

真空電漿熔射功率對鈮金屬塗層形貌與結合特性之影響

陳維翰¹、郭聰源¹、*簡基勝^{2,3}

¹南臺科技大學機械工程系研究所、²奇美醫院骨科、³南臺科技大學電機工程系

*cschien@stust.edu.tw

摘要

鈮(Ta)具有優異生物相容性、耐蝕性、機械性質以及無毒性，在金屬醫材中已成為最被重視的新材料之一，但全 Ta 植體價格昂貴，不易普及。本研究選用 Ti6Al4V 鈦合金為基材，Ta 粉為披覆材，以降低成本，並搭配商業化且品質優異之真空電漿熔射法(VPS)作為披覆製程。實驗中以電漿熔射功率為變動參數；電漿氣體與流率、送粉氣體與流率、熔射距離及真空腔體壓力等為固定參數，探討熔射功率的不同對鈮金屬塗層形貌與結合特性之影響。研究結果顯示，各試件塗層與基材間皆可達到良好的接合，塗層呈現具有助於植體與人體骨組織接合之粗糙及孔隙的表面，塗層組織並隨熔射功率的提升而更為緻密，有助於防止基材有害離子的釋出，塗層截面硬度介於 $167 \pm 11 \sim 229 \pm 8$ HV，較基材(292 ± 10 HV)為低，可降低植體與人體骨組織間之應力遮蔽效應。

關鍵詞：真空電漿熔射、熔射功率、鈮金屬、Ti6Al4V 鈦合金

Effect of Vacuum Plasma Spraying Power on Morphology and Bonding Characteristics of Tantalum Metal Coatings

¹Wei-Han Chin, ¹Tsung-Yuan Kuo, *^{2,3}Chi-Sheng Chien

¹ Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

² Department of Orthopedics, Chi-Mei Medical Center

³ Department of Electrical Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

Abstract

Tantalum (Ta), a non-toxic metal, has become one of the most important medical materials, because of its excellent biocompatibility, corrosion resistance, and mechanical properties. In this study, vacuum plasma spray (VPS) was used for the spraying process, and Ti6Al4V alloy and Ta powder were respectively utilized as substrate and coating material. Different levels of power were set for the coating parameters with the same conditions of plasma gas and flow rate, carried gas and flow rate, and spraying stand-off distance and chamber pressure. The influence of Ta coating between morphology and chemical composition was investigated with different power levels. The results showed that all specimens have performed a good bonding between the substrate and coating. The coatings all display a rough surface with pores, which is beneficial to the joining of human bone tissue and the implant. With an increase of power, the coating becomes denser to prevent the release of harmful ions. The hardness along the coating section is between $167 \pm 11 \sim 229 \pm 8$ HV, and is relatively lower than the substrate (292 ± 10 HV). As a result, it can reduce the stress shielding effect between the implant and the human bone tissue.

Keywords : Vacuum Plasma Spray, Spraying Power, Tantalum, Ti6Al4V Alloy

Received: Feb. 12, 2019; first revised: Mar. 25, 2019; accepted: May. 2019.

Corresponding author: C.-S. Chien, Department of Orthopedics, Chi-Mei Medical Center, Tainan 71004, Taiwan.

壹、前言

金屬植體(metallic implant)因具有優異的生物相容性、機械性質與耐蝕性已被廣泛運用在臨床上，特別是對活動力旺盛的年輕患者使用最多[1, 2]。然而，現階段應用在需承載負荷之骨科金屬植體幾乎都是為生物惰性(bioinert)，在植入人體後，其骨融合(osseointegration)效果受限，使得植體與骨組織間之生物性固定(biological fixation)不佳，需以骨釘(bone screw)或骨水泥(PMMA, polymethyl methacrylate)來進行機械式固定，但此固定方式在長期使用後會有鬆脫的問題產生。

電漿熔射氫氧基磷灰石(HA)於 Ti 金屬表面之植體已被廣泛運用在臨床上，但電漿熔射溫度高，容易使 HA 分解，而改變了其原來的組織與結構，並降低結晶度(crystallinity)，無法維持長期使用的品質。此外，生醫陶瓷披覆材因其物理性質及化學性質與金屬醫材差異極大，其與金屬基材之結合強度不如生醫金屬披覆材。鉭(Ta)金屬除具有優異的生物相容性[3]、耐蝕性[4]與機械性質[5-7]以及無毒性外，其在大氣中自發反應所形成具有極高穩定性的 Ta_2O_5 鈍化膜在各種 pH 值下亦非常穩定。Narayan 等人[8-10]的研究也指出，在骨細胞增殖試驗(hFOB)中顯示，Ta 之生物相容性優於 Ti 約六倍，同時亦具有與 HA 相當或更佳之細胞貼附(cell attachment)與細胞增殖(cell proliferation)能力，顯示出其生醫性質(biological properties)非常優異，已逐漸被考慮用來作為新的金屬植入材。

然而，Ta 金屬因其熔點高(2996℃)，不易由一般傳統製程來製造成全 Ta 之植體模件(modular all-tantalum implants)，且其製造費用與價格相較也比其他金屬醫材昂貴，限制了其被廣泛性的運用。本研究選用價格與加工性較 Ta 具優勢之 Ti6Al4V 合金為基材，以 Ta 粉在基材表面進行披覆，披覆製程則選用可使用在複雜外形構件且具商業化生產價值之真空電漿熔射(vacuum plasma spray, VPS)表面處理技術。本研究選用電漿熔射功率為變動參數；電漿氣體與流率、送粉氣體與流率、熔射距離及真空腔體壓力等為固定參數，探討熔射功率的不同對鉭金屬塗層形貌與結合特性之影響。

貳、實驗步驟與方法

本研究所選用之熔射粉末係購自美國 Inframat® Advanced Materials™ 公司所生產的熱噴塗級 Ta 粉末(Infralloy™ S7301)，純度為 99.95%，熔點為 2996℃，沸點為 5425℃，密度為 16.6 g/cm³，其粉末顆粒平均粒徑為(D₅₀)~50 μm，粉末粒徑分佈為 D₅~10 μm，D₉₀~120 μm，粉末顆粒 SEM 形貌如圖 1 所示。在本研究所選用的粉末顆粒粒徑比例為>53 μm 佔 16.5%；<53 μm 佔 83.5%。基材採用 Ti6Al4V 合金，化學成分如表 1 所示，板材試件尺寸為 50 mm × 50 mm × 3 mm。所搭配的真空電漿熔射設備為瑞士製造的 Sulzer Metco A3000 機型，熔射時試件以夾具固定於真空腔體內。基材在電漿熔射前，先以 Al₂O₃ 顆粒進行噴砂處理以獲得一定程度的表面粗糙度，噴砂後再以丙酮搭配超音波震盪機清洗並進行乾燥。電漿熔射製程中，選用不同熔射功率作為主要的參數，分別為 40 kW、45 kW、50 kW 等三種，所搭配的電漿氣體以氬氣(Ar)作為主要氣體，氫氣(H₂)作為次要氣體，以氬氣(Ar)作為送粉氣體，設定真空腔體壓力為 150 mbar，基材預熱溫度為 650℃ 及熔射距離為 250 mm，詳細熔射參數如表 2 所示。熔射完成之塗層表面以掃描式電子顯微鏡(SEM, Hitachi S3000N)與 3D 雷射共軛焦顯微分析儀(KEYENCE, VK-X200)進行表面形貌觀察，並分析孔隙率；塗層截面則以 SEM 並搭配能譜儀(EDS, Horiba EMAX Evolution X-Max)進行形貌特徵與化學成份分布分析。此外，並以維式(Vickers, Mitutoyo HM-113)硬度機來量測塗層、界面與基材之硬度變化，硬度量測位置如圖 2 所示。

表 1 Ti6Al4V 合金基材之化學成份 (wt.%)

Element	Al	V	O	Fe	C	N	H	Ti
Wt%	6.1	4.24	0.152	0.16	0.017	0.008	0.0006	Bal.

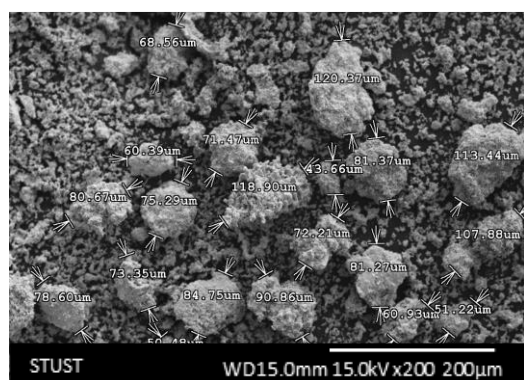


圖 1 Ta 粉顆粒之 SEM 形貌 (x200)

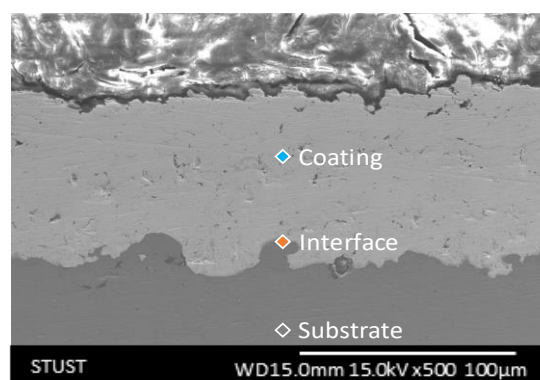


圖 2 試件之硬度量測位置 (x500)

表 2 不同電漿熔射功率之鈿金屬塗層實驗參數

固定參數		變動參數	
鈿金屬粉末顆粒	中級粉末	熔射功率 (kW)	第一組 (熔射 5 道)
電漿氣體流率 (L/min)	50 (Ar)		40(70V,570A)
次要氣體流率 (L/min)	12 (H ₂)		第二組 (熔射 5 道)
送粉氣體流率 (L/min)	3 (Ar)		45(70V,640A)
粉末流率 (g/min)	40		第三組 (熔射 5 道)
真空腔體壓力(mbar)	150		50(70V,710A)
熔射距離 (mm)	250		

參、結果與討論

一、塗層表面形貌與粗糙度

圖 3 為不同電漿熔射功率下 Ta 粉末顆粒披覆於 Ti-6Al-4V 基材所形成之塗層表面形貌與平均粗糙度，所有塗層均呈現多孔且粗糙的表面形貌特徵(圖 3(a)~(c))，僅留有一些細小($< 10 \mu\text{m}$)的圓形顆粒，顯示大多數 Ta 粉已被熔融，並飛行熔射至基材而形成扁平化之表面。而這些圓形之小顆粒則是為原較大的 Ta 粉末未完全熔融而凝固在表面上。隨著熔射功率的增加，試件表面圓形顆粒有減少以及表面趨於平坦的趨勢，也顯示熔融效果增加。此外，在所選用之熔射功率(40~50 kW)範圍所形成之塗層表面並沒有裂紋產生，顯示熔合效果良好。

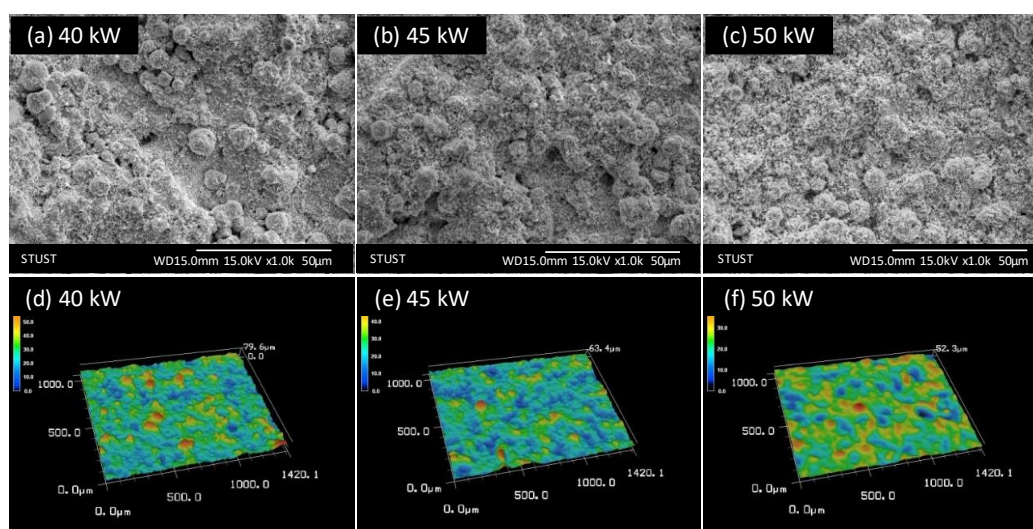


圖 3 不同熔射功率下電漿披覆 Ta 粉於 Ti6Al4V 基材之塗層表面形貌特徵：(a)~(c) SEM 表面形貌；(d)~(f)雷射共軛焦表面粗糙度

圖 3 (d)~(f)為經雷射共軛焦量測之塗層表面粗糙度，顯示熔射功率的增加，可使試片表面平均粗糙度 R_a 下降，分別從 $9.35\mu\text{m}$ (40 kW)降至 $7.93\mu\text{m}$ (45 kW)與 $6.96\mu\text{m}$ (50 kW)。在塗層表面孔隙率上，隨著熔射功率的增加，有隨之降低的趨勢，分別為 7.5 % (40 kW)，6.8 % (45 kW)，2.9 % (50 kW)。在相關的研究顯示[11]，金屬植體之表面粗糙度與孔隙率對生醫性質有很大的影響，表面粗糙度的增加，在親/疏水性試驗(接觸角試驗)上，可提升臨界表面張力來影響宏觀(肉眼可視的)濕潤性而降低接觸角(contact angle)。具較低接觸角的奈米級粗糙表面則可明顯提高蛋白質的吸附[12, 13]，進而提升骨細胞貼附、增生(Cell proliferation)以及骨整合速率[14]。而較高表面孔隙率及孔徑大小($>100\mu\text{m}$)則可促進骨向內生長至多孔結構內[15, 16]，以提供植體與骨骼之形態學固定(morphological fixation)。此外，具孔隙率之多孔層植體表面可明顯的抑制人骨與植體界面之應力遮蔽效應[17–20]，降低塗層剝落之風險，而表面之開放性多孔隙則能夠提供骨組織之長入，以形成機械式固定。

二、塗層橫截面形貌與化學成份分析

圖 4 為試片塗層橫截面形貌，顯示熔射功率從 40 kW 至 50 kW 均可獲得良好的 Ta 塗層與 Ti6Al4V 基材界面之結合。本研究在熔射製程前，基材先進行 650°C 預熱，此溫度接近於基材擴散溫度($\sim 696^\circ\text{C}$)，加上熔射製程的高溫，使得熔融及半熔融的 Ta 粉末(Ta 粉末熔點: 2996°C)可以順利堆疊至經噴砂處理之 Ti6Al4V 基材表面上(噴砂處理後之表面平均粗糙度 R_a 約 $4.35\mu\text{m}$)，可達到良好的接合。Lugscheider 等人[21]以 VPS 製程噴塗 Ta 及 Nb 粉至 Ti-6Al-4V 基材，研究結果顯示，若在噴塗前基材未進行預熱處理，塗層與基材間之界面孔隙率會增加且具粗糙結構，這是因為 Ta 的導熱性較高，凝固速度快，無法使熔融的塗層材料均勻散開所致。此外，基材預熱處理也能使噴塗完之塗層降低殘留應力，塗層之殘留應力越低，越能減少塗層與基材間之裂紋生成。由圖 4 中塗層橫截面之 SEM 金相，在 40 kW 試件之橫截面則出現不少的孔洞，45 kW 則少一些，至於 50 kW 試件已相當微量。塗層橫截面孔洞的存在與電漿熔射功率有直接的關係，當電漿熔射功率較低時，電漿射流中的熱值無法使較大的 Ta 粉末顆粒完全熔融而呈半熔融狀態，而此半熔融 Ta 粉末顆粒在撞擊至基材並急速冷卻時，在其顆粒與顆粒間便殘留著孔洞下來；而當電漿熔射功率提高時，增加了較大 Ta 粉顆粒的熔融程度，塗層之孔洞也就逐漸減少了，而其緻密度也越佳。

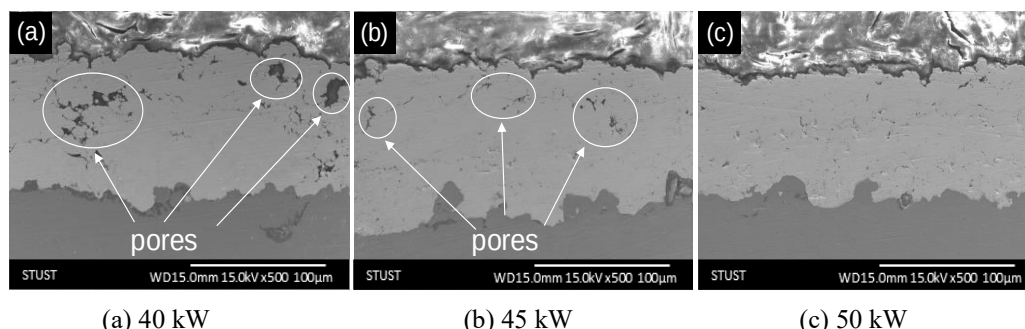


圖 4 不同熔射功率下電漿披覆 Ta 粉末於 Ti6Al4V 基材之塗層橫截面形貌

電漿功率提升時，電漿噴射(射流)溫度及粉末顆粒飛行速度會同時提升，這將有助於粉末熔融。然而，若電漿功率過高，使得粉末顆粒飛行速度過快，造成粉末顆粒在電漿射流中停滯的時間太短，反而會造成粉末顆粒來不及完全熔融，形成不佳的塗層。若是電漿功率過低，也會造成此種現象。電漿噴射溫度亦是影響射流中粉末顆粒的熔融程度的重要參數，當熔融粉末液珠沉積在工件表面時，高電漿噴射溫度所沉積的塗層會比低電漿噴射溫度的塗層來得更緻密化與平整。另一影響塗層熔融品質的重要參數—熔射距離，雖然電漿熔射距離越短，射流的溫度和速度越高，但並意味著粉末之最高溫度和最高速度會是噴嘴的出口附近。熔射距離可視為加熱時間長短的指標，當熔射距離過短，因粉末加熱時間不足，塗層熔融效果將會降低，同時，基材表面受到電漿射流的加熱，也會造成較大的熱變形；當熔射距離過長時，雖然可以避免基材表面之熱變形，但熔融粉末在接觸基材表面時，其溫度和速度開始降低，這將造成粉末顆粒往下偏離熔射軌跡，而導致沉積的塗層較薄與鬆散。

圖 5 為電漿功率與熔射後之塗層厚度變化趨勢圖，顯示隨著功率的增加塗層厚度有隨之穩定下降的趨勢。電漿功率是決定塗層是否完全熔融的主要參數之一，也就是決定塗層孔隙率與結合強度的關鍵之一。當電漿功率提升時，電漿噴射溫度也會提升，而促進粉末的熔融並增加塗層緻密度，這也將使塗層厚度微微降低。

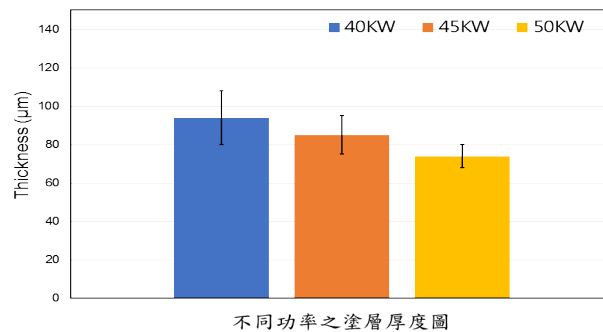


圖 5 不同熔射功率下電漿披覆塗層厚度變化趨勢圖

圖 6 為塗層截面之線元素分析(line scanning)結果，虛線(---)為塗層與基材之界面，由圖中可明顯區分出 Ta 塗層與 Ti6Al4V 基材所在區間，並發現在 Ta 塗層與 Ti6Al4V 基材之界面有極少處出現微量高含量的 Al 與 O，如圖 6(d)所示，以物質推測應是基材在以 Al_2O_3 粉來進行試件表面噴砂處理時，微量之 Al_2O_3 粉嵌入試件表面殘留所致。此外，塗層與基材之間未發現有擴散的現象，可判定為機械鍵結。目前在臨床上常用之金屬生醫植體(如 316L 不銹鋼、CoCr 合金、Ti6Al4V 合金)，在植入人體後會有因磨耗或腐蝕而釋放出對人體有害金屬離子的問題，如 316 不銹鋼釋出 Ni 離子而導致人體過敏；CoCr 合金釋出 Co 和 Cr 離子，引起植體附近骨質溶解(osteolysis)、人體甲狀腺機能減退(thyroid hypofunction)以及致癌性(carcinogenicity)等[22–24]；Ti6Al4V 合金則會釋放出 Al、V 離子，而 Al 離子會與血液中無機磷結合，一旦 Al 離子濃度過高時，將會導致血液及骨骼中的磷減少，而缺磷會使骨骼的成長速度減緩，並加快細胞中鉀、鎂、氮的流失進而影響細胞功能。再者，Al 離子也可能造成神經系統失調，而引發阿茲海默氏症[25, 26]。而釋出的 V 離子有很強的毒性，會影響肺的功能以及酵素系統[27]。在熔射製程中，當熔融及半熔融的 Ta 粉飛行至基材表面堆疊且急速冷卻後將會形成一道阻障層(barrier coat)，此層可使得對人體有害離子元素(ex. Al)無法釋出至塗層中，減少金屬植體對人體產生的危害。

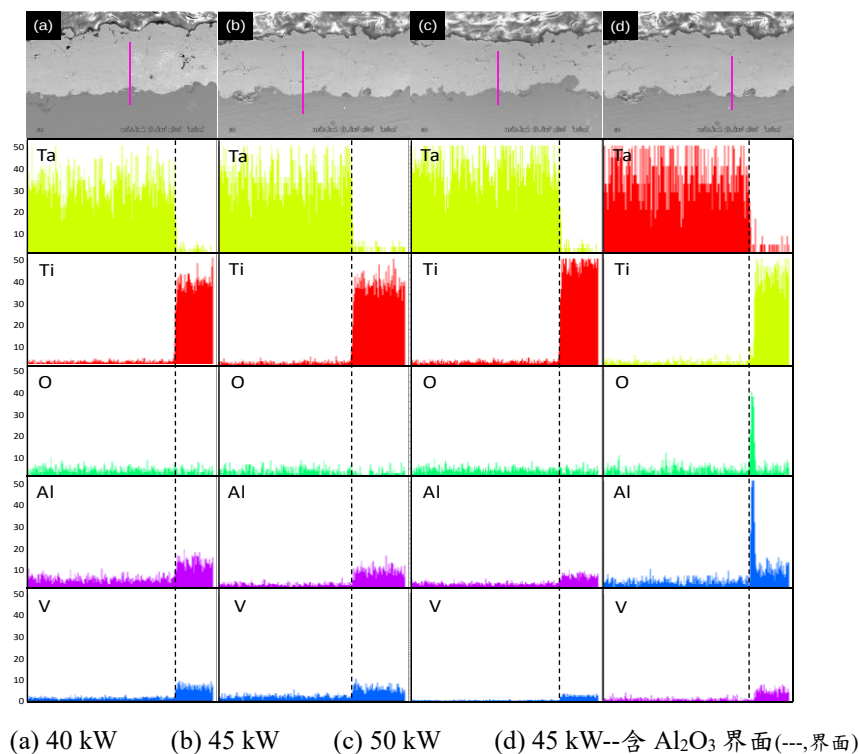


圖 6 不同熔射功率下各塗層橫截面線掃描元素分析之結果

由圖 7 塗層橫截面之面分析(mapping)結果顯示，塗層由 Ta 及少量的 O 元素所構成。因為 Ta 與氧之親和力(affinity)佳，所以從中的 Ta 很容易與 O 反應結合而形成氧化鈮之化合物。此外，於 Ta 塗層與基材界面處(紅色圈出的部分)可發現具有 Al 與 O 元素的堆積，這與圖 4 之 line scanning 分析結果一致，應是殘留之 Al_2O_3 噴砂顆粒。為避免用來噴砂之 Al_2O_3 顆粒殘留在基材表面上，噴砂處理完之試件應放入超音波震盪機中，以去離子水反覆進行清洗。

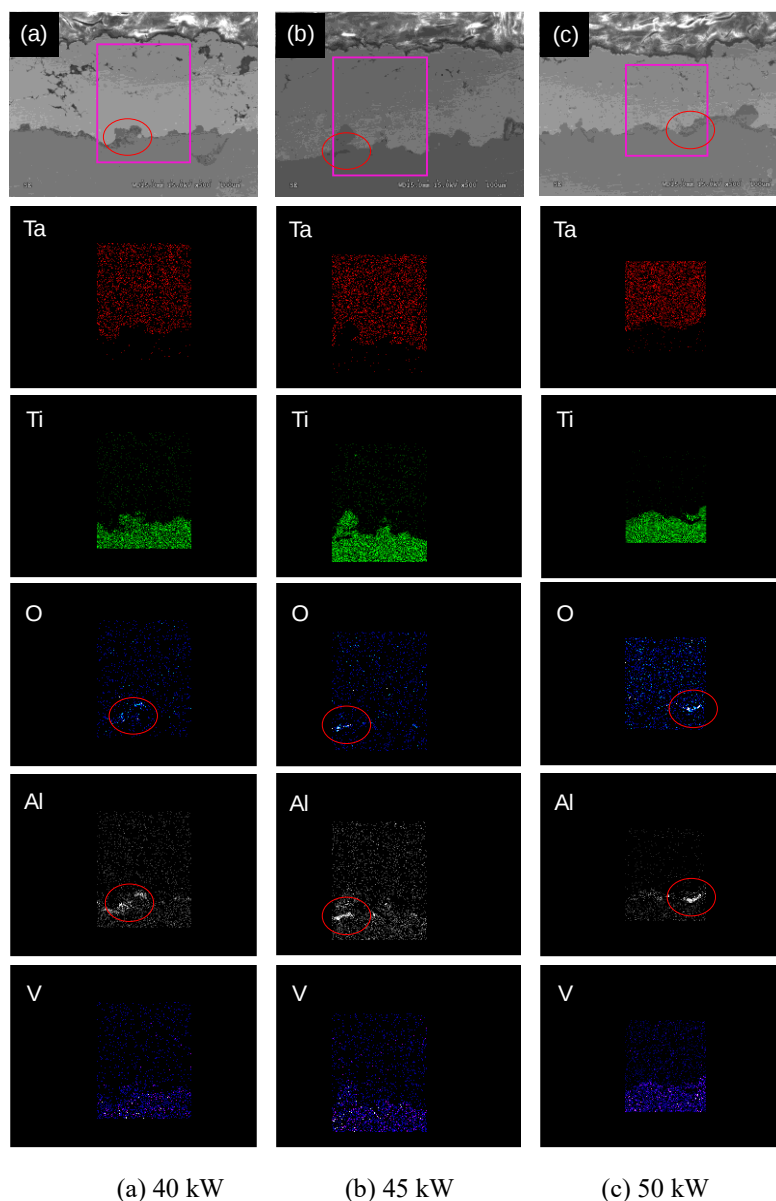


圖 7 各塗層橫截面面元素分析之結果

三、塗層硬度分析

圖 8 為不同熔射功率下之試件橫截面之塗層及塗層與基材界面硬度變化趨勢，顯示塗層之硬度隨著熔射功率的提高而增加，此乃因熔射功率的提高可以提升塗層的緻密度，塗層越緻密硬度就越高。此外，三種試件之平均硬度皆呈現基材 > 界面 > 塗層之趨勢，且各個試件的硬度值隨著電漿熔射功率提高而上升，這是因為電漿熔射功率的提升可讓 Ta 粉顆粒在電漿射流中獲得更充分的熱值，使得粉末顆粒熔融程度較佳，沉積在基材表面上的塗層較緻密，塗層孔隙率也就較低，相對地，其硬度值也就呈上升之趨勢。Venkataraman 等人[28]以電漿熔射製程噴塗陶瓷塗層於低合金鋼上，探討塗層之孔隙率、孔徑大小、空間及拓撲分佈(topological distribution)對塗層硬度之影響。研究結果顯示，除了孔隙率之外，孔徑大小、孔徑空間和拓撲排列對塗層之機械性質都會產生明顯的影響，特別是對於硬度，更明確的說，較高的塗層孔隙

容積比(volume fraction)及較大尺寸的孔隙,會導致硬度值降低。Balla 等人[9]利用雷射銲接製程將 Ta 披覆在 Cp-Ti 基材上,以觀察 Ta 塗層對機械性質與生物相容性之影響,其結果顯示, Ta 塗層平均硬度為 392 ± 37 HV,高於本研究以電漿熔射法完成 Ta 塗層之硬度($167 \pm 11 \sim 316 \pm 20$ HV),這應是雷射披覆製程具有較電漿熔射製程更高的冷卻速率,而形成較細緻的凝固組織有關,此外,該雷射披覆所得結構幾乎沒有孔洞的存在,也是一大因素。值得一提的是,電漿熔射之 Ta 塗層硬度遠低於雷射披覆,並低於 Ti-6Al-4V (316 HV) 基材,縮小了塗層硬度與人體骨組織硬度($50 \sim 100$ HV)的差距,這對植體在植入人體後,植體與人體骨組織間所產生之應力遮蔽效應會較低,可緩和植體在受應力與循環應力(cycle stress)作用時之影響,延長植體之使用壽命[29]。

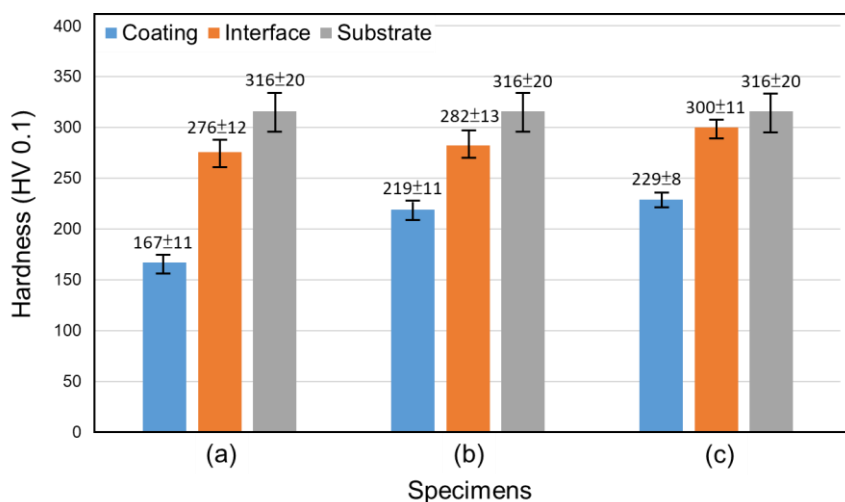


圖 8 不同電漿熔射功率之試件塗層及塗層與基材界面硬度 (a) 40 kW; (b) 45 kW; (c) 50 kW

肆、結論

本研究以 VPS 將 Ta 粉末披覆於 Ti6Al4V 合金基材上,研究結果顯示,隨著熔射功率的增加,塗層表面粗糙度及孔隙率有隨之降低的趨勢,而塗層與基材則皆可達到良好的接合。塗層橫截面經由 line scanning 及 mapping 分析結果顯示,塗層與基材界面間並沒有產生明顯之擴散現象,而熔射前之表面噴砂處理若不適當,則會有少量噴砂顆粒殘留在界面上。塗層截面硬度介於 $167 \pm 11 \sim 229 \pm 8$ HV,並隨熔射功率的提升而增高,而塗層硬度相較於雷射披覆更接近於人體骨組織硬度,有助於植入後降低植體之應力遮蔽效應,增加植體之使用壽命。

誌謝

本研究承蒙科技部計畫「以電漿熔射披覆漸進多孔鈮於鈦合金植入材之機械性質與生醫性質之研究」(MOST 104-2221-E-218-026-) 經費之補助,以及中科院材料暨光電研究所在電漿熔射技術上的協助,才得以順利完成,特此誌謝。

參考文獻

- [1] K. Prasad, O. Bazaka, M. Chua, M. Rochford, L. Fedrick, J. Spoor, R. Symes, M. Tieppo, C. Collins, A. Cao, D. Markwell, K. K. Ostrikov and K. Bazaka (2017). Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities. *Materials*, 10(8), paper no. 884, 1–33.
- [2] V. P. Mantripragada, B. Lecka-Czernik, N. A. Ebraheim and A. C. Jayasuriya (2013). An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 101(11), 3349–3364.

- [3] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo and T. Kawasaki (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, 22(11), 1253–1262.
- [4] M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, M. N. Ginés and R. López (2005). Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium. *Wear*, 258(1–4), 693–700.
- [5] S. A. Hacking, J. D. Bobyn, K. Toh, M. Tanzer and J. J. Krygier (2000). Fibrous tissue ingrowth and attachment to porous tantalum. *Journal of Biomedical Materials Research*, 52(4), 631–638.
- [6] C. Mas – Moruno, B. Garrido, D. Rodriguez, E. Ruperez and F. J. Gil (2015). Biofunctionalization strategies on tantalum–based materials for osseointegrative applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26(2), paper 109, 1–12.
- [7] V. K. Balla, S. Bodhak, S. Bose and A. Bandyopadhyay (2010). Porous tantalum structures for bone implants: fabrication, mechanical and in vitro biological properties. *Acta Biomaterialia*, 6(8), 3349–3359.
- [8] R. Narayan, S. Bose and A. Bandyopadhyay (2012). *Laser processed tantalum for implants*, *Biomaterials Science: Processing, Properties and Applications II: Ceramic Transactions*. New York: Wiley.
- [9] V. K. Balla, S. Banerjee, S. Bose and A. Bandyopadhyay (2010). Direct laser processing of tantalum coating on titanium for bone replacement structures. *Acta Biomaterialia*, 6(6), 2329–2334.
- [10] S. Dittrick, V. K. Balla, S. Bose and A. Bandyopadhyay (2011). Wear performance of laser processed tantalum coatings. *Materials Science and Engineering C*, 31(8), 1832–1835.
- [11] H. M. Kim, T. Kokubo, S. Fujibayashi, S. Nishiguchi and T. Nakamura (2000). Bioactive microporous titanium surface layer on titanium substrate. *Journal of Biomedical Materials Research*, 52(3), 553–557.
- [12] D. H. Kaelble. (1971). *Physical Chemistry of Adhesion*. New York: Wiley.
- [13] K. L. Mittal. (1979). *Surface contamination: an overview* (Vol. 1). New York: Plenum Press.
- [14] P. M. Brett, J. Harle, V. Salih, R. Mihoc, I. Olsen, F. H. Jones and M. Tonetti (2004). Roughness response genes in osteoblasts. *Bone*, 35(1), 124–33.
- [15] A. B. Novaes Jr, V. Papalexiou, M. F. Grisi, S. S. Souza, M. Taba Jr and J. K. Kajiwarra (2004). Influence of implant microstructure on the osseointegration of immediate implants placed in periodontally infected sites– A histomorphometric study in dogs. *Clinical Oral Implants Research*, 15(1), 34–43.
- [16] V. Papalexiou, A. B. Novaes Jr, M. F. Grisi, S. S. Souza, Taba Jr M and J. K. Kajiwarra (2004). Influence of implant microstructure on the dynamics of bone healing around immediate implants placed into periodontally infected sites– A confocal laser scanning microscopic study. *Clinical Oral Implants Research*, 15(1), 44–53.
- [17] J. S. Hirshhorn, A. A. McBeath and M. R. Dustoor (1972). Porous titanium surgical implant materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 5(6), 49 – 67.
- [18] J. G. Webster. (1988). *Encyclopedia of medical devices and instrumentation*. New York: Wiley.
- [19] J. B. Park and R. S. Lakes. (1992). *Biomaterials: An introduction*. New York: Plenum.
- [20] S. D. Cook, K. A. Thomas and R. J. Haddad (1988). Histologic analysis of retrieved human porous–coated total joint components. *Clinical Orthopaedics*, 234, 90–101.
- [21] E. Lugscheider, H. Eschnauer, B. Häuser and D. Jäger (1985). Vacuum plasma spraying of tantalum and niobium. *Journal of vacuum science and technology A*, 3, 2469–2474.
- [22] S. Itoh, T. Muneta, K. Shinomiya and S. Ichinose (1999). Electron microscopic evaluation of the effects of stress–shielding on maturation of the mid–substance and ligament–bone junction of the reconstructed anterior cruciate ligament in rabbits. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10(3), 185–190.

- [23] H. Tomas, G. S. Cavalho, M. H. Fernandes, A. P. Freire and L. M. Abrantes (1996). Effects of Co–Cr corrosion products and corresponding separate metal ions on human osteoblast–like cell cultures. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7(5), 291–296.
- [24] H. S. Dobbs and M. J. Minski (1980). Metal ion release after total hip replacement. *Biomaterials*, 1(4), 193–198.
- [25] Y. Okazaki, S. Rao, T. Tateishi and Y. Ito (1998). Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. *Materials Science and Engineering A*, 243(1–2), 250–256.
- [26] S. Rao, Y. Okazaki, T. Tateishi, T. Ushida and Y. Ito (1997). Cytocompatibility of new Ti alloy without Al and V by evaluating the relative growth ratios of fibroblasts L929 and osteoblasts MC3T3–E1 cells. *Materials Science and Engineering C*, 4(4), 311–314.
- [27] I. G. Macara (1980). Vanadium, an element in search of a role. *Trends in Biochemical Sciences*, 5(4), 92–95.
- [28] R. Venkataraman, G. Das, S. R. Singh, L. C. Pathak, R. N. Ghosh, B. Venkataraman and R. Krishnamurthy (2000). Study on influence of porosity, pore size, spatial and topological distribution of pores on microhardness of as plasma sprayed ceramic coatings. *Materials Science and Engineering A*, 445–446, 269–274.
- [29] A. Mellal, H. W. A. Wiskott, J. Botsis, S. S. Scherrer and U. C. Belser (2004). Stimulating effect of implant loading on surrounding bone. *Clinical Oral Implants Research*, 15(2), 239–248.