

Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-17-0008**Vývoj nových biodegradovateľných kovových zliatin určených pre medicínske a protetické aplikácie**Zodpovedný riešiteľ **Ing. Karel SaksI, DrSc.**

Príjemca

Ústav materiálového výskumu SAV

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav materiálového výskumu SAV (žiadateľská organizácia)

Fakulta elektrotechniky a informatiky Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta

Technická univerzita v Košiciach (spoluriešiteľská organizácia)

Prírodovedecká fakulta Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach (spoluriešiteľská organizácia)

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Projekt nemal zahraničného partnera

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Nebol udelený patent súvisiaci s výsledkami projektu

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. SaksI K., Molčanová Z., Ďurišin J., Jovári P., Michalik Š., Temleitner L., Ballóková B., Girman V., Katuna Y., Šulíková M., Šuľová K., Fejerčák M., Lisnichuk M., Lachová A., Kapuscinský L.: Atomic structure of Ca-Mg biodegradable metallic glass. In The Journal of Alloys and Compounds, 801, 2019, 651-657. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.120
2. SaksI K., Pethes I., Jovári P., Molčanová Z., Ďurišin J., Ballóková B., Temleitner L., Michalik Š., Šulíková M., Šuľová K., Fejerčák M., Varcholová D., Motýľ R.: Atomic structure of the Mg₆₆Zn₃₀Ca₄ metallic glass. In Journal of Non-Crystalline Solids, 558, 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120660
3. Balejčikova, L., Molcan, M., Kovac, J., Kubovcikova, M., SaksI, K., Mitroova, Z., Timko, M., Kopcansky, P.: Hyperthermic effect in magnetoferritin aqueous colloidal solution, (2019) Journal of Molecular Liquids, 283, pp. 39-44. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.023
4. Lisnichuk, M., Katuna, Yu., SaksI, K., Fejerčák, M., Šulíkova, M., Michalik, Š., Čižmár, E., Kliuikov, A., Girman, V., Vorobiov, S., Molčanová, Z., Ballóková, B., Sovák, P. Magnetic Characterization and Thermal Stability of Gd₅₀Co₄₈Fe₂ Metallic Glass (2020) Acta Physica Polonica A, 137 (5), pp. 914-917.
5. Šulíková, M., Molčanová, Z., Ballóková, B., Ďurišin, J., Martinková, S., Varcholová, D., Michalik, Š., Tang-Kong, R., Ward, L., Mehta, A., Šuľová, K., Fejerčák, M., Lachová, A., Džunda, R., SaksI, K. Development of new Mg-Zn-Sr alloys for medical purpose (2020)

International Journal of Nanotechnology, 17 (7-10), pp. 573-582

6. Saksli K., Molčanová Z., Ďurišín J., Jóvári P., Pethes I., Temleitner L., Michalik Š., Ballóková B., Kapuscinsky L., Šulová K., Šulíková M., Fejerčák M.: Development of new biodegradable alloys for medical applications. In METAL 2019 - ABSTRACTS : 28th international conference on Metallurgy and Materials. - Ostrava : Tanger Ltd., 2019, p. 68. ISBN 978-80-87294-91-8.(METAL 2019 : 28th International Conference on Metallurgy and Materials)

7. Molčanová, Z., Balloková, B., Ďurišín, J., Šulová, K., Šulíková, M., Lachová, A., Lisnichuk, M., Fejerčák, M., Martinková, S., Michalik, Š., Saksli, K.: Development of new biodegradable alloys for medical applications, (2019) METAL 2019 - 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1204-1209.

Uplatnenie výsledkov projektu

- Z predikcie prekaliteľnosti vybraných kovových systémov do amorfného stavu, založenom na metóde umelej inteligencie a hlbokého počítačového učenia boli vybrané a experimentálne overené najperspektívnejšie kovové zliatiny na báze horčička a vápnika.

- Zliatiny boli pripravené v tvare tenkých pásov (metódou melt spinning) a vo forme masívnych odliatkov (metódou odlievania do chladenej Cu formy). Pripravené materiály boli charakterizované z pohľadu hustoty, chemického a fázového zloženia, lokálnych mechanických vlastností, teplotnej stability a rýchlosti rozpúšťania.

Na všetkých nami pripravených amorfných zliatinách boli vykonané taktiež rtg. difrakčné merania na synchrotrónovom zdroji PETRA III v DESY Hamburg a na neutrónovom zdroji BNC, Budapešť, Maďarsko. Na získanom súbore experimentálnych dát bolo realizované modelovanie atómových štruktúr vybraných kovových skiel metódou Reverse Monte Carlo. Výsledky tohto spracovania boli už v prevažnej miere aj publikované.

- Zo skupiny všetkých doteraz testovaných zliatin sa z pohľadu funkčných vlastností najperspektívnejšou javí zliatina $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$, ktorá bola pripravená vo forme odliatkov. Je schopná prekaliť sa do plne amorfného stavu až do hrúbky 5 mm. Atómová štruktúra tejto zliatiny bola po prvý krát detailne popísaná v našej práci publikovanej v časopise Journal of Non-Crystalline Solids.

- Na báze tejto zliatiny boli pripravené kovové sklá s prídavkom malého množstva ytria, konkrétne $Mg_{64}Zn_{32-x}Ca_4Y_x$ ($x = 0, 2, 3$ a 4 at.%). Experimentálne bolo preukázané, že pridaním už 2 at % Y sa výrazne zvýši mechanická pevnosť týchto zliatin v jednoosovom tlaku ako aj korózna odolnosť. Navyše zliatiny obsahujúce malé množstvo ytria (konkrétne 3 at.%) sú aj plasticky deformovateľná a to až do 0.45% deformácie. V súčasnosti na týchto zliatinách prebiehajú testy cytotoxicity a dlhodobé rozpúšťacie testy v roztoku simulujúcom telesné tekutiny, pričom v intervaloch 15 dní je sledovaný stupeň degradácie metódou počítačovej tomografie.

- bola vyvinutá a skonštruovaná vylepšená zostava pre meranie elektrického odporu týchto zliatin štvorvodičovou metódou, ktorá dovoľuje presné meranie aj malých hodnôt odporov v rozsahu $\mu\Omega$ až $m\Omega$.

- Bola zvládnutá metóda prípravy tenkých preparátov z Mg a Ca zliatin pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu, ako spôsob ich pozorovania vo vysoko-rozlišovacom móde HR-TEM. To bolo demonštrované Yu. Katuna et al: The structural characterization of $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ metallic glasses as bioresorbable metals. IX International Conference for Professionals and Young Scientist, 163, 2018. ISBN 978-617-7577-63-7.

- Vykonali sa testy vysokého rozlíšenia tvaru odliatkov metódou počítačovej tomografie (CT). Toto zobrazovanie je momentálne používané pre kvalitatívne a kvantitatívne posúdenie degradácie zliatin. V ďalšom výskume metodiku využijeme na in-vivo testy degradácie zliatin implantovaných do kostí zvierat.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Projekt si určil za cieľ pripraviť a skúmať ultraľahké amorfné zliatiny (kovové sklá), vyrobené výlučne iba z bioabsorbateľných prvkov (Ca, Mg, Zn, Sr, Si, Zr, Li), teda prvkov, ktoré sa v ľudskom organizme nachádzajú a voči ktorým ma telo prirodzenú biokompatibilitu. Využitie týchto materiálov je smerované do oblasti medicíny - na prípravu vnútrotelesných implantátov s cieľným rozpúšťaním sa v tele pacienta.

V rámci projektu boli algoritmami umelej inteligencie predikované, experimentálne

prípravené a detailne študované série zliatin na báze horčíka a vápnika.

Za najvýznamnejších výsledkov tohto projektu považujeme detailne popísanú atómovú štruktúru kovového skla $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$, ktorá bola podrobená komplexnej topologickej analýze. Tá identifikovala v zliatine tzv huste obsadená polyédre - objemy zliatiny, ktoré potláčajú vnútornú difúziu atómov a tým prispievajú k veľkej (5mm) prekaliteľnosti tejto zliatiny do amorfnej fázy.

Na báze tohto ternárneho systému boli prípravené kvaternárne zliatiny prídavkom yttria, u ktorých sme overovali vytvrdzovací účinok a zvýšenie plastickej deformácie. Zliatiny $Mg_{64}Zn_{32-x}Ca_4Y_x$ ($x = 0, 2, 3$ a 4 at.%) boli prípravené vo forme masívnych odliatkov priemeru 3mm a dĺžky 12mm a následne u nich boli stanovené funkčné vlastnosti: mechanické vlastnosti v jednoosovom tlaku, korózna odolnosť a rozpúšťacie testy v roztoku blízkom telesným tekutinám. Experimentálne sa nám podarilo verifikovať predpoklad zvýšenia mechanickej pevnosti v jednoosovom tlaku pri súčasnom zvýšení miery plastickej deformácie z 0 na 0.45%. Zlepšená je aj korózna odolnosť ytriom obohatených zliatin. Naopak pridaním 4 at.% Y sa pevnosť zliatiny v tlaku zníži a redukuje sa aj jej plastická deformovateľnosť na 0.35%.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The project aimed to prepare and investigate ultralight amorphous alloys (metal glasses), made exclusively from bioabsorbable elements (Ca, Mg, Zn, Sr, Si, Zr, Li), ie elements that are found in the human body and against which the body has a natural biocompatibility. The use of these materials is directed to the field of medicine - for the preparation of internal body implants with targeted dissolution in the patient's body.

Within the project, a series of magnesium and calcium-based alloys were predicted by help of artificial intelligence, experimentally prepared and studied in detail.

We consider the most important result of this project to be the detailed atomic structure of $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ metal glass, which was subjected to a complex topological analysis. The analysis identified so-called densely packed polyhedra in the alloy - volumes of the alloy that suppress internal atomic diffusion and thus contribute to the large (5 mm) glass forming ability.

Based on this ternary system, quaternary alloys were prepared by the addition of yttrium, for which we verified the effect of hardening and increase of plastic deformation. The $Mg_{64}Zn_{32-x}Ca_4Y_x$ ($x = 0, 2, 3$ a 4 at.%) were prepared by castings to bulky form of diameter of 3 mm and a length of 12 mm and subsequently their functional properties were determined: mechanical properties in uniaxial compression, corrosion resistance and dissolution tests in solution simulating body fluids. Experimentally, we were able to verify joint effect of increase of mechanical strength and plastic deformation which increase from 0% for $Y=0$ to 0.45% for the $Y=3$ at.%. The corrosion resistance of yttrium-enriched alloys was also improved. On the other hand, the addition of 6 at.% Y reduces the compressive strength of the alloy and reduces its plastic deformability to 0.35%.