

16. Tushinskiy L.I., Bataev A.A., Tihomirova L.B. *Struktura perlita i konstruktivnaja prochnost' stali* (Pearlite structure and structural strength of steel). Novosibirsk: VO Nauka, 1993. 280 p.
17. Ivanov Yu.F., Kornet E.V., Kozlov Ye.V., Gromov V.E. *Zakalennaja konstrukcionnaja stal': struktura i mehanizmy uprochnenija* (Physics and mechanics of drawing and forging). Novokuzneck: izd. SibGIU, 2010. 174 p.
18. Gromov V.E., Kozlov Ye.V., Bazaykin V.I. etc. *Fizika i mehanika volochenija i obyemnoj shtampovki* (Physics and mechanics of drawing and forging). Moscow: Nedra, 1997. 293 p.

Received December 3, 2013

УДК 621.78+615.47

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРТОДОНТИЧЕСКИХ ДУГ ИЗ ТИТАН-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

С.Н. Милюкина¹, старший преподаватель

В.В. Рубаник², д.т.н., директор

В.В. Рубаник (мл.)^{1,2}, к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник, заведующий кафедрой

В.А. Андреев³, к.т.н., зам. ген. директора по производству и научной работе

¹ Витебский государственный технологический университет (Витебск, Беларусь)

² Институт технической акустики НАН Беларуси (Витебск, Беларусь)

³ ООО Промышленный центр МАТЭК-СПФ (Москва, Россия)

Аннотация. Приведены результаты исследований температурного диапазона реализации прямого и обратного мартенситных превращений в ортодонтических титан-никелевых дугах импортных производителей и титан-никелевой проволоке российского производства в режиме поставки и после термической обработки, применяемой при изготовлении изделий с эффектом памяти формы с целью формирования в материале требуемых характеристик. Обнаружено, что сверхэластичные ортодонтические титан-никелевые дуги разных производителей в режиме поставки значительно различаются по своим функциональным параметрам. Химические составы сверхэластичной и термоактивируемой дуг составляют Ti – 50,9 % Ni и Ti – 50,5 % Ni соответственно. Установлено, что из одной и той же проволоки состава Ti – 55,77 % Ni российского производства (МАТЭК-СПФ) можно изготавливать как сверхэластичные дуги (путем термической обработки при температуре 550 °C в течение 15 мин с последующей закалкой), так и термоактивируемые (применяя термическую обработку при 500 °C в течение 30 мин с закалкой).

Ключевые слова: титан-никелевая проволока, мартенситные превращения, сплавы с памятью формы, сверхэластичные дуги.

E-MAIL: ita@vitebsk.by

В качестве материала основы для изготовления ортодонтических дуг используют нержавеющие стали и титановые сплавы: титан-никелевые (TiNi), титан-никелевые с добавлением меди (TiNiCu), титан-молибденовые (TiMo, так называемые ТМА) и титан-ниобиевые (TiNb) [1]. Однако дуги на основе никелида титана занимают особое положение; в них наиболее ярко выражено проявление эффектов памяти формы [2]. Механизм памяти формы в никелиде титана обусловлен обратимым кристаллографическим термоупругим мартенситным превращением, которое реализуется при изменении температуры (эффект памяти формы (ЭПФ)) или напряжения (эффект сверхупругости), вследствие перехода материала из высокотемпературной аустенитной в низкотемпературную мартенситную фазу (прямой переход) и обратно (обратный переход) [3].

Дуги, изготавливаемые из титан-никелевых сплавов, условно разделяют на два вида: термоактивируемые (мартенситные), работающие на эффекте памяти формы, и сверхэластичные (аустенитные), работающие на эффекте сверхупругости. Всем типам дуг изначально

придают форму, которую они имеют в высокотемпературном состоянии, а затем в охлажденном состоянии их устанавливают, деформируя при этом. Термоактивируемые (ТА) дуги начинают восстанавливать форму при нагреве до определенной температуры, создавая не постоянно действующие усилия, а временные, в то время как сверхэластичные дуги уже при комнатных температурах находятся в аустенитном состоянии и создают постоянные направленные усилия.

Функциональные свойства изделий из никелида титана с эффектом памяти формы определяются, прежде всего, характеристическими температурами материала – температурами начала и окончания прямого и обратного фазовых переходов. В зависимости от значений характеристических температур и ширины температурного гистерезиса в материале в заданном диапазоне температур может проявляться эффект памяти формы или сверхупругость.

В настоящее время активно используют импортные дуги из титан-никелевых сплавов зарубежных производителей (Бразилия, Германия, США), на территории

СНГ дуги с памятью формы не изготавливают, хотя сам материал производится [4].

Целью настоящей работы является исследование температурного диапазона реализации прямого и обратного мартенситных превращений в титан-никелевых сплавах, используемых в качестве основы для изготовления ортодонтических дуг зарубежными производителями, и нитиноле российского производства в режиме поставки и после термической обработки, применяемой при изготовлении изделий с ЭПФ с целью формирования в материале требуемых характеристик.

Энтальпию фазового превращения определяли по площади пика на кривой ДСК, а характеристические температуры фазовых переходов (начальную, конечную и пиковую) – в соответствии со стандартом ASTM F2004-00 на дифференциальном сканирующем калориметре DSC822^o (Mettler Toledo, Швейцария). Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 10 °С/мин. Образцы массой 5 – 7 мг вырезали из различных участков дуги: из центра и по краям.

Калориметрические характеристики ортодонтических дуг из титан-никелевых сплавов

Установлено, что в температурном диапазоне от –60 до +60 °С в образцах исследуемых сверхэластичных дуг, наиболее широко используемых на практике на территории стран СНГ (см. таблицу), реализуется мартенситное превращение B2 ↔ R, что подтверждается небольшим гистерезисом перехода (примерно 3 °С) и

Характеристики сверхэластичных дуг зарубежных производителей

№	Фирма производитель	Вид сечения	Геометрические размеры	Страна-производитель
1	Morelli	круглое	$d = 0,5$ мм	Бразилия
2	Ortho Organizers	прямоугольное	0,41×0,56 мм	Германия
3	3M Unitek	прямоугольное	0,43×0,64 мм	США

скрытой теплотой превращения (примерно 4 – 6 Дж/г). Переход из ромбоэдрической R-фазы в моноклинную B19' при охлаждении осуществляется при более низких температурах.

Анализ калориметрических зависимостей (рис. 1) показывает, что характеристические температуры B2 ↔ R перехода исследуемых дуг довольно сильно различаются. Так, у дуг 1, 2 и 3 превращения реализуются в температурных диапазонах 5 – 22, 10 – 35 и 24 – 60 °С соответственно. Значения характеристических температур (M'_n , $M'_п$ и $M'_к$ – температуры начала, пика и окончания прямого мартенситного превращения из фазы B2 в R-фазу соответственно; $A'_н$, $A'_п$ и $A'_к$ – температуры начала, пика и окончания обратного мартенситного превращения из R-фазы в B2 фазу) приведены ниже:

Дуга	$M'_n, ^\circ\text{C}$	$M'_п, ^\circ\text{C}$	$M'_к, ^\circ\text{C}$	$A'_н, ^\circ\text{C}$	$A'_п, ^\circ\text{C}$	$A'_к, ^\circ\text{C}$
1	17	11	5	6	14	22
2	32	21	10	11	23	35
3	58	40	24	27	41	60

Из приведенных данных видно, что температура $A'_к$ у сверхэластичных дуг различных производителей может принимать значения от 22 до 60 °С, а температурный диапазон превращения составляет 17 – 36 °С. Такое значительное различие в значениях характеристических температур свидетельствует о том, что и их механические характеристики, в частности, развиваемые усилия, должны достаточно сильно различаться.

В результате становится неясным, как ориентироваться при выборе дуги (если значения функциональных параметров сверхэластичных дуг различных производителей имеют такой большой разброс, какие из этих значений можно принять за эталонные при создании собственной продукции).

Для выявления различий в свойствах сверхэластичных и термоактивируемых дуг были проведены калориметрические исследования термоактивируемых дуг Morelli (1) производства Бразилии (рис. 2).

В термоактивируемой дуге в исследуемом температурном диапазоне наблюдается реализация мартенсит-

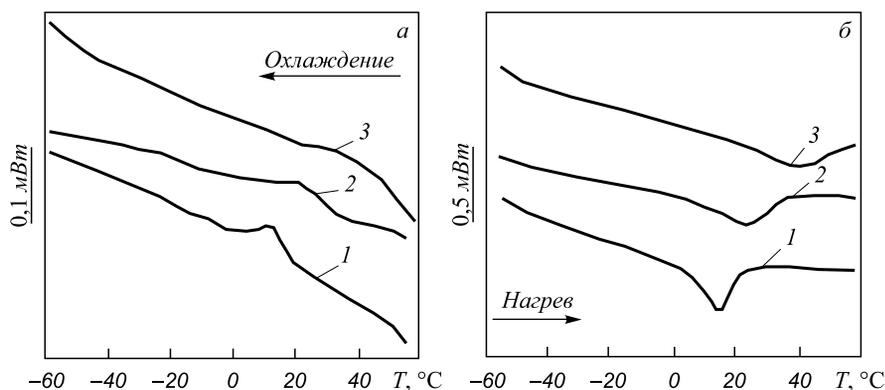


Рис. 1. Калориметрические зависимости образцов 1, 2 и 3 при охлаждении (а) и нагревании (б)

ных превращений по схеме $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, причем имеют место более узкий температурный интервал $B2 \leftrightarrow R$ перехода и повышение всех характеристических температур по сравнению со сверхэластичными дугами. Переход из промежуточной R-фазы в фазу $B19'$ начинается при температуре $M'_H = -44$ °C, пиковая температура M'_H составляет -54 °C, а так как нижний предел исследуемого диапазона составляет -60 °C, то видно, что при этой температуре превращение не заканчивается (то есть не весь материал переходит в фазу $B19'$). При последующем нагревании обратное мартенситное превращение начинается при температуре $A'_H = 14$ °C, пиковая температура для перехода $B19' \rightarrow R$ составляет $A'_H = 23$ °C; но переход опять же не заканчивается вследствие того, что начинается переход в аустенитную $B2$ -фазу. Характеристические температуры превращения $B2 \leftrightarrow R$ составляют для прямого перехода $M'_H = 30$ °C, $M'_K = 26$ °C, $M'_K = 22$ °C, для обратного перехода $A'_H = 27$ °C, $A'_H = 30$ °C, $A'_K = 32$ °C.

Таким образом, можно констатировать, что во всех дугах на основе никелида титана независимо от производителя реализуются мартенситные превращения через промежуточную R-фазу.

В связи с тем, что готовые изделия в режиме поставки подвергаются предварительной термической обработке для задания им требуемых функциональных свойств, необходимо определить свойства исходной титан-никелевой проволоки. С этой целью все исследуемые дуги подвергли тепловой обработке при температуре 500 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде, которую традиционно применяют для снятия остаточных напряжений, и снова провели калориметрические исследования, результаты которых приведены ниже:

Дуга	M'_H , °C	M'_K , °C	M_H , °C	M_K , °C	A'_H , °C	A'_K , °C	A_H , °C	A_K , °C
1	20	17	-46	< -65	6	17	20	23
2	19	15	-44	-60	6	17	19	22
3	19	15	-39	-65	6	18	19	23
TA	21	18	-36	-43	-	-	20	26

Обнаружено, что после указанной термической обработки во всех образцах повышаются температуры прямого перехода $R \rightarrow B19'$, в то время как границы $B2 \leftrightarrow R$ превращения изменяются по-разному, но всегда приводят к его сужению до $3 - 4$ °C и практически одинаковому температурному диапазону реализации во всех сверхэластичных дугах (независимо от производителя). В целом вид калориметрических зависимостей очень похож на кривые охлаждения и нагрева для термоактивируемой дуги (рис. 2); после термической обработки схема реализации прямого перехода с $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ изменяется на $B19' \rightarrow B2$, изменяются все характеристические температуры. Из представленных данных видно, что у всех исследуемых дуг, включая термоактивируемую, температуры реализации мартенситных превращений имеют схожие значения, а $A_K = 22 \div 26$ °C.

Таким образом, на основе анализа проведенных исследований можно сделать предположение, что для изготовления всех дуг используют проволоку никелида титана идентичного состава, а затем, подвергая ее различной термомеханической обработке, получают изделия с разными функциональными свойствами, которые сильно варьируются у дуг различных производителей.

Для проверки этого предположения образцы сверхэластичной и термоактивируемой дуг Morelli были подвергнуты термической обработке, которую обычно используют для идентификации никелида титана по химическому составу (гомогенизирующему отжигу при температуре 800 °C с последующей закалкой в воде). Калориметрические исследования, проведенные после термической обработки, показали, что в обоих случаях в материале наблюдается одностадийное мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19'$, а температуры фазовых превращений для сверхэластичной дуги составляют $M_H = -25$ °C, $M_K = -32$ °C, $A_H = -17$ °C, $A_K = -4$ °C, а термоактивируемой – $M_H = 18$ °C, $M_K = 10$ °C, $A_H = 27$ °C, $A_K = 45$ °C. Сравнение полученных значений с имеющимися для сплавов TiNi диаграммами характеристических температур в зависимости от содержания никеля [5] показало, что химический состав сверхэластичной дуги Ti – $50,9$ % Ni (ат.), а термоактивируемой

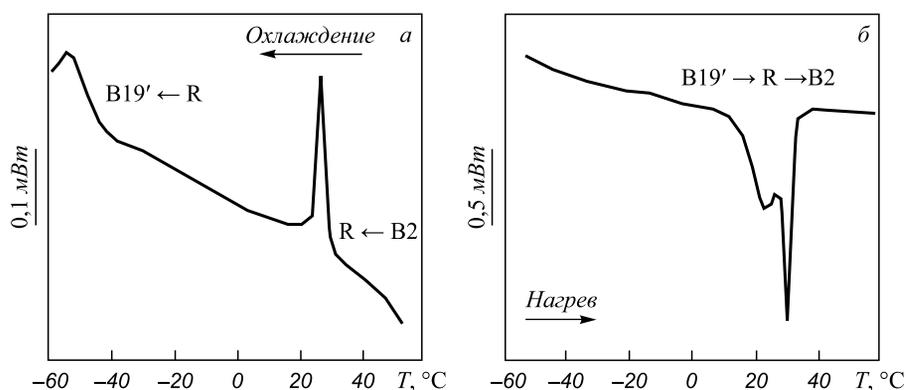


Рис. 2. Калориметрические зависимости термоактивируемой дуги 1 при охлаждении (а) и нагревании (б)

Ti – 50,5 % Ni (ат.), то есть для изготовления термоактивируемых и сверхэластичных дуг используются сплавы никелида титана с различным содержанием никеля.

Калориметрические характеристики титан-никелевой проволоки российского производства

С целью установления возможности использования никелида титана российского производства для изготовления дуг были проведены калориметрические исследования медицинской проволоки из сплава TiNi диам. 0,5 мм, изготовленной в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (г. Москва). В сертификате на продукцию производителем указаны: химический состав материала (Ti – 55,77 % Ni (по массе)), геометрические параметры полуфабриката и температура окончания обратного мартенситного превращения. Однако для изготовления изделий необходимо значительно больше информации, в частности, полное представление о характере реализации мартенситных превращений и значениях характеристических температур.

Традиционно для задания высокотемпературной формы используют различные режимы тепловой обработки при высоких (400 – 550 °C) температурах [6]. На основании проведенных ранее исследований [7, 8] для задания высокотемпературной формы дуги и требуемых температурных диапазонов реализации термоупругих мартенситных превращений были выбраны режимы тепловой обработки при температуре 550 °C в течение 15 мин и при 500 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде; после этого были проведены калориметрические исследования (рис. 3).

В результате термической обработки при 550 °C в течение 15 мин в материале реализуется прямое мартенситное превращение через промежуточную R-фазу по схеме B2 → R → B19', а обратное превращение по схеме B19' → B2. Характеристические температуры переходов составляют: $M'_n = 18$ °C, $M''_n = 14$ °C, $M'_k = 10$ °C, $M_n = -24$ °C, $M''_n = -29$ °C, $M_k = -36$ °C, $A_n = 16$ °C, $A''_n = 20$ °C, $A_k = 23$ °C. Температурные диа-

пазоны реализации мартенситных превращений в нитиноле российского производства схожи со значениями температур в образцах 1 – 3, а температура окончания обратного мартенситного превращения совпадает со значением A_k сверхэластичных дуг. Таким образом, термическая обработка при температуре 550 °C в течение 15 мин с последующей закалкой в воде может быть использована при изготовлении сверхэластичных дуг для задания высокотемпературной формы и рабочего диапазона температур одновременно.

После термической обработки при 500 °C в течение 30 мин прямое и обратное мартенситные превращения в титан-никелевом сплаве реализуются через промежуточную R-фазу по схеме B2 ↔ R ↔ B19', а характеристические температуры переходов составляют: $M'_n = 30$ °C, $M''_n = 28$ °C, $M'_k = 26$ °C, $M_n = -46$ °C, $M''_n = -52$ °C, $M_k = -58$ °C, $A'_n = 16$ °C, $A''_n = 20$ °C, $A_n = 27$ °C, $A''_n = 30$ °C, $A_k = 32$ °C, то есть практически совпадают с соответствующими параметрами термоактивируемых дуг. Таким образом, тепловая обработка той же исходной проволоки при температуре 500 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде может быть использована для задания высокотемпературной формы и рабочего диапазона температур при изготовлении термоактивируемых дуг.

Выводы. Сверхэластичные ортодонтические титан-никелевые дуги разных производителей в режиме поставки значительно различаются по своим функциональным параметрам: температура A_k может принимать значения от 22 до 60 °C, а, следовательно, и механические характеристики, в частности, развиваемые усилия, должны достаточно сильно различаться. Однако после термической обработки при температуре 500 °C в течение 30 мин с закалкой в воде температурные диапазоны реализации прямого и обратного мартенситных превращений становятся одинаковыми во всех сверхэластичных дугах независимо от производителя. При этом у термоактивируемых дуг характеристические температуры несколько выше, чем у сверхэластичных. Химические составы сверхэластичной и термоактивируемой дуг составляют Ti – 50,9 % Ni (ат.)

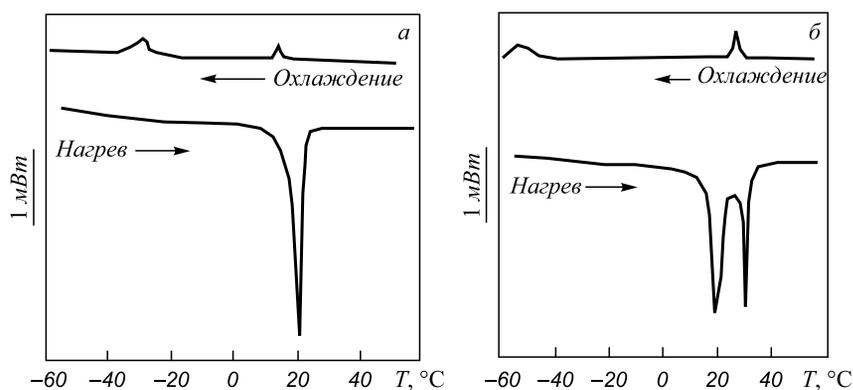


Рис. 3. Калориметрические зависимости проволоки из никелида титана российского производства после термической обработки при 550 °C в течение 15 мин (а) и при 500 °C в течение 30 мин (б)

и Ti – 50,5 % Ni (ат.) соответственно. Установлено, что проволоке их никелида титана российского производства (МАТЭК-СПФ) можно задавать требуемые рабочие диапазоны температур посредством различных режимов термической обработки, а значит, использовать ее для изготовления дуг. При этом из одной и той же проволоки состава Ti – 55,77 % Ni (по массе) можно изготавливать как сверхэластичные дуги (используя термическую обработку при 550 °С в течение 15 мин с последующей закалкой), так и термоактивируемые (применяя термическую обработку при 500 °С в течение 30 мин с закалкой).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аболмасов Н.Г., Аболмасов Н.Н. Ортодонтия. – М.: изд. МЕДпресс-информ, 2008. – 424 с.
2. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. – Томск: изд. МИЦ, 2006. – 296 с.

3. Материалы с эффектом памяти формы: Справ изд. в 4 т. / Под ред. В.А. Лихачева. Т. 1. – СПб.: изд. НИИХ СПбГУ, 1997. – 424 с.
4. Андреев В.А., Хусаинов М.А., Бондарев А.Б. // Производство проката. 2008. № 9. С. 37 – 42.
5. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Udovenko V.A., Kuznetsov A.V. // Fizika metallov i metallovedenie. 1982. Vol. 54. № 6. P. 1202 – 1204.
6. Сплавы с эффектом памяти формы. К. Ооцука, К. Сумидзу, Ю. Судзуки и др.; под ред. Х. Фунакубо / Пер. с японск. И.И. Дружинина. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
7. Милиукина С.Н., Рубаник В.В., Рубаник В.В. (мл.). – В кн.: Сборник докладов 8-й международной конференции «Авангардные машиностроительные технологии», Болгария, 18 – 20 июня 2008. – Краево, 2008. С. 199 – 203.
8. Miliukina S.N., Dorodeiko V.G., Rubanik V.V., Rubanik V.V. (Jr.) // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 – 482. P. 616 – 619.

© 2014 г. С.Н. Милиукина, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник (мл.), В.А. Андреев
Поступила 9 января 2014 г.

THE PROCESSING TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF TiNi ARCH WIRES

S.N. Miliukina¹, Senior Lecturer

V.V. Rubanik², Dr. Eng., Director

V.V. Rubanik (Jr.)^{1, 2}, Cand. Phys.-math., Leading Researcher, Head of the Chair

V.A. Andreev³, Cand. Eng., Deputy General Director

¹ Vitebsk State Technological University (Vitebsk, Belarus)

² Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus (Vitebsk, Belarus)

³ Industrial Center MATEK-SMA, Ltd. (Moscow, Russia)

E-MAIL: ita@vitebsk.by

Abstract. The paper presents the research results of the temperature range realization of direct and reverse martensitic transformations in TiNi orthodontic arch wires of foreign producers and TiNi wire of Russian production in the delivery mode and after the heat treatment used to form required characteristics in shape memory alloys. It has been found out that in the delivery mode the TiNi superelastic orthodontic arch wires vary in their functional parameters considerably depending on the manufacturer. Chemical compositions of the superelastic and heat-activated arches are ~ Ti – 50.9 % Ni and Ti – 50.5 % Ni, respectively. It has been established that the same wire Ti – 55.77 % Ni made in the Russian industrial centre “Matek-SMA Ltd.” can be used both for production of the superelastic arch wires after the heat treatment at 550 °С for 15 minutes followed by water quenching and heat-activated arch wires after annealing at 500 °С for 30 minutes with quenching.

Keywords: TiNi wire, martensitic transformations, shape memory alloys, superelastic arch wires.

REFERENCES

1. Abolmasov N.G., Abolmasov N.N. *Ortodontiya* (Orthodontics). Moscow: izd. MEDpress-inform, 2008. 424 p.
2. Gyunter V.Ye., Hodorenko V.N., Yasenchuk Yu.F. etc. *Nikelid titana. Medicinskiy material novogo pokoleniya* (Nickelide titanium. Medical is a new generation). Tomsk: izd. MIC, 2006. 296 p.
3. *Materialy s efektom pamyati formy* (Materials with Shape Memory). Sprav izd. V 4 t. Lihacheva V.A. ed. Vol. 1. SPb.: izd. NIИH SPbSU, 1998. 424 p.
4. Andreev V.A., Husainov M.A., Bondarev A.B. *Proizvodstvo prokata*. 2008. № 9. Pp. 37 – 42.
5. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Udovenko V.A., Kuznetsov A.V. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1982. Vol. 54. № 6. Pp. 1202 – 1204.
6. Oocuka K., Sumidzu K., Sudzuki Yu. etc. *Splavy s efektom pamyati formy* (Alloys with shape memory effect). Funakubo H. ed. Per. s japonsk. Druzhinina I.I. Moscow: Metallurgiya, 1990. 224 p.
7. Miliukina S.N., Rubanik V.V., Rubanik V.V. (Jr.). *Sbornik докладov 8-y mezhunarodnoy konferentsii «Avangardnye mashinostroitel'nye tehnologii», Bolgariya, 18 – 20 iyunya 2008* (Collection of reports 8th international conference “Vanguard machine-building technology”, Bulgaria, 18-20 June 2008). Cranevo. 2008. Pp. 199 – 203.
8. Miliukina S.N., Dorodeiko V.G., Rubanik V.V., Rubanik V.V. (Jr.) *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 481 – 482. Pp. 616 – 619.

Received January 9, 2014