



Българска академия на науките  
Институт по физика на твърдото тяло  
„Академик Георги Наджаков“

---

---

*Бул. Цариградско шосе 72, 1784 София; <http://www.issp.bas.bg>; тел. +359 2 875 8061;  
факс: +359 2 416 9357*

---

---

Ивана Илиевска

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА МАТЕРИАЛИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В  
ОРТОДОНТИЯТА**

**АВТОРЕФЕРАТ**

за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“

**Научен ръководител:**

Доц. д-р Ангелина Стоянова-Иванова

София, 2018 година

Дисертацията се състои от 111 страници, 43 фигури, 14 таблици и 154 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен научен семинар на Направление „Физика на меката материя“, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков” – БАН, състоял се на 03.07.2018 година.

<http://www.issp.bas.bg>

ISSP-BAS-2018-PhD025

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 25.10.2018 г. (четвъртък) от 11 часа в зала 300 на Институт по Физика на Твърдото Тяло „Акад. Г. Наджаков” – БАН, бул. „Цариградско шосе” 72, пред научно жури в състав:

1. Акад. дфн Александър Георгиев Петров, ИФТТ – БАН (рецензия)
2. Проф. дтн Донка Георгиева Ангелова, ХТМУ – София (рецензия)
3. Проф. д-р Борис Любомиров Шивачев, ИМК- БАН (становище)
4. Доц. д-р Мирослава Милети Динкова, дм., МУ, София (становище)
5. Доц. д-р Ангелина Колева Стоянова-Иванова, научен ръководител ИФТТ-БАН (становище)

## *БЛАГОДАРНОСТИ*

*Бих искала да изкажа своята благодарност към научния си ръководител доц. д-р Ангелина Стоянова-Иванова за гласуваното ми доверие и за цялостната ѝ подкрепа както и на проф. д-мн Лаура Андреева, доц. Владимир Петрунов и гл. ас. д-р Валери Петров от катедра „Ортодонтия“, факултет Дентална медицина - Медицински Университет- София за предоставените от клиничната им практика ортодонтски дъги.*

*Изказвам и дълбока благодарност на проф. А. Залески, Институт по ниски температури и структурни изследвания, Вроцлав, Полша и на д-р В. Микли, Институт по материали и технологии за околната среда, Технологичен университет Талин, Естония.*

*Също така изказвам благодарност и на проектите **INERA**, **ЕБР** и **ERASMUS**.*

*Благодарна съм за огромната подкрепа на моето семейство, особено на родителите и сестра ми, които бяха една от основните движещи сили за изработването на настоящия труд.*

## Съдържание

I. ВЪВЕДЕНИЕ .....	6
II. ЦЕЛ .....	11
III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ .....	12
III.1 Материали .....	12
III.2 Методи.....	14
VI. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ.....	15
VI.1 Резултати по първа задача: Изследване на топлоактивиращи Ni-Ti ортодонтички дъги .....	15
VI.2 Резултати по втора задача: Изследване на топлоактивиращи Cu-Ni-Ti ортодонтички дъги .....	20
VI.3 Резултати по третата задача: Изследване на топлоактивираща Variable Force 3 ортодонтичка дъга .....	27
VI.4 Резултати по четвъртата задача: изследване на Ti-Nb ортодонтички дъги .....	30
V. Изводи.....	37
VI. Приноси.....	39
VII. ЛИТЕРАТУРА.....	40
Публикации във връзка с дисертацията.....	41
Положени изпити съгласно учебния план и оценка .....	42
Работа по проекти.....	42
Специализации и командировки .....	43
Участие с доклади/постери на конференции и/или школи .....	43

## ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

Съкращения	Обяснение
Ni –Ti ортодонтска дъга	<b>Никел-титанова ортодонтска дъга</b>
Cu-Ni-Ti ортодонтска дъга	<b>Мед-никел-титанова ортодонтска дъга</b>
Ti-Nb ортодонтска дъга	<b>Титан-ниобиева ортодонтска дъга</b>
XRD	<b>Ренгенноструктурен анализ</b>
EDS / EDX	<b>Енергийно-дисперсионен анализ</b>
SEM	<b>Сканираща електронна микроскопия</b>
LIPS / LIBS	<b>Лазерно-индуцирана плазмена спектроскопия</b>
DSC	<b>Диференциална сканираща калориметрия</b>
XPS	<b>Рентгенова фотоелектронна спектроскопия</b>
PPMS	<b>Система за измерване на физични свойства</b>
TTR	<b>Диапазон на температурата на прехода</b>
SME	<b>Ефект на памет на формата</b>
SMA	<b>Сплав с памет на формата</b>
R phase	<b>Ромбедрична фаза</b>
As	<b>Аустенитна начална температура</b>
Af	<b>Аустенитна крайна температура</b>
Ms	<b>Мартензитна начална температура</b>
Mf	<b>Мартензитна крайна температура</b>
"	<b>Инчове</b>

## I. ВЪВЕДЕНИЕ

Разнообразието от материали, използвани в ортодонтията, е голямо. Ортодонтските дъги са едни от най-важните елементи при лечение с фиксирана техника в ортодонтската практика и главен източник на сили при ортодонтско лечение [1]. Принципът на едно ортодонтско лечение с фиксирана техника е да се подредят зъбите и да се коригират съотношенията между зъбните дъги. Биологичното движение на зъбите се извършва, като се редуват процеси на резорбция (унищожаване на кост) и апозиция (образуване на кост). Продължителността на тези два процеса във времето не са еднакви. Силите трябва са слаби, защото не бива да се прекъсва кръвотокът (ако налягането надвишава  $26\text{g/cm}^2$ , кръвотокът се прекъсва). Клетките, които образуват и унищожават костта, се намират в кръвта [2].

Основни свойства и изисквания за една дъга са чрез нея да се постигат: биологично поносими сили, да се отличават с корозионна устойчивост, еластичност, пластичност, твърдост, ниска себестойност и възможност за припопяване на други средства, подпомагащи лечението. Използват се различни видове дъги от различни производители, но липсва цялостна информация за техния състав, структура, характеристики, както и информация за оптималния период на престой в устната кухина на пациента [1]. Посочването на тази информация е важна при избора на подходяща дъга за определен етап от ортодонтското лечение.

Сплавите, от които са направени дъгите, са подложени на химични и електрохимични реакции, протичащи в устата, в резултат на което се получава разпадане на съществуващи и образуване на нови химични съединения. Условието в устната кухина са много динамични. Те са променливи и агресивни и това води до корозия на металните сплави [3]. Всички тези фактори предполагат по-бързо стареене на металните ортодонтски материали, чрез промени в морфологията, структурата и механичните им качества [4]. В края на XX в. НАСА разработи никел-титаниева сплав, която се активира от топлина [5]. Това беше голям напредък в медицината, включително и в ортодонтията. Ортодонтската

дъга, изработена от тази сплав (фирмата ORMCO) на стайна температура е много гъвкава и лесно се оформя [6]. Докато се затопля от топлината на тялото, тя става активна и постепенно премества зъбите в желаната посока със слаба сила. Заради своите високотехнологични свойства тази сплав запазва свойството си да оказва напрежение върху зъбите по-дълго и това облекчава лечението [7].

Ортодонтското лечение се състои от различни фази, през които се използват различни видове дъги: никел-титанова (Ni-Ti), мед-никел-титанова (Cu-Ni-Ti), титан-молибденова (TMA), както и на навлизаци нови такива като титан-ниобиева (Ti-Nb), тританиум (Ni-Ti), и други. През последните години в нашата страна се правят частични проучвания на някои от използваните дъги в областта на лечението с фиксираната ортодонтска техника в България [8].

Известни са Ni-Ti ортодонтски дъги както следва: мартензитно активни (несупереластични), аустенитно активни (супереластични с две фази на преход – мартензитна - при голям натиск и аустенитна – при малък натиск) и мартензитно-активни, които имат свойството памет на формата. Основни характеристики на тези дъги са: по-малък модул на еластичност, по-висок еластичен диапазон и осигуряват леки непрекъснати сили. Те са най-добри в началната фаза на лечение за нивелиране на зъбната дъга. Недостатъците са: грапава повърхност, невъзможност да бъдат огъвани и да се припояват допълнителни елементи [9].

В зависимост от температурата на преход (превръщане от мартензит в аустенит) Cu-Ni-Ti дъги се разделят на три вида: 27° Super-Elastic Copper NiTi, 35° Thermo-Active Copper NiTi и 40° Thermo-Active Copper NiTi. Имат свойството памет на формата и освобождават, при деактивиране, по-малки сили (20 % по-малко от класическите Ni-Ti дъги). Предимствата на тези дъги са: по-слаби и продължителни сили; много еластични при стайна температура; подходящи за чувствителни на болка пациенти. 27° Super-Elastic Copper NiTi имат по-големи сили в сравнение с тези на 40° Thermo-Active Copper NiTi. При тези дъги силата може да се регулира чрез напитки с различна температура. Идеални са за използване в различните етапи на нивелиращата фаза, затова са с различна форма (кръгла и правоъгълна) и размери [7]. Недостатъците са същите както при Ni-Ti дъги.

Ti-Nb дъга е нов клас ортодонтска дъга, използвана в крайната фаза на ортодонтското лечение, когато се цели стабилизирането на подредената зъбна дъга (да не движат зъбите). Ti-Nb дъги са в състояние да поддържат ниски нива на сила и са мартензитно стабилни. Механичните свойства на тази дъга са сравними с тези на титанмолибденовите (ТМА). Като се имат в предвид тези характеристики и фактът, че Ti-Nb дъгите нямат никел в състава на сплавта, те могат да служат като по-добър заместител на ТМА дъгите в подобни клинични ситуации [10].

По време на ортодонтското лечение дъгите в устата на пациента са изложени на чести температурни промени, които са по-сложни отколкото при *in-vitro* изследванията. Съответно ортодонтските дъги ще бъдат подложени на натоварвания, сложни температурни преходи, както и взаимодействие с брекети, които са с различен метален състав. Дъгите могат да взаимодействат и с електролити, флуориди, протеини и др., което води до образуването на нови съединения на повърхността. Това може да повлияе върху свойствата и структурата на дъгите [11].

Медицинският стандарт за профилактика и контрол на вътреболничните инфекции има за цел да подобри качеството и безопасността на медицинската помощ [12]. Това налага дезинфекция и стерилизация на ортодонтските дъги, преди те да бъдат поставени в устата.

Възможността за отделянето на метални йони в човешкото тяло под действието на агресивната среда е допълнителен риск за здравето, застрашаващ пациента, и затова е много важно да се избере правилния материал (ортодонтска дъга) за лечението [13]. В съвременната научна литература липсват данни, които да подкрепят убедително мнението, че повишеното разпространение на алергични реакции е отделянето на никел при използване на ортодонтски дъги. Направените тестове, при които са имплантирани в тялото на човека Ni-съдържащи сплави, използвани в други медицински области, не са от значение в ортодонтската практика, защото в ортодонтията се прилагат сили които влияят на структурата на ортодонтската дъга и промяна на механичните им качества. Освен това повечето автори съобщават за незначително увеличаване на количеството никел в слюнката на пациентите, носещи ортодонтски апарати, което е по-малко от количеството никел, внесено в организма с храната [14].



За анализиране на ефекта от стареенето на ортодонтските дъги използвани в ортодонтията се използват стандартни *in-vitro* и *in-vivo* методики на изследвания. Основните фактори, които отличават устната кухина от *in-vitro* създадените условия, са: присъствието на комплексната орална флора и нейните биопродукти; възможността за натрупване на плака около материалите; промените в интраоралната температура и рН на средата. Всичко това би могло да въздейства върху качествата на сплавите, като намали устойчивостта към счупване на използваните дъги. Протоколът показва, че по време на ортодонтско лечение използваната дъга престоява в устната кухина най-често между 4 и 6 седмици и по-малко от 8 до 12 седмици. Съществуват изключения, една дъга да престои над 12 седмици за даден пациент [15].

Информацията, която производителите посочват за предлаганата от тях фабрична дъга на пазара е недостатъчна. За ортодонтите е много важно да знаят кои са основните елементи и какви са добавките към сплавта, от която е изработена дъгата. Клиничните изследвания са едни от най – точните изследвания и много трудни за изпълнение. Малко са съобщенията за този вид изследвания. В литературата има изследвания на неизползвани, фабрично предоставени ортодонтски дъги от различни производители [1]. Единични са клиничните резултати за дъги, престояли в устата за определен период. Всяка дъга е еднократна и нейните качества се запазват за определено време, Този вид изследвания са много полезни за клиничната практика, но трудно изпълними като проверка.

Идеята на настоящата дисертация е инспирирана от факта, че в медицината, във връзка с опазване на здравето на пациентите, трябва добре да се познава съставът и характеристиките на материалите, които се използват при лечението на пациентите. От направеното проучване на специализираната литература установихме, че информацията е недостатъчна за ортодонтските дъги изработени от никел-титанова, мед-никел-титанова и титан-ниобиева сплав използвани в клиничната ортодонска практика (*in-vivo* среда).

В последните години колективът от ИФГТ- БАН и к-да Ортодонтия-МУ София развива едно ново направление в областта на ортодонтията, свързано с цялостното изследване на ортодонтските дъги използвани в клиничната практика у нас.

Провеждат се два вида взаимосвързани изследвания, формиращи комплексното изучаване на дъгите: на химическия състав, структурата и морфологията на дъгите; на механичните им характеристики, следствие на състава и структурната матрица, както и на действието на работната среда.

За първи път у нас се поставя началото на създаване на база данни за цялостното (структурно-морфологично и механично) поведение на ортодонтските дъги.

## II. ЦЕЛ

Целта на настоящата дисертация е да се изследват химичният състав, структурата, морфологията и термичните фазови преходи на неизползвани и използвани в *in-vivo* среда (клиничната практика) ортодонтски дъги, изработени от следните сплави: никел-титанова, мед-никел-титанова и титан-ниобиева.

За изпълнението на тази цел си поставихме следните изследователски задачи:

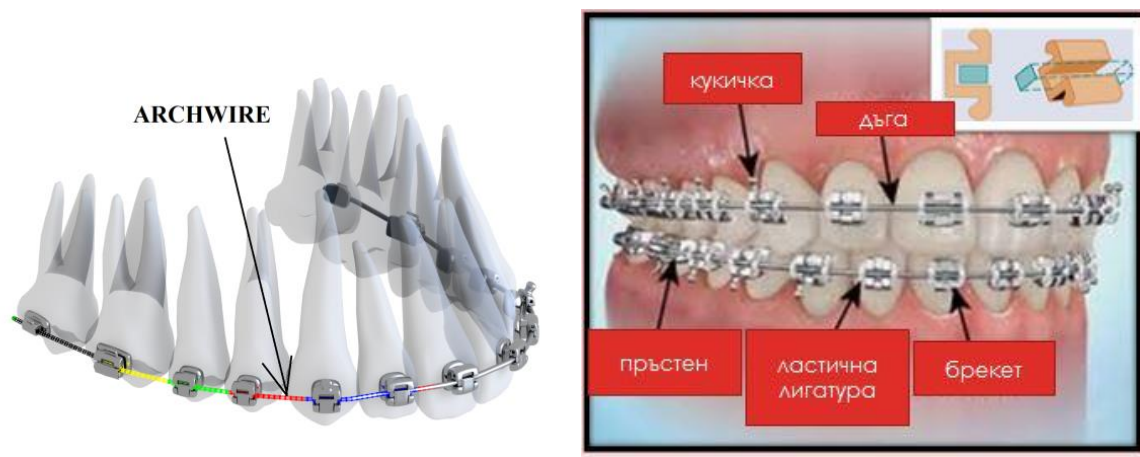
1. Изследване на топлоактивиращи Ni-Ti ортодонтски дъги както следва: неизползвана, фабрично предоставена, неизползвана автоклавирана и клинично използвана в *in-vivo* среда (до 5 седмици и над 8 седмици) чрез физикохимично охарактеризиране и проследяване влиянието на процеса на автоклавиране върху химичния състав, структурата, морфологията и термичните фазови преходи.
2. Изследване на топлоактивиращи Cu-Ni-Ti ортодонтски дъги както следва: неизползвана, фабрично предоставена, неизползвана автоклавирана и клинично използвана в *in-vivo* среда (до 6 седмици и над 8 седмици) чрез физикохимично охарактеризиране и проследяване влиянието на процеса на автоклавиране върху химичния състав, структурата, морфологията и термичните фазови преходи.
3. Изследване на неизползвана, фабрично предоставена топлоактивиращата Ni-Ti ортодонтска дъга с диференцирано освобождаване на сила в три различни зони чрез физикохимично охарактеризиране на химичния състав, структурата, морфологията в различните сегменти (фронтален, премоларен и дистален) на зъбната дъга.
4. Изследване на Ti-Nb ортодонтски дъги както следва: неизползвана, фабрично предоставена и клинично в *in-vivo* среда използвана (до 6 седмици и над 8 седмици) чрез физикохимично охарактеризиране на химичния състав, структурата, морфологията и термичните фазови преходи.

## III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

### III.1 Материали

За целите на настоящото изследване са използвани дъги от различни производители (Приложение 1).

В процеса на работа се установи, че всеки производител има собствена металургия за производство на различните видове ортодонтски дъги спрямо фазата на лечението.



**Фигура 6.** Ортодонтски апарат.

Избран е стандартен размер, който може да се използва във всички етапи от лечението с фиксирана техника [13]. В изследването са включени дъги, които са предварително автоклавираны (стерилизирани), за да бъде проверено влиянието на автоклавирането и евентуално да бъде изключено като фактор, оказващ въздействие върху свойствата на дъгите. По този начин са премахнати всички странични фактори и изследването бе съсредоточено върху получаването на научно значими и клинично приложими резултати.

Проведени са изследвания на неизползвани, фабрично предоставени, неизползвани автоклавиранни и използвани по време на лечение дъги. От всяка една дъга са взети парченца за всеки отделен направен анализ.

За първата изследователска задача са изследвани 4 броя топлоактивиращи Ni-Ti ортодонтски дъги, от един и същ производител – 1 неизползвана, фабрично предоставена, 1 неизползвана автоклавирана и 2 използвани по време на лечение (до 5 седмици и над 8 седмици).

За втората изследователска задача са изследвани 4 броя топлоактивиращи 35°C Cu-Ni-Ti ортодонтски дъги, от един и същ производител – 1 неизползвана, фабрично предоставена, 1 неизползвана автоклавирана и 2 използвани по време на лечение (до 6 седмици и над 8 седмици).

За третата изследователска задача са изследвани 1 брой топлоактивиращата никел-титанова ортодонтска дъга с диференцирано освобождаване на сила в 3 различни зони (фронтален, премоларен и дистален), от един и същ производител – 1 неизползвана, фабрично предоставена в 3 зони.

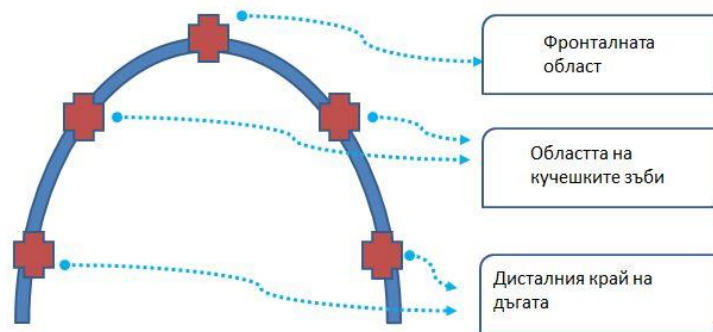
За четвъртата изследователска задача са изследвани 3 броя Ti-Nb ортодонтски дъги, от един и същ производител – 1 неизползвана, фабрично предоставена и 2 използвани по време на лечение (до 6 седмици и над 8 седмици).

Всички клинично изследвани дъги са осигурени от клиничната практика на проф. д-мн Лаура Андреева, доц. Владимир Петрунов и гл. Ас. Д-р Валери Петров от катедра „Ортодонтия”, факултет Дентална медицина - Медицински Университет- София.

### **Подготовка на образците**

Преди изследване на използваните за лечение (за определен период от време) ортодонтските дъги се отстраняват от устата на пациента, оставят се във ваничка с дезинфекционен разтвор за 30 минути и след това се почистват с памучен тампон, напоен със спиртен разтвор 95% за отстраняване на евентуални налепи и храна. Поставят се за

съхранение в затварящ се найлонов плик, заедно с попълнени в анкетна карта данни за дъгата. В специално създадената за проучването анкетна карта се нанасят данните за изследваната дъга. В картата се посочват: имената на пациента, неговата възраст, вид на дъгата според материала, размер, на коя зъбна дъга е поставена, дата на поставяне, дата на отстраняване, време на престой в устата, наличие и място на счупване на дъгата, проведена процедура по дезинфекция. Пациентите са подбрани съобразно техните нужди от ортодонско лечение. Така подготвени, всички дъги се анализират, като предварително е уточнена схемата на местата за анализ Фигура 11.



**Фигура 11.** Места за анализ на ортодонтските дъги.

### III.2 Методи

Чрез рентгенофазов анализ (XRD), използващ дифрактометър "Bruker D8 Advance с лъчение CuK $\alpha$  е изследвана структурата на образците. Данни за микроструктурата на образците е получена със сканираща електронна микроскопия (SEM), както следва: Zeiss модел EVO MA-15 с LaB6 катод и Philips 515 Scanning Electron Microscope. Определянето на елементния състав на образците е определено чрез енергийно дисперсионен анализ (EDX) продукт на Oxford Instruments - INCA Energy system, лазерно индуцирана плазмена спектроскопия (LIPS), Nd: YAG Quanta Ray GCR3 и рентгенно фотоелектронна спектроскопия (XPS) Kratos Analytical Ltd. За проследяване на термичните им фазови преходи е използвана диференциална сканираща калориметрия (DSC) Perkin-Elmer-8000. За измерване на магнитните свойства е използвана система за измерване на физични свойства (PPMS) Quantum Design, Inc. За процеса автоклавиране е използван Runyes model B autoclave, model: Steam sterilizer SEA-12L-B автоклав.

## VI. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

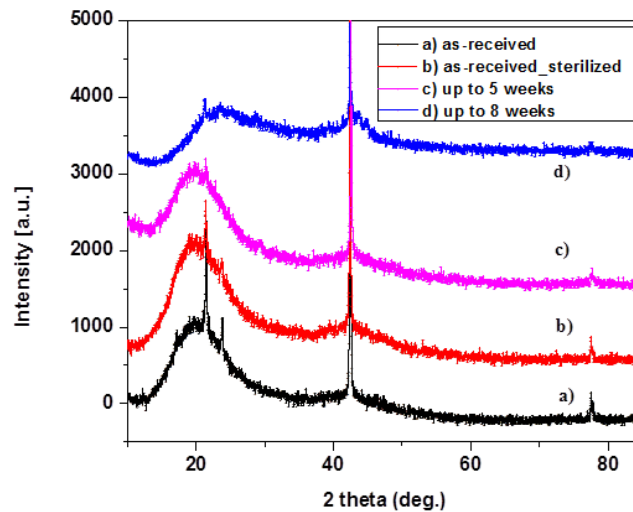
### VI.1 Резултати по първа задача: Изследване на топлоактивиращи Ni-Ti ортодонтски дъги

Различните етапи от лечението с фиксирана техника изискват използването на ортодонтски дъги от различни видове, с различно сечение и за различен период от време. В началния етап от ортодонтското лечение най-често използвани са топлоактивиращи Ni-Ti дъги, които са обект на нашето изследване (таблица 2).

**Таблица 2.** Вид и характеристики на изследваните Ni-Ti дъги

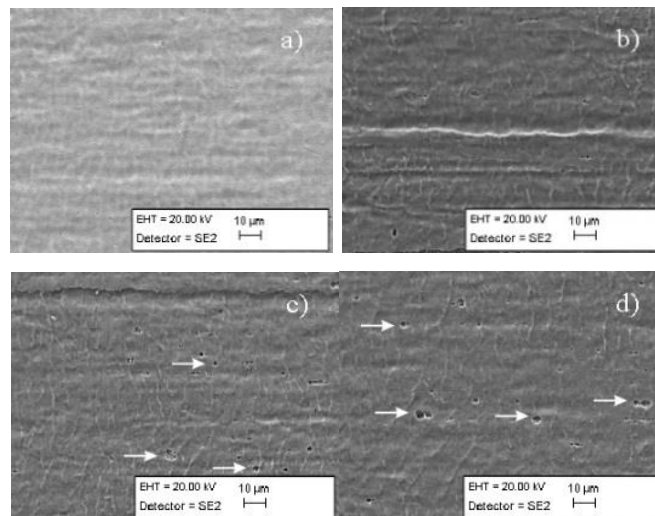
Производител	Размер	Период на престой
3M Unitek Monrovia, CA, USA	0.016" x 0.022" (0.406 x 0.558 mm)	Ni-Ti неизползвана
		Ni-Ti неизползвана автоклавирана
		Ni-Ti използвана до 5 седмици
		Ni-Ti използвана до 8 седмици

На фигура 20 е показан рентгенно-структурния анализ проведен при стайна температура. Наблюдава се аустенитна тип структура на всички изследвани дъги и аморфизация на тяхната повърхнина което може да се дължи на повърхностно взаимодействие със слюнката, плака или замърсяване.



**Фигура 20.** Рентгенографски спектри на изследваните Ni-Ti дъги.

Морфологията на повърхността на изследваните Ni-Ti дъги е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (Фигура 21).



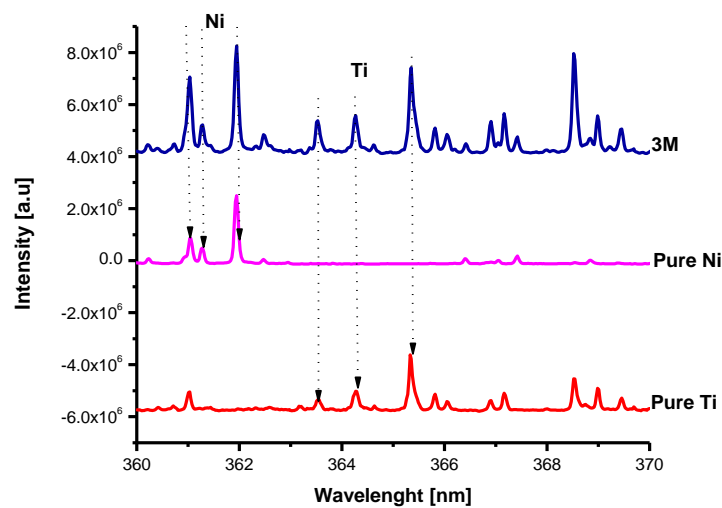
**Фигура 21.** SEM микрографии на изследваните Ni-Ti дъги: неизползвана а), неизползвана автоклавирана б), използвана до 5 седмици с), използвана до 8 седмици д).

Резултатите показват, че няма забележителна промяна на повърхността на неизползваната и неизползваната автоклавирана дъга. Процесът на автоклавиране не показва никакъв ефект върху структурата на изследваните дъги. На повърхността на дъгите, които са били използвани за лечение до 5 и до 8 седмици, може да се види, че има



промяна след клиничното им използване. Наблюдава се наличие на пори с по-големи размери, което може би е в резултат от агресивна среда в устата по време на лечението.

За качествено определяне наличието на Ti и Ni в изследваните дъги, чрез LIPS първоначално се регистрира спектъра на мишени изработени от чисти Ti и Ni. След това измерените спектри на дъгите се сравняват със спектрите на чистите елементи. Наличието или отсъствието на избрани аналитични линии в спектъра на измерената дъга показва наличието или отсъствието на дадения елемент в пробата. На фигура 22 са представени регистрираните спектри на пробите в диапазона от 360 – 370 nm на дължината на вълната, където се намират аналитичните линии на Ti и Ni.



**Фигура 22.** Спектри на изследваните Ni-Ti дъги получени чрез LIPS.

Получените резултати са качествени и показват наличието или отсъствието на даден елемент в изследваните дъги. В нашия случай наблюдаваме наличие само на Ti и Ni. Количеството на елементите би могло да се определи по интензивностите на аналитичните линии, но за целта е необходима калибровка чрез регистриране на спектъра на серия от образци с известна концентрация. Поради отсъствието на калибровъчни образци в случая количественият елементен анализ беше определен чрез EDX (таблица 3).

**Таблица 3.** Елементен състав на изследваните топлоактивиращи Ni-Ti дъги

Ni-Ti дъги Спекър	Елементи, Wt %				
	Ni	Грешка	Ti	Грешка	Общо Ni - Ti
Ni-Ti неизползвана	54.36	+/- 0.8%	45.64	+/- 0.8%	100.00
Ni-Ti неизползвана, автоклавирана	54.41	+/- 0.8%	45.59	+/- 0.8%	100.00
Ni-Ti използвана до 5 седмици	54.13	+/- 0.8%	45.87	+/- 0.8%	100.00
Ni-Ti използвана до 8 седмици	54.19	+/- 0.8%	45.81	+/- 0.8%	100.00

Резултатите показват че неизползваните ортодонтски дъги от фирмата 3M Unitek, Monrovia, CA, USA съдържат никел и титан, съответно 54.36wt% никел, 45.64wt% титан. Установено е, че използваните в клинична обстановка топлоактивиращи Ni-Ti дъги, в периода между 5-та и 8-та седмица, не променят изходния елементен състав.

DSC изследванията са направени в температурния диапазон от -50°C до + 50°C и обратно до -50°C при нагряване/охлаждане с 20°C/min. Температурите на фазовите преходи (TTR) в Ni-Ti сплави трябва да съответстват на температурите в оралната среда, които са полезни за ортодонтското лечение [16]. Информация за TTR за правоъгълни Ni-Ti дъги с размери 0.016 "x 0.022" са от съществено значение, тъй като няма достатъчно изследвания и предоставената от производителя информация не е достатъчна.

На таблица 4 и таблица 5 са показани резултатите, получени от DSC за изследваните дъги. Наблюдаваме освен наличие на аустенитна и мартензитна фаза, има и междинна R-фаза при процеса на охлаждане.

**Таблица 4.** DSC при процес на нагриване на изследваните топлоактивиращи Ni-Ti дъги

Ni-Ti дъги	Нагриване				
	Onset [ °C]	Delta H [J/g]	Peak [ °C]	Area [mJ]	Endset [ °C]
	<b>As</b>				<b>Af</b>
Ni-Ti неизползвана	4.35	6.3539	10.91	79.048	17.57
Ni-Ti неизползвана, автоклавирана	6.97	7.8037	10.93	33.056	13.86
Ni-Ti използвана до 5 седмици	12.90	10.0995	18.20	37.934	21.34
Ni-Ti използвана до 8 седмици	6.21	9.3893	11.43	49.979	15.52

**Таблица 5.** DSC при процес на охлаждане на изследваните топлоактивиращи Ni-Ti дъги

Ni-Ti дъги	Охлаждане									
	Onset [ °C]	Delta H [J/g]	Peak [°C]	Area [mJ]	Endset [°C]	Onset [ °C]	Delta H [J/g]	Peak [°C]	Area [mJ]	Endset [°C]
	<b>Rs</b>				<b>Rf</b>	<b>Ms</b>				<b>Mf</b>
Ni-Ti неизползвана	11.93	-2.1860	3.01	-27.19	-3.16	-	-	-	-	-
Ni-Ti неизползвана, автоклавирана	24.19	-2.9258	3.46	-12.394	-1.38	-42.59	-0.8540	-46.62	-3.618	-49.34
Ni-Ti използвана до 5 седмици	24.89	-3.5700	11.28	-13.409	3.94	-35.91	-4.7536	-41.66	-17.85	-47.19
Ni-Ti използвана до 8 седмици	9.03	-2.9202	3.40	-15.544	-2.61	-42.78	-0.7760	-47.08	-4.131	-49.74

При неизползваните, фабрично предоставени Ni-Ti дъги, от DSC анализите, направени в температурния диапазон от -50°C до +50°C и обратно до -50°C, се наблюдава преход от аустенит към R- фаза, без наличие на мартензитна фаза. При процеса на охлаждане, при неизползваната автоклавирана и клинично използваните има аустенит към R-фаза преход, последван от R-фаза до мартензитен преход. Af в процеса на нагриване на неизползваните и клинично използваните дъги се променя от 17.57°C до 15.52°C. Af е особено важно, тъй като показва температурата, при която материалът изцяло ще се върне в оригиналната си форма т.е е в изходното си състояние и следователно ще придобие по-голяма твърдост [16]. Температурите на преход са различни при всички изследвани дъги.

## **VI.2 Резултати по втора задача: Изследване на топлоактивиращи Cu-Ni-Ti ортодонтски дъги**

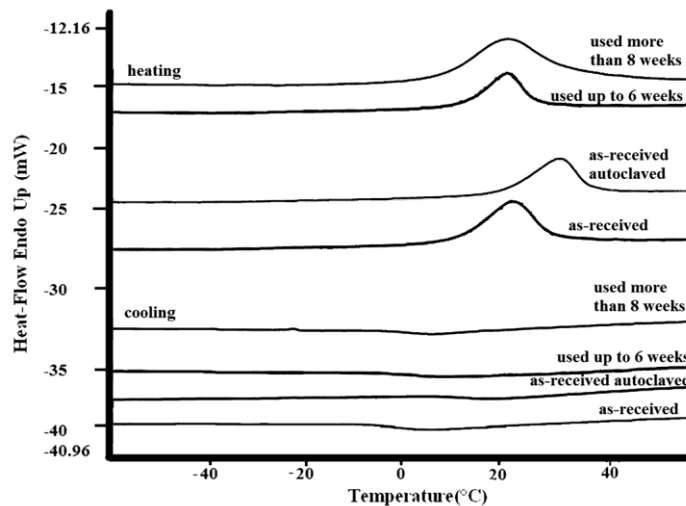
Средната температура в устната кухина е в диапазон от 33°C до 37°C за 79% от времето, в което дъгата е в устата. 20% от времето - температурата е по-ниска от средното ниво, а по-висока при 1% от времето, или средната температура в устната кухина е 35°C. Тъй като в зависимост от температурата на преход има 3 вида Cu-Ni-Ti ( 27°C, 35°C и 40°C ) ние се спряхме да изследваме 35°C Cu-Ni-Ti дъга, която е най-близка до средната температура в устата. Теплоактивиращи 35°C Thermo-active Cu-Ni-Ti ортодонтски дъги (ORMCO Glendora, CA, САЩ) от една и съща опаковка, доставени от дистрибутора с Afs (35°C) са изследвани. Дъгите са с правоъгълна форма и размери 0.016 "x 0.022" (0.406 x 0.558 mm). На опаковката както и на информационната карта на ортодонтските дъги е посочено че освен основните елементи (Cu, Ni, Ti) на дъгата, може да съдържа и следи от хром. Не е посочен количествения химичен състав. Освен основните елементи Изследванията са проведени на неизползвана, фабрично предоставена, неизползвана автоклавирана и клинично използвани дъги.

Температурите на фазовите трансформации са определени за търговско предлаганата 35°C Cu-Ni-Ti дъга (Таблица 7). DSC изследванията са направени в температурния диапазон от -50°C до + 50°C и обратно до -50°C при нагряване/охлаждане с 20°C/min.

**Таблица 7.** DSC резултати при процеса нагряване/охлаждане на изследваните 35°C Cu-Ni-Ti дъги

Cu-Ni-Ti Дъга	Нагряване				
	Mass (mg)	As (°C)	Peak (°C)	Af (°C)	Enthalpy(J/g)
Неизползвана	5.045	9.80	20.60	28.00	10.9548
неизползвана, автоклавирана	6.023	26.47	27.62	31.74	17.0411
използвана до 6 седмици	12.146	9.43	22.81	27.24	15.8621
използвана над 8 седмици	4.115	12.91	21.79	27.02	8.2641
Cu-Ni-Ti Дъга	Охлаждане				
	Mass (mg)	Ms (°C)	Peak(°C)	Mf (°C)	Enthalpy(J/g)
Неизползвана	5.045	10.13	-1.10	-12.66	-12.6908
неизползвана, автоклавирана	6.023	12.01	2.40	-4.76	-13.6155
използвана до 6 седмици	12.146	15.81	1.46	-7.67	-7.8784
използвана над 8 седмици	4.115	10.71	-0.20	-11.42	-13.4704

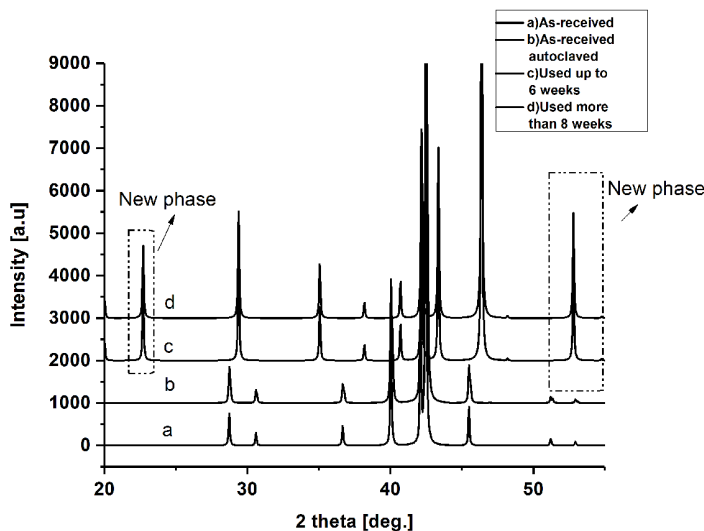
На фигура 26 се наблюдават кривите на процеса на нагряване/охлаждане. При нагряване се наблюдават разлики в температурните варианти на Afs на изследваните дъгите, докато при охлаждане кривите за всички проби са сходни с пикове с малък интензитет.



**Фигура 26.** DSC криви при нагряване/охлаждане за изследваните 35° Cu-Ni-Ti дъги.

DSC резултатите за неизползваната, фабрично предоставена дъга показват  $A_f = 28^\circ\text{C}$  и за неизползваната автоклавирана  $A_f = 31,74^\circ\text{C}$ . За клинично използваните  $A_f$  е около  $\sim 27^\circ\text{C}$ . Резултатите са с температурни разлики приблизително  $\sim 7^\circ\text{C}$  от данните, които ORMCO дава за тях. Въз основа на получените резултати се предполага, че  $35^\circ\text{C}$  топлоактивиращта Cu-Ni-Ti дъга от ORMCO има поведение като  $27^\circ\text{C}$  топлоактивиращта Cu-Ni-Ti от същия производител, дължащо се може би на производствени разлики. Joshua [17] наблюдава наличието на R фаза при нагряване и отсъствие на R фаза при охлаждане при неизползваните, фабрично предоставени  $35^\circ\text{C}$  Cu-Ni-Ti дъги. В нашите изследвания няма наличие на R фаза при нагряване/охлаждане.

Информация за наличието или липсата на мартензитна и аустенитна фаза се получава и чрез XRD анализи на изследваните ортодонтски дъги (Фигура 27).

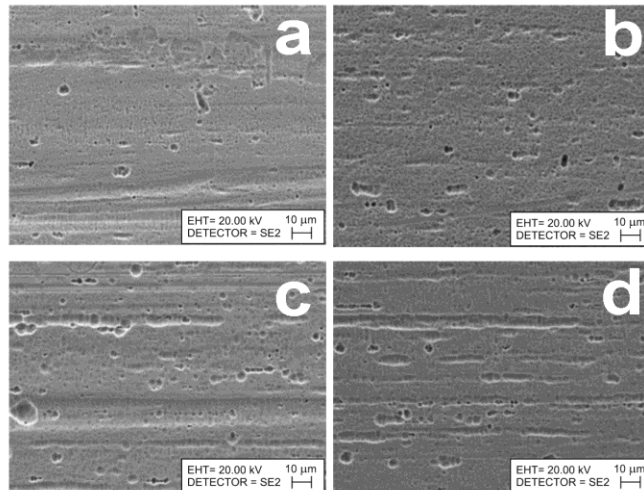


**Фигура 27.** Рентгенографски спектри на изследваните Cu-Ni-Ti дъги.

Неизползваната, фабрично предоставена и неизползваната автоклавирана дъга са с почти идентична дифракционна характеристика с максимална температура  $42.42^\circ$  (аустенитна фаза). Незначителната разлика между двата образеца е при интензитета на пиковете, което предполага по-малък размер на кристалите за автоклавираната дъга. XRD спектрите на клинично използваните дъги показват появата на допълнителна фаза с максимум около  $23^\circ$  и  $56^\circ$  (Фигура 27). От анализа на XRD направен на неизползваната автоклавирана може да се забележи остър пик, което означава по-добъра кристалност.

Процесът на автоклавиране не влияе върху структурата на дъгите. След клинично използване има допълнителна фаза, която вероятно се образува на повърхността на дъгите. Изследваните Cu-Ni-Ti дъги имат подобно поведение както при Ni-Ti, които проявяват образуване на нови фази на повърхността [18].

Информация за повърхностната морфология на изследваните Cu-Ni-Ti е получен чрез сканираща електронна микроскопия (Фигура 28).



**Фигура 28.** SEM микрографии на 35°C Cu-Ni-Ti дъга: неизползвана а), неизползвана автоклавирана б), използвана до 6 седмици с), използвана над 8 седмици d).

SEM микрографиите направени на повърхността на изследваните Cu-Ni-Ti дъги разкриват груба повърхност на Cu-Ni-Ti сплав, от която са направена дъгите. Има наличие на пори и повърхностни дефекти, като например драскотини. На клинично използваните дъги се наблюдават фини и по-големи пори, които могат да бъдат в резултат на агресивна среда в устата по време на лечението.

Химичния състав на изследваните Cu-Ni-Ti дъги определен чрез EDX (Таблица 8) показва минимални разлики в рамките на грешката на метода. Установено е, че има намаление на процентното съдържание на Cu и Ni.

**Таблица 8.** Елементен състав на изследваните топлоактивиращи Cu-Ni-Ti дъги

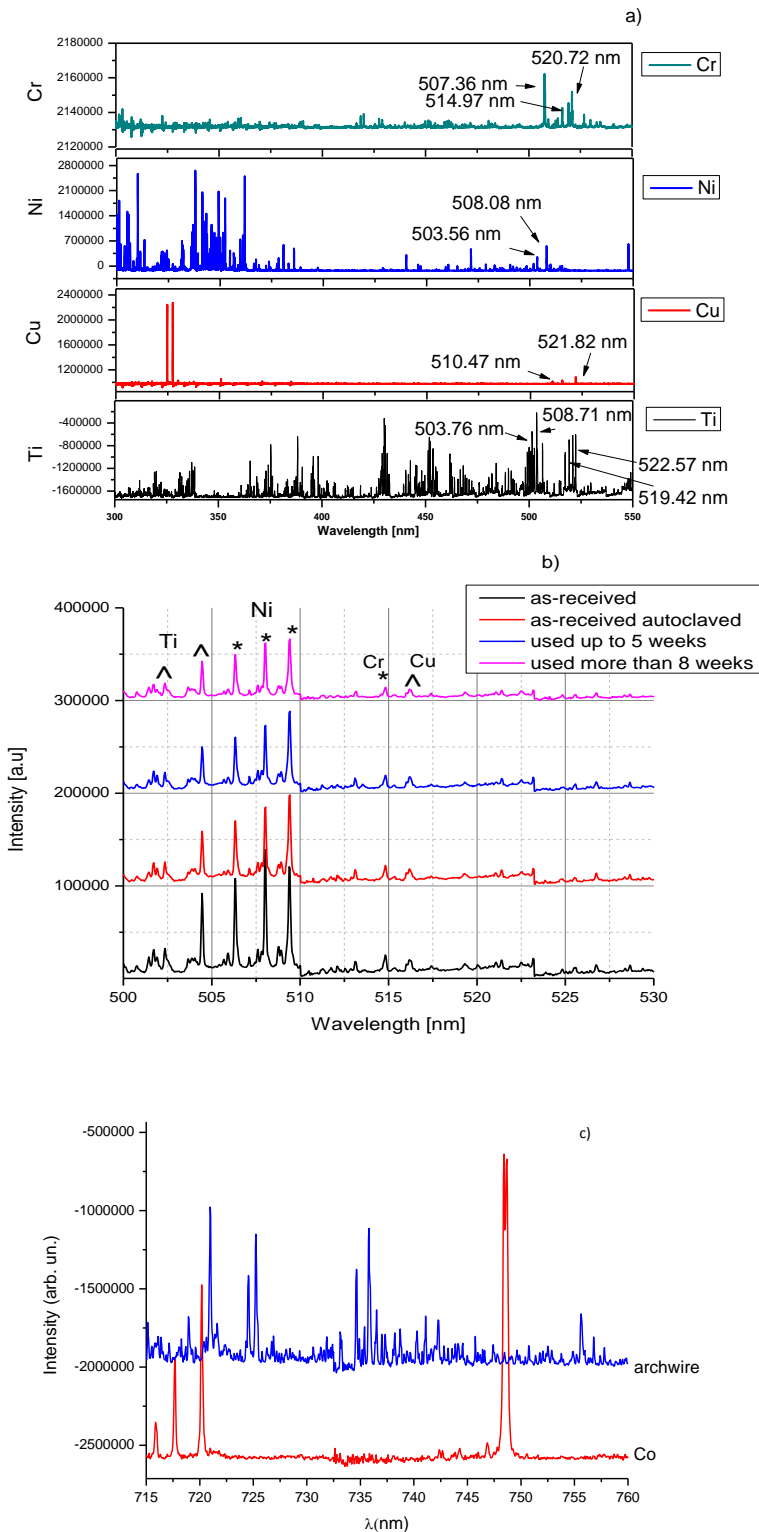
Cu-Ni-Ti дъги	Елементи, Wt %				
	Ti	Ni	Cu	Грешка	Общо
Неизползвана	45.6	47.6	6.8	+/- 0.8%	100.00
Неизползвана автоклавирана	46.8	47.1	6.1	+/- 0.8%	100.00
Използвана до 6 седмици	46.3	47.5	6.2	+/- 0.8%	100.00
Използвана над 8 седмици	46.5	47.3	6.2	+/- 0.8%	100.00

За качествено определяне наличието на Ti, Ni и Cu в изследваните дъги е проведен LIPS анализ, като първоначално се регистрира спектъра на мишени изработени от чисти Ti, Ni и Cu. След това измерените спектри на дъгите се сравняват със спектрите на чистите елементи. Наличието или отсъствието на избрани аналитични линии в спектъра на измерената дъга показва наличието или отсъствието на дадения елемент в пробата. На фигура 29а са представени регистрираните спектри на пробите в диапазона от дължини на вълните 300 – 550 nm, където се намират аналитичните линии на Ti, Ni, Cu и Cr:

Ni I (503.56 nm, 508.08 nm), линии Ti I (503.76 nm, 508.71 nm, 519.42 nm и 522.57 nm) Cu I линии (510.47 nm и 521.82 nm), Cr I линии (507.36 nm, 514.97 nm и 520.72 nm). Аналитичните линии на чистите елементи от фигура 29а са ясно забележими в спектъра на изследваните ортодонтски дъги на фигура 29б. Това потвърждава, че Ti, Ni, Cu, Cr и Co присъстват в елементния състав на изследваните дъги.

На Фигура 29с са представени регистрираните спектри на изследваните дъги в диапазона от дължини на вълните 715-760 nm, където са аналитични линии на Co. Наблюдава се че, в този диапазон няма регистрирани пикове на Co в изследваните Cu-Ni-Ti дъги.

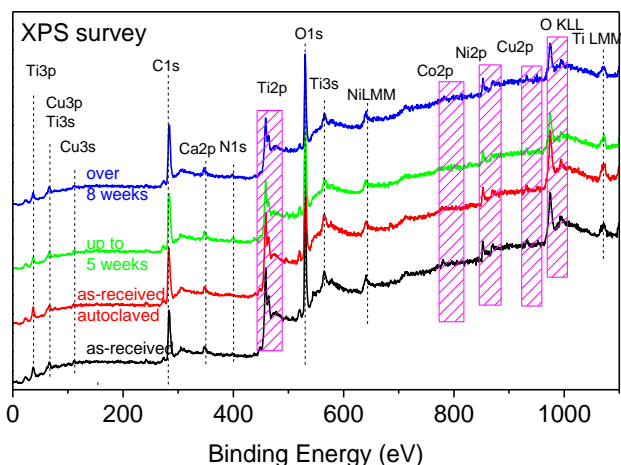




**Фигура 29.** ЛИПС спектри на: а) чисти елементи Ni, Ti, Cu, Cr, б) изследваните 35°C Cu-Ni-Ti дъги, в) изследваната 35°C Cu-Ni-Ti дъга и чист елемент Co.

Никел-титанови сплави със свойството памет на формата намират широко приложение в биомедицинската индустрия. Напоследък има изследвания които показват, че повърхностните свойства могат да се променят радикално чрез обикновени повърхностни обработки [19]. Ето защо ние използвахме друг метод за рентгенов фотоелектронен спектроскопичен анализ (XPS) за повърхностно изследване (елементен състав и химично състояние) на 35°C топлоактивиращи Cu-Ni-Ti дъги.

Получените спектри на XPS от повърхността на изследваните образци са показани на фигура 30. Резултатите показват, че има наличие на следните елементи: Ni, Ti, Cu и Co. N и Ca се откриват и се наблюдават поради повърхностно замърсяване на изследваните образци и следователно повърхността на пробите се продухва с  $Ar^+$  йони с енергия от 500 eV за 30 секунди.



**Фигура 30.** XPS спектър на изследваните 35°C Cu-Ni-Ti дъги.

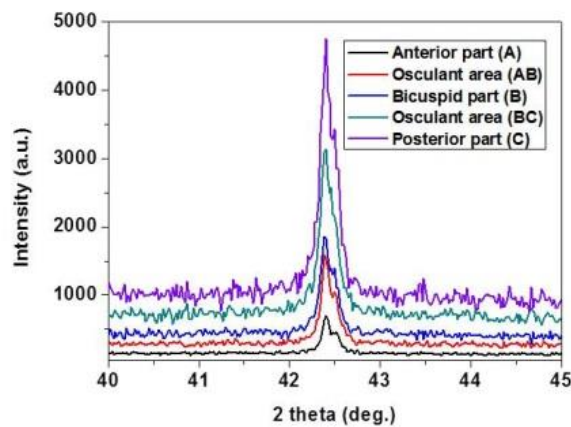
От информационната карта на 35°C Cu-Ni-Ti дъги е посочено, че има следи от хром и производителите обръщат внимание, че те може да не са подходящи за пациенти, предразположени към алергии на хром.

Това изследване разкрива, че ортодонтът трябва да е наясно, че 35°C топлоактивиращи Cu-Ni-Ti дъги не винаги могат да доставят очакваните сили и температура на фазовите трансформации, както твърди производителят.

### VI.3 Резултати по третата задача: изследване на топлоактивираща Variable Force 3 ортодонтска дъга

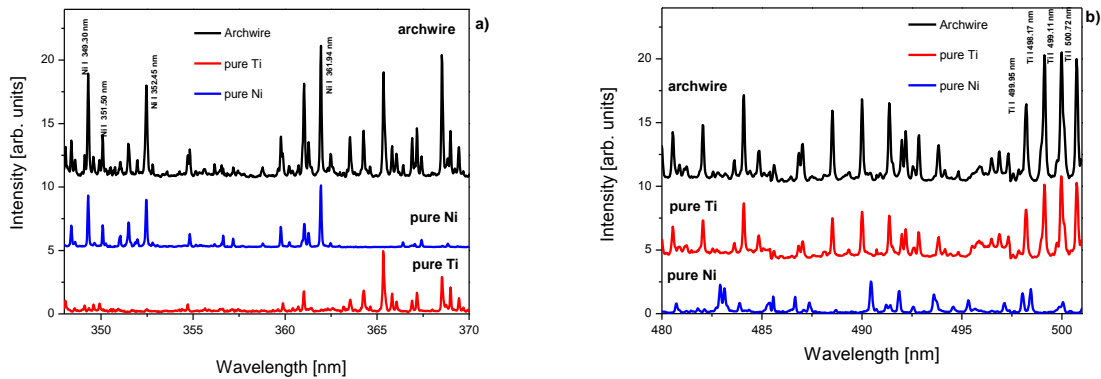
На информационната картичка дадена от производителите на Variable Force 3 дъгата е посочено, че тя поставя правилната сила към съответния регион (преден, премоларен и дистален край) на дъгата без да се нарушава комфорта на пациента.

Нправени са анализи на неизползвана, фабрично предоставена Ni-Ti ортодонтска дъга (Variable Force 3), със сечение 0.016" x 0.022" (0.406 x 0.558 mm) с 3 зони на еластичност – преден (A), в областта на кътниците (B) и заден сегмент (C). Според производителя, съотношението на силите в трите сегмента е приблизително 1:1, 5:2. Получените резултати от XRD (при стайна температура) показват типични пикове на кубична аустенитна фаза (Фигура 31).



**Фигура 31.** Рентгенографски спектри на изследваната Variable Fore 3 дъга.

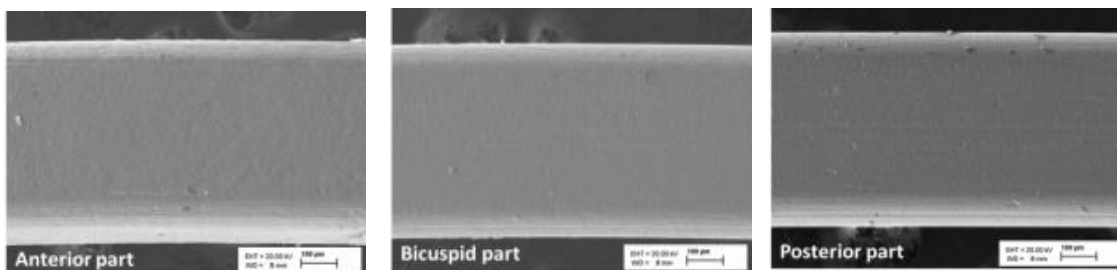
Местоположението на пиковете в пробите, взети от различните части на дъгата, не показват разлики в параметрите на решетката, което води до извода, че състава на дъгата е постоянен в трите й зони. LIPS е използван като независим метод за определяне на елементния състав, получен от различните региони на дъгата с 5mm разделяне.



**Фигура 32.** LIPS на Variable Force 3 ортодонтска дъга и проби от чист Ti и чист Ni.

Регистрираният LIPS спектър на ортодонтската дъга е спрямо спектъра на чист Ti и чист Ni. На Фигура 32а е показан част от спектъра (348-370 nm), в който присъстват аналитичните линии на Ni I (361.94 nm, 352.45 nm, 351.50 nm и 349.30 nm). Подобно, Фигура 32b показва частта от спектъра (480-501 nm) с аналитичните линии на Ti I (500.72 nm, 499.95 nm, 499.11 nm, 498.17 nm). От фигурите ясно се виждат аналитичните линии на чистите елементи в дъгата. Това е потвърждение, че само Ni и Ti присъстват в елементния състав на дъгата.

SEM микрографиите направени на повърхнината на изследваните дъги са показани на Фигура 33. Морфологията е еднаква по цялата дължина на дъгата.



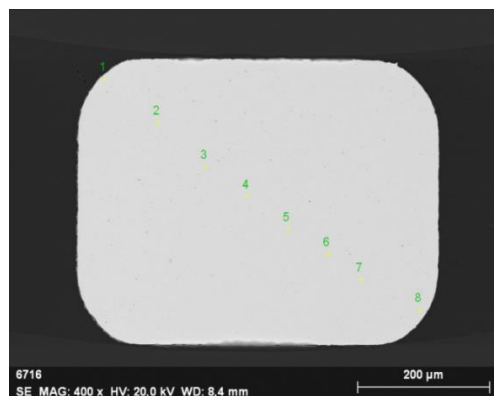
**Фигура 33.** SEM микрографии на основните региони на изследваната Variable Force 3 ортодонтската дъга.

Повърхностната микроструктура е идентична за всички различни части на изследваната дъгата.

EDX анализа, на напречното сечение на задната част на дъгата (Фигура 34, Таблица 9) показва добра хомогенност на пропорцията от елементи.

**Таблица 9.** Елементно съдържание на избрани точки от Variable Force 3 ортодонтската дъга.

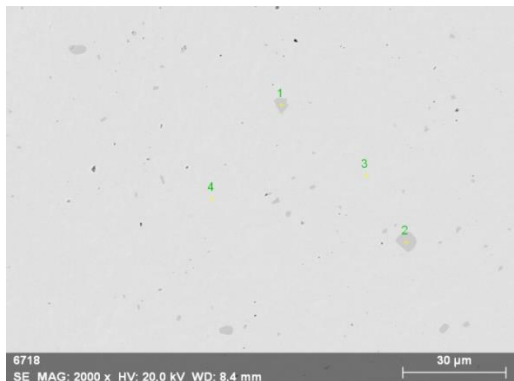
Спектър №	1	2	3	4	Грешка
Елементи					
Титан, Ti (wt. %)	63.24	64.20	46.37	46.35	+/- 0.8%
Никел, Ni (wt. %)	36.76	35.80	53.63	53.65	+/- 0.8%
Общо, %	100	100	100	100	+/- 0.8%



**Фигура 34.** СЕМ микрография на напречно сечение на изследваната дъга.

**Таблица 10.** Елементен състав на изследваните точки от ортодонтската дъга.

Спектър №	1	2	3	4	5	6	7	8	Грешка
Елементи									
Титан, Ti (wt. %)	46.44	46.48	46.57	46.04	46.65	46.69	46.05	46.50	+/- 0.8%
Никел, Ni (wt. %)	53.66	53.52	53.43	53.96	53.35	53.31	53.95	53.50	+/- 0.8%
Общо, %	100	100	100	100	100	100	100	100	+/- 0.8%



**Фигура 35.** СЕМ микрография на повърхнината на изследваната дъга.

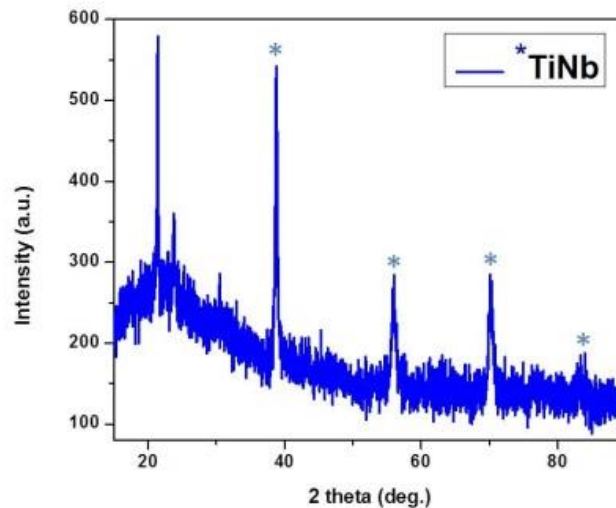
Има малки включвания (2-5  $\mu\text{m}$ ) във веществото със състав подобен на  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (Фигура 35, Таблица 10), които биха могли да бъдат резултат от процеса на производство (напр. различен процес на охлаждане). Дъгата не е покрита със слой и средните стойности на елементния състав е приблизително Ti 46.28 wt.% и Ni 53.72 wt.%. При провеждането на тези изследвания е установено, че няма значителни промени в химичния състав на повърхността на топлоактивиращата Ni-Ti ортодонтска дъга с диференцирано освобождаване на сила в трите зони. Получените резултати от изследването на фабричните неизползвани дъги обезпечава полезна информация, необходима за по-нататъшното изследване на механичните свойства на дъгата, както и евентуални структурни промени по време на период на клинично третиране.

#### **VI.4 Резултати по четвъртата задача: изследване на Ti-Nb ортодонтски дъги**

В зависимост от състоянието (подредбата на зъбите), в крайната фаза от лечението се избират ортодонтски дъги с различен размер. По тази причина са изследвани две Ti-Nb дъги с различни размери. Такива изследвания на клинично използвани Ti-Nb дъги се правят за пръв път у нас.

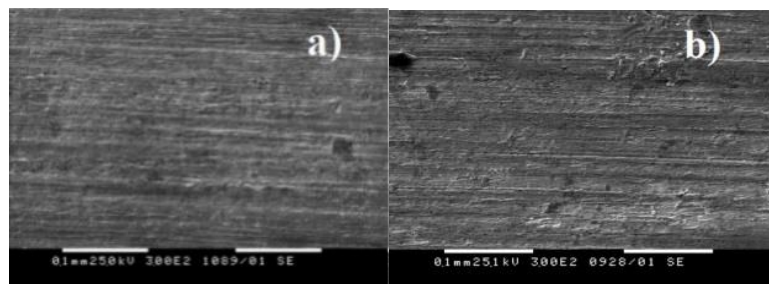
Изследвани са Ti-Nb ортодонтски дъги произведени от фирмата ORMCO Company, CA, USA, с две различни напречни сечения 0.019" x 0.025" (0.48x0.63mm) и 0.017" x 0.025" (0.43x0.63mm). Анализите са направени на неизползвани фабрично предоставени и клинично използвани (до 6 и над 8 седмици) дъги.

На фигура 36 е показана дифракционната картина на дъга Ti-Nb (0.019" x 0.025"). Регистрираните дифракционни пикове показват наличието на Ti и Nb, което е в съгласие с резултатите получени от Mi. Han et al [20] според които Ti-Nb сплавите са по-чувствителни към съдържанието на Nb.



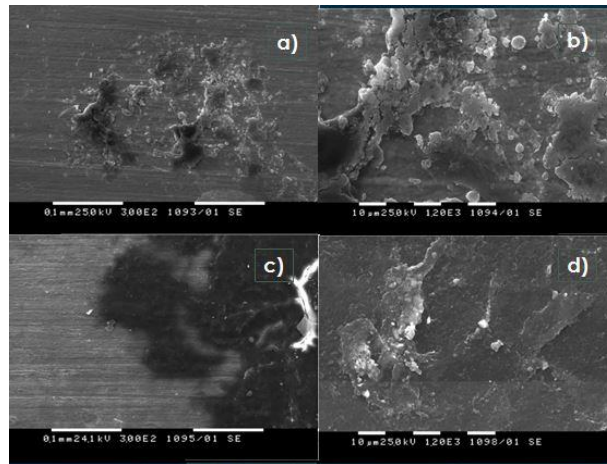
**Фигура 36.** Рентгенографски спектри на изследваната Ti-Nb ортодонска дъга 0.019" x 0.025".

На фигура 37 са показани микрографии на неизползваните, фабрично предоставени дъги с две сечения. Не се наблюдава промяна по повърхността. При клинично използваните се забелязват малки дефекти по повърхността им, особено за дъгата с размери 0.019" x 0.025" (фигура 37 и фигура 38).

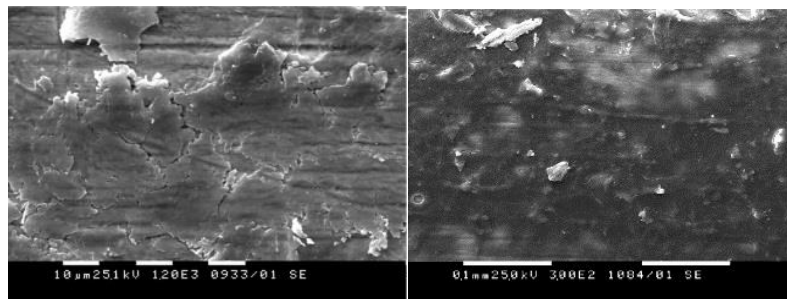


**Фигура 37.** SEM микрографии на фабрична неизползвана дъга: 0.017" x 0.025 " a)

и 0.019 x 0.025" b).



**Фигура 38.** SEM микрографии на клинично използвани дъги 0.017" x 0.025 ", до 6 седмици (a, b) и над 8 седмици (c, d)



**Фигура 39.** SEM микрографии на клинично използвани дъги 0.019" x 0.025 ", до 6 седмици (ляво) и над 8 седмици (дясно).

По повърхността на клинично използваните дъги се виждат микропукнатини и пори, които могат да влошат механичните свойства на дъгите. SEM снимките показват, че повърхността на изследваните дъги е груба. Забелязват се дефекти по повърхността на клинично използваните дъги престояли в устата на пациента над 8 седмици. Наблюдава се и наличие на плака, което може да е резултат от агресивната среда в устата.

За количествено определяне на елементния състав е направен EDX анализ на 4 участъка от всяка изследвана дъга. Анализът потвърждава, че основните елементи са Ti и Nb (таблици 11 и 12).



**Таблица 11.** Елементен състав в четири точки от фабрична неизползвана Ti-Nb дъга (0.019" x 0.025")

Спектър	1	2	3	4	Грешка
Елементи	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	
Ti	57,15	57,52	57,05	57,11	+/- 0.8%
Nb	42,85	42,48	42,95	42,89	+/- 0.8%
Общо	100,00	100,00	100,00	100,00	+/- 0.8%

**Таблица 12.** Елементен състав на фабрична неизползвана Ti-Nb дъга (0.017" x 0.025")

Спектър	1	2	3	4	Грешка
Елементи	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	
Ti	57,26	57,21	57,87	57,57	+/- 0.8%
Nb	42,74	42,79	42,13	42,43	+/- 0.8%
Общо	100,00	100,00	100,00	100,00	+/- 0.8%

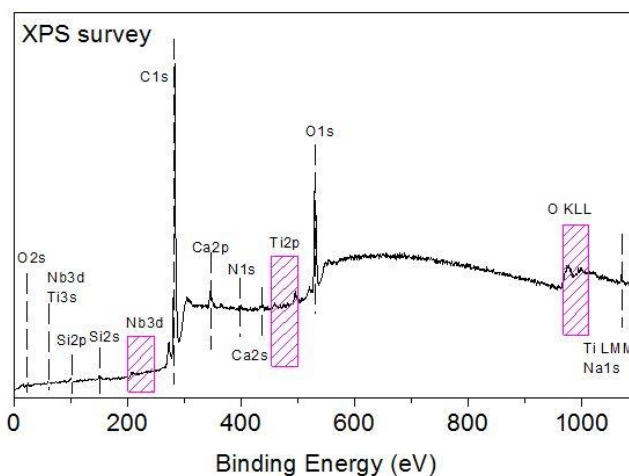
Няма наличие на допълнителни елементи като Cr, Co, Cu, които са регистрирани при другите изследвани Ni-Ti и Cu-Ni-Ti дъги [21-24]. На дъгата с размери (0.019" x 0.025") средното съдържание на елементите е: Ti 57.20 wt % и Nb 42.79 wt%, а за дъгата с размери (0.017" x 0.025") е: Ti 57.47 wt% и Nb 42.52 wt%. EDX за клинично използваните дъги потвърждава, че основните елементи са Ti и Nb. Резултатите от получените спектри на XPS от повърхността на изследваните образци (фигура 40) също показват, че има на повърхността наличие на елементите Ti и Nb.

**Таблица 13.** Елементен състав на клинично използвана Ti-Nb дъга (0.017" x 0.025").

Ti-Nb дъга 0.017"x0.025"	Използвана до 6 седмици, Wt%	Използвана над 8 седмици, Wt%	Грешка
Ti	57,62	53,06	+/- 0.8%
Nb	42,38	46,94	+/- 0.8%

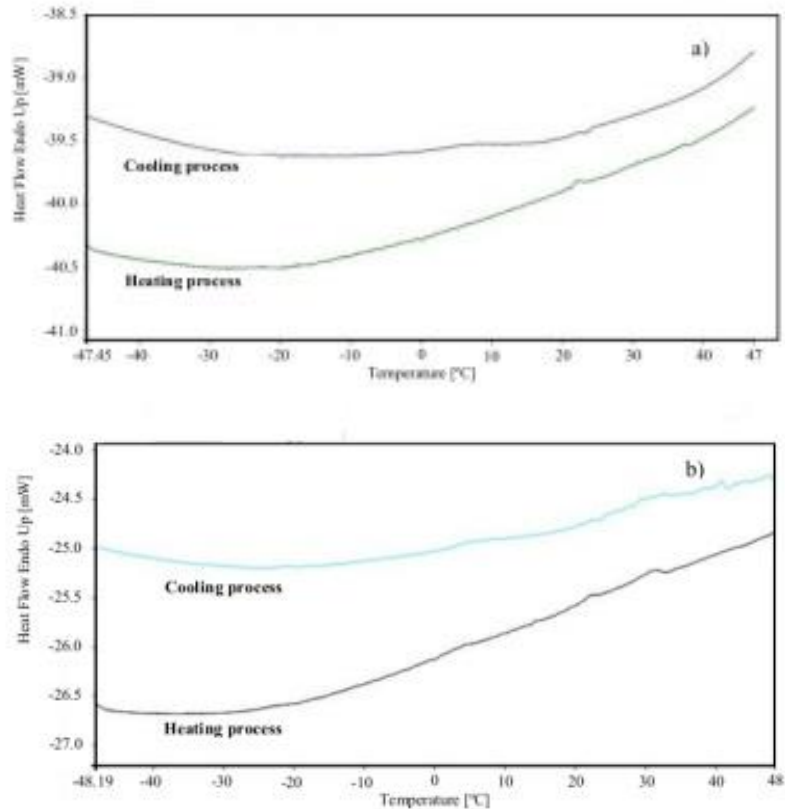
**Таблица 14** Елементен състав на клинично използвана (0.019" x 0.025").

Ti-Nb дъга 0.019"x0.025"	Използвана до 6 седмици, Wt%	Използвана над 8 седмици, Wt%	Грешка
Ti	55,81	55,53	+/- 0.8%
Nb	44,19	44,47	+/- 0.8%



**Фигура 40.** XPS спектър на изследваните Ti-Nb дъги.

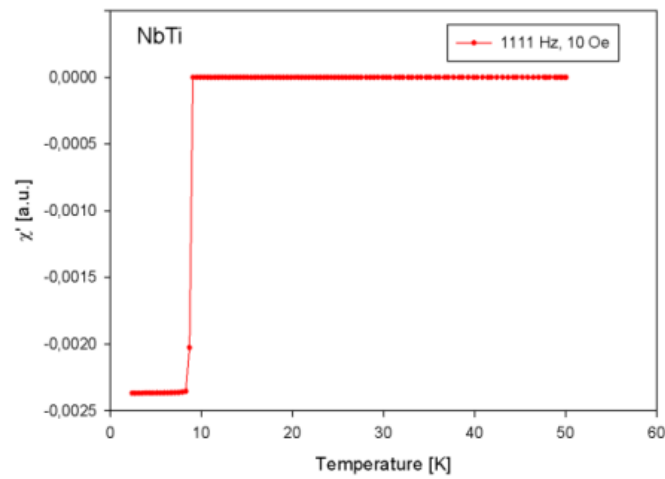
На фигура 41 са представени DSC криви, които показват, че няма термични фазови преходи в диапазона от -50°C до +50°C при процеса нагряване/охлаждане при двете изследвани дъги.



**Фигура 41.** DSC криви на неизползвана, фабрично предоставена Ti-Nb дъга със сечения: 0.017" x 0.025" a) и 0.019" x 0.025" b).

Знае се, че Ti-Nb сплав притежава свръхпроводими свойства при достатъчно ниски температури около 10K. С оглед допълване информацията за дъгата, получена от Ti-Nb сплав, използвана в ортодонтията ние изследвахме магнитните ѝ свойства при ниски температури.

Резултатите, показани на Фигура 42 показват, че при около 10K материалът е свръхпроводим. Магнитните измервания направени на Ti-Nb дъги показват, че при 10K материалът е свръхпроводник, а над тази температура, е в парамагнитно състояние.



**Фигура 42.** Температурна зависимост на магнитната възприемчивост на Ti-Nb (0.019" x 0.025").

Магнитните измервания на Ti-Nb дъги са полезни, с оглед на това, че показват, че Ti-Nb дъги нямат магнитни свойства по време на ортодонското им приложение. Сплавите имат широко приложение в много области, като медицината и дъгите могат да бъдат рециклирани без промяна в свойствата за по-нататъшна употреба.

## V. Изводи

1. Изследван е ефектът на процеса на автоклавиране на топлоактивиращи неизползвани, фабрично предоставени Ni-Ti и Cu-Ni-Ti дъги. Не са установени промени в химичния състав на дъгите и изменения в структурата на повърхността им. Получени са доказателства за влиянието на процеса на автоклавиране върху термичните фазови преходи на изследваните дъги.
2. Теплоактивиращите неизползвани, фабрично предоставени, неизползвани автоклавиран и клинично използвани (до 6 седмици и над 8 седмици) Ni-Ti, Cu-Ni-Ti и Ni-Ti с диференцирано освобождаване на сили в 3 зони ортодонтски дъги запазват аустенитния си тип структура при стайна температура.
3. Качественият и количественият елементен анализ показва, както следва:
  - дъгите от фирмата 3M Unitek, Monrovia, Calif, USA съдържат 54.66 wt % Ni и 45.46 wt % Ti;
  - дъгите от фирмата Ormco Corp., Glendora, CA, USA съдържат 47.6 wt % Ni, 45.6 wt % Ti и 6.8 wt % Cu;
  - дъгите от фирмата Ortho Organizers съдържат 46.28 wt% Ti и 53.72 wt% Ni;
  - дъгите от фирмата Ormco Corp., Glendora, CA, USA съдържат 57.20 wt % Ti и 42.79 wt% Nb за дъгата със сечение (0.019" x 0.025") и 57.47 wt% Ti и 42.52 wt% Nb за дъгата със сечение (0.017" x 0.025" );

Количественото съдържание на елементия състав на изследваните клинично използвани дъги не се променя значително в периода на лечение до 8 седмици.

4. Направеният SEM анализ показва, че продължителното използване на топлоактивиращите Ni-Ti и Cu-Ni-Ti ортодонтички дъги (над 8 седмици) води до увеличаване на порите и грапавост по повърхнината, което може да доведе до влошаване на свойствата им.
  
5. Чрез LIPS е потвърдено наличието на следи от Cr в Cu-Ni-Ti дъги в съответствие с информацията подадена от производителя. Установихме, чрез XPS следи от Co на повърхността на същите дъги, с което се допълва информацията за техния състав.
  
6. Термичните фазови преходи в температурния диапазон от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$  са, както следват:
  - за топлоактивиращите неизползвани, фабрично предоставени, неизползвани автоклавиращи и клинично използвани (до 6 седмици и над 8 седмици) Ni-Ti дъги в процеса на нагряване настъпва фазов преход Af  $\sim 15.57^{\circ}\text{C}$ , а в процеса на охлаждане е регистриран фазов преход Rs (R фаза)  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  и  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ , а при  $-40^{\circ}\text{C}$  е регистриран Ms.
  - за топлоактивиращите неизползвани, фабрично предоставени, неизползвани автоклавиращи и клинично използвани (до 6 седмици и над 8 седмици) Cu-Ni-Ti дъги е установено изместване на температурите на преход с  $\sim 7^{\circ}\text{C}$  от температурата, посочена от производителя ( $35^{\circ}\text{C}$ ).
  - за неизползвани, фабрично предоставени и клинично използвани (до 6 седмици и над 8 седмици) Ti-Nb дъги не се наблюдава термичен фазов преход.

## VI. Приноси

- Изследвани са топлоактивирщи Ni-Ti и Cu-Ni-Ti, и Ti-Nb ортодонсткi дъги с различна продължителност на лечение в клинична обстановка. Получените резултати за химичния състав, морфологията, структурата и термичните фазови преходи са от полза за лекуващия ортодонт с цел опазване на здравето на пациента.
- Установено е, че процесът на автоклавиране на топлоактивирщи Ni-Ti и Cu-Ni-Ti ортодонсткi дъги влияе върху термичните им фазови преходи, но не променя химичния им състав и не влияе върху кристалната им структура.
- Установено е, че продължителността на лечението не оказва съществено влияние върху химичния състав и структурата на изследваните клинично използвани ортодонсткi дъги, до 8 седмици, след което се наблюдава аморфизиране на материала.
- Определено е, че 35°C Thermo-active Cu-Ni-Ti дъга, от фирмата ORMCO има изместване на температурите на преход с приблизително  $\sim 7^\circ\text{C}$  от температурата, посочена от производителя (35°C).
- Въз основа на получените в дисертационния труд резултати, посочени и в направените публикации, се оформя за първи път онази част от базата данни за цялостното поведение на ортодонстките дъги, обхващаща химичния състав, кристалната структура, морфологията и термичните фазови преходи на топлоактивирщи Ni-Ti и Cu-Ni-Ti, и Ti-Nb ортодонсткi дъги, използвани при лечение с фиксирана техника в Катедрата по Ортодонтия към Факултет по дентална медицина, МУ, гр. София.

## VII. ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Theodore E, William AB. Orthodontic Applications of Biomaterials, a Clinical Guide, 2017, ISBN: 978-0-08-100383-1
- [2]. Rohit RS, Biology of tooth movement, *Annals and Ess. of Dent*; 2015, 8-4.
- [3]. Berge M, Gjerdet NR, Erichsen ES. Corrosion of silver soldered orthodontic wires. *Acta Odont Scand*; 1982, 40: (2): 75-92.
- [4]. Eliades T, Athanasiou A. In Vivo Aging of Orthodontic Alloys: Implications for Corrosion Potential, Nickel Release, and Biocompatibility. *Angle Orthod*; 2002, 72:222–237.
- [5]. <https://www.90210dentist.net/blog/the-origin-of-braces>
- [6]. Shape memory orthodontic archwire having variable recovery stresses, United States Patent 1997
- [7]. Brantley WA. Orthodontic wires. In: Brantley WA, Eliades T, eds. *Orthodontic Materials: Scientific and Clinical Aspects*. Stuttgart: Thieme; 2001, 77–103.
- [8]. Petrov V, Terzieva S, Lazarova T, Mikli V, Andreeva L, Stoyanova-Ivanova A, Corrosive changes in the chemical composition of the orthodontic arches' surface during treatment. *Bulgarian Chemical Communications*; 2013,45: 4: 455 – 460.
- [9]. Yves B, Anne V, Christophe R, Marie-Pierryle F. Torsional superelasticity of NiTi archwires, *Angle Orthodontist*, Vol 80, No 6, 2010.
- [10]. Dalstra M, Denes G, Melsen B. Titanium-niobium, a new finishing wire alloy, *Clin Orthod Res*. 2000; 3, 6-14.
- [11]. Saúl P, MárioV, Maria C. The specific case of stainless steel and beta-titanium Author links open overlay panel, *Journal of Dental Scie*. 2015;10, 1, 1-7.
- [12]. Van DA, Zilm PS, Rogers AH, Marin PD. A SEM evaluation of debris removal from endodontic files after cleaning and steam sterilization procedures. *Aust Dent J.*; 49: 128–135. (2004).
- [13]. Nanda R. *Biomechanics and esthetic strategies in clinical orthodontics*, book, 1st Edition, 2005.
- [14]. Fariborz A, Alireza J, Parviz A, Sepehr S. Metal ion release from fixed orthodontic appliances an in-vivo study, *Eur. J. of Ortho*, 2012; 34 126–130.
- [15]. Proffit WR: *Contemporary Orthodontics*, Ed.4, Mosby-Elsevier Inc., St. Louis, USA: 2007, 359-394.
- [16]. T. Sobottka, F. P. Valarelli, R. H. Cancado, K. M. S. Freitas, D. J. Villarinho, *J App. Oral Sci.*, 2014, 22 109– 117.
- [17]. Joshua G. *Thermal Properties of Copper Nickel-Titanium Orthodontic Archwires*. marquette university: master thesis, 2016.
- [18]. Ilievka I. et al. Structural and morphological characterization of heat-activated nickel-titanium archwires, *Bul. Chem. Commun*. 2017; 49, A;33–39.
- [19]. David A, David M. Characterisation of surface-modified nickel titanium alloys *Materials Science and Engineering A349* (2003) 89/97.
- [20]. M. Han, J. Kim, M. Hwang, H. Song and Y.J. Park, *Materials*, 2015; 8,21.
- [21]. V. Petrov, S. Terzieva, V. Tumbalev, V. Mikli, L. Andreeva, A. Stoyanova-Ivanova, *Bul. Chem. Commun.*, 47, 54 (2015).
- [22]. T. Chaturvedi, *The Orthod. Cyber J.*, January (2008), online: [www.orthocj.com](http://www.orthocj.com).
- [23]. Kusy RP. A review of contemporary archwires: their properties and characteristics. *Angle Orthod* 1997; 67: 197-208.
- [24]. O. Prymak, A. Klocke, B. Kahl-Nieke, M. Epple, *Mat. Sci. and Eng*. 2004, **378**, 110.



**Публикации във връзка с дисертацията:**

1. V. I. Petrunov, L. S. Andreeva, S. I. Karatodorov, V. I. Mihailov, S. D. Terzieva, **I. Ilievska**, A. K. Stoyanova-Ivanova, V. G. Tumbalev, V. Mikli, “Analysis of elemental composition of a heat activated, multi-force, nickel titanium orthodontic archwire”, Bulgarian Chemical Communications, Volume 47, Number 1, (2015) 229–23, ISSN: 0342 – 1130, IF: 0.238, <http://bcc.bas.bg/>
2. **Ivana Ilievska**, Daniela Karashanova, Vladimir Petrunov, Andrzej Zaleski, Marek Drozd, Valdek Mikli, Angelina Stoyanova-Ivanova, „Characterization of titanium–niobium orthodontic archwires used in orthodontic treatment“, Bulgarian Chemical Communications, Volume 48, Special Issue G, (2016), 183-187, ISSN: 0342 – 1130, IF: 0.238, <http://bcc.bas.bg/>.
3. **I. Ilievska**, V. Petrov, L. Andreeva, D. Kovacheva, A. Zaleski, M. Drozd, E. Bukowska, V. Mikli, A. Stoyanova-Ivanova, „Structural and morphological characterization of heat-activated nickel-titanium archwires“, Bulgarian Chemical Communications, Volume 49, Special Issue A (2017), 33–39, , ISSN: 0342 – 1130 IF 0.238, [http://bcc.bas.bg](http://bcc.bas.bg/).
4. Valeri Petrov, **Ivana Ilievska**, Laura Andreeva, Valdek Mikli, Andrzej Zaleski, Angelina Stoyanova-Ivanova, „Studying the Effects of Autoclaving Process on Orthodontic Archwires, “MedInform Journal”, issue 1, (2017), DOI:10.18044/Medinform.201741.559.
5. **Ilievska I**, Petrov V, Mihalov V, Karatodorov S, Andreeva L, Stoyanova-Ivanova A, “Study of composition of heat activated orthodontic archwires in in-vivo environment” Списание Ортодонски преглед, май, (2016), том 18, книжка 1, стр. (3-9).
6. Петров В, Андреева Л., Стоянова-Иванова А, **Илиевска Ив.**, Георгиева М „Приложение на физичните методи за изследване в ортодонтската практика“, Обществено дентално здраве- постижения, предизвикателска, перспективи,. (19.11.2016 г.) стр. 86-99, София.

7. В. Петрунов, А.Стоянова-Иванова, **И. Илиевска** “Приложение на физичните методи за изследване на TiNb дъги в ортодонтската практика”, Обществено дентално здраве - постижения, предизвикателска, перспективи, (19.11.2016) стр. 77-85, София.

**Положени изпити съгласно учебния план и оценка:**

-Специализиран курс, „Неорганична кристалохимия и ренгеноструктурен анализ“, взет изпит с оценка: Отличен 6.

--Специализиран курс „Електронната микроскопия и електронна дифракция в структурния и фазов анализ на материалите“, взет изпит с оценка: Мн. добър 5

-Езиков курс: Английски: Мн. добър 5.25.

-Компютърен курс: Photoshop, Отличен 6.

-Изпит по базов специализиран предмет по утвърдения конспект от Научния съвет на ИФТТ – БАН (Протокол №20 от 09.03.2017, Решение 4) по професионално направление 4.1 Физически науки, научна специалност „Физика на кондензираната материя“ с оценка: Мн. добър 5.

**Работа по проекти:**

Проект ЕБР:

- ЕБР с Естония 2015-2017: ISSP and Tallin University of Technology - Estonia, Prof. Valdek Mikli, Тема: „SYNTHESIS AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF NANOMATERIALS“, (“Синтез и структурни изследвания на наноматериали“), ръководител: Доц. д-р Ангелина Стоянова-Иванова
- ЕБР с Полша 2015-2017: Институт по електроника, Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, Тема: „Изследвания върху

структурните и магнитните свойства на високо-анизотропни магнитни структури на базата на хексаферити за микровълнови приложения. “

### **Специализации и командировки:**

- Проект ЕБР:

Командировка в Институт по ниски температури и структурни изследвания – Полска Академия на Науките, Вроцлав, Полша (09.05.2016 – 16.05. 2016).

- Проект INERA-[REGPOT-2012-2013-1 NMP]:

Командировка-Институт по ниски температури и структурни изследвания – Полска Академия на Науките, Вроцлав, Полша (13.06.2016 – 13.07.2016) Представяне на писмен и устен научен отчет за проведената командировка на “Postmobility experience sharing seminar”, ИНЕРА Работен пакет 3 (14.09.2016).

### **Участие с доклади/постери на конференции и/или школи:**

- 1) Конференция – „6th Young researcher meeting, L’aquila –Italy, (12–14.10.2015 г.) постерно участие на тема „Structure characteristics of nitinol heat-activated orthodontic wires during treatment “.
- 2) Конференция - INERA conference 2015 „Light in nanoscience and nanotechnology,, (Inn 2015), Hissar, Bulgaria, dedicated to the “international year of light – 2015” poster – 5-1. p. 89 (19-23 october 2015). Постерно участие на тема „Structure characteristics of nitinol heat-activated orthodontic wires during treatment “.
- 3) Конференция – „Laser and plasma matter interaction “– (18-20 november 2015), 15, p. 43. Plovdiv, Bulgaria, постерно участие на тема „Elemental and structural analyses of orthodontic archwire by LIBS and XRD “.
- 4) Участие в конкурс "Young and energetic scientists" (YES) с проект на тема „Изследвания на ортодонтички дъги за определяне на оптималния период на лечение “.

Проектът е един от петте получили най-висока оценка от журито и е определен за финалист. Изготвен бе устен доклад, представена на (05.12.2015г) в иновационен форум на софия тех парк.

- 5) Конференция –European orthodontic society congress, Stockholm, (june-2016), постерно участие на тема: Differential scanning calorimetric studies of used thermally activated orthodontic wires, Valeri Petrov, Ivana Ilievska, Mirella Gueorguieva, Angelina Stoyanova-Ivanova, Andrzej Zaleski.
- 6) Конференция –European orthodontic society congress, Stockholm, (june- 2016), постерно участие на тема „Elemental composition analyses of thermally activated orthodontic archwires by laser-induced plasma spectroscopy “ Valeri Petrov, Ivana Ilievska, Stranimira Terzieva, Valentin Mihailov, Angelina Stoyanova-Ivanova.
- 7) European orthodontic society congress, Stockholm, (june-2016), „Investigation of the magnetic properties and characterization of titanium–niobium wires used in orthodontic treatment “, Vladimir Petrunov, Ivana Ilievska, Angelina Stoyanova-Ivanova, Andrzej Zaleski, Valdek Mikli.
- 8) Конференция –INERA conference vapor phase technologies for metal oxide and carbon nanostructures Velingrad (6-8 june2016) p. 40 постерно участие на тема „Elemental composition analyses of heat activate archwires during orthodontic treatment “Vasev, I. Ilievska, V. Mihailov, S. Karatodorov, V. Petrov, A. Stoyanova-Ivanova.
- 9) Конференция –19th international school on condensed matter physics, Varna, (august 28th – september 2nd, 2016) постерно участие на тема „Investigation of titanium–niobium orthodontic archwires: Ivana Ilievska, Angelina Stoyanova-Ivanova, Vladimir Petrunov, Daniela Karashanova, Aleksandar Vasev, Andrzej Zaleski, Valdek Mikli.
- 10) Интердисциплинарен докторантски форум - Центъра за обучение- БАН (06-07.04.2016), стр. 13, участие с устен доклад на тема: „Изследване на материали с цел приложение в ортодонтията “.
- 11) IX-ти пролетен семинар на младите учени и докторанти –БАН, (15-17.04.2016), участие с устен доклад на тема: Охарактеризиране на титан-ниобиева дъга използвана в ортодонтията “
- 12) “Postmobility experience sharing seminar”, инера работен пакет 3, 14.09.2016,

устен доклад на тема: „Analysis of elemental composition, structure characterization and magnetic measurements of materials used in orthodontic medicine “Ivana Ilievska, Angelina Stoyanova-Ivanova, Andrzej Zaleski.

13) Научна сесия-Институтът по оптически материали и технологии “акад. Йордан Малиновски”- перспективни материали и технологии, (10-11 октомври, 2016), стр. 43. взех постерно участие на тема „Characterization of titanium–niobium orthodontic archwires used in orthodontic treatment “, Ivana Ilievska, Daniela Karashanova, Vladimir Petrunov, Andrzej Zaleski, Marek Drozd, Valdek Mikli, Angelina Stoyanova-Ivanova.

14) VI-th national crystallographic symposium ncs2016, (5-7 october, 2016), p.51 взех постерно участие на тема " structural and morphological characterization of heat-activated nickel-titanium archwires ", I. Ilievska<sup>1</sup>\*, V. Petrov, L. Andreeva, D. Kovacheva, A. Zaleski, M. Drozd, E. Bukowska, V. Mikli, A. Stoyanova-Ivanova.

15) Тържествена научна сесия, посветена на 25-годишнината от основаването на катедра "ОДЗ" " и е под мотото: " катедра "ОДЗ" - постижения, предизвикатества, перспективи" - приложение на физични методи за изследване в ортодонтската практика, Петров В, Андреева Л., Стоянова-Иванова А, Илиевска Ив., Георгиева М. (19.11.2016 г.), София.

16) Тържествена научна сесия, посветена на 25-годишнината от основаването на катедра "ОДЗ" и е под мотото:" катедра "ОДЗ"-постигания, предизвикатества, перспективи", приложение на физичните методи за изследване на TiNb дъги в ортодонтската практика, В. Петрунов, А.Стоянова-Иванова, И. Илиевска (19.11.2016) София.

17) Конференция –Юбилеен десети пролетен семинар на докторантите и младите учени „интердисциплинарна химия “(21-23 април 2017), Витоша, София, доклад на тема: A study of as-received tritanium orthodontic archwire, V.Petrova, I. Ilievska, M. Gueorguieva, V. Petrov, A. Stoyanova-Ivanova.

18) Научна сесия -XIV научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, (19 май 2017), ХТМУ – София, постерно участие на тема: Studying the autoclaving process on heat-activated orthodontic archwires, Ivana Ilievska, Valeri Petrov, Laura Andreeva, Valdek Mikli, Andrzej Zaleski, Angelina Stoyanova-Ivanova.

- 19) EOS 2017 - 93rd European orthodontic society congress, Investigation of retrieved titanium–niobium archwires used in orthodontic treatment, Vladimir Petrunov, Ivana Ilievska, Angelina Stoyanova-Ivanova, Valdek Mikli, Montreux, Switzerland (5-10 юни 2017).
- 20) Изследване на Ni-Ti сплави с цел приложение в ортодонтията”, Ивана Илиевска, Ангелина Стоянова-Иванова, XX юбилеен зимен семинар „Интердисциплинарна физика “на младите учени и докторанти (08-10.12.2017).
- 21) Приложение на Ni-Ti ортодонтически дъги в ортодонтската практика, М. Георгиева, И. Илиевска, Л. Андреева, В. Петров, В. Микли, А. Стоянова-Иванова, конференция – пролетен семинар на докторантите и младите учени „Интердисциплинарна химия “(20-22 април 2018), Витоша, София.
- 22) Доклад пред научен семинар на ПНЗ (27.10.2016), ИФТТ-БАН.
- 23) Доклад пред научен семинар на ПНЗ (09.10.2017), ИФТТ-БАН.

## Приложение 1

### Информациона карта

#### 1. (NiTi) 3M Unitek Brochure:

<http://multimedia.3m.com/mws/media/678850/unitek-nitinolheatactivatedwire-brochure-70-2021-3884-1.pdf?fn=Unitek%20NitinolHeatActivatedWire%20Brochure%2070-2021-3884-1.pdf>

#### 2. (CuNiTi) Ormco Brochure:

<https://ormco.in/products/archwires/>

#### 3. (Variable Force 3) Ortho Organizers Brochure:

[http://www.orthocenter.gr/images/product\\_desc\\_pics\\_brochures/Wires/Variable\\_Force\\_3/Variable\\_Force\\_DS.pdf](http://www.orthocenter.gr/images/product_desc_pics_brochures/Wires/Variable_Force_3/Variable_Force_DS.pdf)

#### 4. (TiNb) Ormco Brochure:

<https://ormco.com/download/ormco-catalog>

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Г. Наджаков“

Направление „Физика на меката материя“

Лаборатория „Биомолекулни слоеве“

**Ивана Илиевска**

Научен ръководител: доц. д-р Ангелина Стоянова-Иванова

2018г.