путем вращения образца вокруг вертикальной оси. Реконструкция плотности поглощения в поперечных сечениях по высоте образца проводится с использованием коммерческих программ по стандартным алгоритмам. Трехмерный (3D) виртуальный объект, который воспроизводит элементы структуры реального образца, получают из поперечных сечений („томограмм“) с использованием компьютерных графических программ.

Диаграмма на рис. 1 наглядно показывает соотношение между размерами образца и площадью так называемого „поля зрения“, которое определяется параметрами источника рентгеновского излучения и детектора. Современные источники СИ имеют малый размер (всего несколько десятков микрометров). Благодаря большому расстоянию между источником и образцом рентгеновские изображения обладают высоким разрешением. Способность детектора отдельно регистрировать приходящие фотоны определяет его разрешение. Не изменяя фактического разрешения, можно уменьшить размер эффективных пикселей детектора при помощи оптического микроскопа, встроенного в систему регистрации. Последний проецирует увеличенное люминесцентное изображение от кристалла-сцинтиллятора на ПЗС-матрицу детектора. Для матрицы с размером пикселя  $6.4\text{ }\mu\text{m}$ , объектив с увеличением  $20 \times$  уменьшает размер пикселя до  $0.32\text{ }\mu\text{m}$ , и поле зрения детектора с разрешением  $2560 \times 2160$  пикселей составляет  $832 \times 702\text{ }\mu\text{m}$ . Размер поля зрения  $F$  на рис. 1 приведен для наглядности в искаженном масштабе. На вставке изображен контур виртуального объекта, повторяющего фрагмент реального образца дентина. В наших экспериментах максимальные размеры виртуального объекта (или размеры области реконструкции) составляли  $832 \times 832 \times 702\text{ }\mu\text{m}^3$  соответственно вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , привязанных к образцу. На схеме образца можно видеть, что только один его размер — толщина — меньше поля зрения  $F$ .

Томографические эксперименты были выполнены на станции  $6\text{c}$  источника СИ третьего поколения Pohang Light Source в г. Поханге, Южная Корея. Полная энергия пучка электронов составляла  $3\text{ GeV}$ . Излучение с энергией  $E = 25\text{ keV}$  (длина волны  $\lambda = 0.496\text{ \AA}$ ), обеспечиваемое многополюсным вигглером, отражалось от двухкристалльного монохроматора (111) из высоко-совершенного кремния, проходило сквозь образец дентина и освещало

кристалл—сцинтиллятор YAG:Ce толщиной  $30\ \mu\text{m}$ , служивший для преобразования рентгеновского излучения в видимый свет. Световые изображения записывались на детектор, установленный в фокальной плоскости объектива. Расстояние от образца до сцинтиллятора было 5 см. Проекция регистрировалась при поворотах образца в интервале  $0\text{--}180^\circ$  с шагом  $0.2^\circ$ .

Изменение толщины образца на  $1\ \mu\text{m}$ , связанное с единичным ДК, приводит к очень небольшому, практически незаметному изменению поглощения, но оно может быть связано с фазовым сдвигом порядка  $\lambda$ , который легко измерить. С одной стороны, контраст единичного ДК — чисто фазовый. С другой стороны, когда в толстом образце на пути пучка встречается множество ДК, изменение поглощения становится весьма заметным, а фазы осциллируют с малым периодом и усредняются. В условиях ближнего поля, т.е. на малом расстоянии от образца, принято использовать коммерческие программы реконструкции, которые учитывают только поглощение. Поскольку коммерческих программ для фазовых объектов в частично-когерентном излучении просто нет, это единственный способ, имеющий широкое практическое применение. Реконструкция сечений и построение виртуальных объектов, воспроизводящих внутреннюю структуру образцов, были сделаны с применением программ Octopus 8.7 (XrayLAB, Ghent University, Belgium) и Amira 5.4 (Visage Imaging GmbH, Germany).

Несмотря на довольно высокое разрешение, метод микро-РКТ не способен визуализировать структуру дентина на наноуровне. Эту задачу успешно выполняет метод ПЭМ. Основной сложностью применения метода ПЭМ является изготовление тонких образцов. Образец толщиной  $\sim 100\ \text{nm}$  должен быть приготовлен с наименьшими повреждениями структуры дентина. В биологических исследованиях широко используется метод ультрамикротомии, который, однако, может вызывать существенные нарушения структуры [15]. При этом подготовка каждого образца требует значительных затрат времени.

В последнее время стал активно использоваться метод фокусируемого ионного пучка (focused ion beam, FIB) [15,33,34]. Было показано, что данный метод гораздо менее травматичен для дентина, поскольку аморфизация образца и заполнение его галлием в ходе травления незначительны. Большим преимуществом метода FIB является прецизионная точность, с которой можно выбрать область исходного образца для утонения. К недостаткам следует отнести сравнительно небольшую площадь образца. Соответственно, используя метод FIB, нельзя получить статистические данные, например, о пространственном распределении тех или иных элементов структуры.

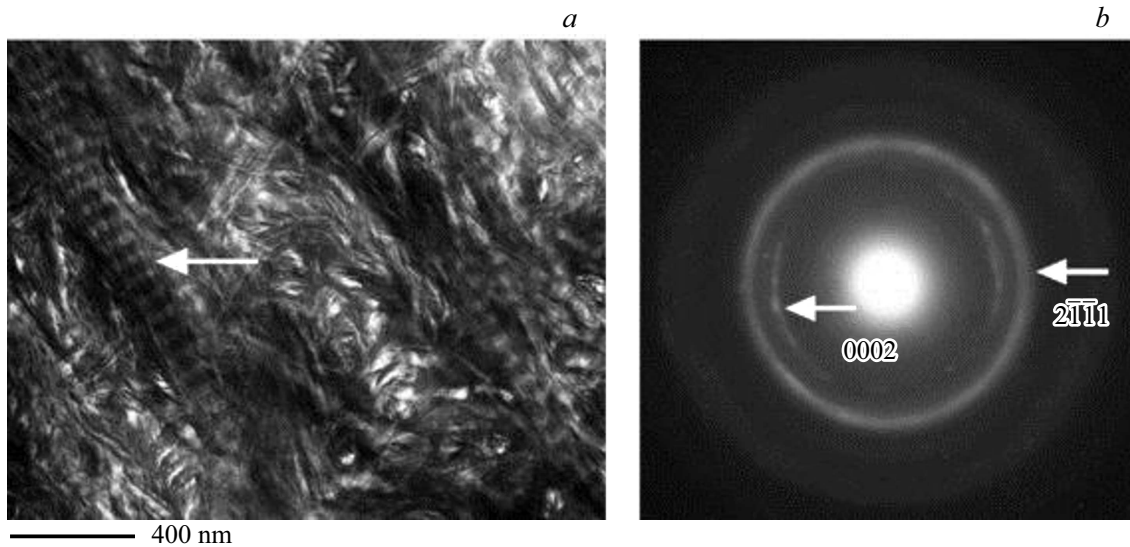
В настоящей работе образцы утонялись параллельно поверхности механической шлифовкой с последующим травлением ионами аргона с энергией до  $2\ \text{keV}$ . Используемый способ пробоподготовки позволил получить

тонкие срезы дентина в виде клиновидных краев протравленных отверстий в материале. Благодаря большому числу срезов была исследована довольно большая площадь образцов. Исследования проводились с помощью электронного микроскопа Philips EM420 с ускоряющим напряжением  $100\ \text{kV}$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

В моделях, разработанных для объяснения ударной вязкости дентина и ее анизотропии [11,20–22], коллагеновые волокна рассматриваются как некий материал, который способен охватить вершину трещины и уменьшить интенсивность напряжения подобно тому, как это происходит, например, в полимерах. Однако, в отличие от последних, в зубной и костной ткани структурные уровни обладают уникальной способностью взаимодействовать на основе химических принципов. Механизмы данного явления до конца не установлены. Тем не менее очевидно, что коллагеновые волокна нельзя рассматривать отдельно и независимо от, например, нанокристаллов гидроксиапатита кальция. В свою очередь, размеры, форма и пространственная ориентация этих нанокристаллов связаны с волокнами, потому что они заполняют пространство между волокнами, а также пустоты в самих волокнах. Эти пустоты обусловлены специфическим строением волокон. Молекулы, составляющие волокна, соединяются друг с другом таким образом, что в волокне образуются полости, расположенные с периодом  $\sim 67\ \text{nm}$  [28,35]. Эксперименты *in vitro* показали, что нанокристаллы, расположенные в периодических пустотах коллагеновых волокон, ориентируются осью с преимущественно вдоль волокон [29].

На ПЭМ изображениях дентина наблюдается характерный контраст в виде чередующихся темных и светлых полос, обусловленный пространственным распределением неорганической фазы (рис. 2, *a*). Темные полосы соответствуют периодически расположенным пустотам в коллагеновых волокнах, которые заполнялись в ходе минерализации гидроксиапатитом кальция. Картина электронной микродифракции, зарегистрированная от этой области (рис. 2, *b*), имеет ряд особенностей. Первое кольцо, соответствующее отражению 0002, разорвано. Следующее кольцо, соответствующее отражению  $2\bar{1}\bar{1}1$ , сплошное. О подобном разрыве сообщалось в работе [36], авторы которой объяснили эту особенность преимущественной ориентацией нанокристаллов. Однако в случае преимущественной ориентации, т.е. текстуры, были бы разорваны все кольца на картине, поскольку, если нанокристаллы имеют преимущественное направление, то все плоскости должны обладать преимущественной ориентацией. Такой разрыв связан с тем, что нанокристаллы имеют общее направление [0001], но они повернуты вокруг этого направления на произвольные углы. В результате, положения рефлексов 0002 на картине обусловлены преимущественным направлением



**Рис. 2.** *a* — ПЭМ изображение дентина. Стрелка указывает на характерный контраст в виде чередующихся темных и светлых полос, обусловленный периодическими пустотами в коллагеновом волокне, заполненными нанокристаллами гидроксиапатита кальция, *b* — картина электронной микродифракции от участка, представленного на фрагменте (*a*).

оси *c* нанокристаллов; при этом наблюдается небольшой разброс. Остальные кольца могут быть сформированы произвольно ориентированными плоскостями при их вращении вокруг оси *c*.

Наличие разорванного и сплошного колец на картине микродифракции позволяет разделить нанокристаллы гидроксиапатита кальция на две группы. Первая группа состоит из нанокристаллов, базисная плоскость (0001) которых параллельна электронному пучку. Только эти нанокристаллы имеют преимущественную ориентацию, что и обуславливает разрыв первого кольца. Именно эту ориентацию наблюдали в экспериментах *in vitro* [29]. Нанокристаллы, по всей видимости, сформировались в периодически расположенных пустотах волокон. При этом органическая составляющая служила ориентирующей матрицей. Ко второй группе следует отнести все остальные нанокристаллы, которые вызвали появление сплошного кольца на картине микродифракции. Эти нанокристаллы заполняют пространство между коллагеновыми волокнами.

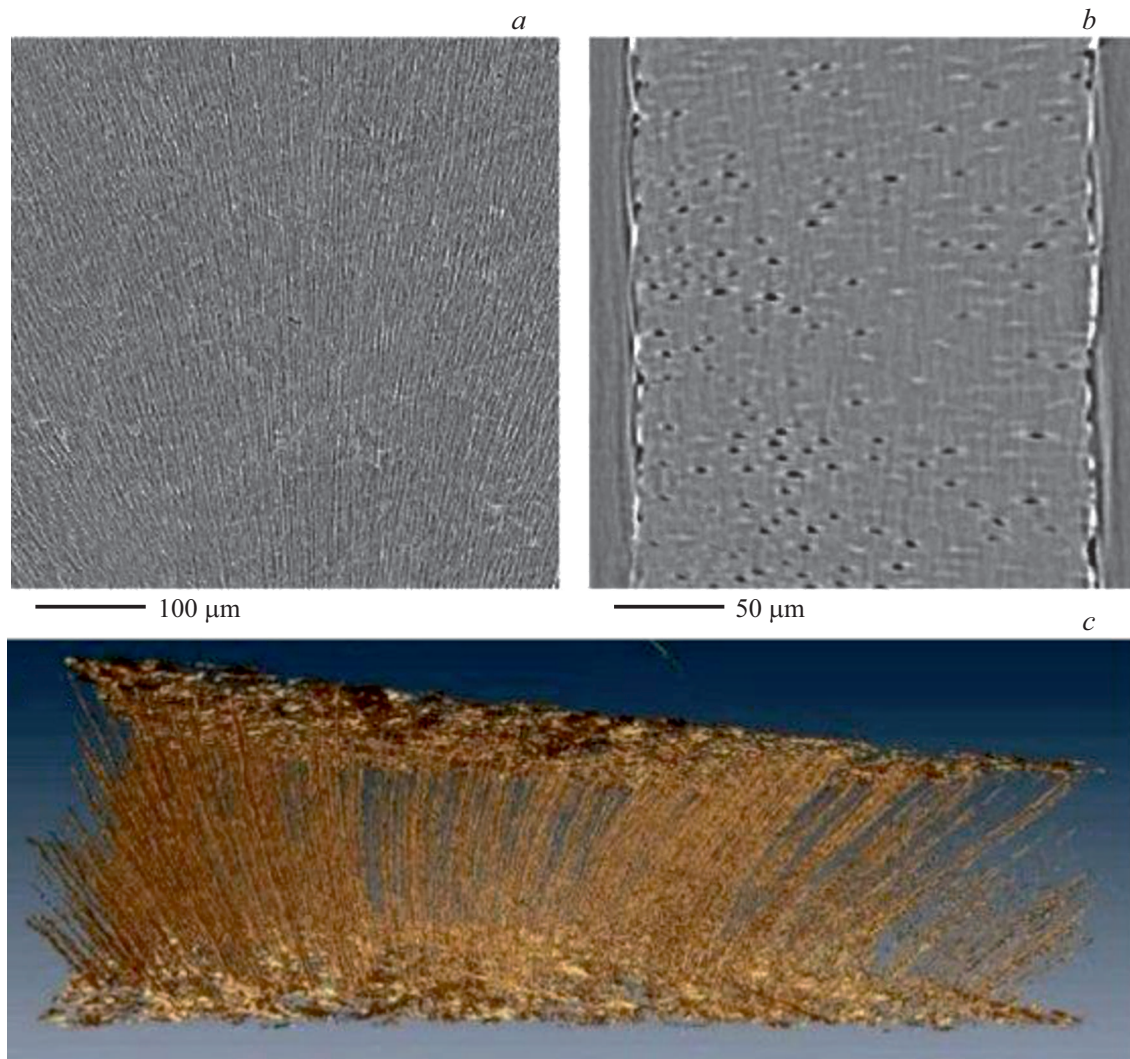
Обратимся теперь к рассмотрению ДК, которым далее уделяется основное внимание. Как описано выше, ориентация ДК относительно сетки коллагеновых волокон оказывает влияние на механические свойства дентина. При объяснении различий в параметрах его разрушения (например, в коэффициенте интенсивности напряжений в вершине трещины [21]) в зависимости от углов, которые ДК образуют с номинальным распространением трещины, ДК аппроксимируют прямыми линиями. Поскольку метод РКТ на обычной рентгеновской трубке не позволяет наблюдать ДК и микротрещины на одной картине [22], установить направления ДК при разработке моделей, описанных ранее в работах [11,20–22], было трудно. С использованием СИ у РКТ появились новые

функциональные возможности, и появились новые работы, посвященные исследованию ориентации ДК [24]. В то же время было показано, что ДК очень мало похожи на те прямые параллельные цилиндры, какими их обычно представляют.

На рис. 3, *a* приведено изображение одной из проекций, записанных на детектор при поворотах образца вокруг вертикальной оси. Распределение неперiodических линейных контрастов нельзя объяснить простым поглощением излучения, прошедшего сквозь массив параллельных цилиндров, расстояние между которыми больше их диаметра. Тем не менее наиболее поразительной особенностью изображения является то, что „полосчатый“ контраст указывает направления ДК. Распределение полос имеет вид веера, „головка“ которого расположена внизу изображения. На томограммах, реконструированных из проекций, пятна сгущаются на левой стороне (рис. 3, *b*), которая соответствует головке веера. Эти пятна можно связать с ДК, пересекающими сечения по высоте образца, и сделать вывод, что программа реконструкции томограмм, которую мы использовали, учитывает взаимное расположение ДК достаточно корректно. На томограмме (рис. 3, *b*) хорошо заметно, что светлый центр каждого пятна окружен ореолом с более низким контрастом. Усиление и ослабление интенсивности свидетельствуют об интерференционной природе контраста, которая может проявляться в полном погасании изображений ДК. Авторы работ [17,24] объясняют томограммы, полученные в когерентном СИ, сходным образом.

Мы сделали следующий шаг и превратили томограммы в трехмерную модель. На рис. 3, *c* показано 3D-изображение образца дентина. Линии в объеме виртуального объекта соответствуют направлениям ДК. Они





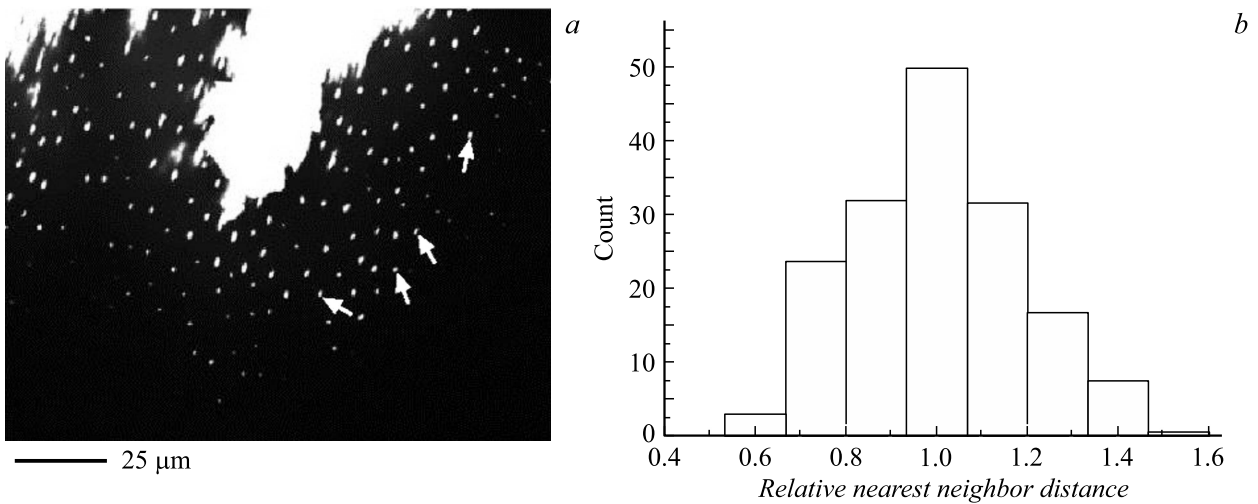
**Рис. 3.** Фрагмент экспериментального изображения („проекции“) (*a*) и соответствующая томограмма, реконструированная из проекций (*b*). Сгущение пятен на левой стороне томограммы соответствует нижнему краю проекции. Ориентация микроканалов в объеме образца дентина (*c*).

не отражают ни размер, ни форму самих ДК. Для массива ДК обратная задача не решается в рамках существующих подходов. Однако их ориентацию можно визуализировать, потому что в ближнем поле существует соответствие между реальным образцом и его изображением.

Перечисленные выше проблемы рентгеновского изображения ДК затрудняют определение расстояний между ними на томограммах. Для решения этой задачи можно использовать метод ПЭМ, сделав одно необходимое предварительное замечание. Пространственное расположение ДК в дентине зубов человека не является хаотическим. В то же время ДК не образуют симметричных массивов. Есть основания считать, что ДК смещены относительно узлов периодической решетки (симметрия которой неизвестна) таким образом, что их распределение зависит от местонахождения внутри

зуба [37]. Поэтому методика оценки среднего расстояния в пределах небольшой области, ограниченной длиной и шириной порядка  $100\text{--}200\ \mu\text{m}$ , представляет определенный интерес. В настоящей работе в качестве количественной характеристики распределения ДК был выбран параметр, используемый в физике твердого тела, — расстояние до ближайшего соседа (РБС).

На рис. 4, *a* представлена электронная микрофотография, демонстрирующая распределение ДК. Видно, что использованный метод подготовки образца позволяет исследовать гораздо большие области, чем в случае применения метода FIB. На рис. 4, *b* приведена гистограмма распределения РБС. Плотность ДК и соответственно РБС изменяются в зависимости от места; в частности, РБС непрерывно увеличивается от пульповой камеры к эмали зуба. В нашем случае образец был вырезан из корневой части зуба, и можно с уверенностью считать, что



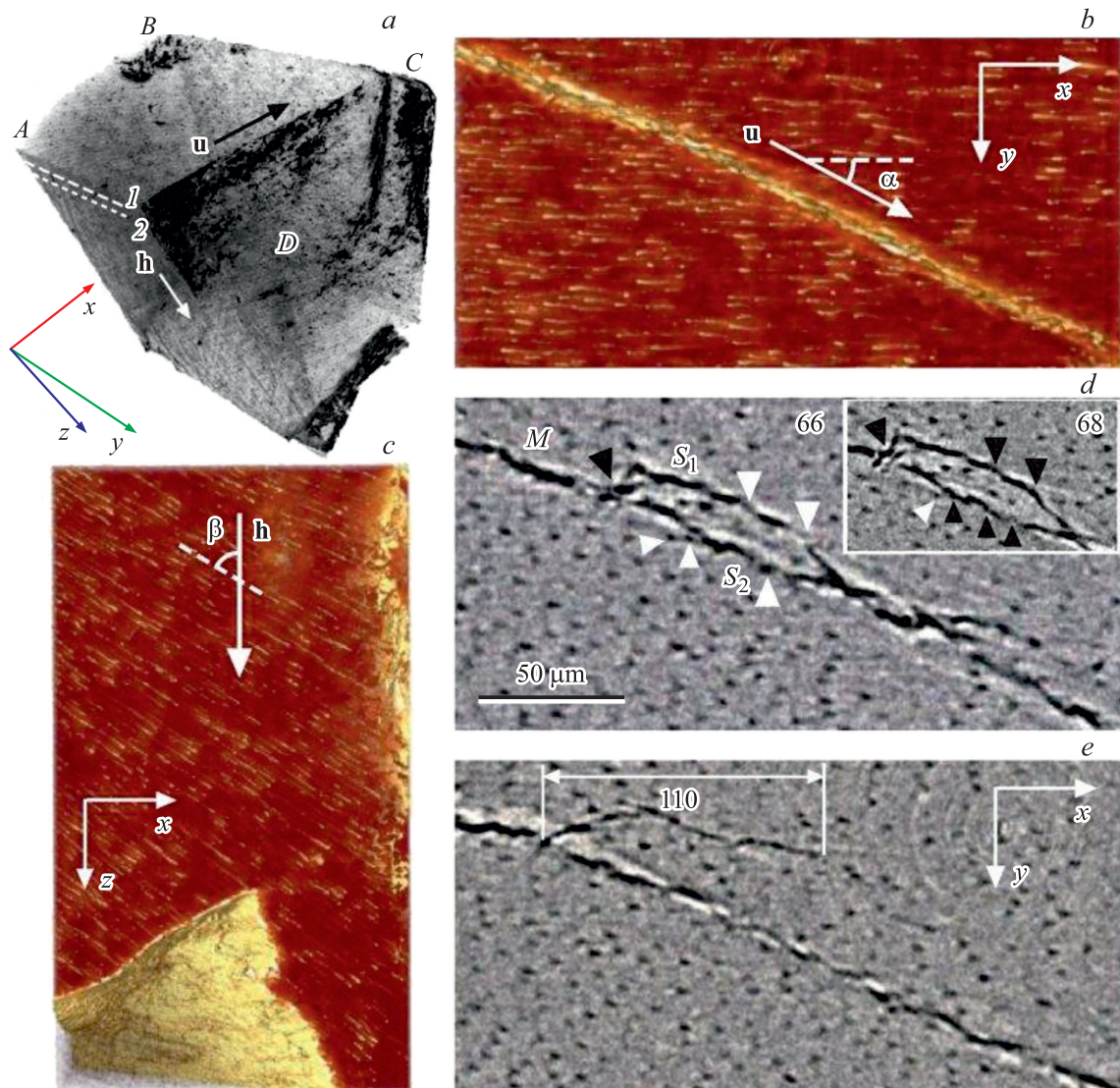
**Рис. 4.** ПЭМ изображение дентинных микроканалов (а). Некоторые каналы отмечены стрелками. Гистограмма РБС по результатам обработки  $N = 167$  изображений микроканалов (b).

вид гистограммы не зависит от расположения исследуемого объема по высоте. При построении гистограммы по оси абсцисс отложено отношение измеренного РБС к его среднему значению. В процессе обработки данных ДК, расположенные на периферии ПЭМ изображения, не учитывались, поскольку ближайший по отношению к ним сосед мог оказаться вне изображения. Среднее значение расстояния до ближайшего соседа составило  $5.5 \mu\text{m}$ , а среднеквадратичное отклонение —  $1.0 \mu\text{m}$ , т. е.  $\sim 20\%$  от среднего.

Перейдем к рассмотрению связи между ДК и микротрещинами. На рис. 5 показан виртуальный объект и его сечения, воссозданные по данным микро-РКТ от образца дентина после двухэтапного сжатия вдоль оси  $x$  до напряжений 280 и 370 МПа. Объект содержит области, которые выглядят как места сгущения и разрежения темных контрастов (рис. 5, а). В технологии визуализации точек с одинаковой плотностью („изоповерхность“) переменный контраст соответствует изменению поглощения в связи с зарождением микротрещин. Полный размер объекта, указанный на рис. 1, охватывает несколько таких областей. Сосредоточим внимание на одной области вокруг системы трещин, траектории развития которых имеют вертикальную и горизонтальную составляющие. Заметим, что след трещин на сечении ABCD, расположенном у верхней границы области реконструкции, близок к прямой линии (рис. 5, а, b). Направим вектор  $u$  по направлению этой линии, а вектор  $h$  — по вертикали в глубину образца. Вектор  $u$  составляет угол  $\alpha \approx 25^\circ$  с направлением сжатия  $x$ . На рис. 5, b хорошо видно, что оси ДК, которые составляют острый угол с плоскостью  $xu$ , проецируются на эту плоскость приблизительно параллельно оси  $x$ . Их проекции на другую плоскость  $xz$  образуют с вектором  $h$  угол  $\beta$ , дополняющий угол  $\alpha$  до  $90^\circ$ :  $\beta \approx 65^\circ$  (рис. 5, c). Следует отметить, что оси ДК не параллельны сечениям  $xu$  и  $xz$ .

Наблюдения за изменением траекторий трещин между уровнями по высоте образца позволяют заключить, что развитие трещин вдоль  $h$  останавливается на довольно большой глубине  $h \approx 300 \mu\text{m}$ , а в направлении  $u$  размеры области разрушения быстро сокращаются. Эти наблюдения свидетельствуют в пользу эффекта анизотропии, который проявляется в том, что реакция на сжатие поперек ДК сильнее, чем вдоль. Вдоль ДК, или для так называемой „наклонно-параллельной ориентации“ [21], представленной на рис. 5, b, ударная вязкость дентина выше, поэтому трещины тормозятся и залечиваются быстрее [11, 20–22]. Данные в пользу известных механизмов остановки трещин можно получить путем анализа их изображений по глубине в направлении  $h$ , начиная от уровня максимального разрушения ABCD. Расстояние между сечениями, реконструированными из проекций, хорошо известно и равно  $0.32 \mu\text{m}$ , поэтому можно точно отследить перемещения трещин и изменения их формы на разных уровнях. Изображения двух сечений, обозначенных цифрами 1 и 2 на рис. 5, а, показано в увеличенном виде на рис. 5, d, e. Слой 1 (рис. 5, d) отстоит от уровня ABCD на расстояние  $66 \mu\text{m}$ . Слой 2 (рис. 5, e) находится еще на  $50 \mu\text{m}$  глубже. Самая заметная особенность первого слоя — это расщепление магистральной трещины  $M$  на две сателлитные трещины  $S_1$  и  $S_2$ , которые по ходу распространения снова сливаются в одну трещину. Эта последняя испытывает отклонения, и перед ее вершиной снова зарождаются сателлиты. Вклад в залечивание трещин становится более явным во втором слое на глубине  $116 \mu\text{m}$  (рис. 5, e), где между сателлитами сформировались участки сплошного материала. На расстоянии  $110 \mu\text{m}$  от вершины магистральной трещины сателлиты полностью останавливаются. Согласно модели, предложенной в [21], неповрежденный материал, заполняющий след магистральной трещины, представляет собой коллагеновые волокна.





**Рис. 5.** *a* — реконструкция образца дентина после испытаний на сжатие параллельно оси  $x$ . ABCD — верхняя граница области реконструкции. Векторы  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{h}$  направлены в сторону распространения трещин вдоль соответственно сечения ABCD и оси  $z$ . На расстояниях 66 и 116  $\mu\text{m}$  от ABCD находятся сечения, обозначенные соответственно 1 и 2. *b* — реконструкция сечения ABCD. Номинальное направление развития трещин  $\mathbf{u}$  составляет с направлением сжатия угол  $\alpha = 25^\circ$ . Проекция осей ДК на плоскость  $xy$  приблизительно параллельны оси  $x$ . *c* — реконструкция сечения  $xz$ . Проекция осей ДК составляют угол  $\beta = 65^\circ$  с вектором  $\mathbf{h}$ . *d* — реконструкция сечения  $xy$  на расстоянии 66  $\mu\text{m}$  от ABCD.  $S_1$  и  $S_2$  — изображения сателлитных трещин перед вершиной магистральной трещины  $M$ . На вставке в (*d*) показано сечение  $xy$ , которое на 2  $\mu\text{m}$  глубже. Белыми стрелками отмечены ДК, черными — трещины. *e* — изображения трещин на расстоянии 116  $\mu\text{m}$  от ABCD. Пояснения в тексте.

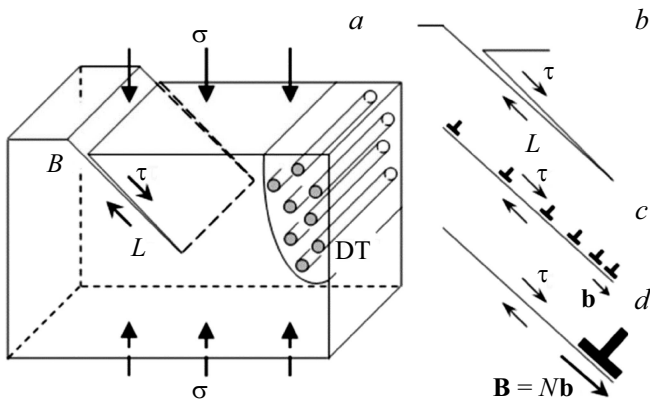
Новые интересные наблюдения можно сделать, сопоставив два близко расположенных уровня: на глубине 66 и 68  $\mu\text{m}$ , показанные соответственно на рис. 5, *d* и на вставке там же. Белыми стрелками отмечены положения следов, которые ДК оставляют на плоскости сечения  $xy$ . На уровне 1 эти следы видны в тех местах траектории, где трещины испытывают отклонения. При этом изображения трещин прерываются. На расстоянии 2  $\mu\text{m}$  от уровня 1 картина изменилась. Теперь черными стрелками отмечены те участки трещин, которые пересекли ДК. В этой и других подобных картинах привлекают внимание особенности траекторий — изгибы, отклонения

и разрывы, а также изображения ДК, которые можно видеть вблизи этих особенностей. Это дает основания предполагать, что между ДК и трещинами существует взаимодействие.

### 3. Модель

Рассмотрим сначала качественную теоретическую модель, которая объясняет, в первом приближении, причины образования вторичных (сателлитных) трещин в дентине при одноосном сжатии (рис. 6). Для анализа





**Рис. 6.** Схема раскрытия трещины поперечного сдвига в плоском образце дентина при одноосном сжимающем напряжении  $\sigma$ . *a, b* — трещина образуется на „верхней“ поверхности образца и распространяется на расстояние  $L$  под действием сдвигового напряжения  $\tau$  в плоскости, параллельной средней ориентации ДК и наклоненной к поверхности образца. *c* — трещина моделируется соответствующим скоплением  $N$  краевых дислокаций с вектором Бюргера  $\mathbf{b}$ . *d* — скопление  $N$  дислокаций моделируется супердислокацией с вектором Бюргера  $\mathbf{B} = N\mathbf{b}$ .

напряженного состояния у вершины трещины удобно использовать ее дислокационную модель (рис. 6, *a-c*), которая представляет собой скопление  $N$  краевых дислокаций с вектором Бюргера  $\mathbf{b}$  [38]. Число  $N$  дислокаций в таком скоплении определяется значениями сдвигового напряжения  $\tau$  и длины трещины  $L$  [38]:  $N = \pi(1 - \nu)L\tau / (Gb)$ , где  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $G$  — модуль сдвига и  $b = |\mathbf{b}|$ . В рассматриваемом случае модули упругости  $\nu$  и  $G$  берутся в смысле осредненных эффективных упругих постоянных пористого материала с однонаправленной упаковкой длинных цилиндрических пор [8,9]. В первом приближении скопление  $N$  дислокаций может быть смоделировано как краевая супердислокация (рис. 6, *d*) с вектором Бюргера  $\mathbf{B} = N\mathbf{b}$  с величиной  $B = \pi(1 - \nu)L\tau / G$  (равной высоте ступеньки на поверхности в месте появления трещины (см. рис. 6, *a*)). В этом случае можно качественно изобразить напряженное состояние вокруг вершины трещины с помощью хорошо известного поля напряжений краевой дислокации в бесконечном упругоизотропном теле.

На рис. 7, *a* схематично показана модель заторможенной магистральной трещины поперечного сдвига в плоскости, параллельной ДК, под действием удаленного сдвигового напряжения  $\tau$ . Напряженное состояние в вершине трещины в первом приближении моделируется краевой супердислокацией с эффективным вектором Бюргера величиной  $B$ . Вблизи вершины трещины схематично показаны знаки действующих там нормальных и сдвиговых напряжений. Исходя из этой схемы, можно предложить несколько вариантов раскрытия вторичных трещин в направлениях, отличных от направления роста начальной трещины. Предполагается, что образование

вторичных трещин происходит в ДК рядом с вершиной трещины (рис. 7), в областях „перед“ и „под“ супердислокацией. Зеленые краевые супердислокации (в online версии) на рис. 7, *b-d* схематично изображают составляющую простого отрыва в образующихся сателлитных трещинах.

Оценим количественно возможность образования вторичных трещин на ДК у вершины магистральной трещины. Для этого рассмотрим пять полостей, которые находятся под углами  $\alpha = 0, 22.5, 45, 67.5, 90^\circ$  к линии, которая служит продолжением направления распространения магистральной трещины, и отстоят от ее вершины (от краевой супердислокации) на расстоянии от 7 до  $13 \mu\text{m}$  (рис. 8, *a*). В рамках модели наибольший интерес представляют окружающие напряжения на поверхности ДК, вызванные появлением рядом с ними краевой супердислокации. Для расчета этих напряжений воспользуемся схемой на рис. 8, *b* и формулами из работы [39]. В результате получим напряжения в произвольной точке в системе координат, связанной с положением супердислокации относительно центра цилиндрической поры (рис. 8, *b*), а затем найдем окружное напряжение  $\sigma_{\theta\theta}$  на контуре поры в полярной системе координат с началом в ее центре.

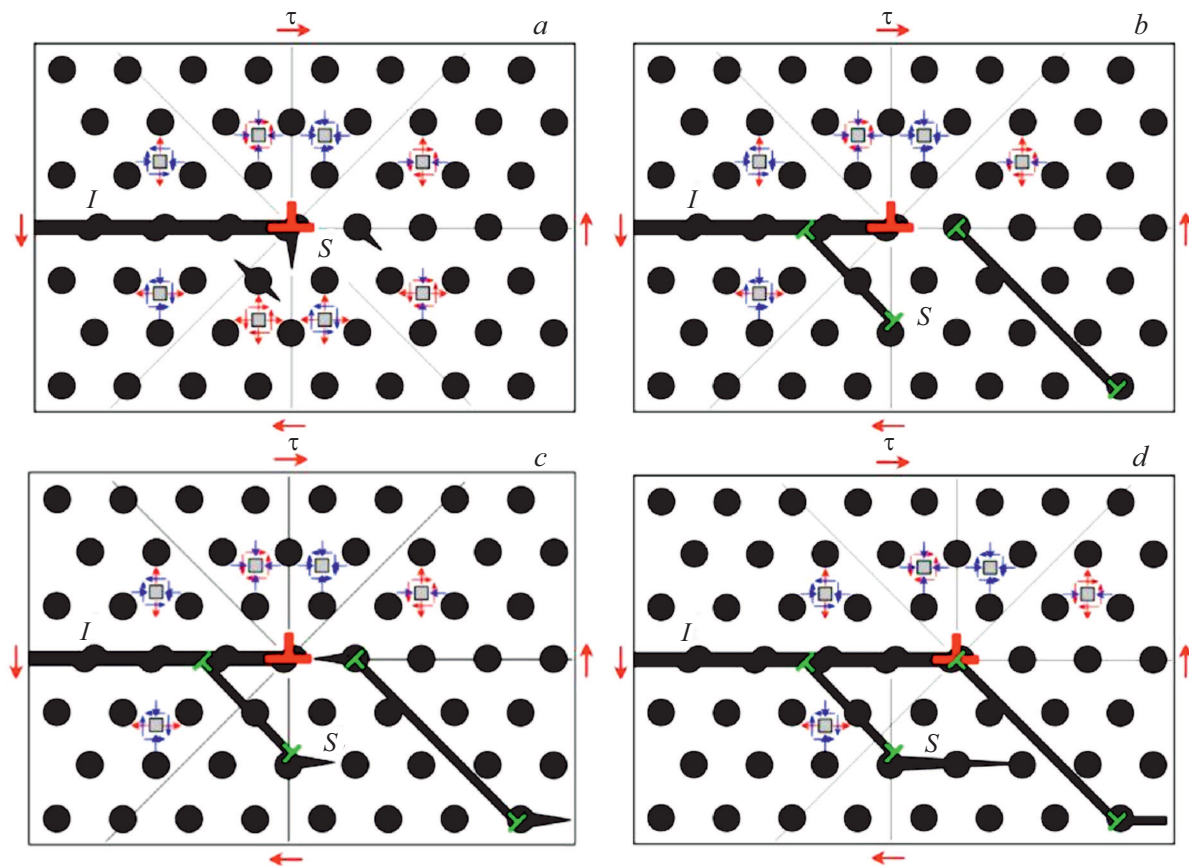
Решение задачи о нахождении поля напряжений краевой дислокации в произвольной точке с учетом поры было получено в работе [39] в виде функции напряжений Эри  $\psi$ , которую можно представить как сумму:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2, \tag{1}$$

где

$$\begin{aligned} \psi_1 = & -\frac{GB_{x_0}}{4\pi(1-\nu)} \left\{ -2r_1 \ln r_1 \sin \theta_1 + 2(r_2 \ln r_2 \sin \theta_2 \right. \\ & - r \ln r \sin \theta) - \frac{(\xi^2 - 1)R}{\xi^3} \left[ \sin 2\theta_2 - \frac{(\xi^2 - 1)R \sin \theta_2}{\xi r^2} \right] \\ & \left. - \frac{R^2 \sin \theta}{r} \right\}, \tag{2} \\ \psi_2 = & \frac{GB_{y_0}}{4\pi(1-\nu)} \left\{ 2r_1 \ln r_1 \sin \theta_1 - 2(r_2 \ln r_2 \sin \theta_2 \right. \\ & - r \ln r \sin \theta) + \frac{(\xi^2 - 1)R}{\xi^3} \left[ 2\xi^2 \ln r_2 - \cos \theta_2 \right. \\ & \left. + \frac{(\xi^2 - 1)R \cos \theta_2}{\xi r^2} \right] - 2(\xi^2 - 1) \frac{R}{\xi} \ln r + \frac{R^2 \cos \theta}{r} \left. \right\}. \tag{3} \end{aligned}$$

Здесь  $B_{x_0}$  и  $B_{y_0}$  — величины компонент вектора Бюргера краевой супердислокации в декартовой системе координат  $(x_0, y_0, z_0)$  с началом в центре поры, причем ось  $z_0$  совпадает с осью поры, а ось  $x_0$  проходит через линию супердислокации, ориентированную вдоль оси  $z_0$  и пересекающую плоскость  $(x_0, y_0)$  в точке  $(x_0 = c, y_0 = 0)$  (рис. 8, *b*);  $r_0^2 = x_0^2 + y_0^2$ ;  $r_{1,2}^2 = x_{1,2}^2 + y_0^2$ ,  $x_1 = x_0 - c$ ,  $x_2 = x_0 - R^2/c$ ,  $\xi = c/R \geq 1$ .



**Рис. 7.** Схемы возможного зарождения вторичных трещин у вершины начальной трещины (а) и их дальнейшего превращения в спутные трещины (b–d). Предполагается, что вторичные трещины раскрываются на концентраторах напряжений — на ДК — в местах действия наибольших растягивающих напряжений. Поэтому рассматривается зарождение вторичных трещин (S) на ДК, ближайших к вершине начальной трещины (I), в областях „перед“ и „под“ супердислокаций.

Из определенной таким образом функции Эри были получены поля напряжений  $\sigma_{x_0x_0}$ ,  $\sigma_{y_0y_0}$  и  $\sigma_{x_0y_0}$  по известным формулам теории упругости:

$$\sigma_{x_0x_0} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_0^2}, \quad \sigma_{y_0y_0} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_0^2}, \quad \sigma_{x_0y_0} = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_0 \partial y_0}. \quad (4)$$

Полученные напряжения выражаются довольно громоздкими формулами (см., например, [40]), которые здесь не приводятся. С помощью этих формул находим искомые окружные напряжения  $\sigma_{\theta\theta}$  на контуре поры:

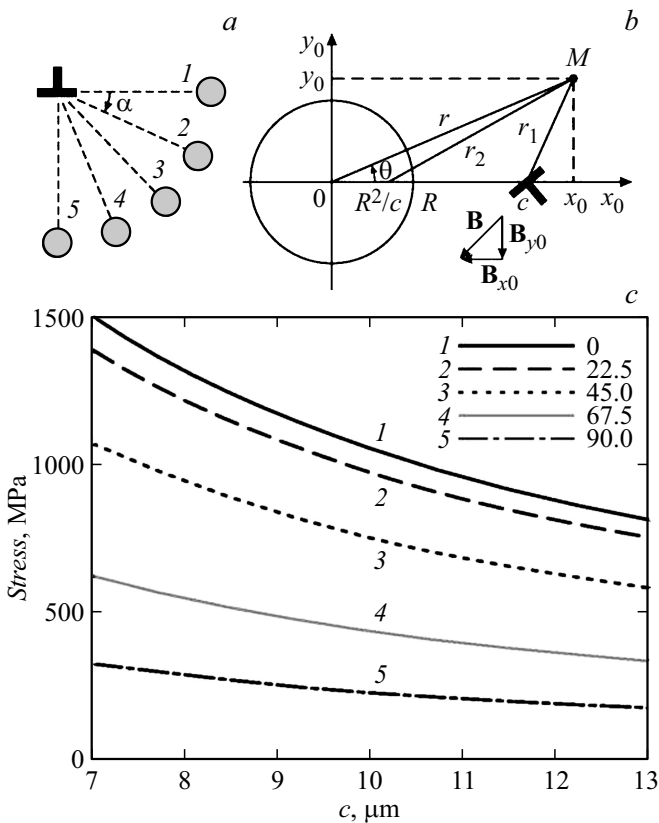
$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{1}{2} (\sigma_{x_0x_0} + \sigma_{y_0y_0}) - \frac{1}{2} (\sigma_{x_0x_0} - \sigma_{y_0y_0}) \cos 2\theta - \sigma_{x_0y_0} \sin 2\theta. \quad (5)$$

С помощью выражения (5) были построены распределения окружных напряжений  $\sigma_{\theta\theta}(r = R, \theta)$  на поверхности ДК I–5 радиусом  $R = 5 \mu\text{m}$ , удаленных на расстояние  $c$  от 7 до  $13 \mu\text{m}$  от супердислокации, моделирующей вершину трещины, при величине удаленного напряжения сжатия  $\sigma = 370 \text{ MPa}$ . Зависимости максимальных значений  $\sigma_{\theta\theta}$  на поверхности этих ДК от расстояния  $c$  приведены на рис. 8, с. Как видно из графиков, при

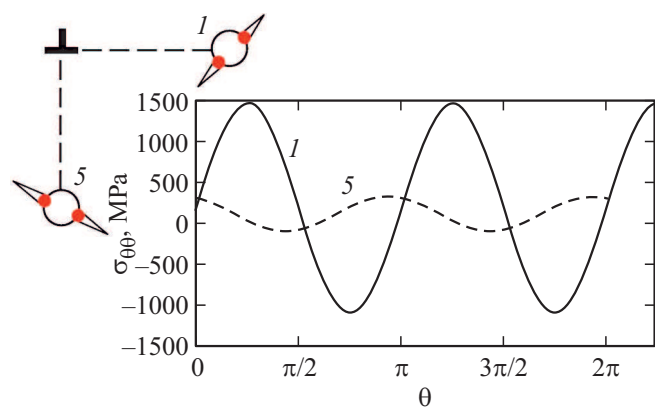
увеличении расстояния  $c$  и изменении угла  $\alpha$  от 0 до  $90^\circ$  максимальные значения окружных напряжений на поверхности каналов уменьшаются.

На рис. 9 показаны кривые азимутального распределения окружного напряжения  $\sigma_{\theta\theta}(r = R, \theta)$  на поверхности ДК I и 5 радиусом  $R = 5 \mu\text{m}$  при  $c = 7 \mu\text{m}$ . На вставке изображены положения ДК относительно супердислокации в каждом из приведенных случаев. Красными точками (в online версии) на контуре ДК отмечены положения максимумов растягивающих окружных напряжений. Здесь же схематично намечены места и направления раскрытия вторичных трещин.

Для тех ДК, которые находятся ближе всего к вершине трещины на расстоянии  $7 \mu\text{m}$ , растягивающее напряжение достигает чрезвычайно высоких значений около  $1.5 \text{ GPa}$  (рис. 8, с и 9, а) при  $\sigma = 370 \text{ MPa}$ . Такого растягивающего напряжения более чем достаточно для образования вторичных (спутных) трещин в образце дентина с характерным модулем Юнга около  $2 \text{ GPa}$  в случае испытания на сжатие для  $D/H = 12$  [4]. Это объясняет наблюдаемое на эксперименте образование спутных трещин по одну сторону от плоскости раскрытия магистральной трещины. Действительно, как



**Рис. 8.** Схема расположения ДК 1–5, ближайших к вершине трещины (к супердислокации) (а). Положение и ориентация супердислокации вблизи поры в повернутой системе координат (б). Зависимость максимальных значений окружных напряжений на поверхности ДК от расстояния его центра до вершины трещины (супердислокации) для разных угловых положений ДК (с), соответствующих рис. 8, а. Углы в градусах указаны цифрами на поле графика.



**Рис. 9.** Распределение окружных напряжений на поверхности ДК 1 и 5 радиусом  $R = 5 \mu\text{m}$  при  $c = 7 \mu\text{m}$ .

следует из приведенных выше расчетов, сателлитные трещины должны раскрываться преимущественно „перед“ и „ниже“ супердислокации в секторе с углом раствора порядка  $90^\circ$ , в котором максимальные значе-

ния растягивающих окружных напряжений варьируются примерно от 300 до 1500 МПа, что для данной формы образца составляет очень большие величины порядка  $G/7 - G/1.3$ .

Зная, где на поверхности ближайших к вершине трещины ДК находятся максимальные растягивающие окружные напряжения, можно предсказать места и направления раскрытия сателлитных трещин. На качественном уровне это сделано на рис. 7. Проведенные численные расчеты подтверждают предсказанные направления раскрытия сателлитных трещин, которые соответствуют экспериментальным данным (см. рис. 5).

### Заключение

В работе исследованы структурные особенности дентина на разных масштабных уровнях. Основное внимание уделено тем особенностям, которые влияют на распространение в нем микротрещин. Приведенные выше наблюдения показали, что микротомография с использованием СИ — и при поддержке метода ПЭМ — позволяет обнаружить связь между ДК и трещинами. Необходимо более детальное и систематическое исследование, в результате которого будет получено объяснение объемных механических свойств с учетом пространственной ориентации ДК в объеме испытуемого образца. Для объяснения сделанных наблюдений предложена теоретическая модель, описывающая распространение магистральной трещины поперечного сдвига по ДК и образование сателлитных трещин.

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие выводы.

- 1) Микротрещины в дентине могут отклоняться и расщепляться в результате взаимодействия с ДК. При этом происходит торможение и остановка трещин.
- 2) Метод рентгеновской микротомографии выявляет ориентацию ДК в объеме образца дентина. В условиях ближнего поля программы реконструкции томограмм, которые учитывают только поглощение частично-когерентного СИ в образце, достаточно корректно показывают взаимное расположение и направления ДК. Расстояние между ДК, зависящее от места внутри зуба, из которого приготовлен образец дентина, легко измеряется методом ПЭМ.
- 3) Нанокристаллы гидроксиапатита кальция имеют преимущественную ориентацию только в том случае, если они сформировались в периодически расположенных пустотах коллагеновых волокон. Остальные нанокристаллы, заполняющие пространство между коллагеновыми волокнами, имеют произвольную ориентацию.
- 4) Проведенный теоретический анализ подтверждает сделанное на основе экспериментальных наблюдений заключение, что процесс раскрытия трещины в дентине состоит в последовательном продвижении ее вершины от одного ДК к другому в плоскости действия максимальных локальных растягивающих напряжений и со-

проводится раскрытием сателлитных трещин вблизи вершины заторможенной магистральной трещины.

5) На поверхности ДК, расположенных в окрестности вершины такой магистральной трещины, действуют растягивающие окружные напряжения, достаточные для образования сателлитных трещин.

### Благодарности

Т.С. Аргунова благодарна РФФИ (грант № 19-29-12041 мк) за поддержку экспериментов с использованием СИ. Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерством образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018). М.Ю. Гуткин и Д.В. Зайцев благодарны РФФИ (грант № 18-38-20097) за поддержку разработки теоретической модели разрушения дентина.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Marshall G.W.* // Quintessence international. 1993. Vol. 24. N 9. P. 606–617.
- [2] *Meyers M.A., Chen P.Y.* Biological Material Science. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. 628 p.
- [3] *Kinney J.H., Marshall S.J., Marshall G.W.* // Crit. Rev. Oral. Biol. Med. 2003. Vol. 14. N 1. P. 13–29. DOI: 10.1177/154411130301400104
- [4] *Зайцев Д.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е.* Природа прочности дентина и эмали зубов человека. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. 173 с.
- [5] *Borodin E.N., Gutkin M.Yu., Mikaelyan K.N., Panfilov P.* // Scripta Mater. 2017. Vol. 133. P. 45–48. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.02.007
- [6] *Seyedkavoosi S., Zaytsev D., Drach B., Panfilov P., Gutkin M.Yu., Sevostianov I.* // Intern. J. Eng. Sci. 2017. Vol. 111. N 1. P. 52–60. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2016.11.005
- [7] *Бородин И.Н., Сeyedkavoosi S., Зайцев Д.В., Drach B., Микаелян К.Н., Панфилов П.Е., Гуткин М.Ю., Sevostianov I.* // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 1. С. 118–126. DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45298.188
- [8] *Seyedkavoosi S., Sevostianov I.* // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2019. Vol. 100. P. 103397(1)–103397(10).
- [9] *Seyedkavoosi S., Sevostianov I.* // Rev. Adv. Mater. Technol. 2019. Vol. 1. N 1. P. 1–26.
- [10] *Kruzic J.J., Nalla R.K., Kinney J.H., Ritchie R.O.* // Biomaterials. 2005. Vol. 26. N 10. P. 1195–1204. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.051
- [11] *Koester K.J., Ager J.W. III, Ritchie R.O.* // Biomaterials. 2008. Vol. 29. N 10. P. 1318–1328. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.12.008
- [12] *Zaytsev D., Panfilov P.* // Mater. Sci. Eng. C. 2014. Vol. 42. N 9. P. 48–51. DOI: 10.1016/j.msec.2014.05.011
- [13] *Cappelloni I., Montanari R.* // Key Eng. Mater. 2013. Vol. 541. P. 75–96. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.541.75
- [14] *Pashley D.H.* // Scanning Microsc. 1989. Vol. 3. N 1. P. 161–174.
- [15] *Srot V., Bussmann B., Salzberger U., Koch C.T., van Aken P.A.* // Microsc. Microanal. 2012. Vol. 18. P. 509–523. DOI: 10.1017/S1431927612000116
- [16] *Vennat E., Bogicevic C., Fleureau J.-M., Degrange M.* // Dent. Mater. 2009. Vol. 25. P. 729–735. DOI: 10.1016/j.dental.2008.12.002
- [17] *Zabler S., Riesemeier H., Fratzl P., Zaslansky P.* // Opt. Express. 2006. Vol. 14. N 19. P. 8584–8597. DOI: 10.1364/OE.14.008584
- [18] *Gotliv B.-A., Robach J.S., Veis A.* // J. Struct. Biol. 2006. Vol. 156. P. 320–333. DOI: 10.1016/j.jsb.2006.02.005
- [19] *Garberoglio R., Brännström M.* // Arch. Oral. Biol. 1976. Vol. 2. P. 355–362. DOI: 10.1016/S0003-9969(76)80003-9
- [20] *Kruzic J.J., Nalla R.K., Kinney J.H., Ritchie R.O.* // Biomaterials. 2003. Vol. 24. P. 5209–5221. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00458-7
- [21] *Nalla R.K., Kinney J.H., Ritchie R.O.* // Biomaterials. 2003. Vol. 24. P. 3955–3968. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00278-3
- [22] *Kinney J.H., Nalla R.K., Pople J.A., Breunig T.M., Ritchie R.O.* // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 3363–3376. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.004
- [23] *Baruchel J., Buffiere J.Y., Maire E.* X-ray tomography in material science. Paris (France): Hermes science publications, 2000. 208 p.
- [24] *Zaslansky P., Zabler S., Fratzl P.* // Dent. Mater. 2010. Vol. 26. P. e1–e10. DOI: 10.1016/j.dental.2009.09.007
- [25] *Kohn V.G., Argunova T.S., Je J.H.* // Phys. Stat. Solid. B. 2018. Vol. 255. 1800209(1)–1800209(7). DOI: 10.1002/pssb.201800209
- [26] *Landrigan M.D., Flatley J.C., Turnbull T.L., Kruzic J.J., Ferracane J.L., Hilton T.J., Roeder R.K.* // J. Mech. Behav. Biomed. 2010. Vol. 3. P. 223–227. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2009.10.003
- [27] *Porter A.E., Nalla R.K., Minora A., Jinschek J.R., Kisielowski C., Radmilovic V., Kinney J.H., Tomsia A.P., Ritchie R.O.* // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 7650–7660. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.05.059
- [28] *Jantou-Morris V., Horton M.A., McComb D.W.* // Biomaterials. 2010. Vol. 31. P. 5275–5286. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.03.025
- [29] *Nudelman F., Lausch A.J., Sommerdijk N.A.J.M., Sone E.D.* // J. Struct. Biol. 2013. Vol. 183. P. 258–269. DOI: 10.1016/j.jsb.2013.04.003
- [30] *Zaytsev D., Grigoriev S., Panfilov P.* // Intern. J. Biomaterials. 2012. ID 854539. DOI: 10.1155/2012/854539
- [31] *Zaytsev D., Ivashov A.S., Mandra J.V., Panfilov P.* // Mater. Sci. Eng. C. 2014. Vol. 41. P. 83–90. DOI: 10.1016/j.msec.2014.04.046
- [32] *Zaytsev D.* // Mater. Sci. Eng. C. 2015. Vol. 49. P. 101–105. DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.080
- [33] *Sezen M., Sadighikia S.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 10. P. 7196–7199. DOI: 10.1039/C4RA14364G
- [34] *Sezen M., Ow-Yang C., Karahan Ö., Kitiki B.* // Micron. 2018. Vol. 115. P. 17–24. DOI: 10.1016/j.micron.2018.08.004
- [35] *Jantou V., Turmaine M., West G.D., Horton M.A., McComb D.W.* // Micron. 2009. Vol. 40. P. 495–501. DOI: 10.1016/j.micron.2008.12.002



- [36] *Nurrohman H., Nikaido T., Takagaki T., Sadr A., Ichinose S., Tagami J.* // *Dental Mater.* 2012. Vol. 28. P. e89–e98. DOI: 10.1016/j.dental.2012.04.025
- [37] *Kinney J.H., Oliveira J., Haupt D.L., Marshall G.W., Marshall S.J.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine.* 2001. Vol. 12. P. 743–751. DOI: 10.1023/A:101123291
- [38] *Хирт Дж., Лоте Й.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
- [39] *Dundurs J., Mura T.* // *J. Mech. Phys. Solids.* 1964. Vol. 12. P. 177–189. DOI: 10.1016/0022-5096(64)90017-1
- [40] *Гуткин М.Ю., Ржавцев Е.А.* // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 12. С. 2370–2376. DOI: 10.1134/S1063783417120198