

topniejący lód i nerkę możliwe jest swobodne wykonywanie zespołów zarówno żylnych jak i tętniczych niezależnie od zaistniałych warunków śródoperacyjnych. Zbiornik na nerkę pozbawiony jest płynu. Dzięki temu nie ma możliwości przenikania związków chemicznych ze ściany worka i ich ewentualnego działania na przeszczepianą nerkę [11, 12]. Zastosowanie opisanej modyfikacji całkowitej eliminacji ciepłego niedokrwienia umożliwia precyzyjne wykonanie naczyniowego etapu transplantacji nerki, co ma również korzystny wpływ na funkcjonowanie przeszczepionej nerki.

Wniosek

Dzięki zastosowanej metodzie eliminacji czasu ciepłego niedokrwienia z użyciem zbiornika polietylenowego HDPE można spodziewać się lepszej funkcji narządu po przeszczepie.

Piśmiennictwo

- [1] Rowiński W.: History of organ transplantation in Warsaw. A personal perspective. *ANN Transplant.*, (1996), 1, 5-8.
- [2] Starzl T.E.: The development of clinical renal transplantation. *Am. J. Kidney Dis.*, (1990), 6, 548-556.
- [3] Szydłowski Z., Rybak Z., Skóra J., et al.: Wpływ czasu ciepłego i zimnego niedokrwienia na okres bezmoczności u chorych po przeszczepie nerki. *Post Med. Klin Dośw* (1992), 1, 23-29.
- [4] Szydłowski Z., Rybak Z., Skóra J., et al.: Wpływ rodzaju perfuzji na czas bezmoczności oraz poziom kreatyniny u chorych po przeszczepie nerki. *Post Med. Klin Dośw* (1992), 1, 15-22.
- [5] Almond P.S., Gillingham K.J., Sibley R., et al.: Renal transplant function after ten years of cyclosporine. *Transplantation* (1992), 53, 316-323.
- [6] Bluemke M., Keller H., Fischer J., et al.: Donor age is a risk factor in cadaver kidney transplantation. *Transplant Proc* (1992), 24, 27-28.
- [7] Bohatyrewicz R., Nikodemski T., Herbowski L., et al.: Postępowanie anestezyjologiczne w czasie operacji pobrania wielonarządowego. *Anest. Inten. Ter.*, (1992), 24, 215-217.

modification of the total elimination of warm ischemia allows for the precise performance of the vessel stage of renal transplantation, which exerts also a beneficial effect on the graft function.

Conclusion

Due to the applied method of the elimination of the warm ischemia with use of the polyethylene bag HDPE one can expect better organ function after transplantation.

References

- [8] Szostek M., Łągiewska B., Pacholczyk M., et al.: Chłodzenie nerki w czasie wykonywania zespołów naczyniowych zmniejsza ryzyko wystąpienia ATN po przeszczepieniu. *II Zjazd Pol Tow Transplant, Międzyzdroje* (1995), str 129.
- [9] Patrzalek D., Houssin D.: Zasady i technika pobrania wielonarządowego do celów transplantacji. *Wiad Lek* (1993), 46, 382-387.
- [10] Pupka A., Chudoba P.: Sposób konserwacji przeszczepianych narządów mięsnych oraz pojemnik do konserwacji przeszczepianych narządów mięsnych. Patent zarejestrowany w Urzędzie Patentowym RP (2004), P 366484.
- [11] Brocca D, Arvin E, Mosbaek H.: Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Res* (2002), 36, 3675-3680.
- [12] Skjevrak I., Due A., Gjerstad K.O., et al.: Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Res.*, (2003), 37, 1912-1920.

CHARAKTERYSTYKA PASYWOWANYCH POWIERZCHNI STOPÓW NiTi WYKAZUJĄCYCH EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

H. MORAWIEC*, J. LELAŃKO*, A. WINIARSKI**, G. STERGIOUDIS***, T. GORYCZKA*, P. PAĆZKOWSKI*

*INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIWERSYTET ŚLĄSKI, 40-007 KATOWICE, BANKOWA 12, POLSKA

**INSTYTUT FIZYKI, UNIWERSYTET ŚLĄSKI, 40-007 KATOWICE, UNIWERSYTECKA 4, POLSKA

***DEPARTMENT OF PHYSICS, ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI, 54124 THESSALINIKI, GREECE

[*Inżynieria Biomateriałów, 37, (2004), 32-35*]

Wstęp

Stopy NiTi stały się jednym z ważniejszych materiałów pozwalających przezwyciężyć wiele trudności technologicz-

SURFACE CHARACTERIZATION OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY AFTER PASSIVATION

H. MORAWIEC*, J. LELAŃKO*, A. WINIARSKI**, G. STERGIOUDIS***, T. GORYCZKA*, P. PAĆZKOWSKI*

*INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA, 40-007 KATOWICE, BANKOWA 12, POLAND,

**INSTITUTE OF PHYSICS, UNIVERSITY OF SILESIA, 40-007 KATOWICE, UNIWERSYTECKA 4, POLAND,

***DEPARTMENT OF PHYSICS, ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI, 54124 THESSALINIKI, GREECE

[*Engineering of Biomaterials, 37, (2004), 32-35*]

Introduction

NiTi alloys have become an important material, which allows overcoming a wide range of technical and designing

nych i konstrukcyjnych związanych z miniaturyzacją urządzeń oferując tym samym bezinwazyjne i mniej bolesne prowadzenie operacji medycznych [1].

Pomimo szeregu wstępnych wyników badań klinicznych potwierdzających celowość stosowania stopów NiTi jako materiału na implanty, w tym również brak negatywnych skutków wywieranych na organizm ludzki, co pozwoliło na osiągnięcie konsensusu biofunkcjonalności i biokompatybilności, nadal istnieją obawy że powstające w wyniku korozji jony niklu mogą powodować niepożądane skutki uboczne [2].

Odporność korozyjna stopów metali jest oparta na zjawisku pasywacji wynikające z utleniania się metali na ich powierzchni. Powierzchnia stopu NiTi składa się w przeważającej mierze z tlenków tytanu - TiO_2 oraz w mniejszych ilościach z tlenków niklu (NiO i Ni_2O_3) i metalicznego Ni [3]. W zależności od metody pasywacji skład chemiczny powierzchni jak również i ilość niklu zmieniają się w szerokim zakresie [4].

Sposób przygotowania powierzchni stopu NiTi ma istotny wpływ na komórki limfocytowe śledziony szczurów. Obróbka powierzchni NiTi z zastosowaniem H_2O_2 powoduje jej toksyczność. Jednakże zastosowanie do pasywacji pary wodnej w autoklawie nie wykazuje toksycznego działania implantów. Wyjaśnieniem tego były różnice stężenia niklu w spasywowanej warstwie od 0,4 do 27% w zależności od przyjętej metody pasywacji. [4].

Dobra odporność korozyjna i biologiczna wynika z jednolitości cienkich, amorficznych warstw wytwarzanych na podłożach trawionych i poddanych działaniu pary wodnej. ASTM zaleca pasywację elektrochemiczną w celu uzyskania warstw amorficznych, które są wolne od granic ziaren i dyslokacji, wykluczając przyczynę elektrochemicznego przebiegu warstwy [5].

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie amorficznych warstw TiO_2 w wyniku pasywacji stopu w strumieniu pary wodnej oraz zbadanie jej struktury, jednorodności i odporności na korozję.

Materiał i metodyka badań

Płytki stopu NiTi (50,6%at Ni) dostarczone przez firmę AMT (Belgia), po mechanicznym wypolerowaniu, były poddawane działaniu strumienia pary wodnej w autoklawie, w temperaturze $130^\circ C$ przez 10, 20 i 30 minut.

Struktura pasywowanych warstw była badana metodą: rentgenowskiej reflektometrii (XRR), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz techniką wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej (HREM).

Odporność na korozję wytworzonych warstw była sprawdzana w fizjologicznym roztworze Tyroda w cyklicznym potencjodynamicznym polaryzatorze.

Wyniki badań

W TABELI 1 zestawiono wyniki badań z rentgenowskich pomiarów reflektometrycznych - grubości warstwy tlenkowej, chropowatości powierzchni, chropowatości granicy rozdziału, gęstości warstwy tlenkowej i podłoża. W celu przeprowadzenia obserwacji amorficznej warstwy TiO_2 jej spójności z podłożem NiTi jak również i jednorodności przygotowano cienkie folie z przekrojów poprzecznych płytek. Zmierzona grubość amorficznych warstw tlenkowych pozostaje w dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi metodą rentgenowskiej reflektometrii. Ciągłe przejście pomiędzy amorficzną warstwą tlenkową a krystalicznym podłożem przedstawiono na RYS. 1.

problems related to the miniaturisation of medical devices and offers less invasive, and therefore less traumatic medical procedures [1].

Despite the fact that most previous studies showed good clinical results of nickel-titanium implants and it looks that the Nitinol has no deleterious effects on human body, here is still some concern that freed due to corrosion nickel ions may cause undesirable side-effects [2].

The corrosion resistance of metal alloys is based on passivation phenomena which is due to a metal oxide layer on the surface. The surface of NiTi consists mainly of stable titanium oxides TiO_2 , smaller amount of nickel oxides (NiO and Ni_2O_3) and metallic Ni, while nickel-titanium constitutes the inner layer [3]. Depending on the passivation method, the surface chemistry and the amount of nickel may vary over a wide range [4].

The NiTi surface preparation has shown a critical effect on the cells of ratsplenocytes. The NiTi surface treatment with H_2O_2 caused a toxic effect comparable to that of pure nickel. However the treatment in water steam by autoclaving was clearly non-toxic. The explanation for this was that the nickel concentration at the surface could vary from 0,4 to 27 % depending on the passivation method [4].

A uniformly amorphous surface film creating at chemically etched and boiled in water substrates contributes to the excellent corrosion resistance and biological response. ASTM recommends electrochemical passivation to obtain an amorphous layer which is free of grain boundaries and dislocations and preclude electrochemical breakdown [5].

The aim of this work was to obtain an amorphous TiO_2 surface layer after passivation in water steam using the autoclaving process and to study the structure of this layer, its homogeneity and corrosion resistance.

Experimental

Flat specimens of the NiTi alloy (at 50,6 at. % Ni content the $A_T=10^\circ C$) delivered by AMT (Belgium) after mechanical polishing were created by autoclaving in water steam at $130^\circ C$ for 10, 20 and 30 minutes.

The structure of the passivated layers was studied using the X-ray reflectivity (XRR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) methods and HREM imaging technique.

The corrosion resistance of the passivated surface was tested in the physiological Tyrod solution using the cyclic potentiodynamic polarization.

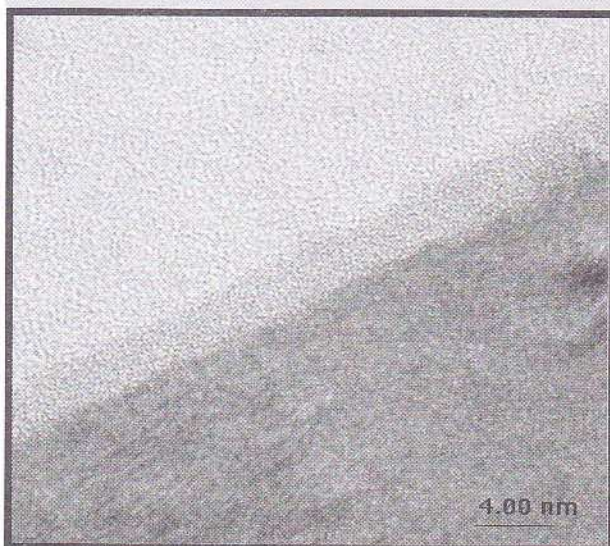
Results

The determined from X-ray reflectivity measurement oxide layer thickness, surface roughness, interface roughness and density of the oxide layers metal matrix are put together in TABLE 1. In order to observe the amorphous TiO_2 layers and their coherency with NiTi matrix as well as their homogeneity thin foils for HREM were prepared from the cross section of the flat specimens. The measured thickness of the amorphous oxide layer is in good agreement with the X-ray reflectivity results. A continuous transition from the amorphous layer to the crystalline alloy matrix is visible (FIG. 1).

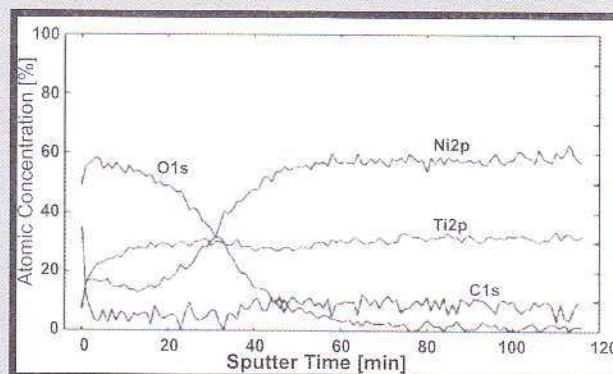
The structure of the oxide layer after passivation was determined using XPS method. The depth profile of the oxide layer for the specimen autoclaved at $130^\circ C$ for 30 min. is shown in FIG. 2. The oxygen profile characterises the depth of the oxide layer with low level of the Ni concentration. In FIG. 3 the 2p Ti and Ni spectra of this specimen are shown for different detection angles corresponding to increasing depth information. The strong peak on the 2p Ti spectrum

Czas pasywacji Oxidation time [min]	Grubość warstwy tlenku Oxide thickness [nm]	Chropowość powierzchni Surface roughness [nm]	Chropowość granicy rozdziálu Interface roughness [nm]	Gęstość tlenku Oxide density [g cm^{-3}]	Gęstość NiTi NiTi density [g cm^{-3}]
10	3.40	0.11	0.25	3.95	6.3
20	3.06	0.55	1.7	3.75	6.3
30	3.41	0.12	0.15	4.35	6.3

TABELA 1. Charakterystyka warstw otrzymana metodą rentgenowskiej reflektometrii.
TABLE 1. The results of the XRR measurements.

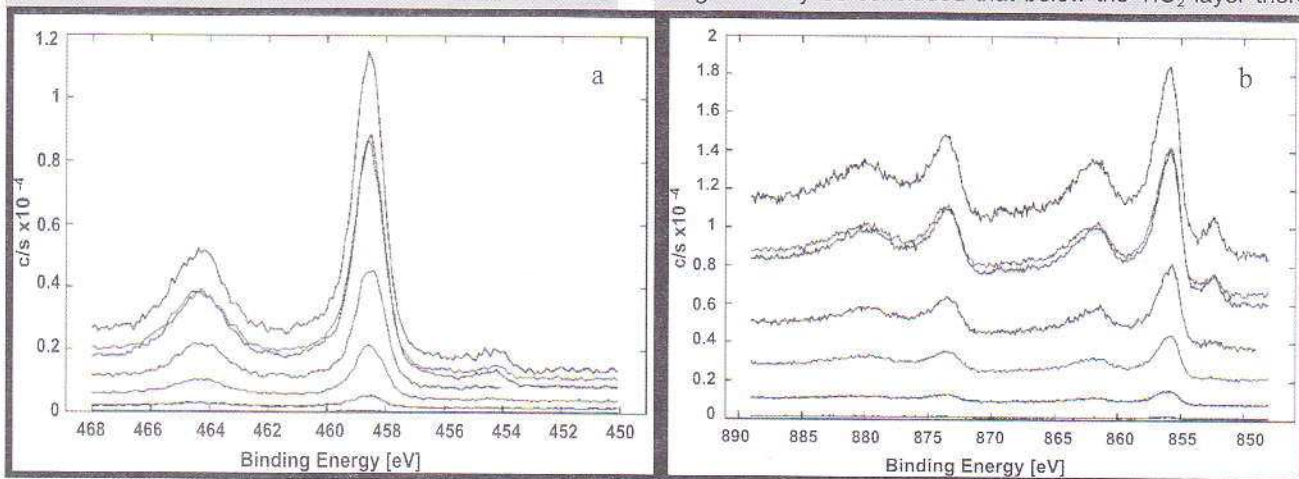


RYS. 1. Wysokorozdzielczy obraz mikroskopowy warstwy amorficznego tlenku.
FIG. 1. HREM image of the amorphous oxide.



RYS. 2. Profil głębokości warstwy tlenku dla próbki pasywowanej w 130°C w czasie 30 minut.
FIG. 2. Depth profile of the oxide layer for the specimen autoclaved at 130°C for 30 min.

(FIG. 3a) corresponds to the TiO_2 phase thus the amorphous layer can be identified as TiO_2 . The intensity of the Ni 2p spectra (FIG. 3b) increases strongly with the detection angle. It may be concluded that below the TiO_2 layer there



RYS. 3. Widma 2p dla Ti (a) oraz Ni (b) rejestrowane pod różnymi kątami dla próbki pasywowanej w 130°C w czasie 30 minut.
FIG. 3. The 2p spectra of Ti (a) and Ni (b) for different detection angles of a specimen autoclaved at 130°C for 30 min.

Strukturę powierzchni warstwy tlenku uzyskanej w wyniku pasywacji badano również metodą XPS. Głębokość profilu warstwy tlenkowej wytworzonej w temperaturze 130°C w czasie 30 minut przedstawiono na RYS. 2. Profil wyznaczony dla tlenu charakteryzuje głębokość warstwy

istnieje warstwa przejściowa z tlenkami niklu. Próbki utlenione w 130°C przez 30 minut wykazały najlepsze rezultaty odporności na korozję. Ustalone wartości $E_{\text{corr}} = +33 \text{ mV}$ i potencjał zerowy $E_{\text{br}} = +1227 \text{ mV}$. Przedstawione tu wartości są lepsze niż te przedstawione

tlenkowej z niską zawartością Ni.

Na RYS.3 zostały przedstawione widma 2p dla Ti i Ni rejestrowane dla różnych kątów detekcji, co odpowiadało zwiększeniu głębokości penetracji. Dzięki obecności wysokiego maksimum widocznego na widmie 2p dla Ti (RYS. 3a), które jest charakterystyczne dla fazy TiO₂ można było zidentyfikować fazę amorficzną jako TiO₂. Natężenie widm 2p dla Ni (RYS. 3b) zwiększa się w miarę wzrostu kąta detekcji. Może to świadczyć o obecności tlenku niklu w przejściowej warstwie znajdującej się tuż poniżej warstwy TiO₂.

Otrzymane w autoklawie amorficzne warstwy tlenkowe na płytkach wykonanych ze stopu NiTi poddano badaniom odporności na korozję. Najlepsze wyniki w badaniach odporności na korozję uzyskano dla próbki stopu NiTi pasywowanego w temperaturze 130°C w czasie 30 minut. Wartość E_{corr} wynosiła +33 mV, natomiast potencjału przebicia (E_{br}) +1227 mV. Uzyskane wartości są znacznie korzystniejsze niż podawane w literaturze dla próbek pasywowanych elektrochemicznie.

Wnioski

- Podczas pasywowania w autoklawie można otrzymać cienką warstwę (~ 3 nm) TiO₂, której obecność zwiększa odporność na korozję
- Warstwa TiO₂ jest gładką, amorficzną warstwą nie wykazującą obecności atomów niklu
- Najwyższą wartość potencjału przebicia (E_{br} = +1227 mV) wykazują pasywowane warstwy wytworzone w autoklawie w temperaturze 130°C w czasie 30 minut

OCENA PEŁZANIA ELASTOMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH W WARUNKACH DYNAMICZNYCH

MIROSLAWA EL FRAY

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA,
INSTYTUT POLIMERÓW, SZCZECIN

[Inżynieria Biomateriałów, 37, (2004), 35-38]

Wstęp

Materiał pracujący w warunkach cyklicznych obciążeń wymaga monitorowania procesów odkształceń i postępującego niszczenia materiału (zmęczenia). Wiele obciążeń w układach biologicznych ma charakter cykliczny (np. ściągna), które wykazują zależne od czasu właściwości lepkości-prężyste w odniesieniu do zmian sztywności, pętli histerezy czy pełzania [1, 2]. Gdy materiał polimerowy poddawany jest działaniu obciążeń, zachodzi w nim szereg procesów chemicznych i reologicznych. Efekt nałożenia się konkurujących procesów zależy od wielu czynników, takich jak temperatura, środowisko czy podstawowe właściwości molekularne polimeru [3]. W konwencjonalnych testach zmęczeniowych, próbka poddawana jest cyklicznym obciążeniom, podczas których wyznacza się liczbę cykli

for electropolished passivation.

Conclusions

- The surface passivation by autoclaving ensures a thin (~ 3 nm) TiO₂ oxide film which is responsible for high corrosion resistance.
- The TiO₂ oxide layer is amorphous and shows low roughness and lack of nickel on the surface.
- After passivation at 130°C for 30 min. the highest breakdown potential (E_{br} = 1227 mV) is obtained.

References

- [1] C.M. Wayman, J. Met., 6 (1980) 129.
- [2] J.Rychänen, Proc. of the third Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, SMST-2000, p. 251.
- [3] S.Trigwell, G.Selvaduray, Proc. of the Second International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, SMST-1997, p. 383.
- [4] S.Shablovskaya, G.Rondelli, V.Itin, J. Anderegg, Proc. of the third Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, SMST-2000, p. 299.
- [5] Yea-Yang Su, V.Raman, Proc. of the Second Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, SMST-1997, p. 389.

VALUATION OF CREEP OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS IN DYNAMIC CONDITIONS

MIROSLAWA EL FRAY

TECHNICAL UNIVERSITY OF SZCZECIN,
POLYMER INSTITUTE, SZCZECIN

[Engineering of Biomaterials, 37, (2004), 35-38]

Introduction

If the materials are subjected to cyclic loads (fatigue) then characterisation of deformation and fracture properties of materials is of great interest. Many loads are cyclic in biological objects such in the case of tendons which experience loading patterns in vivo and show time-dependent viscoelastic properties in terms of change in stiffness, hysteresis loop or creep behaviour [1, 2]. When a polymeric material is subjected to an applied stress, a great variety of chemical and rheological events may occur in a given polymer. The net effect of the several competing processes depends on many factors, including temperature, environment, and basic molecular properties of the polymer [3]. In a conventional fatigue test, the specimen is subjected to cyclic loading and the number of cycles to failure is monitored [4]. The results are then presented as S-N curves, i.e. stress versus number of cycles to failure. Another testing approach is the hysteresis method which additionally gives