



МЕДИЦИНСКИ УНИВЕРСИТЕТ - СОФИЯ  
ФАКУЛТЕТ ПО ДЕНТАЛНА МЕДИЦИНА  
КАТЕДРА ОРТОДОНТИЯ



Ръководител: Доц. д-р Лаура Андреева - Гургуриева, дм

**Д-Р ВАЛЕРИ ГЕОРГИЕВ ПЕТРОВ**

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ХИМИЧНИЯ  
СЪСТАВ И СТРУКТУРАТА НА  
ОРТОДОНТСКИ ДЪГИ ПРЕДИ  
И СЛЕД ЛЕЧЕНИЕ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертационен труд за присъждане на  
образователна и научна степен „Доктор“

**НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ**

03.03.03 – Протетична дентална медицина

**НАУЧНИ РЪКОВОДИТЕЛИ :**

Доц. д-р Лаура Андреева - Гургуриева, дм  
Доц. д-р инж. Ангелина Стоянова - Иванова

София, 2014г.



МЕДИЦИНСКИ УНИВЕРСИТЕТ - СОФИЯ  
ФАКУЛТЕТ ПО ДЕНТАЛНА МЕДИЦИНА  
КАТЕДРА ОРТОДОНТИЯ

Ръководител: доц. д-р Лаура Андреева-Гургуриева, дм

**Д-Р ВАЛЕРИ ГЕОРГИЕВ ПЕТРОВ**

# **ИЗСЛЕДВАНЕ НА ХИМИЧНИЯ СЪСТАВ И СТРУКТУРАТА НА ОРТОДОНТСКИ ДЪГИ ПРЕДИ И СЛЕД ЛЕЧЕНИЕ**

## **АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертационен труд за присъждане на образователна и  
научна степен „Доктор“

## **НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ**

03.03.03 – Протетична дентална медицина

## **НАУЧНИ РЪКОВОДИТЕЛИ :**

**Доц. д-р Лаура Андреева - Гургуриева, дм**  
**Доц. д-р инж. Ангелина Стоянова - Иванова**

## **РЕЦЕНЗЕНТИ :**

**Проф. д-р Вера Крумова, дм**  
**Проф. Даниела Ковачева, дхн**

София, 2014г.

Дисертационният труд съдържа 224 страници. Онагледен е с 81 фигури, 58 таблици и 4 приложения. Библиографията включва 220 литературни източника, от които 7 на кирилица и 213 на латиница.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 15.12.2014г. от 13:30 ч. в Първа аудитория на Факултета по Дентална Медицина, Медицински Университет-София, бул. „Георги Софийски” 1, съгласно чл.76 и 77 от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и придобиване на академични длъжности в Медицински Университет - София и въз основа на Заповед №РК 36-2260/24.10.2014 г. на Ректора на Медицински Университет - София, пред научно жури в състав:

**Председател:**

Доц. д-р Лаура Стефанова Андреева-Гургуриева, дм - вътрешен член и научен ръководител

**Членове:**

Проф. д-р Вера Борисова Крумова, дм - вътрешен член и рецензент  
Проф. д-р Даниела Георгиева Ковачева, дхн - външен член и рецензент  
Доц. д-р инж. Ангелина Колева Стоянова - Иванова - външен член и научен ръководител  
Доц. д-р Светлана Веселинова Йорданова, дм – външен член

**Резервни членове**

Доц. д-р Владимир Ивайлов Петрунов, дм - вътрешен член  
Доц. д-р Веселин Стефанов Йорданов, дм - външен член

*Материалите по защитата са на разположение в Катедрата по Ортодонтия, Факултет по Дентална Медицина, Медицински Университет - София и са публикувани в интернет страницата на Медицински Университет - София.*

*Част от изследванията са проведени в рамките на двустранно сътрудничество по ЕБР между БАН и Естонската академия на науките. Изказвам дълбока благодарност на проф. Валдек Микли от Център по Изследване на Материалите към Талинския Технически Университет, Естония, за предоставената апаратура и на Георги Христов Петков PhD – математик, от University of Exeter College of “Engineering, Mathematics and Physical Sciences”, UK, за аналитичния и статистически анализи в настоящия труд.*

# Съдържание<sup>1</sup>

ВЪВЕДЕНИЕ	3 стр.
ЦЕЛ И ЗАДАЧИ	4 стр.
МАТЕРИАЛ	5 стр.
МЕТОДИКА	8 стр.
РЕЗУЛТАТИ	12 стр.
ОБСЪЖДАНЕ	49 стр.
ЗАКЛЮЧЕНИЯ	55 стр.
ИЗВОДИ	59 стр.
ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	60 стр.
СПИСЪК НА НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ И СЪОБЩЕНИЯ ВЪВ ВРЪЗКА С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	61 стр.

---

<sup>1</sup> *Номерата на фигурите, таблиците и графиките не съответстват на номерата в дисертационния труд*

## Използвани съкращения и пояснения

Съкращение	Пояснение
PSI	паунди на квадратен инч
SS	дъга от неръждаема стомана
Ni -Ti	дъга от никел-титан
ИКК	интеркристална корозия
TMA	Титан-молибденова дъга
Cu-Ni-Ti	медно-никел-титанова дъга
EDS, EDX	енергийно-дисперсионен рентгенов анализ (energy dispersive X-Ray spectroscopy)
SEM	сканираща електронна микроскопия (scanning electron microscopy)
XRD	рентгеноструктурен анализ (X-Ray diffraction method)
TTR	температура на преход
SIM	стрес индуциран мартензит
PCA	анализ на главните компоненти (Principal Component Analysis)
ICA	анализ на независимите компоненти (Independent Component Analysis)
CLT	Централна Гранична Теорема (Central Limit Theorem)
ND	нормалното (Гаусово) разпределение (normal distribution)
CSA	Апроксимация с кубични сплайн функции (Cubic Spline Approximation)
MCT	множествен сравнителен статистически тест (multiple comparison test)

## ВЪВЕДЕНИЕ

Ортодонтските дъги са едни от най-важните елементи при лечение с фиксирана техника. Дъгите са и основният източник на сила. Устроени са така, че да освобождават биологично поносими сили. Активирането им се осъществява от ортодонта, а големината на освободената сила зависи от степента на активиране, вида на материала от който са направени дъгите, размера, сечението, дължината между точките на прилагане на сила и наличието на извивки. При ортодонтско лечение с фиксирана техника най-често се използват дъги, направени от следните видове сплави : стоманени (хром-никелови), никел-титанови, титан-молибденови и мед-никел-титанови. Ортодонтските дъги, поставени в устната кухина, са подложени на химични и електрохимични реакции, резултат на което се получава разпадане на съществуващи и образуване на нови химични съединения. Условиата в устната кухина са много агресивни и това води до корозия на металните сплави. Всички тези фактори предполагат по-бързо стареене на металсъдържащите ортодонтски материали, като в резултат се променят морфологията, структурата и механичните им качества. За анализиране на ефекта от стареенето на най-използваните в ортодонтията сплави се използват стандартни *in-vitro* и *in-vivo* методи на изследване. Основните фактори, които отличават устната кухина от *in-vitro* създадените условия, са: присъствието на комплексна орална флора и нейните биопродукти, възможността за натрупване на плака около материалите и промените в интраоралната температура. Поради тези причини, към настоящия момент в научните среди все повече се прилагат *in-vivo* методи за анализ на ортодонтските материали.

До сега в нашата страна не са правени изследвания на химичния състав и структурата на предлаганите на българския пазар ортодонтски дъги. За първи път се прави изследване на дъги, направени от неръждаема стомана, никел-титанова, титан – молибденова и мед – никел – титанова сплави, за да се установят промените, настъпващи в качествата им, след продължителен престой в устната кухина. За целта са използвани съвременни методи за анализ, като сканираща електронна микроскопия (SEM) - за получаване на качествен образ на повърхността на ортодонтските дъги; рентгеноструктурен анализ (XDR) – за определяне структурата на кристалната решетка на сплавта и енергийно-дисперсионен анализ (EDS) - определящ химичния състав на сплавта в дадена област. В настоящата дисертация са предпочетени *in-vivo* изследванията, даващи реална представа за промените на повърхността на най-често използваните ортодонтски дъги, което гарантира по-висока достоверност на резултатите.

## ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящия дисертационен труд е да се установи какво е оптималното време на престой в устата на пациента на използвани видове ортодонтски дъги, направени от хром-никелова, никел-титанова, титан-молибденова и мед-никел-титанова сплави, запазвайки свойства им при лечение с фиксирана техника.

За изпълнението на тази цел си поставихме следните изследователски задачи:

1. Да се изследва влиянието на процесите на автоклавиране върху химичния състав, структурата и повърхностните промени на изследваните видове ортодонтски дъги.
2. Да се проследи влиянието на времето на престой в устата на пациента върху химичния състав, структурата и морфологията на повърхността на ортодонтска дъга от неръждаема хром-никелова стомана.
3. Да се изследва въздействието на времевия престой при лечение с ортодонтска дъга от никел-титанова сплав върху нейния химичен състав, структура и повърхностните изменения.
4. Да се анализира зависимостта между времето за лечение и настъпилите промени в химичния състав, структурата и повърхността на ортодонтска дъга от бета-титанова сплав.
5. Да се проследи морфологията на повърхността, структурата и химичния състав на топлоактивиращи ортодонтски дъги направени от мед-никел-титанова и никел-титанова сплави като функция на времето при използването им за лечение.

# МАТЕРИАЛ

По време на проучването бяха прегледани 293 лекуващи се пациенти. От тези пациенти бяха отстранени 182 броя ортодонтски дъги, разделени по групи според: вида, сечението, за коя челюст са предназначени, времето на престой в устата и пола на пациента. При първоначалното проучване на дъгите, от изследването бяха изключени онези, които са деформирани, увредени от ортодонта, счупени, престояли повече от определеното време в устата на пациента или с видими наледи по тях.

Окончателният брой ортодонтски дъги, изпратени за изследване бе 59 броя. На всяка дъга бе направен СЕМ анализ в 5 области или общо 295 анализа. Освен това в 236 зони бяха направени XRD и EDS анализи.

Правилният подбор на изследвания материал е от основно значение за изпълнение на поставените цел и задачи. Различните етапи от лечението с фиксирана техника изискват използването на ортодонтски дъги от различни видове, с различно сечение и за различен период от време. Клиничният опит показва, че по време на ортодонтско лечение една дъга престоява в устата на пациента най-често между 4 и 6 седмици, по-рядко от 8 до 12 седмици, а е изключение да остане над 12 седмици. Поради тази причина, изследваните използвани дъги бяха разделени в две подгрупи, в зависимост от престоя им устата на пациента. Избран беше стандартен размер от 0.016 x 0.022 инча, който може да бъде използван във всички етапи от лечението с фиксирана техника.

В изследването бяха включени и дъги, които са предварително стерилизирани, за да бъде проверено влиянието на автоклавирането и евентуално да бъде изключено като фактор, оказващ въздействие върху свойствата на дъгите. По този начин бяха премахнати всички странични фактори и изследването бе съсредоточено върху получаването на глобални и същевременно статистически значими резултати.

От изследваните дъги бяха сформирани следните групи:

- Контролна група на неизползвани дъги с правоъгълно и кръгло сечение. В нея са включени дъги от четирите основни вида: стоманени, никел-титанови, бета-титанови (ТМА) и топлоактивиращи.

- Група на стерилизирани дъги чрез автоклавиране, съставена от четирите основни вида ортодонтски дъги: стоманени, никел-титанови, бета-титанови (ТМА) и топлоактивиращи.
- Група на използвани дъги, която условно е разделена на две подгрупи:
  - ❖ Дъги, които са престояли в устата на пациента до 6 седмици.
  - ❖ Дъги, които са престояли в устата на пациента над 8 седмици.

За решаването на първата изследователска задача бяха изследвани 8 броя ортодонтски дъги, от един и същ производител – 4 неизползвани и 4 неизползвани и автоклавиращи от дисертанта. Допълнително бяха изследвани 2 броя топлоактивиращи дъги със съдържание на мед от друг производител. Всички изследвани дъги са с еднакъв размер 0.016x0.022 инча и са автоклавиращи при еднакъв режим на работа на автоклава **Таблица 1**. За целите на настоящото изследване бяха извършени: СЕМ анализ в 50 области и EDS и XRD анализи в още 40 зони.

**Таблица 1: Изследвани дъги по първа задача.**

Видове дъги \ Параметри	Общ брой изследвани дъги	Нова, Нестерилизирана дъга	Нова, Стерилизирана дъга
Стоманени	2	1	1
Ni-Ti	2	1	1
ТМА	2	1	1
Топлоактивиращи			
Без съдържание на мед	2	1	1
Със съдържание на мед	2	1	1
Общ брой	10	5	5

По втората изследователска задача бяха изследвани общо 16 броя дъги от неръждаема стомана, от които 2 броя нови неизползвани дъги, 5 броя дъги, престояли в устата на пациентите до 6 седмици и 9 броя – над 8 седмици. При това проучване в 80 области бе направен СЕМ анализ, а EDS и XRD анализи в 64 зони **Таблица 2**.

При решаването на третата изследователска задача бяха включени за изследване 16 броя никел-титанови дъги, като бяха анализирани чрез SEM 80 области, а в 64 зони са бяха направени EDS и XRD анализи. Изследвани бяха общо: нови дъги - 2 броя, използвани до 6 седмици – 10 броя, над 8 седмици - 4 броя **Таблица 2.**

Включените за изследване по четвърта задача дъги бяха 6 броя бета-титанови, от които 2 броя - нови, 2 броя - използвани до 6 седмици и 2 броя - използвани над 8 седмици. SEM анализ бе направен в 30 области, а EDS и XRD анализи – в още 24 зони **Таблица 2.**

По пета изследователска задача бяха изследвани общо 11 броя топлоактивиращи дъги, от които 4 - без съдържание на мед, а 7 със съдържание на мед **Таблица 2.** Проучени чрез SEM анализ бяха чрез SEM анализ 55 области, а чрез EDS и XRD анализи – 44 зони.

**Таблица 2: Изследвани ортодонтични дъги при втора, трета, четвърта и пета задачи.**

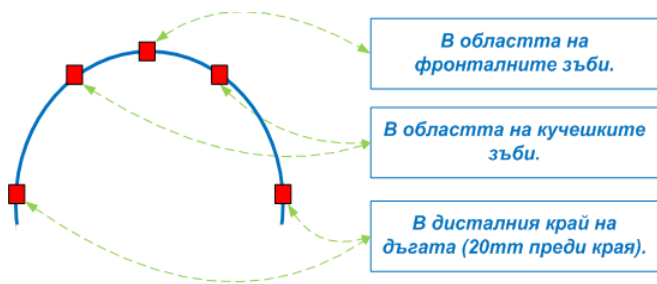
Видове дъги \ Параметри	Общ брой изследвани дъги	Контролна група		Престой в устата	
		Кръгло сечение	Правоъгълно сечение	до 6 седмици	над 8 седмици
Стотанени	16	1	1	5	9
Ni-Ti	16	1	1	10	4
TMA	6	1	1	2	2
Топлоактивиращи	11	1	1	6	3
Общ брой	49	4	4	23	18

## МЕТОДИ

За изпълнение на поставените задачи са използвани следните методи: стерилизация на изследваните дъги чрез автоклавиране, стандартна рентгенова дифракция (XRD), сканиращ електронен микроскоп (SEM) с енергийно-дисперсионен анализ (EDS), аналитични и статистически изчислителни методи.

### Подготовка на образците

Преди изследване на ортодонтските дъги (използвани за лечение за определен период от време), същите 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 95%-тен спиртен разтвор за отстраняване на евентуални налепи и храна. Обработените по описания начин дъги се поставят 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. Така подготвени, всички дъги се предават за изследване, като предварително е уточнена схемата на местата за анализ **Фигура 1**.



**Фигура 1:** Места за анализ на ортодонтските дъги

Първоначално на всяка една от маркираните области бе направена сканираща електронна микроскопия. Освен това във всяка една от областите, чрез EDS, бяха анализирани между 3 до 7 зони, които се отличават една от друга - от видима липса на изменения до различни степени на промени. В случай на визуално еднакви области, за изследване бе предпочетена тази, в която има повече промени.

### **Автоклавиране.**

Автоклавирането е процес на стерилизация на материали и инструменти с водни пари под налягане, който се извършва в уреди, наречени автоклави. Ето защо ще използваме термина „автоклавиране“. Програмата, при която се извършва автоклавирането на изследваните дъги, е 121<sup>0</sup>С и налягане 1–1,3 Bar. Пълният автоматичен цикъл трае около 60 минути и включва загреване, тристепенно вакуумно изтегляне на въздуха, стерилизация и подсушаване. Преди автоклавиране ортодонтските дъги се опаковат в специално фолио за стерилизация. Използван бе автоклав клас „Б” марка Runyes, модел: Steam Sterilizer SEA – 12L – B, производител: Ningbo Runyes Medical Instrument Co.,Ltd., Н.Р.Китай, с тристепенно вакуумно изтегляне на въздуха от камерата и вакуумно подсушаване.

### **Сканиращ електронен микроскоп (СЕМ/SEM).**

Сканиращият електронен микроскоп дава възможност за подробно наблюдение и изучаване на структурата (топографията) на повърхността на ортодонтските дъги. Обектът бива сканиран (обхождан точка по точка) от електронен сноп. Методът се основава на взаимодействието на електроните с атомите в съответния материал. Отразените или избитите електрони биват улавяни от детектор и след обработка на сигнала, се получава образ върху монитора. Сканирането на обекта се извършва с помощта на така наречените дефлектори - електромагнитни пластинки, които отклоняват електронния лъч във взаимно перпендикулярни посоки. За направените изследвания бе използван сканиращ електронен микроскоп Zeiss модел EVO MA-15 с LaB6 катод.

### **Енергийно-дисперсионен анализ (EDS) .**

За изследване на химичния състав бе използван (EDS) продукт на Oxford Instruments - INCA Energy system. Качественият и количественият елементен състав бяха определени при стандартно ускоряващо напрежение от 20 kV. Относителната грешка на проведения анализ при определяне на елементния състав в тегловни проценти е 0.5 до 1%.

### **Рентгеноструктурен анализ (XRD).**

Рентгеноструктурният анализ е един от най-разпространените методи за изследване структурата на материала (кристална или аморфна). Той се основава

на свойството на рентгеновите лъчи да дифрактират от кристални обекти, които служат като дифракционна решетка. Информацията относно кристалната структура се получава като се измерят направленията на разсейването и съответстващия интензитет. Това означава, че кристалът излъчва посредством рентгенови лъчи, а кристалната структура е определена от дифракционния образец. Използваният апарат за направените рентгенографски изследвания бе модел “Bruker D8 Advance diffractometer with CuK $\alpha$  radiation and LynxEye position sensitive detector”. Използвана бе специализирана програма за разшифроване на рентгенографските спектри – „DiffracPlus EVA using ICDDPDF-2 (2009) database“.

### База данни на изследваните дъги

Всички данни за изследваните дъги, заедно с резултатите от проведените изследвания, са въведени в специално проектирана за случая база данни, в която всяка изследвана дъга притежава собствен уникален идентификатор.



**Фигура 2: Буквеноцифров код на изследваните дъги**

За яснота и краткост в изложението при цитиране на изследвания материал е въведена система (буквено-цифров код) **Фигура 2**, който също е записан в базата данни. Създаденият код е удобен, тъй като от една страна е говорещ, т.е. само

четейки кода, може да се получи ориентация в основните характеристики на изследваната дъга, а от друга - е лесно разширяем посредством добавяне на нови полета, които описват допълнителни характеристики на изследвания материал.

### **Аналитични и статистически методи**

Методите за анализ на данните са подбрани така, че след прилагането им да дадат отговори на основните въпроси, които ни интересуват, като потвърдят или отхвърлят съответните изследователски хипотези. За анализ на данните бяха използвани методи, обхващащи следния математически апарат:

#### **➤ Аналитични методи**

- ❖ Анализ на главните компоненти (PCA – Principal Component Analysis);
- ❖ Анализ на независимите компоненти (ICA - Independent Component Analysis);
- ❖ Апроксимация с кубични сплайн функции (CSA – Cubic Spline Approximation);

#### **➤ Статистически анализ**

- ❖ Описателни статистики;
- ❖ Chi-квадрат тест (Chi-squared test);
- ❖ не-параметричен Wilcoxon тест;
- ❖ тест на Student;
- ❖ дисперсионен анализ;
- ❖ не-параметричен Kruskal-Wallis one-way ANOVA тест;
- ❖ Mann-Whitney тест за сравнение между двойки групи;
- ❖ корекция на Bonferroni за при групово сравнение;
- ❖ множествен сравнителен тест (МСТ -multiple comparison test);

Данните са обработени изцяло с помощта на пакета Matlab®, Mathworks Inc. Natic, USA, (2012b), като приложението на изброените методи е реализирано чрез системни и собствени функции, работещи в среда на Matlab®.

# РЕЗУЛТАТИ

## РЕЗУЛТАТИ ПО ПЪРВА ЗАДАЧА

Изследвахме промените в структурата, химичния състав и морфологията на повърхността на неизползвани и на неизползвани автоклавиранни ортодонтски дъги. Така направеното изследване даде възможност да се установи дали процесите на автоклавиране влияят върху свойствата на дъгите. В Таблица 3 са показани видовете изследвани дъги.

Таблица 3: Вид и категории на изследваните дъги

Вид на ортодонтската дъга	Размер [инча]	Категория
А – дъга от неръждаема хром-никелова стомана	0.016×0.022	A00 – нова, неизползвана
		A01 – стерилизирана
В- никел титанова (Ni-Ti)	0.016×0.022	B00 – нова, неизползвана
		B01 – стерилизирана
С- бета титанова ( $\beta-Ti$ )	0.016×0.022	C00 – нова, неизползвана
		C01 – стерилизирана
D – топлоактивираща D <sub>1</sub> – без съдържание на мед D <sub>2</sub> – със съдържание на мед	0.016×0.022	D00 – нова, неизползвана
		D01 – стерилизирана

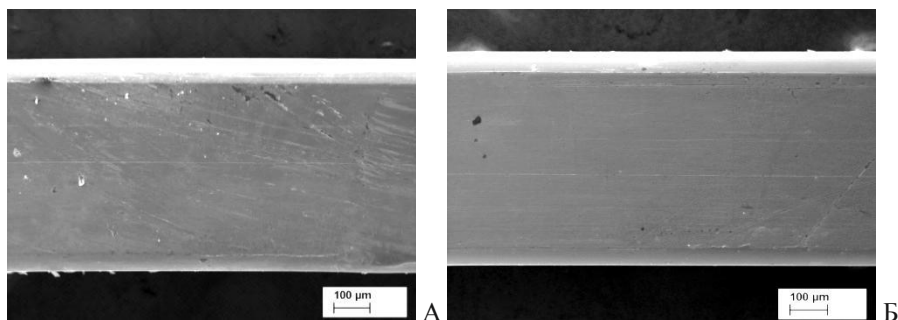
Получени резултати за дъга – А (неръждаема хром-никелова стомана).

Таблица 4: Усреднено процентно съдържание на основните елементи в SS дъгите в тегловни проценти, според вида изследвани дъги.

вид изследвани дъги	елементи					
	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	общо
литературни данни	≈ 1%	≈ 18 ÷ 20%	≈ 2%	≈ 71%	≈ 8 ÷ 11%	
A00	0.82%	19.76%	1.54%	69.08%	8.80%	100%
A01	0.82%	19.70%	1.44%	69.67%	8.38%	100%
Разлика	0%	-0.06%	-0.10%	+0.59%	-0.42%	

В Таблица 4 са показани получените резултати за химичния състав на стоманена ортодонтска дъга (SS), неизползвана и неизползвана стерилизирана (автоклавирана) получени чрез EDS анализ. Данните са съпоставени с данните, посочени в литературните източници.

На Фигура 3 са показани микроструктурата по повърхността на неизползвана и неизползвана стерилизирана (автоклавирана) SS дъга, направени със сканиращ електронен микроскоп.



Фигура 3: Изображения от СЕМ на повърхността на SS стоманена дъга, А – неизползвана, Б – неизползвана стерилизирана (автоклавирана).

При изследване на химичния състав на неизползвани и неизползвани стерилизирани (автоклавиранни) SS дъги липсва статистическа значима разлика. Отчетената промяна в количеството на желязото с по-висока средна стойност от 0.59% и на никела с по-ниска средна стойност в количество от 0.42%, не би могло да окаже влияние върху повърхността и свойствата на материала.

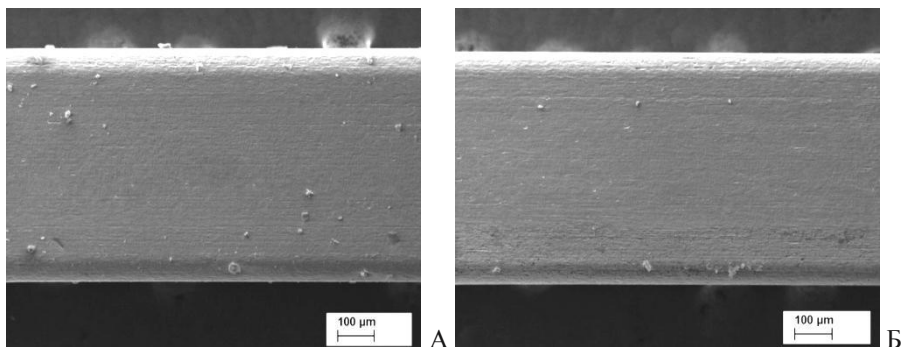
### Получени резултати за дъга – В (никел титан).

Таблица 5: Усреднено процентно съдържание на елементи в Ni-Ti дъги в тегловни %

ВИД изследвани дъги	елементи	Ti	Ni	Общо
По литературни данни		≈ 54 ÷ 55%	≈ 43 ÷ 44%	
V00		54.56%	45.44%	100%
V01		54.73%	45.27%	100%
Разлика		+0.17%	– 0.17%	

Получените данни от EDS анализа за съотношението на елементите в никел-титановите ортодонтски дъги преди и след автоклавиране са представени в Таблица 5. В таблицата са дадени и стойностите на съставните елементи, посочени и от литературните източници.

Морфологията на повърхността на никел-титановите (Ni-Ti) дъги са показани на Фигура 4.



**Фигура 4:** Изображения от СЕМ на повърхността на никел-титанова дъга, А - неизползвана и Б - неизползвана стерилизирана (автоклавирана).

От получените данни за Ni-Ti дъги е видно, че промените в химичния състав са + 0.17% за Ti и – 0.17% за Ni, а на повърхността не се забелязват видими промени.

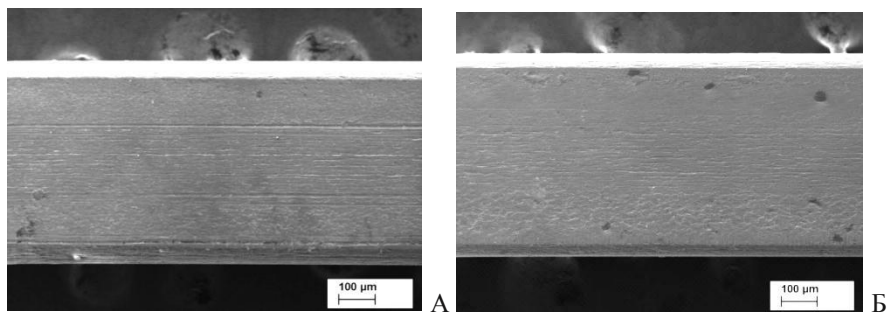
#### Получени резултати за дъга – С (бета-титан).

Получените резултати за химичния състав по повърхността на бета-титановите дъги (вид С) са показани в Таблица 6.

**Таблица 6:** Усреднено съдържание на елементи в ТМА дъги в тегловни %

елементи	Ti	Zn	Mo	Sn	Общо
вид изследвани дъги					
По литературни данни	≈ 79%	≈ 6%	≈ 11%	≈ 4%	
С00	76.80%	6.74%	11.75%	4.71%	100%
С01	76.84%	6.59%	11.75%	4.81%	100%
Разлика	+0.04%	-0.15%	0.00%	+0.10%	

Изследванията, направени на повърхността на вид С дъги със сканиращ електронен микроскоп, са показани на **Фигура 5**.

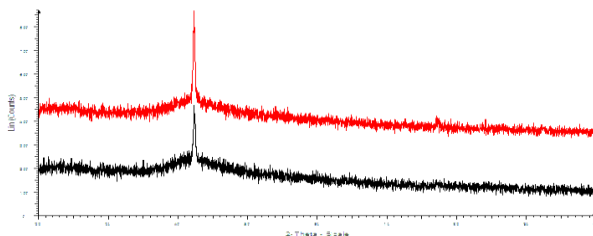


**Фигура 5:** Изображения от СЕМ на повърхността ТМА дъга (С), А – неизползвана, Б – неизползвана стерилизирана (автоклавирана).

Резултатите от направения EDS анализ на неизползвани и неизползвани автоклавирани ортодонтични дъги от бета-титанова сплав установяват липса на статистически значими изменения в химичния състав. Стойности от + 0.10% до – 0.15%, са в рамките на съществуващата грешка на метода. По повърхността не се забелязват признаци на настъпваща корозия.

**Получени резултати за дъга – D (D1 - топлоактивиращи без съдържание на мед и D2 – топлоактивиращи със съдържание на мед).**

Топлоактивиращите дъги се характеризират със структурни трансформации при изменение на температурата (мартензит-аустенит). В предвид на това за тези ортодонтични дъги е направен и рентгеноструктурен анализ **Фигура 6** на неизползвана и неизползвана автоклавирана дъга със съдържание на мед (D2).



**Фигура 6:** Рентгенографски спектри на топлоактивиращи дъги със съдържание на мед: неизползвана дъга (черно) и неизползвана-автоклавирана (червено).

При четвъртия вид изследвани дъги измененията в химичния състав на неизползвани и неизползвани-стерилизирани (автоклавирани) ортодонти дъги са показани в Таблица 7 и Таблица 8.

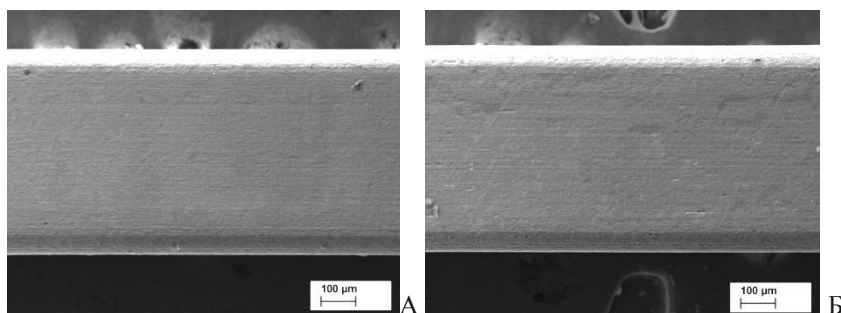
Таблица 7: Усреднено съдържание на елементите в топлоактивиращи ортодонти дъги без съдържание на мед в тегловни %.

ВИД изследвани дъги	елементи		
	Ti	Ni	Общо
D <sub>1</sub> 00	43.25%	56.75%	100%
D <sub>1</sub> 01	43.38%	56.62%	100%
Разлика	+0.13%	-0.13%	

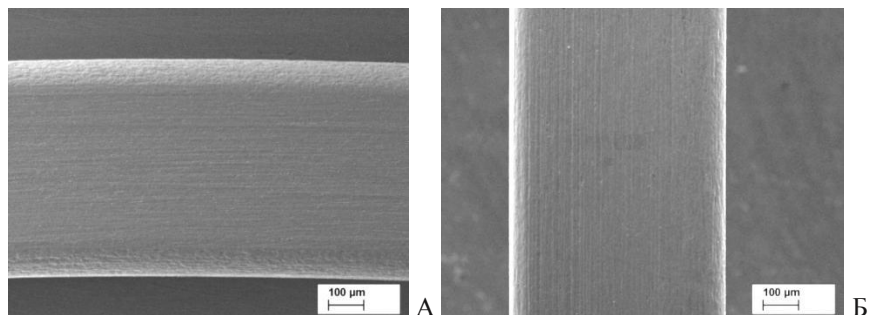
Таблица 8: Усреднено съдържание на елементите в топлоактивиращи ортодонти дъги със съдържание на мед в тегловни %

ВИД изследвани дъги	елементи				
	Ti	Ni	Cu	Cr	Общо
По литературни данни	≈ 43%	≈ 50%	≈ 6.5%	≈ 0.5%	
D <sub>2</sub> 00	45.58%	48.39%	5.56%	0.47%	100%
D <sub>2</sub> 01	45.60%	48.33%	5.66%	0.41%	100%
Разлика	+0.02%	-0.06%	+0.10%	-0.06%	

Микроструктурата на повърхността на топлоактивиращи ортодонти дъги D1 D2 преди и след автоклавиране са показани на Фигура 7 и Фигура 8.



Фигура 7: Изображения от СЕМ на повърхността на топлоактивираща ортодонти дъга без съдържание на мед, А – неизползвана, Б – неизползвана автоклавирана.



**Фигура 8:** Изображения от СЕМ на повърхността на топлоактивираща ортодонтска дъга със съдържание на мед, А – неизползвана, Б – неизползвана автоклавирана.

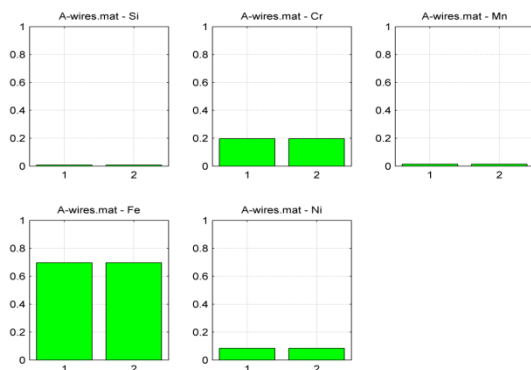
При топлоактивиращите дъги, както и при останалите видове изследвани ортодонтски дъги, не се наблюдават съществени изменения по тяхната повърхност, в резултат от процесите на автоклавиране. Установените разлики в химичния състав са в рамките на стандартната грешка. Не се забелязват корозионни процеси.

#### **Сравнителен анализ на нови дъги по отношение на глобалната квантификационна мярка**

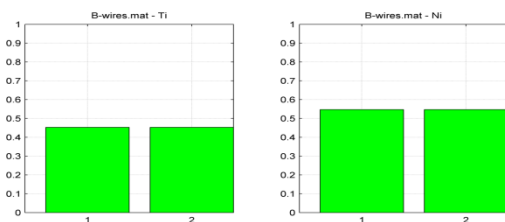
Поради усредняването на резултатите от изследванията в различни точки за всяка дъга, точността на изследването е около 1%. Следователно мащабът на отклонението, с което разглеждаме данните е до 1%.

Резултатите от сравнителния анализ на химическия състав на изследваните нови дъги от вид **A, B, C** и **D1, D2** (по усреднени данни) преди и след автоклавиране са показани на **Фигура 9, Фигура 10, Фигура 11, Фигура 12** и **Фигура 13**. Фигурите представят глобален поглед върху промяната на качествата на изследваните дъги по елементи. Разлика в усреднените данни за химичния състав преди и след автоклавиране не се забелязва, което може да се провери, ако се разгледат нивата на стандартните отклонения от средното при представителна извадка от оригиналните данни. Всяка фигура съдържа панели с имена, състоящи се от името на изследвания химичен елемент и името на вида дъга. Всеки панел показва сравнителна диаграма в тегловни проценти на съдържанието на определен химичен елемент. На абсцисната ос на всеки панел с 1 е означена новата дъга преди автоклавиране, а с 2 – след автоклавиране. По ординатната ос се отчитат тегловни проценти, нормализирани към единица или сумата от процентите на разглежданите химични елементи е единица. Зелените бар плотове

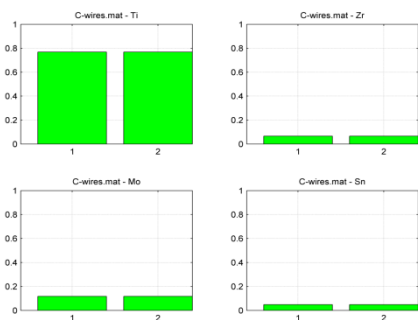
показват количествата от съответния химичен елемент в тегловни проценти съответно преди и след автоклавиране.



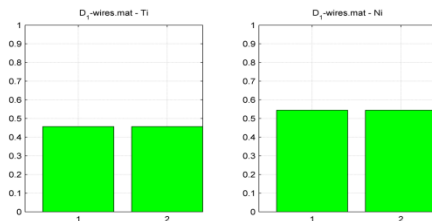
Фигура 9: Сравнение на нови А дъги преди и след автоклавиране по усреднени данни



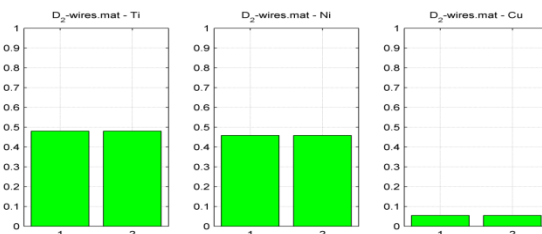
Фигура 10: Сравнение на нови В дъги преди и след стерилизация по усреднени данни.



Фигура 11: Сравнение на нови С дъги преди и след стерилизация



**Фигура 12: Сравнение на нови D1 дъги преди и след стерилизация**



**Фигура 13: Сравнение на нови D2 дъги преди и след стерилизация**

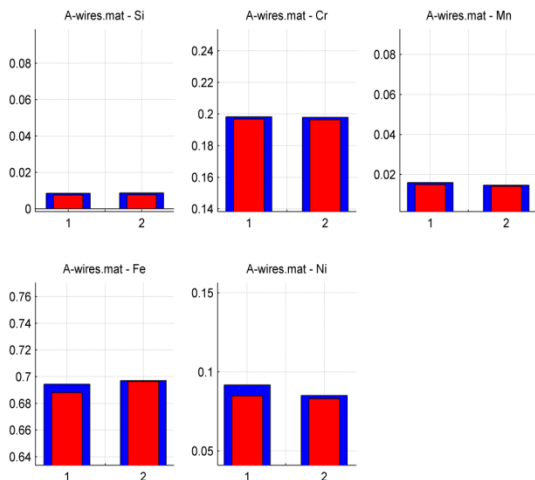
По отношение на въведената глобална квантификационна мярка не се наблюдават разлики в химическия състав на новите неизползвани дъги преди и след автоклавиране.

### **Сравнителен анализ на нови дъги по отношение на локалната квантификационна мярка.**

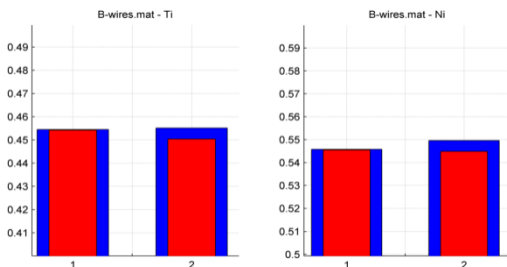
Анализът по независимите компоненти предполага откриване на разлики в локалните свойства на дъгите. Ето защо точността на изследването е повишена до 0.01%. Следователно 0.01% е точността на мащаба, с който разглеждаме данните.

Резултатите от сравнителния анализ на химичния състав, по отношение на локалната квантификационна мярка, на нови дъги от вид **A, B, C** и **D1, D2**, преди и след автоклавиране, са показани на **Фигура 14, Фигура 15, Фигура 16, Фигура 17** и **Фигура 18**. Всяка фигура съдържа няколко панела с имена, образувани от имената на изследваните химични елементи и името на съответния вид дъга. Всеки панел показва сравнителна диаграма в тегловни проценти на съдържанието на определен химичен елемент. На абсцисната ос на всеки панел с 1 е означена новата дъга преди автоклавиране, а с 2 – след автоклавиране. По ординатната ос се отчитат тегловни проценти, като за всяка дъга процентите са нормализирани към единица или сумата от процентите на разглежданите химични елементи е

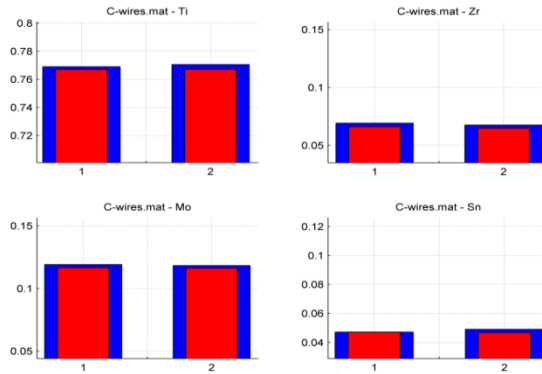
единица за всяка дъга. Сините барове показват количествата по първата принципна компонента (направлението, в което промените на материала са най-малки), а червените – по втората принципна компонента (направлението, в което промените на материала са най-големи), за съответния химичен елемент в тегловни проценти.



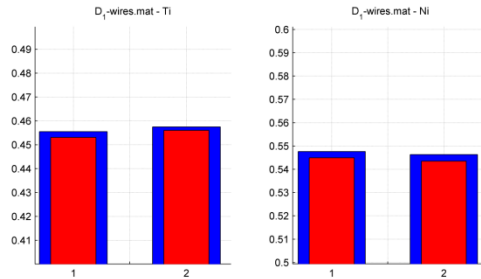
**Фигура 14: Сравнение на нови А дъги преди и след автоклавиране по РСА**



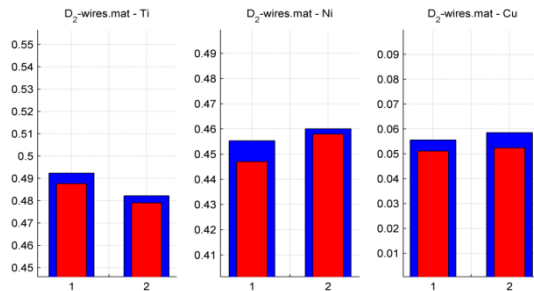
**Фигура 15: Сравнение на нови В дъги преди и след автоклавиране по РСА**



Фигура 16: Сравнение на нови С дъги преди и след автоклавиране по PCA



Фигура 17: Сравнение на нови D1 дъги преди и след автоклавиране по PCA



Фигура 18: Сравнение на нови вид D2 дъги преди и след автоклавиране по PCA

Разликата между синия и червения бар показва максималната възможна вариация в количеството на съответния елемент.

## РЕЗУЛТАТИ ПО ВТОРА ЗАДАЧА

Изучаването на влиянието на продължителността на лечение върху химичния състав, структурата и повърхностните промени на ортодонтска дъга от неръждаема стомана е от значение за нейните качества и правилното и използване. Престоят на ортодонтските дъги в устата на пациент за определен период е съпътстван с неизбежното влияние на агресивната среда в устната кухина.

Използваната за направа на ортодонтски дъги стомана, тип 304, според AISI се характеризира с висока корозионна устойчивост. По литературни данни тя е съставена от следните елементи: приблизително 71% желязо, 18-20% хром, 8-11% никел и минимални количества въглерод – 0.08%, магнезий – 2% и силиций – 1%. Свойствата на металите и сплавите зависят и от техния строеж, т.е. от кристалната структура, от формата и големината на зърната, които ги изграждат. Промяна в микроструктурата им води до промени и в техните характеристики.

### SEM и EDS анализи

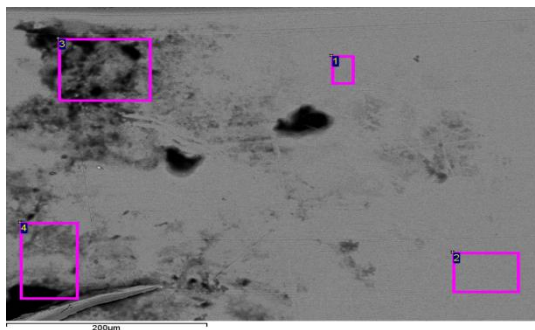
Изследването на влиянието на продължителността на лечение върху химичния състав, структурата и повърхностните промени на ортодонтска дъга от неръждаема стомана е проследено чрез сканиращ микроскоп (SEM) и с енергийно - дисперсионен анализ (EDS).

Таблица 9: Усреднено съдържание на основните елементи в SS дъги в тегловни %

елементи изследвани дъги	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	P, S, Cl, K, Ca
неизползвана	0.67	19.48	1.4	70.19	8.26	
използвана до 6 седмици	0.86	19.51	1.51	69.63	8.39	1.75
използвана над 8 седмици	0.85	19.44	1.49	69.70	8.38	2.89

В Таблица 9 са показани установените основните елементи в състава на неизползвани и използвани за лечение дъги, за период до 6 и над 8 седмици. Посочени са и включвания от елементи в състава на изследваните дъги вследствие на лечението.

Енергийно-дисперсионният анализ (EDS) позволява да се установи съдържанието на елементите в сплавта (в тегловни или атомни проценти), както в избрана област от повърхността на дъгата, така и в отделни зони.



**Фигура 19: EDS анализ на избрани области от повърхността на стоманена SS дъга, използвана 8 седмици.**

На **Фигура 19** са показани избраните участъци от повърхността на изследваната стоманена (SS) дъга. Анализираните зони са в области с променена повърхност (вероятно засегнати от корозия) и такива, които са с „чиста“ повърхност. По този начин могат да се съпоставят отделните зони и да се видят промените в химичния състав в различните участъци – незасегнати и засегнати от корозия.

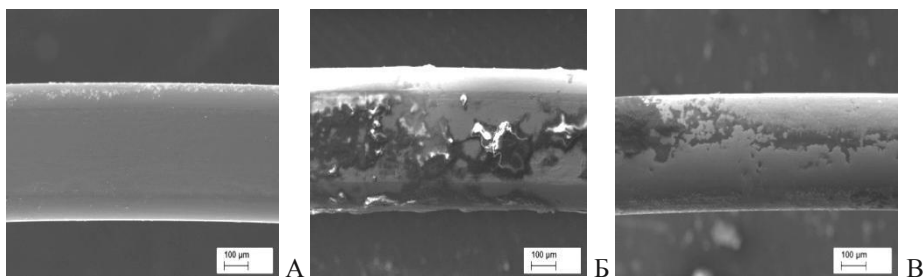
**Таблица 10: Количествени резултати от проведен EDS анализ на SS дъга**

Елементи Точки	C	O	Si	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Ni	Общо
<b>T1</b>	5.48	2.48	0.71	0.08	0.06	0.02	0.01	18.48	1.44	63.67	7.62	100
<b>T2</b>	20.67	2.05	0.77	0.02	0.01	0.02	0.02	19.2	1.33	65.97	8.01	100
<b>T3</b>	37.35	12.15	0.36	0.28	0.15	0.13	0.15	10.31	0.8	34.29	4.02	100
<b>T4</b>	29.94	8.89	0.53	0.25	0.16	0.11	0.22	12.4	1.03	41.42	5.06	100
<b>Средна стойност</b>	18.86	6.39	0.59	0.16	0.09	0.06	0.09	15.1	1.15	51.34	6.18	
<b>Стандатно отклонение</b>	17.38	4.95	0.18	0.13	0.08	0.07	0.11	4.41	0.29	15.87	1.94	
<b>Максимум</b>	37.35	12.15	0.77	0.28	0.16	0.13	0.22	19.2	1.44	65.97	8.01	
<b>Минимум</b>	2.67	2.05	0.36	0.02	0.01	0.02	0.02	10.31	0.8	34.29	4.02	

**Таблица 10** съдържа необработени количествени резултати от проведен EDS елементен анализ на отделните изследвани области на използвана дъга за период на лечение от 10 седмици.

Направения елементен анализ в избраните зони от повърхността на използвана дъга, показва наличието на включения от фосфор, сяра, хлор, калий и калций, които са в резултат от отлагания на оралната микрофлора. Анализът показва, че процентното количество на тези отлагания се увеличава с удължаване периода на лечение съответно (престоя в устата на пациента).

На **Фигура 20** са показани снимки от сканиращ електронен микроскоп на повърхности на стоманени дъги, неизползвана и използвани за лечение в продължение съответно на 6 и 8 седмици.



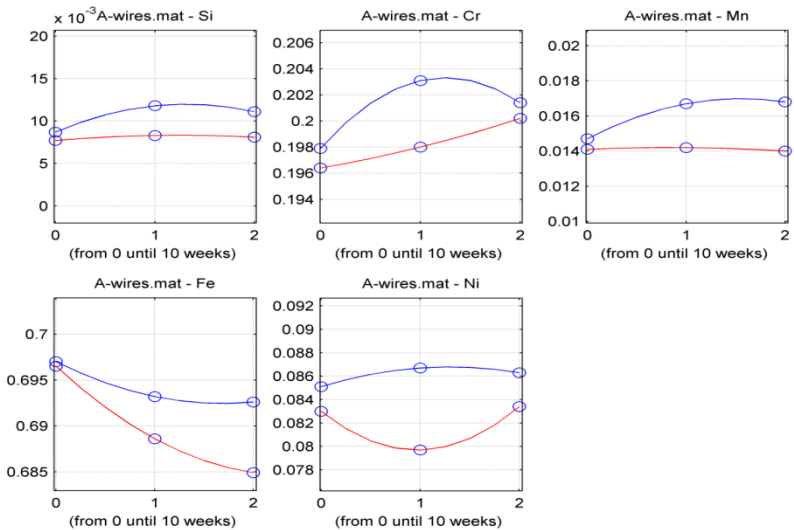
**Фигура 20:** Изображения от SEM на повърхността на стоманени дъги, А – неизползвана, Б – използвана 6 седмици, В - използвана 8 седмици.

Забелязва се, че и при двете използвани дъги са започнали процеси на модифициране по повърхността. За сравнение е показана и повърхността на неизползвана SS дъга.

### Построяване на динамични сплайн функции

Началното условие на процеса е фиксирано като средната стойност на химичния състав на нова, неизползвана дъга по отношение на локалната квантификационна мярка.

Данните за дъги, използвани различно време, са усреднени и получените стойности са интерполирани с кубични сплайн функции по времето. **Фигура 21** съдържа няколко панела, моделиращи динамиката в химическия състав на изследваните дъги **вид А** и ползващи имената на изследваните химични елементи.



**Фигура 21:** Сравнение на динамиката на промените при вид А дъги.

Графиката във всеки панел показва промяната на съдържанието на определен химичен елемент в тегловни проценти в течение на времето. По абсцисната ос се отчита времето за използване на дъгата, като по деленията на абсцисата са отбелязани три контролни точки. Началното деление (0) по абсцисната ос съответства на нова, неизползвана дъга, средното деление – на дъги, използвани до 6 седмици, а най-дясното деление – на дъги, използвани над 8 седмици. По ординатната ос се отчитат тегловни проценти, като за всяка дъга процентите са нормализирани към единица или сумата от процентите на разглежданите химични елементи е единица за всяка дъга. Синята линия показва локалното изменение, свързано с първата принципна компонента, докато червената линия показва локалното изменение, свързано с втората принципна компонента за съответния елемент в тегловни проценти. Контролните точки, през които преминават кривите, са означени със сини кръгчета.

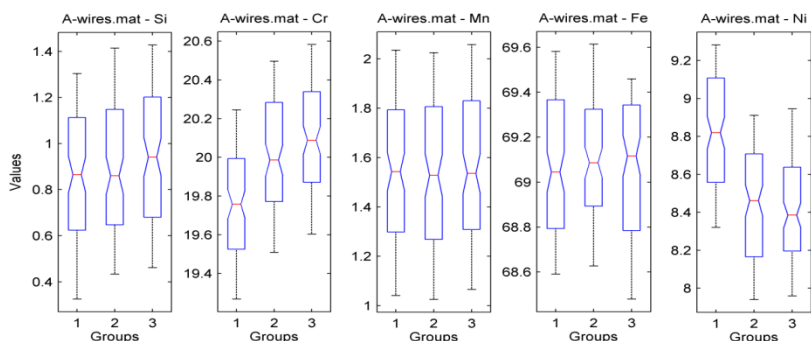
Резултатите показват, че съдържанието на *Si* остава без промяна до 10-та седмица. При *Cr*, *Mn* и *Ni* наблюдаваме леки флукуации през периода на използване, но като цяло съдържанията им се запазват и по двете принципни компоненти. По-различно е положението при основния компонент на сплавта - *Fe*, където първата принципна компонента спада в началото на периода и след четвъртата седмица се стабилизира, т.е. уравнението притежава асимптотична

устойчивост, докато втората принципна компонента спада драматично с почти постоянна скорост, като намаляването в рамките на 10 седмици е с повече от един тегловен процент, т.е. надвишава грешката на измерването.

## Резултати от дисперсионния статистически анализ

В дисперсионния статистически анализ наблюдаваната дисперсия в определена променлива се разделя на компоненти, свързани с различни източници на дисперсия, като предоставя статистически тестове за това дали или не медианните стойности за няколко групи са равни, като минимизира риска от извършване на грешка от първи статистически тип. Дисперсионният анализ е полезен при сравняване (тестване) на три или повече средни/медианни стойности за статистическа значимост.

Резултатът от дисперсионния анализ на динамиката на химическия състав на изследваните дъги (вид А) е показан на **Фигура 22**.



**Фигура 22:** Анализ на дисперсията при медианен статистически тест за дъги от вид А

**Фигура 22**, съдържа няколко панела, използващи имената на изследваните химични елементи и името на съответния вид дъга. Означенията по абсцисната ос на всеки панел са: 1 - нови дъги, 2 – дъги, използвани до 6 седмици и 3 – дъги, използвани над 8 седмици. По ординатната ос се отчитат тегловни проценти. На всяка стойност от абсцисата съответства отделен статистически бокс-плот. Статистическите бокс-плотове се състоят от: синя правоъгълна и триъгълна части, червена черта, показваща медианата на данните, и черни мустачки, даващи пълния обхват на данните. Разликата между две медиани е статистически значима с ниво от 5%, ако техните интервали не се припокриват. За крайни точки

на интервалите се приемат краищата на прорезите, т.е. синята част на бокс-плотовете.

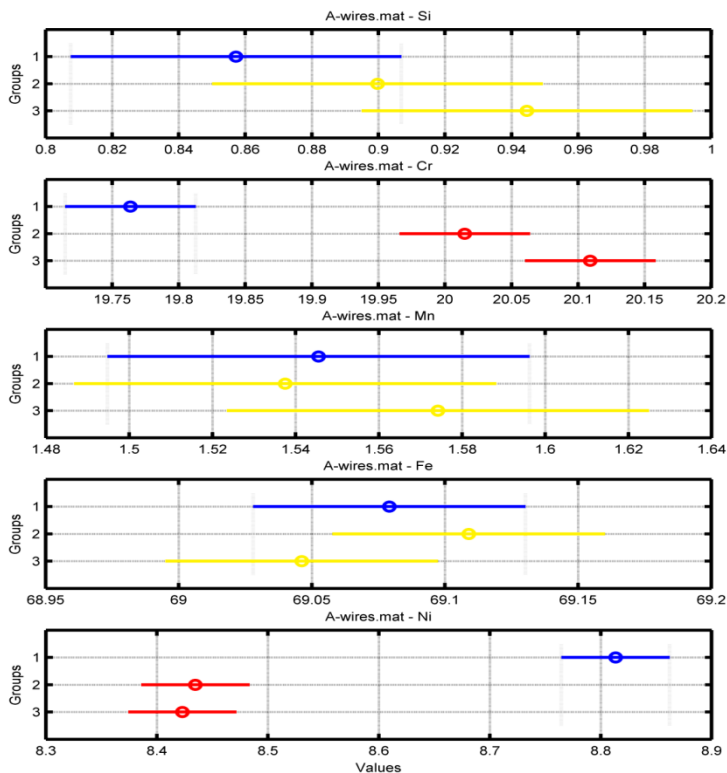
При дъгите от **вид А**, наблюдаваме следните закономерности: Si остава в постоянни във времето граници; Cr – има тенденция за увеличаване в първия период и във втория стабилизира стойностите си, докато Ni – има тенденция за намаляване в първия период и във втория стабилизира стойностите си, Fe – няма съществени промени в средните стойности, но се забелязва цялостна тенденция за намаляване (на всички стойности), което може да доведе до промяна в ефективността на използваната дъга. Следователно използването на този вид дъги над 8-10 седмици е нежелателно.

### **Резултати от сравнителния статистически анализ**

Сравнителният статистически анализ използва за база статистиките, създадени от дисперсионния статистически анализ, като при това провежда допълнителни тестове за анализ на статистическата значимост на разликите в средните стойности, като същевременно коригира стойностите с коефициент за мултигрупово сравняване.

Резултатът от сравнителния статистически анализ на динамиката на химическия състав на изследваните **вид А** дъги е показан на **Фигура 23**. По съдържанието на Si, Mn, Fe не можем да различим нови дъги от използвани в продължение на 6 седмици дъги и използвани над 8 седмици дъги, т.е. няма статистически значима разлика в съдържанието на Si, Mn, Fe при използване на дъгата. При Cr и Ni наблюдаваме статистическо значимо отделяне само между новите и използваните дъги, но практически няма разлика между използваните различно време дъги.

**Фигура 23** съдържа няколко панела, използващи имената на изследваните химични елементи. На ординатната ос на всеки панел 1 съответства на множеството нови дъги, 2 – дъги, използвани до 6 седмици и 3 – дъги, използвани повече от 8 седмици. По абсцисната ос се отчитат тегловни проценти. Цветните точки показват средната стойност на съответния химичен елемент, а цветните линии показват дисперсията на данните около средната им стойност. На всички панели със син цвят е означена началната средна стойност, т.е. множеството нови дъги, а дъгите с различно време на използване са дадени в червен или жълт цвят.



**Фигура 23: МСТ анализ на динамиката на промените при дъги от вид А.**

Ако цветните линии (Фигура 23) от два произволни реда на един панел нямат вертикално припокриване, то това означава, че разликите между съответните периоди на престой на дъгата в устата на пациента са статистически значими. Обратно, ако чертите в два реда имат вертикално припокриване, то това означава, че съответните периоди на престой на дъгата в устата на пациента не могат да бъдат статистически отделени, т.е. разликите не могат да бъдат обявени за статистически значими. В такъв смисъл присъствието на червен цвят означава, че разликите в съдържанието на разглеждания химичен елемент между нова дъга и дъга, използвана за съответен период от време, са статистически значими. Обратно, присъствието на жълт цвят означава, че съдържанието на разглеждания химичен елемент в новата дъга и в дъгата, използвана за съответен период от време, са статистически неразличими.

## РЕЗУЛТАТИ ПО ТРЕТА ЗАДАЧА

### XRD, SEM и EDS анализи

Изследването на влиянието на продължителността на лечение върху химичния състав, структурата и повърхностните промени на ортодонтска дъга от никел-титанова сплав е проследено чрез рентгеноструктурен анализ (XRD), сканиращ електронен микроскоп (SEM) с енергийно-дисперсионен анализ (EDS).

Ортодонтските дъги от никел-титанова сплав (Ni-Ti) съдържат почти еднакви количества никел и титан, съответно 54-55% никел, 43-44% титан и минимално количество кобалт до 3%. Установените процентни съдържания на тези елементи от направените EDS изследвания на неизползвани дъги потвърждават посочените в литературата данни.

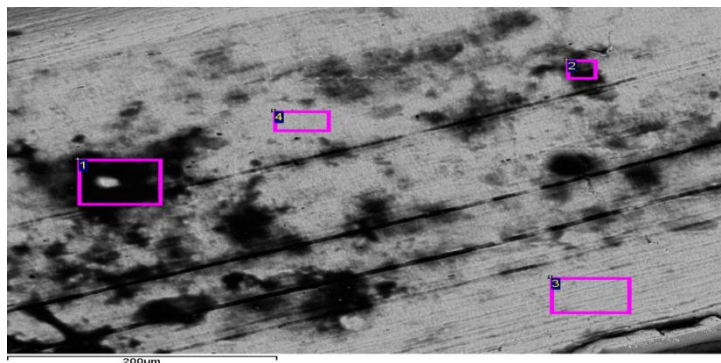
В Таблица 11 са представени усреднените стойности както на съдържащите се като основни компоненти от сплавта на дъгата елементи (Ni и Ti), така и на общото процентно съдържание от установените включвания от други химични елементи P, S, Cl, K, Ca, Al. Получените резултати при използваните ортодонтски дъги за период на лечение от 2, 6 и 10 седмици са сравнени с резултатите, установени за неизползвана дъга.

Таблица 11: Усреднено съдържание на елементите Ni-Ti дъги в тегловни %

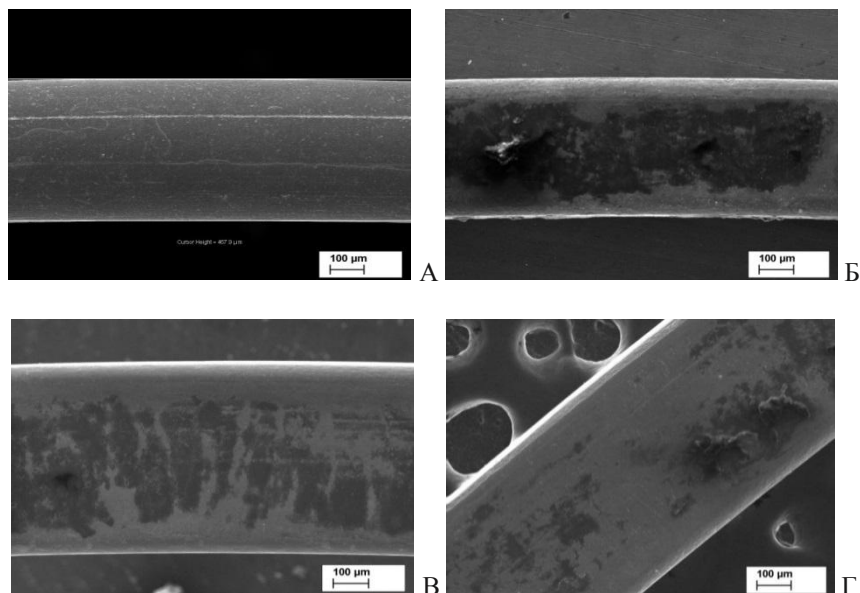
изследвани дъги \ елементи	Ni	Ti	Al, P, S, Cl, K, Ca
неизползвана	54.67	45.38	
използвана 2 седмици	54.33	45.68	1.48
използвана 6 седмици	54.85	45.16	2.06
използвана 10 седмици	54.74	45.30	0.22

Резултатите показват, че е запазено процентното съотношение на съставните елементи на сплавта при неизползвана дъга, сравнено с литературните данни. След използване на дъгите за лечение не се установява статистически значима разлика в количеството на елементите, което да доведе до промени в техните свойствата. Наличието на допълнителни елементи е в резултат от образувана интраорално белтъчна обвивка, която покрива повърхността на дъгата до степен, зависеща от индивидуалните орални условия на пациента и от интраоралния период на експозиция.

На **Фигура 24** са представени избраните участъци от повърхността на една от изследваните Ni-Ti дъги (използвана за 10 седмично лечение), на която е направен елементен анализ. За анализ са избрани четири зони от повърхността, две в участъци, засегнати от корозия и други две – в незасегнати участъци.



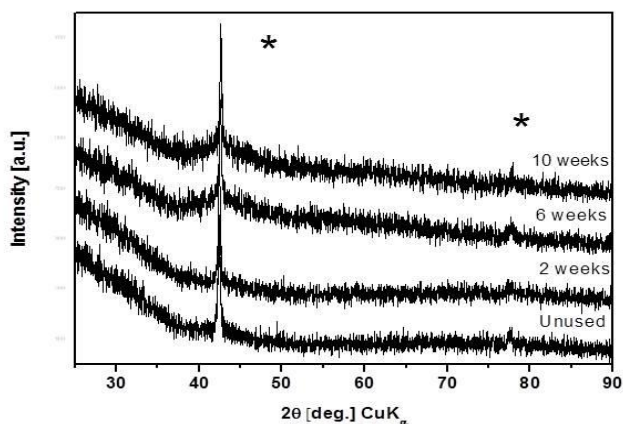
**Фигура 24:** Избрани зони за EDS анализ от повърхността на Ni-Ti дъга, използвана за лечение за период от 10 седмици.



**Фигура 25:** Изображения от SEM на повърхността на Ni-Ti дъги, А-нова, Б-използвана 2 седмици, В-използвана 6 седмици и Г-използвана 10 седмици.

На **Фигура 25** са показани серия от СЕМ изображения от повърхността на Ni-Ti дъги, неизползвани и използвани за период на лечение в продължение на 2, 6 и 10 седмици. Повърхността на тези дъги е по-неравна от тази на стоманените и прави впечатление, че засегнатите зони с модифицирана повърхност се забелязват дори и при дъгите, престояли в устата (използвани за лечение) само 2 седмици.

Направеният рентгеноструктурен анализ (XRD) на тези дъги, показва запазване на кристалната фаза (отбелязана с \* на **Фигура 26**) и след периода на лечение.



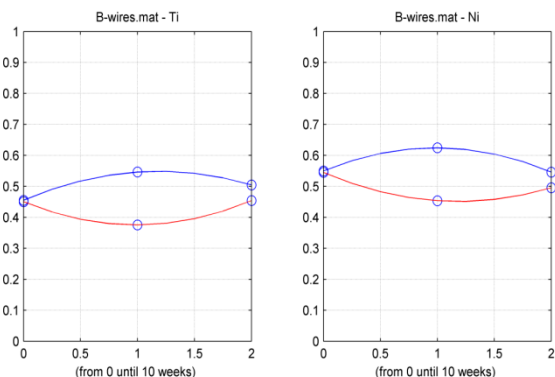
**Фигура 26:** Рентгеноструктурен анализ на NiTi дъги. Изобразени XRD спектри на нова (неизползвана) и използвани NiTi дъги, съответно 2, 6 и 10 седмици.

Установените пикове, отговарят на NiTi сплав с номинален състав Ni<sub>1.02</sub> и Ti<sub>0.98</sub> с кубична структура от вида *Pm-3m* и параметър на елементарната клетка 3.01 Å.

### Построяване на динамични сплайн функции

Началното условие е фиксирано като средната стойност на химичния състав на неизползваната дъга по отношение на локалната квантификационна мярка. Данните за дъги, използвани различно време, са усреднени по локалната квантификационна мярка и получените стойности са интерполирани с кубични сплайн функции по времето. По поведението на получените резултатни криви се седи за тенденциите в промените на химичния състав във времето.

Резултатът от построяването на непрекъснати, гладки функции, моделиращи динамиката в химическия състав на изследваните дъги (**вид В**), е показан на **Фигура 27**.

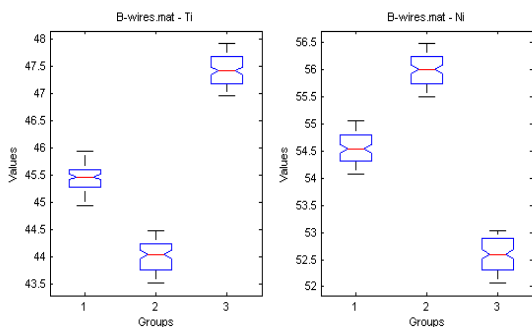


**Фигура 27:** Сравнение на динамиката на промените при вид В дъги.

За дъгите от **вид В** (**Фигура 27**) можем да заключим следното: в елементния състав няма никаква разлика, т.е стабилно е съдържанието през цялото време на лечение.

### Резултати от дисперсионния статистически анализ

Дисперсионният анализ представлява колекция от статистически модели, за анализ на разликите между групови средни стойности и свързаните с тях процедури.



**Фигура 28:** Анализ на дисперсията на данните (дъги от вид В).

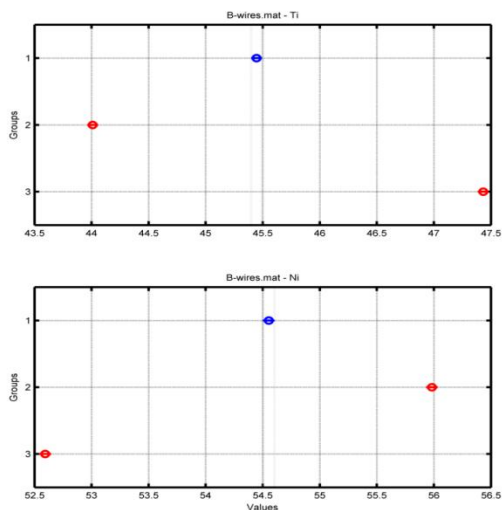
В дисперсионния статистически анализ наблюдаваната дисперсия в определена променлива се разделя на компоненти, свързани с различни източници на дисперсия, като предоставя статистически тестове за това дали или не средните стойности за няколко групи са равни, като минимизира риска от извършване на грешка от първи статистически тип.

Резултатът от дисперсионния анализ на динамиката на химическия състав на изследваните дъги (**вид В**) е показан на **Фигура 28**. При дъгите от **вид В** наблюдаваме следните закономерности: дъгите са напълно отделими, т. е. по химичния им състав може да се реконструира времето за престой в устата на пациента. Началният баланс между  $Ti$  и  $Ni$  до 6 седмици е нарушен в полза на  $Ni$ , а след 8 седмици – в полза на  $Ti$ , като дисбалансът между двата елемента остава с една и съща (по-висока от началната) стойност.

### **Резултати от сравнителния статистически анализ**

Сравнителният статистически анализ използва за база статистиките, създадени от дисперсионния статистически анализ, като при това провежда допълнителни тестове за анализ на статистическата значимост на разликите в средните стойности, като същевременно коригира стойностите с коефициент за мултигрупово сравняване.

Резултатът от сравнителния статистически анализ на динамиката на химическия състав на изследваните **вид В** дъги е показан на **Фигура 29**.



**Фигура 29: МСТ анализ на динамиката на промените при дъги от вид В.**

Присъствието на червен цвят означава, че разликите в съдържанието на разглеждания химичен елемент между нова дъга и дъга, използвана за съответен период от време, са статистически значими.

За дъгите от **вид В (Фигура 29)** можем да обобщим, че получените резултати повтарят тези от дисперсионния анализ т. е. дъгите са напълно отделими и по химичния им състав може да се реконструира времето за престой в устата на пациента. Началният баланс между  $Ti$  и  $Ni$  до 6 седмици е нарушен в полза на  $Ni$ , а след 8 седмици – в полза на  $Ti$ , като дисбалансът между двата елемента остава една и съща (по-висока от началната) стойност.

## РЕЗУЛТАТИ ПО ЧЕТВЪРТА ЗАДАЧА

### XRD, SEM и EDS анализи

Изследването на зависимостта между времето за лечение и настъпилите промени в химичния състав, структурата и повърхностните промени на ортодонтични дъги от бета-титанова (ТМА) сплав е проследена чрез рентгеноструктурен анализ (XRD), сканиращ електронен микроскоп (SEM) и енергийно - дисперсионен анализ (EDS).

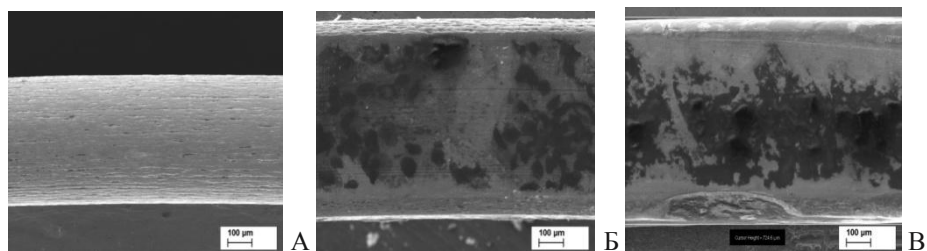
Стабилизираната в бета фаза титан-молибденова сплав, от която са направени ТМА дъгите, съдържа около 80% титан. Допълнително се добавя 11.5% молибден, 6% цирконий и 4.5% калай. Тези литературни данни се потвърждават и от направените изследвания на разглежданите дъги чрез EDS анализ. В **Таблица 12** са показани получените резултати от EDS изследване на неизползвана дъга и използвани дъги за период на лечение до 6 и над 8 седмици.

**Таблица 12: Усреднено съдържание на елементите при ТМА дъги в тегловни %**

елементи изследвани дъги	Ti	Zr	Mo	Sn	Na, Cl, Ca, P, K
	По литературни данни	~ 80%	~ 6%	~ 11.5%	~ 4.5%
неизползвана	76.90	6.36	11.87	4.86	
използвана до 6 седмици	76.80	7.11	11.45	4.65	0.52
използвана над 8 седмици	77.09	6.54	12.4	3.95	4.27

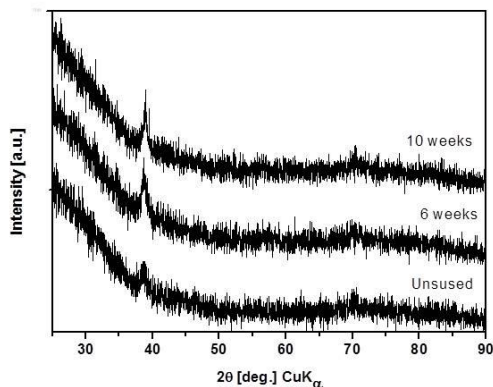
Съпоставяйки процентното съдържание на титана от литературните данни спрямо това от направените изследвания, се отчита леко намаление. Също така след използване на дъгата не се наблюдават съществени отклонения в количеството на съставните елементи. Отново се откриват включвания, които се увеличават с времето на престой в устата (периода на лечение).

На **Фигура 30** са показани SEM снимки от повърхността на бета-титанови дъги, неизползвана дъга (А) и използвани съответно до 6 седмици (Б) и над 8 седмици (В) дъги. Структурата на повърхността на бета-титановите дъги е с изявени фабрични набраздявания и наподобява тази на никел-титановите дъги.



**Фигура 30:** Изображения от СЕМ на повърхността на бета-титанова дъги, А - неизползвана и използвани, Б съответно - 6 седмици и В- 8 седмици.

Тъмните участъци, които се наблюдават от направените микроскопски снимки, се свързват с началото на корозионни процеси по повърхността.



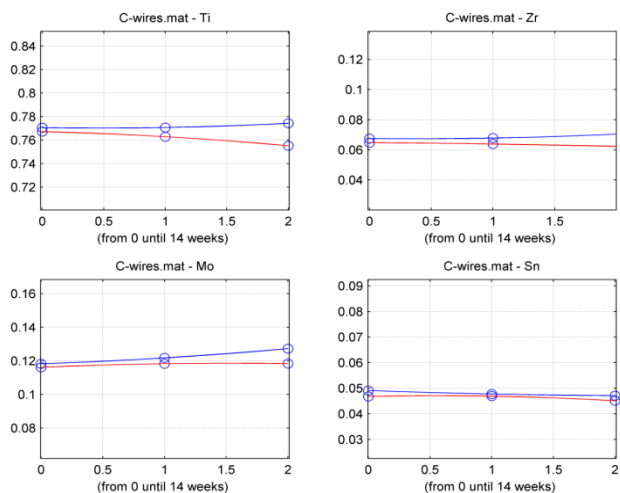
**Фигура 31:** Рентгеноструктурен анализ на бета-титанови дъги.

На **Фигура 31** са изобразени XRD спектри на неизползвана дъга и използвани бета-титанови дъги в продължение съответно на 6 и 10 седмици. Направеният рентгеноструктурен анализ показва типична хексагонална фаза с изразени дифракционни пикове на съединението  $Ti_2Sn$  и параметри на елементарната клетка  $a = 4.65 \text{ \AA}$  и  $c = 5.7 \text{ \AA}$ , (**Фигура 31**). Аморфната структура е по-силно изразена при използваните дъги, съответно 6 и 10 седмици, като тя е в резултат не само на повърхностните корозионни процеси, но и на органичните отлагания, които взаимодействат с повърхността на дъгата.

## Построяване на динамични сплайн функции

Началното условие е фиксирано като средната стойност на химичния състав на неизползваната дъга. Данните за дъги, използвани различно време, са усреднени и получените стойности са интерполирани по времето с кубични сплайн функции. По поведението на получените криви се съди за тенденциите в промените на химичния състав във времето.

Резултатът от построяването на непрекъснати, гладки функции, моделиращи динамиката в химическия състав на изследваните дъги (**вид С**), е показан на **Фигура 32**.



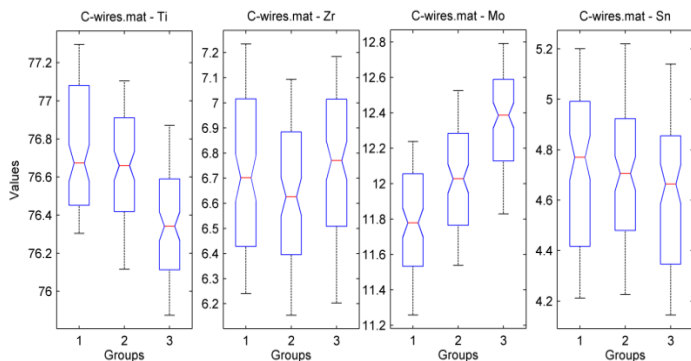
**Фигура 32:** Сравнение на динамиката на промените при вид С дъги.

По абсцисната ос се отчита времето за използване на дъгата, като по деленията на абсцисата са отбелязани три или повече контролни точки. По ординатната ос се отчитат тегловни проценти, като за всяка дъга процентите са нормализирани към единица или сумата от процентите на разглежданите химични елементи е единица за всяка дъга. Синята линия показва локалното изменение, свързано с първата принципна компонента, докато червената линия показва локалното изменение, свързано с втората принципна компонента за съответния елемент в тегловни проценти. Контролните точки, през които преминават кривите, са означени със сини кръгчета.

За дъгите от **вид С (Фигура 32)**, можем да заключим следното: химичният състав е много стабилен и има асимптотично поведение, т. е. съставът се запазва.

### Резултати от дисперсионния статистически анализ

Резултатът от дисперсионния анализ на динамиката на химическия състав на изследваните дъги (**вид С**) е показан на **Фигура 33**



**Фигура 33:** Дисперсионен анализ на динамиката на промените при **вид С** дъги.

**Фигура 33** съдържа 4 панела, използващи имената на изследваните химични елементи и името на съответния вид дъга. Означенията по абсцисната ос на всеки панел са: 1 - нови дъги, 2 – дъги, използвани до 6 седмици и 3 – дъги, използвани над 8 седмици. По ординатната ос се отчитат тегловни проценти. На всяка стойност от абсцисата съответства отделен статистически бокс-плот. Статистическите бокс-плотове се състоят от: синя правоъгълна и триъгълна части, червена черта, показваща медианата на данните, и черни мустачки, даващи пълния обхват на данните. Разликата между две медиани е статистически значима с ниво от 5%, ако техните интервали не се припокриват.

При дъгите от **вид С** наблюдаваме следните закономерности: стабилно поведение с високи осцилации в края на втория период, т. е. да се избягва използване повече от 8 седмици.

## РЕЗУЛТАТИ ПО ПЕТА ЗАДАЧА

Измененията в структурата, морфологията на повърхността и химичния състав на топлоактивиращи ортодонстки дъги направени от мед-никел-титанова и никел-титанова сплави се проследяват като функция на времето при използването им за лечение, чрез рентгеноструктурен анализ (XRD), сканиращ електронен микроскоп (SEM) и енергийно - дисперсионен анализ (EDS).

### XRD, SEM и EDS анализи

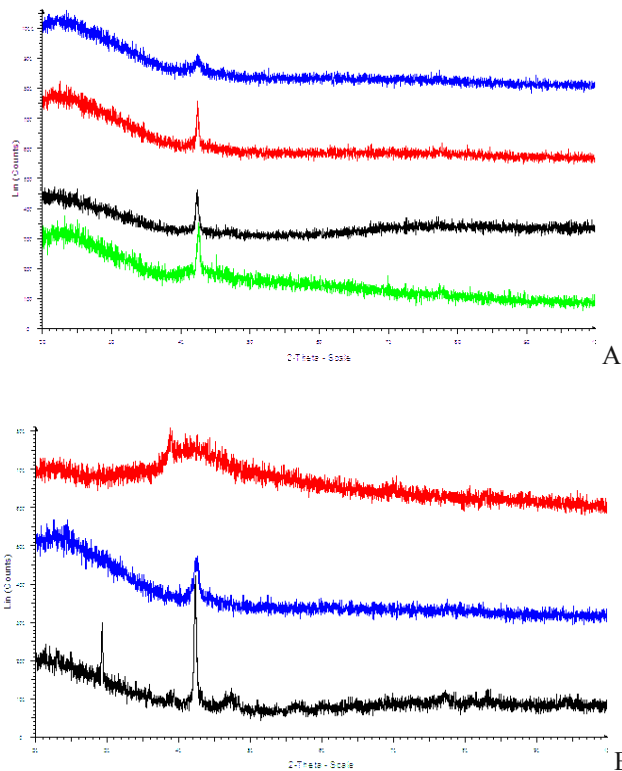
Топлоактивиращи наричаме тези дъги, при които температурата на преход от мартензит към аустенит е понижена до температурата в устата. В процеса на нашите изследвания установихме, че различните производители по различен начин намаляват температурата на прехода (TTR). Едните добавят към никел-титановата сплав елементите мед и хром, а другите, чрез специална допълнителна металургична обработка на сплавта, която е фирмена тайна, понижават температурата на преход. Топлоактивиращите дъги са напълно в аустенитна фаза при орална температура. Аустенитът показва по-висок модул на еластичност, което води до по-голяма твърдост на дъгата. Ефектът на памет на формата се получава при термоеластична трансформация от мартензит към аустенит, а за ортодонско клинично приложение се изисква настройка на TTR на сплавите малко под оралната температура.

Таблица 13: Усредно съдържание на елементите при топлоактивиращи дъги без съдържание на мед (никел-титанова сплав) в тегловни %.

елементи изследвани дъги	Ni	Ti	Cr	Al	P, S, Cl, K, Ca
<i>Неизползвана</i>	54.66	45.46	-	-	-
<i>Неизползвана Автоклавирана</i>	54.47	45.67	-	-	-
<i>след 4 седмично лечение</i>	54.47	45.65	-	-	-
<i>след 4 седмично лечение</i>	54.81	45.11	0.05	-	-
<i>след 4 седмично лечение</i>	53.99	46.01	-	-	-
<i>след 8 седмично лечение</i>	54.78	45.16	-	~ 0.17	-
<i>след лечение от 10 седмици</i>	52.82	47.18	-	-	-
<i>след лечение от 14 седмици</i>	54.46	45.54	-	-	-

За целите на направеното изследване са използвани два вида топлоактивиращи дъги: от никел-титанова сплав и от медно-никелова-титанова сплав. Направените EDS анализи на химичния състав в двете подгрупи топлоактивиращи дъги са

представени съответно в Таблица 13, Таблица 14. За сравнение са добавени и получените резултати за неизползвана и неизползвана стерилизирана дъги. Статистически значими изменения в химичния състав на топлоактивиращите дъги, съдържащи и несъдържащи мед, посочени в Таблица 13, Таблица 14, не се наблюдават.

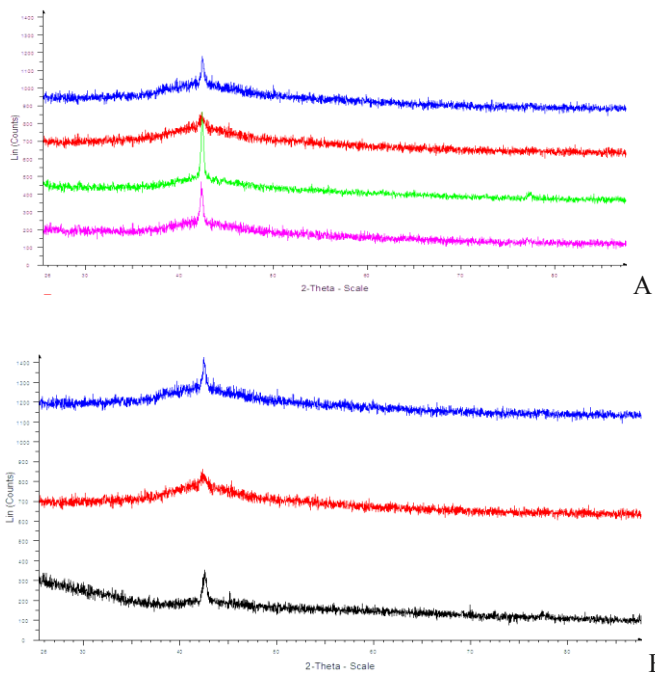


**Фигура 34:** Рентгенографски спектри на мед-никел-титанови ортодонтични дъги: А- кръгло сечение: неизползвана (зелено), 4 седмично лечение (черно), 6 седмично лечение (червено) и 8 седмично лечение (синьо); Б-правоъгълно сечение: неизползвана (черно), 6 седмично лечение (синьо) и 8 седмично лечение (червено).

Рентгеноструктурният анализ на топлоактивиращи дъги, съдържащи мед, е представен в две фигури. **Фигура 34 А** - рентгенографски спектри на дъги с кръгло сечение и **Фигура 34 Б** – на дъги с правоъгълно сечение.

Таблица 14: Усреднено съдържание на елементите при топлоактивиращи дъги със съдържание на мед (мед-никел-титанова сплав) в тегловни %.

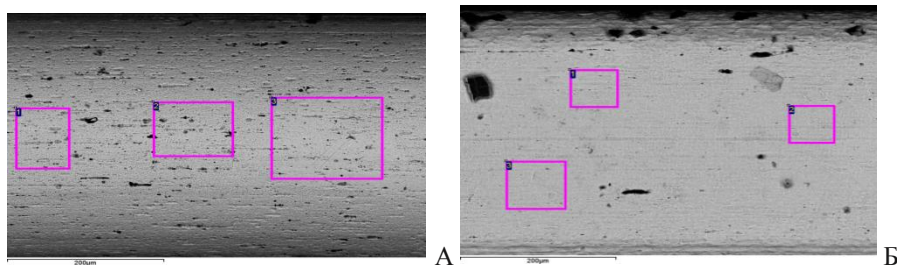
елементи изследвани дъги	Cu	Ni	Ti	Cr	Al	P, S, Cl, K, Ca
<i>По литературни данни</i>	6.5	50	43	0.50	-	
<i>Неизползвана (нова дъга)</i>	5.51	48.75	45.18	0.23	~ 0.32	
<i>Неизползвана (автоклавирана)</i>	5.47	48.29	45.58	0.31	~ 0.09	
<i>след 4 седмично лечение</i>	5.49	48.63	45.63	0.27		
<i>след 6 седмично лечение</i>	5.41	48.55	46.05	-		
<i>след 8 седмично лечение</i>	5.75	48.11	45.82	0.27	~ 0.04	



Фигура 35: Рентгенографски спектри на топлоактивиращи дъги, несъдържащи мед: А- кръгло сечение: неизползвана (виолетово), неизползвана-стерилизирана (зелено), 4 седмично лечение (червено) и 8 седмично лечение (синьо); Б-правоъгълно сечение: неизползвана (черно), 4 седмично лечение (червено) и 8 седмично лечение (синьо).

Резултатите, получени от XRD анализа на топлоактивиращите дъги, несъдържащи мед, направен при стайна температура, и за двата профила на изследваните дъги (кръгли или правоъгълни), показват пикове типични за кубична аустенитна фаза (**Фигура 35 А** и **Фигура 35 Б**). С увеличаване на периода на лечение се забелязва постепенно аморфизиране на материала и при двата профила дъги, което вероятно се дължи на две протичащи явления: едното – нарастване на дефектността на структурата (възникване на микродеформации и напрежения) в резултат на деформационни въздействия и второ – протичане на корозионни процеси в резултат на химични въздействия по време на лечение – главно на повърхността на материала.

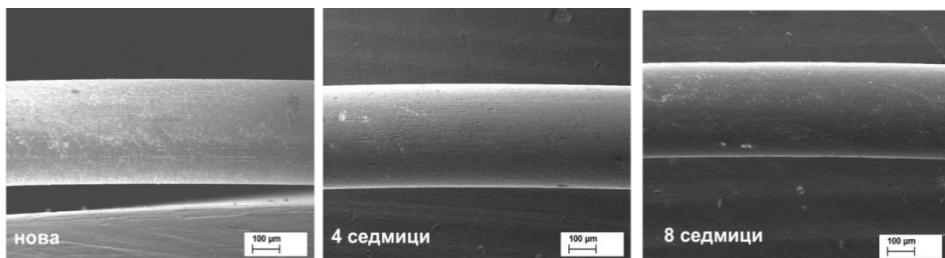
Повърхността и на двата вида изследвани дъги (със и без съдържание на мед в сплавта), показани на (**Фигура 36**), се характеризира с неравности (пори) за разлика от гладката повърхност на SS дъги.



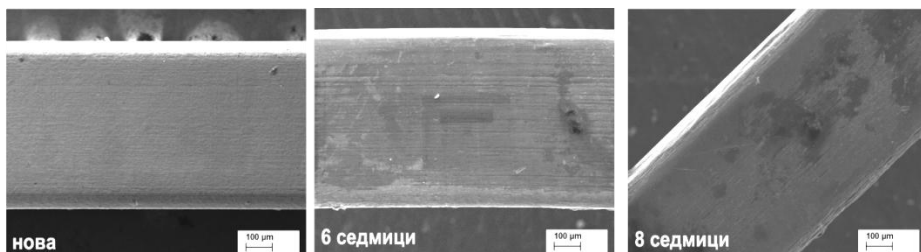
**Фигура 36:** Изображения от СЕМ на повърхността на неизползвана топлоактивираща дъга **А** – съдържаща мед, **Б** – несъдържаща мед.

Това се дължи на високото съдържание на титан, който при производствения процес полепва по матрицата и се образуват неравности. От направените СЕМ изображения (**Фигура 36**) се вижда, че няма съществена разлика между двата вида неизползвани (нови) топлоактивиращи дъги. Както при всички останали дъги, така и при тези, сложните условия в устната кухина, като например състава на слюнката, температурните разлики, натрупването на плака и създаването на биофилм върху откритите повърхности, оказват влияние върху повърхността на дъгите.

**Фигура 37** и **Фигура 38** показват повърхността на топлоактивиращи дъги, съдържащи мед с кръгло и правоъгълно сечение, неизползвана и използвани след лечение, съответно до 6 седмици и над 8 седмици.

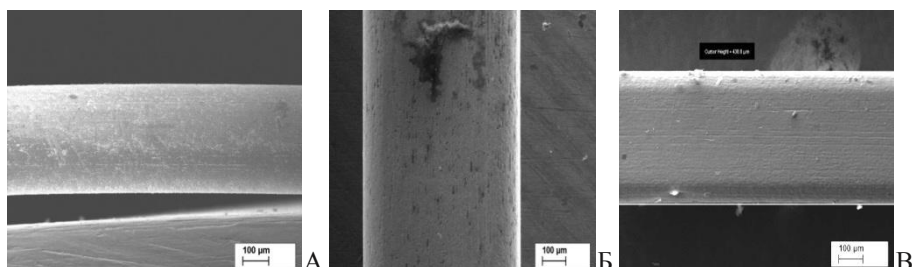


**Фигура 37:** Изображения от СЕМ на повърхността на топлоактивиращи мед-никел-титанови ортодонтички дъги с кръгло сечение.



**Фигура 38:** Изображения от СЕМ на повърхността на топлоактивиращи мед-никел-титан ортодонтички дъги с правоъгълно сечение.

Фигура 39 показва повърхността на топлоактивиращи дъги, несъдържащи мед с кръгло сечение, използвани след лечение, съответно до 6 седмици и над 8 седмици.

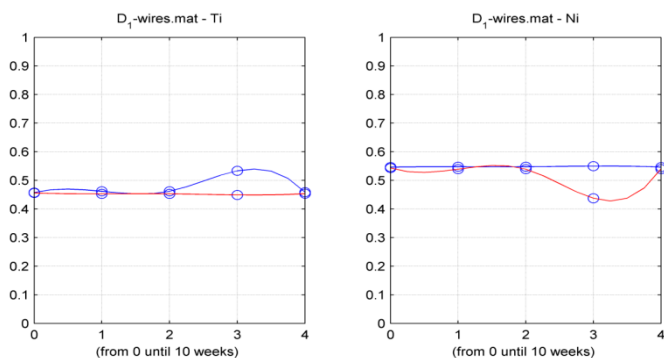


**Фигура 39:** Изображения от СЕМ на повърхността на топлоактивиращи дъги, – А-неизползвана, Б-използвана 6 седмици, В- използвана 8 седмици

## Построяване на динамични сплайн функции

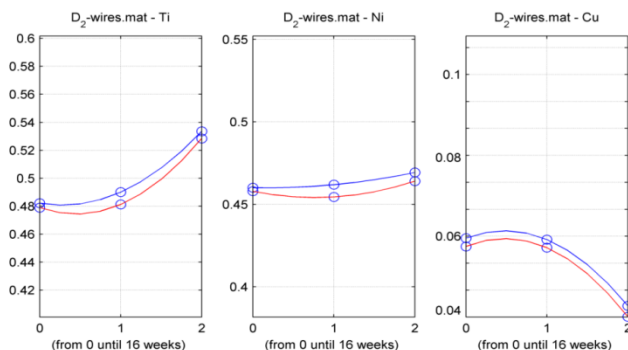
Данните за топлоактивиращите дъги, използвани различно време, са усреднени по локалната квантификационна мярка и впоследствие получените стойности са интерполирани с кубични сплайн функции по времето. По поведението на така получените резултатни криви може да се съди за тенденциите в промените на химичния състав на всеки от видовете дъги във времето.

**Фигура 40** и **Фигура 41** съответстват на изследванията, проведени с дъги от **вид D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>**. Всяка от изброените фигури съдържа няколко панела, ползващи имената на изследваните химични елементи и името на съответния вид дъга. Графиката във всеки панел показва промяната на съдържанието на определен химичен елемент в тегловни проценти в течение на времето. По абсцисната ос се отчита времето за използване на дъгата, като по деленията на абсцисата са отбелязани три или повече контролни точки. Началното деление (0) по абсцисната ос съответства на нова неизползвана дъга, средното деление – на дъги, използвани до 6 седмици, а най-дясното деление – на дъги използвани над 8 седмици. По ординатната ос се отчитат тегловни проценти, като за всяка дъга процентите са нормализирани към единица или сумата от процентите на разглежданите химични елементи е единица за всяка дъга. Синята линия показва локалното изменение, свързано с първата принципна компонента, докато червената линия показва локалното изменение, свързано с втората принципна компонента за съответния елемент в тегловни проценти. Контролните точки, през които преминават кривите, са означени със сини кръгчета.



**Фигура 40:** Сравнение на динамиката на промените при вид **D<sub>1</sub>** дъги.

За динамиката на промяната в химичния състав при дъги от вид  $D_1$  (Фигура 40), можем да заключим следното: стабилно поведение, т.е. химичният състав остава постоянен до 6-та седмица, а след 8-та седмица се наблюдава локално нарушаване в пропорциите. Резултатът от моделиране на динамиката в химическия състав на дъги (вид  $D_2$ ) е показан на Фигура 41.



**Фигура 41:** Сравнение на динамиката на промените при вид  $D_2$  дъги.

На Фигура 41 маркерите върху абсцисната ос имат следните значения: 0 съответства на нова дъга, 1 на дъга, използвана 6 седмици, 2 на дъга, използвана 8 седмици.

За дъгите от вид  $D_2$  (Фигура 41) можем да заключим следното: до 6-та седмица химичният състав е стабилен, като в последствие съдържанието на мед рязко пада, компенсирайки се най-вече с титан. Оттук следва, че ползването на тези ортодонтски дъги повече от 6 седмици не е препоръчително.

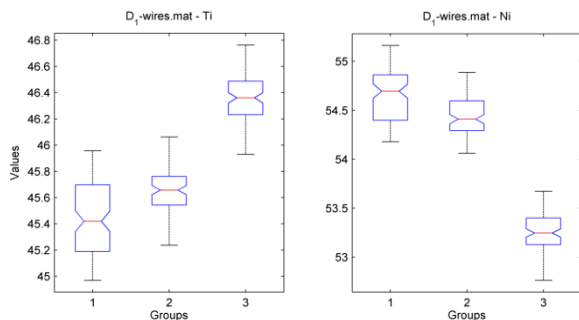
### Резултати от дисперсионния статистически анализ

Дисперсионният анализ представлява колекция от статистически модели, използвани за анализ на разликите между групови медианни и средни стойности, и свързаните с тях процедури (като "отклонение" в и между групите), разработени от Fisher.

Фигура 42 и Фигура 43 съответстват на изследванията, проведени с дъги от вид  $D_1$ ,  $D_2$ . Всяка фигура съдържа няколко панела, използващи имената на изследваните химични елементи и името на съответния вид дъга. Означенията по абсцисната ос на всеки панел са: 1 - нови дъги, 2 – дъги, използвани до 6 седмици и 3 – дъги, използвани над 8 седмици. По ординатната ос се отчитат тегловни

проценти. На всяка стойност от абсцисата съответства отделен статистически бокс-плот. Статистическите бокс-плотове се състоят от: синя правоъгълна и триъгълна части, червена черта, показваща медианата на данните, и черни мустачки, даващи пълния обхват на данните. Разликата между две медиани е статистически значима с ниво от 5%, ако техните интервали не се припокриват.

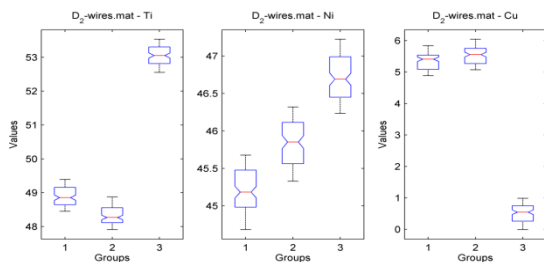
Резултатът от дисперсионния анализ на динамиката на химическия състав на изследваните дъги (вид  $D_1$ ) е показан на **Фигура 42**.



**Фигура 42:** Анализ на дисперсията на данните (дъги от вид  $D_1$ )

При дъгите от вид  $D_1$ , наблюдаваме следната закономерност: След 8 седмици дисбалансът става статистически значим, което ги прави неподходящи за използване.

Резултатът от дисперсионния анализ на динамиката на химическия състав на изследваните дъги (вид  $D_2$ ) е показан на **Фигура 43**.



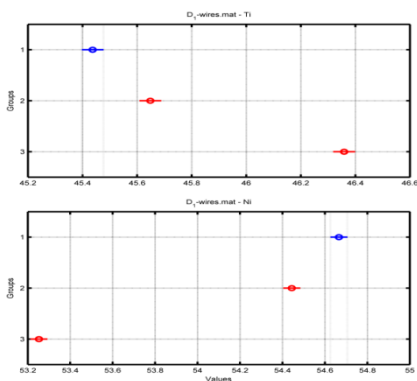
**Фигура 43:** Анализ на дисперсията на данните (дъги от вид  $D_2$ )

При дъгите от вид  $D_2$ , се наблюдава закономерност, аналогична на тази при дъгите от вид  $D_1$ .

## Резултати от сравнителния статистически анализ

Сравнителният статистически анализ използва за база статистиките, създадени от дисперсионния статистически анализ, като при това провежда допълнителни тестове за анализ на статистическата значимост на разликите в средните стойности, като същевременно коригира стойностите с коефициент за мултигрупово сравняване.

Резултатът от сравнителния статистически анализ на динамиката на химическия състав на изследваните вид **D1** дъги е показан на **Фигура 44**:

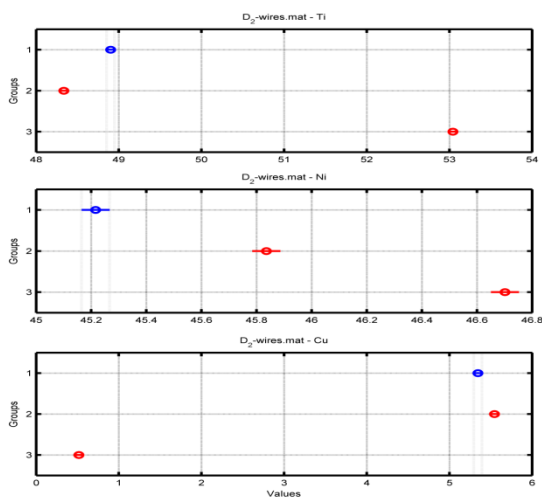


**Фигура 44: МСТ анализ на динамиката на промените при дъги от вид D1.**

**Фигура 44** и **Фигура 45** съответстват на изследванията, проведени с дъги от **вид D1, D2**. Всяка фигура съдържа няколко панела, използващи имената на изследваните химични елементи и името на съответния вид дъга. На ординатната ос на всеки панел 1 съответства на множеството нови дъги, 2 – съответства на дъги, използвани до 6 седмици и 3 – на дъги, използвани над 8 седмици. По абсцисната ос се отчитат тегловни проценти. Цветните точки показват средната стойност на съответния химичен елемент, а цветните линии показват дисперсията на данните около средната им стойност. За всички панели със син цвят е означена началната средна стойност, т.е. на множеството нови дъги, а дъгите с различно време на използване са дадени в червен или в жълт цвят. Ако цветните линии от два произволни реда на един панел нямат вертикално припокриване, то това означава, че разликите между съответните периоди на престой на дъгата в устата на пациента са статистически значими. Обратно, ако чертите в два реда имат вертикално припокриване, то това означава, че съответните периоди на престой

на дъгата в устата на пациента не могат да бъдат статистически отделени, т.е. разликите не могат да бъдат обявени за статистически значими. В такъв смисъл присъствието на червен цвят означава, че разликите в съдържанието на разглеждания химичен елемент между нова дъга и дъга, използвана за съответния период от време, са статистически значими. Обратно присъствието на жълт цвят означава, че съдържанието на разглеждания химичен елемент в нова дъга и в дъга, използвана за съответния период от време, са статистически неразличими.

Резултатът от сравнителния статистически анализ на динамиката на химическия състав на изследваните вид **D2** дъги е показан на **Фигура 45**.



**Фигура 45: МСТ анализ на динамиката на промените при дъги от вид D2.**

За дъгите от **вид D<sub>1</sub>** и **D<sub>2</sub>** (**Фигура 44** и **Фигура 45**) можем да обобщим, че след 6 седмица се наблюдава начало на дисбаланс, което ги прави неподходящи за използване след този период.

# ОБСЪЖДАНЕ

## Обсъждане на резултатите по първата изследователска задача

Известно е, че всяка промяна в химичния състав на дадена сплав води до изменения и в нейните свойства. Анализирайки състава на изследваните дъги, първо бяха съпоставени получените данни за новите, неизползвани дъги с тези, посочени в научната литература. Получените резултати чрез EDS анализ дават основание да се счита, че има съвпадение на данните за всички видове изследвани дъги.

При процесите на автоклавиране не бяха установени съществени изменения по повърхността на изследваните дъги.

Нашите резултати показват незначителни промени в химичния състав. При Ni-Ti се наблюдава покачване на съдържанието на титан с +0.17% и понижение на никела с -0.17% , което вероятно е резултат от грешка на метода. Дори при отсъствие на грешка, отклоненията нямат статистическа значимост и са в рамките на стойностите, цитирани в литературните източници. Само при дъги от вид А е установено по-значително увеличение на желязото +0.59%, което по всяка вероятност се дължи на отклонения в състава при различните партии дъги или отлагания върху дъгата, причинени от водните пари в автоклава след подсушаването.

Изследванията не установяват изменения в повърхностната структура на изследваните дъги. При направения СЕМ анализ не се наблюдават процеси на корозия или увеличаване на грапавостта. Много автори също твърдят, че ефектът от стерилизацията не може да предизвика промени в механичните свойства и повърхностното състояние на ортодонтските дъги.

Проведените EDS анализи не откриха статистически значими промени в химичния състав на автоклавираните дъги. Минималните разлики, установени при анализа, могат да се дължат на няколко вероятни причини: в следствие на това, че изследванията са проведени в различни точки на дъгата, а сплавта не е съвсем хомогенна; или в следствие на грешка на ползваната апаратура. Друга възможна причина за вариации в химичния състав е сложността на производствените процедури.

Обща констатация е, че съществуващата разлика в химичния състав на дъгите в рамките на отделните партии силно ограничава представителността на експерименталните данни.

По наше мнение ортодонтските дъги трябва да се стерилизират, защото процесите на автоклавиране не влошават свойствата на дъгите, а от друга страна, ортодонтите трябва да гарантират максимална безопасност на своите пациенти. Експериментите за наличие на бактерии показват, че ортодонтските дъги не са стерилни, като върху 12% от тях се развиват бактериални колонии. Посоченото ниво на заразяване е ниско, но ако се цели пълна стерилност, то трябва да се извършва стерилизация чрез автоклав, както е препоръчано и от производителите.

### **Обсъждане на резултатите по втората изследователска задача**

Химичният състав и повърхностната структура на ортодонтските дъги са важни характеристики, които влияят върху техните свойства, естетиката, устойчивостта им към корозия и тяхната биосъвместимост. Ортодонтските дъги от неръждаема стомана притежават хетерогенни повърхностни параметри, като се редуват участъци с гладка и грапава повърхност, с вдлъбнатини и разнообразни набраздявания, вследствие на производствения процес. Все пак те притежават най-гладката повърхност от всички други изследвани дъги и това се потвърждава и от направените СЕМ изображения. Изследванията със СЕМ на използвани дъги от **вид А** установяват също корозионни зони. Интересното е, че корозията се появява и при използвани дъги само в продължение на 2 седмици. Микробни продукти и метаболитни процеси могат да променят условията на средата и да намалят рН. Това намаляване на рН допринася за започване на процеса на корозия, причинена от нарушаване на регенерацията на пасивния слой от хромен оксид. Изследванията, които извършихме показват, че при използваните до 6 седмици и над 8 седмици дъги се наблюдава редуване на зони, обхванати от повърхностна корозия и такива, които не са засегнати. По степента на корозия, обаче не може да се определи колко време дъгата е престояла в устата на пациента, защото корозията зависи от хигиената на пациента, използването на флуоросъдържащи пасти и вида на използваната храна.

Направените изследвания с енергийно-дисперсионен анализ (EDS) установяват основните елементи в дъгата. При изследване на неизползваните стоманени дъги бяха открити следните химични елементи: Si, Cr, Mn, Fe, Ni, което съвпада с проучванията на други автори. При използваните дъги за лечение допълнително присъстват P, S, Cl, K, Ca. Това са елементи, съдържащи се в образуваната

интраорално белтъчна обвивка, която покрива топографската повърхност на дъгата, като големината ѝ зависи от индивидуалните орални навици на пациента и от интраоралният период на престой.

По отношение на количеството на основните елементи, изграждащи сплавта за дъгите от **вид А** в зависимост от времето за престой, можем да заключим следното: съдържанието на Si остава без промяна до 10-та седмица. При Cr, Mn и Ni наблюдаваме леки колебания през периода на използване, но като цяло съдържанието им се запазва. Това, което най-много ни интересува, е количеството никел, който, както е известно, е най-честата причина за контактна алергия. От **Фигура 21** се вижда, че през първия период (до 6 седмици) количеството никел намалява, а след това се покачва приблизително до първоначалните стойности.

По-различно е положението при основния компонент на сплавта – Fe. В началото на периода количеството му спада, а след четвъртата седмица се стабилизира. Във втория изследван период (над 8 седмици) се наблюдава драматично спадане с почти постоянна скорост, като намаляването в рамките на 10-тата седмица е с повече от един тегловен процент, т.е. количеството желязо надвишава грешката на измерването. Наблюдаваното явление ни дава възможност да преценим кога във времето дъгата трябва да бъде сменена поради неефективно действие. Неефективността тук се проявява не поради вероятност от счупване, а поради различните свойства в определени области от дъгата, обхванати от различна по степен корозия. В зоните, където има корозионни процеси, количеството на желязото е силно намаляло.

### **Обсъждане на резултатите по третата изследователска задача**

През последните години използването на Ni-Ti ортодонтски дъги рязко се увеличи, поради техните отлични еластични свойства и освобождаването на слаби и постоянни сили, което води до по-ефикасно ортодонтско движение на зъбите. Свойствата на никел-титановите ортодонтски дъги зависят от съотношението на съставните елементи и характеристиките на микроструктурните фази, в които се намират.

Направеният XRD анализ изучава фазите в никел-титаниевите ортодонтски дъги при стайна температура и доказва, че те могат да бъдат в мартензитна или аустенитна фаза. Класическият нитинол е предимно в мартензитно състояние при всякакви температури, но минимална трансформация към аустенит може да се случи при по-високи температури.

Направените от нас СЕМ и EDS анализи показват, че по повърхността на дъгата се отлага биофилм. След използване, никел-титановите дъги се покриват с белтъчни отлагания. Посочените отлагания покриват топографската повърхност на сплавта до степен, зависеща от пероралните условия на средата на отделния пациент и от периода на интраорален престой. Органичните съставки на филма, придобити по повърхността на сплавта, са амид, алкохол и карбонат, докато преобладаващите видове химични елементи са Na, K, Cl, Ca, и P. Елементното разпределение в биофилма съответства на формирането на NaCl, KCl и Ca-P кристални отлагания върху повърхността на дъгите. При анализа на резултатите от нашите изследвания прави впечатление, че в началото на периода има постепенно увеличаване на посочените елементи, а след 10-та седмица намаляване. Степента на образуването на плака се влияе предимно от индивидуалните интраорални условия и оралната хигиена на пациента. На клинично ниво описаните изменения могат да се отразят на грапавостта на дъгата, като окажат неблагоприятно въздействие върху ефикасността на някои механотерапевтични подходи, като например хлъзгащата механика. Интересното е, че при нашите изследвания не се наблюдава съществена разлика в химичния състав между класическата нитинолова дъга и супереластичната нитинолова дъга

От направените със СЕМ снимки на повърхността на Ni-Ti дъги (**Фигура 25**) се вижда по-грапавата повърхност и започващите процеси на корозия. Тези дъги имат относително по-големи повърхностни неравности в сравнение със стоманените и в резултат на това има по-голямо триене между брекета и дъгата. Тази тяхна грапавост е подобна на грапавостта на ТМА, което се дължи на съдържащия се в двете сплави титан.

Корозията на сплавта се получава в следствие на отложения биофилм и агресивната среда в устата. Най-често се установяват питингова и пукнатинна корозия, които са в следствие на въздействието на електролитната среда в устата. Въпреки, че питинговата корозия се наблюдава върху повърхността на използваните вече Ni-Ti дъги, клинично не са установени неблагоприятни ефекти върху механичните им свойства.

Извършеният от нас мулти-сравнителен статистически анализ на динамиката на промените на химичния състав при никел-титановите дъги води недвусмислено до извода, че те трябва да се ползват под 6 седмици. Същият извод е потвърден и чрез дисперсионен анализ.

## Обсъждане на резултатите по четвъртата изследователска задача

Бета-титановите дъги са подходящи при подреждането и нивелирането на зъбите по време на ортодонтското лечение. При правилното им приложение се постига по-ефективно ортодонтско движение на зъбите за по-кратък лечебен период от време. Бета-титановите дъги са особено полезни при направата на интрузионни дъги, кантилевъри и затварящи извивки, тъй като улесняват контролирането на силовите системи. Установено е, че използването на ТМА дъгите продължава да се увеличава в сравнение с използването на дъги от неръждаема стомана, особено в началните етапи от лечението.

Всички ТМА дъги, обаче показват относително грапава повърхност. Нашите изследвания със СЕМ на бета-титановите дъги, които са описани в настоящата дисертация, разкриват относително неравна повърхност, което е в резултат на прилепването или студено спояване на титана към матрицата или валяка при направата на дъгите. Тези повърхностни неравности допринасят за високите стойности на триене. Изследванията доказват, че SS дъгите имат почти гладка повърхност с някои вертикално ориентирани пукнатини, докато ТМА са с най-лошите повърхностни характеристики.

Оценката на повърхностната структура на ортодонтската дъга е важна, тъй като грапавостта влияе на работните характеристики, а също и на корозионния потенциал. Отличната корозионна устойчивост и биосъвместимост на бета-титановите дъги се дължи на присъствието на тънък, прилепнал пасивиращ повърхностен слой от титанов оксид. Въпреки това направените от нас изследвания показват, че на шестата седмица от поставянето на дъгата в устата има наличие на корозионни процеси, които допълнително влошават неравната повърхност на ТМА дъгите.

Изследванията, направени от нас с XRD анализ, показват полиморфната форма на титана при стайна температура. Съставът на титан-молибденовата сплав се стабилизира при висока температура в централно-центрираната кубична  $\beta$ -фаза, но е възможно да се намери и хексагоналната  $\alpha$ -фаза. В изследваните дъги се открива хексагоналната  $\alpha$ -фаза. При технологичната направа на тези дъги може да се появи проблем, свързан с реактивността на титана. Това е основата причина да съществуват данни за податливост на счупване по време на клинична манипулация при някои партиди ТМА дъги, въпреки присъщото за бета-титановите дъги отлично формообразуване. Това са единствените дъги, които не съдържат никел, което увеличава интереса към тях.

## Обсъждане на резултатите по петата изследователска задача

Топлоактивиращите ортодонтски дъги притежават свойството памет на формата и се наричат мартензитно активни. Те могат да се деформират в мартензитната си фаза, като при повишаване на температурата в устната кухина се предизвиква фазова трансформация към аустенитна фаза и съответно възвръщане на формата на дъгата към оригиналната. Познати са два вида топлоактивиращи ортодонтски дъги: едните съдържат мед, която е за сметка на намаляване на количеството на никела, а другите не съдържат мед и техният състав е приблизително същият като този на Ni-Ti дъги. Посоченият факт е доказан в нашето изследване с EDS (вж. Таблица 13 и Таблица 14).

Съдържащите мед топлоактивиращи дъги притежават по-постоянни и по-слаби сили при активиране и деактивиране в сравнение с Ni-Ti дъги. Добавянето на мед в Ni-Ti сплави определя пътя на трансформация аустенит ↔ мартензит и предпазва от образуване на утайки от  $Ti_3Ni_4$ . Добавянето на мед към никел-титана е ефективно за стабилизиране на температурната трансформация и стесняване на температурния хистерезис между формирането на аустенит при нагряване и мартензит при охлаждане. Освен това медта засяга механичните свойства на никел-титана. При изследването на Cu-Ni-Ti дъгите с температура на прехода от 27°C се наблюдава само един пик при стайна температура и това се тълкува с трансформацията от мартензит към аустенит.

При Cu Ni-Ti дъгите се наблюдава по-голяма честота на питингова корозия. В направено изследване се установява по-малък брой Ni-Ti дъги, обхванати от този вид корозия, в сравнение с тези, съдържащи мед. Това е така, защото медта се свързва с други сплавни елементи и се образуват вторични фази, които често са обект на повишена корозия.

# ЗАКЛЮЧЕНИЯ

## Заклучения по първа изследователска задача

Ортодонтските дъги са неразделен елемент от фиксираната техника, използвана за лечение на ортодонтските деформации. Специфичните изисквания към профилактиката и контрола на вътреболничните инфекции задължава всеки ортодонт да не допуска контаминирани ортодонтски дъги да попаднат в устата на пациента. Изследвано е влиянието на процесите на автоклавиране върху химичния състав, структурата и повърхностните промени на ортодонтските дъги. От направените анализи можем да заключим следното:

Разгледана е топографията на повърхността на нови неизползвани ортодонтски SS дъги както и на дъги след автоклавиране. Установено е наличие на механични неравности, причинени по време на производството. Повърхността на стоманените дъги е най-гладка в сравнение с другите изследвани дъги.

Процесите на автоклавиране не влияят върху кристалната структура и параметрите на изследваните дъги. Направените анализи чрез сканиращ електронен микроскоп (SEM) и енергийно-дисперсионен анализ (EDS) доказват, че не настъпват съществени промени в химичния състав по повърхността на автоклавираните дъги.

Установената липса на статистическа значима разлика в изследването на нови и автоклавираните ортодонтски дъги дава основание да се направи заключение, че ортодонтските дъги трябва да се стерилизират, защото процесите на автоклавиране не влошават техните свойства, а ортодонтите трябва да гарантират максимална безопасност на своите пациенти.

## Заклучения по втора задача

Всяка една от изследваните видове ортодонтски дъги има своите специфични характеристики и притежава характерни химични и механични свойства, давайки възможност за избор при тяхната употреба в различните етапи от лечението.

Ортодонтските дъги от неръждаема стомана притежават хетерогенни повърхностни параметри, които са в следствие на производствения процес. Установено е, че те притежават най-гладката повърхност от всички други изследвани дъги, което се потвърждава от направените SEM изображения. Също

така след втората седмица при използваните дъги се наблюдават корозионни зони, като е установено редуване на засегнати и незасегнати участъци.

Установено е, че повърхността на SS ортодонтични дъги се покрива от плака и хранителни остатъци, които маскират топографията на повърхността на сплавта в различна степен в зависимост от оралната среда на всеки отделен пациент и интраоралния период на експозиция.

При изследване с енергийно - дисперсионен анализ (EDS) бе установено, че основните елементи в неизползваната дъга са: Si, Cr, Mn, Fe, Ni. След използването ѝ за лечение допълнително бяха открити и следните други елементи P, S, Cl, K, Ca. Те са резултат на образуваната интраорална белтъчна обвивка, която покрива топографската повърхност на дъгата, като големината ѝ зависи от индивидуалните орални навици на пациента и от интраоралния период на престой.

В зависимост от времето на престой на SS дъгата съдържанието на Si остава без промяна до 10-та седмица, а при Cr, Mn и Ni се наблюдават леки колебания през периода на използване, но като цяло съдържанието им се запазва. В началото на периода съдържанието на желязо намалява, а след четвъртата седмица се стабилизира. Във втория изследван период (над 8 седмици) се наблюдава драматично спадане с почти постоянна скорост, като намаляването в рамките на 10 седмици е с повече от един тегловен процент.

### **Заклучения по трета задача**

Никел-титановите ортодонтични дъги притежават отлични еластични свойства, като освобождават слаби и постоянни сили, което води до по-ефикасно ортодонтично движение на зъбите. Свойствата на никел-титановите ортодонтични дъги зависи от съотношението и характеристиките на микроструктурните фази.

Чрез XRD анализ бе установено, че при стайна температура Ni-Ti дъги са в мартензитна фаза. Нашите изследвания доказват, че не се наблюдава съществена разлика в химичния състав между класическата нитинолова дъга и супереластичната дъга. След използване Ni-Ti дъги се покриват от образувани белтъчни отлагания, които покриват топографската повърхност на сплавта. От органичните съставки на филма, преобладаващите елементи са Na, K, Cl, Ca, и P, което е свързано с формирането на NaCl, KCl и Ca-P кристални отлагания върху повърхността на дъгите. Степента на образуването на отлежалата плака се влияе

предимно от индивидуалните интраорални условия и оралната хигиена на пациента.

Резултатите от СЕМ анализа на Ni-Ti дъги показаха по-грапава повърхност и по-големи повърхностни неравности, а също така и започващи процеси на корозия.

Мулти-сравнителният статистически анализ и дисперсионният анализ на динамиката на промените в Ni-Ti дъги показват, че те трябва да се ползват до 6 седмици.

### **Заклучения по четвърта задача**

Бета-титановите ортодонти дъги са подходящи при подравняване и нивелиране на зъбите по време на ортодонтичното лечение. Чрез СЕМ анализ бе установена относително грапава повърхност. След шестата седмица от поставянето на дъгата в устата се наблюдава наличие на корозионни процеси, които допълнително увеличават неравната повърхност на ТМА дъгите.

Структурните изследвания от XRD анализа показват полиморфна форма на титана при стайна температура и централно-центрирана кубична  $\beta$ -фаза. В изследваните от нас дъги бе открита и хексагонална  $\alpha$ -фаза.

Установено бе, че при изследваните, използвани над 10 седмици ТМА дъги, не се наблюдават съществени отклонения в съдържанието на Ti, Zr, Mo и Sn. Интересът към ТМА дъгите се повишава, тъй като това са единствените дъги, които не съдържат никел.

### **Заклучения по пета задача**

Резултатите показват, че основният химичен състав на ортодонтичните дъги не се променя в периода на лечение до 10 седмици. При топлоактивиращите дъги (със и без съдържание на мед) резултатите, получени от XRD анализа, показват постепенно аморфизиране на материала с увеличаване периода на лечение. Установеният факт се дължи на протичането на следните процеси: нарастване на дефектността на структурата, в резултат на деформационни въздействия и протичане на корозионни процеси по повърхността на материала, в резултат на химични въздействия по време на лечение. Наличието на химични примеси и отлагания се свързва с индивидуалната устна хигиена на всеки пациент.

SEM анализът показва, че всяка от двата вида дъги има своя собствена повърхностна характеристика, зависеща от производствените процедури, времето на престой в устата, дейностите на ортодонта и навиците на пациента.

Продължителността на използване не оказва съществено влияние върху процентното съотношение на елементите в топлоактивиращите ортодонтски дъги.

## ИЗВОДИ

На база на резултатите, получени от първото по рода си в България систематично изследване на промените в химичния състав и структурата на ортодонтските дъги преди и след използването им за лечение, могат да бъдат направени следните изводи:

1. Създадена е база данни за химичния състав на ортодонтските дъги, направени от хром-никелова, никел-титанова, титан-молибденова и мед-никел-титанова сплави, предлагани и използвани за лечение с фиксирана техника в катедрата по Ортодонтия към Факултет по Дентална Медицина, МУ, град София.
2. Доказахме, че процесите на автоклавиране не променят химичния състав и не влияят върху кристалната структура на ортодонтските дъги, направени от хром-никелова, никел-титанова, титан-молибденова и мед-никел-титанова сплави, предлагани и използвани при лечение с фиксирана техника. Резултатите от изследванията потвърждават хипотезата, че процесите на автоклавиране не влошават свойствата на дъгите.
3. Доказахме, че продължителността на лечение не оказва съществено влияние върху химичния състав на изследваните ортодонтски дъги, но продължителната им употреба (над 8 седмици) води до аморфизиране на материала.
4. Установихме, че след двуседмично използване за лечение, по повърхността на всички изследвани видове дъги настъпват корозионни промени, които не влияят на оптималните им свойства, което позволява тяхната употреба в период до 6 седмици.
5. Доказахме, наличието на биофилм и отлагания по повърхността на дъгите. Те се установяват дори и при двуседмична употреба, а количеството им се свързва с индивидуалната устна хигиена на пациента.

# ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

## Приноси с оригинален характер

1. За първи път се правят задълбочени анализи на основните видове ортодонтски дъги, използвани от преподавателите от Катедрата по Ортодонтия на ФДМ – гр. София
2. За първи път се правят XRD, SEM и EDS анализи на автоклавиран ортодонтски дъги.
3. За първи път се прави *in-vivo* изследване на най-използваните за лечение основни видове ортодонските дъги, направени от хром-никелова, никел-титанова, титан-молибденова и медно-никел-титанова сплави чрез XRD, SEM и EDS анализи.

## Приноси с научно – приложен характер

1. Установено е, че автоклавирането не променя химичния състав и структурата на основните видове ортодонските дъги използвани за лечение.
2. Определен е оптималният период за престой в устата на основните видове ортодонските дъги, използвани за лечение.
3. Установено е, че до 10 седмици корозионните процеси са незначителни и съдържанието на никел в ортодонтските дъги остава постоянно.
4. Доказано е, че фабричното полиране се отразява върху корозионните процеси.

# СПИСЪК НА НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ И СЪОБЩЕНИЯ ВЪВ ВРЪЗКА С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

## Статии:

1. **Петров В.** Механични свойства на най – употребяваните в практиката ортодонтски дъги. Ортодонтски преглед ; том 12 ; книжка 1 ; год. 2010; стр. 16 – 20
2. **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.

## Участия в научни форуми

**Petrov V.** Research on the fracture of the most commonly used orthodontic wires. European Orthodontic Society 89th Congress 2013, 26-29 June Reykjavik, Iceland, SP196

**Petrov V., Terzieva S., Andreeva L., Stoyanova-Ivanova A., Mikli V.** Influence of autoclaving processes on the most commonly used orthodontic archwires. 19th BASS 2014, 24-27 april, Belgrade, p.301 – PP443

**Petrov V., Terzieva S., Andreeva L., Tumbalev V., Karatodorov S., Mihailov V., Stoyanova-Ivanova A.** Изследване на химичния състав и повърхностните изменения на мед–никел–титановите ортодонтски дъги. XIV Научен конгрес на БЗС 12 – 15 юни 2014 г., Бургас, стр. 69 - PP 6

## Участия в проекти

Сравняване на ефективността на Hawley ретайнерите и термопластичните вакуум-оформящи се ретайнери- договор номер 20/2012г. от конкурс Грант -2012

