

## COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJEOR BIO-COMPATIBILE DE TITAN

TINCA PAUL GABRIEL

Conducător științific: Prof. dr.ing. **Ionelia VOICULESCU**

**REZUMAT:** In lucrarea de cercetare se analizeaza 3 tipuri de aliaje de aliaje de Ti biocompatibil inovative avand ca referinta cel mai utilizat aliaj biocompatibil de Ti –Ti6Al4V.Se prelucreaza probe din cele 3 materiale inovative:Ti9Al,Ti5Fe si Ti12Mn acestea sunt prelucrate pentru a avea o rugozitate cat mai mica si sunt examinate la microscop.Dupa efectuarea acestor operatii probele sunt debitate pentru introducerea in 3 medii corozive si se studieaza impactul acestor medii asupra aliajelor pe durata a 170 de ore.

### 1 INTRODUCERE

Unele aliaje de titan primesc mai multa atentie ca biomateriale datorita greutatii specifice ridicate si a bunei rezistente la coroziiune,fara probleme alergice si prezinta cea mai buna biocompatibilitate dintre materialele biocompatibile metalice.[1] Luminozitatea titanului și bunele proprietăți mecano-chimice sunt caracteristici importante pentru aplicații de tip implant. Titanul a fost găsit ca singurul biomaterial metalic pentru o integrare osoasă și să aibă o posibilă comportare bioactivă, datorită creșterii lente de oxid de titan hidratat pe suprafața implantului de titan care duce la incorporarea de calciu și fosfor [2].

Titanul pur și Ti-6Al-4V sunt încă cele mai utilizate biomateriale de titan pentru aplicațiile biomedicale.Cu toate acestea, ele sunt practic dezvoltate ca materiale structurale în principal pentru structuri aerospațiale. De exemplu, biocompatibilitatea aliajului Ti6Al4V a fost pusă sub semnul întrebării din cauza rapoartelor care arata ca aliajul eliberareaza treptat aluminiul și ioni în special vanadiu, de la suprafața aliajului și poate provoca reacții adverse locale de tesuturi și raspunsuri imunologice [1, 3, 4] .

Prin urmare,dezvoltarea de aliaje de titan pentru aplicații biomedicale sunt foarte necesare. Recent,biocompatibilitatea mecanică a biomaterialelor este privită ca factor important și prin urmare cercetarea și dezvoltarea aliajelor  $\beta$  de titan, care sunt avantajoase din acest punct vedere, sunt în creștere [1]. Aliaje de titan de tip  $\beta$  arată performante excelente pentru folosirea lor la rece și înaltă rezistență. Rezistența de titan de tip  $\beta$  poate fi crescută prin mentinerea modulului lui Young redus prin lucru la rece după tratament de punere în soluție,influentand și alungirea și zona de reducere care prezinta valori mai mici datorita lucrului la rece cu aproximativ 20% [1].O valoare scăzută a modulului lui Young este echivalentă cu cea a osului cortical este necesară pentru a nu se produce absorbția osoasă în implant [5, 6, 7]. Elementele care sunt considerate a fi non-toxice si non-alergice, prin datele raportate cu privire la viabilitatea celulară pentru metale pure, rezistența de polarizare și compatibilitate tesuturilor, care pot fi folosite ca elemente de aliere sunt: Nb, Ta, Zr, Sn, Mo, Fe, Hf.

Stabilizarea prin diferite elemente de aliere ale fazei  $\alpha$  (ex Al, O) și faza  $\beta$  (V, Fe, Mn, Nb, Ta), are loc. La un conținut mai mare de 5% a greutatii aluminiului precipitarea Ti3Al în faza  $\alpha_2$  începe, după cum se poate observa din sectiunea cvasi-binara din diagrama de fază ternară a aliajului Ti6Al4V.  $\alpha_2$ -Faza asigură un efect de durificare extrem de mare, astfel încât conținutul de aluminiu din aliajele de titan trebuie să fie limitat la o valoare maximă de 8% [8].

---

<sup>1</sup> Specializarea Ingineria si managementul proceselor de sudare si control, Facultatea IMST;

E-mail: [paul.tinca@gmail.com](mailto:paul.tinca@gmail.com);

## COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJELOR BIO-COMPATIBILE DE TITAN

Unele dintre aceste elemente pot scădea rigiditatea aliajelor de titan și stabilizarea fazei  $\beta$ , iar reducerea modulului lui Young al aliajului de titan (103-120 GPa) la valoarea comparabilă cu a osului cortical (10-30 GPa) [1, 5]. De asemenea, mărirea graunțelor ale aliajelor de titan turnate scade semnificativ cu adaosul de bor [9]. Domeniul fazei  $\beta$  se extinde la un conținut de aluminiu superior și lățimea regiunii formate din două faze  $\alpha+\beta$  este foarte îngustă, mai puțin de 1% Al.

În căutarea de noi aliaje cu rezistență mecanică îmbunătățită, ar fi optim dacă un aliaj ar putea conserva, de asemenea, topografia micro-rugoză și proprietățile de suprafață hidrofile care s-au dovedit a fi parte integrantă a succesului implanturilor CPTI. În acest sens, zirconiu titan binar (TiZr) este un aliaj care se deosebește de oricare dintre aliajele  $\alpha-\beta$  structurate, prin aceea că păstrează aceeași structură ca și  $\alpha$  CPTI și este compatibil atât cu SLA și tratamentele SLActive [4].

În urma eforturilor recente de a dezvolta aliaje TiAl de bază pentru aplicații structurale doar puține informații s-au dobândit, despre efectul pe care îl are adăugarea Fe asupra proprietăților mecanice [10]. Solubilitatea solidă a Fe în toate fazele Al-Ti este foarte limitată. Conținutul maxim de Fe în Ti  $\alpha$  este de aproximativ 1% la un conținut de Al de 44% [11]. Adăugarea aluminiului crește tranziția  $\beta$ , formând fie un eutectoid ( $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ ) sau peritectoid ( $\beta + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \alpha$ ) temperatura de reacție în sistemul ternar [12].

Mn reduce nivelul de  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ , dar altfel comportamentul său este similar cu un aliaj de tip Ti-8Al [13]. Adăugarea de Mn în Ti a scăzut temperatura de transformare de la faza  $\alpha$  la  $\beta$ . Influența manganului asupra temperaturii de tranziție din faza  $\alpha$  în  $\beta$  este semnificativă și este cunoscut faptul că Mn este un element de stabilizare a fazei  $\beta$  a aliajelor de Ti. Duritatea a crescut semnificativ de la 83.3 GPa (Ti2Mn) la 122 GPa (Ti12Mn) și ductilitatea a scăzut variind de la 21,3% la 11,7% odată cu creșterea conținutului de mangan în Ti [14].

Caracteristicile mecanice ale aliajelor de titan utilizate pentru implanturi trebuie să fie apropiate de cele ale osului cortical, cele mai importante caracteristici fiind: modulul lui Young, densitatea, rezistența la rupere, alungirea și duritatea. În cazul titanului (gradul 1 până la gradul 4), valorile acestor caracteristici sunt:  $E = 105-110$  GPa,

$\gamma = 4,5 \text{ gcm}^{-3}$ , UTS = 290-740 MPa, A = 30%, VHN = 120-200 [15].

În cadrul studiului se analizează efectele elementelor Al, Fe și Mn asupra microstructurii și microdurității aliajelor de titan pentru aplicații medicale. Intoxicațiile cu aluminiu sunt recunoscute în medicina și se recomandă pacienților dializa renală. Deoarece boala a fost legată de un defect generic, se consideră că aluminiul a jucat un rol minor în debutul bolii Alzheimer [16].

Fierul este un element esențial omniprezent biologic. Fierul este toxic numai după timpi extrem de ridicați de expunere. Fier eliberat prin procesul de oxidare nu se acumulează în țesuturi și este metabolizat imediat [16]. Manganul nu are nici un efect toxic decât după expunerea îndelungată în mediul profesional. Este un element esențial și joacă un rol primordial în activarea multor sisteme enzimatice [16]. Mn este, de asemenea, benefic pentru creșterea și dezvoltarea normală scheletului. În ultimele decenii de cercetare s-a descoperit rolul special pe care îl joacă manganul ca un cofactor în formarea cartilajului și colagenului osos, precum și în mineralizarea osoasă [20].

Prin urmare, explorând noi caracteristici ale aliajelor de titan pentru aplicații medicale, care nu conțin elemente care predispun la reacții alergice și tulburări neurologice este în prezent o preocupare a cercetătorilor în domeniul biomaterialelor.

## 2 OBTINEREA ALIAJELOR DE TITAN

Aliajele experimentale au fost obținute în agregatul RAV utilizând elemente metalice cu puritate ridicată. S-a pornit de la o bază de aliere comercială, respectiv aliajul Ti8Al4V, care a fost retopit cu arc electric în mediul inert pentru evaluarea stabilității compoziționale. Ulterior au fost obținute alte 6 aliaje de titan la care s-a modificat conținutul de V, Fe, Mn și Al. Aceste aliaje au fost elaborate ca bază de comparație, pentru studiul efectelor singulare ale elementelor de aliere Al, Fe și Mn. Compoziția chimică a aliajelor analizate în cadrul studiului, determinată prin analiza spectrometrică, este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1. Compoziție chimică a aliajelor de titan experimentale

Monstra	Elemente chimice%							
	C	Si	Mn	Fe	Al	V	Sn	Ti
Ti8Al4V Aliaj comercial	0.025	0.005	0.03	0.03	8.26	2.44	0.82	Bal.
Ti9Al – T9	0.016	0.07	0.16	0.11	8.4	0.04	0.8	
Ti5Fe – T11	0.026	0.02	0.07	4.9	0.06	0.04	0.78	
Ti3Mn – T12	0.018	0.07	3.07	0.10	0.06	0.04	0.72	

### 3 MICROSTRUCTURA

Pentru analiza metalografică au fost prelevate esantioane (taiere de precizie) care au fost ulterior înglobate în rasină și polizate cu hartie metalografică de granulații diferite (600 to 2500) după care au fost lustruite cu pasta abrazivă (granulații între 0,6 to 0,1 μm). S-a utilizat un reactiv metalografic cu următoarea compoziție chimică: 10% HF + 30% HNO<sub>3</sub> + 50ml deionized H<sub>2</sub>O. Probele au fost examinate prin microscopie optică (microscop optic Olympus GX51) și electronică SEM (microscop electronic Inspect S, FEI).

În cazul aliajului comercial Ti8Al4V prelucrat prin laminare se observă granulația foarte fină și orientată în siruri (fig. 1a). După retopire, microstructura devine dendritică, cu diferențierea clară a fazei bogate în aluminiu (fig. 1b). Aspectul microstructural este evidențiat și prin microscopie electronică SEM (fig. 1c) unde se distinge prezența a două faze distincte (faza α și faza Ti<sub>3</sub>Al). Sistemul Ti-Al include următoarele componente: TiAl (congruent, punct de topire 1733 K), TiAl<sub>3</sub> (congruent, punct de topire 1613 K), Ti<sub>3</sub>Al, TiAl<sub>2</sub> și Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (divergent). Compusii TiAl și TiAl<sub>3</sub> sunt cei mai stabili [17, 18].

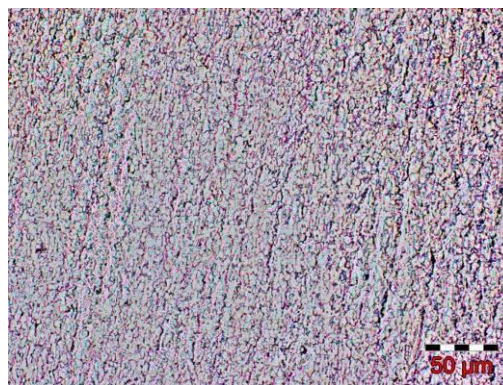


Figura 1 a) prin laminare (500x)

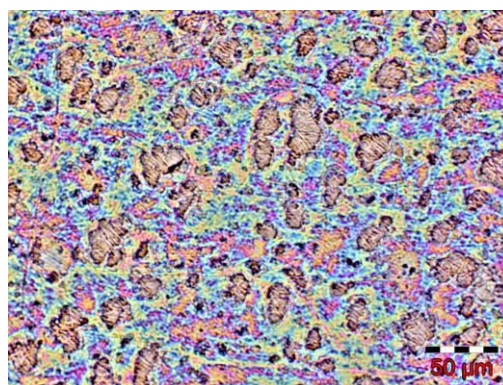
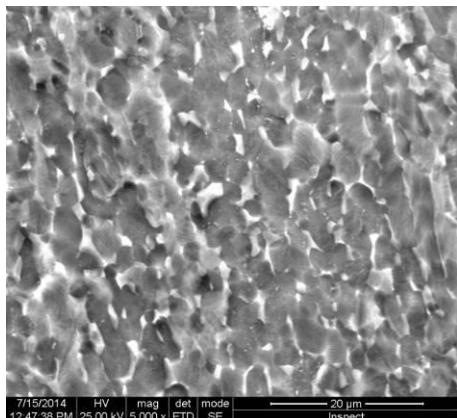


Figura 1 b) prin turnare (500x)



c)microscop SEM (5000x)

Fig. 1. Microstructurile aliajului Ti8Al4V

Materialele bazate pe TiAl sunt urmărite în special datorită raportului ridicat tracțiune-greutate folosit în special la motoarele de aeronave de mare performanță. Microstructura acestor aliaje poate fi controlată prin tratament termic. Proprietățile optime dorite pentru această clasă de aliaje ar putea fi realizate numai cu o microstructura ( $\alpha_2+\gamma$ ), care corespunde compoziției Ti48Al [23]. Adăugarea unui procent de 6% aluminiu titanului CP nu a modificat microstructura sa în stare brută, turnată, iar acest lucru este în corelație cu faptul că aluminiul are o solubilitate foarte mare în soluții solide de titan [24]. Pentru adăugarea unui procent de 9% aluminiu sau mai mult, în conformitate cu diagrama de fază Ti-Al, unele faze intermetalice se pot forma (Ti3Al) (fig. 2).

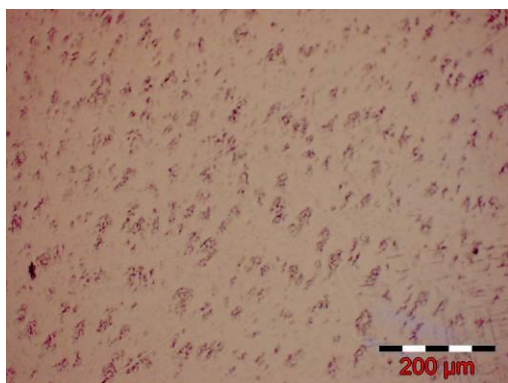


Figura 2 a)200x

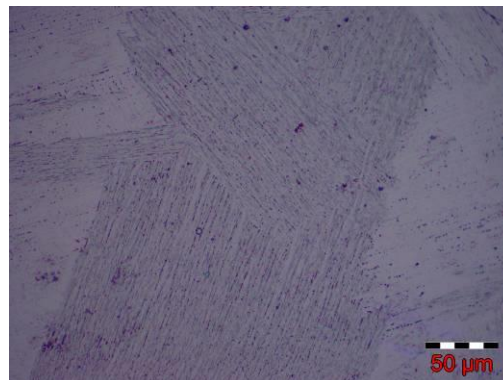


Figura 2 b)500x

Figura 2 Microstructura aliajului Ti9Al

Analizând doar sistemul Ti-Fe, putem concluziona că aliajul Ti5Fe include următorii compuși: TiFe<sub>2</sub> (congruent, punct de topire 1700 K), TiFe (divergent, punct de topire 1650 K), Ti<sub>2</sub>Fe (divergent, punct de topire 1358 K). Compușul cel mai stabil este TiFe<sub>2</sub> [17, 19]. Microstructura aliajului Ti5Fe este prezentată în figura 3.

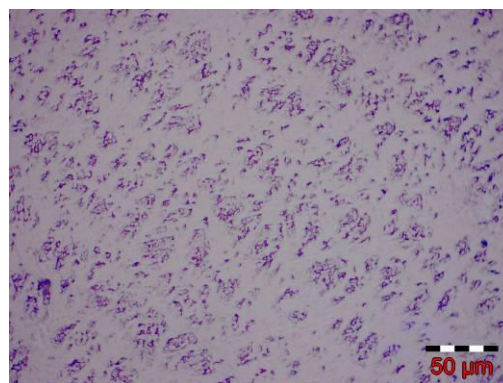


Figura 3 a)500x

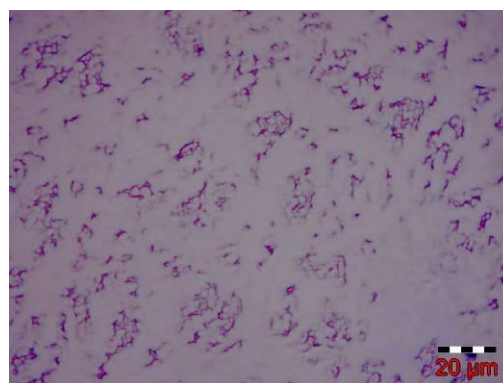


Figura 3 b)200x

Figura 3 Microstructura aliajelor Ti5Fe

Prin alierea cu Mn a matricei metalice de Ti se obține stabilizarea fazei  $\beta$  cu grauri uniformi echiaxiali (fig. 4). De aceea, manganul este promitator ca element de aliere pentru titan, mai ales ca element de stabilizare a fazei  $\beta$  [20]. Faza  $\beta$

din aliaje de titan are un impact enorm asupra proprietăților mecanice, deoarece oferă flexibilitate în materialul proiectat. Aliajele de Ti  $\beta$  sunt clasa cea mai versatila dintre aliajele de Ti, oferă o gamă largă de combinații de prelucrare a proprietăților fizico-chimice și a proprietăților mecanice în raport cu orice altă clasă de aliaje Ti [22]. De asemenea, aliajele Ti  $\beta$  pot fi consolidate prin tratament termic.

Duritatea și modulul de elasticitate a crescut semnificativ prin creșterea conținutului de mangan din matricea metalică a Ti de la un conținut de 2% Mn până la 12% Mn, dar ductilitate a scăzut de la 21,3% (Ti2Mn) la 11,7% (Ti12Mn). Conținuturile de sub 8% Mn în aliajul de Ti dezvăluie efecte neglijabile asupra activității metabolice și a răspândirii celulare în intermediul oaselor umane.

Mn ar putea fi utilizat în concentrații mai mici ca element de aliere pentru aliaje de titan biomedicale. Aliajele Ti2Mn, Ti5Mn și Ti8Mn cu proprietăți mecanice de supervisor au un potențial acceptabil de utilizare ca înlocuitori de os și implanturi dentare [25].

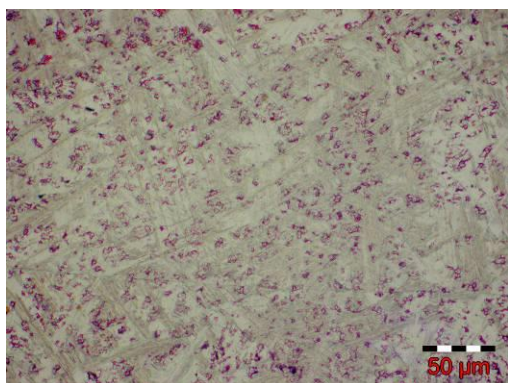


Figura 4 a)500x

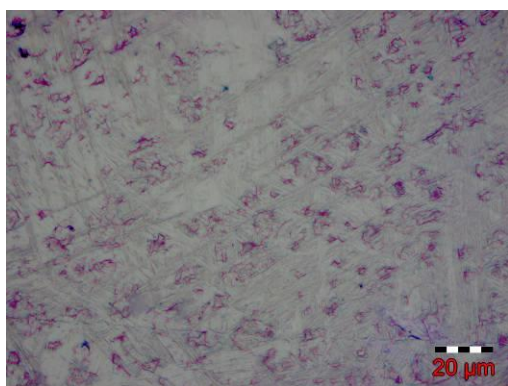


Figura 4 b)1000x

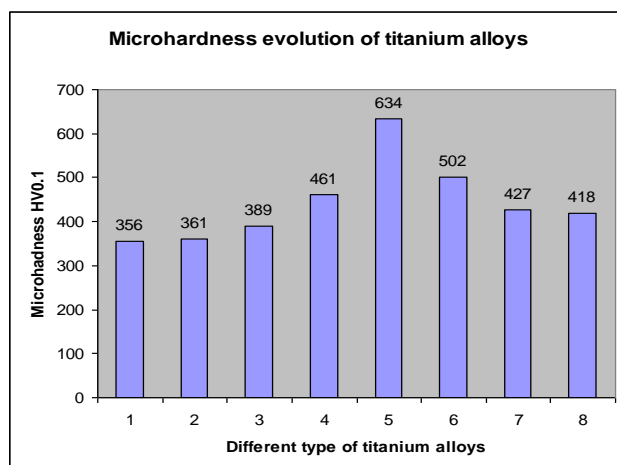
Figura 4 Microstructura aliajului Ti3Mn

În concluzie, prin aditia de fier și de mangan este foarte probabil de a spori rata de nucleație prin

furnizarea de forță suplimentară și / sau încetinirea ritmului de creștere prin influențarea caracteristicilor interfazice solid / lichid.

#### 4 MICRODURITATEA

Tendința generală a creșterii durității pentru aliajele TiFe și TiMn pot fi explicate prin mecanismul solid de solidificare a soluției. Atunci când rețeaua de titan este dezorientată de substituțiile adăugate de către soluția solidă, aceasta devine tensionată sau există o creștere în energie internă a sistemului datorată deformării rețelei cauzate de o creștere în valoare a elementului dopajului care duce la localizarea deformării pe site-urile de substituție [22 , 23]. Valorile medii ale microdurității măsurate în 10 Puncte distincte ale aliajelor analizate în cadrul lucrării Sunt prezentate în figura 5.



**Legenda:** 1 - Ti8Al4V Comercial alloy; 2 - Ti8Al4V remelted; 3- Ti9Al; 4- Ti8Al2.8Fe;

5- Ti8Al5Fe; 6- Ti5Fe; 7- Ti5.7Mn; 8- Ti3Mn

Figura 5. Evoluția microdurității a diferitelor tipuri de aliaje de titan

#### Concluzie

Elemente de aliere introduse în titan au efecte diferite asupra microstructurii, densității relative și microrezistenței. Aluminiul stabilizează faza alfa, având aspectul lamelar, pentru un conținut sub 8% Al. Peste această valoare, precipitarea compusului Ti3Al apare sub forma de insule imprastiate de formă neregulată.

Fierul formează trei tipuri de compuși, cel mai stabil fiind TiFe2. Prezența fierului mărește densitatea relativă a aliajului.

Adăugarea de mangan la titan reduce temperatura și crește densitatea relativă transformării alfa, beta. De asemenea, prezența Mn

## COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJELOR BIO-COMPATIBILE DE TITAN

În titan, crește proporția de compus intermetalic separat în matricea metalică cu aspect lamelar fin.

Elemente care cresc substanțial microrezistența aliajelor de titan sunt Fe și Al, dacă acestea sunt introduse simultan (634 HV0.1 pentru Ti8Al5Fe) sau singular (502 HV0.1 pentru Ti5Fe). Efectul Mn privind creșterea durității este mai puțin importantă, rezultând o ușoară creștere a microdurității de 418HV0.1 pentru Ti3Mn a 427HV0.1 pentru Ti5.7Mn.

### 5 PROGRAM EXPERIMENTAL

#### . Pregătirea pieselor

Piesele trebuie să fie bine curățate pe cale mecanică de orice tip de murdărie aderentă la suprafața (oxizi, vopsea, coroziune etc), după care se efectuează degresare și decapare, pentru îndepărtarea urmelor de ulei sau grăsimi.

#### Pregătirea soluțiilor de corodare

În cadrul experimentelor s-au utilizat următoarele tipuri de soluții: vin comercial, vin de masă, coca-cola. Aceste soluții au fost introduse în recipiente din plastic cu capac.

#### Inregistrarea valorilor de greutate

Piesele supuse analizei au fost cântărite cu balanța analitică (precizie de măsurare  $\pm 1\text{mg}$ ) înainte de imersie și după menținerea o perioadă de timp). În cadrul programului experimental temperatura de lucru a fost ambiantă, aprox. 25 °C;

Pentru realizarea lucrării s-au debitat probe din respectivele aliaje de Ti: Ti9Al, Ti5Fe, Ti12Mn cu ajutorul SDV-ului BUEHLER IsoMet 4000 prezentat în figura 6.



Figura 6 BUEHLER IsoMet 4000

Au fost debitate 4 probe din fiecare material, 3 pentru expunerea acestora în mediile corozive: vin

natural, vin cu conservanți și coca cola și 1 probă martor. Probele debitate cu ajutorul acestui SDV sunt prezentate în figura 7.



Figura 7. Probe încercări

1-Ti6Al4V ; 2-Ti9Al

3-Ti5Fe ; 4-Ti12Mn

În figura numărul 8 sunt prezentate probele introduse în cele 3 medii de atac.



Figura 8

Set 1-Vin de casa

Set 2-Vin comert

Set 3-Coca Cola

După menținerea probelor în aceste medii timp de o 170 de ore, probele au fost curățate, cântărite (pentru a face o comparație cu greutatea lor inițială) și examinate la microscop.

Pentru cântărirea probelor s-a folosit SDV-ul KERN cu care se poate cântări între limitele 10mg și 220g prezentat în figura 9.



Figura 9. Cantar

Rezultatele masuratorilor sunt prezentate in tabelele 2,3,4 si 5.

Tabelul 2 Ti original

Material	Mediu	Inainte	Dupa
Ti6Al4V	Vin casa	0,6448	0,6429
Ti6Al4V	Vin comert	0,4322	0,4307
Ti6Al4V	Cola	0,4450	0,4428

Tabelul 3 Ti9Al

Material	Mediu	Inainte	Dupa
Ti9Al	Vin casa	0,8802	0,8806
Ti9Al	Vin comert	0,6860	0,6859
Ti9Al	Cola	0,5589	0,5599

Tabelul 4 Ti5Fe

Material	Mediu	Inainte	Dupa
Ti5Fe	Vin casa	0,6045	0,6045
Ti5Fe	Vin comert	0,3541	0,3541
Ti5Fe	Cola	0,3822	0,3822

Tabelul 5 Ti12Mn

Material	Mediu	Inainte	Dupa
Ti12Mn	Vin casa	0,8531	0,8531
Ti12Mn	Vin comert	0,8551	0,8555
Ti12Mn	Cola	0,4427	0,4441

Dupa realizarea masuratorilor microstructura aliajelor a fost analizata la microscopul Olympus GX 51 prezentat in figura 10.



Figura 10. Microscop Olympus GX51

Microstructuriile materialelor in cele 3 medii sunt prezentate in figurile 11(vin natural), 12(vin comercial) si 13(coca cola).

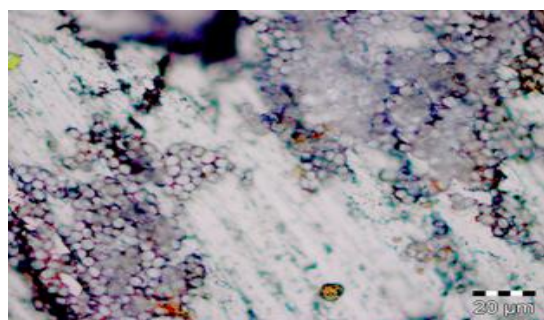


Figura 11 a) Ti5Fe 50μ

COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJELOR BIO-COMPATIBILE DE TITAN

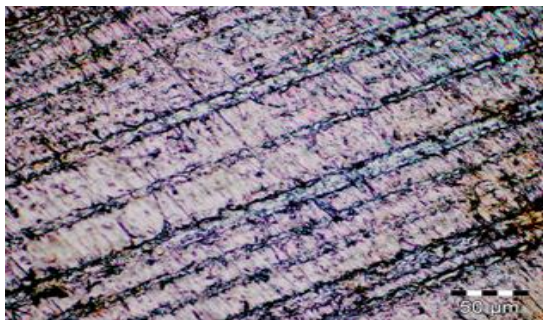


Figura 11 b)Ti6Al4V

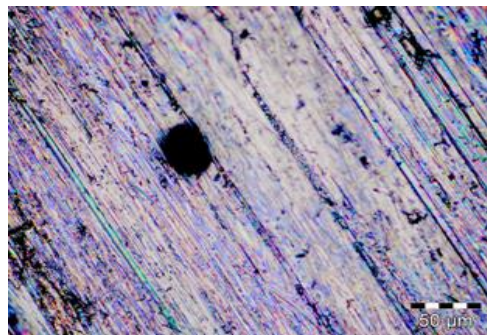


Figura 12 b)Ti6Al4V

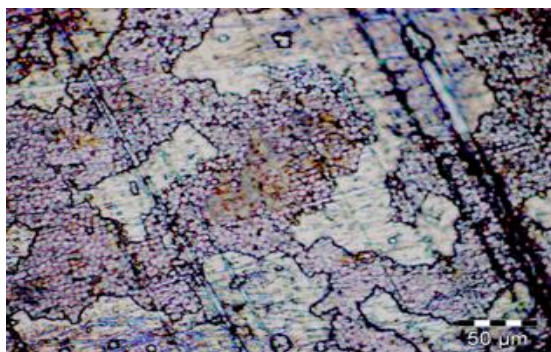


Figura 11 c)Ti9Al

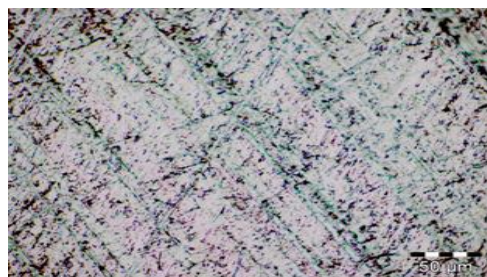


Figura 12 c)Ti9Al

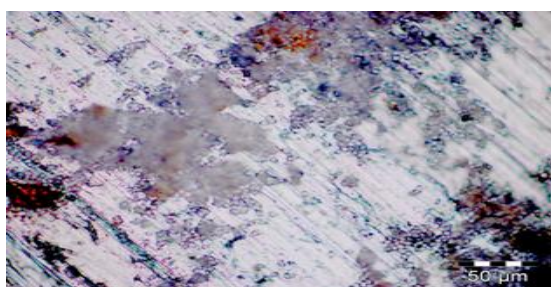


Figura 11 d)Ti12Mn

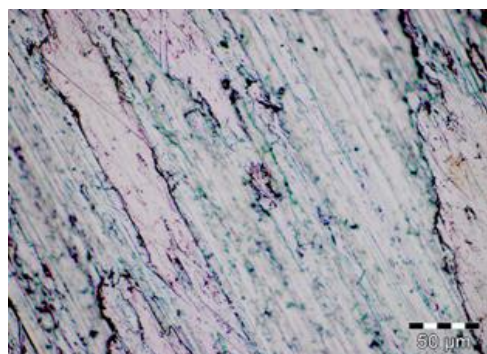


Figura 12 d)Ti12Mn

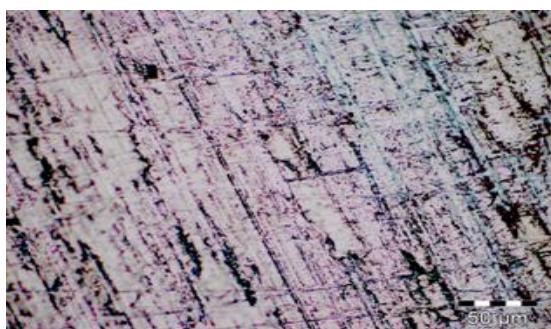


Figura 12 a)Ti5Fe

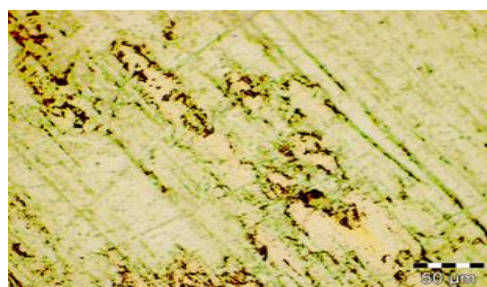


Figura 13 a)Ti5Fe

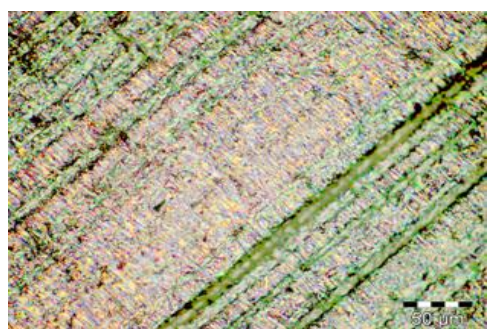


Figura 13 b)Ti6Al4V



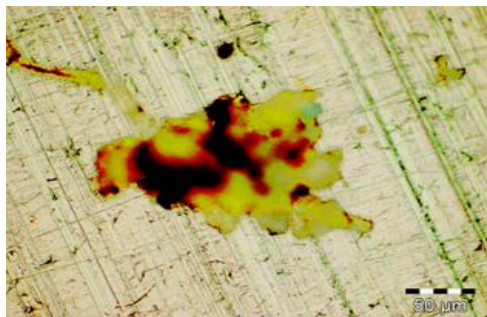


Figura 13 c)Ti9Al

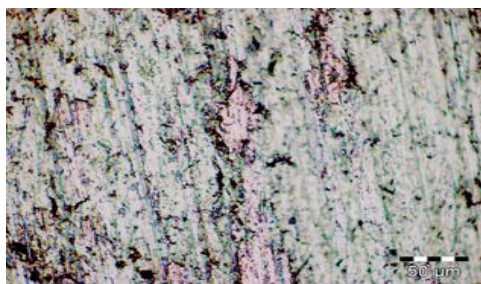


Figura 13 d)Ti12Mn

#### Concluzii

Se observa ca masa aliajelor de Ti se modifica, la Ti6Al4V, titanul de referinta mediile corodeaza materialul, in schimb la materialele inovative mediile fie au corodat putin materialul, fie nu au avut un efect semnificativ, materialul avand aproximativ aceeasi greutate fie pe suprafata acestor materiale s-au format compusi si masa lor a crescut.

Materialele inovative au o rezistenta mult mai buna decat materialul standard Ti6Al4V si pentru o analiza mai indelungata probele se vor lasa in aceste medii in continuare.

## 6 BIBLIOGRAFIE

1. M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003) pp. 445-454;
2. C. Oldani, A. Dominguez, Titanium as a Biomaterial for Implants, *Recent Advances in Arthroplasty*, (2012) pp. 149-162;
3. E.A. Levashov, M.I. Petrzhiik, D.V. Shtansky, Ph.V. Kirykhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, S.D. Prokoshkin, A.V. Korotitskiy, A.yu. Smolin, Nanostructured titanium alloys and multicomponent bioactive films: Mechanical behavior at indentation;
4. H. Michelle Grandin, S. Berner, M. Dard, A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for

Use in Endosseous Dental Implant, *Materials* 2012, Vol.5, pp 1348-1360;

5. C.N. Elias, J.H.C. Lima, R.Valiev, M.A. Meyers, *Biomedical Applications of Titanium and its alloys*, *Biological Materials Science*, (2008), JOM, pp. 47-49.

6. M. Niinomi, *Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys*, *Materials Transactions*, Vol. 49, No 10 (2008) pp.2170-2178;

7. H.W. Jeong, S.E. Kim, Y.T. Hyun, Y.T. Lee, J.K. Park, *Microstructures and Elastic Moduli of Binary Titanium Alloys Containing Biocompatible Alloying Elements*, *Materials Science Forum*, Vols. 475-479 (2005) pp. 2291-2294;

8. H.J. Breme, J.A. Helsen, *Metals as Biomaterials-Selection of Materials*, *Biomaterials Science and Engineering Series*, Wiley, (1998), p 20-21.

9. J. Malek, F. Hnilica, J. Vesely, *Beta Titanium Alloy Ti35Nb6Ta with Boron Addition*, *Metal 2012*, Brno, Czech Republic, 6 pag;

10. I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, K. Ishida, *Phase equilibria in the Ti-Al binary system*, *Acta Materialia*, Vol. 48, Iss. 12, (2000), pp. 3113-3123;

11. Y.L.Hao, D.S. Xu, Y.Y. Cui, R. Yang, D.Li, *Acta mater.* 47(1999), p1129;

12. C.R. de Farias Azevedo, H.M. Flower, *Microstructure and phase relationships in Ti-Al-Si System*, *Materials Science and Technology*, (1999) Vol. 15, pp. 869-877;

13. N. Saunders, *Phase Equilibria in Multi-Component  $\gamma$ -TiAl Based Alloys*, "Gamma Titanium Aluminides" (1999), p. 183;

14. F. Zhang, E. Burkel, *Novel Titanium Manganese Alloys and Their Macroorous Foams for Biomedical Applications Prepared by Field assisted Sintering*, *Biomedical engineering, Trends in materials Science*, (2011), p. 203-224;

15. H.J. Breme, V.Biehl, J.A. Helsen, *Metals and implants*, *Biomaterials Science and Engineering Series*, Wiley, (1998), p 54-55;

16. H.F. Hildebrand, J.C. Hornez, *Biological response and biocompatibility*, *Biomaterials Science and Engineering Series*, Wiley, (1998), p 268-270;

17. Shank, F., Structure of binary alloys, M:Metallurgy, 1973, p. 759;

18. Hansen, M., Anderko, K., Structure of binary alloys, vol. 1, 1962, p. 607;

19. Hansen, M., Anderko, K., Structure of binary alloys, vol. 2, 1962, p. 1487;

20. Faming Zhang, Eberhard Burkel, Novel Titanium Manganese Alloys and Their Macroporous Foams for Biomedical Applications Prepared by Field Assisted Sintering, *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, (2011), Cap. 9, p.203 – 224, [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com);

21. Masahiko Ikeda, Masato Ueda, Ryoichi Matsunaga, Michiharu Ogawa, Mitsuo Niinomi, Isothermal Aging Behavior of Beta Titanium – manganese Alloys, *Materials Transactions*, Vol. 50, no.12 (2009) pp. 2737 -2743;

22. R. Baloyi, Investigation into the Effect of Solid Solution Chemistry on Lattice Parameters and Microstructural Properties of beta-Ti Alloys, dissertation Johannesburg, 2010.

23. S. Tamirisakandala, R.B. Bhat, J.S. Tiley, D.B. Miracle, Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition, *Scripta Materialia*, Vol. 53 (2005), pp. 1421-1426.

24. M.J. Bermingham, S.D. McDonald, M.S. Dargusch, D.H. StJohn, Microstructure of Cast Titanium Alloys, *Materials Forum*, volume 31 (2007) p.84 – 89.

25. Zhang F., Weidmann A., Nebe J.B., Beck U., Burkel E., Preparation, microstructures, mechanical properties and cytocompatibility of TiMn alloys for biomedical applications, *J. Biomed Mater, Res B, App. Biomater*, (2010), 94 (2), 406-13;