stoma_1 9.2.2007 7:20 Str. 5
proLékaře.cz | 31.10.2026

I. Tenké vrstvy biokompatibilního hydroxyapatitu a zirkonu – fyzikální vlastnosti

Teuberová Z.[1], Seydlová M.[1], Dostálová T.[1], Dvořánková B.[2], Smetana K. Jr.[2], Jelínek M.[3], Mašínová P.[3], Kocourek T.[3], Kolářová K.[4], Wilson J.[5]

[1]Protetické oddělení, Stomatologická klinika 1. LF UK, Praha
[2]Anatomický ústav, 1. LF UK, Praha
[3]Fyzikální ústav AV ČR, Praha
[4]Ústav inženýrství pevných látek,
Vysoká škola chemicko-technologická, Praha
[5]Fakulta nukleárních věd a fyzikálního inženýrství,
Česká technická univerzita, Praha

Práce je věnována k významnému životnímu jubileu prof. MUDr. Jaroslava Racka, DrSc.

Souhrn

Studie měla za cíl zhodnotit mechanické vlastnosti tenkých vrstev hydroxyapatitu (HA) a zirkonu na titanové slitině vytvořených metodou pulzní laserové depozice. Tloušťka zirkonové mezivrstvy se pohybovala v rozmezí 50 – 100 nm a vrstvy hydroxyapatitu ~600 nm. Krystalinita, morfologie, smáčivost a poměr Ca/P v HA vrstvě byly proměřovány elektronovým mikroskopem, goniometrickým měřením kontaktního úhlu a rentgenovou difraktometrií. Fyzikální testy vykazují dobré mechanické vlastnosti a vyhovující přilnavost k titanovému jádru s povlakem zirkonu a hydroxyapatitu.
Klíčová slova: stomatologie – implantát – povlakování – pulzní laserová depozice – hydroxyapatit – zirkon

Teuberová Z., Seydlová M., Dostálová T., Dvořánková B., Smetana K. Jr., Jelínek M., Mašínová P., Kocourek T., Kolářová K., Wilson J.:
I. Thin Layers of Biocompatible Hydroxyapatite and Zircon – Physical Properties

Summary: This study examined the mechanical and biological properties of titanium alloy implant cores with a buffer layer from zirconia and a coating of hydroxyapatite created with pulsed laser deposition (PLD). The thickness of the zirconia layer was 50 – 100 nm and the hydroxyapatite layer ~600 nm. We measured crystallinity, morphology, wettability and Ca/P ratio of the hydroxyapatite layer. The methods used for physical evaluation were electron microscopy, X-ray diffraction, goniometric measurement of contact angle and wavelength dispersive X-ray analysis. The physical tests summarized good mechanical properties and a satisfactory adhesion to a titanium core modified with zirconia and hydroxyapatite. PLD was found to be a promising method of applying thin films to a metal core for dental implants.
Key words: dentistry – dental implant – coating – pulsed laser deposition – hydroxyapatite – zirconia

Čes. Stomat., roč. 107, 2007, č. 1, s. 5–9.

ÚVOD

Technologie výroby dentálních implantátů se neustále vyvíjí a centrem zájmu se stávají i nově vytvořené nebo modifikované povrchy titanové slitiny, které by umožnily rychlejší a kvalitnější osteointegraci. Modifikace povrchu implantátu může být různá, ať chemickou úpravou, leptáním [1] nebo mechanicky obráběním [2], nicméně v poslední době se stále více poukazuje na rozvoj nových technik pokrytí povrchu implantátu tenkou vrstvou biokompatibilního materiálu. Získaná tloušťka materiálu závisí na vybrané depoziční metodě, protože každá metoda má své výhody i omezení s ohledem na tloušťku, vlastnosti vrstvy a depoziční čas [3]. V elektronickém průmyslu je depozice tenké vrstvy keramického materiálu na kov běžná [4], zatímco pro stomatologické úče-

proLékaře.cz | 31.10.2026

ly je používáno několik metod pokrývání implantátů, ze kterých zmíníme ty nejčastější: plazmový nástřik, magnetronové naprašování, pulzní laserová depozice (PLD). Cílem našeho zájmu se stala metoda PLD, jejíž výhodou je dobrá kontrola tloušťky vrstvy i krystalinity v závislosti na depozičních podmínkách [5]. Při tvorbě povlaků na implantátech touto metodou závisí na jednotlivých technických faktorech nastavení depozice, často ale působí protichůdně [6]. Při PLD ovlivňuje adhezi keramického filmu nejvíce teplota titanového implantátu nebo v experimentálních podmínkách teplota titanového substrátu. Se vzrůstající teplotou nosiče klesá adhezivní síla, z čehož vyplývá, že teplota nosiče by měla být co nejnižší, na druhé straně ale vyšší teploty zajišťují snazší dosažení krystalického povrchu. Dalším důležitým parametrem je složení ochranné atmosféry, která by měla obsahovat vyšší tlak vodních par se směsí argonu. Výhodná je i nízká energie laserového paprsku a malá vzdálenost mezi hydroxyapatitovým (HA) terčíkem a povlakovaným substrátem. Jako vhodné depoziční podmínky se ukazují teplota v rozmezí 400 až 780 °C v prostředí par argonu a hustota energie laserového paprsku 3 J.cm^{-2} se vzdáleností HA od kovového substrátu 6 - 7,5 cm [4, 6]. Výzkum v PLD je směřován k tvorbě krystalických apatitových vrstev při nízké teplotě vzorku [7].

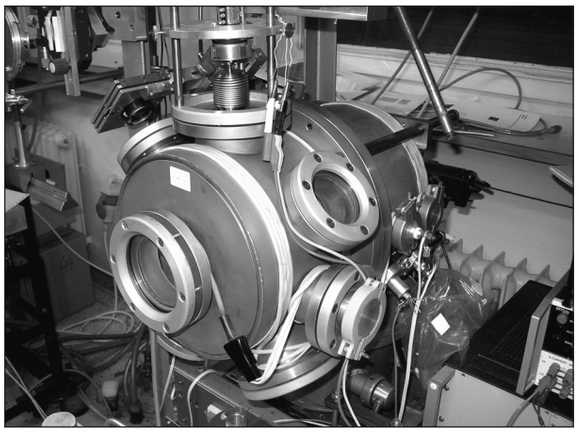
Svou pozornost jsme zaměřili na možnost povlakování implantátů HA a zirkonem. Zirkon se svými vlastnostmi snaží zesílit vazbu HA na titanovou slitinu a zabránit tak možné degradaci povlaku [5, 8]. Není to ale jediný materiál, u kterého se zkoumá možnost zvýšení odolnosti HA. Na titanové slitině můžeme vytvořit buď samostatnou vrstvu HA, nebo v kombinaci s mezivrstvou ze zirkonu eventuálně vytvořit povlak ze směsi HA a zirkonu. Výhodou je, že přidáním zirkonu se zlepší mechanické vlastnosti a povlak je pevnější [8]. Změnou složení vrstvy materiálu je možné povlakovat stejnoměrně povrchy různých tvarů [9], tedy i šroubové implantáty, což je např. u plazmového nástřiku vyloučeno [2] a implantáty vytvořené touto metodou neodpovídají svým tvarem nejnovějším poznatkům. Vakuová depozice vytváří kvalitní pokrytí s účinnou adhezí povlaku k hladkému nebo hrubému titanovému povrchu [10, 11].

Cílem studie bylo demonstrovat mechanické vlastnosti vrstev modifikovaných HA a zirkonem metodou PLD. Porovnávali jsme tři typy vzorků: titanovou slitinu, titanovou slitinu s vrstvou zirkonu a titanovou slitinu s mezivrstvou zirkonu a vrstvou HA (sendvičové uspořádání vzorku). Tloušťka zirkonové mezivrstvy se pohybovala v rozmezí 50 – 100 nm u vrstvy hydroxyapatitu ~600 nm. Zkoumali jsme krystalinitu, morfologii, smáčivost a poměr Ca/P v deponované vrstvě HA. Využili jsme metody rentgenové difraktometrie (XRD), vlnově disperzní rentgenovou analýzu (WDX), měření kontaktního úhlu a elektronový mikroskop (SEM).

METODY

Příprava vzorku:

Zirkonové vrstvy jsme připravili excimerovým KrF laserem (LUMONICS PM 842, Kanada) generujícím na vlnové délce 248 nm, při opakovací frekvencí 10 Hz a výstupní energii 450 mJ, jehož paprsek prochází přes optickou soustavu čoček do depoziční komory (obr. 1). Titanové substráty jsme vytvořili ze slitiny TiGAl4V a měly průměr 10 nebo 12 mm. Hustota energie cílená na terč HA dosahovala 4 J.cm^{-2}. Teplota vzorků při depozici vrstev byla 20 °C, 400 °C a 700 °C (tab. 1). Zirkonovou mezivrstvu jsme na titanový vzorek deponovali pouze při pokojové teplotě (tab. 1). HA vrstvu jsme vytvořili na TiGAl4V



Obr. 1 Depoziční komora pro vytvoření tenkých povlaků metodou pulzní laserové depozice.



Obr. 2. Obláček plazmy ve tvaru kapky vystupující z HA terče směrem na titanový substrát.

proLékaře.cz | 31.10.2026

Tab. 1. Technické údaje depozice jednotlivých vrstev metodou PLD

Vzorek	Terč	Substrát	Tlak [Pa]	Teplota [°C]	Počet pulzů	Energie laseru [mJ]	Hustota energie [Jcm^{-2}]	Vzdálenost terče a substrátu [cm]
ZRO-15, 16, 17	ZrO_2	Ti	7.10^{-3}	~ 20	10000	450	4	4
ZRO-18	ZrO_2	Ti	4.10^{-3}	~ 20	15000	450	4	4
ZRO-19	ZrO_2	Ti	9.10^{-3}	400	20000	450	4	4
ZRO-20	ZrO_2	Ti	2.10^{-2}	700	20000	450	4	4
ZHA-1, 2, 3, 4	ZrO_2	Ti	3.10^{-3}	~ 20	15000	300	4	4
ZHA-1, 2, 3, 4	HA	ZrO_2/Ti	40	600	20000	300	3	6

vzorcích rovněž pomocí excimerového laseru (obr. 2), ale při nižší hustotě energie – 3 J.cm^{-2} a ve vzdálenosti 6 cm mezi titanovým vzorkem a HA terčem. Depozice proběhly v pracovní atmosféře H_2O:Ar při tlaku 40 Pa (poměr 22:18) (tab. 1).

Fyzikální vlastnosti:

Tloušťky vrstev jsme proměřovali mechanickým profilometrem ALPHA STEP 500 (TENCOR Instruments, Kanada). Morfologie vrstev byla zjišťována skenovací elektronovou mikroskopií (SEM, JEOL JXA 733, Kanada) využívající svazek elektronů o napětí 15 kV. Ke studiu krystalové struktury deponovaných vrstev jsme použili XRD měření (300 mA, 55 kV, CuK alfa záření). Poměr Ca/P HA vrstev byl stanoven pomocí WDX přístrojem JEOL JXP 733 (Kanada).

Goniometrická měření:

Kontaktní úhel charakterizuje povrchovou smáčivost, která je jedním z kritérií pro sorpci proteinů umožňující buněčnou kolonizaci a adhezi. Kontaktní úhel jsme měřili s použitím speciálního přístroje vyrobeného pro tyto účely na Masarykově univerzitě (Surface Energy Evaluation System Device, Brno, Česká republika), který pracuje s přesností ± 5°. Jako testovací tekutinu jsme použili destilovanou vodu při pokojové teplotě. Na povrch vzorku jsme kápli destilovanou vody o objemu 10 µl (automatická pipeta, BRAND, Německo) (obr. 3). Před testováním jsme titanové vzorky vyčistili acetonem a etanolem. Všechny vzorky jsme po měření vložili na 2 hodiny do H-MEM média (ÚMG ČSAV, Praha, Česká republika). Následně jsme vzorky omyli destilovanou vodou a změřili kontaktní úhel na povrchu změněném médiem.



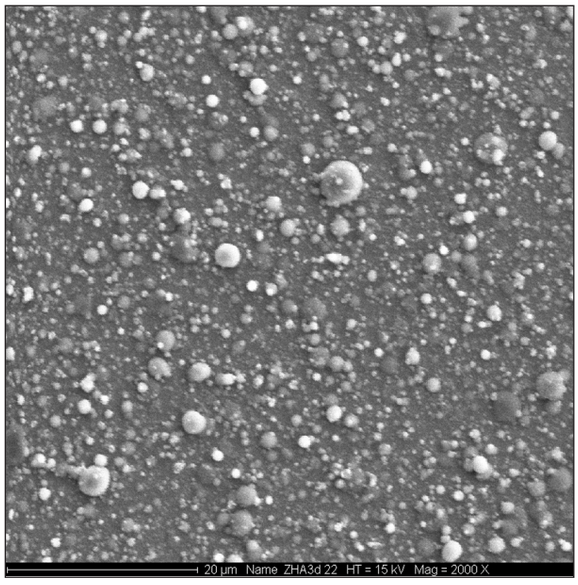
Obr. 3. Fotografie kapky destilované vody o objemu 10 µl před měřením kontaktního úhlu na vzorku titanové slitiny.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Hydroxyapatit byl podroben detailnímu výzkumu a následně se začalo vzhledem k jeho křehkosti uvažovat o zvýšení odolnosti přidáním dalších látek, mezi nimi je mimo jiné i zirkon. Výsledky jsou v literatuře bohatě dokumentovány u metody plazma naprašování [11, 12] a v poslední době i u metody pulzní laserové depozice [5]. Kohezivní a adhezivní síly HA povrchu vytvořeného plazma naprašováním byly potencovány přidáním ZrO_2 částic. Výsledky měření ukazují, že vazebná síla pro sendvičové uspořádání povrchu se zirkonem a HA je nejvyšší a hned za ní následuje povrch s kombinací HA a zirkonu, nejslabší vazbu vykazuje povrch z čistého HA. Popisuje se, že vrstva mezi HA a titanovou slitinou je zónou kritického zeslabení. Nosný mechanismus těchto systémů je však diskutován [11], což jistě odráží i primární nevýhody plazma naprašování. Blind osvětluje tato negativní tvrzení tím, že autoři ve svých kritikách nezohlednili amorfní strukturu HA pláště, která mohla být vysvětlující příčinou dlouhodobého neúspěchu. Dlouhodobé studie byly často provedeny s povlakovanými implantáty zhotovenými metodou plazma naprašování, u které je amorfní struktura jako jednou z hlavních nevýhod, stejně jako nízká mechanická odolnost [7]. Je dobře zdokumentováno, že při plazmovém nástřiku trpí vzorky nízkou přilnavostí mezi vrstvou a substrátem a také nízkou soudržností mezi jednotlivými vrstvami [13].

Krystalická struktura je jednou z podmínek úspěchu povlakovaného implantátu a při metodě PLD je v přímé návaznosti na teplotu vzorku.

proLékaře.cz | 31.10.2026



Obr. 4. SEM povrchu titanové slitiny s deponovaným zirkonem a HA, zvětšení 2000x.

Krystalinita byla optimální u HA vzorků deponovaných PLD při teplotě 600 °C (obr. 4), jak je patrno z grafu XRD (graf 1).

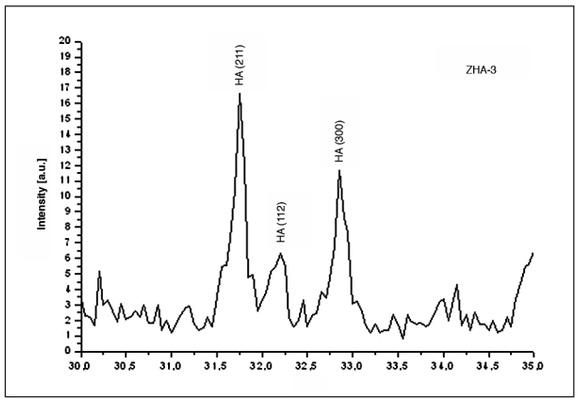
Tloušťka zirkonových vrstev, jejichž fyzikální vlastnosti jsme zkoumali, byla od 200 do 400 nm. Zirkonová mezivrstva měla tloušťku od 50 do 100 nm. HA vrstvy byly přibližně 600 nm silné.

Skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) jsme využili ke studiu morfologie vrstev. Typický hladký povrch s drobnými kapičkami byl zjištěn u HA i u zirkonových vrstev (obr. 4). Průměr kapiček byl u obou vrstev přibližně stejný v rozsahu 1 – 5 µm. Hustota kapek byla nižší na povrchu zirkonových vrstev.

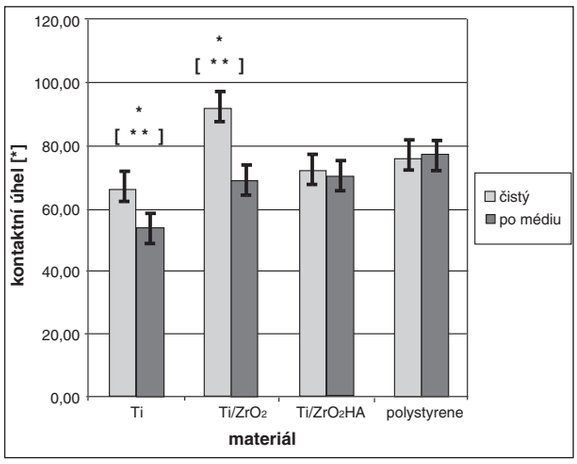
Testovali jsme přilnavost zirkonové vrstvy, byl proveden i test adheze. Určovali jsme kritickou normálovou sílu, což je síla, při které dochází k delaminaci vrstvy od podložky. Testy přilnavosti ukázaly, že pro ZRO-18 je kritická normálová síla 3,0 N a pro ZRO-20 je 7,2 N. Maximální normálová síla 9,5 N byla naměřena u vzorku ZRO-19, který byl nadeponován při teplotě 400 °C. Výsledkem vtlačovacích testů dle Rockwella bylo 1470 N. Nepozorovali jsme žádné trhliny na zirkonových vrstvách vytvořených za pokojové teploty. Vrstvy vytvořené při 700 °C vykazovaly paprskovité trhliny a vzorky ze 400 °C ukazovaly soustředné kruhy kolem vtlačení.

Poměr Ca/P byl měřen pomocí WDX. Průměrný poměr Ca/P u vytvořených HA vrstev byl 1,65. Tato hodnota se blíží hodnotě stechiometrického poměru Ca/P přírodního HA, která je 1,67. Optimální poměr Ca/P HA vrstev lze získat při teplotě podložky 575 °C a při pracovní atmosféře obsahující vodní páry a argon. Vzrůstající stupeň krystalinity zlepšuje stabilitu a buněčnou aktivitu [7]. Z experimentů vyplývá, že dochází k difuzi oxidů vápníku v zirkonu během splynutí HA/zirkonových komponent [8]. Krystalové defekty, jako jsou nečistoty, mezery, nebo rozrušení, mají vliv na difuzní jevy ovlivňující míru rozpustnosti, ale metoda PLD zabraňuje během povlakování titanu vnikání nečistot do povlaku prací ve vakuu nebo v ochranné atmosféře [5]. Vše nasvědčuje skutečnosti, že snížení rozpustnosti vede ke zvýšení krystalového růstu [14].

Hodnoty kontaktního úhlu jsou na grafu 2, který porovnává vzorky nejprve očištěné, poté po ovlivnění médiem. Tyto výsledky byly statisticky zpracovány pomocí Studentova t-testu na hladině pravděpodobnosti 0,05. Signifikance na hladině 0,05 zjištěna pro vzorky čisté titanové slitiny a modifikované médiem vůči kontrole i pro čistý titanový vzorek s povlakem zirkonu před i po použití média vůči kontrole. Kontaktní úhly kombinovaného vzorku $Ti/ZrO_2/HA$ a titanové slitiny jsou v rozmezí optima pro sorpci proteinů [15]. Vzorky $Ti/ZrO_2/HA$ a Ti/ZrO_2 ukazují vyšší hod-



Graf 1. Výsledky měření krystalinity u vzorku ZHA 3 metodou XRD.



Graf 2. Statisticky zhodnocené výsledky měření kontaktního úhlu, signifikantní údaje jsou označeny hvězdičkou.

stoma_1 9.2.2007 7:20 Str. 9
proLékaře.cz | 31.10.2026

noty kontaktního úhlu než vzorky bez povlaků. Všechny hodnoty kontaktního úhlu poklesly při vložení terčíků do média H-MEM, které obsahuje proteiny. Nebyly pozorovány změny hodnot kontrolního tkáňového polystyrenu, který je brán jako ideální povrch pro buněčnou kultivaci. Pokles kontaktního úhlu je známkou proteinové sorpce na povrchu vzorku.

Existuje mnoho důvodů proč pokrývat implantáty vrstvou HA. Z mechanického hlediska je samostatný HA velmi křehký, jako většina keramik, a nemůže být použit na nosnou část implantátu. Zirkon má bezpochyby lepší mechanické vlastnosti než ostatní biomateriály (např. TiGAl4V, CoCr slitina) [8]. Při použití implantátů pokrytých HA byla pozorována rychlejší a kvalitnější osteointegrace implantátu [2]. Celistvá HA vrstva na titanovém implantátu zvyšuje stabilitu implantátu a biointegraci do kostní tkáně. Předpokládá se, že využití kovových implantátů s HA vrstvou povede k rychlejší rehabilitaci pacientů v důsledku zkrácení času od zavedení implantátu až do celkové protetické rekonstrukce [14].

ZÁVĚR

Povlakování implantátů zirkonovou mezivrstvou a hydroxyapatitem má odpovídající fyzikální a biologické vlastnosti. Tyto materiály mohou být použity pro další vědecké studie za účelem výzkumu a podpory hojivých procesů, které otvírají možnost rychlejší protetické rehabilitace pacientů.

Poděkování

Autoři děkují V. Studničkovi za XRD, K. Jurkovi za SEM a WDX měření a J. Kadlecovi za měření adheze. Statistické vyhodnocení výsledků provedl L. Mrklas.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury IGA MZ ČR, č. 8512-3.

LITERATURA

1. **Jonášová, L., Strnad, J.:** Tvorba apatitu na chemicky upraveném titanu (52. sjezd chemických společností, České Budějovice, 17.-.20. 9. 2000). Chemické Listy, 2000, č. 9, s. 775-778.
2. **Kopecká, D., Šimůnek, A.:** Současné názory na povlakování dentálních implantátů hydroxyapatitem. (Souborný referát) Česká stomatologie, 2000, č.1, s. 29-35.
3. **Dostálová, T., Jelínek, M., Himmlová, L., Pesaková, V., Adam, M.:** Physical and biological evaluation of hydroxyapatite on Ti6Al4V substrates by excimer laser ablation. Cell Mater, 1996, č. 6, s. 117-126.
4. **Lacefield, W. R.:** Current status of ceramic coatings for dental implants. Implant dentistry, 1998, č. 7, s. 315-319.
5. **Mihailescu, I. N., Jelínek, M., Nelea, V.:** Pulsed laser deposition of thin films. Applications – Led Growth of Functional Materials. Chapter 18, John Wiley and Sons, Inc, 2006, s. 421-459.
6. **Himmlová, L., Dostálová, T., Jelínek, M.:** Soubor optimálních mechanických vlastností biokeramických povlaků implantátů a jejich parametry pro techniku pulzní laserové depozice, Lékař a technika, 1999, č.6, s.126-134.
7. **Blind, O., Klein, L. H., Dailez, B., Jordan, L.:** Characterisation of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6Al-4V substrates. Dental Mater, 2005, s. 1-8.
8. **Piconi, C., Maccauro, G.:** Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials, 20, 1999, s. 1-25
9. **Garcia-Sanz, F. J., Mayor, M. B., Arias, J. L., Pou, J., Leon, B.:** Hydroxyapatite coatings: a comparative study between plasma-spray and pulsed laser deposition techniques. J Mater Sci Mater Med, 1997, č. 8, s. 861-865
10. **Chou, B. Y., Chang, E.:** Interface investigation of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO_2 intermediate layer as bond coat. Scripta Mater, 45, 2001, s. 487-493
11. **Chou, B. Y., Chang, E.:** Plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO_2 second phase and ZrO2 intermediate layer. Surf Coat Technol, 2002, 153, s. 84-92
12. **Chou, B.Y., Chang, E.:** Microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite – 10wt% ZrO_2 composite caoting on titanium. Biomaterials, 20, 1999, s.1823 – 1832
13. **Nakayama, T., Kuwaa, M., Matsutani, T.:** New hydroxyapatite coating method for biocompatible material (Invited). Chin. J. Laser, 2001, B10, s. 1-5.
14. **Ong, J. L., Chan, D. C. N.:** Hydroxyapatite and their use as a coating in dental implants: A Review. Crit Rev Biomed Engn, 28, 1999, s. 667-707.
15. **Sato, M., Slamovich, E. B., Webster, T. J.:** Enhanced osteoblast adhesion on hydrothermally treated hydroxyapatite/titania/poly(lactide-co-glycolide) sol-gel titanium coatings. Biomaterials, 26, 2005, 12, s. 1349-1357.

MUDr. Zuzana Teuberová
Stomatologická klinika 1. LF UK a VFN
Kateřinská 32
121 08 Praha 2

Další práce k významnému životnímu jubileu prof. MUDr. Jaroslavu Rackovi, DrSc., věnovali:

– Kouřilová, J., Bencko, V.: Epidemiologie ve stomatologii
– Špidlen, M., Kamínek, M., Halířová, M.: Kotvení při ortodontické terapii
– Tichá, R., Böhmová, H., Tichý, J.: Ústní hygiena a ortodoncie. Jak na to?
– Gojišová, E.: Bolest zubů a jejich senzibilita
– Gojišová, E., Vambera, M.: Adhezivní systémy v prevenci zubního kazu
– Koťová, M., Gojišová, E., Svobodová, B.: Amelogenesis Imperfecta (Kazuistika)