

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**TECHNICAL SCIENCES**

УДК 615.47+621.793.1

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-5-608-619>

Поступило в редакцию 12.12.2018

Received 12.12.2018

Член-корреспондент В. В. Рубаник¹, В. В. Рубаник мл.¹, Д. А. Багрец¹, В. Г. Дородейко²¹*Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
Витебск, Республика Беларусь*²*Медицинское предприятие «Симург», Витебск, Республика Беларусь***ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ОРТОДОНТИЧЕСКИХ СВЕРХЭЛАСТИЧНЫХ ДУГ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА
С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НИТРИДА ТИТАНА**

Аннотация. Высокие коррозионная стойкость и биологическая совместимость наряду с другими уникальными свойствами сплавов на основе никелида титана (TiNi) обуславливают широкие возможности для их практического применения в медицине. Достаточно широко титан-никелевые сплавы используются в стоматологии, где из них изготавливают имплантаты (штифты, скобы и др.), эндодонтический инструментарий, а также ортодонтические устройства – сверхэластичные дуги для коррекции зубного ряда. Многообразие ортодонтических дуг из TiNi сплавов включает большое количество импортных торговых марок с широким диапазоном упруго-силовых характеристик. Однако далеко не все из них могут быть рекомендованы на начальных этапах коррекции из-за слишком высоких, потенциально травмоопасных, развиваемых усилий. Все большее применение находят ортодонтические дуги с полимерными покрытиями, имеющими эстетический внешний вид, однако для них характерны повышенный износ и потемнение цвета при длительной эксплуатации. Авторами разработан способ задания формы для ортодонтических дуг из TiNi сплава с одновременным нанесением биоинертного покрытия нитрида титана. В работе исследовались функциональные характеристики сверхэластичных дуг из сплава Ti–50,8 ат. % Ni с осажденными вакуумно-плазменным способом в течение различного времени TiN покрытиями. Установлено, что такие покрытия выступают в качестве барьерного слоя на поверхности изделий для предотвращения выхода никеля в окружающую среду, а термическое воздействие (~400 °C) при осаждении позволяет сформировать требуемый комплекс упруго-силовых характеристик и функциональных свойств в материале изделия. В частности, за счет подбора времени осаждения можно достичь оптимальных значений реактивных напряжений (160–200 МПа) и температуры окончания обратного мартенситного превращения, реализуемого вблизи комнатной температуры.

Ключевые слова: ортодонтические дуги, сверхэластичность, никелид титана, мартенситное превращение, деформация, защитные покрытия

Для цитирования: Функциональные свойства ортодонтических сверхэластичных дуг из никелида титана с защитными покрытиями нитрида титана / В. В. Рубаник [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 5. – С. 608–619. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-5-608-619>

Corresponding Member Vasili V. Rubanik¹, Vasili V. Rubanik jr.¹, Dzmitry A. Bahrets¹, Viachaslau G. Dorodeiko³¹*Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Republic of Belarus*³*Medical enterprise “Simurg”, Vitebsk, Republic of Belarus***FUNCTIONAL PROPERTIES OF SUPERELASTIC ORTHODONTIC NICKEL-TITANIUM
ARCHWIRES WITH PROTECTIVE TITANIUM NITRIDE COATINGS**

Abstract. Today there are many manufacturers of orthodontic archwires composed of a nickel-titanium (TiNi) alloy with different elastic-force characteristics. A limited number of orthodontic archwires is available for initial tooth alignment, since reactive stresses do not always satisfy the condition $160 \leq \sigma_c \leq 200$ MPa. The use of orthodontic archwires with polymer coatings having better aesthetics is increasing. However, they show excessive wear and color change during a long-term orthodontic treatment. The aim of this paper is to study and optimize the functional characteristics of superelastic archwires composed of Ti–50.8 at. % Ni alloy with TiN coatings deposited at varying deposition times. A three-point bending test was carried out to evaluate the functional properties. The distance between the supporters was 10 mm. The archwires were subjected to bending at a temperature of 23 ± 3 °C. Each test was continued until deformation of 1.5; 3; 4.5 and 6 % was reached. It has been

found that titanium nitride coatings deposited on the Ti–50.8 at. % Ni surface alloy by the vacuum-plasma method act as the barrier layer to prevent the release of nickel ions into biological environment. Heat treatment (~400 °C) during deposition allows the required elastic-force characteristics and functional properties of the material to form. The optimal reactive stress (160–200 MPa) and the reverse martensitic transformation temperature occurred near room temperature can be obtained due to an appropriate selection of the deposition parameters. In the martensitic phase at room temperature, the archwire can be deformed. When the archwire sample is placed in oral cavity and heated to temperatures above 30 °C the material is in the superelastic state. Further research is needed in terms of coating stability during deformation when the material is in superelastic state, as well as conducting corrosion testing, studying biocompatibility of archwire samples with titanium nitride coatings in order to successfully implement the proposed technology in dental practice. The prototypes of orthodontic TiNi archwires with protective and decorative TiN coatings will be obtained for medical application.

Keywords: orthodontic archwires, superelasticity, nickel titanium, martensitic transformation, deformation, protective coatings

For citation: Rubanik V. V., Rubanik V. V. jr., Bahrets D. A., Dorodeiko V. G. Functional properties of superelastic orthodontic nickel-titanium archwires with protective titanium nitride coatings. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 5, pp. 608–619 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-5-608-619>

Введение. Металлы и сплавы как конструкционные биоматериалы обладают хорошим комплексом физико-механических свойств. Главной проблемой для них остается коррозионное разрушение и потенциальный выход элементов в биологическую среду.

Любой стоматологический материал является не просто материалом определенной химической структуры, а прежде всего – биоматериалом, взаимодействующим на местном и системном уровнях с организмом человека. В ортодонтии наиболее широко используемыми металлическими материалами являются титан и его сплавы, нержавеющая сталь и кобальто-хромовые сплавы (КХС). Анализ их свойств показывает, что наиболее совместимыми с тканями организма материалами являются сплавы на основе никелида титана (TiNi), характеризующиеся не только высокими физико-механическими свойствами, но также уникальными по величине эффектами термомеханической памяти (однократной и обратимой памяти формы, сверхэластичности, демпфирования и др.). Потенциальные возможности использования свойств этих сплавов в медицине, и особенно – в стоматологии, чрезвычайно широки, однако специфические неупругие эффекты требуют оптимального сочетания функциональных параметров сплава и их правильного использования, что, в свою очередь, определяется выбором состава материала и его обработкой в конкретном устройстве. Несмотря на успешные клинические испытания *in vivo*, а также положительные тесты *in vitro*, биосовместимость TiNi сплавов по-прежнему остается спорной из-за высокого содержания Ni, что, по-видимому, и накладывает ограничения на широкое медицинское применение никелида титана.

При использовании сплавов на основе TiNi основное внимание должно быть уделено состоянию поверхностного слоя, особенно – в динамических условиях: во-первых, для предотвращения диффузии никеля в среду полости рта; а во-вторых для сохранения химического состава и, как следствие, контроля над функциональными свойствами. Для снижения либо полного предотвращения значительной диффузии металлических ионов Ti и Ni в биологическую среду предлагались различные способы осаждения защитных покрытий, модификации поверхностных слоев методами электролитической обработки, воздействия электронными и ионными пучками, плазмой, лазером или термообработкой при различных условиях.

Вакуумно-дуговые TiN покрытия традиционно применяют для повышения износостойкости рабочих поверхностей, защиты материала основы от воздействия агрессивных сред, снижения коэффициента трения контактирующих поверхностей, декорирования и др. Авторами разработан способ задания формы для ортодонтических дуг из TiNi сплава с одновременным нанесением биоинертного покрытия нитрида титана¹, при котором высокотемпературное воздействие обеспечивается бомбардировкой обрабатываемой поверхности ионами титановой плазмы, а осажденное покрытие выступает в роли барьерного слоя для повышения биосовместимости изделия из TiNi сплава.

¹ Способ изготовления биоинертного изделия из материала с эффектом памяти формы на основе никелида титана: пат. 19507 Респ. Беларусь, МПК А 61F 2/86, А 61F 2/94 / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., Д. А. Багрец, В. Г. Дороейко; опубли. 30.10.15.

Цель настоящей работы состояла в отработке технологии осаждения защитных покрытий нитрида титана на поверхность ортодонтических дуг, оптимизации их функциональных и эксплуатационных свойств с целью удовлетворения требованиям, предъявляемым к изделиям медицинского назначения, и сопоставительном анализе упруго-силовых характеристик с импортными сверхэластичными ортодонтическими дугами на базе TiNi сплава.

Материалы и методы исследования. Для проведения исследований использовали проволоочные образцы никелида титана Ti–50,8 ат. % Ni диаметром 0,5 мм, изготовленного в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (Москва).

Предварительная подготовка образцов перед нанесением покрытий включала в себя очистку от загрязнений и обезжиривание поверхности в ультразвуковой ванне установки УЗУ-0,25 в среде Нефрас-С2-80/120. После ультразвуковой обработки образцы деформировали в форме идеального зубного ряда, фиксировали в этом состоянии, размещали на технологической оснастке и производили сушку в лабораторной печи СНОЛ 12/12 при температуре 50–100 °С в течение 10–40 мин.

Осаждение TiN покрытий осуществляли в вакуумной камере установки «Булат-6», оснащенной сепаратором плазменного потока и поворотным столом карусельного типа. В качестве испаряемого материала использовали титан марки ВТ 1-0. Ионная очистка производилась при токе дуги 110 А и ускоряющем напряжении 800–1100 В. Путем снижения напряжения на подложке до 100 В осуществлялся переход на режим осаждения: сначала – переходного температурно-защитного подслоя титана в течение 2 мин. Затем, не прекращая испарения титана, производился плавный напуск азота до достижения давления $3 \cdot 10^{-1}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ Па, обеспечивая осаждение наружного декоративного слоя нитрида титана в течение 5–45 мин. После окончания процесса осаждения для предотвращения возникновения микронапряжений в пленке разгерметизацию камеры осуществляли по истечении 10–15 мин.

Для исследования функциональных параметров образцов дуг из TiNi сплава проводили механические испытания по схеме трехточечного изгиба на базе 10 мм при температуре 23 ± 3 °С и скорости нагрузки/разгрузки ~ 1 мм/мин. Для проведения испытаний на опоры, расстояние между которыми l (мм), помещали образец. Измеряя нагрузку (F , Н) и прогиб образца (y , мм) с учетом диаметра проволоки (d , мм) определяли значения прикладываемого напряжения (σ) и соответствующей деформации (ε) образца:

$$\sigma = \frac{8Fl}{\pi d^3},$$
$$\varepsilon = \frac{6yd}{l^2} 100 \text{ \%}.$$

Деформирование осуществляли в режиме циклирования до достижения деформации 1,5; 3; 4,5 и 6 %.

Кинетику и температуры мартенситных превращений TiNi образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью прибора DSC822° (Mettler Toledo, Швейцария). Скорость охлаждения и нагрева образцов составляла 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение. Согласно классификации, предложенной в [1], ортодонтические дуги марки Nitinol Classic (3M Unitek, USA), первыми внедренные в стоматологии, не являются истинно сверхэластичными. В 1985 г. были разработаны дуги из сплава, получившего название Chinese NiTi (Ormco, USA), которые показали более высокие упругие свойства: в 4,5 раза по сравнению с нержавеющей сталью и в 1,6 раза – сплава Nitinol. Примерно в те же годы были внедрены проволоочные дуги Japanese NiTi из сплава Sentalloy (GAC International, USA), свойства которого были схожи со сплавами Ormco. На сегодняшний день многообразие ортодонтических дуг из никелида титана включает достаточное количество торговых марок с широкой вариативностью упруго-силовых характеристик. В настоящей работе для сравнительного анализа использовали данные по механическим свойствам, полученные при исследовании проволоочных дуг различных производителей.

Как правило, механические свойства ортодонтических дуг определяются с помощью испытаний на изгиб, так как этот способ деформации считается более типичным для клинического по-

ведения, чем испытание на растяжение, традиционно используемое в технике. Американским национальным институтом стандартов совместно с Американской стоматологической ассоциацией (ANSI/ADA) утверждена спецификация, рекомендуемая трехточечный изгиб, который наилучшим образом имитирует клиническое поведение, в том числе и сверхэластичных (СЭ) дуг из никель-титановых сплавов [2].

Для никелида титана в сверхэластичном состоянии диаграмма деформирования имеет «флагообразный» вид. Пологая часть кривой нагружения характеризует усилие, с которым изделие деформируют перед введением в организм. В свою очередь, кривая разгрузки дает представление об усилиях, развиваемых изделием при эксплуатации. Для повышения эффективности проявления мартенситной неупругости необходимо добиться оптимального сочетания упруго-силовых характеристик: величина сверхэластичной деформации (СЭ) $\varepsilon_{\text{сэ}}$ должна быть максимальной, а напряжение для ее осуществления (фазовый предел текучести) $\sigma_{\text{м}}$ – минимальным. Авторами [3] введены понятия клинического плато $\Delta\varepsilon$ и его характеристической точки – главного усилия. Эта точка на середине разгрузочного плато определяет величину реактивных сил, развиваемых TiNi сплавом при проявлении эффекта СЭ, что и обеспечивает выполнение изделием своей функции (расширение просвета полого органа, перемещение костных тканей, восстановление зубного ряда и др.).

В зависимости от стадии ортодонтического лечения требования к развиваемым дугой усилиям существенно различаются. Каждый из применяемых в ортодонтии материалов – нержавеющей сталь, КХС, TiNi и бета-титан – обладает различными упругими свойствами и, соответственно, не может быть универсальным на всех стадиях коррекции зубного ряда. Титан-никелевые дуги становятся все более популярными в последние годы благодаря их способности развивать непрерывные «легкие» усилия, которые, как считается, являются наиболее эффективными на начальных стадиях выравнивания. Относительно величины этих «легких» сил научным сообществом до сих пор не достигнуто консенсуса, поэтому в каждом клиническом случае количественная оценка оптимальной силы есть субъективное решение врача-ортодонта. Но все исследователи сходятся во мнении, что большие силы в сравнении с «легкими», фактически не приводят к более быстрому движению зубов, а лишь способствуют резорбции корней. В некоторых литературных источниках приведены рекомендуемые силы, которые, впрочем, достаточно противоречивы. По одним данным они находятся в диапазоне от 0,3 до 0,6 Н, по другим – могут достигать 1,5 Н и даже 5 Н.

Недостатком количественной оценки эффективности ортодонтической дуги в единицах силы является то, что это не учитывает форму и размеры сечения, а также расстояние между опорами. Исследование процессов перемещения зубов с помощью титан-никелевых (марки Sentalloy) и стальных (Ormsco) проволочных дуг [4] позволило добиться статистически значимого результата: увеличения репозиции зубов с помощью сверхэластичной TiNi проволоки с минимальными признаками резорбции. Развиваемые при этом усилия для титан-никелевого сплава составили от 0,8 до 1 Н, расстояние между опорами – 5 мм, величина прогиба – 0,4 мм. С учетом этих параметров и было рассчитано оптимальное характеристическое напряжение (σ_c), достаточное для перемещения зубного ряда и в то же время комфортное для пациента, которое составило порядка 160–200 МПа. В [5] было показано, что оптимальные усилия для перемещения передних зубов (резцов и клыков) слишком малы для перемещения коренных (премоляров и моляров). Соответственно, на различных этапах лечения оптимальные значения рабочих напряжений находятся в диапазоне от 140 до 520 МПа. Нужно также учитывать наличие силы трения между дугой и брекетами – результаты исследований по схеме трехточечного изгиба показали, что при нагружении усилия отличаются в сторону их увеличения, а при разгрузке – в сторону снижения, причем для керамических брекетов эти отличия больше, чем для металлических.

В литературе встречаются различные условия проведения трехточечного изгиба ортодонтических дуг. Наиболее часто расстояние между опорами выбиралось равным 14 мм, что эквивалентно среднему анатомическому расстоянию между центральным резцом и клыком. Согласно спецификации ANSI/ADA при испытании на трехточечный изгиб расстояние между базами

должно составлять 12 мм при максимальной нагрузке, не превышающей 300 г [2]. В единичных случаях этот параметр составлял 15 мм (исходя из типичных размеров зубов), а также 10 мм [1].

Приведение результатов трехточечного изгиба к зависимости «напряжение–деформация» означает, что единственным варьируемым параметром испытания является температура. Испытания чаще всего проводятся при комнатной температуре (23 °C) и температуре человеческого тела (37 °C), реже при 30 и 60 °C (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Условия испытания на трехточечный изгиб СЭ дуг различных производителей
Table 1. Testing conditions for three-point bending of superelastic archwires from different manufacturers

| Бренд дуги Archwire brand | Производитель Manufacturer | Температура испытания, °C Testing temperature, °C | | | | Ссылка Reference |
|------------------------------|----------------------------------|--|----|----|----|---------------------|
| | | 23 | 30 | 37 | 60 | |
| 1. Rematitan Lite | Dentaurum, Германия | + | | + | + | [6] |
| 2. Titanol SE | Forestadent, США | + | | + | + | [6] |
| 3. Titanal | Lancer, США | + | | + | + | [6] |
| 4. Neo Sentalloy F80 | GAC, США | + | | + | + | [6] |
| 5. Neo Sentalloy | Ormco, США | | + | | | [7] |
| 6. Copper NiTi 35 °C | GAC, США | | + | | | [7] |
| 7. Morelli | Morelli Ortod, Бразилия | + | | | | [8] |
| 8. TruFlex | Ortho Technology, США | | | + | | [9] |
| 9. Orthoforce G4 | G&H, США | | | + | | [9] |
| 10. 3M Classic | 3M Unitek, США | | | + | | [9] |
| 11. Titanium memory wire | American Orthod, США | | | + | | [9] |
| 12. SE NiTi | G&H, США | | | + | | [10] |
| 13. Orthonol | Rocky Mountain Orthodontics, США | | | + | | [11] |
| 14. 3M SE | 3M Unitek, США | | | + | | [11] |
| 15. NiTi Force One | American Orthod, США | | | + | | [11] |

Значения σ_c для TiNi дуг различных производителей существенно варьируются (рис. 1, *a*).

В диапазон оптимальных значений σ_c – 160–200 МПа (отмечен сплошными линиями) – попали лишь две марки ортодонтических дуг: Neo Sentalloy F80 и Copper NiTi 35 °C (GAC, США), близко к нему – Neo Sentalloy (Ormco, США) и 3M SE (3M Unitek, США). Допустимый диапазон

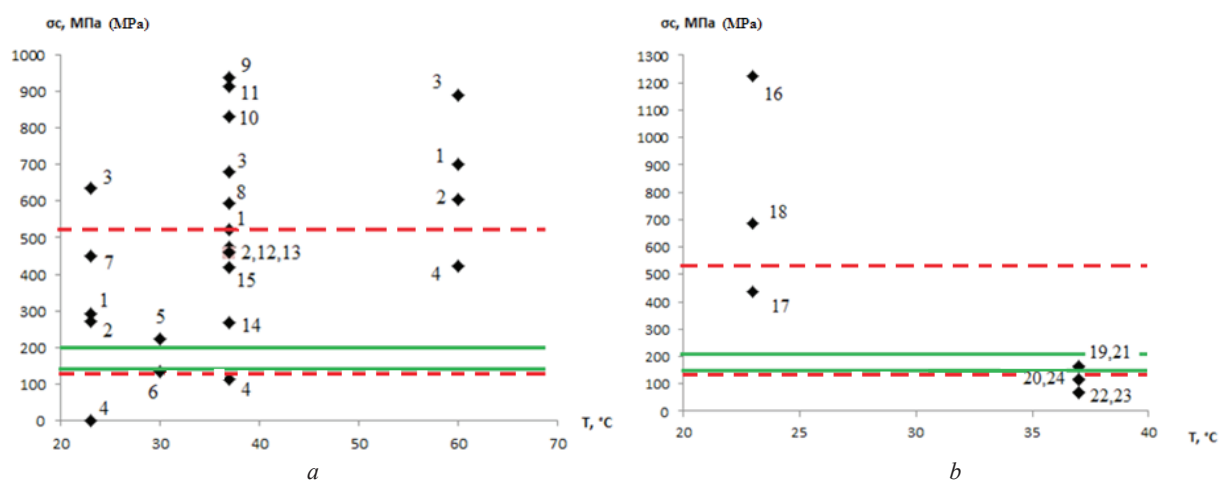


Рис. 1. Характеристические напряжения импортных титан-никелевых дуг без покрытия (*a*) и с полимерными покрытиями (*b*) в зависимости от температуры

Fig. 1. Characteristic stresses of imported nickel titanium archwires without coating (*a*) and with polymer coatings (*b*) depending on temperature

напряжений (140–520 МПа, отмечен штриховыми линиями) включает гораздо большее количество торговых марок СЭ дуг: № 1, 2, 7, 12, 13, 15 (табл. 1), остальные – развивают чрезвычайно высокие реактивные напряжения, что может вызывать дискомфорт у пациента при длительном использовании. Следует также учитывать, что с ростом температуры силовые параметры плато на диаграмме деформирования смещаются в сторону увеличения. Поэтому для тех ортодонтических дуг, которые тестировались при комнатной температуре, при 37 °С будет наблюдаться повышение значений характеристического напряжения, как это заметно для образцов № 1–4.

В связи с тем, что в пределах одной марки СЭ дуг для разных диаметров характерны некоторые различия в величине σ_c , то для анализа использовали усредненные значения. Сравнение показало, что с ростом температуры испытания характеристическое напряжение возрастает неодинаково для дуг разных производителей. С практической точки зрения более пологий вид зависимости является предпочтительным, поскольку в этом случае колебания напряжений, развиваемых дугой при повышенных температурах (~50–60 °С), например, при приеме пищи, будут не такими резкими, т. е. снижается риск дискомфорта от использования ортодонтического устройства.

Таким образом, на начальных этапах коррекции зубного ряда может быть рекомендовано ограниченное число импортных сверхэластичных дуг из TiNi сплава, параметры разгрузочного плато которых удовлетворяют условию $160 \leq \sigma_c \leq 200$ МПа.

Необходимо отметить, что металлы и сплавы не соответствуют в полной мере эстетическим требованиям современных стоматологических материалов и по своим теплофизическим характеристикам сильно отличаются от тканей натуральных зубов. В настоящее время полимеры занимают ведущее положение среди материалов для нужд ортопедической и ортодонтической стоматологии. Несоответствие механических свойств полимерных и композиционных материалов требованиям, предъявляемым к ортодонтическим устройствам, способствовало развитию технологий получения декоративных покрытий на их основе, что обеспечило эстетический внешний вид при сохранении высоких механических характеристик металлической дуги. В качестве таких покрытий наибольшее распространение получили политетрафторэтилен (ПТФЭ, тефлон), эпоксидные смолы, разрабатываются также металлополимерные покрытия на основе элементов платиновой группы (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Ортодонтические дуги из TiNi сплава с полимерными и композиционными покрытиями
Table 2. TiNi orthodontic archwires with polymer and composite coatings

| Бренд дуги Archwire brand | Производитель Manufacturer | Температура испытания, °С Testing temperature, °C | | | | Ссылка Reference |
|------------------------------|-------------------------------------|--|----|----|----|---------------------|
| | | 23 | 30 | 37 | 60 | |
| Euroline Micro-Coated | DB Orthodontics Ltd, Великобритания | + | | | | [12] |
| Orthocare Tooth Coloured | Ortho-Care, Великобритания | + | | | | [12] |
| High Aesthetic Sentalloy | GAC, США | + | | | | [12] |
| Epoxy Coated | ASTAR, Китай | | | + | | [13] |
| Polymercoated | DANY, Корея | | | + | | [13] |
| Teflon Coated | HUBIT, Корея | | | + | | [13] |
| Epoxy Coated | G&H, США | | | + | | [13] |
| Epoxy Coated | OPAL, США | | | + | | [13] |
| Epoxy Coated | Ortho Tech, США | | | + | | [13] |

Из рассматриваемых в настоящей работе покрытых СЭ дуг большинство имели оптимальное или близкое к нему значение характеристического напряжения σ_c (рис. 1, *b*). Три типа дуг – Euroline Micro-Coated (Великобритания), Orthocare Tooth Coloured (Великобритания), High Aesthetic Sentalloy (США) – развивали слишком большие реактивные напряжения, т. е. подбор состава полимера и технологии его нанесения принципиально позволяет достичь соответствия требованиям, предъявляемым к упруго-силовым характеристикам ортодонтических дуг из никелида титана.

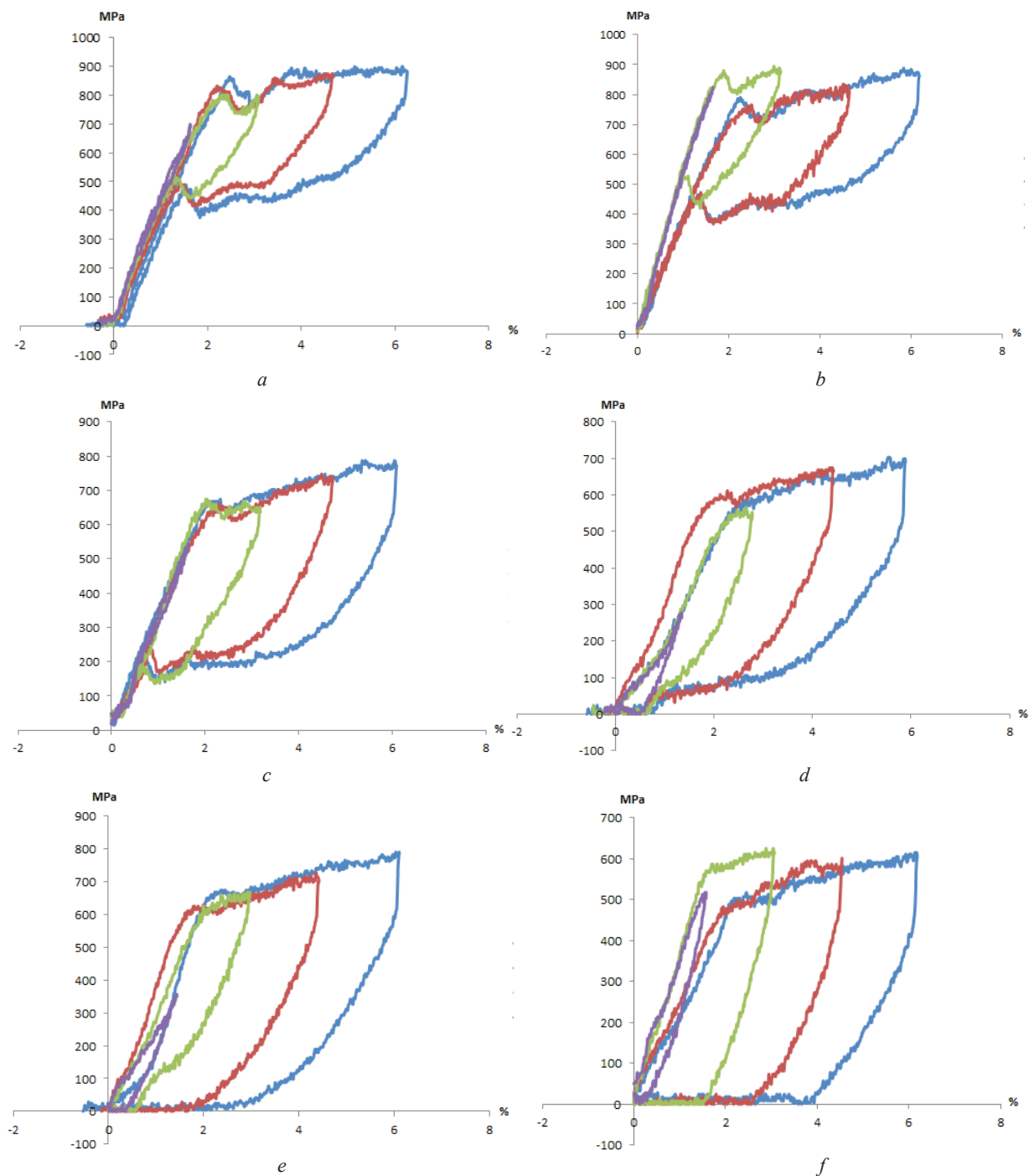


Рис. 2. Деформационные кривые, полученные по методу трехточечного изгиба TiNi проволочных дуг без покрытия (а) и с TiN покрытиями, осажденными в течение: 2 мин (b), 5 мин (c), 15 мин (d), 30 мин (e), 45 мин (f)

Fig. 2. Three-point bending deformation curves of uncoated TiNi archwires (a) and with TiN coatings deposited for: 2 min (b), 5 min (c), 15 min (d), 30 min (e), 45 min (f)

Однако в процессе эксплуатации у полимерных покрытий выявлен ряд недостатков:

подверженность расслаиванию;

изменение цвета с течением времени;

чрезмерный износ в местах контакта сверхэластичных дуг с брекетами [12].

Защитно-декоративные покрытия на поверхности никелида титана в случае его медицинского применения должны быть прочно сцепленными с основным материалом, иметь низкую шеро-

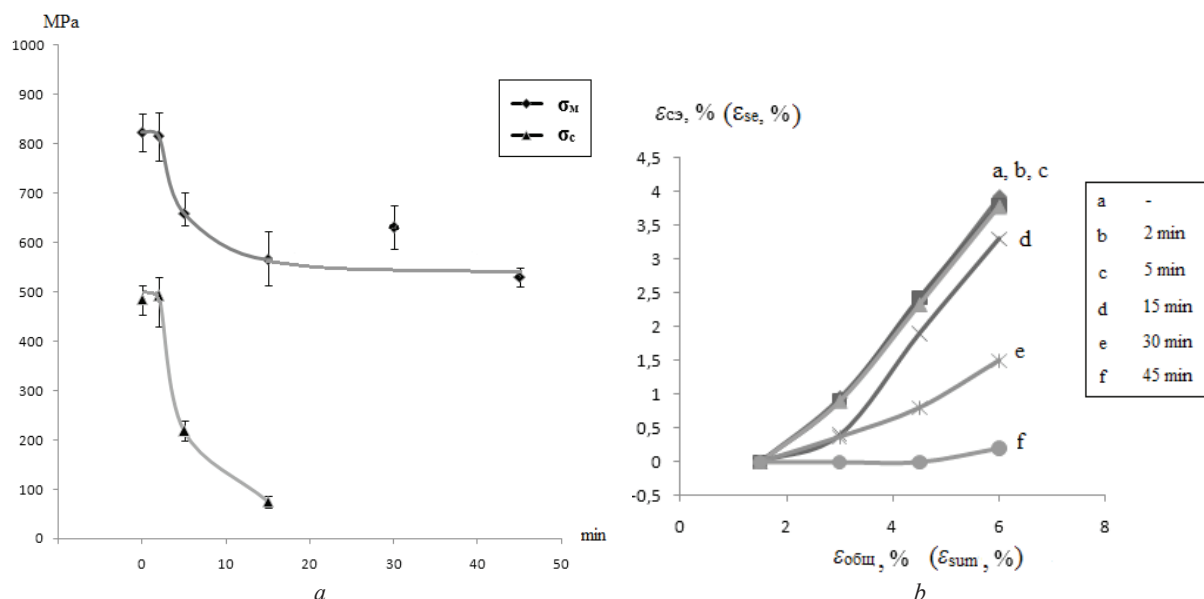


Рис. 3. Упруго-силовые характеристики образцов TiNi дуг с покрытиями нитрида титана, осажденными в течение различного времени

Fig. 3. Elastic-force characteristics of TiNi archwires with titanium nitride coatings deposited at different time

ховатость поверхности (низкий коэффициент трения), обладать эстетическим внешним видом и, что самое главное, сохранять работоспособность в пределах наводимых деформаций при функционировании изделия. Такие характеристики потенциально может обеспечить осажденное методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) защитное покрытие нитрида титана.

При деформировании TiNi образцов с нитрид-титановыми покрытиями на величину $\epsilon = 1,5\%$ для всех режимов напряжение не достигало фазового предела текучести, т. е. кривая не выходила на плато (рис. 2). Также видно, что для каждого режима осаждения напряжения, соответствующие началу обратного мартенситного перехода и окончания прямого, для различных наведенных деформаций остаются неизменными.

Плато разгрузки наблюдалось у исходного образца, а также после осаждения TiN покрытий в течение от 2 до 15 мин. Упруго-силовые характеристики для различных режимов осаждения представлены на рис. 3. Зависимости фазового предела текучести (σ_M) и характеристического напряжения (σ_c) от времени осаждения нитрид-титановых покрытий при деформировании на 6% (рис. 3, a) имели похожий вид: резкий спад в интервале от 2 до 15 мин и стабилизация с небольшим градиентом при $t > 15$ мин (нулевые значения для σ_c).

С точки зрения эффективности мартенситной неупругости наиболее выгодны режимы осаждения, удовлетворяющие условию $5 \leq t \leq 15$ мин, при которых величина σ_M имела близкие к минимуму значения – от 550 до 600 МПа, а σ_c – от 75 до 220 МПа, т. е. попадала в оптимальный диапазон рабочих напряжений ортодонтических дуг.

Сверхэластичная деформация ϵ_{c3} , определяемая из (1), также варьировалась для образцов TiNi дуг после напыления в течение различного времени. В интервале от 0 до 5 мин она имела максимальные значения для всех наведенных деформаций ($\epsilon_{общ}$) – кривые a–c (рис. 3, b). Появление остаточной деформации ($\epsilon_{ост}$) при циклировании образцов, подвергнутых напылению при $t \geq 15$ мин, снижает величину ϵ_{c3} и, как следствие, приводит к уменьшению ресурса работы изделия за счет эффекта сверхэластичности вплоть до нулевого уровня (при $t = 45$ мин).

$$\epsilon_{c3} = \epsilon_{общ} - \epsilon_y - \epsilon_{ост}. \quad (1)$$

Таким образом, за счет изменения времени осаждения TiN покрытий можно варьировать упруго-силовые характеристики СЭ дуг из никелида титана с целью достижения оптимальных показателей.

Исходный материал в состоянии поставки при комнатной температуре находился в аустенитной фазе и имел слабо выраженные пики мартенситных превращений в широком температурном интервале: от -43 до 8 °С, что говорит, по всей видимости, о деформационном наклепе материала при изготовлении. Похожая картина наблюдалась на ДСК кривых образцов после осаждения покрытия в течение 2 и 5 мин – сохранение «размытости» со смещением пиков в сторону больших температур: от -30 до 11 °С для 2 мин; от -11 до 29 °С для 5 мин.

Начиная с $t = 15$ мин, на калориметрических кривых в исследуемом диапазоне температур обнаружены четкие пики, соответствующие мартенситным переходам $B2 \rightarrow R$ (о наличии промежуточной R-фазы судили по узкому гистерезису переходов – не более 5 °С) и $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$.

Наиболее важной характеристической температурой в случае медицинского применения TiNi сплава является A_k – температура окончания обратного превращения. С учетом «размытости» пиков для исследуемых образцов TiNi дуг с покрытиями целесообразно температуры фазового перехода соотносить с температурой, соответствующей тепловому пику, иными словами температуру пика (A_p) считать температурой окончания фазового превращения. Можно отметить, что разница между пиковой температурой и конечной постепенно уменьшается с ростом времени ионно-плазменного воздействия, т. е. температурные пики приобретают выраженный характер (рис. 4, а).

Изменение величины A_p в зависимости от времени осаждения имело вид, близкий к экспоненциальной зависимости (рис. 4, а). Как уже отмечалось ранее, образец без покрытия имел размытый пик в районе -30 °С. После нанесения TiN покрытий температура A_p неизменно росла с увеличением времени осаждения: в интервале от 2 до 15 мин – более резко (с -12 до 20 °С), на участке от 15 до 45 мин – плавно до 38 °С. Стабилизация величины A_p в пределах 15 – 20 °С и узкий интервал превращения характерны для случая $15 \leq t \leq 30$ мин, что является наиболее оптимальным вариантом, поскольку обратное превращение завершается при температуре чуть ниже комнатной. В этом случае для деформирования проволоочной дуги в мартенситной фазе необходимо лишь незначительное ее охлаждение, а при введении в полость рта и нагреве выше 30 °С изделие гарантированно будет находиться в сверхэластичном состоянии.

Как было показано, например, в [14] при термообработке сплава Ti–50,8 ат. % Ni от 400 °С, что примерно соответствует температурному режиму ионно-плазменного воздействия, увеличение продолжительности выдержки сопровождалось повышением характеристических температур. Действительно, аналогичный эффект был достигнут с ростом времени осаждения TiN покрытий, как это видно на рис. 4, б. По аналогии с термическим отжигом, изменяя продолжительность ионно-плазменной обработки, можно сдвигать интервал реализации мартенситных превращений в исследуемом материале, тем самым, варьируя и температурный диапазон срабатывания устройств, изготавливаемых из этого материала. Максимальное влияние продолжительности термического воздействия на функциональные свойства материала при температурах

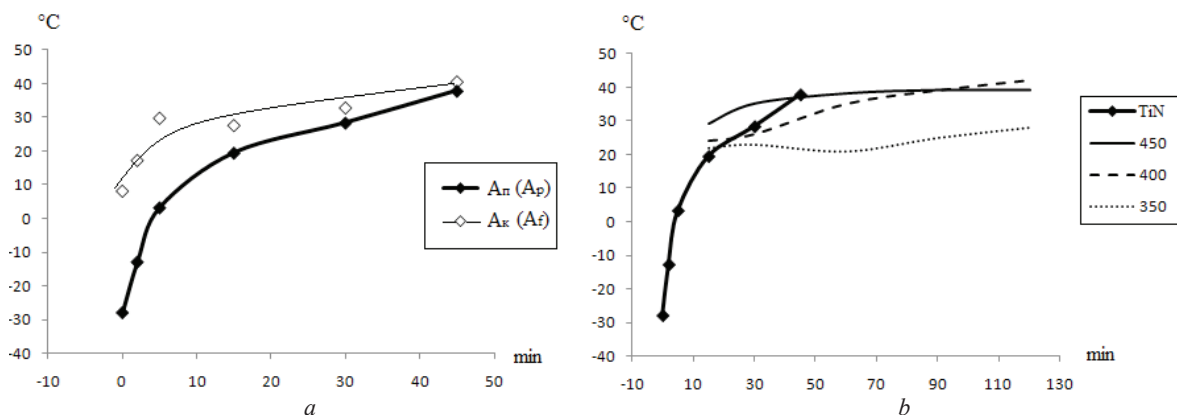


Рис. 4. Зависимости характеристических температур сплава Ti–50,8 ат. % Ni от времени осаждения покрытия нитрида титана (а), в сравнении с термической обработкой в интервале от 350 до 450 °С (б)

Fig. 4. Dependence of characteristic temperatures of Ti–50.8 at. % Ni alloy on the deposition time of titanium nitride coating (а), compared with heat treatment in the range of 350 to 450 °С (б)

от 350 до 450 °С обусловлено релаксационными процессами, полигонизацией, а также выделением фазы Ti_3Ni_4 .

Основным недостатком метода КИБ является наличие дефектов в виде частиц капельной фазы $\alpha-Ti$, что приводит к изменению параметров шероховатости поверхности и, как следствие, к увеличению коэффициента трения – $K_{тр}$. Данные о нем были получены с помощью комплекса по исследованию процессов трения, обеспечивающему возвратно-поступательное движение образца относительно индентора. В качестве индентора использовался шарик диаметром 3,15 мм из стали марки ШХ15, а для сравнения испытанию подвергли также проволоочный TiNi образец после термообработки при 450 °С в течение 15 мин. Полученные результаты выявили повышение коэффициента трения (до 0,4) для образца, подвергнутого термической обработке, в сравнении с покрытым нитридом титана образцом ($K_{тр} = 0,2$). Это вызвано, по всей видимости, наличием на поверхности и, особенно, в объеме покрытия мягкой фазы непрореагировавшего титана. Низкие значения коэффициента трения позволяют использовать TiNi сплав с нанесенным TiN покрытием при производстве сверхэластичных дуг в ортодонтической стоматологии.

Присутствие на поверхности TiNi дуги барьерного слоя нитрида титана, полученного методом КИБ, оправдано в случае, если он удовлетворяет, по крайней мере, двум условиям:

имеет низкую шероховатость для снижения сил трения между дугой и брекетом;

обеспечивает безникелевый слой на поверхности дуги для повышения биосовместимости материала изделия.

Анализ распределения элементов покрытия и подложки в поперечном шлифе образца TiNi дуги не выявил присутствия никеля в поверхностном слое покрытия вплоть до глубины 1,2 мкм от поверхности. Можно сделать вывод о формировании переходной диффузионной зоны, в которой наблюдается постепенное возрастание концентрации Ni с одновременным снижением содержания титана и азота. При этом переходная зона симметрично расположена относительно границы раздела «покрытие–подложка», ее ширина составила ~1 мкм. На глубине около 2,2 мкм концентрационные профили титана и никеля выравниваются и соответствуют исходному материалу.

Выводы

1. Применяемые в ортодонтической стоматологии импортные сверхэластичные дуги по своим функциональным характеристикам существенно различаются. Однако лишь немногие могут быть рекомендованы к использованию на начальных этапах коррекции зубного ряда, поскольку развивают слишком большие, потенциально дискомфортные и травматичные, реактивные напряжения.

2. Ортодонтические дуги с полимерными покрытиями находят все большее применение, так как имеют эстетический внешний вид, однако для них характерны повышенный износ и потемнение цвета при длительной эксплуатации.

3. Осажденные вакуумно-плазменным способом покрытия нитрида титана выступают в качестве барьерного слоя на поверхности изделий из медицинского сплава Ti–50,8 ат. % Ni для предотвращения выхода никеля в биосреду, а термическое воздействие (~400 °С) при осаждении позволяет сформировать требуемый комплекс упруго-силовых характеристик и функциональных свойств в материале изделия. В частности, за счет подбора времени осаждения можно достичь оптимальных значений характеристического напряжения (160–200 МПа) и температуры окончания обратного мартенситного превращения, реализуемого вблизи комнатной температуры.

4. Для успешного внедрения в стоматологической практике предложенной технологии необходимо проведение дальнейших исследований, направленных на изучение работоспособности покрытий при деформировании в зоне сверхэластичности, а также проведение коррозионных испытаний и оценку биологической надежности образцов дуг с нитрид-титановыми покрытиями, в результате чего будут разработаны опытные образцы медицинских изделий – сверхэластичных ортодонтических дуг с защитно-декоративными покрытиями.

Список использованных источников

1. Kusy, R. P. A review of contemporary archwires: Their properties and characteristics / R. P. Kusy // *Angle Orthodontist*. – 1997. – Vol. 67, N 3. – P. 197–206.
2. *Dental materials and their selection* / ed. by William J. O'Brien. – Quintessence Publ.Co. Inc., 2002. – 418 p.

3. Segner, D. Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment / D. Segner, D. Ibe // *Eur. J. Orthod.* – 1995. – Vol. 17, N 5. – P. 395–402. <https://doi.org/10.1093/ejo/17.5.395>
4. Weiland, F. Constant versus dissipating forces in orthodontics: the effect on initial tooth movement and root resorption / F. Weiland // *Eur. J. Orthod.* – 2003. – Vol. 25, N 4. – P. 335–342. <https://doi.org/10.1093/ejo/25.4.335>
5. Stoner, M. M. Force control in clinical practice / M. M. Stoner // *Am. J. Orthod.* – 1960. – Vol. 46, N 3. – P. 163–186. [https://doi.org/10.1016/0002-9416\(60\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0002-9416(60)90080-4)
6. Transformation Behavior, Chemical Composition, Surface Topography and Bending Properties of Five Selected 0.016 × 0.022” NiTi Archwires / H. Fischer-Brandies [et al.] // *J. Orofac. Orthop.* – 2003. – Vol. 64, N 2. – P. 88–99. <https://doi.org/10.1007/s00056-003-0062-8>
7. Sarul, M. Comparison of elastic properties of nickel-titanium orthodontic archwires / M. Sarul, B. Kowala, J. Antoszevska // *Adv. Clin. Exp. Med.* – 2013. – Vol. 22, N 2. – P. 253–260.
8. Технологические особенности получения сверхэластичных ортодонтических дуг на основе TiNi / В. В. Клубович [и др.] // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 62–67.
9. Load-deflection characteristics and force level of nickel titanium initial archwires / L. Lombardo [et al.] // *Angle Orthodontist.* – 2012. – Vol. 82, N 3. – P. 507–521. <https://doi.org/10.2319/032511-213.1>
10. Es-Souni, M. On the properties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and *in vitro* biocompatibility / M. Es-Souni, M. Es-Souni, H. Fischer-Brandies // *Biomaterials.* – 2002. – Vol. 23, N 14. – P. 2887–2894. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00416-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00416-1)
11. Load-deflection characteristics of superelastic and thermal nickel-titanium wires / E. Gatto [et al.] // *Eur. J. Orthod.* – 2013. – Vol. 35, N 1. – P. 115–123. <https://doi.org/10.1093/ejo/cjr103>
12. Flanagan, J. Comparison of the mechanical and surface properties of retrieved and unused aesthetic orthodontic archwire / J. Flanagan. – University of Birmingham, 2015. – 78 p.
13. Abaas, H. D. Load-deflection characteristics and force levels of coated nickel titanium orthodontic archwires / H. D. Abaas, A. F. Al-Huwaizi // *J. Bagh. Coll. Dentistry.* – 2015. – Vol. 27, N 2. – P. 154–157. <https://doi.org/10.12816/0015312>
14. Милюкина, С. Н. Технологические приемы обработки TiNi проволоки / С. Н. Милюкина, В. В. Рубаник, В. В. Рубаник, мл. // *Современные перспективные материалы.* – Витебск, 2011. – С. 511–536.

References

1. Kusy R. P. A review of contemporary archwires: Their properties and characteristics. *Angle Orthodontist*, 1997, vol. 67, no. 3, pp. 197–206.
2. O’Brien W. J. (ed.) *Dental materials and their selection*. Quintessence Publ. Co. Inc., 2002. 418 p.
3. Segner D., Ibe D. Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment. *European Journal of Orthodontics*, 1995, vol. 17, no. 5, pp. 395–402. <https://doi.org/10.1093/ejo/17.5.395>
4. Weiland F. Constant versus dissipating forces in orthodontics: the effect on initial tooth movement and root resorption. *European Journal of Orthodontics*, 2003, vol. 25, no. 4, pp. 335–342. <https://doi.org/10.1093/ejo/25.4.335>
5. Stoner M. M. Force control in clinical practice. *American Journal of Orthodontics*, 1960, vol. 46, no. 3, pp. 163–186. [https://doi.org/10.1016/0002-9416\(60\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0002-9416(60)90080-4)
6. Fischer-Brandies H., Es-Souni M., Kock N., Raetzke K., Bock O. Transformation Behavior, Chemical Composition, Surface Topography and Bending Properties of Five Selected 0.016 × 0.022” NiTi Archwires. *Journal of Orofacial Orthopedics / Fortschritte der Kieferorthopädie*, 2003, vol. 64, no. 2, pp. 88–99. <https://doi.org/10.1007/s00056-003-0062-8>
7. Sarul M., Kowala B., Antoszevska J. Comparison of elastic properties of nickel-titanium orthodontic archwires. *Advances in Clinical and Experimental Medicine*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 253–260.
8. Klubovich V. V., Miljukina S. N., Rubanik V. V., Rubanik V. V., jr., Andreev V. A. Technological features of obtaining superelastic orthodontic archwires based on TiNi. *Materialy, tehnologii, instrumenty [Materials. Technology. Instruments]*, 2014, vol. 19, no. 2, pp. 62–67 (in Russian).
9. Lombardo L., Marafioti M., Stefanoni F., Mollica F., Siciliani G. Load-deflection characteristics and force level of nickel titanium archwires. *Angle Orthodontist*, 2012, vol. 82, no. 3, pp. 507–521. <https://doi.org/10.2319/032511-213.1>
10. Es-Souni M., Es-Souni M., Fischer-Brandies H. On the properties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and *in vitro* biocompatibility. *Biomaterials*, 2002, vol. 23, no. 14, pp. 2887–2894. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00416-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00416-1)
11. Gatto E., Matarese G., Di Bella G., Nucera R., Borsellino Ch., Cordasco G. Load-deflection characteristics of superelastic and thermal nickel-titanium wires. *European Journal of Orthodontics*, 2013, vol. 35, no. 1, pp. 115–123. <https://doi.org/10.1093/ejo/cjr103>
12. Flanagan J. *Comparison of the mechanical and surface properties of retrieved and unused aesthetic orthodontic archwire*. University of Birmingham, 2015. 78 p.
13. Abaas H. D., Al-Huwaizi A. F. Load-deflection characteristics and force levels of coated nickel titanium orthodontic archwires. *Journal of Baghdad College of Dentistry*, 2015, vol. 27, no. 2, pp. 154–157. <https://doi.org/10.12816/0015312>
14. Milyukina S. N., Rubanik V. V., Rubanik V. V., jr. Technological methods of processing of TiNi wire. *Sovremennyye perspektivnyye materialy [Modern perspective materials]*. Vitebsk, 2011, pp. 511–536 (in Russian).

Информация об авторах

Рубаник Василий Васильевич – член-корреспондент, д-р техн. наук, заведующий лабораторией. Институт технической акустики НАН Беларуси (пр. Генерала Людникова, 13, 210009, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: ita@vitebsk.by.

Рубаник Василий Васильевич (мл.) – д-р техн. наук, доцент, директор. Институт технической акустики НАН Беларуси (пр. Генерала Людникова, 13, 210009, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: ita@vitebsk.by.

Багрец Дмитрий Александрович – науч. сотрудник. Институт технической акустики НАН Беларуси (пр. Генерала Людникова, 13, 210009, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: bagurets@gmail.com.

Дородейко Вячеслав Геннадьевич – канд. техн. наук, директор. Медицинское предприятие «Симург» (пр. Генерала Людникова, 13, 210009, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: info@simurg.by.

Information about the authors

Rubanik Vasili Vasilievich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Head of the Laboratory. Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus (13, General Lyudnikov Ave., 210009, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: ita@vitebsk.by.

Rubanik Vasili Vasilievich (jr.) – D. Sc. (Engineering), Associate professor, Director. Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus (13, General Lyudnikov Ave., 210009, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: ita@vitebsk.by.

Bagrets Dzmitry Aleksandrovich – Researcher. Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus (13, General Lyudnikov Ave., 210009, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: bagurets@gmail.com.

Dorodeiko Viachaslau Gennadievich – Ph. D. (Engineering), Director. Medical enterprise “Simurg” (13, General Lyudnikov Ave., 210009, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: info@simurg.by.