

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO
DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO E MICRODUREZA DAS
LIGAS (85-x)Ti-15Mo- xNb (x = 13, 16 e 19 %at) TRATADAS TERMICAMENTE**

HULISSES BONETI MARCON

Itajubá, fevereiro de 2025.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA

PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO
DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO E MICRODUREZA DAS
LIGAS (85-x)Ti-15Mo- xNb (x = 13, 16 e 19 %at) TRATADAS TERMICAMENTE

HULISSES BONETI MARCON

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Projetos, Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Patrícia Capellato

Itajubá, fevereiro de 2025.

Dedicatória

À minha família e esposa,

pela dedicação, amor e apoio incondicional.

Às minhas filhas com amor, gratidão e confiança,

pela motivação e amizade.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu a vida, a inteligência, a coragem, e a força para eu não desistir da caminhada.

A toda minha família, pelo incentivo, suporte apoio durante todos esses anos, principalmente aos meus pais Hugolino Marcon e Regina Boneti Marcon e minha esposa Rita de Cassia Borges Marcon, pelo amor e por não me deixarem desistir nas horas de fraqueza.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilbert Silva, pelo apoio, ajuda e principalmente por todo conhecimento transmitido, e confiança no meu trabalho.

A minha coorientadora Prof.^a Dr. Patrícia Capellato, por toda ajuda, conhecimento compartilhado, sendo essencial para o prosseguimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Lucas Ferreira, pelas contribuições o qual foram muito importantes para continuidade desta pesquisa, e pelo acolhimento.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, por ceder equipamentos para o auxílio do trabalho. Ao prof. Dr. Antonio Augusto Araujo Pinto da Silva por toda ajuda e contribuição durante o período da pós-graduação.

A todos meus colegas de pesquisa, principalmente, Agata Mariara Paula Pontes, Elioenai Levi Garbedo, Leandro Bernardes Serrano, Pedro Henrique Gonçalves, e por toda ajuda e por deixarem esta caminhada mais leve.

Aos meus amigos Carlos dos Santos Ávila, Cássio Silva Santos, João Henrique Silva, Janaína Trindade e Renato Campos por toda ajuda e amizade, serei eternamente grata.

Aos professores e funcionários do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, os quais tiveram disponibilidade e paciência para auxiliar e apoiar-me nesta jornada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

*“A ciência progride quando as observações nos forçam
a mudar as nossas ideias preconcebidas.”*
Vera Rubin

RESUMO

MARCON, H. B. **Processamento, Caracterização Microestrutural e Avaliação das Propriedades Mecânicas de Compressão e Microdureza das ligas Ti-15Mo- xNb (x = 13, 16 e 19% em peso) tratadas termicamente.** 2025, Itajubá, 100p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Pos-graduação em Engenharia Mecânica – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2025.

Com o aumento da expectativa de vida da população, o desenvolvimento de biomateriais tem se intensificado, visando o aprimoramento de suas propriedades e aplicações. Nesse contexto, as próteses biomédicas evoluíram significativamente, desempenhando um papel essencial na melhoria da qualidade de vida dos pacientes. As ligas de titânio destacam-se como materiais utilizados em próteses devido à sua elevada resistência à corrosão, resistência mecânica e excelente biocompatibilidade. Além disso, a incorporação de elementos como molibdênio e nióbio são investigados como uma estratégia para otimizar essas propriedades, potencializando sua durabilidade e desempenho em aplicações biomédicas. Este estudo tem como objetivo o processamento, a caracterização da microestrutura e avaliação das propriedades mecânicas de dureza e compressão das ligas Ti-15Mo-xNb (x=13, 16 e 19 % em peso) produzidas por fusão a arco, tratamento térmico de homogeneização, forjamento a frio e tratamento térmico de solubilização. A caracterização química dos materiais foi obtida por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e medidas de massa específica. A análise estrutural foi obtida por difratometria de raios X, enquanto a caracterização da microestrutura foi obtida por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Foi realizado a análise das propriedades mecânicas através do ensaio de compressão e ensaio de microdureza Vickers. Os resultados de composição química por (EDS) indicaram que a estequiometria proposta foi respeitada. Os resultados microestruturais indicam na liga Ti-15Mo-13Nb uma fase β predominantemente e precipitados dispersos da fase α'' e nas ligas Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb apenas a fase β . Com o aumento do teor de nióbio nas ligas, os valores de dureza e os valores das propriedades mecânicas, aumentaram respectivamente. Os resultados de alta dureza e baixo módulo de elasticidade encontrados nestas ligas indicam propriedades favoráveis de antidesgaste. As ligas apresentaram significativo potencial para ser aplicada como biomaterial.

Palavras-Chaves: Ligas Titânio, Propriedades Mecânicas, Módulo de Elasticidade, Biomaterial.

ABSTRACT

MARCON, H.B. **Processing, Microstructural Characterization and Evaluation of Mechanical Compression and Microhardness Properties of Alloys Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e 19 wt.%) heat treated.** 2025, 100p. Tesis (Doctoral in Mechanical Engineering) - Postgraduate in Mechanical Engineering – Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá, Itajubá, 2025.

The increase in the population's life expectancy has led to a significant development in the field of biomaterials research, with a focus on enhancing the properties and applications of these materials. In this context, biomedical prostheses have undergone substantial advancements, playing a crucial role in improving patients' quality of life. Titanium alloys have emerged as prominent materials utilized in prosthetics due to their exceptional properties, including high resistance to corrosion, remarkable mechanical strength, and outstanding biocompatibility. The incorporation of elements such as molybdenum and niobium is a subject of investigation as a strategy to optimize the properties, enhancing their durability and performance in biomedical applications. The objective of this study is to process, characterize the microstructure, and evaluate the mechanical properties of hardness and compression of Ti-15Mo-xNb alloys (x=13, 16, and 19 wt.%) produced by arc melting, homogenization heat treatment, cold forging, and solubilization heat treatment. The chemical characterization of the materials was obtained using the energy dispersive spectroscopy (EDS) technique and specific mass measurements. Structural analysis was performed by X-ray diffraction, while microstructural characterization was performed by optical and scanning electron microscopy. The mechanical properties were analyzed by compression test and Vickers microhardness test. The chemical composition results by (EDS) indicated that the proposed stoichiometry was respected. The microstructural results show a predominance of the β phase and dispersed precipitates of the α " phase in the Ti-15Mo-13Nb alloy and only the β phase in the Ti-15Mo-16Nb and Ti-15Mo-19Nb alloys. As the niobium content in the alloys increased, the hardness and mechanical property values increased. The results of high hardness and low modulus of elasticity found in these alloys indicate favorable wear resistance properties. The alloys showed significant potential for biomaterial applications.

Keywords: Titanium Alloys, Mechanical Properties, Biomaterial, modulus elastic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de aplicações de implantes metálicos para substituição de tecido duro.....	21
Figura 2 – Estrutura cristalina HC (fase α) e CCC (fase β).....	25
Figura 3 – Diagrama de fase esquemático de um pseudo-binário do titânio e estabilizador da fase β	29
Figura 4 – Correspondência entre estrutura cristalinas CCC (fase β) e ortorrômbica (fase α'')	30
Figura 5 – Ti-12-Mo-8Nb tratada termicamente, correspondência entre as morfologias ortorrômbicas da fase α'' e da fase α/α'	31
Figura 6 – Diagrama $\text{Bo}^- \text{Md}^-$ em que a região $\beta / \beta + \omega$ é mostrado e também a faixa das regiões com as fronteiras $M_s = R.T$ e $M_f = R.T$. Os valores dos módulos de elasticidade são apresentados entre parênteses para algumas ligas.....	34
Figura 7 – Diagrama de fases do sistema Ti-Mo (MASSALSKI, 1990).....	37
Figura 8 – Diagrama de fases do sistema Ti-Nb (MASSALSKI, 1990).....	39
Figura 9 – Diagrama de fases do sistema Ti-Mo-Nb à 1100°C.....	40
Figura 11 – Microscopia óptica das ligas: a) Ti-11,1Mo-10,8Nb(TMN1); b) Ti-10,2Mo-19,5Nb(TMN2) e c) Ti-9,2Mo-26,7Nb(TMN3).....	42
Figura 12 – Difratograma de raios X das ligas: a) Ti-10Mo-3Nb, b) Ti-10Mo-7Nb e c) Ti-10Mo-10Nb.....	44
Figura 13 – Fluxograma do processamento e caracterização das ligas Ti-15Mo-xNb (x=13, 16 e 19% em peso).....	50
Figura 14 – Amostra logo após o processo de fusão a arco.....	54
Figura 15 – Forno tubular Nobertherm.....	56
Figura 15 – a) Desenho da pré-forma para início processo de forjamento a frio das ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19% em peso b) Amostra da liga Ti-15Mo-16Nb lingote bruto de Fusão de 60g c) Pré-forma após usinagem. d) Pré-forma após o forjamento rotativo.....	57
Figura 16 – Composições pontuais 1,2,3 e por área 4. a) Liga Ti-15Mo-13Nb, b) Liga Ti-15Mo-16Nb e c) Liga Ti-15Mo-19Nb.....	61
Figura 17 – Mapeamento químico dos elementos Ti (vermelho, Mo (verde) e Nb (azul) das ligas Ti-15Mo-xNb (x=13,16 e 19% em peso) bruta de fusão.....	63
Figura 18 – Valores de massa específica teórica e massa específica experimental das ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19 % em peso).....	63

Figura 19 – Micrografia obtidas por MO das amostras brutas de fusão. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 50X.....	65
Figura 20 – Resultado dos difratogramas de raios X das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb bruta de fusão.....	66
Figura 21 – Morfologia destas fases β por microscopia eletrônica de varredura.....	67
Figura 22 – Micrografia obtidas por MO das amostras homogeneizadas. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 200X.....	68
Figura 23 – Resultado dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb homogeneizadas à 1100°C por 2h.....	69
Figura 24 – Micrografia obtidas por MEV das amostras homogeneizadas. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb.....	70
Figura 25 – Micrografia obtidas por MO das amostras forjamento rotativo. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 200X.....	71
Figura 26 – Resultado dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb solubulizada à 800°C por 2h.....	72
Figura 27 – Micrografia obtidas por MEV das amostras forjamento rotativo. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb e os respectivos resultados de DRX.....	73
Figura 28 – Micrografia obtidas por MO das amostras solubilizada. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 200X.....	74
Figura 29 – Resultado dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb solubulizada à 800°C por 2h.....	76
Figura 30 – Micrografia obtidas por MEV das amostras solubilizada. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb e os respectivos resultados de DRX. d) Ti-15Mo-13Nb e um detalhe da intensidade de DRX da identificação da fase α'	77
Figura 31 – Gráfico WH das três ligas estudadas.....	79
Figura 32 – Dependências do parâmetro de rede, tamanho do cristalito e microdeformações das três ligas estudadas.....	80
Figura 33 – Curvas tensão-deformação para Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19 % em peso): a) Após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h. b) Testes de estresse para módulo de elasticidade pela ASTM-E9 (2019).....	84
Figura 34 – a) A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) e b) a relações de (H/E) e (H ³ /E ²) das ligas de Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19% em peso) após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais metais e ligas comerciais para a aplicações na área de biomateriais metálicos.....	22
Tabela 2 - Módulo de elasticidades encontrado nos ossos humanos.....	23
Tabela 3 - Ligas de titânio comerciais.....	25
Tabela 4 - Lista dos valores de Bo e Md para vários elementos de ligas em Ti-ccc.....	34
Tabela 5 - Propriedades dos elementos químicos titânio, molibdênio e nióbio.	37
Tabela 6 - Resultados sobre os estudos de propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo.	39
Tabela 7 - Propriedade mecânica de alguns projetos de ligas desenvolvidas para aplicações biomédicas.....	46
Tabela 8 - Influência dos tratamentos térmicos na microestrutura das ligas.....	47
Tabela 9 - Informações sobre pureza dos elementos das ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19 % em peso).....	52
Tabela 10 - Composição volumétrica da solução utilizada para decapagem do Titânio, Molibdênio e Nióbio.....	53
Tabela 11 - Composição química (%-at.) das ligas de Ti-Mo-Nb.....	53
Tabela 12 - Sequência de matrizes de forjamento utilizadas no forjamento rotativo.....	59
Tabela 13 - Composições estequiométricas.....	62
Tabela 14 - Valores do Moeq das ligas projetadas.....	61
Tabela 15 - Composição química global (% em massa) das ligas de Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e 19 % em peso) medidas por EDS na condição bruta de fusão	63
Tabela 16 - Resultados da microdureza Vicker das ligas Ti-15Mo– xNb (x = 13, 16, 19 % em peso) ligas após forjamento a frio e tratamento térmico (Microdureza).	84
Tabela 17 - Valores de microdureza Vickers das ligas CP Ti, Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr (KAUR <i>et al.</i> , 2019).	84
Tabela 18 - Valores das propriedades de compressão dos espécimes da liga Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e 19% em peso) após tratamento térmico a 800°C durante 0,5h; a relação H/E e H3/E2 para as ligas em função do teor de Nb.....	87
Tabela 19 - Valores das propriedades de compressão do Ti-cP e suas ligas comerciais (BRAILOVSKI, <i>et al.</i> , 2013; WALTAKA <i>et al.</i> , 1996).	88

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

%Al – Alongamento % em relação ao comprimento z.

%Ra – Redução % em relação a área x-y.

α – Fase do titânio de estrutura hexagonal compacta.

β – Fase do titânio de estrutura cúbica de corpo centrado.

ω_i – Fase metaestável titânio isotérmica TT por envelhecimento – hexagonal.

ω_a – Fase metaestável titânio atérmica por TT têmpera – hexagonal.

ARB – Rolo acumulado de laminação.

ASM – *American Society of Metals*.

CCC – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

Cdps – Corpos de provas.

DEMAR/EEL/USP – Departamento de Engenharia de Materiais/Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo.

CCLM – Fusão com levitação em cadinho a frio.

d_{hkl} – parâmetro de rede estrutura cristalina.

DRX/XRD – Difractometria de raios X / X-Ray Diffraction.

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios – X.

ELI – Extra baixa impureza intersticial.

ERE – Elétrons Retroespalhados.

ES – Elétrons Secundários.

FWHM – *Full Width at Half Maximum*.

HC – Estrutura cristalina hexagonal compacta.

HPT – Trabalho a frio com alta pressão de torção.

IEM – Instituto de Engenharia Mecânica.

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*.

LCE – Laboratório de caracterização estrutural.

LMM – Laboratório de materiais e metalurgia.

LRT – Limite de resistência a tração.

LPCM – Laboratório de processamento e caracterização de materiais.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

Mf – Martensita final.

Ms – Martensita inicial.

MO – Microscopia Óptica

NTC – Núcleo de Tecnologia de Compósitos.

ODS – *Oxide Dispersion Strengthened*.

OMS – Organização Mundial da Saúde.

SMA – Liga com efeito de memória de forma (do inglês *shape-memory alloy*).

Ti-cp – Titânio comercialmente puro.

Ti-β – Fase matriz do titânio de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

TT – Tratamento térmico.

Wt% – Concentração de porcentagem em peso de massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. JUSTIFICATIVAS	17
1.2. OBJETIVOS	19
1.2.1. Objetivo geral	19
1.2.2. Objetivos específicos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. BIOMATERIAIS METÁLICOS	20
2.2. LIGAS DE TITÂNIO DO TIPO Ti ALFA+ β ETA e Ti-BETA	23
2.3. PROPRIEDADES DO TITÂNIO	26
2.4. Método do Molibdênio equivalente	27
2.5. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM LIGAS DE TITÂNIO	29
2.6. Diagrama Bo^- e Md^-	33
2.7. Propriedades das ligas titânio, molibdênio e nióbio	35
2.8. Sistema Ti – Mo	37
2.9. Sistema Ti - Nb	39
2.10. Sistema Ti-Mo-Nb	40
2.11. Ligas de titânio (Ti-METAESTÁVEIS)	41
2.12. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DE TITÂNIO	45
2.13. Tratamentos Térmicos em ligas Ti- β	47
2.14. Forjamento radial	49
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1. Visão Geral	51
3.2. MATERIAIS	52
3.3. PESAGEM E CÁLCULO DA MASSA ESPECÍFICA	53
3.4. ELABORAÇÃO DAS LIGAS	54
3.4.1. Produção das ligas por fusão a arco	54
3.5. TRATAMENTO TERMOMECÂNICO DAS LIGAS	55
3.6. Forjamento Rotativo	58
3.7. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	59
3.7.1. Análise microestrutural	59
3.8. Caracterização mecânica	59
3.8.1. Microdureza Vicker e ensaio de compressão	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1. teor de molibdênio equivalente das ligas	61
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	61

4.2.1.	Análise microestrutural antes da etapa de processamento	61
4.2.2.	Análise química.....	61
4.2.3.	Massa específica.....	64
4.3.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS LIGAS PÓS ETAPAS DE PROCESSAMENTO.....	65
4.3.1.	Amostras brutas de fusão	65
4.3.2.	Homogeneização	68
4.3.3.	Forjamento rotativo	71
4.3.4.	Solubilização	74
4.4.	Parametro de rede, tamanho de cristalito e microdeformação da fase TI- β	79
4.5.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	82
4.5.1.	Medidas de dureza.....	82
4.5.2.	Medidas de propriedades mecânicas de compressão.....	84
5.	CONCLUSÃO	90
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o avanço da medicina e o aumento da expectativa de vida em diversos países elevaram a demanda por materiais biomédicos metálicos que possam substituir tecidos duros em dispositivos implantáveis, como próteses articulares, ossos artificiais, placas de síntese, aparelhos ortodônticos, parafusos e implantes dentários (PLAINE *et al.*, 2019). Esses materiais devem apresentar características essenciais, incluindo propriedades mecânicas adequadas, alta resistência à corrosão e biocompatibilidade (LING *et al.*, 2021).

Dentre as propriedades mecânicas fundamentais para biomateriais metálicos, destaca-se o módulo de elasticidade, pois está diretamente relacionado ao fenômeno de *stress shielding* (NAKANO, 2011; ZHANG *et al.*, 2021; YUEYAN *et al.*, 2025). Estudos indicam que uma discrepância significativa no módulo de elasticidade entre o implante e o osso adjacente pode resultar em diferenças de tensões, levando ao aumento da porosidade óssea e à consequente reabsorção óssea. Esse fenômeno compromete a adesão do osso ao implante, aumentando o risco de falha durante o uso (ZHAO *et al.*, 2012; HUA *et al.*, 2024; CHAVES *et al.*, 2016).

A liga Ti-6Al-4V tem sido amplamente utilizada em implantes devido à sua elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e dureza superior em comparação ao titânio comercialmente puro (Ti-cp) (ZHAO *et al.*, 2012). Entretanto, estudos apontam que a liberação de íons de alumínio (Al) e vanádio (V) pode gerar sérios problemas de saúde a longo prazo. A presença de íons de Al está associada a doenças neurológicas, incluindo a doença de Alzheimer, enquanto os íons de V podem induzir toxicidade e reações adversas nos tecidos humanos, especialmente no sistema respiratório, comprometendo a função pulmonar (GEETHA *et al.*, 2009).

Na última década, as ligas de titânio de matriz β (Ti- β), como Ti-Mo, Ti-Nb e Ti-Mo-Nb, têm sido amplamente investigadas devido à sua boa biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade, reduzindo os efeitos do *stress shielding*. Em comparação, a liga Ti-6Al-4V apresenta um módulo de elasticidade mais elevado, e estudos recentes sugerem que a adição de nióbio ao titânio pode diminuir esse valor, tornando essas novas ligas mais adequadas para aplicações biomédicas (JUNIOR *et al.*, 2017; UREÑA *et al.*, 2018; CARABOLANTE, PEREIRA *et al.*, 2018).

Além da importância científica e biomédica, o desenvolvimento de ligas de titânio contendo nióbio apresenta um impacto estratégico para o Brasil. Segundo a Agência Nacional de Mineração, aproximadamente 98% das reservas mundiais de nióbio estão concentradas no

Brasil, que também responde por 90% da comercialização global desse metal. A abundância de um material nacional pode trazer benefícios econômicos, sociais e ambientais significativos, impulsionando a inovação em materiais e consolidando o Brasil como um líder na produção de ligas metálicas avançadas.

No entanto, dentro do nosso conhecimento, há uma escassez de pesquisas sobre novas ligas de titânio contendo molibdênio e nióbio, particularmente no que diz respeito às suas propriedades mecânicas de compressão (elástico/plástico) e microdureza. Não foram identificados estudos internacionais abrangentes sobre as ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb, que apresentam microestruturas baseadas em solução sólida, além de possíveis fases precipitadas dispersas em matriz de Ti- β .

Essas ligas, produzidas por fusão a arco seguida de tratamento termomecânico, possuem potencial para aplicações biomédicas inovadoras. Dessa forma, a presente tese busca contribuir para o avanço do conhecimento nesse campo, propondo o desenvolvimento e a caracterização de novas ligas metálicas para implantes biomédicos.

1.1. JUSTIFICATIVAS

Com o aumento da expectativa de vida em diversos países, observa-se um crescimento significativo na demanda por próteses destinadas à substituição de tecidos duros danificados. Nesse contexto, a pesquisa e o desenvolvimento de novas ligas de titânio têm se intensificado, com especial atenção à redução do módulo de elasticidade, de forma a aproximá-lo ao do osso humano (cerca de 30 GPa). Essa preocupação se justifica não apenas do ponto de vista biomecânico, mas também econômico, considerando o alto custo médio dos procedimentos de substituição de próteses, que gira em torno de R\$ 32.933,00 (MASTRUIAN, 2022).

Embora ligas de titânio de diferentes composições já sejam amplamente empregadas em aplicações biomédicas, as ligas Ti- β metaestáveis têm despertado crescente interesse devido à sua excelente combinação de resistência mecânica, biocompatibilidade e resistência à corrosão. Além disso, o titânio apresenta alta abundância na crosta terrestre, tornando essas ligas uma alternativa viável e sustentável para aplicações em implantes. A compreensão aprofundada de suas propriedades, incluindo a estrutura cristalina e a interação dos elementos de liga, é essencial para a otimização desses materiais, permitindo o desenvolvimento de próteses mais eficientes e duráveis (KAUR, 2019).

Ao longo dos anos, diversos materiais têm sido investigados e empregados na fabricação de próteses e implantes com o objetivo de minimizar a rejeição pelo organismo. A crescente longevidade da população reforça a necessidade de desenvolver materiais capazes de permanecer implantados por períodos prolongados, reduzindo a necessidade de substituições frequentes e minimizando o risco de falhas nos tecidos adjacentes (ZHOU *et al.*, 2023). Nesse sentido, o conceito de biomateriais bioinertes tem evoluído. Inicialmente, esses materiais apenas substituíam a função do tecido comprometido sem provocar reações biológicas significativas. No entanto, pesquisas recentes demonstram que a indução de estímulos celulares e a promoção da regeneração tecidual, por meio de interações físico-químicas, representam uma abordagem promissora na área de biomateriais (LI *et al.*, 2021).

Dessa forma, a investigação de novas ligas de titânio para aplicação em implantes odontológicos, próteses articulares e dispositivos cardiovasculares apresenta um grande potencial tecnológico e clínico. As principais motivações para o estudo dessas ligas incluem a redução do módulo de elasticidade, a melhoria na biocompatibilidade, o aumento da resistência à corrosão e a otimização da ductilidade. A compatibilidade mecânica das novas ligas está diretamente relacionada à obtenção de módulos de elasticidade mais próximos aos dos tecidos

ósseos, favorecendo sua integração ao organismo e reduzindo riscos de complicações biomecânicas. Assim, o desenvolvimento e aprimoramento desses materiais representam um avanço significativo na área de biomateriais, com impactos diretos na qualidade de vida dos pacientes e na eficiência dos tratamentos implantáveis.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

O trabalho tem por objetivo geral analisar a influência do Nb na microestrutura, na resistência mecânica e no módulo de elasticidade de novas ligas de Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16$ e 19% em peso), como potencial aplicação em materiais biomédicos.

1.2.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, esta tese pretende:

- Investigar a influência da rota de processamento na produção das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) na homogeneidade e composição, assegurando sua conformidade com os critérios de MoEq.
- Analisar o impacto dos tratamentos térmicos e do processamento mecânico nas propriedades microestruturais, mecânicas e de fase das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso), a identificação das fases e sua influência na dureza e no módulo de elasticidade.
- Analisar a influência da variação do teor de nióbio (Nb) nas ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) sobre o parâmetro de rede, o tamanho do cristalito e a micro deformação, correlacionando essas mudanças com os valores do módulo de elasticidade.
- Avaliar a relação entre dureza e módulo de elasticidade das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) tratadas termicamente a $800^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$, e calcular a relação dureza por módulo de elasticidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOMATERIAIS METÁLICOS

Os principais materiais bioinertes utilizados para a substituição de tecido duro são os biomateriais metálicos. São aplicados como estrutura para dispositivos implantáveis que de alguma forma sofrem a exigência de carga mecânica e ação de corrosão. Esses materiais possuem elementos de Cr, Co ou Ti e são usados principalmente para aplicações na substituição de tecidos duros onde propriedades como módulo de elasticidade e resistência à corrosão podem fornecer estabilidade mecânica e confiabilidade aprimoradas e toxicidade local minimizada para o paciente.

Os metais puros foram os primeiros candidatos a serem aplicados em implantes antes da introdução do aço inoxidável cirúrgico. Os metais puros tinham menores resistência mecânica, bem como baixa resistência a corrosão (UHTHOFF, 2006). As limitações associadas aos metais puros foram superadas pela introdução do aço inoxidável (DUCHEYENE, KOHN, 1998; ENDERLE, 2005; O'BRIER, 1997). que tinham resistência a corrosão relativamente melhores, resultando em menores complicações após a cirurgia. A alta porcentagem de teor de cromo, ou seja 12% é a principal razão por traz da maior resistência à corrosão do aço inoxidável. Juntamente com o teor de cromo, o aço inoxidável também possui molibdênio e níquel. A formação de carbonetos de cromo ocorre durante o tratamento em alta temperatura que são elevadas nessas ligas restringindo uma porcentagem limitada de carbono.

Os aços inoxidáveis 316L possuem melhores propriedades mecânicas e ductibilidade, permitindo seu uso em tratamentos de fraturas ósseas, como placas feitas de aço inox que fornecem suporte temporário para regeneração de fratura em tecido ósseo. Os aços inoxidáveis são usados como uma opção de implantes de baixo custo, e eram aplicados até em próteses articuláveis. Porém uma abordagem de repetitivos ciclos de descontaminação e esterilização do implante prejudicada a fadiga e a corrosão impactando nas propriedades mecânicas do biomaterial. Para proteger melhor esse implante antes de ser implantado, tem utilizado a sinterização líquida que é empregada para fundir um polímero com o auxílio de um laser.

A resistência mecânica dos implantes à base de Co é maior em comparação à base de ligas de Titânio. Por ter essa resistência são utilizados em articulações artificiais para substituição quando ocorre desgastes nas articulações, como a placa óssea e a cabeça femoral. A combinação de alta resistência e durabilidade são as principais vantagens para os implantes de Co-Cr-Mo, sendo amplamente utilizados (NIINOMI, 2012). O módulo de elasticidade dos implantes fabricados em Co-Cr-Mo são relativamente maiores que os fabricados de Ti-cp e ligas

de titânio.

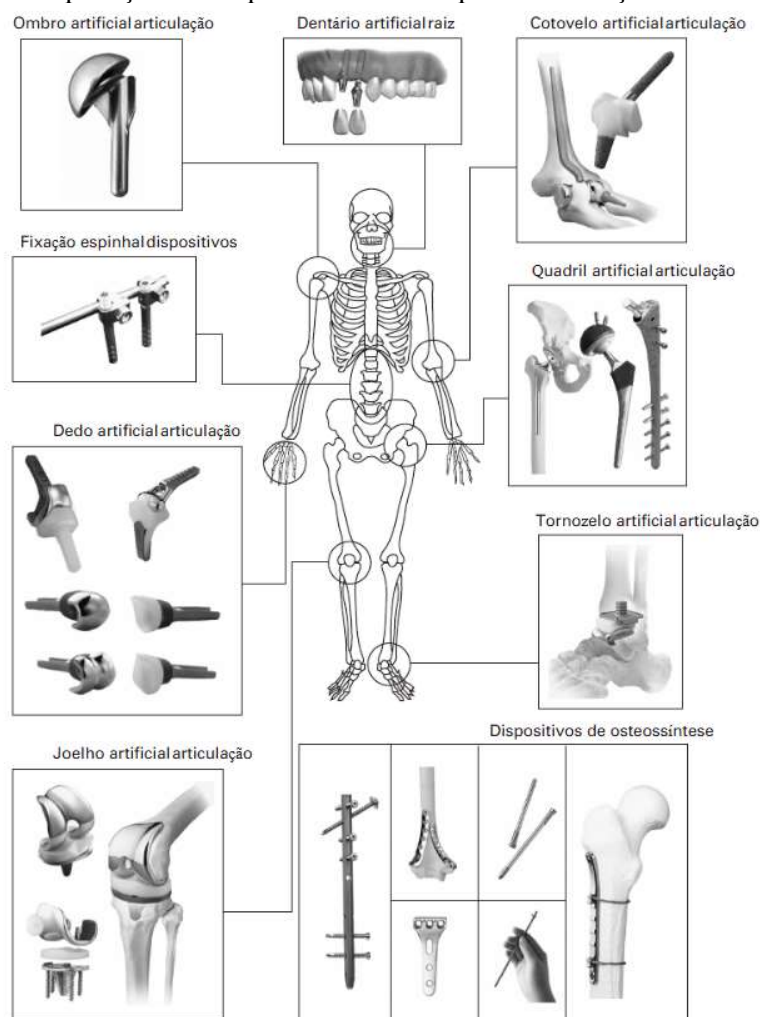
Como os implantes à base de liga de Co-Cr-Mo apresentam maior massa específica e módulo de elasticidade em comparação ao Ti-cp e ligas de titânio, essa característica permite também uma maior resistência ao desgaste dessa liga. No entanto, os implantes produzidos pelas ligas Co-Cr-Mo têm menor biocompatibilidade e capacidade de osseointegração do que os implantes produzidos de Ti-cp e ligas de titânio. No que se refere ao uso de materiais de alto desempenho em cirurgias ortopédicas de reconstrução, ligas de titânio têm sido intensivamente avaliadas visando a substituição dos materiais anteriormente citados, as quais apresentam vantagens clínicas e pós-operatórias (LONG, 1998; WANG, 1996).

Portanto, os implantes à base de Ti são usados principalmente para os elementos que fazem contato direto com o osso, enquanto os elementos como as hastes na fixação da coluna que não interferem diretamente no osso são feitas com ligas à base de Co-Cr-Mo. No entanto, revelou que a corrosão e formação de pó do metal podem aumentar com o aumento dessas cargas de atrito. Os tecidos próximos dessa região podem sofrer *metallosis*, que são pseudotumores com fluídos de cor amarela que podem causar muitas dores para o paciente. Estes tecidos próximos da região de artroplastia total de quadril, implantes de joelho, ombro e cotovelos.

Microestruturas finas a base de Co por fusão seletiva em implantes de Co-Cr-Mo foram observadas. A microestrutura fina foi resultado do resfriamento rápido e subsequente, fortes gradientes de temperaturas mantidos durante a fusão da liga. Observou nas interfaces entre os grãos pouca fração volumétrica do elemento Co, em contrapartida uma grande fração volumétrica enriquecido em Mo. Tais etapas de processamento resultam em uma redução volumétrica das fases martensítica e minimizam a precipitação de carbonetos na superfície. Diminuindo em alguns casos o valor do módulo de elasticidade.

Em relação ainda ao módulo de elasticidade destes materiais, na substituição do tecido duro, uma série de aplicações de implantes para substituição de tecido duro está apresentada foi apresentada da Figura 1. Os autores pesquisados apresentaram uma ampla variação de aplicações relacionando liga ou metal e seu uso Tabela 1.

Figura 1 – Exemplo de aplicações de implantes metálicos para substituição de tecido duro.



Fonte: Adaptado de Nakano *et al.*, 2011.

Tabela 1 – Principais metais e ligas comerciais para a aplicações na área de biomateriais metálicos.

Metal ou Liga	Aplicações
Aço inox 316L	Fixação de fraturas, stends, instrumentos cirúrgicos
Ti-cp; Ti-6Al-4V; Ti-6Al-7Nb; Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, encapsulação de marca-passo
Co-Cr-Mo; Cr-Ni; Cr-Mo	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, válvulas cardíacas
Ti-Ni	Placas ósseas, stents, fios ortodônticos
Ligas de ouro; Amálgama de Hg-Ag-Sn	Restauração dentária,
Prata	Agente antimicrobiano
Platina e Pt-Ir	Eletrodos

Fonte: UHTHOFF *et al.*, 2006.

As ligas de aço inoxidável 316L possuem módulo de elasticidade (~200GPa), e as ligas

Co-Cr-Mo ($\sim 210\text{GPa}$) (NIINOMI, 2012). Embora a ligas de Ti-6Al-4V e Ti-cp possuam módulos de elasticidade de ($\sim 110\text{GPa}$) e ($\sim 103\text{GPa}$). Essa liga de Ti-6Al-4V que já era muito aplicada na indústria aeroespacial, ganhou destaque na área de biomateriais devido ao baixo módulo de elasticidade e melhor compatibilidade com relação aos citados. Até então, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada até hoje, mesmo com cerca da metade do módulo de elasticidade das ligas anteriores, ela ainda é muito maior do que o osso humano ($\sim 30\text{GPa}$) (EHTEMAM-HAGHIGHI *et al.*, 2016), Tabela 2. Porém, pesquisadores comprovaram que o Vanádio possui alta toxicidade (LEYENS e PETERS, 2003; COSTA *et al.*, 2019; OKAZAKI *et al.*, 1998) e que sua aplicação seria imprópria para pacientes.

Tabela 2 – Módulo de elasticidades encontrado nos ossos humanos.

Material	Ensaio mecânico	Região anômica	Módulo de elasticidade
Osso cortical	Tensão	Fêmur	14-17
		Tíbia	16-24
		Tíbia Ósteon	23-26
	Compressão	Fêmur	17,6
		Tíbia	28

Fonte: SHULZE *et al.*, 2018.

2.2. LIGAS DE TITÂNIO DO TIPO TI ALFA+BETA E TI-BETA

A composição dos elementos de liga e tratamentos termomecânicos após a produção da liga influenciam as microestruturas do titânio (fases, tamanho e contorno do grão). Assim, podemos controlar as propriedades físicas e mecânicas de ligas tipo Ti $\alpha+\beta$ e Ti- β .

Estudos recentes têm visado o desenvolvimento de novas ligas de titânio para aplicações biomédicas. Nesse contexto, as ligas tipo Ti- β se destacam por apresentarem boa resistência específica (relação entre resistência mecânica e massa específica), resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade, quando comparadas com as ligas de titânio dos tipos α e $\alpha+\beta$ (DALMAU, 2015).

A liga de titânio Ti-6Al-4V tipo $\alpha+\beta$ como visto anteriormente devido à toxicidade dos elementos de liga, o alumínio vem sendo relacionado ao mal de Alzheimer, e o vanádio vinculado a inflamação dos órgãos (OSHIDA, 1986). Novas ligas, livres desses elementos estão sendo estudadas buscando módulos de elasticidade mais próximos ao do tecido ósseo, nesse

sentido destacam-se o Mo, Nb, Ta, Zr e Sn por serem β -estabilizadores e não-tóxicos (XU *et al.* 2008). O nióbio apresenta excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão, enquanto o molibdênio, apesar de seu uso ainda ser controverso, tem propriedades mecânicas compatíveis a aplicação biomédica, boa citotoxicidade e é um forte estabilizador da fase β em comparação aos outros elementos, concentrações maiores que 10% em peso estabilizam a fase β (CHELARIU *et al.* 2014; NEACSU *et al.* 2015).

Dobromyslov e Elkin (2001), estudaram as ligas binárias de titânio com composição com os elementos dos períodos 4-6 da tabela periódica (Zr, Nb, Mo). Encontrando os limites de concentrações para a estabilização completa da fase β . As ligas de titânio na composição atômicas de 5% at. para o Molibdênio e 23% at. para o Nióbio. As ligas foram homogeneizadas à 1000°C por 3 horas, depois foram resfriadas a 0°C em meio água.

As ligas Ti-7,5Mo e Ti-15Mo do sistema Ti-Mo e Ti-Nb não apresentam citotoxicidade e interferência negativa no crescimento celular (CHELARIU *et al.* 2014; NEACSU *et al.*, 2015; CHAVES *et al.*, 2016). E ao mesmo tempo, ligas contendo somente elementos estabilizadores de fase β foram apontadas como tendo maior resistência a fadiga e abrasão, mantendo ou mesmo reduzindo o módulo de elasticidade (YOSHINARI, 2001).

Do sistema Ti-Mo, destaca-se a Ti-15Mo, por possuir excelente resistência à corrosão, uma boa combinação de propriedades mecânicas, como fadiga, dureza, resistência ao desgaste. Esta liga com boas propriedades para aplicações biomédicas já está incluída na American Society for Testing and Materials (ASTM F2066-13).

Lourenço *et al.* (2020), pesquisaram por ligas Ti-Mo-Mn com o objetivo de obter melhores propriedade mecânicas de ductibilidade %Al (% de alongamento em relação ao comprimento z), %Ra (Redução em % da relação da área x-y), melhores propriedades de resistência a corrosão em relação a ligas de Ti-Mn já testadas anteriormente. Foram produzidas as seguintes composições: Ti-5Mn-2Mo (TMM-52), Ti-5Mn-3Mo (TMM- 53), Ti-5Mn-4Mo (TMM-54), Ti-6Mn-3Mo (TMM-63), Ti-6Mn-4Mo (TMM-64), Ti-7Mn-4Mo (TMM-74). A liga TMM-64 obteve o menor alongamento 14% e (LRT) 1220Mpa. Como conclusão, foi obtido a liga TMM-64 com módulo de elasticidade menor, e alongamento e limite de resistência mecânica maiores, respectivamente 86GPa, 34% e 1220MPa se comparada com liga Ti-6Al-4V(ELI).

ZHAO *et al.* (2012), produziram ligas de titânio com a composição Ti-(15-18) Mo. Todas a ligas foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização, tempera em água, trabalho a quente, normalizadas ao ar, tratamento térmico de solubilização e trabalhada a frio. A pesquisa apresentou que a liga Ti-17Mo apresentou estabilidade da fase β , onde foi obtido um

módulo de elasticidade 73GPa, tensão de ruptura de 900MPa, tensão de escoamento 750MPa.

O nióbio foi estudado como elemento de liga para substituição das ligas do sistema Ti-Ni por (KIM *et al.*, 2006) e outros pesquisadores que constataram que até concentrações de 15% em massa de Nb, as ligas apresentavam fase α' , entre 15 e 35% estabilizavam-se a fase α'' e acima dessa concentração a fase β se torna dominante (CHELARIU *et al.*, 2014). Além de excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão o óxido formado nas ligas Ti-Nb agiu como um ótimo suporte para adesão e proliferação celular sem nenhuma resposta inflamatória (NEACSU *et al.*, 2015).

Em ligas de Ti-Ni tem identificado riscos de hipersensibilidade e toxicidade em composições Níquel 50%at. Neste estudo, foi realizado a investigação de citotoxicidade e hemocompatibilidade das ligas de Ti-Nb, Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Hf SMAs por cultura celular, teste hemolítico e teste de adesão plaquetária com objetivo de substituir as ligas Ti-Ni. O efeito da rugosidade da superfície sobre o comportamento da adesão plaquetária também é investigado. Os testes hemolíticos apresentaram taxa de sobrevivência celular acima de 94%. (WANG, B.L.; ZHENG, Y.F., 2010).

Entre as diversas ligas de titânio disponíveis no mercado, na Tabela 3 são apresentadas as principais utilizadas em aplicações para dispositivos cirúrgicos, que estão de acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM), entidade internacional desenvolvedora de normas e padrões.

Tabela 3 – Ligas de titânio comerciais.

Liga	Normas	Microestrutura
Ti-cP	ASTMF67; ASTM E112; ISO5832-2; UNS-R50250	α''
Ti-3Al-2,5V	ASTMF2146; UNS-R56320	$\alpha + \beta$
Ti-3Al-2,5Fe	ISO5832-10	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI	ASTMF136; ASTM F620; ISO5832-3; UNS-R56401	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V	ASTMF136; ASTM F620; ISO5832-3; UNS-R56401	$\alpha + \beta$
Ti-15Mo	ASTMF2066; UNS-R58150	β metaestável
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	ASTMF9046; UNS-R58030	β metaestável
Ti-45Nb	ASTMF41244; UNS R58450	β metaestável
Ti-13Nb-13Zr	ASTMF1713, UNS 58130	β metaestável
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTMF1813, UNS R58120	β metaestável

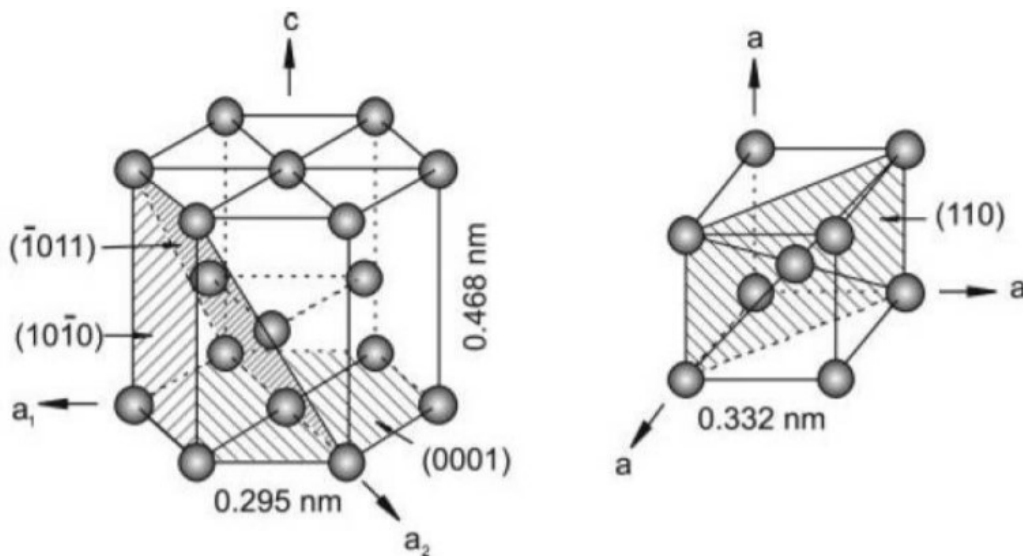
Fonte: VEIGA, C.; DAVIM, J.P. (2012)

2.3.PROPRIEDADES DO TITÂNIO

O titânio existe em duas formas alotrópicas. Em baixas temperaturas, tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), que é conhecida como α , enquanto acima de 882 °C tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) denominada β . A temperatura liquidus para o titânio é 1672°C, Figura 2.

As estruturas cristalinas do titânio desempenham um papel fundamental na diversidade de propriedades alcançadas por suas ligas, tornando a temperatura β -transus um parâmetro de extrema relevância (LEYENS E PETERS, 2003). Para o titânio α (HC), os parâmetros de rede são $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, resultando em uma razão c/a de 1,587. Já o titânio β (CCC) apresenta um parâmetro de rede de $a = 0,332$ nm (LEYENS E PETERS, 2003). Complementado de forma esquemática, as células unitárias dessas estruturas cristalinas α (HC), (1011) e (0001) e β (CCC), (110) demonstrando os planos e direções com maior densidade de empacotamento.

Figura 2 – Estrutura cristalina HC (fase α) e CCC (fase β).



Fonte: PETERS (2003)

A temperatura de transformação de α para β do titânio puro aumenta ou diminui com base na natureza dos elementos de liga. Os elementos de liga como o alumínio, oxigênio, nitrogênio, carbono, etc. que tendem a estabilizar a fase α são chamados de estabilizadores α e a adição desses elementos aumenta a temperatura de transição α «em» β , enquanto os elementos vanádio, molibdênio, nióbio, tântalo, tungstênio, ferro, cromo que estabilizam a fase β são conhecidos como estabilizadores β . Alguns dos elementos que não tem efeito marcante na estabilidade de

nenhuma das fases, mas formam soluções sólidas com titânio são denominados neutros como zircônio e estanho (GEETHA *et al.*, 2009). A fase β que possui arranjo CCC, o qual assumi condição metaestável abaixo de 885°C para ligas de titânio com elementos estabilizadores em sua composição como: (a) isomorfos – (mesma rede cristalina) – molibdênio, vanádio, nióbio, tântalo, zircônio, estanho e rênio; (b) eutético (menor temperatura de fusão) – manganês, ferro, cromo, cobalto, níquel, silício, ouro, prata e cobre; (c) neutros – zircônio, estanho e háfnio. Uma das razões para o interesse nas ligas de titânio β é com o módulo de elasticidade menor para melhorar a compatibilidade mecânica com o osso humano (PETERS, 2003).

2.4. MÉTODO DO MOLIBDÊNIO EQUIVALENTE

Uma vez que Al e Mo são os elementos mais usuais como α e β estabilizadores, respectivamente, ligas multicomponetes de titânio são comumente classificadas em termos de teores de alumínio equivalente (A_{eq}) e molibdênio equivalente (M_{eq}) por meio das expressões descritas pelas equações 1 e 2 (COTTON *et al.*, 2015)

$$A_{eq} = Al + \frac{Zr}{6} + \frac{Sn}{3} + 10(O + N) \quad (1)$$

$$M_{eq} = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3.6} + \frac{[W]}{2.5} + \frac{[V]}{1.5} + 1.25[Cr] + 1.7 [Mn] + 1.7 [Co] + 2.5 [Fe] - Al \quad (2)$$

O método de equivalência de Mo (M_{eq}) é utilizado para prever a estabilidade da fase β nas ligas de titânio do tipo β (Ti- β) e para avaliar o efeito de elementos estabilizadores β . Mo, um estabilizador β primário, é usado como ponto de referência, e outros elementos são normalizados para este valor M_{eq} (GEETHA *et al.* 2009; WESCH *et al.*, 1993). Normalmente, a fase β torna-se dominante em ligas de titânio quando o teor de Mo atinge 10% em peso, e valores mais altos de M_{eq} geralmente resultam em ligas Ti- β mais estáveis (HO *et al.*, 1999; WELSCH *et al.*, 1993). No entanto, se o teor de Nb for relativamente baixo em porcentagem em peso, a fase β também inclui a formação da fase α metaestável (MATHEBULA *et al.*, 2020).

As fases α e β também formam a base para a classificação normalmente aceita de ligas de titânio. As ligas que têm apenas estabilizadores α e possuem inteiramente essa fase são conhecidas como ligas α . As ligas contendo 1-2% de estabilizadores β e cerca de 5 – 10% da

fase β são denominadas como ligas quase α . Ligas contendo quantidades maiores de estabilizadores β que resultam em 10-30% de fase β na microestrutura são conhecidas como ligas $\alpha+\beta$. Ligas com estabilizadores β ainda mais elevados, onde a fase β pode ser retida por resfriamento rápido, são conhecidas como ligas β metaestáveis. Essas ligas decompõem em $\alpha+\beta$ com o envelhecimento. Muitas das ligas biomédicas pesquisadas de titânio pertencem à classe $\alpha+\beta$ ou β metaestável (LING *et al.*, 2021).

Nas ligas de titânio convencionais, a temperatura de transição de fase α a β tem grande importância no projeto destas ligas e um papel fundamental para a determinação de processos de tratamento térmico e conformação mecânica. Através de diferentes condições de processamento termomecânicos são desenvolvidas e projetadas as várias microestruturas da liga. Quando essas ligas são tratadas termicamente com temperaturas acima da temperatura de transição β , resultam em estruturas lamelar e acicular e são tipicamente conhecidas nas estruturas tratadas de ligas Ti- β . E quando essas ligas são conformadas mecanicamente abaixo da temperatura de transição, na região das fases $\alpha+\beta$ e depois tratadas termicamente com temperaturas abaixo da transição $\alpha+\beta$, isso gera uma mistura de fases $\alpha + \beta$. Essa fração volumétrica da quantidade de cada fase será dependente da composição química da liga, das temperaturas de tratamentos térmicos e das taxas de resfriamento, podendo ser alterada as fases das ligas Ti- β e formar uma mistura de estruturas de glóbulos a ripas. Quando essas ligas são resfriadas mais rapidamente, a fase β transformada pode constituir martensita α juntamente com a fase β retida em uma estrutura de ripas. Quando essa liga nesta mesma condição é resfriada muito lentamente a fase β fica totalmente retida de fase α muito finos como precipitados. Isso gera resistências extremamente altas nessas ligas (NIINOMI *et al.*, 2012).

Novas ligas de Ti- β tem sido desenvolvida e pesquisada por apresentar melhores propriedades em relação a ligas α e $\alpha+\beta$. Algumas destas propriedades são: memória de forma, capacidade de conformação, biocompatibilidade satisfatória e baixo módulo de elasticidade. Essas propriedades mecânicas são melhoradas, pois podem ser projetadas e controladas nestas ligas outras fases como, fase ω e fase martensita α'' . O uso de conformações mecânicas e tratamentos térmicos são processos utilizados para projetar e controlar a microestrutura de ligas de Ti- β (NIINOMI, 1998). Processos de conformação mecânica, envelhecimento e resfriamento em água em ligas de titânio produzem fases metaestáveis como a martensita hexagonal α' , a ortorrômbica α'' e a fase ω (MANTANI; TAJIMA, 2006). As ligas tipo Ti- β possuem fases estáveis sendo a α (HC) em baixas temperaturas e a fase β (CCC) em temperaturas maiores e três fases metaestáveis, a α' , α'' e fase ω . Conforme a quantidade de estabilizadores destas fases, as ligas Ti- β podem ser classificadas como estáveis e metaestáveis.

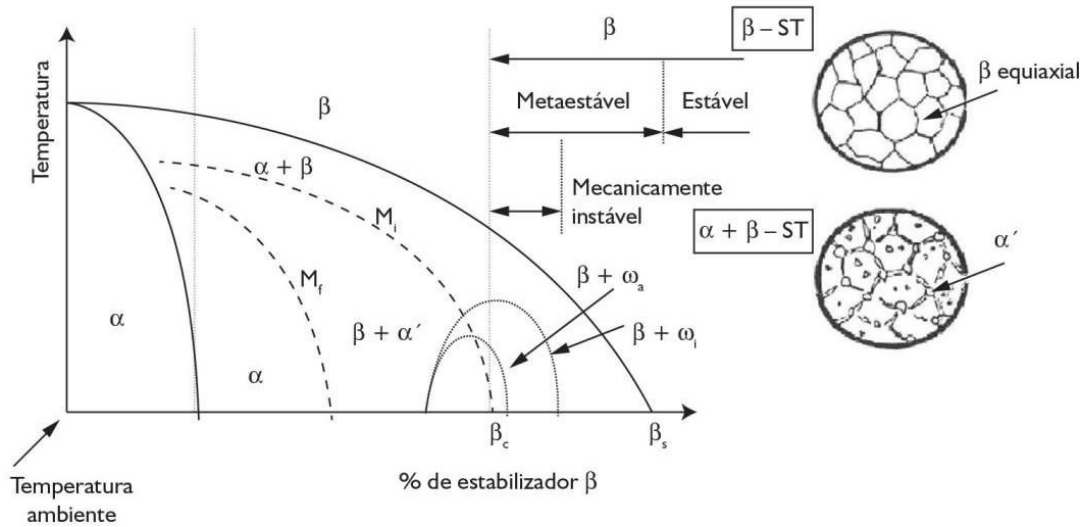
2.5. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM LIGAS DE TITÂNIO

O termo "martensita" é amplamente utilizado na descrição de aços e deriva de uma terminologia específica dessa área. Uma das características marcantes de uma reação martensítica é sua independência em relação ao tempo, o que a torna conhecida também como "martensita atérmica". Essa transformação depende diretamente da velocidade de resfriamento e ocorre quando há uma redução abrupta na temperatura. Durante esse processo, não há difusão de átomos ou alteração na composição química do material. Além disso, a faixa de temperatura em que a transformação acontece é uma propriedade intrínseca de cada liga metálica, permanecendo inalterada mesmo com o aumento da taxa de resfriamento (FROES *et al.*, 2015). Esse tipo de transformação é caracterizado por um movimento coordenado dos átomos, que ocorre por meio de cisalhamento, resultando em uma mudança homogênea e microscópica na estrutura cristalina. Especificamente, há uma conversão da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para hexagonal compacta (HC) em um dado volume do material (LÜTJERING E WILLIAMS, 2007).

A transformação martensítica inicia-se em uma temperatura definida como M_i e se completa em outra chamada M_f . Essas temperaturas podem ser observadas em diagramas pseudo-binários, como ilustrado na Figura 3, que apresenta os produtos resultantes da decomposição da fase.

Embora existam representações mais simples das ligas Ti-Mo (ZHANG, *et al.* 2019; HAYNES, 2015) e Ti-Nb (KANAPAAKALA *et al.* 2018), o diagrama de fase esquemático de um pseudo-binário do titânio e um estabilizador da fase β proposto por Laheurte (2005) apresenta a ampla gama de estados transientes e transformações de fase devido ao amplo campo $\alpha + \beta$. A formação da fase martensita α' e α'' foi adicionada ao diagrama, respectivamente para concentrações abaixo e acima de 14% em peso de Nb (LAHEURTE, *et al.* 2005). Normalmente as fases martensíticas são produzidas quando a liga é submetida a resfriamento rápido, partindo da região β , pode também ser produzida quando não há uma composição mínima adequada de elementos betagênicos para formar a fase β metaestável.

Figura 3 – Diagrama de fase esquemático de um pseudo-binário do titânio e um estabilizador da fase β .



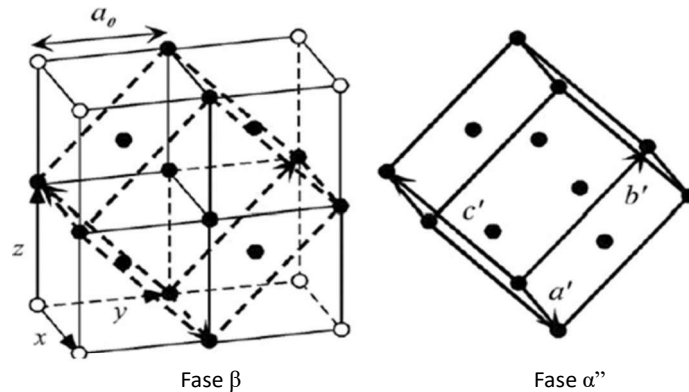
Fonte: Laheurte; Eberhardt; Philippe (2005).

A fase metaestável α'' nas ligas tipo Ti- β são formadas de dois tipos: (1) martensita induzida por deformação e (2) martensita induzida por tensão. Grosdidier *et al.* (2000) distinguem estes dois tipos de martensita para uma liga Ti- β metaestável, ou seja, β -CEZ (Ti-3,9Mo-4.5Nb), uma liga desenvolvida pela empresa Cezus. A β -CEZ foi submetida a tratamento térmico de têmpera a diferentes temperaturas (920 °C, 860 °C, 850 °C e 750 °C) seguido de ensaio de tração. A β -CEZ tem uma temperatura transus- β de 900 °C (PETERS, *et al.* 1996). O tratamento térmico em 920 °C e 860°C obteve unicamente a fase β , e durante o ensaio de tração provoca a transformação da fase β em martensita, que é induzida por tensão, conhecida como martensite induzida por tensão. A natureza metaestável da fase β a 920°C e 860°C causou a transformação martensítica induzida por tensão. O tratamento térmico de têmpera à uma temperatura ligeiramente inferior (850 °C) aumentou a estabilidade da fase α e a transformação da martensita induzida por tensão. Quando a liga β -CEZ foi tratada termicamente a 750 °C, não formou martensite durante o ensaio de tração, apenas na deformação plástica (GROSDIDIER AND PHILIPPE, 2000). Fahr *et al.* (1971) distinguiram entre a formação de martensite induzida por tensão e por deformação em aço inoxidável austenítico deformado plasticamente. A martensita induzida por tensão forma-se como resultado da tensão elástica durante a deformação ($\sigma_{A \rightarrow M} < \sigma_{\text{yield-A}}$), enquanto a martensita induzida por deformação forma-se quando a deformação na austenita precede a sua formação ($\sigma_{A \rightarrow M} > \sigma_{\text{yield-A}}$) (FAHR *et al.*, 1971) A formação de martensita após tratamento térmico de têmpera também foi relatada. Portanto, o tratamento térmico de têmpera de ligas Ti- β podem produzir também a formação de fases martensíticas, tais como a fase α' de microestrutura

cristalina hexagonal e a fase α'' de microestrutura ortorrômbica (KIM, *et al.* 2005). Em ligas de titânio, quando utilizamos uma grande quantidade de elementos químicos estabilizar a fase β e posteriormente realizamos tratamento térmico em condições de resfriamento muito rápido nestas ligas, são produzidas também quantidades de fases martensíticas α'' ortorrômbica Figura 4.

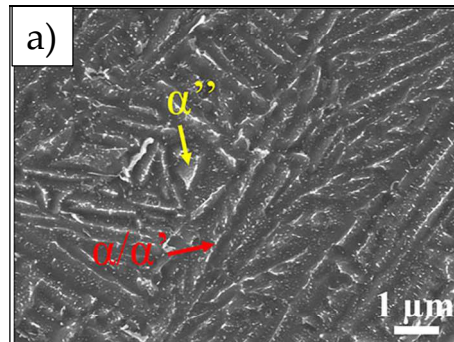
Entretanto, a formação completa de martensita só é possível através da aplicação de energia externa por meios mecânicos e é referida como martensita induzida por tensão OLSON *et al.*, 1976; NEELAKANTAN *et al.*, 2014. Cojocarú *et al.* (2013) estudaram a laminação a frio da liga Ti-29Nb-9Ta-10Zr com redução e espessura de (20%, 40% e 60%). A análise de DRX confirmou a formação de fase α'' em todas as amostras deformadas. Os parâmetros de rede calculados da fase α'' para amostra laminada a 20% foram $a = 0,323\text{nm}$, $b = 0,472\text{nm}$ e $c = 0,462\text{nm}$. Mudanças no parâmetro de rede para a fase α'' indicam a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ durante a laminação a frio. Um aumento na taxa de redução a frio de 20% para 40% e 60% mostrou um aumento da fração de volume da fase α'' (COJOCARU *et al.*, 2013). A ilustração esquemática das estruturas cristalinas da fase β e da fase α'' , Figura 5. (KIM *et al.*, 2006).

Figura 4 - Correspondência entre estrutura cristalinas CCC (fase β) e ortorrômbica (fase α'').



Fonte: KIM *et al.*, 2006.

Figura 5 – Ti-12-Mo-8Nb tratada termicamente, correspondência entre as morfologias ortorrômbricas da fase α'' e da fase α/α' .



Fonte: BORBOREMA *et al.*, 2017.

A presença da fase α'' modifica uma propriedade muito importante para as ligas biomédicas que é o módulo de elasticidade. Na estrutura cristalina ortorrômbrica, os átomos de titânio, quase 2/3 estão posicionados em um parâmetro de rede d_{hkl} mais afastados, isso proporciona uma menor força de atração entre os átomos daquela estrutura cristalina. E a partir do momento que temos outros elementos por solução sólida substitucional, estabilizadores da fase Ti- β , podemos diminuir também a força de atração entre os átomos daquela estrutura cristalina.

A fase martensítica α'' é caracterizada por uma morfologia com agulha acicular, mais fina do que a fase α' , pode ser gerada pela aplicação de deformação mecânica externa ou altas taxas de resfriamento e é formada quando a concentração de elementos estabilizadores β é maior do que na fase α' . Os estudos de DAVIS, FLOWER e WEST (1979) apontaram que a diminuição do teor de nióbio (Nb) na liga provoca uma transformação na estrutura da martensita, passando de hexagonal α' para ortorrômbrica α'' . Essa variação no teor de Nb também influencia a morfologia, que muda de massiva para acicular, e a subestrutura, que passa a apresentar características como deslocamento e macla. Os autores destacam que, em ligas contendo até 4% em peso de Nb, a formação de martensita hexagonal de morfologia massiva está associada a um fator difusional. Já para a martensita ortorrômbrica, a decomposição em uma estrutura modular composta por placas finas foi identificada como um comportamento consistente como o modo espinodal.

Segundo Campbell (2008), a decomposição espinodal é caracterizada como uma reação distinta por não envolver os processos tradicionais de nucleação e crescimento. Em vez disso, ela ocorre por meio da separação de fases ou do agrupamento atômico, guiado pela difusão.

Nesse processo, uma fase supersaturada se decompõe de maneira homogênea, originando duas novas fases que compartilham essencialmente a mesma estrutura cristalina, mas apresentam composições químicas diferentes da fase inicial.

A fase metaestável ω pode ser produzida nas ligas tipo Ti- β através de tratamentos térmicos de têmpera em altas temperaturas (ω atômico – ω a), ou através de tratamento térmico de solubilização (ST), o tratamento térmico de envelhecimento ocorre a temperaturas menores (ω isotérmica – ω i). As microestruturas cristalinas das fases ω a e ω i são hexagonais.

2.6. DIAGRAMA BO^- E MD^-

A estabilidade da fase β muda em ligas de Ti com a composição da liga, ou mesmo com a temperatura na mesma composição. Além disso, a relação entre a estabilidade de fase e as propriedades elásticas, por exemplo o módulo de elasticidade, a superelasticidade e o efeito de memória de forma são outros critérios importante para o desenvolvimento de ligas para implantes. É bem conhecido que o módulo de elasticidade e outras propriedades mecânicas mudam com o tipo de fases existentes na liga (ESCALA *et al.*, 2013; JINFENG *et al.*, 2021). Por exemplo, foi relatado que a fase ω tem o maior módulo de elasticidade, e a fase α'' da martensita tem um módulo menor do que a fase α' da martensita, e a fase β tem o menor módulo entre essas fases na maioria das ligas de Ti (ESCALA *et al.*, 2013; JINFENG *et al.*, 2021). O módulo de elasticidade não está relacionado apenas à estrutura cristalina, mas também às distâncias interatômicas na rede cristalina e o módulo pode ser controlado por ligas, tratamentos térmicos ou deformação plástica.

Assim existem dois parâmetros Bo e Md que são determinados teoricamente e podem mostrar qual o comportamento elástico para ligas de titânio com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. O Bo é a ordem de ligação que é uma medida da força da ligação covalente entre Ti e um elemento de liga, M . O Md é o nível de energia do orbital d do metal de transição de liga, M , que se correlaciona bem com a eletronegatividade e o raio metálico dos elementos. Esses valores estão listados na Tabela 4, uma vez que os cálculos foram recentemente estendidos para uma variedade de elementos de liga (KIM *et al.*, 2006; NAKANO *et al.*, 2011; NEACSU *et al.*, 2015; RAGANYA *et al.*, 2021; OZAN *et al.*, 201; KAUR *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2023).

Tabela 4 – Lista dos valores de Bo e Md para vários elementos de ligas em Ti-ccc

3d	Bo	Md (eV)	4d	Bo	Md (eV)	5d	Bo	Md (eV)	Other	Bo	Md (eV)
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sn	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Tc	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.98	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.724	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			

Fonte: SANTOS *et al.*, 2023.

Para uma liga, os valores médios de Bo e Md são definidos simplesmente tomando a média composicional de cada parâmetro e são denotados Bo^- e Md^- , respectivamente. Assim, a posição da liga se move no diagrama Bo e Md conforme a composição da liga muda. Com esses parâmetros, a estabilidade de fase, o módulo de elasticidade e o mecanismo de deformação são compreendidos no diagrama.

A estabilidade da fase β aumenta com o aumento do conteúdo dos elementos estabilizadores β , M, em várias ligas binárias Ti–M (M = Mo (CARABOLANTE, PEREIRA *et al.*, 2018), Nb (CHEN, 2023) e Ta (CHELARIU *et al.*, 2005). Em todos os casos de M = Mo, Nb e Ta, o módulo de elasticidade aumenta com o aumento do conteúdo de M na liga da fase β . A liga da fase β menos estável tem o menor módulo de elasticidade, e o aparecimento da fase ω na liga aumenta o módulo de elasticidade, então sua precipitação deve ser suprimida para manter o módulo de elasticidade baixo (KIM *et al.*, 2006. Por exemplo, o menor módulo encontrado é cerca de 75 GPa para Ti–15Mo, 70 GPa para Ti–20Nb e 60 GPa para Ti–64Ta. Ele tende a diminuir com o aumento Bo^- valor, com o $Bo^-=2,794$ para Ti–15Mo, $Bo^-=2,869$ para Ti–20Nb e $Bo^-=2,903$ para Ti–64Ta.

O diagrama Bo^- e Md^- é útil para tratar o problema de estabilidade de fase de ligas à base de Ti. Na Figura 6, a parte inferior deste diagrama, onde o valor de Bo^- é menor que 2,84, foi proposto por Morinaga *et al.* (2007). A região das ligas do tipo β é estendida sobre a alta Bo^- intervalo neste diagrama. As ligas do tipo β são conhecidas por serem deformadas pelo mecanismo de deslizamento ou pelo mecanismo duplo, dependendo em grande parte da estabilidade de fase das ligas (KAUN *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2023; CHEN *et al.*, 2023). O modo de deformação plástica muda do mecanismo duplo para o mecanismo de deslizamento

estabilizador da fase β , aumenta a resistência a corrosão por solução sólida, e com uma concentração muito menor em porcentagem de peso o nióbio e o tântalo estabiliza a fase β (NARAYANAN; KUMAR, 2008).

O nióbio é um elemento que possui características tipicamente metálicas, e sua composição de baixa valência demonstra características básicas. Esse material é muito promissor na indústria por ser dúctil e de fácil conformabilidade por processos de conformação simples. Para melhorar as propriedades mecânicas em altas temperaturas, normalmente combina elementos como, molibdênio, zircônio entre outros (MENON *et al.*, 2002). As propriedades mecânicas do nióbio são dependentes de algumas variáveis, dentre elas os elementos presentes nos espaços intersticiais e os tratamentos termoquímicos. Por tanto, o método de produção das ligas de nióbio influencia nas suas propriedades mecânicas. Em relação ao módulo de elasticidade, tanto o nióbio quanto o titânio possuem valores menores que outros metais. Tendo uma compatibilidade mecânica para a prevenção da reabsorção óssea, visto que o tecido duro tem módulo de elasticidade de 17 a 35GPa. É importante que o módulo do implante seja próximo do módulo do tecido duro, isso aumenta a vida útil do implante, pois melhora a distribuição das cargas solicitadas.

Em estudo de ligas Ti-Mo-Nb foram encontrados módulos de elasticidade de 78Gpa (JUNIOR *et al.*, 2017). O método utilizado para obter o módulo de elasticidade foi por pulso ultrassônico conforme norma ASTM E 1876, 10 vezes em cada corpo de prova de dimensão 20 x 4 x 1,5 mm³. Diversos autores pesquisaram a liga Ti-Mo-Nb com composição variada (GABRIEL *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2008) e comprovaram que o Nióbio e o Molibdênio são estabilizadores da fase β , sendo responsáveis pela diminuição do módulo de elasticidade.

Para o paciente, a importância do baixo módulo de elasticidade pode ser explicada pelo fato de o padrão normal de solicitação mecânica de um osso ser alterado de modo crítico quando um implante metálico é empregado em cirurgias ortopédicas. O osso e o implante passam a compartilhar o carregamento aplicado e, de acordo com a capacidade de adaptação do osso hospedeiro, pode ocorrer uma redistribuição da massa **óssea** com desmineralização em regiões próximas ao implante, este efeito é chamado de stress shielding (NIINOMI e NAKAY, 1998).

Como vista anteriormente para evitar o stress shielding, liga de titânio tipo Ti- β tem merecida atenção por melhorar as características de osseointegração pelo fator de módulo de elasticidade próximo tecido duro (NEWMAN, 1980). Nestas aplicações ligas tipo Ti- β com elementos não tóxicos como o Molibdênio, Nióbio entre outro, ganham espaço. Conforme estudos de Zhou (2023) e Niinomi (2012), o módulo de elasticidade estão diretamente relacionados com a estrutura cristalina e os parâmetros de rede destes átomos, em algumas ligas

de titânio multifásicas, o módulo é o resultado dos módulos das frações volumétricas das fases que compõe a liga. Podemos alterar esses parâmetros através tratamentos termomecânicos e adicionando elementos de ligas estabilizadores de determinadas fases.

Na Tabela 5, são apresentadas as principais propriedades dos três elementos químicos que serão utilizados na composição das ligas deste projeto de pesquisa.

Tabela 5 – Propriedades dos elementos químicos titânio, molibdênio e nióbio.

Propriedades	Titânio	Molibdênio	Nióbio
Símbolo	Ti	Mo	Ni
número atômico	22	42	40
Massa Molar (g/mol)	47,87	95,94	92,9
Ponto de Fusão	1668°C	2623°C	2.477°C
Ponto de Ebulição	3287°C	4639°C	4409°C
estrutura cristalina	fase (α) < 882°C fase (β) > 882°C	Cúbica de corpo centrado (β)	Cúbica de corpo centrado (β)
Parâmetro de rede cristalina (nm)	(α) a = 0,295; c = 0,468 (β) a=b=c 0,332)	a = b = c = 0,31653	a = b = c = 0,33007
Eletronegatividade (escala de Pauling)	1,54	2,16	1,6
Densidade (g.cm-3)	(α = 4,51) (β = 4,35)	10,23	8,57
Módulo de elasticidade	106GPa	261GPa	98,6GPa

Fonte: LIDE *et al.*, 2007; BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2010.

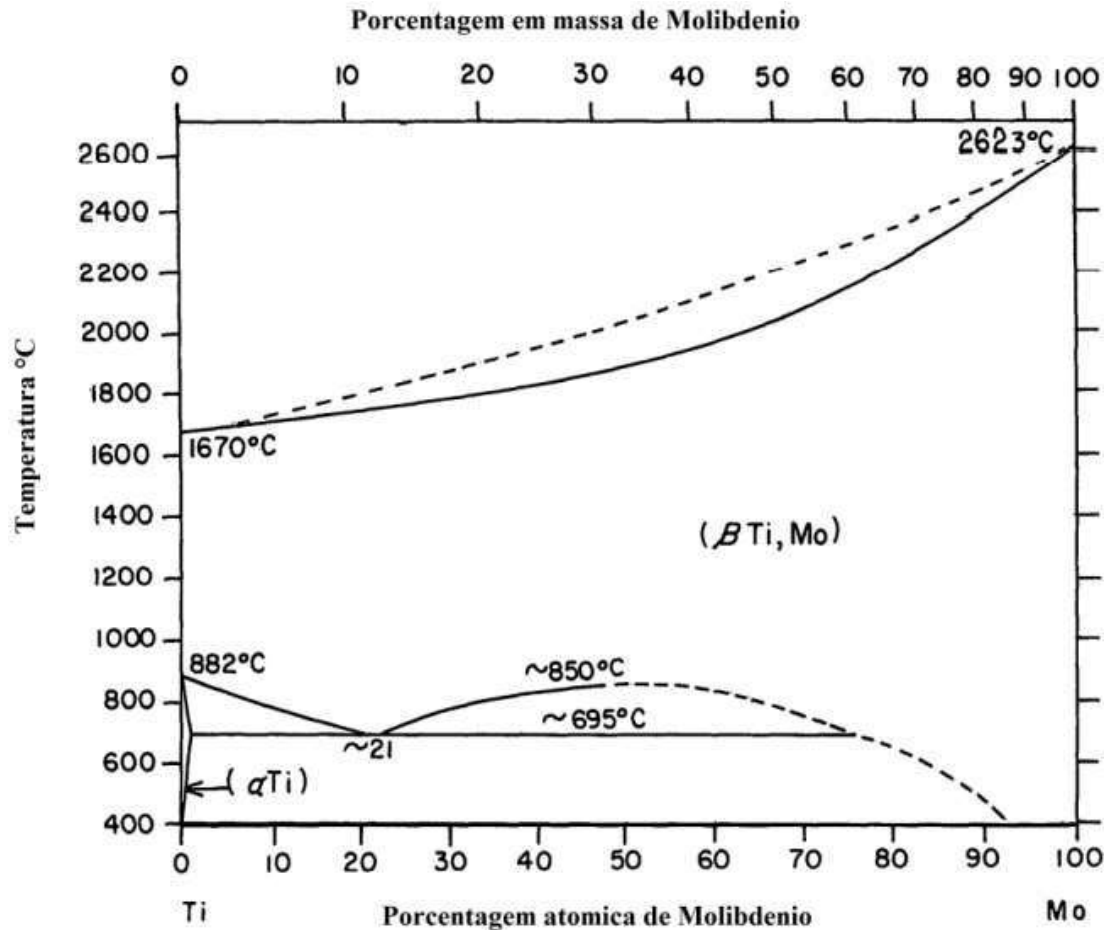
2.8. SISTEMA TITÂNIO– MOLIBDÊNIO

Dentre os sistemas que estão sendo estudados, o sistema titânio-molibdênio em determinadas composições apresenta potencial uso para aplicações biomédicas. Estudos mostram que a opção possui baixa toxicidade do elemento de liga e boas propriedades mecânicas (CHAVES *et al.*, 2016; ESCADA *et al.*, 2013, 2017; HO *et al.*, 2009; YU-YONG *et al.*, 2006).

No diagrama de fase do sistema Ti-Mo, o molibdênio na composição 100% apresentam ponto de fusão em 2623 °C, enquanto o titânio 100% apresenta temperatura de fusão de 1668 °C, Figura 7. A adição de titânio ao molibdênio resulta na diminuição do ponto de fusão da liga. A adição do molibdênio, que é um elemento estabilizador da fase β , diminuindo a temperatura

de transformação da fase β .

Figura 7 – Diagrama de fases do sistema Ti-Mo (MASSALSKI, 1990).



Fonte: Adaptado de Massalki, 1990.

Li *et al.* (2021) estudaram o sistema binário Ti-xMo ($x=4-20\%$ massa) verificando que a liga apresenta uma mistura de fases hexagonal α' e ortorrômbica α'' para concentrações próximas de 4%Mo e para concentrações acima de 6%Mo é encontrada somente fase α'' e acima de 10%Mo foi encontrada a fase β , que também foi observado por Ho *et al.* (1999) e que mostrou que a liga Ti_{7,5}Mo e a Ti₁₅Mo apresentam os menores módulo de elasticidade do sistema binário Ti-Mo. Zhao *et al.* (2012) estudaram algumas concentrações para a liga Ti-xMo variando o teor de molibdênio de 15 até 18 % em massa. Mostrando que a deformação a frio da liga pode gerar a fase ω , elevando o módulo de elasticidade da liga. O módulo de elasticidade encontrado para liga foi próximo de 75 GPa, mais baixo que o Ti-cp e que o Ti-6Al-4V, mesmo assim ainda é elevado se comparado com osso humano que pode chegar a 30 GPa.

Tal constatação pode ser reafirmada com base em Chen *et al.* (2006) que ao estudar o comportamento mecânico de ligas na mesma faixa de porcentagem de massa comprovou que

ligas com 15 e 20% de molibdênio tem valores de módulo de elasticidade e dureza Vickers menores que ligas com 5 ou 10% de Mo Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados sobre os estudos de propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo.

Liga Ti-xMo	Resistência a	Dureza	Módulo de
teor de molibdênio %at	compressão (MPa)	Vickers (HV)	elasticidade (GPa)
5	441	1876	30,4
10	451	1636	29,8
15	381	1560	26,7
20	392	1546	27,0

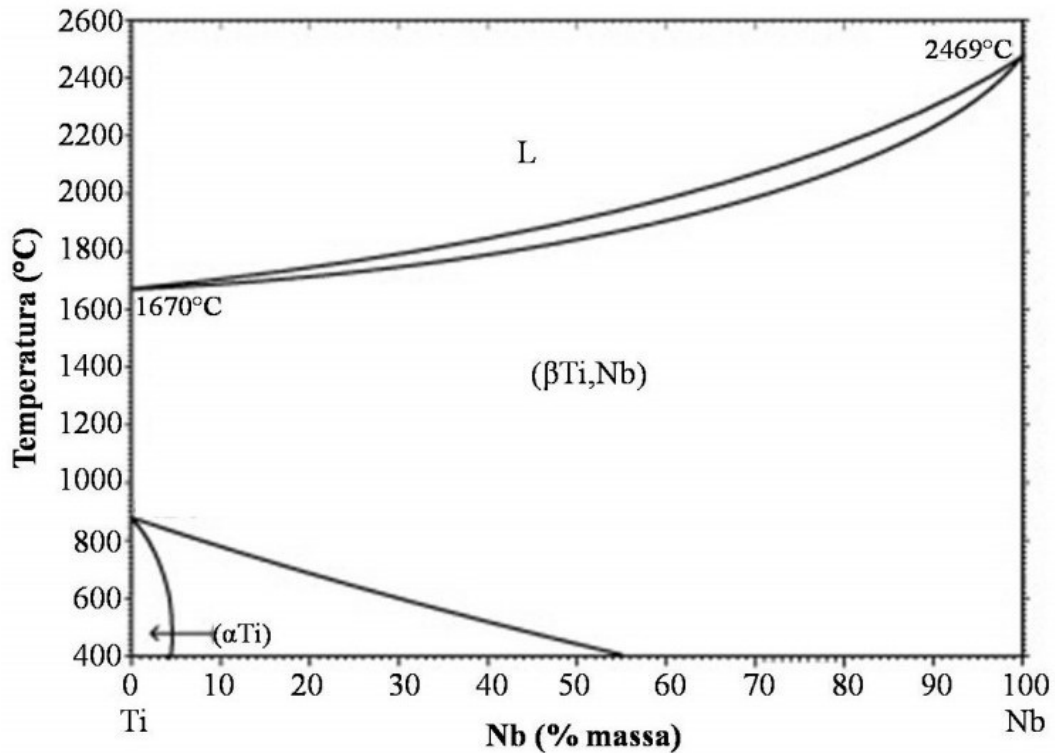
Fonte: CHEN *et al.*, 2006.

2.9. SISTEMA TITÂNIO - NIÓBIO

De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Nb, o nióbio possui uma solubilidade em ambas as fases cristalinas do titânio (α e β), conforme está ilustrado na Figura 8. na fase líquida do diagrama, o Nb pode ser considerado como isomorfo. Como vimos anteriormente a liga Ti-Nb atende a lei de Hume-Rothery, porém solução sólida (α e β) formadas a partir da adição de nióbio promovem maior dificuldade de escorregamento entre os planos de deslizamento do material, o que consequentemente contribui para aumentar a resistência mecânica destes materiais.

LEE *et al.* (2004) estudaram a microestrutura, as propriedades mecânicas e comportamento corrosivo de uma série de ligas binárias de titânio com conteúdo de Nb até 35% (peso), com ênfase colocada na relação estrutura-propriedade das ligas. Os resultados indicaram que a estrutura cristalina e morfologia das ligas Ti-Nb são sensíveis ao conteúdo de Nb. As ligas contendo 15% (peso) ou menos de Nb são dominadas por uma fase α' hexagonal com estrutura martensítica acicular. Quando o conteúdo aumenta para 17,5-25% (peso) de Nb, as ligas são compostas, principalmente, de uma fase ortorrômbica α'' . Com 27,5% (peso) de Nb, a fase β metaestável começa a ser mantida. Com teor de Nb superiores a 30% (peso), a fase β equi-axial é quase totalmente mantida.

Figura 8 – Diagrama de fases do sistema Ti-Nb (MASSALSKI, 1990).



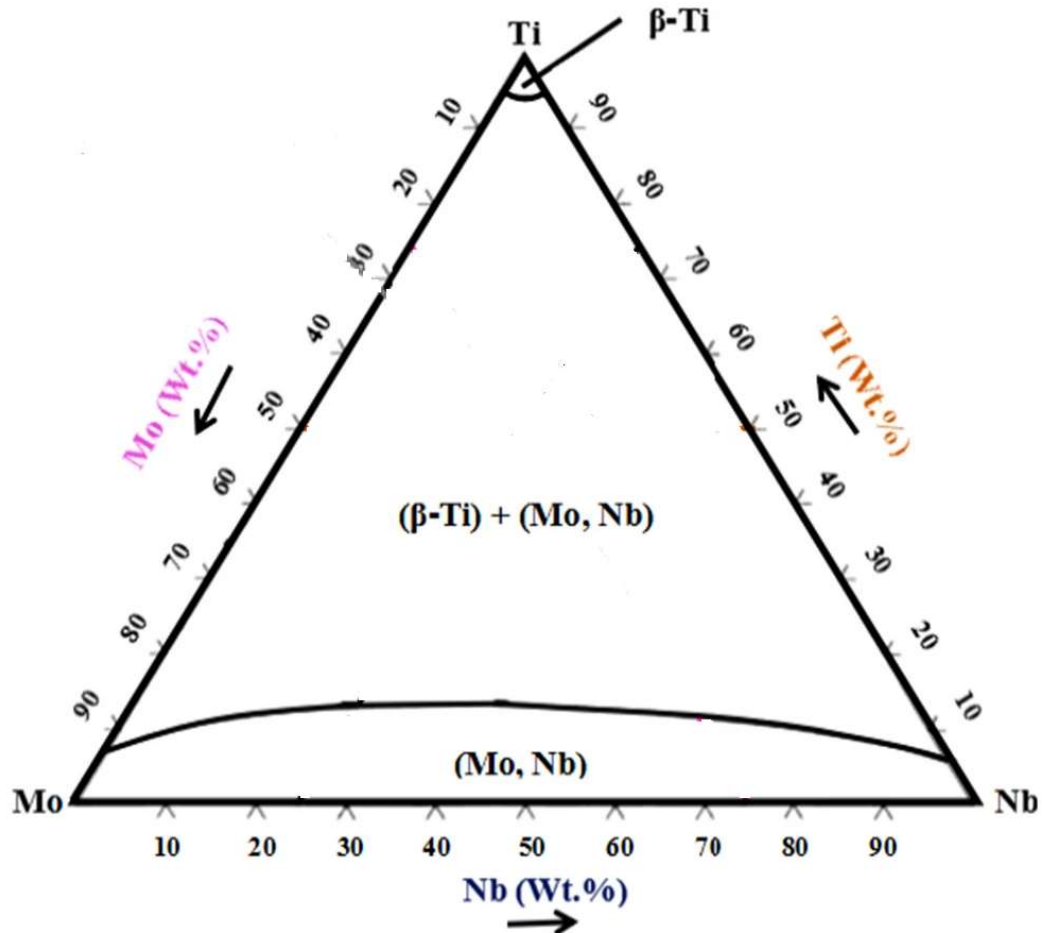
Fonte: Adaptado de Massalki, 1990.

2.10. SISTEMA TITÂNIO-MOLIBDÊNIO-NIÓBIO

Os elementos molibdênio e nióbio tem sido frequentemente utilizado na composição de ligas de titânio para obter melhores propriedades que o Ti puro como biocompatibilidade, resistência a corrosão, resistência ao desgaste com menores módulo de elasticidade.

As microestruturas mais próximas do equilíbrio das fases são aquelas obtidas pela condição de resfriamento dentro do forno, Figura 9.

Figura 9 – Diagrama de fases do sistema Ti-Mo-Nb à 1100°C (ORLINON, POLYAKOV, 1958).



Fonte: Adaptado de Orlinon, Polyakov, 1958.

Xu *et al.* (2013), analisou o comportamento mecânico das ligas Ti-15Mo-xNb com variação do nióbio de (x=5, 10, 15, 20 % massa). São observado tamanho de grãos similares em toda a ligas com menor % massa de Nb e com acrescimo % massa de Nb os tamanhos de grãos diminuem. O resultado do DRX apresentou picos de fase β , mas não apresentou outra fase como a fase α ou fases metaestáveis α' , α'' e ω . As propriedades mecânicas de dureza Vickers e de tensão de escoamento de compressão foram de (208- 246 HV) e (473-710MPa) respectivamente.

2.11. LIGAS DE TITÂNIO (METAESTÁVEIS)

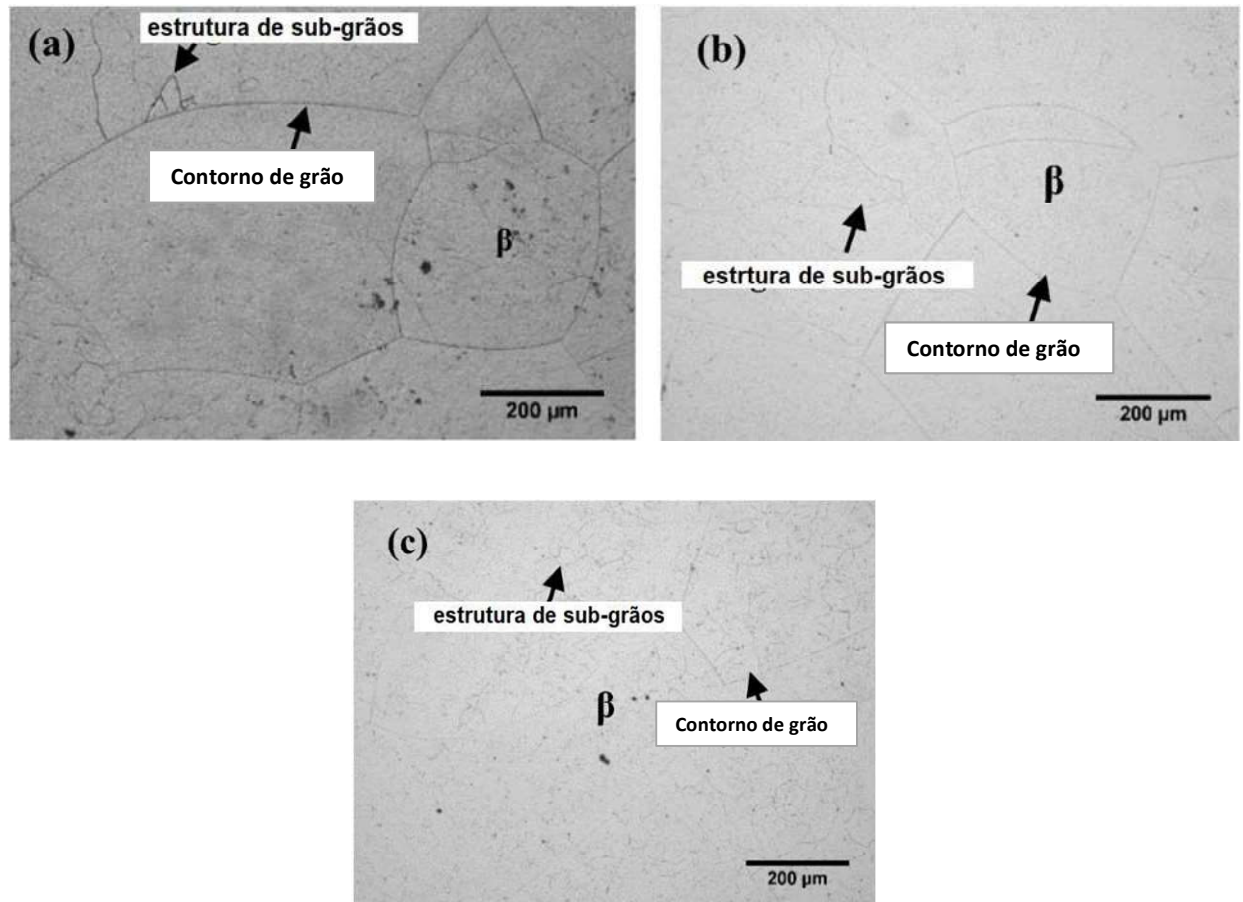
No estudo realizado por CHEN *et al.* (2006) para a liga Ti-15Mo apresentou um valor máximo de dureza Vickers de 381HV e tensão de escoamento de compressão de 1221MPa.

Em uma pesquisa realizada por Giorgia *et al.* (2008), verificou o comportamento da microestrutura do titânio nas ligas Ti-xNb com variação do nióbio de (x=5, 10, 15, 20, 25, 30,

35% massa). Conforme a quantidade de Nb aumentou, a microestrutura martensítica mudou sofrendo distorções de uma estrutura hexagonal (α') para uma estrutura ortorrômbica (α''). Percebeu a presença de pequenos precipitados da fase α nos contornos dos grãos da fase β quando amostra Ti-30Nb foi resfriada dentro do forno. E apresentou martensita ortorrômbica (α'') acicular quando a amostra foi resfriada em água. Nazari *et al.* (2015), produziram e analisaram uma série de ligas ternárias de Ti- xNb-yMo contendo várias quantidades de Nb ($x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ e 40 at. %) e Mo ($y = 3, 5$ e 10 at. %). A intensidade dos picos correspondentes na fase Ti- β aumenta gradativamente com o aumento de Nb e Mo na composição da liga. Com o aumento de Nb ou Mo, os picos de Ti- α diminuem e até desaparecem em casos com acréscimo de Nb ou Mo ($Nb \geq 30\%$ at. ou $Mo \geq 10\%$ at.). Isso implica que a estrutura originalmente era dominada pela Ti- α se transforma gradualmente em uma estrutura de fase Ti- β . Verificado que com o aumento da quantidade em peso de Nb na liga há também uma mudança na fração volumétrica da fase Ti- β , e/ou a formação da presença de outras fases, incluindo a estrutura de Widmanstätten que consequentemente altera as propriedades mecânicas desses materiais. O estudo de Lee (2004) sugeriu que para uma microestrutura dominante de Widmanstätten, o alongamento diminui ligeiramente à medida que sua fração de volume diminui.

No estudo de Raganya *et al.*, (2021) das composições das ligas: Ti-11,1Mo-10,8Nb(TMN1); Ti-10,2Mo-19,5Nb(TMN2) e Ti-9,2Mo-26,7Nb(TMN3) estão mostradas as micrografias ópticas destas ligas. A microestrutura da liga TMN1 Figura 10a é composta principalmente por grandes grãos equiaxiais de fase β e contornos de grão. O ataque químico revelou o aparecimento de estruturas com subgrãos ao longo dos grãos primários, que aparecem pelo processo de endurecimento após a conformações mecânicas. Estes subgrãos aparecem em proporção maior nas ligas TNM2 e TMN3, respectivamente, Figura 10b e 10c. O aumento adicional do número de átomos de Nb aumenta proporcionalmente a quantidade destes subgrãos. Na microscopia óptica não são observados o aparecimento de fase α'' martensítico e ou ω atômico nestas ligas, devido aparecimento de sub-grãos.

Figura 90 – Microscopia óptica das ligas: a) Ti-11,1Mo-10,8Nb(TMN1); b) Ti-10,2Mo- 19,5Nb(TMN2) e c) Ti-9,2Mo-26,7Nb(TMN3).



Fonte: RAGANYA, *et al.*, 2021

Foram realizados estudos com a liga Ti-10Mo-20Nb, uma liga da família de titânio do tipo Ti- β , através dos resultados identificou nestas ligas uma matriz de fase β precipitados de α . As amostras foram produzidas por fusão a arco e conformadas a frio com redução de 67% em área. O envelhecimento por 4 horas aumentou a quantidade da fase α fina na matriz β . E o envelhecimento por 24 horas criou uma quantidade de partículas grossas da fase α e juntamente com precipitados finos da fase α caracterizando 02 tamanhos diferentes das fases α . Obtendo uma relação microdureza (HV) por módulo de elasticidade (MPa) igual à 3,29, muito superior que a mesma relação das ligas comerciais de titânio comercialmente puro ASTM F67 grau 2 e igual à 1,24 e liga forjada ASTM F136 Ti-6Al-4V igual à 2,17 (GABRIEL *et al.*, 2015).

Ligas da família titânio do tipo Ti- β , a liga Ti-12Mo-13Nb foram produzida por fusão a arco, tratadas térmico têmpera à 1000°C por 01 hora e conformadas mecanicamente à frio. Essas ligas foram produzidas por duas rotas de processamento de refinamento de microestrutura. Em uma das rotas de processamento realizou tratamento térmico de recozimento e com isso ocorre

o aparecimento da fase ω . A fase ω precipitada no início dos tratamentos de recozimento atua como um centro de nucleação para uma fase α extremamente fina e dispersa que pode nuclear na interfase das fases β e ω . Como consequência, uma fase α nanoestruturada em uma matriz β é obtida e altas propriedades mecânicas podem ser esperadas (GABRIEL *et al.*, 2015).

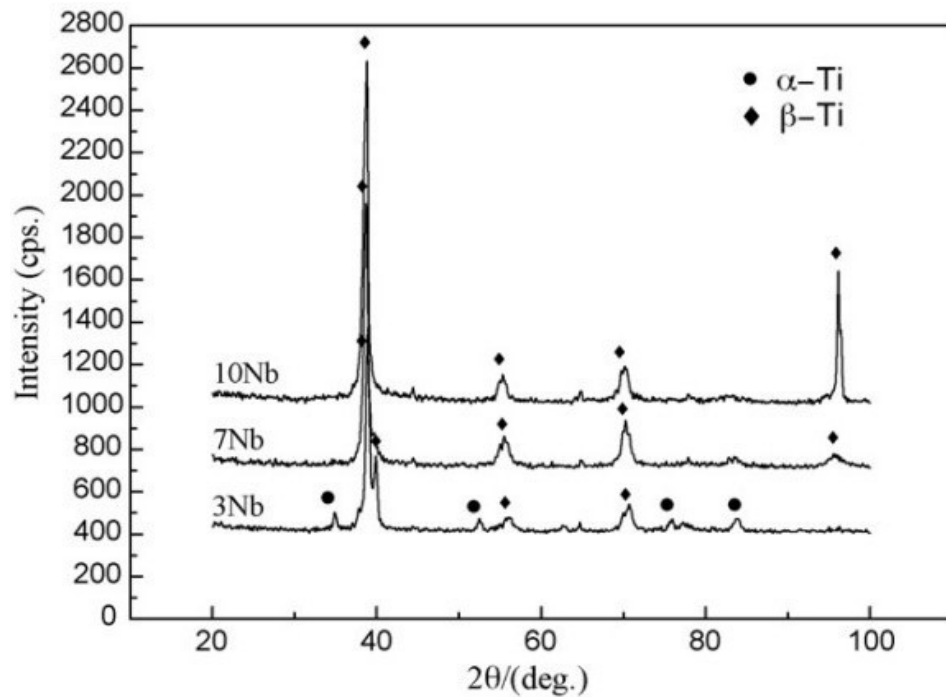
O mecanismo de decomposição da fase β metaestável neste material segue o comportamento clássico para este tipo de liga: rota 1; $\beta \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$ e a rota 2; $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$ que está de acordo com o mecanismo proposto para ligas do Ti- β de baixa estabilidade (TERLINDE *et al.*, 2005).

Foram produzidas ligas de titânio do tipo Ti- β com as composições Ti-10Mo- (3,6,9) % em peso de Nb e tratadas termicamente à 950°C por 1 hora. Em uma das ligas, Ti-10Mo-3Nb apresentou uma fase acicular α' e uma precipitação da fase ω com morfologia elíptica na matriz β . Essa variação na morfologia da fase ω tem sido associada as diferenças nos tamanhos de rede entre as fases β e ω . Em diferentes sistemas de ligas de Ti- β temos observado esses mecanismos (VILLARS, CALVERT, 1991). Obtendo uma relação microdureza (HV) por módulo de elasticidade (MPa) igual à 3,25, muito superior que a mesma relação das ligas comerciais de titânio comercialmente puro ASTM F67 grau 2 e igual à 1,24 e liga forjada ASTM F136 Ti-6Al-4V igual à 2,17 (GABRIEL *et al.*, 2010). E um pouco menor que a liga Ti-13Nb-13Zr que é de 4,0.

No estudo de XU *et al.* 2008, as ligas de titânio do tipo Ti- β com composição Ti- 10Mo- (3,7,10) % em peso de Nióbio foram produzidas por fusão a arco e analisados sem adição de qualquer tratamento térmico. A morfologia da amostra apresentou grãos equiaxiais. Foram encontrando a presença de fases α dispersas na matriz Ti- β . Com o aumento da quantidade do elemento nióbio na composição das amostras, observou uma diminuição da fase α , o que está de acordo com a teoria, pois o Nióbio é um forte estabilizador da fase β , conforme identifica o difratograma da Figura 11. Todas as ligas apresentaram alta microdureza Vickers (394-441HV), alta resistência a compressão (1717-1918MPa) e baixo módulo de elasticidade (60-70GPa).

No estudo Almeida *et al.* 2024, as ligas de titânio do tipo Ti- β com composição Ti-12Mo-25Nb em peso Nióbio foram produzidas por fusão a arco e analisados após tratamento térmico à 950°C e resfriamento em água. Os resultados indicaram que a microestrutura continha apenas a fase β -Ti (metaestável). As medidas de microdureza Vickers foram de 210 ± 2 HV, e o módulo de elasticidade foi de 74 GPa. Assim, a liga Ti-12Mo-25Nb apresentou uma razão dureza-módulo (H/M) de 2,84.

Figura 101 – Difrátograma de raios X das ligas: a) Ti-10Mo-3Nb, b) Ti-10Mo-7Nb e c) Ti-10Mo-10Nb.



Fonte: XU, CHEN et al., 2008).

2.12. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DE TITÂNIO

No que se refere ao titânio e suas ligas, as propriedades mecânicas são significativamente influenciadas pela microestrutura e pelos tratamentos termomecânicos aos quais esses materiais foram submetidos (COSSU *et al.*, 2019). Sabe-se que o limite de resistência à compressão das ligas de titânio pode apresentar uma ampla variação, oscilando entre 500 MPa, no caso do titânio comercialmente puro, e até 1500 MPa para ligas Ti-β endurecidas por precipitação. Para as ligas intermediárias, caracterizadas por uma microestrutura bifásica $\alpha + \beta$, os valores típicos de resistência situam-se no intervalo de 900 a 1300 MPa, conforme tabela 7.

Tabela 7 – Propriedade mecânica de alguns projetos de ligas desenvolvidas para aplicações biomédicas.

Liga	Resistência à compressão (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Redução (%)	Módulo de Elasticidade compressão (GPa)	Tipo de liga
Ti-Grau 1	240	170	24	30	103	α
Ti-Grau 2	345	270	20	30	103	α
Ti-Grau 3	450	380	18	30	103	α
Ti-Grau 4	550	485	15	25	104	α
Ti-6Al-4V ELI (recozida)	860-965	795-575	10-15	25-47	101-110	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V (recozida)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8,1-15	25-45	114	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2.5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-1.5B	925-1080	820-930	15-17	35	120	$\alpha + \beta$
Ti—15Sn—4Nb—2Ta—0.2Pd (recozida)	560	790	21	64	89	$\alpha + \beta$
Ti—15Zr—4Nb—4Ta—0,02Pd (recozida)	715	693	28	67	94	$\alpha + \beta$
Ti-13Nb-13Zr (envelhecida)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
TMZF(Ti—12Mo—6Zr—2Fe) (recozida)	1060-1100	1000-1060	18-22	64-73	74-85	β
Ti-15Mo (recozida)	874	544	21	82	78	β
Tiadyne 1610 (recozida)	851	736	10	82	81	β
21RX (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si)	979-999	945-957	16-18	60	83	β
Ti—29Nb—13Ta—4.6Zr	911	864	13,2	68	80	β

Fonte: NIINOMI, 1998; NEELAKANTAR, 2014.

As propriedades mecânicas de compressão são importante para a especificação de materiais que possam ser aplicados em implantes . Destaca-se que a ductilidade das ligas de titânio é fortemente condicionada pela microestrutura. Quando o processamento do material ocorre no campo β , em vez do campo $\alpha + \beta$, observa-se uma maior redução de área, uma vez que a fase β se caracteriza por apresentar superior ductilidade (RABIEL, 2020).

Ligas pertencentes ao sistema Ti-Mo-Nb exibem uma particularidade quando submetidas a ensaios de compressão. Esses materiais podem manifestar, de forma recorrente, o fenômeno de duplo escoamento, no qual o primeiro estágio de escoamento está associado à tensão crítica necessária para induzir a formação da martensita α'' a partir da fase β . O reduzido valor da tensão correspondente a esse primeiro escoamento está correlacionado a um ligeiro incremento na vida útil de implantes fabricados com essas ligas para aplicações de biomateriais metálicos (GU *et al.*, 2022).

2.13. TRATAMENTOS TÉRMICOS EM LIGAS TITÂNIO-BETA

As propriedades das ligas Ti- β são relacionadas com a estabilidade das fases α e β e das fases metaestáveis α' , α'' e ω . São dependentes da composição da liga, mecanismo de deformação, tratamento térmico. O efeito da composição da liga e das fases constituintes podem ser previstos usando várias abordagens de projeto de ligas. A influência dos tratamentos térmicos na microestrutura das ligas está representada na Tabela 8. Estão apresentadas a classificação de algumas ligas em função da influência do tratamento térmico. O mecanismo de tratamento térmico junto ou separado de alguma deformação mecânica pode melhorar características dessas ligas e sua capacidade de ajustar na resistência mecânica introduzindo as discordâncias, ou seja, promovendo defeitos na estrutura cristalina.

A resistência mecânica de tração/compressão pode ser melhorada empregando-se mecanismos de fortalecimento, como o endurecimento por trabalho, o fortalecimento do refinamento do grão, o fortalecimento da precipitação e o fortalecimento da dispersão. Uma das melhores maneiras de aumentar a resistência à tração/compressão, mantendo um módulo de elasticidade baixo é geralmente introduzir muitos deslocamentos por trabalho a frio severo ordinal, como laminação a frio, estampagem e trabalho a frio especial, como torção de alta pressão (HPT), rolo acumulativo colagem (ARB) e pressão angular de canal igual (ECAP) (YILMAZER *et al.*, 2009).

Tabela 8 – Influência dos tratamentos térmicos na microestrutura das ligas

LIGA	MICROESTRUTURA	TIPO DE TRATAMENTO TÉRMICO	AUTOR
Ti-12Mo Ti-10Mo-8Nb Ti-8Mo-16Nb Ti-6Mo-24Mo Ti-4Mo-32Nb	fase matriz β com pico fase ω na Ti- 12Mo	recozimento; Têmpera; laminado a frio; homogeneização/ Têmpera	Neacsu <i>et al.</i> , 2015
Ti-15Mo	precipitados ω na matriz β	Homogeneização; Tempera; envelhecimento Homogeneização; Tempera	Matsumoto, H; Sakedai, E.; Hashimoto, H.,2004
Ti-8Mo	precipitados ω na matriz β	Envelhecimento	Green, 2004
Ti-10Nb Ti-20Nb	fase matriz β + fases α' em forma de agulhas em menor quantidade fase ω .	Forjamento ao ar; recozimento	Sato, 2015
Ti-13Nb-13Zr	α + β martensítica α' HC + martensítica α' HC + martensítica α''	Homogeneização; Têmpera	Lee <i>et al.</i> , 2020
	α + β martensítica α' HC +	Homogeneização; Envelhecimento	Kim <i>et al.</i> , 2020

		Homogeneização; Têmpera	
	martensítica α' HC	Homogeneização; Têmpera Homogeneização; Têmpera; L	Kim <i>et al.</i> , 2020
	fase β predominante e martensítica α'' e	homogeneização; Têmpera Homogeneização; Têmpera; L; recozimento	
Ti-30Nb-1Mo- 4Sn	fase β predominante α	Homogeneização; Têmpera; L; homogeneização; Têmpera	Liang <i>et al.</i> , 2013
	fase β predominante e martensítica α'' fase β	Homogeneização; Têmpera; L; Homogeneização; Têmpera; L; recozimento	
Ti-25Nb-2Mo- 4Sn	precipitados martensítica α'' fase β martensítica nano α'' precipitação α		Shun <i>et al.</i> , 2012
	fase β predominante e Martensítica α'' fase menor ω	Homogeneização; Têmpera;	Shijuan <i>et al.</i> , 2013
Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn	fase matriz β predominante com precipitados martensítica α'' e fase invisível ω em formas de placas	Homogeneização; Têmpera; Recozimento	Ping <i>et al.</i> , 2006
Ti-30Nb-3Pb Ti-30Zr- 1Cr-5Mo Ti-30Zr-2Cr- 4Mo Ti-30Zr-3Cr-3Mo Ti-30Zr-4Cr Ti-30Zr- 5Cr	fase α' morfologia acicular + fase ω induzida na fase matriz β	Homogeneização; Têmpera/ Homogeneização/ Têmpera	Zhao <i>et al.</i> , 2011
Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta–(0,06–0,07) O	fase matriz β com tamanho de grão médio		
	$\approx 60 \mu\text{m}$ + fase fina α'' distribuídos na matriz.	homogeneização + normalização; homogeneização + envelhecimento	Taddei <i>et al.</i> , 2007
Ti – 30Nb –(8- 10)Ta – 5Zr	Fase β equiaxial com diâmetro de grão de $62,3 \mu\text{m}$ + fase fina α'' distribuídos na matriz.	homogeneizadas + normalização; recozimento	Obbard <i>et al.</i> , 2010
Ti – 29Nb – 13Ta- 4.6Zr	Fase matriz β metaestável e martensita α'' ortorrômbica	Homogeneização; Têmpera; Laminado a frio; envelhecimento baixa temp.; Têmpera	Paine <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

2.14. FORJAMENTO ROTATIVO A FRIO

O forjamento radial ou por pressão é um dos processos utilizados para a fabricação de próteses, principalmente de grandes dimensões. O equipamento básico utilizado é o mesmo que o utilizado para ligas cobalto-cromo ou para os aços inoxidáveis 316L, produz tubos, barras ou fios, pertencendo ao grupo de processos de conformação *near-net-shape*. Os martelos de forjamento (ou matrizes) ficam arranjados concentricamente ao redor do lingote a ser forjada. Os martelos de forjamento realizam um movimento radial de alta frequência com marteladas curtas. Após um passe de redução ser realizado, as matrizes são trocadas por outras de diâmetro menor e assim subsequentemente até que o diâmetro desejado seja alcançado. O titânio e a maioria das suas ligas não são suscetíveis a fissuração por ação de tensões térmicas e, por isso, depois do processo de forjamento as ligas são normalmente arrefecidas ao ar. Depois do forjamento forma-se habitualmente uma camada superficial fina ($<0,51\text{mm}$) e frágil, rica em oxigénio, composta por fase α . Por este motivo, as peças devem ser sujeitas a processos de polimento ou decapagem para produzir um acabamento superficial limpo e uniforme, livre dessa camada frágil (NEELAKANTAN *et al.*, 2014; RUUD *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2021).

O forjamento de ligas de titânio beta (β) é uma técnica essencial para melhorar as propriedades mecânicas desses materiais, tornando-os adequados para diversas aplicações industriais e biomédicas. As ligas β , predominantemente compostas pela fase β (CCC), o que confere maior capacidade de deformação e ductilidade, especialmente em temperaturas mais baixas, em comparação com as ligas de titânio α e $\alpha+\beta$ (HALE *et al.*, 2018).

Esse processo, quando realizado a quente, permite a recristalização do material, alterando sua microestrutura e aprimorando propriedades como resistência ao impacto, à tração e ao desgaste (BJÖRK *et al.*, 2020). Além disso, o forjamento a frio também pode ser uma alternativa em ligas β , pois pode aumentar a dureza e o módulo de elasticidade sem prejudicar a integridade estrutural do material (LI *et al.*, 2020).

Em ligas β , como as Ti-15Mo e Ti-15Mo-Nb, o controle das condições de processamento, como temperatura e velocidade de deformação, é fundamental para controlar a formação de fases metaestáveis, como α'' e β'' , que impactam diretamente nas propriedades mecânicas do material (GU *et al.*, 2022). O uso do forjamento em ligas β também se destaca como uma solução econômica, permitindo a produção de componentes com excelente resistência, o que é fundamental para setores exigentes como o aeroespacial e biomédico, onde a resistência à corrosão e à fadiga são essenciais (ZHOU *et al.*, 2023).

Os estudos de Peiyu (2019), Wang (2021 e Zhang, 2015, com ligas biomédicas Ti₇₄-

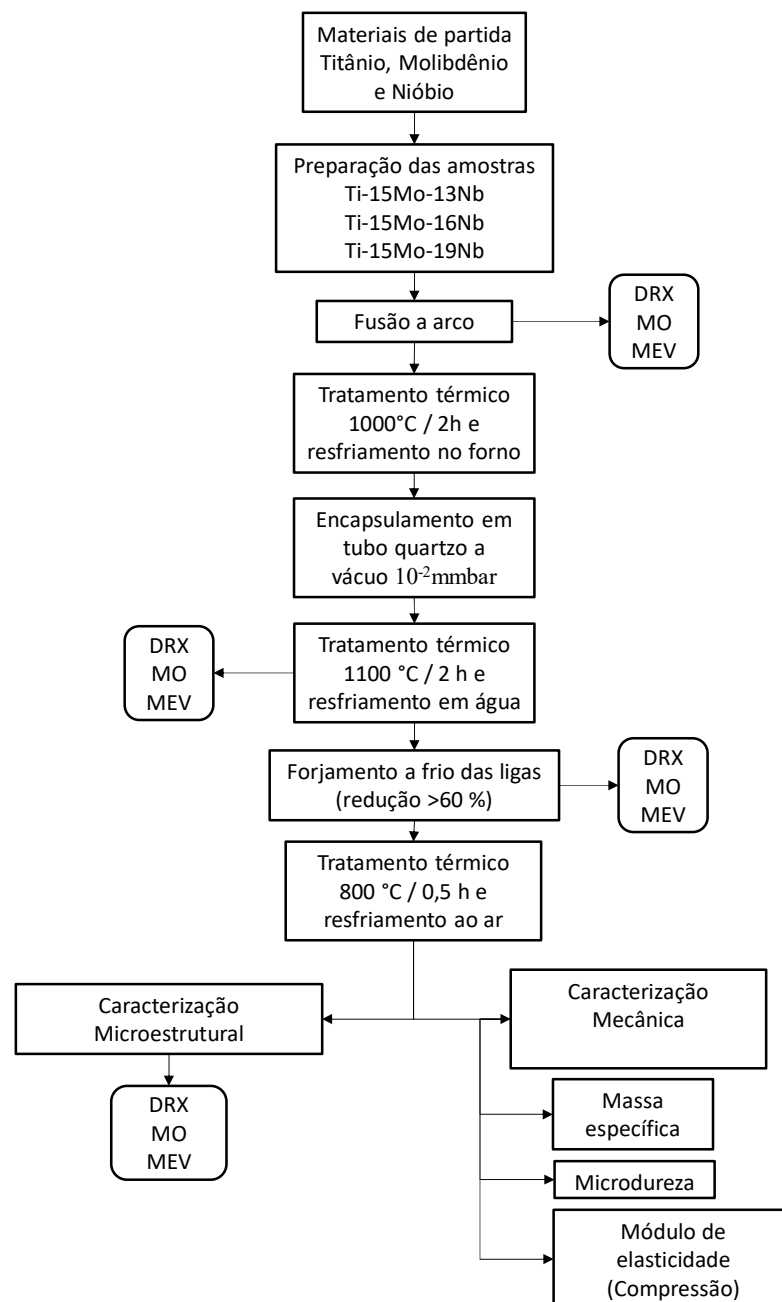
$x\text{Mo}_x\text{Nb}_{26}$ e Ti-30Nb a fase β retida no resfriamento rápido da etapa anterior se manteve estável apesar da deformação plástica. Sua presença tem se tornado objeto de estudo em ligas de titânio β mecanicamente estáveis.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.VISÃO GERAL

O estudo da tese envolve várias etapas. Para o melhor entendimento estamos apresentando o diagrama de fluxo, Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma do processamento e caracterização das ligas Ti-15Mo-xNb (x=13, 16 e 19% em peso).



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

O diagrama apresenta os procedimentos que foram cumpridas desde a etapa do

processamento, caracterização microestrutural, avaliação das propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-15Mo-xNb ($x=13,16$ e 19% em peso). A caracterização microestrutural está presente em mais de uma etapa, e tem por objetivo principal rastrear as possíveis alterações de mudanças de fases desde o material bruto de fusão até as etapas finais com o material em sua superfície tratada.

3.2. MATERIAIS

Para a fabricação das ligas Ti-15Mo-xNb ($x=13, 16$ e 19% em peso), as matérias-primas precursoras utilizadas foram: O titânio comercialmente puro utilizado foi doado pelo Departamento de Engenharia de Materiais/Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo (DEMAR/EEL/USP - EEL) na forma de barra cilíndrica de 6 mm de diâmetro por 300 mm de comprimento, classificado como ASTM F67 (ou de Grau2). O molibdênio na forma de grânulos de diâmetro de 1,0mm e pureza de 99,9% foi doado pelo fornecedor Sigma Aldrich. O nióbio, na forma de folhas com 0,40mm de espessura e pureza de 99,8% foi doado pelo Departamento de Engenharia de Materiais/Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo (DEMAR/EEL/USP - EEL).

Assim as ligas foram preparadas com elementos Ti, Mo e Nb de alta pureza. Informações sobre essa pureza estão na Tabela 9. O titânio foi cortado em pequenas dimensões apropriadas ao tamanho do cadinho do forno de fusão a arco.

Tabela 9 – Informações sobre pureza dos elementos das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso).

Elements	Purity (Wt.% min.)	Supplier
Ti	99,5	USP-Lorena
Mo	99,9	Sigma Aldrich
Nb	99,9	USP-Lorena

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Logo após as matérias primas foram submetidos a decapagem química de ácido fluorídrico (HF) e ao ácido nítrico (HNO₃). A proporção nos volumes é apresentada na Tabela 10. Após a decapagem, os metais foram lavados em água destilada para retirar toda solução ácida restante.

Passando em seguida por uma estufa à 150°C por 4 horas para evaporação de todo o

resíduo líquido (Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) / IEM – UNIFEI).

Tabela 10 – Composição volumétrica da solução utilizada para decapagem do Titânio, Molibdênio e Nióbio

Elementos	Proporção em volume		
	HNO ₃	HF	H ₂ O
Ti	4	1	-
Mo	-	2	1
Nb	2	2	1

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

3.3. PESAGEM E CÁLCULO DA MASSA ESPECÍFICA

Os metais foram pesados utilizando uma balança analítica (com precisão de 0,1 mg da marca Shimadzu, modelo AUY220, instalada no Laboratório de Processamento e Caracterização de Material (LPCM/ IEM – UNIFEI) com quatro casas de precisão, na composição desejada com uma massa total de lingotes de 30 gramas, obtendo a composição química, Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química (%-at.) das ligas de Ti-Mo-Nb.

Liga	Ti (%-at.)	Mo (%-at.)	Nb (%-at.)
1	72	15	13
2	69	15	16
3	66	15	19

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Segundo o princípio de Arquimedes, todo corpo, parcialmente ou totalmente imerso em fluido, sofre ação de uma força E chamada empuxo, sua direção é vertical no sentido de baixo para cima, sua intensidade é igual ao peso do líquido deslocado quanto o corpo foi imerso. Sendo assim, temos (ASKELAND, *et al.* 2014):

$$pm = pl \times \left(\frac{m}{m + m_a} \right)$$

Onde: p_m é a massa específica do sólido submerso, p_l é a massa específica do líquido, m

é a massa da amostra medida na balança no ar e m_a é a massa do sistema quando a amostra é submersa na água.

Sendo assim, sabendo a massa específica da água para determinada temperatura onde o experimento é realizado, é possível então calcular a massa específica da amostra.

Os valores teóricos para a massa específica da amostra foram calculados utilizando a seguinte equação (ASKELAND, *et al.* 2014):

$$p = \frac{\left(\frac{P_{Ti} m_{Ti}}{M_{Ti}}\right) + \left(\frac{P_{Mo} m_{Mo}}{M_{Mo}}\right) + \left(\frac{P_{Nb} m_{Nb}}{M_{Nb}}\right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right) + \left(\frac{m_{Mo}}{M_{Mo}}\right) + \left(\frac{m_{Nb}}{M_{Nb}}\right)}$$

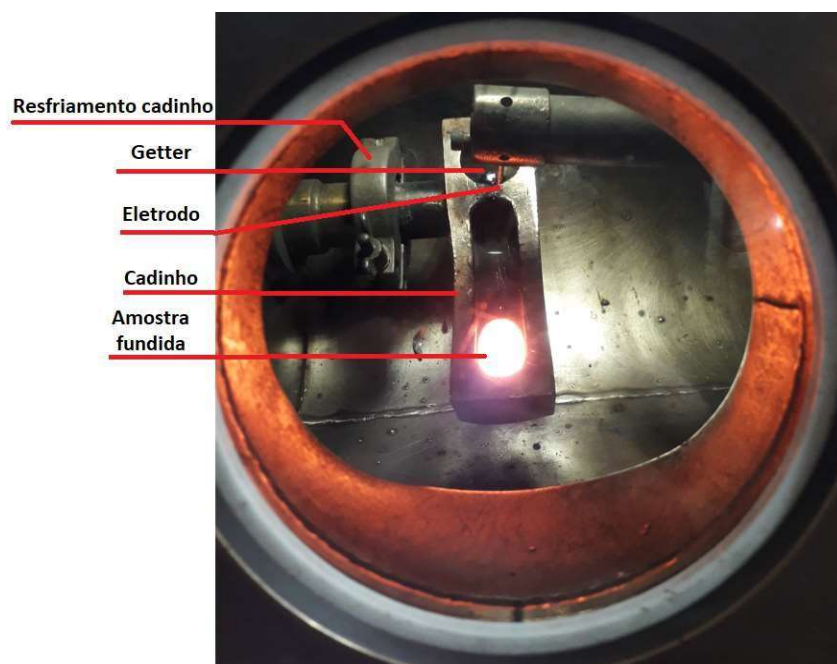
Onde: p_{Ti} , p_{Mo} e p_{Nb} são as massas específicas teóricas de cada elemento que compõe a liga; m_{Ti} , m_{Mo} , m_{Nb} são as massas de cada elemento que compõe a liga e, M_{Ti} , M_{Mo} e M_{Nb} são as massas atômicas de cada elemento que compõe a liga.

3.4. ELABORAÇÃO DAS LIGAS

3.4.1. Produção das ligas por fusão a arco

As matérias primas de cada composição e um getter de titânio foram inseridas dentro do forno de fusão a arco, em um cadinho de cobre refrigerado a água. Após a inserção das respectivas matérias primas, foram realizadas 04 purgas para fusão, utilizando o gás argônio 99,999 de pureza, e bomba de vácuo 10^{-2} mbar. Após a purga, as matérias-primas foram fundidas primeiramente em lingotes de 15 gramas. Depois os lingotes de cada composição foram unidos para formar um lingote de 60 gramas. Para garantir a homogeneidade dos lingotes durante a etapa de fusão arco, foram realizadas fusões em múltiplas etapas, rotacionando o lingote no cadinho (5 fusões). O controle da atmosfera com argônio pode ser visualmente verificado pelo manômetro que fica na parte superior do forno, para garantir a homogeneidade da liga, sob atmosfera de $0,6 \times 10^{-1}$ mbar e uma corrente de até 450 amperes. Os lingotes fundidos (15g) permanecem dentro do forno até o resfriamento a temperatura ambiente. Na figura 13, observa-se após a fusão o lingote permanece incandescente, e por isso a ponta do eletrodo de tungstênio deve permanecer afastado para evitar que lingote e eletrodo unam-se.

Figura 13 – Amostra logo após o processo de fusão a arco



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Os lingotes foram seccionados em uma máquina Buehler, modelo corte ISOMET 1000, equipamento instalado no LMM do IEM – UNIFEI de Itajubá. Em seguida realizou-se a preparação metalográfica utilizando: baquelite, lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200 e polimento em sílica coloidal (OPS) e 10% vol. peróxido de hidrogênio H_2O_2 (solução 30%). Para a análise com microscopia óptica as ligas foram atacadas com uma solução com proporção de 6% HNO_3 , 3% HF e 91% H_2O em volume, e cinco gotas de H_2O_2 a cada 20 ml de solução. Utilizou o tempo de ataque entre 5s à 30s, dependendo da composição da liga.

A microdureza foi realizada em um microdurômetro de bancada da marca Buehler, modelo MicroMet 6020, com carga de 200gf com duração de 15s e unidade de medida em HV, utilizando a norma ASTM E384, instalado no LMM do IEM – UNIFEI de Itajubá.

3.5. TRATAMENTO TERMOMECÂNICO DAS LIGAS

Todos os lingotes das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) brutos de fusão passaram por uma etapa de tratamentos térmicos e forjamento a frio. Foram realizados os procedimentos de encapsulamento em tubo de quartzo, tratamento térmico de homogeneização, forjamento rotativo e tratamento térmico de solubilização.

Um forno tubular Figura 14 com atmosfera inerte de argônio (Laboratório de

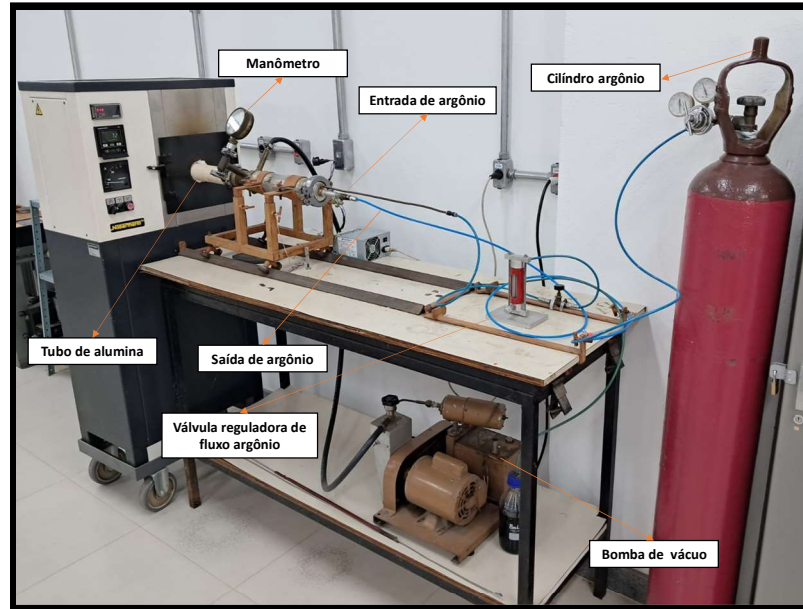
Caracterização Estrutural (LMM) / IEM – UNIFEI) e em um forno convencional (Departamento de Engenharia de Materiais/Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo (DEMAR/EEL/USP – EEL) foram utilizados para realizar os seguintes tratamentos térmicos:

1. Homogeneização: Foi utilizado um forno com controle de atmosfera por fluxo de argônio. O tratamento térmico foi realizado a uma temperatura de 1000°C (campo β) durante 2 horas e resfriamento dentro do forno.
2. Na sequência os lingotes com 60 gramas cada foram identificados e encapsulados em tubo de quartzo com atmosfera de argônio na estação de encapsulamento do DEMAR na EEL-USP. Para finalizar o encapsulamento e verificar o vácuo, o tubo de quartzo após fechado é aquecido uma das extremidades para confirmar que o mesmo se encontra com vácuo através de uma pequena deformação.
3. Têmpera: Tratamento térmico com o objetivo de obter uma matriz Ti- β da composição da liga ao longo de toda extensão do lingote. Foi realizado sob a temperatura de 1100°C (campo β) durante 2 horas com resfriamento em água e gelo, com o objetivo de obter fase β .
4. A conformação a frio foi realizada com forjamento rotativo com corpo de prova de 12,5mm x 50mm com 9 passes com objetivo de uma redução de área de 79% a temperatura ambiente 25°C.
5. Solubilização: Tratamento térmico com o objetivo de obter uma matriz Ti- β da composição da liga ao longo de toda extensão do lingote. Deverá ser realizado sob a temperatura de 800°C (campo β) durante 0,5 hora e o resfriamento deverá ser feito ao ar.

Os lingotes brutos de fusão foram homogeneizados no forno Nabertherm. O equipamento modelo Schaltplan com temperatura máxima até 1700°C e para os lingotes, utilizou-se atmosfera inerte de argônio 5.0 analítico. O procedimento consistiu primeiro em inserir o lingote em um cadinho de alumina. Antes de iniciar o processo de aquecimento do forno, foi realizado o mecanismo de purga por três vezes, para garantir a pureza da atmosfera interna. Cada ciclo de purga envolveu a aplicação de vácuo para remover o ar, seguida da inserção de argônio até que a pressão atingisse um valor positivo, e cada ciclo teve a duração de 3 minutos. A finalidade dessa etapa foi evitar que o ambiente dentro do forno seja contaminado por elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. A programação do forno

foi configurada para uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto, até atingir a temperatura de 1000°C. Nessa temperatura, as amostras foram mantidas por 2 horas. Na sequência o aquecimento foi desligado, deixando os lingotes resfriarem até a temperatura ambiente dentro do forno.

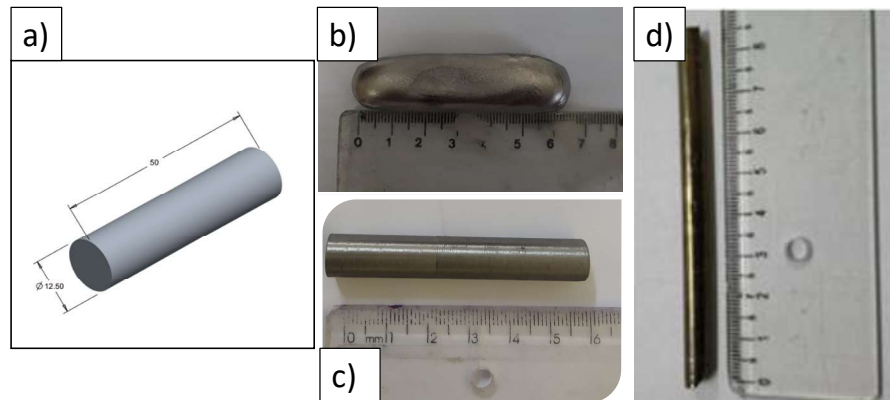
Figura 14 – Forno tubular Nobertherm



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Após o tratamento térmico de homogeneização dos lingotes a próxima etapa é o forjamento a frio. Para início do processo de forjamento a frio, os lingotes precisam ser ajustados com um dimensional para entrar na 1ª matriz de redução rotativo nº0410. Os lingotes foram usinados com dimensional cilíndrico com diâmetro externo de $12,5 \pm 0,1 \text{ mm}$ e altura de $50 \pm 0,3 \text{ mm}$, Figura 15.

Figura 15 – a) Desenho da pré-forma para início processo de forjamento a frio das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) b) Amostra da liga Ti-15Mo-16Nb lingote bruto de Fusão de 60g c) Pré-forma após usinagem. d) Pré-forma após o forjamento rotativo.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

O forno utilizado para o tratamento térmico de têmpera dos lingotes não possui controle de atmosfera e, portanto, para evitar a contaminação do material por elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, os lingotes foram encapsulados à vácuo em tubo de quartzo de Ø16mm. Foram realizadas 03 purgas com vácuo e argônio para o posterior fechamento do tubo de quartzo com o lingote de cada composição.

Os lingotes encapsulados, foram então tratados termicamente à 1100°C por 2h, e resfriados em água com gelo. O forno utilizado para aquecimento das barras foi um forno elétrico da marca Hevi-Duty, Tipo G 8125-Cu, Nº 69119, com capacidade de aquecimento máxima de 1200°C.

O equipamento utilizado no forjamento dos lingotes usinados foi uma forja rotativa de quatro martelos da marca FENN modelo 4F, a forja se encontra no Laboratório de Conformação Mecânica (LACOM), no (DEMAR/EEL/USP – EEL).

3.6.FORJAMENTO ROTATIVO(SWAGE)

Para a realização dos passes de redução do diâmetro da forja, as matrizes de forjamento foram sucessivamente trocadas até que a barra tivesse seu diâmetro reduzido a 5,55 mm. A sequência dos passes de redução utilizados é apresentada na Tabela 12. Em seguida foram cortados com uma espessura definida afim de se obter pelo menos 30 amostras (LMM) / IEM – UNIFEI).

Tabela 12 – Sequência de matrizes de forjamento utilizadas no forjamento rotativo.

Passes	Matriz(nº)	Redução	Dia. fim de curso(mm)
0	0410	1,80	10,70
1	0375	6,54	10,00
2	0343	9,00	9,10
3	0312	7,69	8,40
4	0280	10,71	7,50
5	0250	6,00	7,05
6	0230	11,34	6,25
7	0210	7,20	5,80
8	0190	4,31	5,55

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

3.7. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.7.1. Análise microestrutural

Para a avaliação microestrutural utilizou Microscopia Óptica, marca OLYMPUS, modelo BX41M com um software acoplado de analisador de imagens (*Stream Basic*) instalado no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM / IEM – UNIFEI). As amostras foram embutidas em baquelite e preparadas metalograficamente para análise no microscópio óptico com o objetivo de compreender a microestrutura do material (superfície) após o tratamento térmico.

Microscópio Eletrônico de Varredura, marca CARLS ZEISS, modelo Evo MA15, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE / IEM – UNIFEI).

Difratometria de Raios X, marca PANalytical X'Pert Pro, modelo B.V instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) / IEM – UNIFEI). A caracterização microestrutural foi obtida a identificação das fases presentes na microestrutura. As medidas foram realizadas através do book das composições, empregando radiação Cu K alfa de comprimento de onda 1,540598Å. Os difratograma de raios X foram realizados com passo angular de 0,05°, partindo a varredura de 20° até 80°. A velocidade de varredura foi ajustada para 2° por minutos, com tempo de residência, em cada passo de 2s.

3.8. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.8.1. Microdureza Vicker e ensaio de compressão

Os ensaios de microindentação Vickers foram efetuados utilizando equipamento da

marca Digimess, modelo Tester HV 1000, onde serão realizadas medidas longitudinais e transversais, realizando a medição de 15 pontos ao longo de toda amostra com carga de 200gf com duração de 15s de acordo com a norma ASTM E384 no Laboratório de Metalurgia e Mecânica (LMM) / IEM – UNIFEI).

Os lingotes de Ti-15Mo-xNb(x=13,16, e 19% em peso) após tratamento térmico de homogeneização foram usinados com o objetivo de preparar 05 corpos de prova cilíndricos para cada liga, com dimensional de $5,5 \pm 0,1$ mm de diâmetro e $12 \pm 0,2$ mm de altura, mantendo-se o paralelismo entre as faces de 0,05mm.

Na sequência os corpos de provas foram utilizados para avaliação das propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-15Mo-xNb(x=13,16 e 19% em peso) de acordo com a norma ASTM E9. Em uma máquina servo-hidráulica marca Instron, com atuador axial e placa para ensaio de compressão da Dynacell modelo 8801, com capacidade de carga de 10ton, velocidade de ensaio 0,5 mm/min, célula de carga de 250KN instalado no laboratório do Núcleo de Tecnologia de Compósitos (NTC / IEM – UNIFEI).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TEOR DE MOLIBDÊNIO EQUIVALENTE DAS LIGAS

Usando a equação (1), foram calculados para as ligas projetadas os valores de Moeq. Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que as ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e 19% em peso) apresentam valores de Moeq acima de 10% em peso, indicando que essas ligas devem apresentar microestrutura em fase β . No entanto, o teor de Nb de uma das ligas é baixo, em torno de 13 at.%, o que pode contribuir para a formação de precipitados dispersos da fase α metaestável.

Tabela 73 – Valores do Moeq das ligas projetadas.

Ligas	(Moeq) (em peso %)
Ti15Mo13Nb	18,61
Ti15Mo16Nb	19,44
Ti15Mo20Nb	20,55

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1. Análise microestrutural antes da etapa de processamento

Estão apresentados os resultados de análise da composição química dos lingotes por meio de MEV- EDS. A técnica de processamento por fusão à arco garantiu valores de concentração dos elementos principais bem próximos aos valores nominais, sem concentrações de impurezas. A Figura 16 apresenta a distribuição dos elementos nas amostras produzidas, por intermédio de um mapeamento dos elementos químicos presentes nos lingotes, realizadas por MEV-EDS, onde se pode observar uma boa homogeneidade do material.

4.2.2. Análise química

A Tabela 14 apresenta os valores (% em peso) da composição estequiométrica.

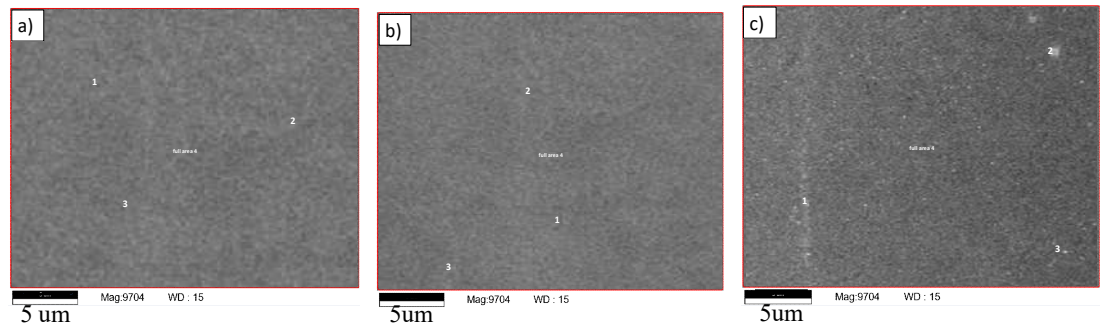
Tabela 8 – Composições estequiométricas

Elementos (% em peso)	ASTM F2066 (Ref)	Ti – 15Mo – 13Nb	Ti – 15Mo – 16Nb	Ti-15Mo-19Nb
Ti	balanço	balanço	balanço	balanço
Mo	15	14,97	14,93	14,91
Nb	<0,01	12,38	15,99	18,77

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Foi realizada uma análise química semiquantitativa das ligas brutas de fusão, a partir do EDS (Espectrometria de energia dispersiva). Aleatoriamente, foram selecionados 3 (três) pontos e 1 (uma) área da microestrutura para a análise química de cada amostra Figura 16a, 16b e 16c.

Figura 16 – Composições pontuais 1,2,3 e por área 4. a) Liga Ti-15Mo-13Nb, b) Liga Ti-15Mo-16Nb e c) Liga Ti-15Mo-19Nb.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

A Tabela 15 apresenta os valores (% em peso) da análise química e a faixa de tolerância de desvio encontrado para as ligas utilizadas no trabalho, na condição especificada pela norma nas amostras após a realização dos tratamentos de homogeneização realizados no lingote(1000°C por 2h). O tratamento térmico foi realizado em atmosfera controlada por argônio e, portanto, a entrada de elementos leves (O, N e H) não foi detectada. Os principais elementos encontrados na análise química das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb.

Tabela 9 – Composição química global (% em massa) das ligas de Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e 19 % *em peso*) medidas por EDS na condição bruta de fusão.

liga	pontos	Elemento químico	1 [% em massa.]	2 [% em massa]	3 [% em massa]	4 [% em massa]	Erro [%]
Ti-15Mo-13Nb		Ti	72,3	72,4	71,8	72,9	3,8
		Mo	14,6	14,3	14,1	14,0	3,8
		Nb	13,1	13,3	14,1	13,1	3,9
Ti-15Mo-16Nb		Ti	67,6	66,8	67,0	69,0	3,6
		Mo	15,5	15,4	16,1	15,0	3,8
		Nb	16,9	17,8	17,0	16,0	3,5
Ti-15Mo-19Nb		Ti	63,4	63,9	64,5	63,4	3,9
		Mo	15,9	16,0	15,7	15,9	3,4
		Nb	20,7	20,2	19,8	20,7	3,9

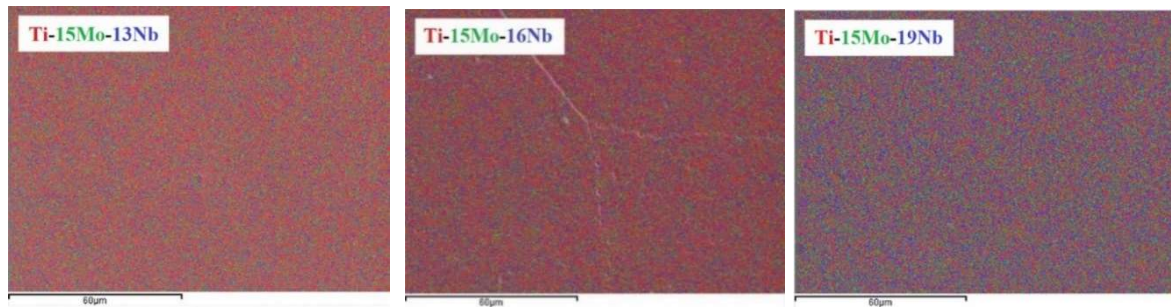
Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Os elementos das ligas, medidos por espectrometria de energia dispersiva, apresentam uma composição química próxima das informações das composições iniciais de cada liga. Utilizando o MEV-EDS, foi verificado que os valores encontrados nas composições das amostras das matérias-primas apresentam uma pequena variação de Molibdênio e Nióbio ao longo de cada amostra. Uma comparação pode ser realizada através da norma ASTM F2066 para a liga comercial Ti-15Mo, onde apresenta nesta norma uma tolerância em peso entre 14%-16% para molibdênio. Podemos verificar em um outro estudo com ligas de Ti-Mo-Nb que as composições estequiométricas apresentam uma tolerância em peso de 1% (Martins *et al.*, 2017). As amostras apresentaram valores dentro das tolerâncias.

A Figura 17 apresenta os mapeamentos elementares de EDS de cada liga bruta de fusão produzida. Observa-se que os elementos estão bem distribuídos. Não foram observados elementos aglomerados e segregados, mostrando a homogeneidade dos lingotes. Para melhor visualização, os elementos do sistema estudado foram rotulados com cores diferentes, Ti como vermelho, Mo verde e Nb azul.

A microestrutura da liga consiste exclusivamente na fase β -Ti (metaestável), conhecida por suas propriedades favoráveis de resistência mecânica. Essa fase contribui para o desempenho geral da liga em um ambiente biológico, promovendo uma melhor integração do tecido e reduzindo a probabilidade de falha do implante.

Figura 17 – Mapeamento químico dos elementos Ti (vermelho, Mo (verde) e Nb (azul) das ligas Ti-15Mo-xNb (x=13,16 e 19% em peso) bruta de fusão

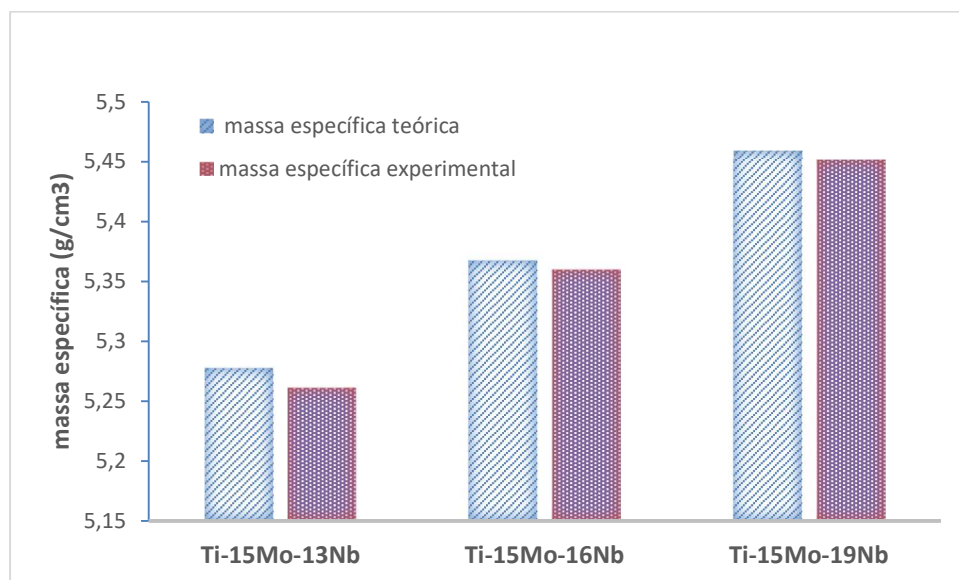


Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

4.2.3. Massa específica

A Figura 18 apresenta a comparação entre a massa específica medida e a respectiva massa específica teórica calculada das ligas. A massa específica teórica e experimental manteve-se próxima, evidência de uma estequiometria adequada das ligas produzidas. Observa-se um aumento na massa específica à medida que o teor de Nb das ligas aumenta, variando de 5,28 g/cm³, para liga de Ti-15Mo-13Nb, a 5,37 g/cm³ para liga Ti-15Mo-16Nb, e 5,46 g/cm³ para a liga Ti-15Mo-19Nb. Esse aumento foi devido à massa específica dos elementos de liga, o Mo (10,22 g/cm³) e Nb (8,58 g/cm³) sendo maior que a massa específica de Ti (4,54 g/cm³).

Figura 18 – Valores de massa específica teórica e massa específica experimental das ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19 % em peso).



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Os valores de massa específica das ligas estudadas permaneceram baixos se comparados com outros biomateriais metálicos, como as ligas AISI 316L ($7,93 \text{ g/cm}^3$), CoCr ($9,2 \text{ g/cm}^3$), e os valores são relativamente próximos aos da liga Ti-cp ($4,5 \text{ g/cm}^3$) e Ti-6Al-4 V ($4,42 \text{ g/cm}^3$). A massa específica das ligas estudadas pode influenciar na resistência, na dureza e na maleabilidade do material.

4.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS LIGAS APÓS PROCESSAMENTO

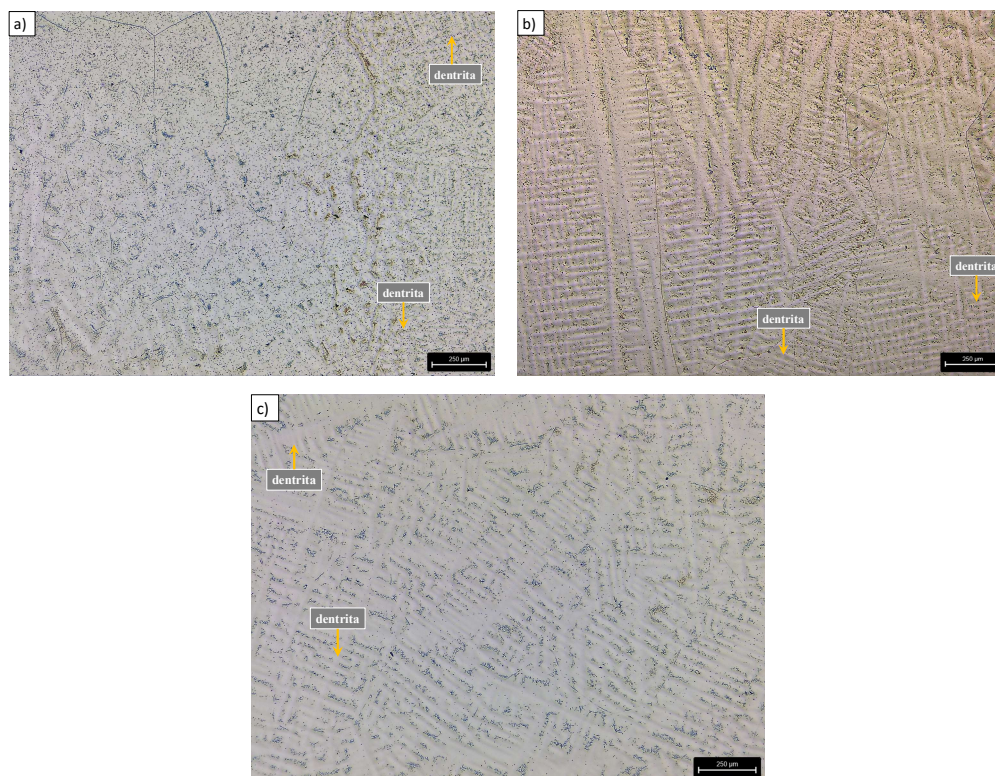
Os resultados apresentados referem-se à análise das microestruturas após cada uma das etapas de processamento realizadas neste trabalho.

4.3.1. Amostras brutas de fusão

O procedimento de homogeneização (5 fusões) de cada uma das ligas mostrou-se eficiente e obteve uma alta homogeneidade dos lingotes obtidos após fusão. As micrografias Figura 19 (a-c) obtidas por MO nas ligas brutas de fusão indicaram uma boa qualidade metalúrgica da microestrutura obtida. As micrografias revelam as microestruturas via MO das amostras após fusão a arco de cada liga em estudo.

Devido à alta taxa de resfriamento no cadinho do forno a arco, é possível afirmar que o processo ocorre em condições de não equilíbrio. Nessa situação, os primeiros sólidos formados apresentam uma concentração de titânio superior àquela esperada em um resfriamento conduzido em equilíbrio térmico. Em ligas binárias com diagramas isomorfos, como os sistemas Ti-Mo e Ti-Nb, esse tipo de resfriamento resulta na formação de estruturas dendríticas. Essas estruturas dendríticas tornam-se ainda mais evidentes em ligas em composições com maiores valores do Moeq. Em outras palavras, ligas com concentrações mais altas de molibdênio (Mo) tendem a apresentar uma segregação mais pronunciada. Isso ocorre devido ao ponto de fusão mais elevado do Mo ($2623 \text{ }^\circ\text{C}$) em comparação ao do nióbio Nb (2477°C). Essas condições são fundamentais para a formação dos precipitados de fase α .

Figura 19 – Micrografia obtidas por MO das amostras brutas de fusão. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 50X



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

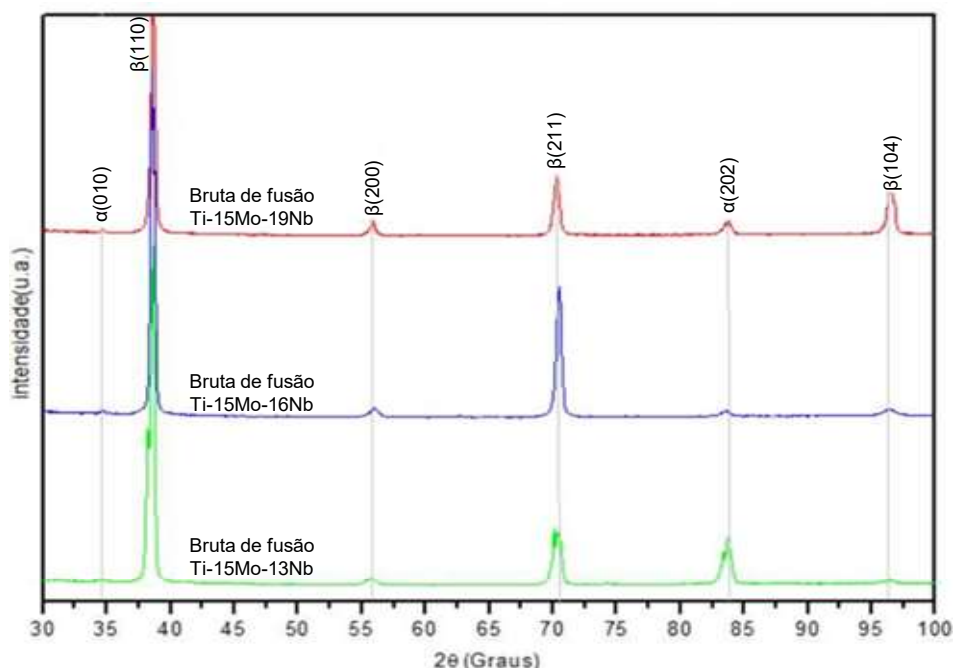
Os resultados dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-xNb(x=13, 16 e 19% em peso) brutas de fusão foram apresentados, Figura 20. Os difratogramas das ligas apresentam picos de maior intensidade. A intensidade dos picos foi observada preferencialmente nos planos (110), (200) e (211), sendo possível confirmar através dos picos de maior intensidade que a fase β foram predominantemente formada nas amostras brutas de fusão.

A fase majoritária β (CCC) foi detectada nas ligas com parâmetro de rede de aproximadamente a $\approx 0,332$ nm. Valores próximos de parametro de rede foram encontrados para essa mesma fase em outras ligas, a Ti-20Nb de 0,337nm e Ti-30Nb de 0,339nm. O valor do parametro de rede carrega a informação da deformação da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, e tem relação direta com o teor do elemento Nb que são dissolvidos nestas ligas por solução sólida. Estando de acordo com a composição de ligas matriz Ti- β , também foram encontrados pico de menores intensidades na liga da fase α . Estes picos da fase α de menores intensidades nas ligas bruta de fusão sofrem uma diminuição da intensidade com o aumento da quantidade de nióbio na composição nominal das ligas. Portanto, o acréscimo de nióbio nas ligas influenciou na diminuição da quantidade de fase α .

A fase α pode ter surgido devido ao gradiente de temperatura entre a parte no centro da

amostra mais afastada do cadinho e o restante do volume da amostra. Nessa região a troca de calor e por consequência o resfriamento acontece de forma muito rápida.

Figura 20 – Resultado dos difratogramas de raios X das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb bruta de fusão.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

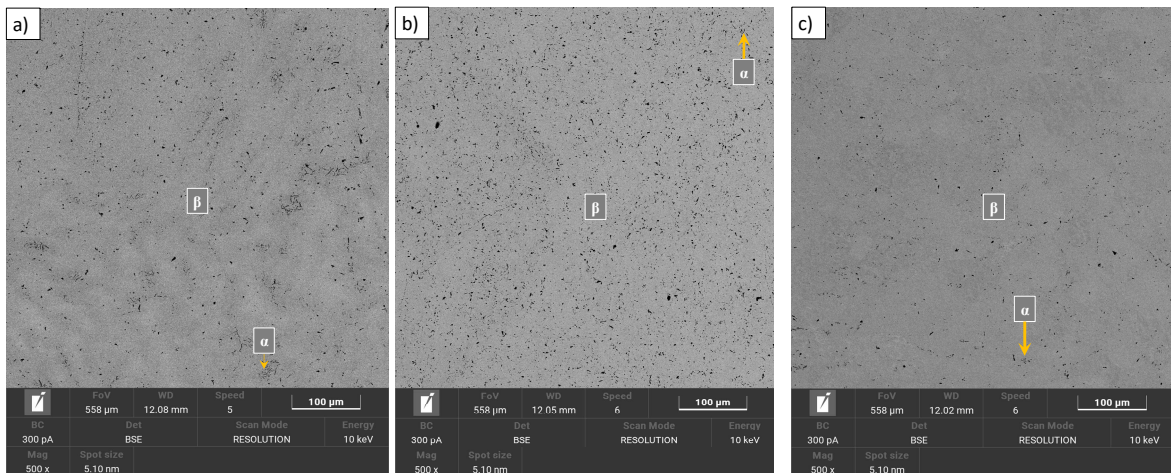
Os resultados das micrografias por MEV no modo elétrons retroespalhados (BSE) estão apresentados na figura 21(a-c) Os contornos dos grãos de matriz Ti-β atuam como um centro de nucleação para uma fase α extremamente fina e dispersa que pode nuclear na interface das fases β, dificultando o caminho de transformação de α em β (ESCADA *et al.*, 2017; FROES *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2010, GABRIEL *et al.*, 2015). Isso atua como um centro de nucleação para uma fase α extremamente fina e dispersa que pode nuclear no contorno dos grãos das fases β. Os elementos estabilizadores β das ligas do estudo apresentaram características de tendência com regiões dentríticas proveniente da solidificação dos elementos químicos, com diferenças temperaturas de fusão no qual cada elemento químico possui. A comparação das microestruturas Ti-β com os estabilizados fase β (Mo e Nb), obtidas com base no parâmetro Moeq está coerente (CHANG, *et al.* 2015). Pois para as composições com valores de Moeq próximos a 10%, há formação da fase α na interface dos grãos das fases β. É importante destacar que o parâmetro Moeq é uma ferramenta prática para classificar a estabilidade da fase β em diferentes composições, ele também é preciso, especialmente quando se trata de ligas com poucos elementos estabilizados (COTTON *et al.*, 2015). As ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e

19% em peso) possuem apenas dois elementos estabilizadores (Mo e Nb) para a fase β , o que torna preciso o parâmetro do Moeq.

As ligas brutas de fusão apresentaram alguns pontos escuros de formatos irregulares, morfologia similar a poros, porém isso foi ocasionado posteriormente no processo de polimento, as ligas possuem alta ductibilidade e alguns grãos do lixamento podem ter ocasionado tais defeitos, não é recorrente de todas as amostras, assim estamos desconsiderando esse fato.

As Figuras 21(a – c) apresentam as imagens de morfologia das fases β e α por MEV-BSE.

Figura 21 – Morfologia destas fases β por microscopia eletrônica de varredura



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

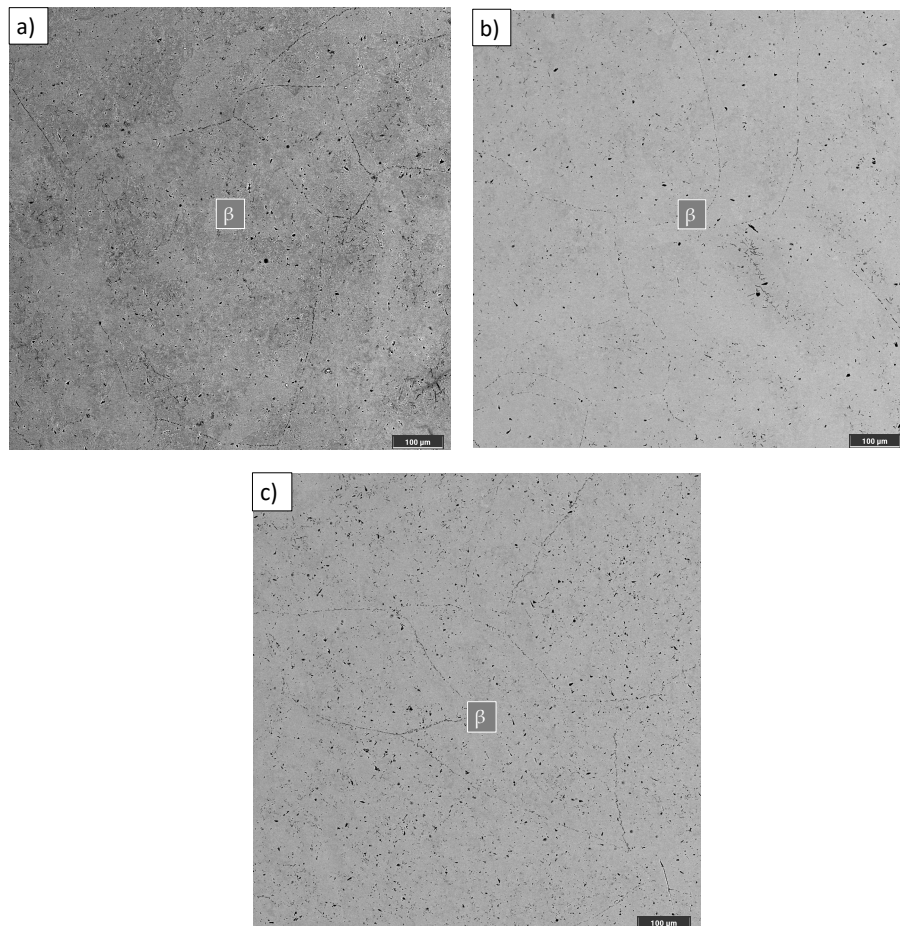
4.3.2. Homogeneização

Após a etapa de homogeneização a 1100°C por 2 h com resfriamento em água foram obtidas micrografias das ligas por Mo, mostradas nas Figuras 22(a-c).

O resultado do tratamento térmico de homogeneização foi a redução das dentritas e de possíveis tensões internas do material proveniente do processamento de fusão a arco. Nota-se com clareza nas micrografias que as regiões dentríticas foram eliminadas com sucesso. Após a homogeneização as ligas apresentaram grãos grosseiros e irregulares. Ao analisar as micrografias das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb, é possível identificar que suas microestruturas são compostas predominantemente pela fase β . De maneira semelhante ao observado na condição bruta de fusão, a fase β predominante identificada na estrutura após o o tratamento térmico de homogeneização para essas ligas está em conformidade com o que é previsto pela literatura (GU *et al.*, 2022). Os valores de Moeq calculados (18,61%, 19,44% e

20,55%) respectivamente, estão no intervalo característico para ligas β metaestáveis ($10,0\% < Moeq < 30,0\%$ em peso), essas ligas β metaestáveis são formadas predominante de grãos grosseiros, como previstos por Cotton *et al.* (2015).

Figura 22 – Micrografia obtidas por MO das amostras homogeneizadas. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 200X



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

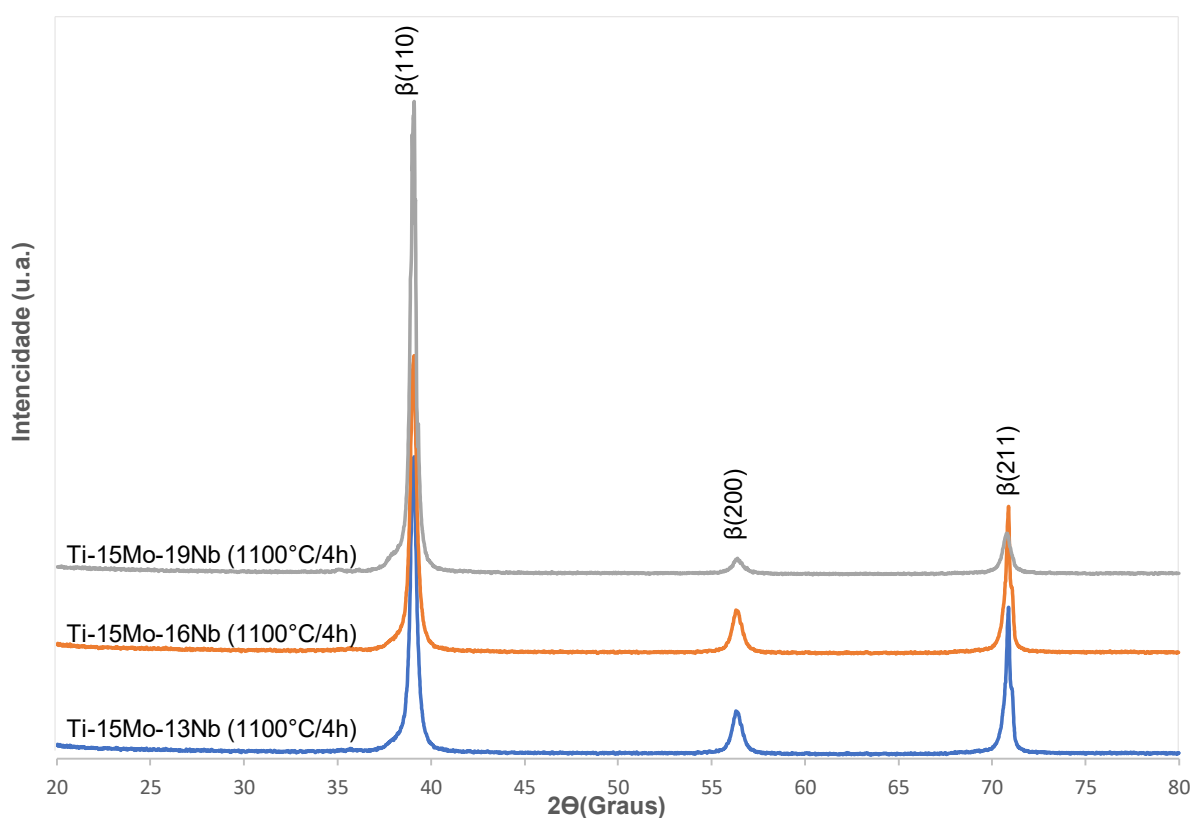
Os resultados dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-xNb ($x=13, 16$ e 19% em peso) tratadas termicamente à 1100°C por 2h foram apresentados, Figura 23. Os difratograma de raios X das ligas apresentam picos de maior intensidade. A intensidade dos picos foi observado preferencialmente nos planos (110), (211), (200) sendo possível confirmar através dos picos de maior intensidade que somente a fase β foi formada após tratamento térmico de homogeneização.

Com o aumento do teor de nióbio na composição nominal da liga, a intensidade dos planos de orientações cristalográficas da fase foram ampliadas. Estas observações estão de bom acordo com a noção do Moeq, onde o nióbio atua como estabilizador de β e por consequência

o aumento da concentração na liga leva a uma estabilização da fase β .

Nas ligas Ti-15Mo-xNb (x=13; 16 e 19% em peso) a fase α'' (ortorrômbica) não foi formada. Essa ausência é consistente com os valores de M_{oeq} , que estão acima do limite de transição para ligas β metaestáveis (10%). Dessa forma, foi esperado que a fase α'' martensítica não forma após o resfriamento rápido a partir do campo β , nestas composições de liga. Conforme o coalescimento dos grãos que ocorre durante o tratamento térmico de homogeneização, as nucleações para uma fase α extremamente fina desaparecem sendo solubilizadas na fase β a partir do coalescimento destes grãos.

Figura 23– Resultado dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb homogeneizadas à 1100°C por 2h.



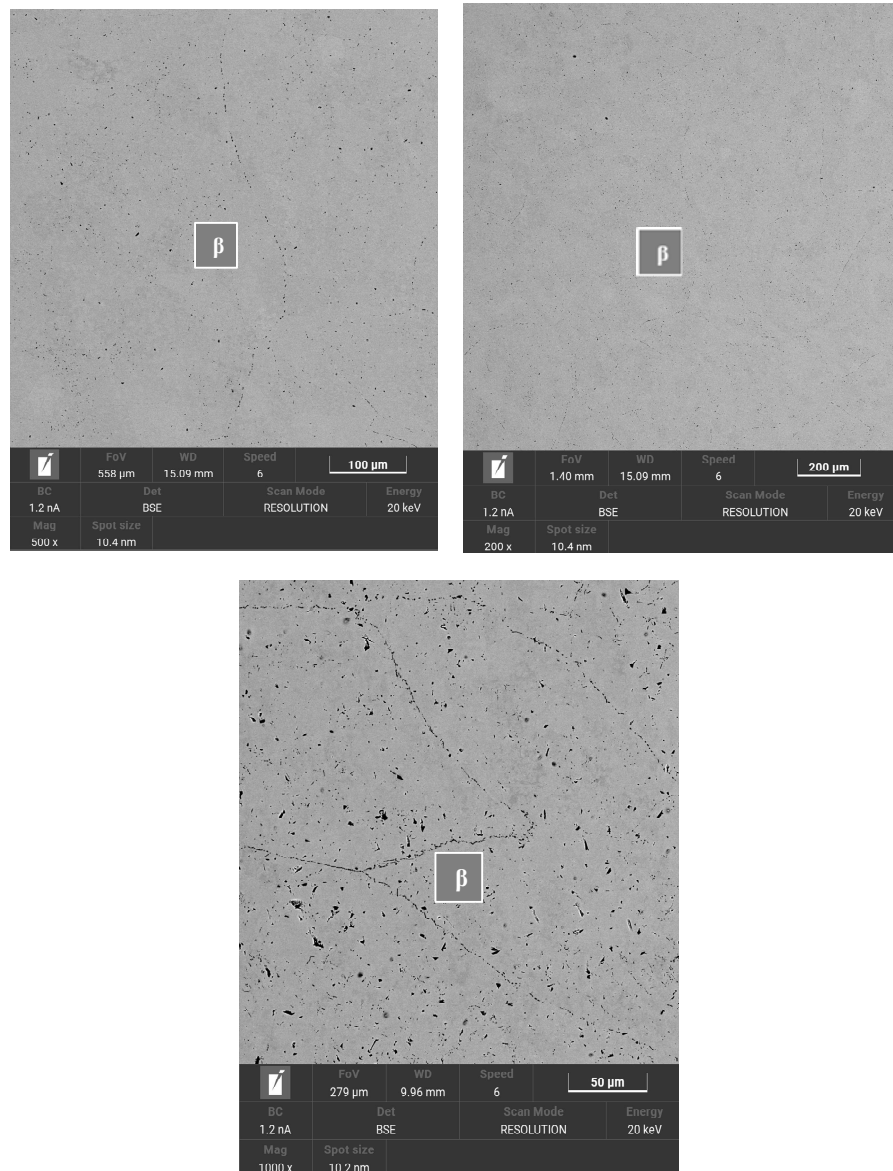
Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Os resultados das micrografias por MEV-BSE estão apresentados na figura 24 (a-c). São observados tamanho de grãos similares em toda a ligas com menor e com maior % em peso de Nb. Os grãos possuem uma morfologia de grãos grosseiros e irregulares, que são característicos da fase β .

O aumento do teor de nióbio na composição nominal da liga, a intensidade dos planos de orientações cristalográficas da fase foram ampliadas. Estas observações estão de bom acordo

com a noção do Moeq, onde o nióbio atua como estabilizador de β e por consequência

Figura 24 – Micrografia obtidas por MEV das amostras homogeneizadas. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb.



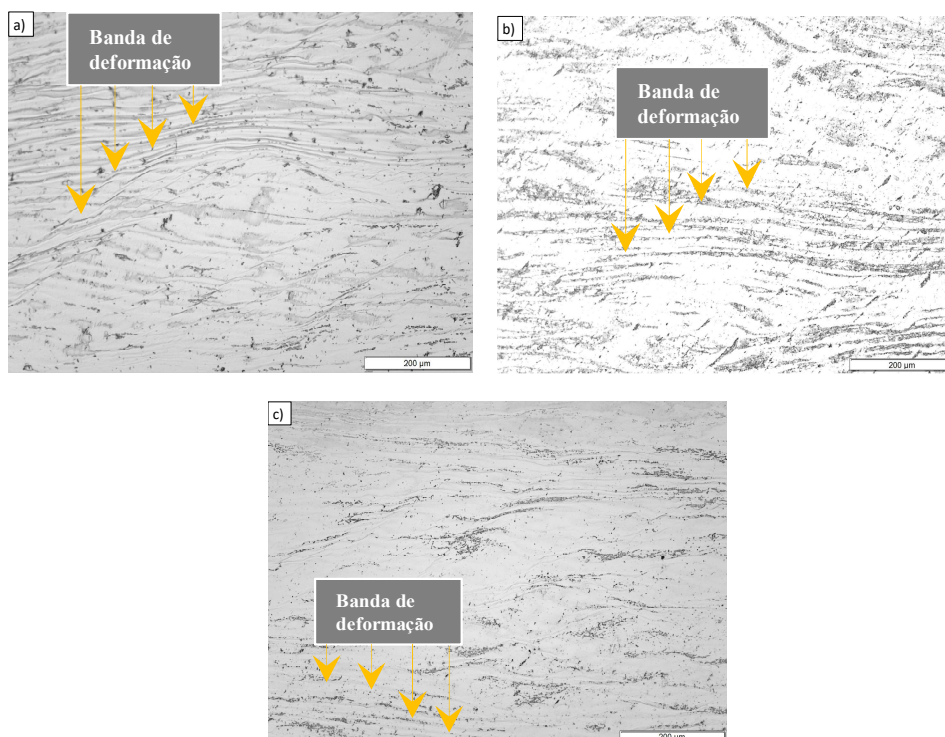
Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

4.3.3. Forjamento rotativo (Swage)

Após forjamento rotativo em temperatura ambiente, as ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19$ % em peso) visualmente demonstraram suportar as reduções por passes do processo de produção da amostra, não foi observado trincas nas ligas sob o carregamento axial pelo forjamento rotativo. Os resultados das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19$ % em peso) após forjamento a frio das microestruturas obtidas por MO são representados da Figura 25(a-c).

As micrografias das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) após forjamento a frio revelam as bandas de deformação provocadas pela deformação plástica. A deformação plástica envolve a ruptura de ligações atômicas com a formação ou estabelecimento das ligações em regiões diferentes das anteriores no material. Este processo ocorre pela geração de movimentação de discordâncias. O aumento do teor de nióbio na composição das ligas, gera resistência para as formações destas bandas de deformação. O átomo de nióbio ao substituir os átomos de titânio na estrutura cristalina, podem impedir o movimento de deslocamentos, contribuindo para uma maior resistência mecânica. Portanto, acredita-se que a adição de nióbio pode ajudar a fortalecer a solução sólida ao impedir o movimento de deslocamentos atômicos.

Figura 25 – Micrografia obtidas por MO das amostras forjamento rotativo. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 200X.



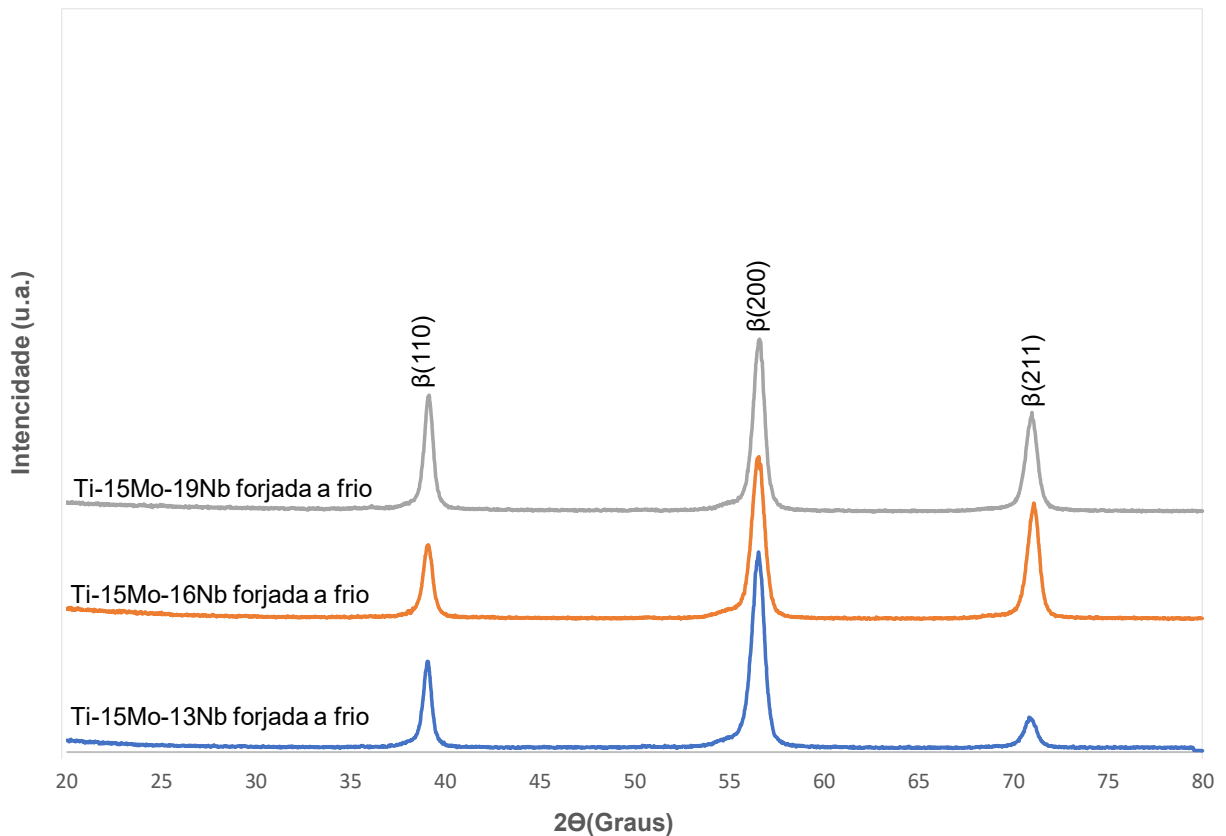
Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Os resultados dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-xNb ($x=13, 16$ e 19% em peso) após forjamento a frio foram apresentados, Figura 26. Os difratograma de raios X das ligas apresentam picos de maior intensidade dos planos de orientações cristalográficas da fase β a qual pode ser confirmada pelo alargamento dos picos nos difratogramas e orientação preferencial de alguns planos. Picos intensos e predominantes da liga Ti-15Mo-13Nb tiveram maiores alargamentos. O resultado de deslocamento nas regiões 2θ (de $41,09^\circ$ para $39,02^\circ$ no

plano β (200), de $58,95^\circ$ para $56,46^\circ$ no plano β (200) e de $73,35^\circ$ para $70,86^\circ$ no plano β (211). Em ambas as ligas, a fase β retida no resfriamento rápido da etapa anterior se manteve estável apesar da deformação plástica.

Em relação à estabilidade mecânica durante o forjamento a frio, as ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) se mostraram mecanicamente estáveis devido a não ocorrência de transformação de fase ($\beta \rightarrow \alpha''$) por deformação plástica. Este comportamento está de acordo com a noção de Moeq, onde o nióbio atua como estabilizador de β e por consequência o aumento da sua concentração da liga pode dificultar a formação da fase α'' .

Figura 26 – Resultado dos difratograma de raios X das ligas Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb solubilizada à 800°C por 2h.

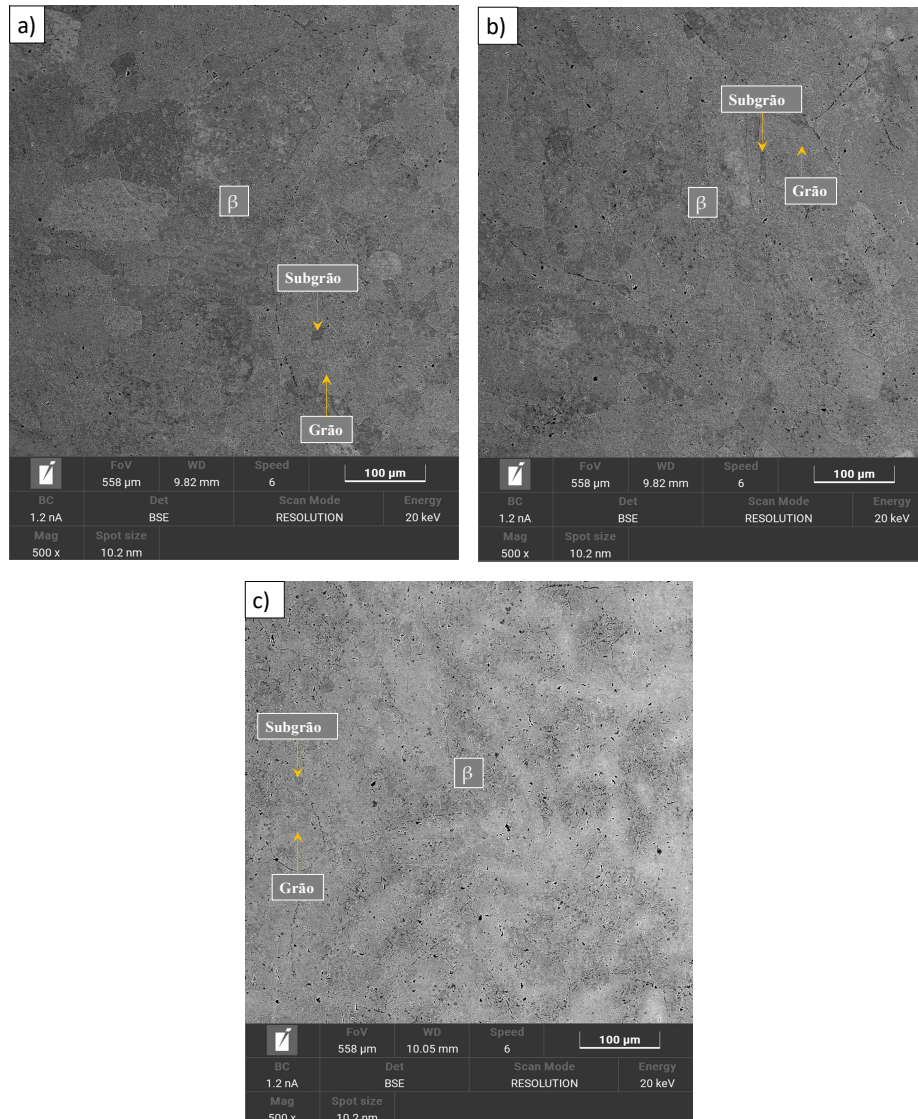


Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Os resultados das análises por MEV-BSE, como mostram as micrografia da Figura 27(a-c). Vale ressaltar que nenhuma das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso), fraturaram durante o forjamento, suportando a deformação plástica devido à presença da fase metaestável β (CCC). Nessa condição onde apenas a fase β está presente durante forjamento. No campo de fase β é esperado também a formação de sub-grupos de grãos a cada passe de deformação do processo de forjamento. Para que o material se conformasse com maior facilidade, evitando

fraturas das barras ou danificação dos martelos do equipamento de forjamento rotativa.

Figura 27 – Micrografia obtidas por MEV das amostras forjamento rotativo. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb e os respectivos resultados de DRX



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

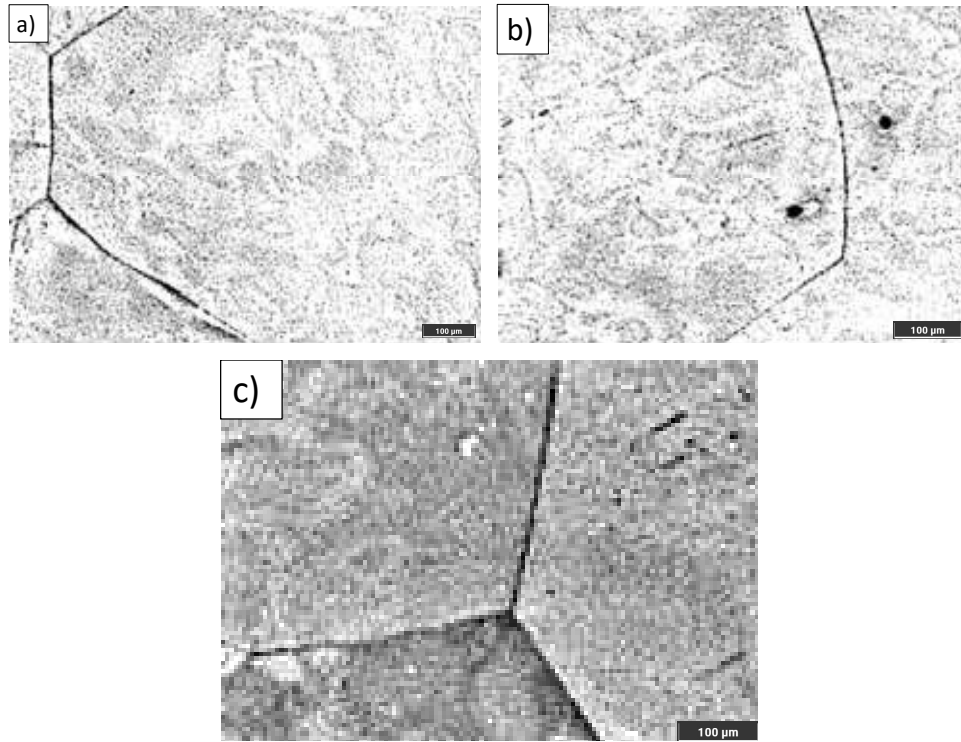
4.3.4. Solubilização

As ligas foram submetidas a tratamento térmico de solubilização á 800°C por 0,5h e resfriadas ao ar. As figuras 28 (a-c) revelam a microestrutura das ligas solubilizadas utilizando MO.

Com base nas condições de tratamento adotadas e na análise dos resultados obtidos por MO, pode-se concluir que as ligas Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb conseguiram reter completamente a fase β após o resfriamento ao ar. Na micrografia das ligas Ti-15Mo-16Nb e

Ti-15Mo-19Nb foram identificados os contornos de grão equiaxiais característicos da fase β .

Figura 28 – Micrografia obtidas por MO das amostras solubilizada. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c) Ti-15Mo-19Nb. Aumento: 200X.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Isso é evidenciado pelo fato de que, nos respectivos difratogramas, apenas os picos correspondentes à fase β foram detectados, e as microestruturas revelaram a presença de uma única fase.

Nas micrografias ópticas da liga Ti-15Mo-13Nb observa-se a recristalização da fase β , identificada pela configuração dos grãos. No entanto, a presença de grãos finos e os picos alargados e de pequena intensidade no difratograma indicam que esse processo de recristalização não foi completamente finalizado.

Em uma recristalização completa, toda a fase β , após resfriamento rápido, se transforma em martensita quando a temperatura de transformação final de martensite é alcançada. A transformação acontece de forma repentina e o soluto contido na fase β transformada é retido. Caso a liga contenha teores de elementos de liga elevados, o resultado é a fase α supersaturada, a qual pode ser descrita como hexagonal α' ou ortorrômbica α'' . A fase α' , como descrita anteriormente é mais comum de ser encontrada em ligas com teor de elementos de liga mais baixo, enquanto a fase α'' ocorre comumente em ligas com teores mais elevados (FROES, 2015). A transição entre α' e α'' em termos do teor de soluto foi determinado para alguns

sistemas de ligas binárias à base de titânio com metais de transição.

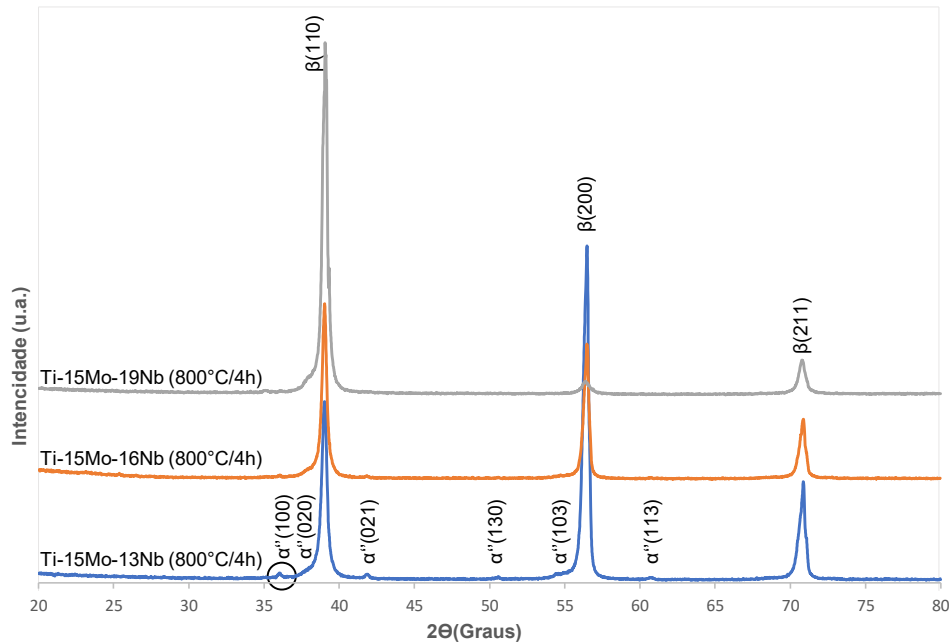
A transição da estrutura martensítica α' (hexagonal) para α'' (ortorrômbica) em ligas do sistema Ti-Mo, submetidas a resfriamento rápido a partir da região de estabilidade da fase β , foi observada em composições que contêm entre 4% e 6% em peso de molibdênio (DAVIS; FLOWER; WEST, 1979). Outro estudo também identificou a presença da fase α'' em uma liga Ti-10Mo (% em peso) (WANG *et al.*, 2016).

A fase α'' possui uma fração volumétrica muito pequena na liga Ti-15Mo-13Nb após tratamento térmico à 800°C por 0,5h. Isso pode ser comprovado pela baixa intensidade desta fase localizada nos difratograma de raios X, Figura 29. A formação desta pequena fração volumétrica de fase α'' pode estar localizada preferencialmente próximo aos limites dos contornos dos grãos. Isso acontece, pois nos contornos de grão, a estrutura atômica de duas redes cristalinas de união é fortemente perturbada, razão pela qual os contornos de grãos geralmente possuem alta energia que tem como consequência a forte influência nas mudanças atômicas. Isto ajuda no rearranjo das ligações atômicas dando preferência para a formação de equilíbrio do titânio com estrutura hexagonal compacta (GABRIEL, 2012 e 2015).

Em todas as ligas analisadas foram identificados picos intensos e predominantes de Ti- β , principalmente nas regiões 2θ de (39,02°, 56,46° e 70,86°). Porém, na liga Ti-15Mo-13Nb tratada termicamente à 800°C a 0,5h e resfriado ao ar além desses picos, picos com intensidade menores da fase α'' também foram indexados nas faixas angulares de 2θ (34,24°, 37,76°, 42,54°, 66,15°, 69,6° e 77,84°).

Para a liga Ti-15Mo-13Nb com tratamento térmico de solubilização, os picos de difração intensos e predominantes de β (200) e β (211) diminuíram de intensidade, Figura 29. Além disso, foram observados picos da fase α'' (100), α'' (020), e α'' (021). Isto sugere que a transformação martensítica foi induzida por tratamento térmico. Investigações de ligas como composições similares mostraram um comportamento similar conforme demonstrado por XU *et al.*, (2019) e CHAIN *et al.*, (2009). Para as duas outras ligas Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb, após tratamento térmico de solubilização a 800°C por 0,5 horas, a martensita α'' não foi observado.

15Mo-19Nb solubilizada à 800°C por 2h.

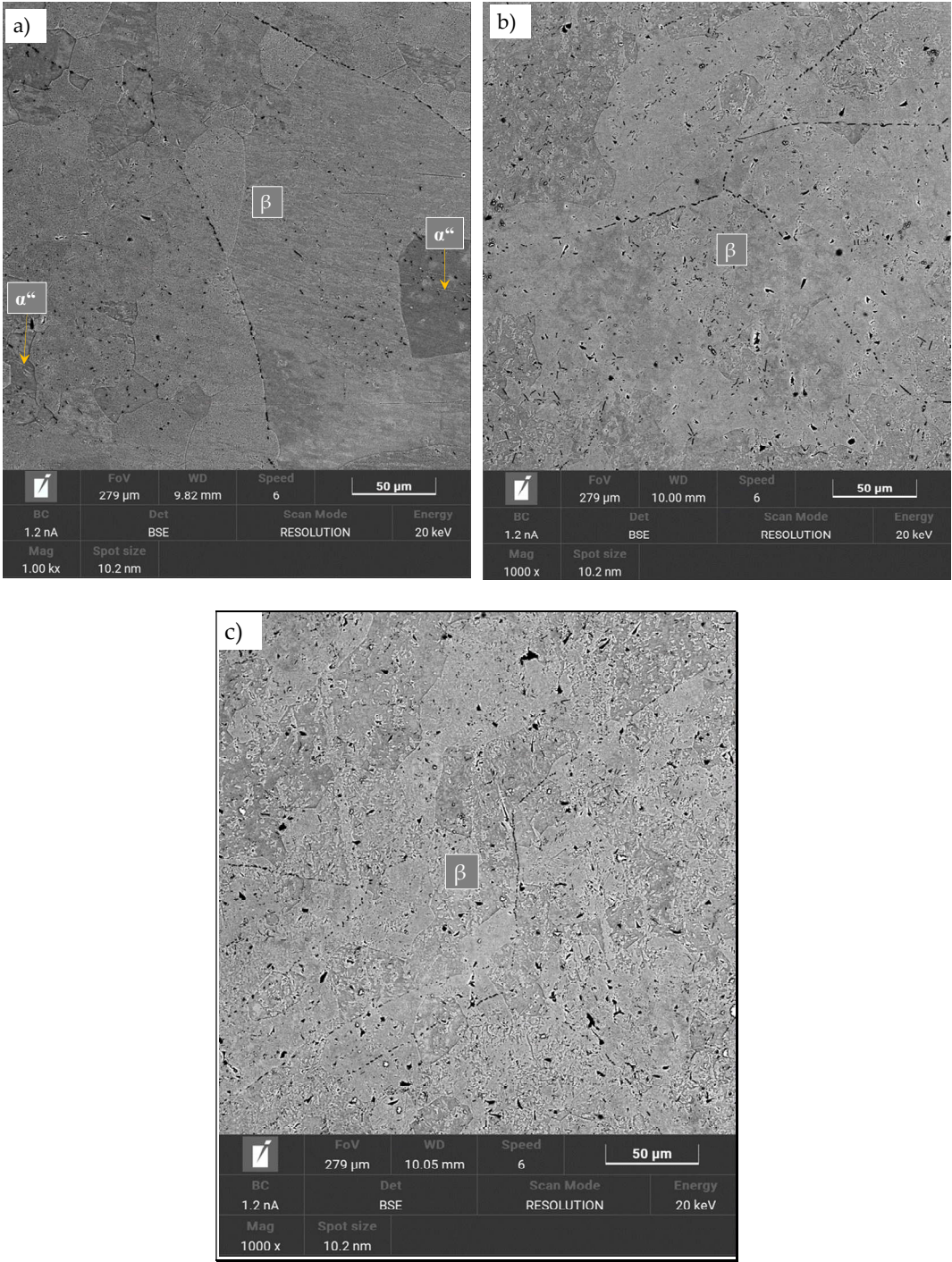


Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

De acordo com os resultados, MEV-BSE das ligas em estudo e Figura 30(a-c) das ligas na condição de solubilização e igualmente à etapa de homogeneização, a diminuição do elemento Nb torna a fase β menos estável e, por consequência, ocorre transformação de fase fora do equilíbrio no resfriamento rápido e a fase β não permanece retida em temperatura ambiente. Entretanto, a liga com a composição Ti-15Mo-13Nb se mostrou interessante também nessa etapa, pois mesmo que tenha sido observada uma pequena fração de α'', a liga é composta essencialmente de fase β metaestável.

Figura 30 – Micrografia obtidas por MEV das amostras solubilizada. a) Ti-15Mo-13Nb, b) Ti-15Mo-16Nb, c)

Ti-15Mo-19Nb e os respectivos resultados de DRX. d) Ti-15Mo-13Nb e um detalhe da intensidade de DRX da identificação da fase α'' .



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

4.4. PARÂMETRO DE REDE, TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DA FASE TITANIO BETA

Para compreender as alterações microestruturais nas ligas estudadas e correlacioná-las com suas propriedades mecânicas, foi necessário calcular os seguintes parâmetros: parâmetro de rede, tamanho do cristalito e microdeformação da fase β . A liga é composta essencialmente de fase β metaestável.

O parâmetro de rede representa a distância entre átomos que se repetem periodicamente em uma estrutura cristalina, conforme descrito pela lei de Bragg, eq.5 (CULLITY *et al.*, 1957).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

Onde n é a ordem de difração (normalmente $n = 1$), λ é o comprimento de onda dos raios X e d é o espaçamento entre planos com índices de Miller especificados h , k e l . Na estrutura da fase metaestável β (CCC), o espaçamento interplanar d está relacionado ao parâmetro de rede $a=b=c$ e aos índices de Miller pela seguinte relação, conforme dado na eq.6 (CULLITY *et al.*, 1957).

$$a = b = c = d_{h,k,l} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6)$$

Para calcular o tamanho do cristalito e a microdeformação, utilizamos a equação de Williamson-Hall (WH) do Modelo de Deformação por Tensão Uniforme (USDM), conforme mostrado na equação (4). Nesta equação, D representa o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação Cu-K α , θ é o ângulo de reflexão de Bragg, K é a constante de Scherrer (normalmente $K = 0,94$, dependendo da simetria da estrutura cristalina) e B é a largura total na metade do máximo (FWHM) do pico de difração. A eq.8 representa a equação WH para o USDM, onde a deformação da rede ε é substituída pela tensão σ de acordo com a lei de Hooke ($\sigma=E_{h,k,l}\varepsilon$) (SIVAKUMAR *et al.*, 2019).

$$B \cos \theta = \frac{k \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (7)$$

$$B_{h,k,l} \cos \theta = \frac{k \lambda}{D} + \frac{4 \sigma \sin \theta}{E_{h,k,l}} \quad (8)$$

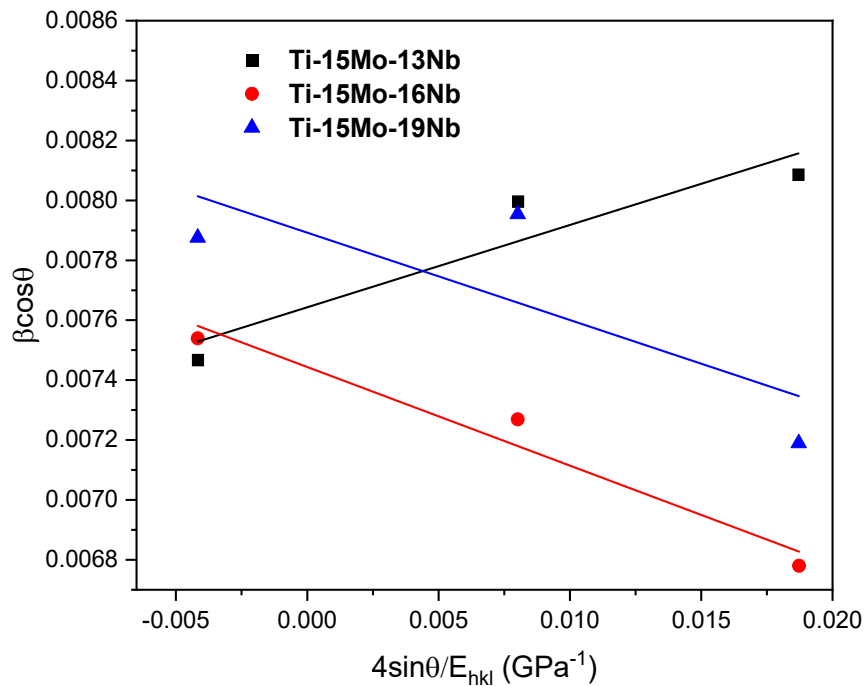
Para cristais cúbicos, o módulo de elasticidade $E_{h,k,l}$ é dado pela eq.9 (RABIEI *et al.*, 2020).

$$\frac{1}{E_{h,k,l}} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) \left(\frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right) \quad (9)$$

S_{11} , S_{12} e S_{44} são conformidades elásticas para o titânio. Os valores de S_{11} , S_{12} e S_{44} são $9,9 \times 10^{-12}$, $-4,7 \times 10^{-12}$ e $21,4 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente (RABIEI *et al.*, 2020). A Figura 31 mostra uma representação gráfica da relação entre $\beta \cos \theta$ e $4 \sin \theta / E_{h,k,l}$ para as três ligas estudadas.

Utilizando a equação (5), é possível calcular o parâmetro de rede das amostras comparando-o com a constante de rede padrão de Ti- β (KANAPPAKALA *et al.*, 2023). Além disso, o tamanho do cristalito e a microdeformação podem ser determinados usando a equação (9) linear.

Figura 31 – Gráfico WH das três ligas estudadas

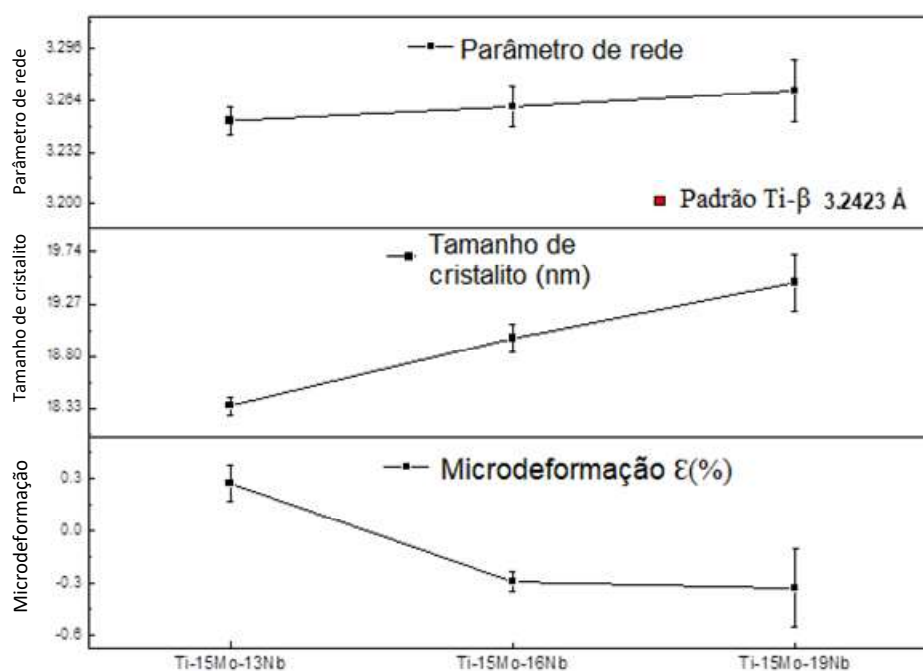


Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Na Figura 32, diferentes valores de parâmetros de rede são observados nas ligas após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h. Há um aumento gradual no parâmetro de rede de 0,32450nm Å com 13% de teor de Nb para 0,32650nm com 19% de teor de Nb. Isto indica distorções na estrutura da rede cristalina com o aumento do teor de Nb. Com a adição de Nb, o

tamanho médio do cristalito da fase β aumenta de 18,33 nm com 13% de Nb para 19,58 nm com 19% de Nb. Isto se deve à distorção causada na rede pelos átomos de Nb que são maiores que os átomos de Ti e Mo. Este resultado é consistente com observações semelhantes relatadas por Chen *et al.* (2023) e Santos *et al.* (2023) em seus estudos avaliando adições de elementos estabilizadores β . Na liga Ti-15Mo-13Nb, a microdeformação de tração positiva (0,248%) pode estar relacionada à distribuição homogênea dos átomos de Nb devido à precipitação de pequenas frações da fase α' . À medida que o teor de Nb aumenta para 16% e 19%, a microdeformação muda para compressão (-0,2916% e -0,3292%, respectivamente). É razoável considerar esta transição como uma distribuição menos homogênea de átomos de Nb com o aumento do teor de Nb nas ligas projetadas.

Figura 32 – Dependências do parâmetro de rede, tamanho do cristalito e microdeformações das três ligas estudadas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Essas amostras de liga são baseadas em soluções sólidas substitucionais, em que a adição de nióbio aumenta a microdureza. Há uma tendência de aumento de aproximadamente 33% na microdureza com o aumento da concentração de nióbio devido ao raio atômico maior do nióbio (0,156 nm) em comparação com o titânio que ele substitui (0,148 nm) (HUA *et al.*, 2024). Ao substituir os átomos de titânio na estrutura cristalina, os átomos de nióbio podem impedir o movimento de deslocamentos, contribuindo para uma maior resistência mecânica. Portanto, acredita-se que a adição de nióbio pode ajudar a fortalecer a solução sólida ao impedir

o movimento de deslocamentos atômicos. Portanto, o aumento da microdureza nessas ligas se deve à adição de nióbio à composição.

Muitos outros metais de transição agem como elementos substitucionais, mas não com um caráter estabilizador como o nióbio. A presença de fases metaestáveis pode aumentar as propriedades desejáveis, como resistência ao desgaste e abrangência, importantes para um biomaterial metálico. Por exemplo, a fase α'' em ligas de Ti-Mo com Nb está associada a essas propriedades, e saber que ela pode coexistir com a fase β metaestável permite o projeto de ligas que maximizam esses efeitos e, ao mesmo tempo, minimizam possíveis desvantagens, como fragilização.

4.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.5.1. Medidas de dureza Vickers

Os ensaios de microindentação foram realizados nas amostras produzidas, e permitem determinar a propriedade mecânica da dureza em função da sua composição química. Os ensaios de microindentação foram realizados nas amostras das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso), produzidas e caracterizadas. A unidade dos valores de dureza são obtidos em Kgf/mm^2 .

Durante o processo de fabricação destas ligas, após a fusão, o lingote fundido é resfriando até a temperatura ambiente dentro do cadinho de cobre no forno. Ocorre um resfriamento do lingote de forma mais rápida entre a superfície da amostra e as paredes do cadinho, e inversamente a troca de calor é mais lenta quanto mais se aproximar do centro da amostra. Nas amostras das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) brutas de fusão foi observado o mesmo comportamento para as diferentes composições, a dureza mais próxima do centro da amostra apresentou os menores valores, enquanto a superfície das regiões mais próximas da borda das amostras apresentou os maiores valores de dureza. Após o processo de homogeneização à 1000°C por 2h, essa influência não é mais relevante.

São apresentados os resultados da microindentação (microdureza Vickers - HV) por homogeneização à 1100°C por 2 h, por forjamento rotativo a frio e por solubilizadas à 800°C por 0,5h e resfriamento ao ar. Comparando os valores de dureza com a caracterização microestrutural das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) Figura 21(a-c) e Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) Figura 22(a-c), do estado homogeneização para a condição forjada, observou-se um aumento da dureza devido ao encruamento, como era esperado. Em

relação aos tratamentos de solubilização, Figura 25 (a-c) foi observada uma diminuição na dureza com o aumento da temperatura, para as 03 ligas, que está relacionado aos mecanismos de recuperação das microestruturas, a recristalização.

Os resultados de microindentação (microdureza Vickers - HV) para as ligas após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h. As ligas Ti-15Mo-13Nb e Ti-15Mo-19Nb apresentaram os menores e maiores valores de microdureza, respectivamente, o que está relacionado ao aumento do teor de nióbio. O nióbio atua como refinador de grãos e ajuda a reduzir o tamanho do grão na microestrutura da liga. A liga Ti-15Mo-19Nb de granulação fina possui grãos menores e consequentemente maior microdureza, tornando-a mais resistente do que a liga Ti-15Mo-13Nb que possui granulação mais grossa com grãos maiores, Figura 21 (a-c). Isso ocorre porque o primeiro possui uma área total de contorno de grão maior para impedir o movimento das discordâncias. Em conjunto com mecanismos dos átomos de nióbio, que ao substituir os átomos de titânio na estrutura cristalina, podem impedir o movimento das discordâncias, contribuindo para maior resistência mecânica. Assim, acredita-se que o fortalecimento ocorreu devido à adição de nióbio, que promoveu o endurecimento por solução sólida ao impedir o movimento das discordâncias atômicas. Portanto, o aumento da microdureza nessas ligas é conseguido pela adição de nióbio à composição.

Com relação aos resultados de microdureza após forjamento a frio e após solubilização, a microdureza das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) diminuiu após o tratamento térmico a 800°C por 0,5 horas. Essa diminuição provavelmente está relacionada à coalescência dos grãos nas amostras após o tratamento térmico, o que reduz sua eficácia em dificultar o movimento das discordâncias durante a deformação plástica. Como resultado, o material torna-se menos resistente à deformação compressiva e, consequentemente, menor dureza Tabela 16.

As amostras destas ligas são baseadas em solução sólida substitucional onde a adição de nióbio à solução sólida substitucional aumenta a microdureza. Observa-se a tendência de crescimento de aproximadamente 35% na microdureza da liga Ti-15Mo-13Nb (290,1HV) para a liga Ti-15Mo-19Nb (392,1HV) com o aumento da concentração de nióbio, baseado em solução sólida substitucional do elemento com raio atômico nióbio de (0,156nm) em comparação ao titânio que está sendo substituído com raio atômico de (0,148nm) (THOEMMES *et al.*, 2021; HAYNES *et al.*, 2015). Isso ocorre porque os átomos de nióbio, ao substituir os átomos de titânio na estrutura cristalina, podem dificultar o movimento de discordâncias, contribuindo para uma maior resistência mecânica (CHEN *et al.*, 2023; SANTOS *et al.*, 2023). Gabriel *et al.* (2015) estudaram a microestrutura e a microdureza de ligas de Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb ligadas com Nb, e os resultados mostram o elemento

Nb é um forte elemento de fortalecimento de solução sólida que pode ser dissolvido completamente em ligas de Ti-12Mo e Ti-10Mo. A adição de 13 at.% e 20 at.% de Nb nas ligas pode aumentar o elemento Nb dissolvidos na fase β de 13 at.% para 20 at.%, portanto melhora a microdureza de 240 HV para 300 HV. Neste sentido, acredita-se que o endurecimento se deu pela adição de nióbio, que promoveu o endurecimento por solução sólida, o que dificulta a movimentação das discordâncias atômicas. Nessas regiões, a orientação dos planos cristalográficos dos grãos alterada abruptamente. Portanto, os aumentos da microdureza nestas ligas ocorre com a adição de Nióbio na composição. Em relação aos valores de microdureza avaliados neste estudo, também é interessante notar que os valores encontrados são superiores aos das ligas comerciais avaliadas por Kaur *et al.*, (2019).

Tabela 16 – Resultados da microdureza Vicker das ligas Ti-15Mo–xNb (x = 13, 16, 19 % em peso.) ligas após forjamento a frio e tratamento térmico (Microdureza Vickers Kgf/mm²).

Ligas	Homogeneizadas 1100°C por 2h	Forjamento rotativo	Solubilizadas 800 °C por 0,5 h
Ti-15Mo-13Nb	253,9±28	380,8±32	290,1±25
Ti-15Mo-16Nb	270±25	391±24	332,86±26
Ti-15Mo-19Nb	286,2±24	406±22	392,1±30

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Esse aumento na microdureza em comparação às ligas comerciais indica que as amostras produzidas possuem dureza mecânica superior, Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de microdureza Vickers das ligas CP Ti, Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr (KAUR *et al.*, 2019).

Ligas	Microdureza
Ti-cp	187
Ti-6Al-4V	337
Ti-13Nb-13Zr	251

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

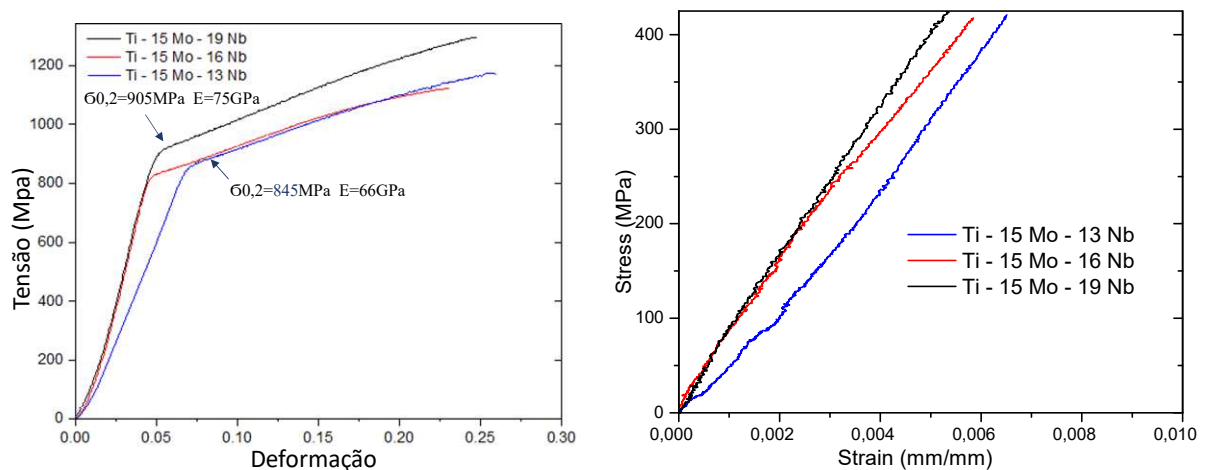
4.5.2. Medidas de propriedades mecânicas de compressão

Observado a presença das deformações causadas pelas indentações do ensaio de microdureza. De forma coerente com a microdureza, podemos notar que a adição das quantidades de Nb na composição de cada amostra também é registrada por um maior valor de microdureza. O que está relacionado com o mecanismo de endurecimento por solução sólida substitucional do Nióbio nestas ligas Ti- β . Sendo maior a deformação da indentação na

composição Ti-15Mo-13Nb e menor na composição Ti-15Mo-19Nb, respectivamente. Todavia, foi notada a ausência de trincas sob tal carregamento compressivo, sugerindo que tais materiais podem apresentar valores significativos de tenacidade à fratura.

A Figura 33 mostra as curvas tensão-deformação para as ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) após tratamento térmico (800°C por 0,5 horas) obtidas a partir de testes de compressão em temperatura ambiente. O limite de escoamento (σ_e) e o limite de escoamento de 0,2% ($\sigma_{0,2}$) obtidos a partir das curvas tensão-deformação estão listados na Tabela 18. A liga Ti-15Mo-13Nb tem a menor σ_e (740 MPa) e $\sigma_{0,2}$ (845 MPa), enquanto a liga Ti-15Mo-19Nb apresenta o maior σ_e (792 MPa) e $\sigma_{0,2}$ (905 MPa) entre as ligas estudadas. Os valores de resistência da σ_e e $\sigma_{0,2}$ aumentam com o maior teor de Nb nestas ligas. Li *et al.* (2020) também observaram aumento da resistência de σ_e e $\sigma_{0,2}$ com a adição de Nb em ligas $\text{Ti}_{74-x}\text{Mo}_x\text{Nb}_{26}$ ($x = 2, 4, 6, \text{ e } 8 \text{ at.}\%$). Assim, a adição de Nb não apenas estabiliza a fase β nas ligas, mas também aumenta a resistência. Comparando as ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) após tratamento térmico (800°C por 0,5 h), seus resultados de teste de compressão em temperatura ambiente, fica evidente que o Ti-15Mo-19Nb a liga, que apresenta a maior microdureza Vickers, também apresenta uma curva de compressão mais acentuada, com maiores valores de limite de escoamento e resistência à compressão final e menor deformação total.

Figura 33 – Curvas tensão-deformação para Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso): a) Após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h. b) Testes de estresse para módulo de elasticidade pela ASTM-E9 (2019).



Nas ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h, o aumento na resistência ao escoamento e resistência à compressão estão associados ao endurecimento por solução sólida (Mo e Nb) da fase β , bem como à contribuição do

endurecimento por estabilidade da fase β e por precipitação de uma pequena fração da fase α'' durante a deformação plástica. A adição de Nb à composição promove a formação dessas estruturas.

Durante os ensaios de compressão das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso) após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h a formação de discordâncias na microestrutura dos materiais também contribui para o endurecimento por deformação, Tabela 18. Esse resultado demonstra a combinação de propriedades mecânicas melhoradas com o reforço da solução sólida e o refinamento do tamanho do grão. Porém, as ligas com maiores teores de Nb apresentaram tamanhos de grãos similares, Figura 25(a-c). Durante a deformação plástica, o movimento das discordâncias ocorre através dos limites dos grãos. A desordem atômica nesses limites contribui para a resistência mecânica adicional, impedindo o deslizamento das discordâncias. Schulze *et al.*, (2018) investigaram ligas Ti-42Nb com matriz β com a presença de uma fase α nanoestruturada na matriz β . A caracterização mecânica apresentou valores de $\sigma_{0,2}$ 674,08MPa, resistência de escoamento final 683,17MPa e alongamento de 11,65% como propriedades mecânicas melhoradas.

O módulo de elasticidade das ligas projetadas em função da concentração de Nb é apresentado. Observa-se um ligeiro aumento do módulo de elasticidade com a adição de Nb onde é registrado uma diminuição do parâmetro de rede da fase β para concentrações de Nb de 19% em ligas de Ti (RODRIGUEZ *et al.*, 2024; CAO *et al.*, 2017). Isso ocorre porque a fase β é estabilizada e a energia de ligação atômica aumenta, resultando num parâmetro de rede menor (NNAMCHI *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2021). Apesar do módulo de elasticidade relativamente baixo destas ligas, a maior dureza Vickers observada em todas as amostras sob as mesmas condições de processamento é consistente com os resultados de difratometria de raios X (YUEYAN *et al.*, 2025). Figura 25 mostra a liga Ti-15Mo-13Nb, indicando uma presença extremamente baixa da fase metaestável α'' , que pode ser responsável pela manutenção do valor mais baixo do módulo de elasticidade. Na estrutura cristalina α'' (ortorrômbica), os átomos de titânio, quase 2/3 dos quais estão localizados mais afastados num parâmetro de rede $d_{(h,k,l)}$, proporcionam uma menor força de atração entre os átomos de Ti- β . Há uma tendência para o módulo de elasticidade diminuir com a adição de elementos estabilizadores de β nas ligas de Ti, como observado por Zhang *et al.* (2015), Correa *et al.* (2020), Kuroda *et al.* (2024) e Martins Júnior *et al.* (2018).

A liga Ti-15Mo-13Nb (66 ± 2 GPa) apresenta o menor valor de módulo de elasticidade entre as amostras estudadas, mais próximo do osso cortical humano (~ 30 GPa), outra condição favorável para a aplicação desta liga como biomaterial para implantes (HAN *et al.*, 2015). A

liga Ti-15Mo-19Nb apresenta maior limite de escoamento e resistência à compressão quando comparada à liga Ti-6Al-4V, mantendo um coeficiente transversal de expansão térmica semelhante ao da liga Ti-cP, Tabela 19.

As ligas de Ti- β tendem a ter os menores valores de módulo elástico e dureza e, como o Nb é um elemento estabilizador dessa fase, as duas propriedades mecânicas estudadas variam na mesma proporção. Assim, um bom parâmetro para avaliar o melhor desempenho mecânico das ligas de Ti com Nb é calcular a relação dureza/módulo são os cálculos da razão dureza/módulo de elasticidade (H/E) e dureza³/módulo de elasticidade² (H³/E²).

A relação H/E é proporcional à resistência ao desgaste das ligas, que está relacionada com a deformação elástica do material. Os materiais com elevada resistência ao desgaste têm uma vida útil mais longa (WEI *et al.*, 2019). Para calcular o valor H/E, foi utilizada a Eq. 7 para converter os valores de HV em H_{GPa}.

$$H_{GPa} = \frac{Hv \times 0,009807}{0,93} \quad (7)$$

Tabela 18 – Valores das propriedades de compressão dos espécimes da liga Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e 19 % em peso) após tratamento térmico a 800°C durante 0,5h; a relação H/E e H³/E² para as ligas em função do teor de Nb.

Ligas	Tensão de escoamento [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Alongamento [mm/mm]	Coeficiente de expansão transversal [mm/mm]	H/E	H ³ /E ² [GPa]
Ti-15Mo-13Nb	845±36	66±2	1121.2±49	0.252	0.19	0.046 ± 0.006	0,0066 ± 0.006
Ti-15Mo-16Nb	826±23	69±3	1172.7±19	0.231	0.20	0.051 ± 0.004	0,0090 ± 0.004
Ti-15Mo-19Nb	905±27	75±2	1295.6±30	0.246	0.15	0.055 ± 0.005	0,0125 ± 0.005

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

A Figura 34 apresenta os resultados do cálculo de H/E para as ligas estudadas. Estudos anteriores indicaram que materiais com um resultado H/E $\geq 0,04$ apresentam uma boa resistência ao desgaste (OZAN *et al.*, 2015). As amostras de Ti-15Mo-13Nb, Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb apresentaram resultados superiores a 0,04, possivelmente mostrando uma resistência ao desgaste adequada para um biomaterial metálico (JINFERG *et al.*, 2021). A liga Ti-15Mo-19Nb apresentou a melhor relação H/E (0,055 $\pm$ 0,005) Tabela 19.

Tabela 19 – Valores das propriedades de compressão do Ti-cP e suas ligas comerciais e ligas em desenvolvimento (BRAILOVSKI, *et al.*, 2013; WALTAKA *et al.*, 1996).

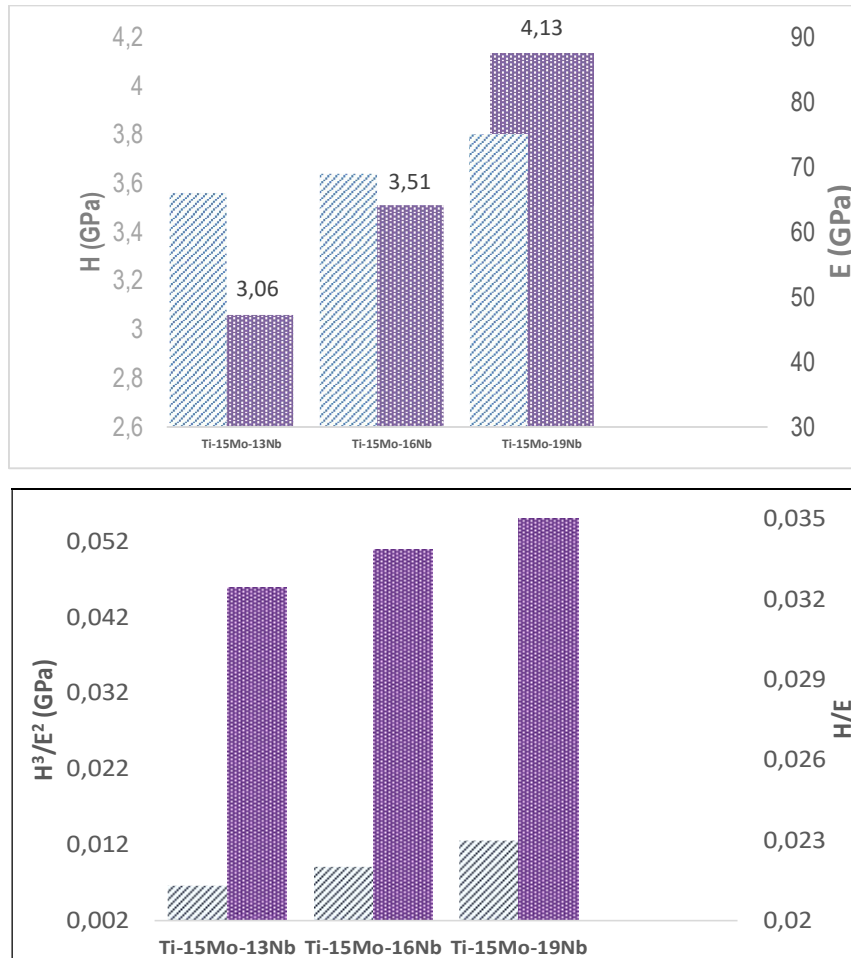
Ligas	Tensão de escoamento [Mpa]	Módulo de elasticidade [GPa]	Tensão de Ruptura [Mpa]	Coefficiente de expansão transversal [mm/mm]	H/E	H ³ /E ² [GPa]
Ti-cP(ASM-F67)	692	103	785	0.15	0.019	0,0007
Ti-13Nb-13Zr (ASM-F1713)	836	84	973	0.10	0,035	0,0036
Ti-6Al-4V ASM – F136)	869	114	930	0.12	0,024	0,0037
Ti-7Nb-10Mo	684	112	596	<1%	0,048	0,0043
Ti-36Nb-5Zr	912	85	964	0,11	0,039	0,0044
Ti-40Nb-40Zr	894	75	987	0,1	0,032	0,0026

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Outro parâmetro, H^3/E^2 , demonstrou ser um indicativo da resistência à deformação plástica; quanto maior o valor de H^3/E^2 , maior a resistência à deformação plástica (MUSIL *et al.*, 2002). Como o desgaste é o processo de remoção gradual do material, que está associado à deformação plástica, o parâmetro H^3/E^2 pode, portanto, ser usado para indicar a capacidade antidesgaste dos materiais (KANAPAA *et al.*, 2023). De fato, os valores elevados de H^3/E^2 são indicativos de maior durabilidade (THOEMMES *et al.*, 2021).

Conforme mostrado na Figura 30a, as relações H^3/E^2 das ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19% em peso) após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h apresentam uma tendência variável, semelhante à observada nos valores de H/E. Os valores de H^3/E^2 aumentam de 0,0066 GPa para a liga Ti-15Mo-13Nb para 0,0125 GPa para a liga Ti-15Mo-19Nb, Figura 34(a-b). Consequentemente, a liga Ti-15Mo-19Nb, que apresenta o maior valor de H^3/E^2 , significa a capacidade antidesgaste aprimorada destas ligas. Os valores de H^3/E^2 das ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19 % em peso) excedem os do biomaterial Ti-cP (0,0007 GPa), Ti-13Nb-13Zr (0,0036 GPa) e Ti-6Al-4V (0,0037GPa). Isso sugere que as ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19 % e m peso) possuem propriedades antidesgaste favoráveis ou uma vida útil prolongada.

Figura 34 – a) A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) e b) a relações de (H/E) e (H³/E²) das ligas de Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16, 19% em peso) após tratamento térmico a 800°C por 0,5 h.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Outras pesquisas tem desenvolvido ligas Ti- β com elementos e composições diferentes (SANTO *et al.*, 2023 (Ti-7Nb-10Mo); MENGİ *et al.*, 2021 (Ti-36Nb-5Zr), HABBINA *et al.*, 2022 (Ti-40Nb-40Zr). A alta dureza e o baixo módulo de elasticidade destas ligas do tipo Ti- β apresentaram valores inferiores em relação as ligas projetadas neste estudo. Portanto as ligas Ti-15Mo-xNb (x = 13, 16 e 19% em peso) apresentam melhores propriedades de resistência ao desgaste e antidesgaste ou uma vida útil prolongada quando utilizadas como materiais biomédicos.

5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados das análises microestruturais e das propriedades mecânicas das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19$ % em peso) pode-se concluir que:

- A rota de processamento e os parâmetros utilizados para produzir as ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19$ % em peso) produziram materiais homogêneos. As atuais ligas estão localizadas dentro da gama de Moeq para ligas de titânio biomédicas.
- Para a liga Ti-15Mo-16Nb e Ti-15Mo-19Nb nas diferentes condições de processamento, observou-se que os tratamentos de solubilização após forjamento não promoveram formação de novas fases metaestáveis. O tratamento térmico a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h promoveu a recristalização do material. Os maiores valores de dureza e módulo de elasticidade foram obtidos com o tratamento de solubilização realizados na temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 0,5h. Observou-se na microestrutura final do material destas ligas homogeneizada $\rightarrow$ forjamento rotativo a frio $\rightarrow$ solubilizadas como uma única matriz β .
- Apenas a liga Ti-15Mo-13Nb nas diferentes condições de processamento, observou-se que o tratamento de solubilização promoveu a formação uma discreta presença da fase α'' . O tratamento térmico a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h promoveu a recristalização do material. Observou-se na microestrutura final do material destas ligas homogeneizada $\rightarrow$ Forjamento rotativo a frio $\rightarrow$ solubilizadas como uma matriz β predominante e uma presença extremamente baixa de precipitados α'' disperso. Ocorreu a formação de precipitações pela condição de processamento. Os menores valores de dureza e módulo de elasticidade foram obtidos após o tratamento de solubilização realizados na temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 0,5h. Com base nas condições de processamento adotadas e na análise dos resultados obtidos, a fase martensita α'' foi identificada.
- Foram determinados o parâmetro de rede, o tamanho do cristalito e a microdeformação das ligas Ti-15Mo-xNb ($x = 13, 16, 19\%$ em peso), observou-se que a microdeformação mudou de tração para compressão com o aumento do teor de Nb, aumentando o módulo de elasticidade.
- A alta dureza e o baixo módulo de elasticidade das ligas Ti-15Mo-13Nb tratada termicamente $800^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ demonstraram bons resultados de relação H/E de 0,046, indicando boa resistência ao desgaste e de relação H^3/E^2 de $0,0066\text{GPa}$ possuem

favoráveis propriedades antidesgaste ou uma vida útil prolongada quando utilizadas como materiais biomédicos. As ligas apresentaram propriedades mecânicas superiores em comparação com as ligas CP Ti, Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V usando mecanismos de fortalecimento de precipitação de fase metaestável. O aumento da quantidade de Nb na composição nominal e, conseqüentemente, de uma matriz de Ti- β na microestrutura da liga, resultou em valores mais altos de microdureza Vickers, resistência ao escoamento, resistência à compressão dessas ligas, juntamente com uma redução na deformação total e no módulo de elasticidade. As ligas projetadas neste estudo são potenciais candidatas como ligas biomédicas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade deste estudo, sugere-se uma avaliação adicional das propriedades eletroquímicas e da biocompatibilidade dessas ligas, visto que a viabilidade de sua aplicação pode ser mais bem compreendida por meio da análise conjunta dessas características.

Ensaio eletroquímico podem fornecer informações sobre o comportamento das ligas em ambientes corrosivos. Considerando que o meio biológico apresenta um pH elevado, a permanência do implante no organismo pode levar à liberação de íons e subprodutos da corrosão, potencialmente causando efeitos adversos em tecidos e células, além de comprometer a durabilidade do material. Dessa forma, a avaliação da resistência à corrosão e ao desgaste dessas ligas torna-se essencial para sua aplicação.

Testes de biocompatibilidade *in vitro* são cruciais para uma análise prévia do comportamento das ligas em meio biológico, principalmente com relação ao nível de citotoxicidade, genotoxicidade e hemotoxicidade. Recomenda-se uma análise aprofundada da citotoxicidade das ligas por meio da análise de adesão, crescimento e proliferação celular. Além disso, recomenda-se posteriormente a realização de testes *in vivo*, para poder simular a complexidade do sistema biológico do corpo humano, podendo assim resultar em uma maior compreensão do potencial das ligas para aplicação como biomaterial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBU, S. P; TSUCHIYA, H.; FUJIMOTO, S; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes – Annealing Effects on Detailed Morphology and Structure. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, p. 4351-4356, 2010.

ALMEIDA, Mariana Lima de, Caio Marcello Felbinger Azevedo Cossú, Carlos Angelo Nunes, Luiz Henrique de Almeida, and Sinara Borborema. “Microstructural Characterization and Mechanical Properties of As-Cast Ti-12Mo-25Nb Biocompatible New Alloy.” **Materials Science Forum** 1012 (October 2020): 466–70.

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *Essentials of Materials Science and Engineering*. 3rd. Stamford, **Cengage Learning**, v. 624, 2014.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F2066**: Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant applications. Philadelphia, PA: ASTM, p. 1-5, 2013.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F67**: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). Philadelphia, PA: ASTM, p. 1-6, 2024.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F136**: Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). Philadelphia, PA: ASTM, p. 1-4, 2013

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F1295**: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications. Philadelphia, PA: ASTM, p. 1-6, 2011.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F1713**: Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58130); Philadelphia, PA: ASTM, p. 1-6, 2021.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E384**: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. Philadelphia, PA: ASTM, p. 1-24, 1999.

ASTM - STANDARD TEST METHODS OF COMPRESSION TESTING OF METALLIC MATERIALS AT ROOM TEMPERATURE, **ASTM E9**, American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA: ASTM, p. 1-9, 2019.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E494**: Metals Test Methods & Analytical Procedures. Standard Practice for measuring Ultrasonic Velocity in Materials. Philadelphia, PA: ASTM, 2001.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1876**. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. Philadelphia, PA: ASTM, 2002.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. **Elsevier Science**, 2010. ISBN 9780080548791.

BJÖRK, J. *et al. Microstructure and properties of titanium beta alloys processed by forging*. **Materials**

Science and Engineering v.34, p.2231-2248, 2020.

BÖNISCH, M., STOICA, M. & CALIN, M. Routes to control diffusive pathways and thermal expansion in Ti-alloys. **Sci. Rep.** 10, 3045, 2020.

BORBOREMA, S.; HOLANDA, F.; ROCHA, A. R., COSSÚ, C. M. F. A.; NUNES, ALINE RAQUEL VIEIRA; NUNES, CARLOS ANGELO, LOIC MALET, AND LUIZ HENRIQUE DE ALMEIDA. Influence of Nb Addition on α'' and ω Phase Stability and on Mechanical Properties in the Ti-12Mo-xNb Stoichiometric System. **Metals** v. 12, p. 1508, 2022.

BORBOREMA, S. G., KASSYA, J P. DA SILVA, JACINTO, C. M., SANTOS, L. P. O., NUNES, C. A., ARAÚJO, L S., BALDAN, J. D., AND ALMEIDA, LUIZ HENRIQUE DE. Development of Ti-12Mo-8Nb Alloy for Biomedical Application. **Materials Science Forum. Trans Tech Publications**, v. 3, 2017.

BRANCO P. M. Nióbio Brasileiro. **CPRM**, 2016. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>>. Acesso em janeiro de 2022.

CAMPBELL, F. C. Elements of metallurgy and Engineer alloy, **ASTM Intenational**, 2008

CAO, P.; TIAN, F.; WANG, Y. Effect of Mo on the phase stability and elastic mechanical properties of Ti-Mo random alloys from ab initio calculations. **J. Phys.: Condens. Matter** v. 29, p. 435703, 2017.

CARABOLANTE J.P., PEREIRA, C. A. *et al.* Cell and Bacteria-Baterial Interactions on the Ti10Mo8Nb Alloy After Surface Modification. **Materials Research**. v. 21, n. 4, p. 3–7, 2018.

CHEN, Y. Y. *et al.* Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 16, n. SUPPL., p. 2–6, 2006.

CHAVES, J. M. *et al.* Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti–7.5 Mo alloy surface. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 370, p. 76-82, 2016.

CHELARIU R., GORDIN D.M., GLORANT T., NEMTOI G., AELENEI N., GUILLOU A., *et al.* Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti–12Mo–5Ta alloy as new biomaterial. **Materials Letters**. v. 59, n(23), p. 2959-2964, 2005.

CHELARIU, R. *et al.* Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 137, p. 280-289, ago. 2014.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [S.l.], v. 87, p. 1-57, jan. 2015.

CHEN, GENGBIAO; YAN, HONGWEI; WANG, ZHE; WANG, KAIMING; YVES, NGABONZIRA; TONG, YONGGANG. Effects of Mo content on the microstructure and mechanical properties of TiNbZrMox high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 930, 2023.

CHEN Y Y, XU L J, LIU Z G, KONGF T, CHEN Z Y. Microstructure and properties of titanium alloys Ti–Mo for dental use [J]. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16 (s1), p. s824–s828. 2006.

CHOI, J.H. Lim, J. Lee, K.J. Kim Porous niobium oxide films prepared by anodization–annealing–anodization. **Nanotechnology**, v. 18, p. 055603, 2007.

CHOI, J.H. Lim, S.C. Lee, J.H. Chang, K.J. Kim, M.A. Cho Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H PO. **Electrochim Acta**, v. 51, p. 5502-5507, 2006.

COJOCARU, V. D., Raducanu, D., Gloriant, T., Gordin, D. M., & Cinca, I. Effects of cold-rolling deformation on texture evolution and mechanical properties of Ti-29Nb-9Ta-10Zr alloy. **Materials Science and Engineering**, v. 586, p. 1-10, 2013.

CORREA, D. R. N.; ROCHA, L. A.; DONATO, T. A. G.; SOUSA, K. S. J.; GRANDINI, C. R.; AFONSO, C. R. M.; HANAWA, T. On the mechanical biocompatibility of Ti-15Zr-based alloys for potential use as load-bearing implants. **J. Mater. Res. Technol**, v.9, p. 1241-1250. 2020.

COSSÚ, C. M. F. A., VICENTE, E. D., CARDOSO, I. G. R., SCHETTINI, Y. S., PRECIOSO, J. DE A. G., NUNES, C. A., ALMEIDA, L. H. DE ., & BORBOREMA, S.. (2019). Mechanical and Microstructural Characterization of AS-CAST Ti-12Mo-xNb Alloys for Orthopedic Application. **Materials Research**, v.22, p. 0178, 2019.

COSTA, B. C. *et al.* Materials Science & Engineering C Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. **Materials Science & Engineering C**, v. 96, n. 2018, p. 730-739, 2019.

COTTON, J. D.; BRIGGS, R. D.; BOYER, R. R.; TAMIRISAKANDALA, S.; RUSSO, P.; SHCHETNIKOV, N.; FANNING, J. C. State of the Art in Beta **Titanium Alloys for Airframe Applications**, v. 67, p. 1281-1303, 2015.

CULLITY, B. D.; SMOLUCHOWSKI, R. Elements of X-ray diffraction. *Phys. Today* 1957, 10, 50.

DALMAU A., GUIÑÓN PINA V., DEVESA F., AMIGÓ V., IGUAL MUÑOZ A. Electrochemical behavior of near-beta titanium biomedical alloys in Phosphate buffer saline solution. **Materials Science and Engineering**, v. c, n. 48, p. 55-62, 2015.

DAVIS, R.; FLOWER, H. M.; WEST, D. R. F. Martensitic transformations in Ti-Mo alloys. **Journal of Materials Science**, v. 14, p. 712-722, 1979.

DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DNPM. Agência Nacional de Mineração. ANM, 2017. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_metalicos2017>. Acesso em maio de 2021.

DUAN, K.; WANG, R. Surface modifications of bone implants through wet chemistry **J Mater Chem**, v. 16, p.2309-2321, 2006.DUCHEYNE, P.; KOHN, D.H. Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment, Medical and Dental Materials. **Weinheim**, v. 14, pp. 39-41, 1998.

ENDERLE J.D., BRONZINO J.D., BLANCHARD S.M. Introduction to biomedical engineering, Second edition. **Elsevier Academic Press**, 2005.

ESCADA, A. L. A.; NAKAZATO, R. Z.; CLARO, A. P. R. Growth of TiO₂ nanotubes by anodization of Ti-7.5Mo in NH₄F solutions. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, [S.l.], v. 5, n. 4, p. 510-512, 2013.

ESCADA, A. L., *et al.* Hman dermal fibroblast adhesion on Ti-7.5Mo after TiO₂ nanotubes growth. **Materials Science Forum**, v 889, p.195-200, 2017.

DOBROMYSLOV AV.; ELKIN VA. Martensitic transformation and metastable B-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 905-910, 2001.

FAHR, Dieter. Stress-and strain-induced formation of martensite and its effects on strength and ductility of metastable austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 1883-1892, 1971.

FERREIRA, C. P. *et al.* Effects of substrate microstructure on the formation of oriented oxide nanotube arrays on Ti and Ti alloys. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 285, p. 226-234, nov. 2013.

FISCHER-CRIPPS, A.C. Nanoindentation. Springer Science+Business Media. 3rd, 2011.

FROES, F. H. Titanium: Physical Metallurgy, Processing and Applications. Materials Park, Ohio: **ASM international**, p. 404, 2015.

GABRIEL, SINARA BORBOREMA; REZENDE, MÔNICA COSTA; ALMEIDA, LUIZ HENRIQUE DE; NUNES, CARLOS ANGELO; DILLE, JEAN; SOARES, GLÓRIA DE ALMEIDA. Control of the Microhardness to Young Modulus Ratio by Mechanical Processing of a Ti-10Mo-20Nb Alloy. **Materials Research**, v.18, n. (suppl 2), p.39–44, 2015.

GABRIEL, S. B. *et al.* Characterization of a new beta titanium alloy, Ti-12Mo-3Nb for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, n. SUPPL.1, p. S208-S210, 2012.

GABRIEL, SINARA BORBOREMA, JEAN DILLE , CARLOS ANGELO NUNES , GLÓRIA DE ALMEIDA SOARES. The Effect of Niobium Content on the Hardness and Elastic Modulus of Heat-Treated Ti-10Mo-Xnb Alloys. **Materials Research**, v13, p. 333-337, 2010.

GABRIEL, S. B., DILLE, J., REZENDE, M. C., MEI, P., ALMEIDA, L. H. DE ., BALDAN, R., & NUNES, C. A.. (2015). Mechanical Characterization of Ti–12mo–13nb Alloy for Biomedical Application Hot Swaged and Aged. *Materials Research*, 18, 8–12.

GABRIEL, S. B., REZENDE, M. C., ALMEIDA, L. H. DE ., NUNES, C. A., DILLE, J., & SOARES, G. DE A.. (2015). Control of the Microhardness to Young Modulus Ratio by Mechanical Processing of a Ti-10Mo-20Nb Alloy. **Materials Research**, 18, 39–42.

GABRIEL, S. B., DILLE, J., NUNES, C. A., & SOARES, G. DE A.. (2010). The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated ti-10mo-xnb alloys. **Materials Research**, v. 13(3), p. 333–337, 2010.

GABRIEL, S. B., DILLE, J., NUNES, C. A., SANTOS JR., E., BALDAN, R., MEI, P., CASTRO REZENDE, M., ARAUJO, L. S., & DE ALMEIDA, L. H. Effect of Hot Swaging on Microstructure and Properties of Aged Ti-10Mo-20Nb Alloy. *Materials Science Forum*, 869, 952–956, 2016.

GEETHA M, ANIL, KUMAR, SINGH, ASOKAMANI R., GOGIA AY., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review, **Progress in Materials Science**. v.54 p. 397-425, 2009.

GROSDIDIER, Thierry; PHILIPPE, Marie-Jeanne. Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy. **Materials Science and Engineering**, v. 291, p. 218-223, 2000.

GU, Y. *et al.* Phase transformation and mechanical properties of Ti-Mo-Nb alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, p. 2115–2122, 2022.

HALE, R. *et al.* Effect of forging on the mechanical properties of beta titanium alloys. *Journal of Materials Science*, 2018.

HAN, M.-K.; KIM, J.-Y.; HWANG, M.-J.; SONG, H.-J.; PARK, Y.-J. Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys. **Materials**, v.8, p. 5986-6003. 2015.

HAYNES, W.M.; LIDE, D.R.; BRUNO, T.J. CRC handbook of chemistry and physics, CRC press (2015)

HO, W. F.; JU, C. P.; LIN, J. H. C. Structure and properties of cast binary Ti - Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. May, p. 2115–2122, 1999.

HOLZAPFEL, B. M. *et al.* How smart do biomaterials need to be? A translational Science and clinical point of view. **US National Library of Medicine National Institutes of Health**, v. 65, p. 581, 2013.

HUA, Z., ZHANG, D., GUO, L., LIN, J., LI, Y., & WEN, C. Spinodal Zr–Nb alloys with ultrahigh elastic admissible strain and low magnetic susceptibility for orthopedic applications. **Acta Biomaterialia**, v. 184, p. 444–460, 2024

JINFENG LING, DANDAN HUANG, KEWU BAI, WEI LI, ZHENTAO YU, WEIMIN CHEN, High-throughput development and applications of the compositional mechanical property map of the β titanium alloys, **Journal of Materials Science & Technology**, v. 71, p. 201–210. 2021.

JUNIOR *et al.*, Preparation and characterization of alloys of the Ti–15Mo–Nb system for biomedical applications. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 10, p. 3320–3344, 2017.

KANAPAAKALA, G., & SUBRAMANI, V. A Review on β -Ti Alloys for Biomedical Applications: The Influence of Alloy Composition and Thermomechanical Processing on Mechanical Properties, Phase Composition, and Microstructure. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: *Journal of Materials: Design and Applications*, v. 237, pp 1251–1294, 2023.

KANECO S, CHEN Y, WESTERHOFF P. *et al.* Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: impact of current density and solution conditions. **Scr Mater**, v. 56, p. 373–376, 2007.

KARAKAYA, ISHAK. AMERICAN SOCIETY FOR METAL HANDBOOK. Alloy Phase Diagrams. Volume 3, USA: **ASM International**, v. 3, p. 0–981, 2001.

KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium-based alloys as biomaterials for orthopedic applications. **Mater. Sci. Eng.**, v 102, p. 844–862, 2019.

KIM, H. Y., IKEHARA, Y., KIM, J. I., HOSODA, H., & MIYAZAKI, S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys. **Acta materialia**, v. 54, p. 2419–2429, 2006.

KIM JI, KIM HY, INAMURA T, HOSODA H, MIYAZAKI H, MIYAZAKI S. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8) Zr (at.%) biomedical alloys. **Materials Science and Engineering**, v.39, p. 403:334, 2005.

KORLINOV, I.I., POLYAKOVA, R.S. Phase diagram of the ternary system titaniumniobium-molybdenum, **Zh. Neorg. Khim.**, v.3, p 879–888, 1958

KULKARNI, Mukta *et al.* Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications. **Nanomedicine**, [S.l.], v. 111, p. 111–136, 2014.

KUMAR, S.; NARAYANAN, T. S. Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. **J Dent**, v. 36, n. 7, p. 500–7, 2008.

KUMARI, S.; MOHAN, M. K. Formation of Different Titanium Oxide Morphology via Anodization and Its Effect on Hydrophilicity of the Substrate. **Materials Science & Surface Engineering**, v. 5-4.2 Warangal, p. 2348–8956, 2017.

KURODA, PEDRO AKIRA BAZAGLIA; CARDOSO, GIOVANA COLLOMBARO; GRANDINI,

CARLOS ROBERTO. The effect of Nb on the formation of TiO₂ anodic coating oxide on Ti–Nb alloys through nao treatment. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 29, p. 1165-1171. 2024.

KURODA, D. *et al.* Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science & Engineering**. v. 243, p. 244–249, 1998.

LAHEURTE P, EBERHARDT A, PHILIPPE MJ. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metaestable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**. v.396, p.223-300, 2005

LEE, *et al.* Microstructure Evolution and Microstructure/Mechanical Properties Relationships in $\alpha + \beta$ Titanium Alloys. **Department of Materials Science and Engineering, The Ohio State University**, 2004.

LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and titanium alloys. **Weinheim: Wiley-VCH**, p. 512, 2003.

LI, Y.; LI, X. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. **Materials Science and Engineering**, p. 1709–1800, 2014.

LI Y, MA Q, HAN J *et al.* Controlled preparation, growth mechanism and properties research of TiO₂ nanotube arrays. **Appl Surf Sci**, v. 297:103–108, 2014.

LI, P.; MA, X.; TONG, T.; WANG, Y. Microstructural and mechanical properties of β -type Ti–Mo–Nb biomedical alloys with low elastic modulus. **J. Alloys Compd.**, v.815, p. 152412, 2020.

LI, Z. ZHAO, H.; QU, S. Cold forging of titanium beta alloys for aerospace applications. **Journal of Manufacturing Processes**, p.179-201, 2021.

LI, Y.; YANG, C.; ZHAO, H.; QU, S.; LI, X.; LI, Y. Novos desenvolvimentos de ligas a base de Ti para aplicações biomédicas. **Materials**, v. 7, pg. 1709-1800, 2014.

LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics. In: (Ed.). 87 ed. **CRC Press: New York (USA)**, 2007.

LING, JINFENG; HUANG, DANDAN; BAI, KEWU; LI, WE; YU, ZHENTAO; CHEN, WEIMIN. High-through but development and appications of the compositional mechanical property map of the β titanium. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 71, p.201-210, 2021.

LIU, X.; CHU, P.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Mater Sci Eng** , v.47, p. 49-121, 2004.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. **Biomaterials**, [S.l.], v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.

LOURENÇO, M. L. *et al.* Development of novel Ti-Mo-Mn alloys for biomedical applications. **Scientific Reports**, v. 10, n. 6298, 2020.

LÜTJERING, Gerd; WILLIAMS, James C. Engineering materials and processes: titanium. **New York**, p. 203-250, 2007.

MAHAPATRO, A. Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials. **Materials Science and Engineering C**, v. 55, p. 227–251, 2015.

MANMEET, Kaur., Kulvir, Singh, Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering**. v.102, p.844-862, 2019.

MANSUR, Laiz Silva; TORRES, Juliana; ALMEIDA, Luiz Henrique de; NUNES, Carlos Angelo; SANTOS, Iranildes dos; GABRIEL, Sinara Borborema. Influência da Precipitação da Fase ω na Dureza das Ligas Ti-10Mo-20Nb E Ti-12Mo-13Nb. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, v. 7, n. 18, p. 27–31, 2017.

MARTINS JÚNIOR, J. R. S.; MATOS, A. A.; OLIVEIRA, R.; BUZALAF, M. A. R.; COSTA, I.; ROCHA, L. A.; GRANDINI, C. R. Preparation and characterization of alloys of the Ti–15Mo–Nb system for biomedical applications. **J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.** v. 106, pp 639–648, 2018.

MARTINS, JOSÉ ROBERTO SEVERINO, AND CARLOS ROBERTO GRANDINI. “The Influence of Heat Treatment on the Structure and Microstructure of Ti-15Mo-xNb System Alloys for Biomedical Applications.” Materials Science Forum. **Trans Tech Publications.** p. 23, 2014.

MASTRUIAN, L. Estudo de ligas de titânio metaestáveis para aplicações biomédicas. **Universidade do Estado de Santa Catarina**, 2022.

MATHEBULA, C., Matizanhuka, W. & Bolokang, A.S., Effect of Nb content on phase transformation, microstructure of the sintered and heat-treated Ti (10–25) wt.% Nb alloys, **International Journal Advanced Manufacturing Technology.** v. 108, p. 23–34, 2020.

MAZARE A, DILEA M, IONITA D, DEMETRESCU I. Electrochemical behaviour in simulated body fluid of TiO₂ nanotubes on TiAlNb alloy elaborated in various anodizing electrolyte. **Surf. Interface Anal.**, v.46, p. 186-192, 2014.

MENG, Q., XU, J.-D., LI, H., ZHAO, C.-H., QI, J., WEI, F., SUI, Y., & MA, W. Phase transformations and mechanical properties of a Ti₃₆Nb₅Zr alloy subjected to thermomechanical treatments. **Rare Metals**, p. 1–9, 2021.

MENON, E. S. K., MENDIRATTA, M. G., DIMIDUK, D. M. Oxidation behavior of complex niobium based alloys. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001. **Niobium Science and Technology**, v. 2001, p. 121-145, 2002.

MORINAGA, M.; MURATA, Y; YUKAWA, H. Molecular orbital approach to alloy design. In: BOZZOLO, G.; NOEBE, R. Applied Computational Materials Modeling. **Springer**, v. 8, p. 255-306, 2007.

MURRAY, J. L., Phase diagrams of binary Titanium alloys, 2 ed. Ohio, Metals Park, **ASM International**, 1990a.

MURRAY, J. L., “Mo-Ti (Molybdenum-Titanium)”. In: Massalski, T. B. (eds) Binary Alloy Phase Diagrams, 2 ed., Ohio, USA, **Metals Park, ASM International**, 1990.

MUSIL, J., KUNC, F., ZEMAN, H., & POLÁKOVÁ, H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 154, p. 304-313, 2002.

NAKANO, T. Mechanical properties of metallic biomaterials A2 - Niinomi, Mitsuo. In: (Ed.). **Metals for Biomedical Devices**: Woodhead Publishing, p.71-98. ISBN 978-1- 84569-434-0, 2011.

NAZARI, KEIVAN A.; NOURI, ALIREZA; HILDITCH, Tim. Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti–xNb–yMo alloys for implant materials. **Materials & Design**, v. 88, p.1164–1174, 2015.

NEACSU, P. *et al.* In vitro performance assessment of new beta Ti–Mo–Nb alloy compositions. **Materials Science and Engineering: C**, [S.l.], v. 47, p. 105-113, 2015.

NEELAKANTAN, S., GALINDO-NAVA, E. I., SAN MARTIN, D., CHAO, J., & RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. Modelling and design of stress-induced martensite formation in metastable β Ti alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 590, p. 140-146, 2014.

NGUYEN, T. T. *et al.* Enhanced biocompatibility of a pre-calcified nanotubular TiO₂ layer on Ti– 6Al– 7Nb alloy. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 236, p. 127-134, dez. 2013.

NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. **International journal of biomaterials**, [S.l.], v. 2011, 1998.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, JUNKO. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 3888-3903, 2012.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243:231- 36, 1998.

NNAMCHI, P. S.; OBAYI, C. S. A novel combinatorial design strategy for biomedical Ti-based alloys. **Irish Int. J. Eng. Sci. Stud.**, v. 5, p. 4. 2022.

NUNES, A. R. V., GABRIEL, S. B., NUNES, C. A., ARAÚJO, L. S., BALDAN, R., MEI, P., ALMEIDA, L. H. D. Microstructure and mechanical properties of Ti-12Mo-8Nb alloy hot swaged and treated for orthopedic applications. **Materials Research**, v. 20, p. 526-531, 2017.

NUNES, A. R. V., GABRIEL, S. B., NUNES, C. A., ARAÚJO, L. S., BALDAN, R., MEI, P., MALET, L., DILLE, J., & ALMEIDA, L. H. DE . (2017). **Microstructure and Mechanical Properties of Ti-12Mo-8Nb Alloy Hot Swaged and Treated for Orthopedic Applications**. *Materials Research*, v.20, p.526–531, 2017

OBBARD, E.G.; Y.L. HAO; T. AKAHORI; R.J. TALLING; M. NIINOMI; D. DYE; R. YANG. Mechanics of superelasticity in Ti–30Nb–(8–10)Ta–5Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 58, p. 3557–3567, 2010.

OKAZAKI, Y. *et al.* Corrosion resistance , mechanical properties , corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Acta Biomaterialia**, v. 19, p. 1197–1215, 1998.

OLSON, Gregory Bruce; COHEN, Morris. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC→ HCP transformation. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, p. 1897-1904, 1976.

OMS. **Organização Mundial da Saúde**, 2018. Disponível em: <https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5676:organizacao-mundial-da-saude-divulga-novas-estatisticas-mundiais-de-saude&Itemid=843>

ORLINOV, J. K.; POLYAKOV, R.S., Phase Diagram of the Ternary Sytem Titanium-Niobium-Molybdenum, Russ. J. Inorganic Chem. **Tr. Zh. Neorg. Khim.**, v.3, n.4, p 62-74, 1958.

OSHIDA, Y. Current trends in research on superplasticity. **J. Jpn. Soc. Plasticity**, n. 27, p. 357– 363, 1986.

OZAN, SERTAN; LIN, JIXING; LI, YUNCANG; IPEK, RASIM; WEN, CUEI. Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible shain for temporary orthopedic devices. **Acta Biomaterialia**, v. 20, p. 176-187, 2015.

PLAINE, Athos H.; DA SILVA, MURILLOo R.; BOLFARINI, Claudemiro. Tailoring the microstructure and mechanical properties of metastable Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy for self-expandible stent applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.800, p. 35–40, 2019.

PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys Edited by. **Niobium Science and Technology**, v. 1. 2003.

PETERS, J. O.; LUTJERING, G.; KOREN, M.; PUSCHNIK, H.; BOYER, R. R. Processing, microstructure, and properties of β -CEZ. **Materials Science and Engineering**, v. 213, p. 71-80, 1996.

QIU, K. J. *et al.* Microstructure, mechanical properties, castability and in vitro biocompatibility of Ti-Bi alloys developed for dental applications. **Acta Biomater**, v. 15, p. 254-65, 2015.

RABIEI, M., PALEVICIUS, A., DASHTI, A., NASIRI, S., MONSHI, A., VILKAUSKAS, A., & JANUSAS, G. Measurement modulus of elasticity related to the atomic density of planes in unit cell of crystal lattices. **Materials**, v. 13, p. 4380, 2020.

RAGANYA, L.; MOSHOKOA, N.; OBADELE, B. *et al.* Microstructure and mechanical properties of Ti-Mo-Nb designed using the cluster-plus-glue-atom model for orthopedic applications. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 115, p. 3053-3064, 2021.

RANGEL, ANDRÉ L.R.; CHAVES, JAVIER A. M.; ESCADA, ANA L.A.; KONATU, REGINALDO T.; POPAT, KETUL C. AND CLARO ANA P. ROSIFINI ALVES. Modification of the Ti15Mo alloy surface through TiO₂ nanotube growth—an in vitro study. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 16(4), p. 222–229, 2018.

REGONINI, D. *et al.* Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 74, p. 244-253, jul. 2012.

REGONINI, D. *et al.* A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [S.l.], v. 74, n. 12, p. 377- 406, 2013.

REGONINI, D.; CLEMENS, F.J.,. Anodized TiO₂ nanotubes: effect of anodizing time on film length, morphology and photo electrochemical properties. **Mater Lett**, v. 142:97–101, 2015.

RENZ, R. P. **Avaliação dos parâmetros do processo de anodização na formação de nanotubos de tio2 e suas implicações na morfologia e na adesão ao Substrato de titânio**. Tese. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2015.

RODRIGUES, LEONARDO DANTAS. **Medição de Tensões Residuais em Tubos Visando a Determinação de Esforços em Dutos Enterrados**. 2007. 155 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RODRIGUEZ, J. A.; DESHMUKH, A. J.; ROBINSON, J.; CORNELL, C. N.; RASQUINHA, V. J.; RANAWAT, A. S.; RANAWAT, C. S. Reproducible fixation with a tapered, fluted, modular, titanium stem in revision hip arthroplasty at 8–15 years follow-up. **J. Arthroplasty**, v.29, p. 214–218, 2024.

ROY, P., BERGER, S. AND SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 50, p. 2904-2939, 2011.

RUUD, C. Measurement of Residual Stresses. In: TOTTEN, G.; HOWES, M.; INOUE, T. (Org.). **Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel**. Ohio: ASM International, p. 99-117, 2002.

SANTOS, RAFAEL FORMENTON; ROSSI, MARIANA CORREA ; VIDILLI, ANDRÉ LUIZ; BORRÁS, VICENTE AMIGÓ; CONRADO, AFONSO RAMOS MOREIRA, Assessment of β stabilizers additions on microstructure and properties of as-cast β Ti–Nb based alloys, **Journal of Materials Research and Technology**, V. 22, p.3511-3524, 2023.

SANTOS, PEDRO FERNANDES. *et. al.* Improvement of microstructure, mechanical and corrosion

properties of biomedical Ti-Mn alloys by Mo addition. **Materials & Design**, v.110, 2016.

SCHULZE, C; WEINMANN, M; SCHEWIGEL, C; KEBLER, O; BADER R. Mechanical Properties of a Newly Additive Manufactured Implant Material Based on Ti-42Nb. **Materias Basel**, v.11, p.124, 2018.

SIEBER, I.; HILDEBRAND, H.; FRIEDRICH, A.; SCHMUKI, P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. **Electrochem Commun**, v. 7, p. 97-100, 2005.

SIVAKUMAR, M., DASGUPTA, A., GHOSH, C., SORNADURAI, D., & SAROJA, S. Optimisation of high energy ball milling parameters to synthesize oxide dispersion strengthened Alloy 617 powder and its characterization. **Adv Powder Technol**, v.30, pp 2320–2329, 2019.

SO, S., LEE K, SCHMUKI P. Ultrafast growth of highly ordered anodic TiO₂ nanotubes in Lactic acid electrolyte. **J Am Chem Soc** v.134, p. 11316–11318, 2012.

SCHETTINI, YURI SALUM, SINARA GABRIEL BORBOREMA, MARCELLO FELBINGER, CAIO AZEVEDO COSSU, NUNES, CARLOS ANGELO, AND LUIZ HENRIQUE DE ALMEIDA. Production and Characterization of the Ti-12Mo-30Nb Alloy. **Materials Science Forum** **1012**, p.506–510, 2020.

TADDEI, ELISA BUENO; HENRIQUES, VINICIUS ANDRE RODRIGUES; SILVA, ROBERTO MOREIRA DA; CAIRO, CARLOS ALBERTO ALVES. Age-hardening of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for orthopaedic implants. **Materials Research**, v. 10(3), p. 289–292, 2007.

TERLINDE, G., G. FISCHER C. LEYENS, M. PETERS, **Titanium and Titanium Alloys**. (2 ed.) chapter 2, 2005.

THOEMMES, A.; BATAEV, I. A.; LAZURENKO, D. V.; RUKTUEV, A. A.; IVANOV, I. V.; AFONSO, C. R. M.; JORGE, A. M. Microstructure and lattice parameters of suction-cast Ti–Nb alloys in a wide range of Nb concentrations. **Materials Science and Engineering**, v. 818, 141378, 2021.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M; L. MÜLLER, J. KUNZE, F. MÜLLER, P. GREIL, *et al.* Hydroxyapatite growth on anodic TiO₂ nanotubes. **J Biomed Mater Res A**, v. 77^a, p. 534-541, 2006.

UHTHOFF, H.K., POITRAS, P., BACKMAN, D.S. Internal plate fixation of fractures: short history and recent developments. **J. Orthop. Sci.** v.11, p.118–126, 2006.

UREÑA, J. *et al.* Cellular behaviour of bone marrow stromal cells on modified Ti-Nb surfaces. **Materials & Design**, v. 140, p. 452–459, 2018.

VEIGA, C.; DAVIM, J. P. PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TITANIUM ALLOYS. **A brief review**, v. 32, 2012.

VILLARS P AND CALVERT LD. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2nd ed. Ohio: Metals Park; 1991.

WANG K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**, v. 213, n. 134, p. 7, 1996.

WANG, B.L.; ZHENG, Y.F.. In vitro cytotoxicity and hemocompatibility studies of Ti-Nb, Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Hf biomedical shape memory alloys. **Biomedical Materials**, v. 5, p. 7, 2010.

WANG, J.; XIAO, W.; REN, L.; FU, Y.; MA, C. The roles of oxygen content on microstructural transformation, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Nb-based biomedical alloys with different β stabilities. **Materials Characterization**, v.176, p. 144–153, 2021.

WATARU, T.; AKIYAMA, Y.; KOYANO, T.; MIYAZAKI, S.; KIM, H. Y. Martensitic transformation and shape memory effect of TiZrHf-based multicomponent alloys. **J. Alloys Compd.** v. 931, p. 167496, 2023.

WEI, SHIZHONG, AND LIUJIE XU. Review on research progress of steel and iron wear-resistant materials. **Acta Metall Sin.** v. 4, p. 523-538, 2019.

WELSCH, GERHARD, RODNEY BOYER, AND E. W. Collings, eds. Materials properties handbook: titanium alloys. **ASM international**, 1993.

WELSCH, G.; BOYER, R.; COLLINGS, E. Internacional the Materials Informations Society (ASTM). Manual de propriedades de materiais: **ligas de titânio**. Ohio, 1999.

XU, L. J. *et al.* The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1–2, p. 320–324, 2008.

XU, Li-juan; XIAO, Shu-long; TIAN, Jing; CHEN, Yu-yong. Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β -type Ti–15Mo–xNb alloys for biomedical applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.23(3), p. 692–698, 2013.

YANG DJ, KIM HG, CHO SJ *et al.* Thickness-conversion ratio from titanium to TiO₂ nanotubes fabricated by anodization method. **Mater Lett** v. 62, p.775–779, 2008.

YILMAZER, H.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; NAKAI, M.; TSUTSUMI, H. “Effects of severe plastic deformation and termo-mechanical treatments on microstructures and mechanical properties of β -type titanium alloys for biomedical applications,” in **Proceedings of the 13th PFAM**, p. 1401–1410, 2009.

YOSHINARI, M. *et al.* Influence of surface modifications to titanium on antibacterial activity in vitro. **Biomaterials**, v. 22, n. 14, p. 2043–2048, 2001.

YUEYAN TIAN, LIGANG ZHANG, DI WU, RENHAO XUE, ZIXUAN DENG, TIANLONG ZHANG, LIBIN LIU. Achieving Stable Ultra-Low Elastic Modulus in Near- β Titanium Alloys through Cold Rolling and Pre-Strain. **Acta Materialia**, v. 120726, 2025.

ZARO, G. **Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre o aço galvanizado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 184. 2013.

ZHAO, XINGFENG; NIINOMI, MITSUO; NAKAI, MASAOKI; HIEDA, JUNKO Beta type Ti–Mo alloys with changeable Young’s modulus for spinal fixation applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 1990–1997, 2012.

ZHANG, Y., Liu, H. & Jin, Z. Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system. **Calphad**, v.25, p. 305–317, 2001.

ZHANG S, CHEN Y, YU Y *et al.* Synthesis, characterization of Cr-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity. **J Nanoparticle Res**, v.10:p.871–875, 2008.

ZHANG, Y.; KENT, D.; WANG, G.; JOHN, D. S.; DARGUSCH, M. An investigation of the mechanical behaviour of fine tubes fabricated from a Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy. **Materials & Design**, v.85, p. 256–265, 2015.

ZHANG, L.-L. *et al.* Effects of titanium on grain boundary strength in molybdenum laser weld bead and formation and strengthening mechanisms of brazing layer. **Mater. Des.** v.169, p. 10768, 2019.

ZHANG, L.; SONG, B.; CHOI, S. K.; SHI, Y. A topology strategy to reduce stress shielding of

additively manufactured porous metallic biomaterials. **Int. J. Mech. Sci.**, v.197, 106331. 2021.

ZHOU, Y. *et al.* Cost-effective forging of titanium alloys for aerospace and biomedical applications. **Advanced Materials Manufacturing**, v.2245, 2023.