**INSTITUTO LATINO-AMERICANO
DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

BACHARELADO EM

ENGENHARIA DE MATERIAIS

PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE LIGAS DO SISTEMA Ti-20Nb-xTa PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Marielle Bastos

Foz do Iguaçu, Paraná
2025

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE LIGAS DO SISTEMA Ti-20Nb-xTa PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Marielle Bastos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto latino- americano dde Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT), como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof Dr. Pedro Akira Bazaglia Kuroda

Foz do Iguaçu, Paraná
2025

PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE LIGAS DO SISTEMA Ti-20Nb-xTa PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto latino- americano dde Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT), como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

gov.br Documento assinado digitalmente
PEDRO AKIRA BAZAGLIA KURODA
Data: 30/12/2025 14:22:21-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Orientador: Prof Dr. Pedro Akira Bazaglia Kuroda, UNILA

gov.br Documento assinado digitalmente
MARIANA CORREA ROSSI
Data: 30/12/2025 14:26:05-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dra. Mariana Correa Rossi

gov.br Documento assinado digitalmente
PRISCILA LEMES
Data: 30/12/2025 14:16:11-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Priscila Lemes

Foz do Iguaçu, 30 de Dezembro de 2025.

‘‘À Deus. Aos meus pais Lorival e Alessandra,
ao meu irmão Murillo, pelo amor,
compreensão, apoio e paciência.
’’

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar meus passos e me dar forças e coragem para enfrentar todos os obstáculos da minha jornada.

Ao professor e orientador Pedro Akira Bazaglia Kuroda, pela paciência e pelos ensinamentos em cada etapa, sempre com total dedicação.

Agradeço à UNESP pelo suporte nas caracterizações realizadas e ao CNPq pelo financiamento que possibilitou a execução deste trabalho com êxito.

Agradeço à Profa. Dra. Priscila Lemes e à Dra. Mariana Correa Rossi, membros da banca examinadora, por contribuírem de forma decisiva para este trabalho.

Agradeço aos meus pais, Lorival Bastos e Alessandra Strapasson, que sempre apoiaram e incentivaram todas as minhas escolhas. Sem vocês, a caminhada seria muito mais difícil.

Agradeço ao meu irmão, Murillo Otávio Bastos, pela compreensão diante da minha ausência durante sua infância e pelo amor constante.

Agradeço à Letícia por todo o amor, incentivo e carinho.

Agradeço aos meus amigos Kaique Sotti da Silva e Yan Carneosso pelo conhecimento compartilhado, pela presença ao longo de toda a trajetória e pelos momentos de descontração. Com vocês, o caminho foi mais leve e divertido.

Agradeço aos meus colegas e professores da Engenharia de Materiais que me acolheram no curso e me incentivaram a acreditar no meu potencial.

Obrigada!

‘‘Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para vitória é o desejo de vencer.’’ ***Mahatma Gandhi***

BASTOS.; Marielle. Título: Produção e Funcionalização Superficial de Ligas do Sistema Ti-20Nb-xTa para Aplicações Biomédicas. 2025. 64 p. Trabalho de conclusão de curso (TCC) - Bacharelado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, Paraná.

RESUMO

As ligas de titânio vêm sendo amplamente investigadas para aplicações biomédicas devido à sua elevada biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas ao ambiente fisiológico, entretanto limitações associadas ao elevado módulo de elasticidade e ao desempenho superficial motivam o desenvolvimento de novas ligas e estratégias de modificação de superfície. Nesse contexto, a adição de elementos de liga β-estabilizadores, como nióbio e tântalo, aliada à funcionalização superficial por recobrimentos cerâmicos, constitui uma abordagem eficaz para reduzir o módulo elástico e aprimorar a interação entre o implante e o tecido ósseo. Neste trabalho, foram produzidas e caracterizadas ligas do sistema Ti-20Nb-xTa, com x = 0, 10 e 20% em peso de tântalo, visando avaliar a influência da composição química na microestrutura e nas propriedades mecânicas do material base, bem como o efeito da modificação superficial por oxidação por microarco (MAO). As ligas foram obtidas por fusão a arco em atmosfera inerte, utilizando metais de alta pureza, e caracterizadas quimicamente por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que confirmou boa homogeneidade química e conformidade com as composições nominais. A caracterização estrutural e microestrutural foi realizada por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto as propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de dureza Vickers e determinação do módulo de elasticidade por técnica de excitação por impulso. Os resultados evidenciaram o papel do tântalo como estabilizador da fase β, resultando em microestruturas distintas entre as ligas analisadas, sendo observadas as fases α'' + β para a liga Ti-20Nb, α'' + ω + β para a liga Ti-20Nb-10Ta e estrutura β monofásica para a liga Ti-20Nb-20Ta. A composição influenciou diretamente o comportamento mecânico, destacando-se a liga Ti-20Nb pelo menor módulo elástico, mais próximo ao do osso humano, e a liga Ti-20Nb-10Ta pelos maiores valores de dureza e módulo associados à presença da fase ω. Após a caracterização do bulk, as ligas foram submetidas à modificação superficial por oxidação por microarco, utilizando eletrólito contendo cálcio e fósforo, sob regimes galvanostático e potenciostático, visando a obtenção de recobrimentos bioativos. O processo MAO resultou na formação de camadas cerâmicas porosas aderidas ao substrato metálico, as quais foram caracterizadas por MEV, DRX e medidas de ângulo de contato. Nos recobrimentos, foram identificadas fases de TiO_2 nas formas anatase e rutilo, dependendo da composição da liga, além da presença predominante de óxidos amorfos de nióbio e tântalo. A presença da fase rutilo contribuiu para o aumento da dureza superficial e do ângulo de contato, embora todas as ligas tenham permanecido hidrofílicas. Em síntese, os resultados demonstram que a combinação entre composição química, controle microestrutural e modificação superficial por MAO influencia diretamente o desempenho mecânico e superficial das ligas Ti-20Nb-xTa, indicando seu potencial para aplicações biomédicas, especialmente em implantes ortopédicos.

Palavras-chave: Arc melting; Ligas de Ti; Módulo de elasticidade; Biomaterial.

BASTOS.; Marielle. Título: Produção e Funcionalização Superficial de Ligas do Sistema Ti-20Nb-xTa para Aplicações Biomédicas. 2025. 64 p. Trabalho de conclusão de curso (TCC) - Bacharelado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, Paraná.

RESUMEN

Las aleaciones de titanio han sido ampliamente estudiadas para aplicaciones biomédicas debido a su elevada biocompatibilidad, excelente resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas adecuadas al entorno fisiológico; sin embargo, las limitaciones asociadas al alto módulo elástico y al desempeño superficial impulsan el desarrollo de nuevas aleaciones y estrategias de modificación superficial. En este contexto, la adición de elementos de aleación β-estabilizadores, como el niobio y el tantalio, junto con la funcionalización superficial mediante recubrimientos cerámicos, constituye una estrategia eficaz para reducir el módulo elástico y mejorar la interacción entre el implante y el tejido óseo. En este trabajo se produjeron y caracterizaron aleaciones del sistema Ti-20Nb-xTa, con x = 0, 10 y 20% en peso de tantalio, con el objetivo de evaluar la influencia de la composición química en la microestructura y las propiedades mecánicas del material base, así como el efecto de la modificación superficial mediante oxidación por microarco (MAO). Las aleaciones se obtuvieron por fusión por arco en atmósfera inerte utilizando metales de alta pureza y se caracterizaron químicamente mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS), confirmando una buena homogeneidad química y concordancia con las composiciones nominales. La caracterización estructural y microestructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), mientras que las propiedades mecánicas se evaluaron mediante ensayos de dureza Vickers y determinación del módulo elástico por la técnica de excitación por impulso. Los resultados demostraron el efecto estabilizador β del tantalio, dando lugar a microestructuras distintas, siendo observadas las fases α'' + β para Ti-20Nb, α'' + ω + β para Ti-20Nb-10Ta y una estructura β monofásica para Ti-20Nb-20Ta. La composición influyó directamente en el comportamiento mecánico, destacándose la aleación Ti-20Nb por presentar el menor módulo elástico, más cercano al del hueso humano, y la aleación Ti-20Nb-10Ta por exhibir mayores valores de dureza y módulo asociados a la fase ω. Tras la caracterización del material base, las aleaciones fueron sometidas a modificación superficial por oxidación por microarco utilizando un electrolito con calcio y fósforo, bajo regímenes galvanostático y potenciostático, con el fin de obtener recubrimientos bioactivos. El proceso MAO dio lugar a la formación de capas cerámicas porosas adheridas al sustrato metálico, caracterizadas por MEB, DRX y mediciones de ángulo de contacto. En los recubrimientos se identificaron fases de TiO_2 en las formas anatasa y rutilo, dependiendo de la composición de la aleación, además de la presencia predominante de óxidos amorfos de niobio y tantalio. La presencia de la fase rutilo contribuyó al aumento de la dureza superficial y del ángulo de contacto, aunque todas las superficies permanecieron hidrofílicas. En conjunto, los resultados demuestran que la combinación entre composición química, control microestructural y modificación superficial por MAO influye de manera significativa en el desempeño mecánico y superficial de las aleaciones Ti-20Nb-xTa, indicando su potencial para aplicaciones biomédicas, especialmente en implantes ortopédicos.

Palabras clave: Arc melting; Aleaciones de Ti; Módulo de elasticidad; Biomaterial.

BASTOS.; Marielle. Título: Produção e Funcionalização Superficial de Ligas do Sistema Ti-20Nb-xTa para Aplicações Biomédicas. 2025. 64 p. Trabalho de conclusão de curso (TCC) - Bacharelado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, Paraná.

ABSTRACT

Titanium alloys have been extensively investigated for biomedical applications due to their excellent biocompatibility, high corrosion resistance, and mechanical properties suitable for physiological environments; however, limitations related to high elastic modulus and surface performance drive the development of new alloys and surface modification strategies. In this context, the addition of β-stabilizing alloying elements, such as niobium and tantalum, combined with surface functionalization through ceramic coatings, represents an effective approach to reduce elastic modulus and enhance implant–bone interaction. In this study, alloys of the Ti-20Nb-xTa system, with x = 0, 10, and 20 wt% tantalum, were produced and characterized to evaluate the influence of chemical composition on bulk microstructure and mechanical properties, as well as the effect of surface modification by micro-arc oxidation (MAO). The alloys were manufactured by arc melting under an inert atmosphere using high-purity metals and chemically characterized by energy-dispersive spectroscopy (EDS), confirming good chemical homogeneity and agreement with nominal compositions. Structural and microstructural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), while mechanical properties were assessed by Vickers hardness testing and elastic modulus determination using the impulse excitation technique. The results demonstrated the β-stabilizing effect of tantalum, leading to distinct microstructures, namely α'' + β for Ti-20Nb, α'' + ω + β for Ti-20Nb-10Ta, and single-phase β for Ti-20Nb-20Ta. The alloy composition strongly influenced mechanical behavior, with Ti-20Nb exhibiting the lowest elastic modulus, closer to that of human bone, and Ti-20Nb-10Ta showing higher hardness and modulus values associated with the ω phase. After bulk characterization, the alloys were surface-functionalized by micro-arc oxidation using a calcium- and phosphorus-containing electrolyte under galvanostatic and potentiostatic regimes to obtain bioactive coatings. The MAO process produced porous ceramic layers firmly adhered to the metallic substrate, which were characterized by SEM, XRD, and contact angle measurements. The coatings exhibited TiO_2 phases in anatase and rutile forms depending on alloy composition, along with predominantly amorphous niobium and tantalum oxides. The presence of the rutile phase increased surface hardness and contact angle, although all surfaces remained hydrophilic. Overall, the results indicate that the combined control of chemical composition, bulk microstructure, and MAO surface modification significantly influences the mechanical and surface performance of Ti-20Nb-xTa alloys, highlighting their potential for biomedical applications, particularly orthopedic implants.

Key words: Arc melting; Ti alloys; Elastic modulus; Biomaterial

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

Ligas de Titânio como Biomaterial

Ao longo dos anos a humanidade sempre buscou formas de construir novos instrumentos medicinais para substituir ou concertar partes danificadas do corpo humano com maior eficácia, suprindo as necessidades físicas e biológicas humanas. Atualmente, o desenvolvimento de novas ligas de titânio tem se consolidado como uma área estratégica dentro da engenharia de materiais, sobretudo no campo das aplicações biomédicas. Essa relevância decorre da combinação de propriedades singulares do titânio, como alta resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e comprovada biocompatibilidade que o tornam um material de eleição para implantes ortopédicos e odontológicos (Manivasagam et al., 2009; Mohammed; Khan; Siddiquee, 2012).

O aumento da expectativa de vida pode ser associado as doenças que provocam disfunções esqueléticas, como a osteoporose. Além disso, outros fatores como acidentes automobilísticos ou domiciliares, podem provocar fraturas ósseas. Estima-se que milhões de brasileiros sofram com osteoporose, e muitos deles enfrentam fraturas graves, o que ressalta a importância de dispositivos biomédicos e de alternativas tecnológicas eficientes para tratamentos ortopédicos, que ofereçam mais qualidade de vida (Freire, 2004).

Os metais constituem uma classe de materiais de grande relevância para aplicações biomédicas, em razão de suas propriedades intrínsecas, como elevada resistência mecânica, tenacidade, facilidade de processamento e viabilidade econômica. Durante o século XIX, diferentes metais nobres, entre eles ouro, prata e platina, foram utilizados em implantes dentários, porém apresentaram desempenho insatisfatório em razão de processos de intoxicação e deformações acentuadas. A partir da década de 1940, verificou-se um progresso significativo na área de materiais para implantes (Orefice; Pereira; Mansur, 2012). No entanto, muitas ligas convencionais não apresentam compatibilidade mecânica adequada com os tecidos ósseos, o que pode comprometer a funcionalidade a longo prazo, o paciente a passar por cirurgias de revisão (Zhu et al., 2008). Entre os requisitos fundamentais para um biomaterial metálico, destacam-se o módulo de elasticidade compatível com o osso, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade.

A evolução dos biomateriais ao longo das últimas décadas pode ser descrita em três gerações, que progrediram em suas propriedades, buscando atender as necessidade que surgiram. Os biomateriais da primeira geração eram materiais de suporte estrutural, bioinertes, desenvolvidos para apresentar boa resistência mecânica e não causar reações adversas no organismo. Na segunda geração, nos biomateriais produzidos buscava-se a biodegradabilidade e a capacidade de interação com o tecido biológico. Atualmente, a terceira geração atem-se principalmente a materiais que possuam propriedades de regeneração tecidual, na liberação de íons ou moléculas bioativas que estimulem respostas celulares (Spezzia, 2020).

A descoberta que o titânio possui excelentes propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade, boa resistência a corrosão em fluídos corpóreos, fez com que o titânio e suas ligas se tornassem os materiais mais usados atualmente para implantes ortopédicos (Kolli; Devaraj, 2018; Leyens; Peters, 2003). Além disso, na superfície do titânio é formada uma pequena camada nanométrica amorfa de dióxido de titânio (TiO_2) conhecida como filme de passivação, que além de proteger o titânio da oxidação, também promove a osseointegração, ou seja, a interação direta da peça com o osso. Entretanto, o módulo de elasticidade do titânio (100 GPa) é aproximadamente quatro vezes maior que o do osso cortical humano (30 GPa), essa diferença interfere no modelamento ósseo que ocorre com base nos esforços mecânicos submetidos por este tecido, levando a perda de densidade óssea e folga entre o implante e osso. Dessa forma, novas de ligas de titânio estão sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar a compatibilidade, mecânica entre o implante e o osso, para prolongar a vida útil do implante (Manivasagam et al., 2009; Mohammed; Khan; Siddiquee, 2012).

Os elementos de liga que atuam de forma substitucional em ligas de titânio podem ser classificados em estabilizadores β isomorfos e β eutetóides. Entre os β isomorfos destacam-se o nióbio (Nb), tântalo (Ta) e molibdênio (Mo), enquanto os β eutetóides incluem ferro (Fe), manganês (Mn) e cromo (Cr). O estanho (Sn), por sua vez, é considerado um elemento neutro em relação à estabilidade das fases. Dentre esses elementos, nióbio e tântalo são reconhecidos por apresentarem bons resultados em relação a propriedades mecânicas e biocompatibidade (Wang; Poh, 2013; Li; Yang et al., 2014; Kirmanidou et al., 2016). Por outro lado, a liga mais conhecida de Ti possui elevada resistência a fadiga e resistência a corrosão, é produzida com alumínio (5.5-6.5% em peso) e vanádio (3.5-4.5% em peso), com fórmula química Ti-6Al-4V (Orefice; Pereira; Mansur, 2012). Apesar disso, existem estudos que associam o alumínio a distúrbios neurológicos e o vanádio a efeitos citotóxicos. Por isso, novas ligas de titânio sem a inclusão desses elementos estão em estudo para mitigar esse problema (Okazaki et al., 1998; Li; Ma; Tong et al., 2020).

Essas ligas são projetadas para otimizar características como o módulo de elasticidade, com o objetivo de aproximá-lo do valor encontrado nos ossos humanos e, assim, evitar problemas como a reabsorção óssea induzida por diferenças de rigidez entre o implante e o osso (Kuroda, 2019). O titânio é um material alotrópico, com transformação em torno de 883 °C, apresenta duas principais estruturas cristalinas. Abaixo desta temperatura é hexagonal compacta (α-Ti) e acima desta temperatura cúbica de corpo centrado (β-Ti). Ligas com estrutura cúbica de corpo centrado (fase β) são particularmente promissoras nesse sentido, pois tendem a apresentar módulos de elasticidade mais baixos em comparação com as ligas com estrutura hexagonal compacta (fase α), mas para produzir ligas β é necessário adicionar elementos β estabilizadores com altos valores de densidade (Donachie, 2000). A Figura 1 mostra que durante o processo de transformação de fase, podem surgir fases metaestáveis. A fase martensítica α' com estrutura cristalina hexagonal distorcida, substitui a fase α por consequência da alta taxa de resfriamento a partir do campo β, na microestrutura é identificada em grãos circulares. A fase martensítica, ortorrômbica (α") é uma fase intermediária entre CCC e HCP e possui baixo fator de empacotamento atômico. A formação da fase hexagonal ou trigonal nanométrica (ω) surge durante a transformação da fase β para fase α. A fase ω geralmente surge em forma de precipitados nanométricos incoerentes com a matriz β, dificultando o movimento das discordâncias atômicas, aumentando a dureza, módulo de elasticidade e diminuindo a ductilidade (Banerjee; Williams, 2013; Correa, 2015; Zheng et al., 2016).

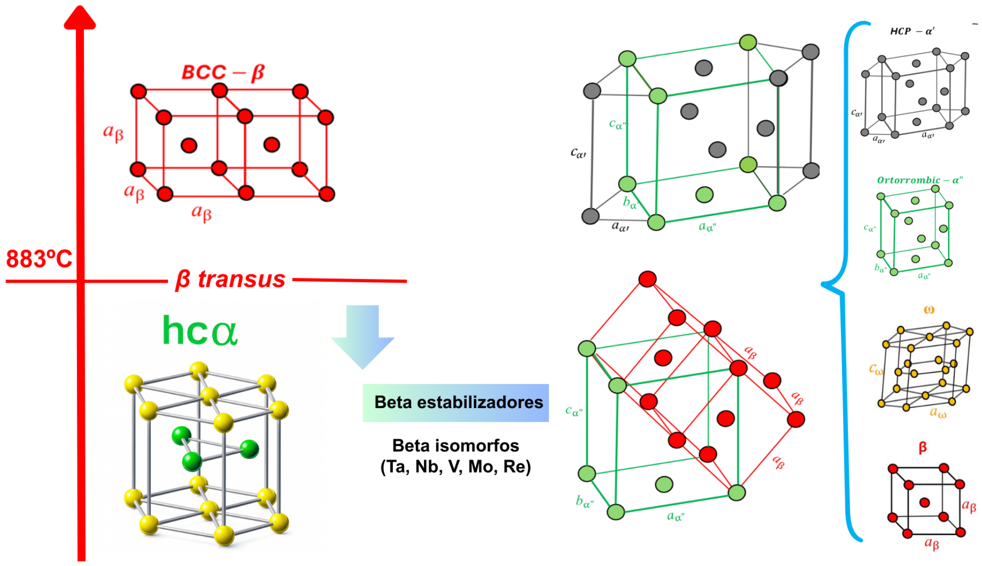

Figura 1: Estruturas cristalina do Titânio

Fonte: (Schumacher et al., 2025) - adaptado.

A classificação dos elementos de liga é feita com base na sua influência sobre a transformação de fases do titânio. Eles podem ser neutros, estabilizadores de fase α ou estabilizadores de fase β. Enquanto os estabilizadores α aumentam a temperatura de transição de fase e promovem a formação da fase α, os elementos β-estabilizadores reduzem essa temperatura, favorecendo a formação da fase β. Alguns elementos, como molibdênio e nióbio, são considerados β-isomorfos, pois mantêm a fase β em toda a faixa de composição. Outros, como ferro e manganês, são classificados como β-eutetóides, pois formam compostos intermetálicos com o titânio (Lütjering; Williams, 2003).

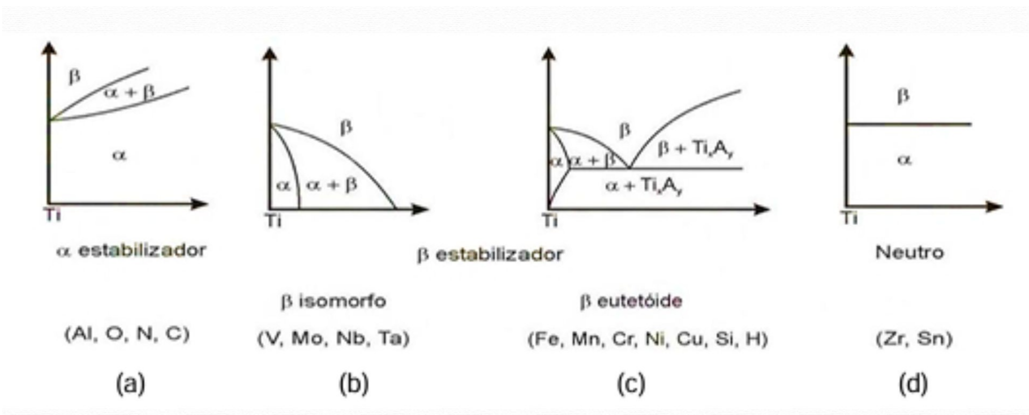

Figura 2: Efeito de elementos de liga nas fases do titânio e sua ligas

Fonte: (Kuroda, 2019) - adaptado.

Tabela 1: Características fisico-químicas do titânio

Elemento	Titânio
Símbolo	Ti
Número Atômico	22
Densidade (g/cm^3)	α = 4,51 a 20°C β = 4,35 a 885°C
Estrutura Cristalina	HCP, para T < 882°C CCC, para T > 882°C
Raio Atômico (nm)	0,145
Ponto de Fusão (°C)	1670
Massa atômica (u.m.a.)	47,90
Parâmetro de rede (nm)	α: a = 0,295; c = 0,468 β: a = 0,332 a 900°C

Fonte: (Lee; Ju; Chern Lin, 2002)

Estrutura do Trabalho

Este Trabalho de Conclusão de Curso está estruturado em seis seções. A Introdução apresenta a contextualização do tema, a justificativa da pesquisa e sua relevância científica e tecnológica. Na sequência, são apresentados os Objetivos, nos quais são definidos o objetivo geral e os objetivos específicos do estudo.

A Revisão Bibliográfica reúne os fundamentos teóricos relacionados ao tema abordado, fornecendo o embasamento necessário para o desenvolvimento da pesquisa. Posteriormente, a seção Artigo contempla o trabalho desenvolvido e publicado, descrevendo de forma detalhada a metodologia adotada, os procedimentos experimentais, a apresentação e a análise dos resultados obtidos, bem como a respectiva discussão.

Em seguida, são apresentadas as Considerações Finais, nas quais são sintetizadas as principais conclusões do estudo, destacando-se as contribuições científicas e técnicas alcançadas. Por fim, a seção Trabalhos Futuros aborda as perspectivas de continuidade da pesquisa, indicando possibilidades de aprofundamento e expansão dos resultados apresentados.

2 OBJETIVOS

Objetivo principal desse trabalho foi produzir e caracterizar novas ligas do sistema Ti-20Nb-Ta, (Ta = 0, 10 e 20% em peso) com baixo módulo de elasticidade, funcionalizadas com íons de Ca e P para aplicações biomédicas.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar as propriedades das ligas produzidas para serem utilizadas em aplicações biomédicas.
- Realizar uma revisão sobre o titânio metálico, abordando seu processamento, suas transformações de fase, os principais graus e ligas empregadas comercialmente, além de compreender as respostas biológicas associadas ao material, o mecanismo de osseointegração e as técnicas de caracterização aplicáveis.
- Avaliar os efeitos das modificações superficiais na estrutura, composição e desempenho das ligas analisadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Sistema Ti-Nb

Descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett, inicialmente denominado colúmbio, o nióbio foi posteriormente isolado e renomeado em 1844 por Heinrich Rose, passando a ter sua nomenclatura oficialmente reconhecida pela IUPAC em 1950. O nióbio destaca-se por apresentar elevada resistência à corrosão, boa estabilidade química e propriedades mecânicas favoráveis, sendo amplamente empregado na produção de ligas metálicas de alto desempenho. No Brasil, as maiores reservas de nióbio encontram-se nos estados de Minas Gerais e Goiás, com destaque para a jazida de pirocloro de Araxá, considerada a maior do mundo, o que posiciona o país como líder na produção e exportação desse elemento estratégico, com perspectivas de crescimento associadas ao desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas e materiais de maior valor agregado (Bruziquesi et al., 2019). O Nióbio é um metal de transição do grupo 5 da Tabela Periódica, possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), tornando o um metal puro e de baixa dureza, com densidade de 8,57 g/cm³. Possui alto ponto de fusão de 2467 a 2468 ºC, boa condutividade elétrica e térmica. A Tabela 2 apresenta as características do nióbio forjado.

Tabela 2: Propriedades do nióbio

Elemento	Nióbio
Símbolo	Nb
Número Atômico	41
Densidade (g/cm^3)	8,57
Estrutura Cristalina	CCC
Raio Atômico (nm)	0,146
Ponto de Fusão (°C)	2477
Massa atômica (u.m.a.)	92,906
Parâmetro de rede (nm)	a = 0,330

A literatura aponta que a difusão eletrônica na fase α de titânio, cuja estrutura é hexagonal compacta (HCP), ocorre de maneira substancialmente mais lenta do que na fase β, de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), caracterizada por maior abertura da rede cristalina. Essa diferença estrutural confere à fase α um comportamento elasticamente anisotrópico e um módulo de elasticidade relativamente elevado, ao passo que a fase β apresenta maior número de planos de deslizamento e, portanto, menor resistência à deformação (Nakajima; Koiwa, 1991). A incorporação de nióbio como elemento estabilizador da fase β favorece a formação dessa estrutura CCC, ampliando a mobilidade de discordâncias e contribuindo para a redução do módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb (Wong et al., 2023). Além disso, estudos indicam que, sob certas condições de composição e pressão, a interação eletrônica entre titânio e nióbio pode desencadear instabilidades estruturais responsáveis por modificar a distribuição eletrônica entre bandas, promovendo transições associadas ao comportamento elástico dessas ligas. Essa sensibilidade eletrônica e estrutural possibilita ajustar o módulo de elasticidade das fases β-titânio, permitindo o desenvolvimento de ligas com propriedades mecânicas mais compatíveis com aplicações específicas, como no campo biomédico, onde a proximidade entre o módulo de elasticidade do implante e o do tecido ósseo é fundamental para o desempenho clínico e para a mitigação de efeitos adversos decorrentes de incompatibilidade mecânica (Sousa Filho, 2015).

A variação do teor de Nb nas ligas de Ti, contribui para estabilizar a fase β e para produzir ligas com módulo de elasticidade, aproximadamente 30% menor em relação a ligas tradicionais como Ti-6Al-4V (112 GPa) (Figura 3) (Sousa Filho, 2015). O nióbio é considerado um metal inerte e estabilizador da fase β do titânio, na faixa de 10 a 20% em peso, pode produzir ligas α"com módulo de elasticidade mais próximos ao do osso humano, se destacando a liga binária Ti-15Nb, evitando assim o efeito de blindagem, que leva a perda de densidade óssea ao redor do implante. A lei de Wolff fala que o tecido ósseo, em resposta às solicitações mecânicas recebidas, modifica sua estrutura interna a forma externa. Portanto, o implante não deve ser somente biocompatível, mas mecanicamente compatível (Sousa Filho, 2015).

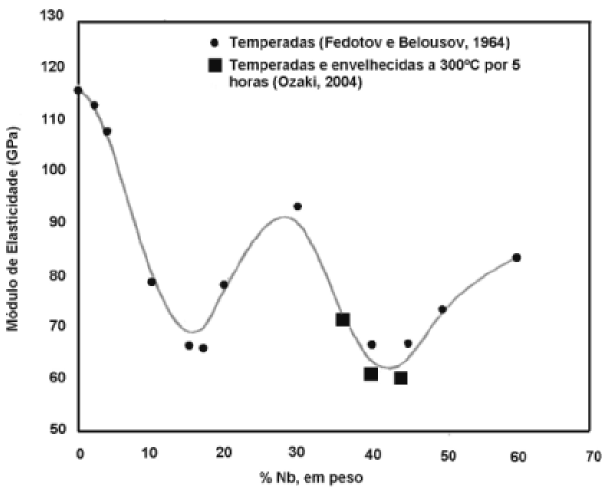

Figura 3: Relação entre (E) e teor de Nb em ligas binárias temperadas e envelhecidas
Fonte: (Sousa Filho, 2015)

O diagrama de fases do sistema Ti–Nb (Figura 4) mostra o caráter isomórfico desse binário, no qual titânio e nióbio apresentam ampla solubilidade sólida tanto na fase β (CCC) quanto na fase α (HCP), embora esta última seja limitada em teores mais elevados de Nb. A fase β estável se forma acima de aproximadamente 882 °C e se estende para composições ricas em nióbio, enquanto a fase α se mantém em temperaturas inferiores, com solubilidade restrita desse elemento (Luz; Mufarrej; Silva, 2010). A adição progressiva de Nb atua como estabilizadora da fase β, deslocando as fronteiras do campo bifásico (α + β) e favorecendo a formação da fase cúbica de corpo centrado, condição necessária para que a liga apresente comportamento β-estável (Otsuka; Wayman, 1999). Esse comportamento é fundamental para o desenvolvimento de ligas Ti–Nb com microestruturas α martensíticas ou completamente β, uma vez que a presença de nióbio reduz a temperatura de transformação e permite ajustar propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade, mantendo boa estabilidade térmica e processabilidade.

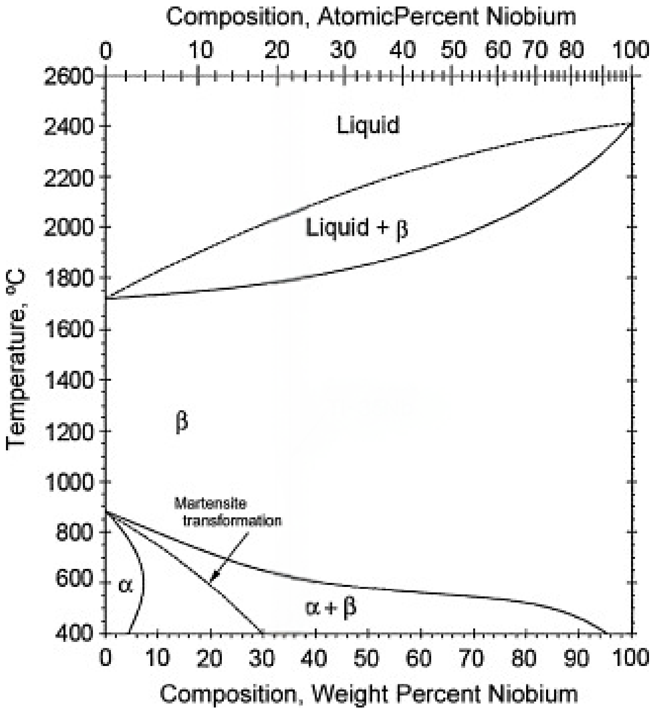

Figura 4: Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb

Fonte: (Cremasco et al., 2008) - adaptado.

As ligas mais próximas a linha transus do diagrama de fases, exibem menores módulos de elasticidade. É possível relacionar de forma crescente a influência das fases sobre os módulos de elasticidade (E), sendo Eβ < Eα < Eα' < E ω. Os elementos estabilizadores β-isomorfos (Nb,Ta, Mo) são solúveis nas ligas de titânio e possuem a mesma estrutura cristalina. O acréscimo de nióbio nas ligas de titânio, provoca a redução da temperatura de transição, aumento do ponto de fusão e interfere diretamente na estrutura cristalina e morfologia (Matsumoto; Watanabe; Hanada, 2005) . Em ligas com teores intermediários de Nb, especialmente entre 15% e 25% em peso, o resfriamento rápido favorece a formação da martensita ortorrômbica α", resultante da supressão da difusão atômica e da transformação direta da fase β. Em condições específicas de formação, também pode ocorrer a fase α' hexagonal, assim como a fase ω, uma fase metaestável gerada a partir de instabilidades eletrônicas e vibrações da rede β, comum em resfriamentos rápidos ou tratamentos em temperaturas intermediárias. A fase β, por sua vez, estabiliza-se em teores mais elevados de Nb (Lee; Ju; Chern Lin, 2002).

Sistema Ti-Ta

O tântalo está na lista de elementos β estabilizadores, não tóxicos. Descoberto pelo químico Anders Gustaf Ekeberg em 1802, se mostrando resistente à corrosão por ácidos e um bom condutor de calor e eletricidade (Greenwood, 2003). No Brasil, a maior reserva de tântalo se encontra no Amazonas, e tem-se expectativa de crescimento do mercado devido ao desenvolvimento e estudos de novas tecnologias (Agrawal et al., 2021; Shikika et al., 2020).

Semelhante ao nióbio, o tântalo integra o grupo 5 dos metais de transição e apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. A forte interação entre seus átomos confere ao material um ponto de fusão muito elevado, além de alta rigidez e resistência mecânica. No contexto das ligas de titânio, o tântalo desempenha papel importante como agente estabilizador da fase β, permitindo que essa fase seja formada a temperaturas mais baixas (Sidhu, 2021). As principais propriedades físico-químicas desse elemento encontram-se na tabela 3.

De acordo com Zhou e colaboradores (2004), a microestrutura das ligas Ti–Ta varia conforme a fração de tântalo adicionada, composições com menos de 20% em peso de Ta tendem a apresentar fases de estrutura hexagonal (α e α'). Quando o teor de tântalo alcança valores intermediários, entre 30% e 50%, torna-se comum a formação da fase ortorrômbica α". Para percentuais superiores a 60%, a fase predominante passa a ser a β (Zhou; Niinomi; Akahori, 2004b).

Tabela 3: Propriedades do tântalo

Elemento	Tântalo
Símbolo	Ta
Número Atômico	73
Densidade (g/cm^3)	16,6
Estrutura Cristalina	CCC
Raio Atômico (nm)	0,143
Ponto de Fusão (°C)	3017
Massa atômica (u.m.a.)	180,95
Parâmetro de rede (nm)	a = 0,330

Fonte: (Lide, 2007)

No campo biomédico, o tântalo é usado na produção de implantes cirúrgicos, como parafusos para ossos fraturados, implantes dentários e placas para reparo do crânio (De Sousa et al., 2013). As propriedades de resistência mecânica e modulo de elasticidade são alteradas conforme as transições de fases. Na Figura 5 é possível observar um aumento na região que representa a fase β, conforme o tântalo é adicionado (International, 1992).

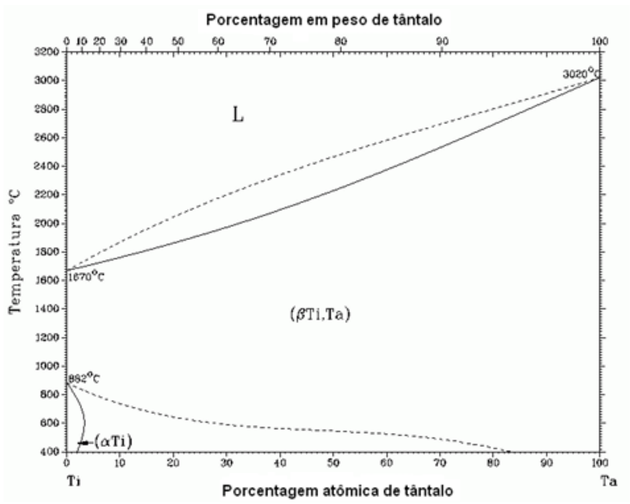

Figura 5: Diagrama de fases do sistema binário Ti-Ta
Fonte: (International, 1992)

Pesquisas conduzidas por Zhou e colaboradores demonstraram que o teor de tântalo e as condições de tratamento térmico influenciam significativamente a formação de fases, a estabilidade microestrutural e as propriedades mecânicas das ligas Ti–Ta. Tratamentos de envelhecimento em temperaturas intermediárias, tipicamente entre 300 °C e 600 °C, podem induzir ou inibir a formação de fases como ω e α, enquanto variações de temperatura afetam diretamente a decomposição da martensita α. Além disso, a adição de tântalo melhora a resistência à corrosão das ligas, devido à formação de filmes passivos de Ta_2O_5 e TiO_2, sem comprometer a biocompatibilidade. Estudos posteriores indicaram que a liga Ti-25Ta apresenta desempenho mecânico e resistência à corrosão adequados. Possui fase α”quando resfriada rapidamente a partir do campo β, tornando-se uma liga com o mais baixo módulo de elasticidade do sistema, sendo promissora para aplicações biomédicas (Zhou; Niinomi; Akahori, 2004b). Motivo pelo qual foi escolhida como base para o desenvolvimento do presente trabalho.

Sistema Ti-Nb-Ta

Os elementos β-estabilizadores nióbio e tântalo tem sindo usados frequentemente em ligas de titânio devido a propriedade de biocompatibilidade e capacidade de reduzir o módulo de elasticidade (Lee; Ju; Chern Lin, 2002; Zhou; Niinomi; Akahori, 2004a). A motivação para desenvolver novas ligas desse sistema por vezes está relacionada a estudos que relatam o risco de toxidade e possível liberação de íons de vanádio e alumínio, que são nocivos ao corpo humano quando se faz uso da liga Ti-6Al-4V. Por isso, destacam-se os elementos Nb e Ta para produção de novas ligas

Ti-Nb-Ta com boa resistência mecânica aliada a biocompatibilidade e menor rigidez (Ma et al., 2020; Hoque et al., 2022).

A utilização do metal refratário tântalo (Ta) no desenvolvimento de novos materiais biomédicos, pode ser associada principalmente ao aumento de bioatividade e a combinação de melhora da osteogênese com as propriedades anticorrosivas. Apesar do tântalo possuir um alto módulo de elasticidade e alta resistência mecânica devido às suas ligações químicas fortes, estudos relatam o uso de tântalo puro em parafusos ósseos e clipe vascular. Além disso, estudos mostram uma melhora na atuação contra as bactérias *S.aureus* e *A.ctinomycetemcomitans* quando são depositados filmes finos de Ta_2O_5 em titânio, ressaltando que o tântalo apresenta efeitos antibacterianos e antimicrobianos (Regenberg et al., 2025).

Os metais Nb e Ta são encontrados juntos na natureza e tendem a diminuir a temperatura β de transição. O nióbio pode melhorar as propriedades mecânicas, como a redução do módulo de elasticidade. O estudo da liga T-40Nb do tipo β obteve um baixo módulo de elasticidade (55 GPa) (Helth et al., 2017). Assim como em um trabalho realizado com a variação do teor de nióbio, os testes de biocompatibilidade mostraram que o aumento do teor de nióbio aumenta o desempenho em relação à corrosão (Omran; Ali; Kh, 2020). A partir da variação de Nb no sistema Ti-25Ta-Nb, foi possível observar o efeito da substituição de Nb na estrutura, microestrutura e dureza das ligas, com o surgimento da fase β e a supressão da fase α ortorrômbica. A predominância da fase β tende a diminuir os valores de dureza devido as ligações interatômicas mais fracas que permitem o movimento das discordâncias e à deformação plástica (Freitas Quadros et al., 2024). A liga Ti-25Ta-30Nb destacou-se por ser β-metaestável com baixo valor de dureza (175HV). Além disso, foi verificado que o aumento do teor de tântalo reduz o módulo de elasticidade devido a estabilização da fase β. No desenvolvimento das ligas Ti-20Ta-Nb foi confirmado que a liga Ti-20Ta apresentou 100% de fase α”, enquanto a liga Ti-20Ta-30Nb apresentou 96% de fase β, corroborando com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) observada na Figura 6 que mostra os grãos aciculares característicos da fase α”e as superfícies uniformes da fase β (Silva et al., 2025).

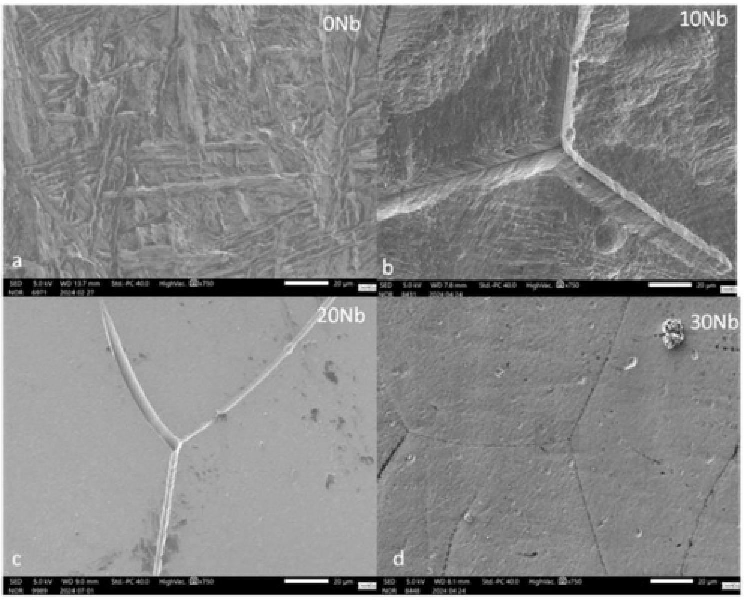

Figura 6: Resultados das micrografias SEM (a), (b), (c) e (d), do Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb, respectivamente.

Fonte: (Silva et al., 2025)

A busca por ligas biomédicas com potencial de redução do módulo do Young, comportamento funcional e boa resistência à fadiga, tem despertado interesse nas ligas β-Ti que sobressaem as ligas α+β, devido a sua capacidade de solidificar e resfriar em uma estrutura de grãos β completa ou parcial. No entanto, quando se trata de ligas β-metaestáveis, a microestrutura pode ser ajustada e ocorrer a precipitação de fases α metaestáveis, a formação dessas fases apresenta forte dependência da taxa de resfriamento devido às suas transformações complexas. No estudo da liga Ti-20Nb-10Ta, verificou uma inversão de partição sob condições de solidificação rápida, em conjunto com um aumento no teor da fase β, tal condição pode influenciar nas propriedades desse sistema Ti-Nb-Ta que é comumente investigado para aplicações biomédicas (Mossop; Browne; Celikin, 2025).

Trabalhos atuais do sistema Ti-Nb-Ta vem ganhando destaque na comunidade cientifica. (Schumacher et al., 2025) desenvolveram novas ligas do sistema Ti-15Nb-XTa não citotóxicas para implantes ortopédicos e obtiveram resultados satisfatórios, revelando através da análise microestrutural que a liga Ti-15Nb apresenta as fases α e α, a liga Ti-15Nb-10Ta contém as fases α e β, também a liga Ti-15Nb-20Ta contém as fases α, β e ω, sendo a fase β predominante. Em relação ao estudo da biocompatibilidade em ligas Ti-Nb-Ta os resultados são excelentes, apresentando citotoxicidade praticamente nula devido à forte resistência à corrosão, bem como à presença de elementos de liga biocompatíveis (Hussein et al., 2016). Com a finalidade de caracterizar as propriedades mecânicas e biológicas de ligas Ti–xNb–6Ta, através de modificações superficiais foi promovido uma melhor osteogênese e redução da inflamação em comparação com o Ti–6Al–4V (Sass et al., 2024).

Oxidação por microarco (MAO)

O bom desempenho no processo de osseointegração de dispositivos implantados está relacionado com as características superficiais do material, a textura, rugosidade, molhabilidade e composição química podem aumentar ou reduzir o tempo integração dos osteoblastos na superfície. A modificação da superfície através do processo eletroquímico de anodização é bastante utilizada ha décadas. No caso das ligas de Ti a anodização permite a formação de uma camada de óxido sobre a superfície do substrato, permitindo aumentar a bioatividade. O processo de anodização observado na Figura 7 é realizado em uma célula eletroquímica, composta por dois eletrodos, ânodo e cátodo, solução eletrolítica e uma fonte de tensão que permite aplicar uma diferença de potencial (Melo, 2023).

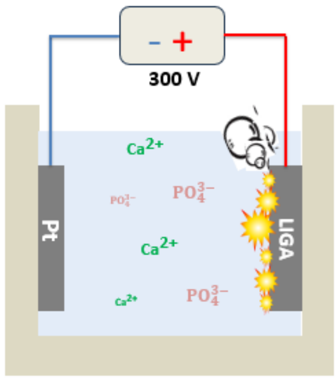

Figura 7: Representação esquemática da célula eletrolítica empregada no processo de anodização

Fonte: autoria própria.

Os tratamentos de modificação de superfície tem sido bastante investigados. As ligas modificadas apresentam boas propriedades de superfície em comparação com outro tratamentos realizados em ligas de titânio. Em geral, esses tratamentos servem para melhorar a atividade biológia, resistência ao desgaste e resistência à corrosão do titânio e suas ligas. Apesar de os implantes de titânio apresentarem elevada biocompatibilidade, sua união direta ao tecido ósseo não ocorre de forma eficiente devido à limitada osseointegração e osteocondutividade intrínsecas. Nesse contexto, a composição química, a hidrofobicidade, a rugosidade e a morfologia da superfície constituem fatores determinantes para a interação entre o implante e o tecido ósseo. Assim, tratamentos de modificação superficial, como a oxidação por microarco (MAO), destacam-se por potencializar as propriedades superficiais do implante, promovendo o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão, além de favorecer a formação de superfícies bioativas que contribuem para a melhoria da osseointegração (Li; Ma; Liu et al., 2023).

O método de oxidação por microarco (MAO), é um processo de oxidação anódica realizado com plasma de alta voltagem utilizado para modificar a superfície de metais. É possível descrever esse método como uma combinação de oxidação eletroquímica, reação química de plasma e difusão térmica do eletrólito. Quando adicionado diferentes elementos, compostos e aditivos ao eletrólito, é obtido um revestimento funcional de óxido. Na Figura 8 em (a) durante a reação a tensão tem um aumento rápido e linear, formando pequenas bolhas e uma fina camada de óxido. Após atingir a ruptura dielétrica como mostrado na Figura 8 (b), surgem microarcos e a espessura do recobrimento aumenta de forma localizada (Figura 8 (c)), conforme a intensidade das descargas aumentam ocorre a formação ativa do revestimento cerâmico (Figura 8 (d)). Com o desaparecimento dos microarcos e das bolhas de gás, o processo MAO é finalizado, formando uma camada dupla, internamente como uma barreira e externamente porosa com cavidades interligadas (Wang; Yu et al., 2015).

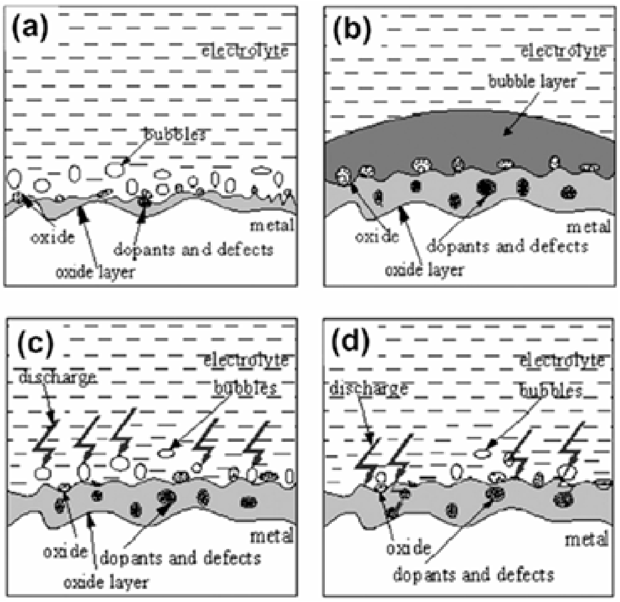

Figura 8: Representação dos estágios do processo MAO
Fonte: (Wang; Yu et al., 2015)

A partir da ruptura dielétrica, a formação dos microarcos promovem a rápida migração de íons Ti^{4+} e OH^-, resultando na formação de uma camada de TiO_2 porosa e aderida ao metal. A presença de cálcio e fósforo no eletrólito facilita a incorporação desses sais ao óxido, que posteriormente podem se cristalizar em fosfato de cálcio e hidroxiapatita (HA) que representa 30-70% da massa óssea, aumentando a bioatividade do revestimento (Kuroda; Rossi et al., 2023). Na Figura 9 é possível observar que à medida que a voltagem aplicada no processo MAO aumenta, a superfície do titânio evolui de uma camada fina e sem poros para uma camada progressivamente mais porosa, com crateras que se tornam maiores, mais profundas e interconectadas. Em tensões elevadas, surgem poros amplos, crateras coalescidas e pequenas trincas, resultando em uma morfologia altamente rugosa e irregular (Li; Kong et al., 2004).

A oxidação (MAO) em ligas Ti–Ta forma recobrimentos cerâmicos compostos principalmente por TiO_2 nas fases anatase e rutilo, cuja proporção e cristalinidade aumentam conforme a tensão aplicada. A anatase surge predominantemente em tensões mais baixas, enquanto o rutilo se torna mais evidente em tensões elevadas, devido ao maior aquecimento gerado pelas descargas elétricas. Os estudos mostram que essas fases coexistem e resultam em revestimentos mais estáveis, bioativos e resistentes, especialmente quando associados a compostos adicionais formados a partir do eletrólito, como Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$). Em ligas Ti-25Ta, a presença de picos intensos e bem definidos de anatase e rutilo demonstra maior organização cristalina do filme, indicando que apesar de ser resistente a oxidação o Ta não impede a formação de óxidos de Ti, mas contribui para um recobrimento mais denso e estruturado (Kuroda; Rossi et al., 2023).

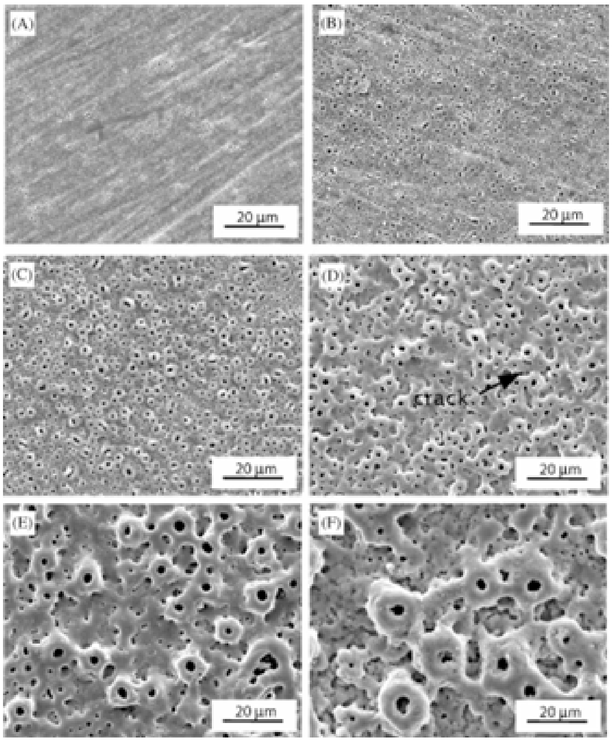

Figura 9: Imagens MEV da morfologia de superfícies de titânio tratadas com MAO
Fonte: (Li; Kong et al., 2004)

O tântalo exerce papel importante no processo MAO, sendo oxidado a Ta_2O_5 e incorporado ao recobrimento superficial. Esse óxido estável e altamente biocompatível melhora a proteção contra corrosão e contribui para maior resistência ao desgaste, como evidenciado nos testes tribológicos em Ti-25Ta revestido por MAO. Além disso, a presença de Ta altera o comportamento das descargas, favorecendo maior acúmulo de carga e maior energia das microfaíscas, o que influencia diretamente a morfologia final, o tamanho dos poros e a cristalização dos óxidos. Assim, recobrimentos contendo $TiO_2 + Ta_2O_5$ tornam-se mais duráveis, uniformes e mecanicamente superiores ao substrato metálico (Kuroda; Mattos et al., 2023).

Diante desse panorama, torna-se evidente que o desenvolvimento de novas ligas de titânio para aplicações biomédicas depende da interação entre composição química, estabilização da fase β, ajuste do módulo de elasticidade e engenharia de superfície. O sistema Ti–Nb–Ta tem recebido atenção especial por permitir a obtenção de ligas com módulo elástico reduzido e elevada biocompatibilidade, enquanto a modificação superficial por oxidação por microarco possibilita a formação de recobrimentos cerâmicos porosos, capazes de melhorar a resistência ao desgaste, à corrosão e a bioatividade do material. A incorporação de íons bioativos, como cálcio e fósforo, durante o processo MAO representa uma estratégia adicional para potencializar a interação do implante com o tecido ósseo. Apesar dos avanços reportados, ainda são escassos os estudos que avaliam de forma sistemática o efeito combinado do teor de nióbio e tântalo na microestrutura das ligas Ti-20Nb-xTa e nas propriedades dos recobrimentos MAO enriquecidos com Ca e P. Nesse contexto, o artigo apresentado a seguir aborda essa lacuna, investigando de maneira integrada a relação entre composição, microestrutura e modificação superficial dessas ligas para aplicações biomédicas.

4 ARTIGO

Article published in the *Journal of Materials Research and Technology* (IF: 6.6).
https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.10.052

Development and Functionalization of Novel Ti-20Nb-Ta Alloys for Biomedical Applications

Marielle Bastos[a], Mariana Correa Rossi[b], Conrado Ramos Moreira Afonso[b],
Carlos Roberto Grandini[c], and Pedro Akira Bazaglia Kuroda[a]

[a] *UNILA: Universidade Federal de Integração Latino-americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.*
[b] *UFSCar: Materials Engineering Department, Universidade Federal de São Carlos, 13.565-905, São Carlos, SP, Brazil.*
[c] *UNESP: Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, Bauru, SP, Brasil.*

Abstract

This study aims to develop novel biomedical Ti-based alloys from the Ti-20Nb-Ta system (Ta = 0, 10, and 20 wt%) with surfaces functionalized by bioactive elements (Ca and P) through micro-arc oxidation (MAO). EDS analysis confirmed that the produced alloys closely match the nominal composition and exhibit good chemical homogeneity. The MAO process generated porous ceramic layers enriched with Ca and P. Structural and microstructural characterization (SEM and XRD) revealed Ta as a β-stabilizing element: Ti-20Nb exhibits an $\alpha'' + \beta$ microstructure, Ti-20Nb-10Ta shows $\alpha'' + \omega + \beta$ phases, and Ti-20Nb-20Ta stabilizes as a single-phase β alloy. Regarding the MAO coating, crystalline TiO_2 in anatase and rutile phases was observed on Ti-20Nb and Ti-20Nb-10Ta, whereas only anatase was detected on Ti-20Nb-20Ta. Low XRD crystallinity indicates oxides of Ta and Nb on the MAO surfaces are predominantly amorphous. Mechanical characterization showed Ti-20Nb has the lowest elastic modulus (58 GPa), favoring mechanical compatibility with bone, while Ti-20Nb-20Ta exhibited the lowest hardness (250 HV). Ti-20Nb-10Ta presented higher hardness and modulus, attributed to the ω phase. Surface evaluation demonstrated that the rutile phase increased both hardness and water contact angle, improving surface hydrophobicity. Despite this, all alloys remained hydrophilic, with Ti-20Nb-20Ta showing the lowest contact angle ($\theta = 40°$) due to the absence of rutile. Overall, Ti-20Nb combines favorable mechanical properties for orthopedic applications (low modulus), whereas Ti-20Nb-20Ta offers superior surface characteristics, potentially enhancing implant integration and bioactivity. These findings provide a comprehensive understanding of the interplay between composition, microstructure, surface modification, and functional performance of Ti-Nb-Ta biomedical alloys.

Keywords: Arc melting, Ti alloys, Elastic modulus, Biomaterial.

1 - INTRODUCTION

The development of new titanium alloys has emerged as a strategic field in the design of advanced materials for biomedical applications, owing to their combination of high mechanical strength, excellent corrosion resistance, and outstanding biocompatibility [1]. Among the alloy systems investigated, the ternary Ti-Ta-Nb system has attracted particular attention, as it enables the production of alloys with a reduced elastic modulus, closer to that of human bone, which is crucial for minimizing the stress-shielding effect in orthopedic implants.

Alloys in the Ti–Ta and Ti–Nb systems are widely studied, and it is well established that the addition of β-stabilizing elements, such as Nb and Ta, promotes the formation and stabilization of the β phase [2, 3]. Several studies in the literature have focused on the development of titanium (Ti) alloys within the Ti-Ta-Nb system [4], primarily aiming to obtain materials with a low elastic modulus. This interest is mainly driven by the demand for alloys with improved mechanical compatibility with bone tissues, particularly for biomedical applications such as orthopedic and dental implants. The addition of elements such as tantalum (Ta) and niobium (Nb) promotes the stabilization of the β phase in titanium, which is associated with a reduction in elastic modulus, while also enhancing the biocompatibility and corrosion resistance of these alloys [5].

Konushkin et al. (2023) produced homogeneous Ti-20Nb-10Ta ingots, followed by homogenizing annealing at 900 °C for 12 h in vacuum and subsequent rolling, rotational forging, and drawing at temperatures up to 600 °C to obtain wires with a diameter of 280 μm. Tensile tests indicated that annealing at 600 °C for 20 minutes resulted in a low elastic modulus of approximately 50 GPa, whereas annealing at 800 °C for 60 minutes yielded the optimal combination of strength and ductility, demonstrating that heat treatment has a significant effect on the elastic modulus, strength, and ductility of the alloy [4]

Silva et al. [6] developed a series of Ti-Ta-Nb alloys (Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb, and Ti-20Ta-30Nb) with the aim of advancing materials for orthopedic implants. A comprehensive characterization approach was adopted, including chemical analyses (XRF, EDS, and density measurements), structural investigations (XRD, OM, and SEM), and Vickers microhardness testing. The Ti-20Ta alloy exhibited an α” structure, whereas the progressive addition of Nb promoted stabilization of the β phase, confirming its β-stabilizing effect in titanium alloys. In terms of mechanical performance, Ti-20Ta-10Nb and Ti-20Ta-20Nb presented similar hardness values (~298 HV), while Ti-20Ta-30Nb showed reduced hardness (215 HV) due to the predominance of the β phase with its lower atomic packing efficiency. These findings highlight the potential of tailoring phase constitution and mechanical response in Ti-Ta-Nb alloys for biomedical applications.

Sass and collaborators produced novel β-type alloys of the Ti-Ta-Nb system (Ti–xNb–6Ta, with x = 20, 27, 35) using additive manufacturing, with an emphasis on their application as materials for orthopedic implants [7]. Mechanical properties, such as compression modulus, and biological responses were evaluated in both dense and porous samples with different build orientations. Compression tests revealed that both chemical composition and build orientation influence strength and elasticity. The fabricated alloys exhibited lower modulus values compared to commercially available biomedical Ti alloys, with Ti-20Nb-6Ta standing out at 43 GPa, measured in the 90° build orientation. From a biological perspective, human osteoblasts were cultured on the printed samples for 7 and 14 days. The Ti–Nb–Ta alloys demonstrated enhanced osteogenesis compared to the Ti-6Al-4V alloy and induced lower inflammatory responses, showing promising potential for orthopedic implant applications.

These studies collectively underscore the versatility of Ti–Nb–Ta alloys and the importance of processing conditions in tailoring their mechanical and biological properties for specific applications.

Titanium (Ti) alloys exhibit excellent biocompatibility; however, they present limitations in terms of biological activity, wear resistance, and corrosion resistance, which restricts their applications. Studies have reported improved properties when titanium alloys undergo surface modification treatment by micro-arc oxidation (MAO). The MAO technique consists of plasma electrolytic oxidation under high pressure and has been widely applied at an industrial scale. The formation of an oxide coating on the alloys, resulting from both substrate oxidation and the incorporation of electrolyte compounds with added elements and additives, provides enhanced wear resistance and corrosion resistance [8].

Wang et al. coated Ti-35Nb-2Ta-3Zr and Ti-6Al-4V alloys in a sodium silicate electrolyte using the micro-arc oxidation (MAO) method [9]. The results showed that the alloy containing niobium and tantalum exhibited superior ability to form dense and thick films, enabling the development of a porous membrane on its surface with a higher anatase phase content. This, in turn, enhanced biological activity and corrosion resistance compared to pure Ti and the Ti-6Al-4V alloy.

Surface modification of titanium alloys via the MAO technique affects surface roughness, porosity, and wettability; these changes enhance cellular and bacterial adhesion to the implant, thereby promoting rapid bone formation on its surface. Accordingly, the primary objective of ceramic coatings on alloys used in implants is to improve mechanical interaction with bone tissue through the porous structure and to establish a strong chemical bond via osteoconductivity or bioactivity [10, 11].

However, a systematic study on the combined effect of Nb and Ta content in the Ti-20Nb-Ta system, and its subsequent influence on the properties of MAO coatings enriched with Ca and P, remains lacking

This study aims to produce novel Ti alloys from the Ti-20Nb-Ta system, featuring a ceramic layer enriched with Ca and P fabricated via the MAO technique, with the goal of obtaining new alloys with a low elastic modulus and a functionalized surface with potential for orthopedic applications. A systematic investigation addressing the combined effect of Nb and Ta content in the Ti-20Nb-Ta system, and its subsequent influence on the properties of Ca- and P-enriched MAO coatings, is still absent in the literature. This gap highlights the novelty and relevance of the present work, as it explores an emerging research direction with significant potential for biomedical applications.

2 - EXPERIMENTAL PROCEDURE

High-purity metals (Ti, Ta, and Nb; 99.5%) were weighed according to the nominal compositions for the preparation of 40 g alloys (Ti-20Nb-Ta, with Ta contents of 0, 10, and

20 wt.%). Melting was performed in an arc-melting furnace under an inert argon atmosphere, using a water-cooled copper hearth and a non-consumable tungsten electrode [12]. After solidification, transverse sections of the ingots were cut to obtain thin slices. The samples were chemically analyzed using semi-quantitative energy-dispersive spectroscopy (EDS) to map the elemental distribution on the material surface, employing an Oxford X-Max detector coupled to a Carl Zeiss EVO-MA10 scanning electron microscope (SEM).

The Thermo-Calc software was employed as a tool to predict the effect of the substitutional elements (Nb and Ta) on the phase transformation temperature (β transus, $\alpha \rightarrow \beta$) and on the liquidus (solid → liquid) temperature. The thermodynamic data for Ti, Ta, and Nb were obtained from the PURE05 database [6].

MAO treatments were carried out using a DC power supply (Keysight, N5751A), initially operated at a constant current of 2.5 A with variable voltage. Once the voltage reached 300 V, the system automatically switched from a galvanostatic to a potentiostatic regime, maintaining a constant voltage (300 V) with variable current. During oxidation, the Ti alloys (Ti-20Nb-Ta) were used as the anode and Pt as the cathode. The MAO process was performed for 60 s. The electrolyte consisted of 0.35 M calcium acetate monohydrate ($(CH_3COO)_2Ca\cdot H_2O$) and 0.02 M β-glycerol phosphate ($C_3H_7Na_2O_6P\cdot 5H_2O$), aiming to incorporate Ca and P ions in order to enhance the biocompatibility of the implant with bone tissue [13].

The structural characterizations of the alloys and the MAO coatings were performed by X-ray diffraction using a PANalytical EMPYREAN multipurpose diffractometer, with Cu Kα radiation (λ = 1.544 Å), operated at 20 mA and 40 kV.

The metallic microstructural analyses were carried out following standard metallographic preparation procedures. The samples were ground with SiC papers of different grit sizes (400–1500 mesh), followed by polishing with a 1 µm alumina suspension for 15 min. The microstructure was revealed by chemical etching using Kroll's reagent, consisting of 15% nitric acid (HNO_3), 5% hydrofluoric acid (HF), and 80% distilled water (H_2O). Scanning electron microscopy (SEM) images of the metallic surfaces and MAO coatings were obtained using a Carl Zeiss EVO-MA10 thermionic electron microscope.

ImageJ software was employed to quantify the micrographs, allowing the determination of coating thickness, pore density, and average pore area of the MAO layers.

Wettability was evaluated by contact angle measurements using the sessile drop method with a digital USB optical microscope. Deionized water (polar liquid) with a volume of 1000 μL was employed as the test fluid. From the contact angle values, the work of adhesion (Wa) was determined according to the Young–Dupré equation [14]. This parameter is defined as the energy required to separate a unit area of the interface between the MAO coating and water; in other words, it represents the energy released by water upon interacting with the MAO surface. Wa can be obtained from Equation 1, where γLV is the surface tension of water in contact with its vapor phase (γLV = 72.8 mN/m at 25 °C [15]):

$$Wa \ = \gamma\mathrm{LV}\ (1 + cos\theta) \qquad (1)$$

The mechanical characterization of the samples was evaluated through two key properties for their application as biomaterials: hardness (substrate and MAO coating) and elastic modulus (substrate only). Ductility is important for the manufacturing of implant plates and screws, while the elastic modulus should be similar to that of human bone. Implants with a high elastic modulus may lead to rejection and stress shielding, causing a reduction in bone density around the implant. Hardness tests were performed to assess the plastic stiffness of the alloys using a Vickers indenter, with a load of 300 kgf and a dwell time of 15 s [16]. The elastic stiffness of the produced alloys was evaluated using the impulse excitation technique with a Sonelastic device, providing the elastic modulus (E) [17].

3 RESULTS AND DISCUSSIONS

<u>Characterization Results of the Metallic Bulks</u>

Figure 1 presents the semi-quantitative chemical composition obtained by EDS, along with photographs of the produced ingots. All ingots exhibited a silvery appearance, confirming that melting was performed under inert atmospheres, preventing gas contamination. EDS analysis showed that the actual Ti, Nb, and Ta contents closely matched the nominal values. Chemical mapping further indicated good homogeneity, with no observable agglomerates of Ti (mp = 1668 °C), Nb (mp = 2477 °C), or Ta (mp = 3020 °C), the latter having the highest melting point among the alloying elements. In the mapping, Ti is shown in yellow, Nb in red, and Ta in purple.

As the Ti-20Nb-Ta system alloys represent a set of novel compositions, no international standard (ASTM – American Society for Testing and Materials) currently exists to define the allowable experimental variations in chemical composition. Among the developed alloys, a deviation of approximately 16% in Ta content was observed in the Ti-20Nb-20Ta alloy, meaning that the produced alloy contains an additional 4 wt.% of Ta compared to the nominal fraction. It is important to note that Ta is a weak β-stabilizing element, unlike Mo standardized by ASTM E384-10. Therefore, small variations in Ta content are insufficient to modify the crystalline structure of Ti alloys, since the α″ phase in the Ti-Ta system is induced only at Ta contents above 25 wt.% [18] and the β phase at contents above 70 wt.% [19]. In other words, an increase of 4 wt.% Ta is not enough to alter the phases, and consequently, does not significantly affect the mechanical properties of the alloys developed in this study. Silva et al. [6] developed the Ti–20Ta–Nb system and demonstrated that small variations in Ta content do not significantly affect the crystal structure or the phases present.

The chemical composition of the Ti alloys was determined by EDS analysis. The measured fractions of Ti, Ta, and Nb alloying elements are in good agreement with the nominal compositions. The discrepancy required to complete 100% of the total composition is attributed to the presence of carbon and oxygen. Specifically, Ti-20Nb and Ti-20Nb-10Ta contain approximately 8% O and 1% C, while Ti-20Nb-20Ta contains around 7% O and 1% C. The detection of oxygen is common on metallic surfaces prepared for metallographic analysis after Kroll etching, as chemical etching increases the thickness of the surface oxide layer, whereas carbon originates from residues of the metallographic preparation. Considering that EDS has limited accuracy for light elements such as C and O, these contributions adequately explain the small deviation observed for the metallic constituents of the alloys. Tantalum appears slightly above nominal concentration, which can be attributed to the greater detection efficiency of EDS for heavy elements.

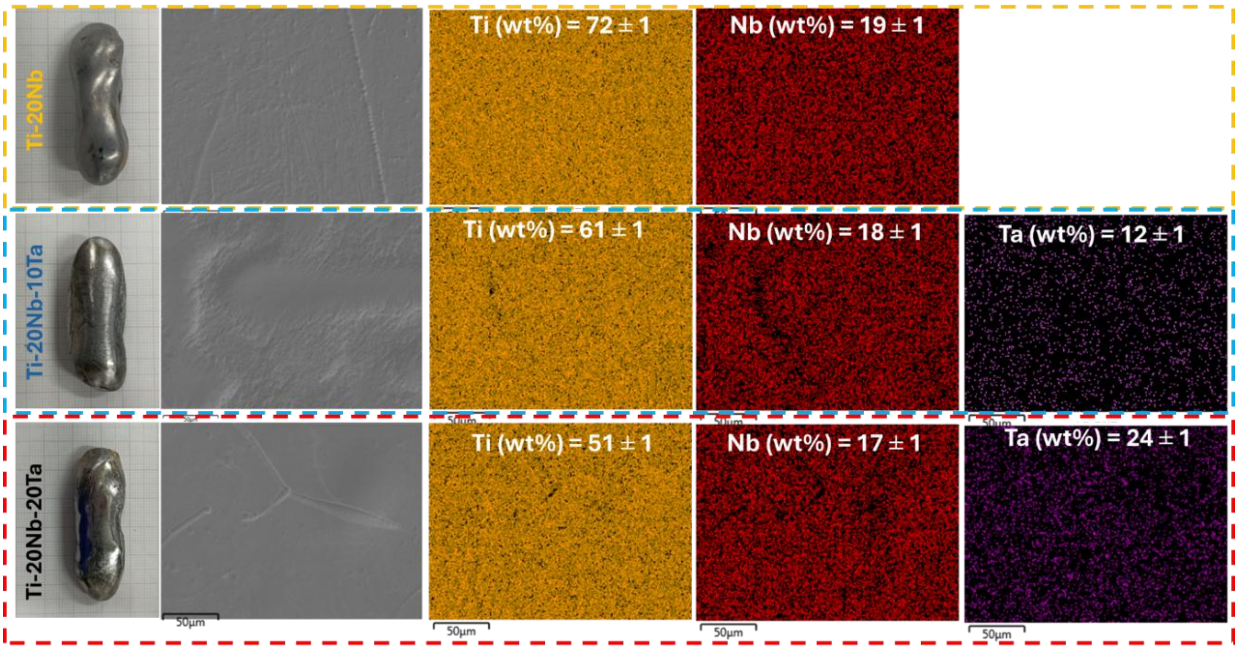

Figure 1: Photographs of the ingots and corresponding elemental maps showing the distribution of Ti, Nb, and Ta in each alloy.

Figure 2 presents the data obtained to determine the crystalline structures of the alloys. In Figure 2a, it can be observed that the addition of Ta promoted the formation of the body-centered cubic (bcc) β phase, indicating that tantalum acted as a β-stabilizing element, as previously confirmed in recent studies. The Ti-20Nb alloy is biphasic, containing the metastable orthorhombic α″ phase along with β. Luz et al. [20] developed Ti-20Nb alloys and reported the presence of α + β phases. In contrast, the present work identified the formation of α″ + β phases. In Luz's study, the alloys were subjected to heat treatment at 1000 °C, well above the β transus, followed by slow cooling to promote the formation of the α phase. In the current study, heat treatment was designed to stabilize primarily the α″ and β phases, which are associated with a lower elastic modulus compared to alloys containing α phases.

The Ti-20Nb-10Ta alloy shows suppression of the α″ phase; however, a small peak in XRD analysis corresponding to the metastable hexagonal ω phase is observed at approximately 79°. Thus, the Ti-20Nb-10Ta alloy can be considered predominantly metastable β. Finally, the Ti-20Nb-20Ta alloy exhibits only characteristic β phase peaks, making it the only single-phase β-Ti alloy. Figure 2b provides a more detailed view of the diffraction patterns and SEM images.

The SEM images corroborate the results obtained by X-ray diffraction. In the β-phase Ti-20Nb-20Ta alloy, only grain boundaries and a smooth matrix characteristic of Ti alloys with a body-centered cubic structure are observed. In the other alloys, lamellar α″ phase precipitates are observed along the grain boundaries, indicating phase transformation.

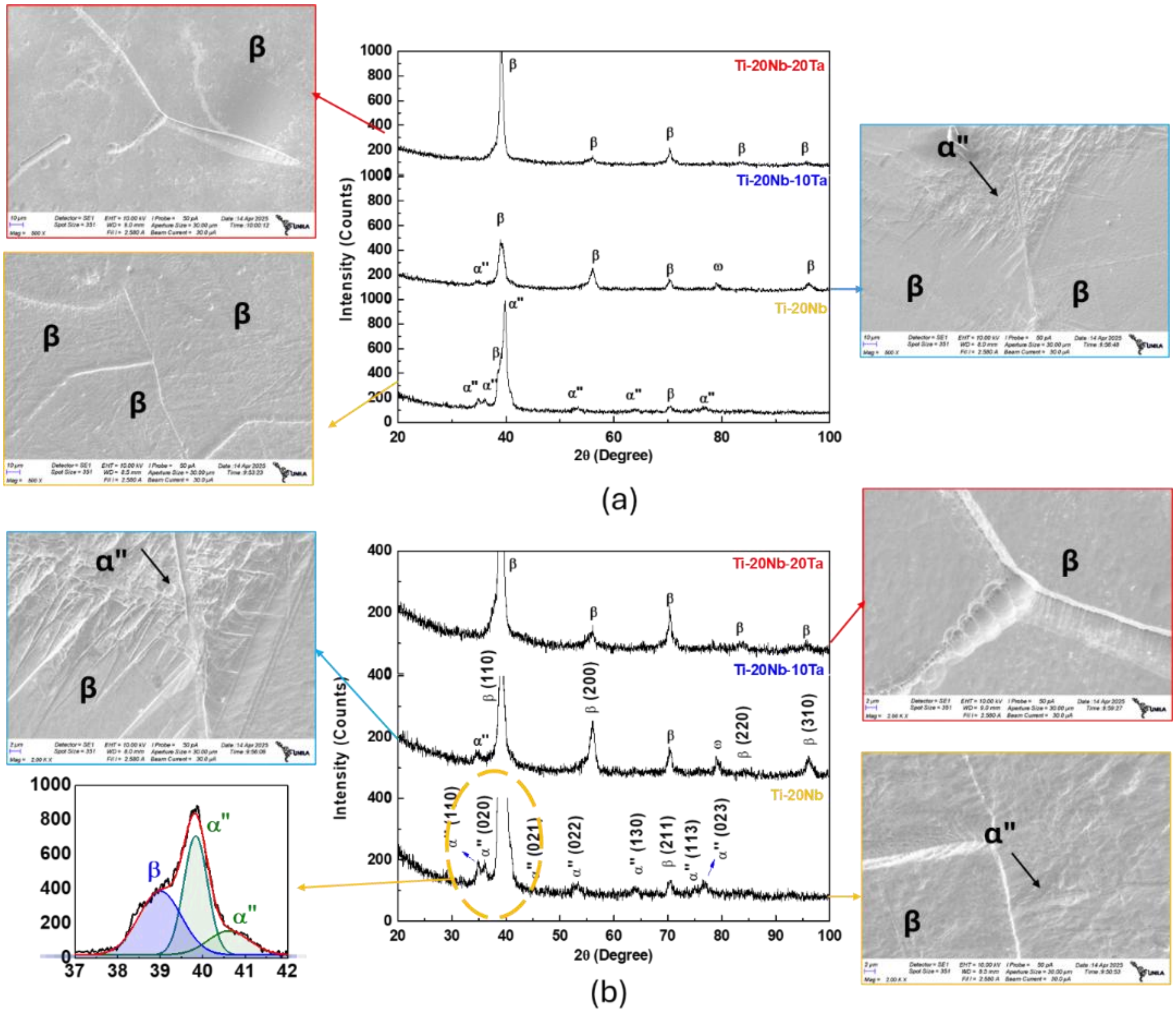

Figure 2: (a) X-ray diffraction patterns and SEM micrographs at 500× magnification. (b) The same diffraction spectra displayed with lower intensities and SEM micrographs at 2000× magnification for improved visualization of minor peaks and finer structures.

Based on the peaks observed by X-ray diffraction, the relative phase percentages in the samples were calculated (Table 1), using the peak intensity ratios [21]. Additionally, Table 1 also presents the results obtained using Thermo-Calc.

The β-stabilizing effect of Ta can be observed, leading to the formation of single-phase alloys in the Ti-20Nb-Ta system with the addition of only 20 wt.% Ta. This behavior is attributed to the similarity between Ta's crystal structure and that of titanium at high temperatures (Ti β-transus = 863 °C), which effectively lowers the β-transus temperature. Table 1 also indicates that the addition of Ta increases the solid-to-liquid phase transformation temperature, known as the liquidus. This phenomenon is due to the high melting point of Ta, which acts as a substitutional element for Ti, which has a lower melting point. The increased melting point of the alloy containing 20 wt.% Ta complicates its production, as it requires equipment and energy sources with higher heating capacity, thus increasing the cost and complexity of the process.

Table 1 - Percentage of α″, ω, and β crystalline phases in Ti-20Nb-Ta alloys and the effect of Ta content on β-transus and liquidus temperature.

Alloys	$\%_{\alpha''}$	$\%_{\omega}$	$\%_{\beta}$	$\boldsymbol{\beta_{tranus}}$ **(°C)**	$\boldsymbol{Liquidus}$ **(°C)**
Ti-20Nb	73	0	27	701	1831
Ti-20Nb-10Ta	12	10	78	616	1900
Ti-20Nb-20Ta	0	0	100	556	1986

Based on the experimental results from the study of new Ti alloys, an equation, known as the molybdenum equivalent (Mo_{eq}) theory, was developed to guide the selection of alloy compositions, indicating the amounts of substitutional elements required for phase stabilization. The molybdenum equivalent percentage obtained through Equation (2) is directly related to the stabilization of the β phase [22]:

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

The Mo_{eq} values obtained were 5.56, 7.56, and 9.56 wt.% for the Ti-20Nb, Ti-20Nb-10Ta, and Ti-20Nb-20Ta alloys, respectively. Based on the calculated values for the Ti-20Nb-Ta alloys, parallels can be drawn with the Ti-Mo system, which has been extensively studied for biomedical applications. According to the Mo_{eq} theory, the Ti-20Nb alloy, with a Mo_{eq} of 5.56 wt.%, exhibits a structure similar to that of the Ti-6Mo alloy, characterized by the predominance of the orthorhombic α″ phase. Similarly, the Mo_{eq} values of the Ti-20Nb-10Ta and Ti-20Nb-20Ta alloys are comparable to Ti-Mo alloys containing 7.5–10 wt.% Mo [23]. Within this range, a transition is observed from the predominance of the martensitic α″ phase (around 7.5 wt.% Mo) to a microstructure dominated by metastable β phase (from 10 wt.% Mo). Another important point reported in the literature is that the binary Ti-7.5Mo alloy tends to form the ω phase [24]; thus, according to the Mo_{eq} theory, the Ti-20Nb-10Ta alloy is also susceptible to ω phase formation. These results suggest that the addition of tantalum contributes to the progressive stabilization of the β phase in the Ti-20Nb-Ta alloy system.

In this study, the molybdenum equivalent theory proved to be effective and accurate in predicting the crystalline structures of the Ti-20Nb-Ta alloy system. The calculated values allow precise anticipation of the predominant phases in each composition, enabling the prediction of α″, ω, and β phase formation in the developed alloys.

The addition of Ta slightly modifies the lattice parameter of the β phase (Ti-20Nb = 3.27 Å; Ti-20Nb-10Ta = 3.27 Å; Ti-20Nb-20Ta = 3.28 Å), reflecting the larger bcc lattice parameter of Ta (3.31 Å) compared to Nb (3.30 Å) and high-temperature β-Ti (3.30 Å). Moreover, the lattice parameters of the α″ phase in the Ti-20Nb alloy were determined as a = 2.99 Å, b = 4.96 Å, and c = 3.39 Å. These values are consistent with previous reports in the literature, which describe similar orthorhombic α″ lattice constants [25, 26].

It was not possible to determine the lattice parameters of the α″ phase in the Ti-20Nb-10Ta alloy, as this calculation requires at least three properly indexed peaks in the X-ray diffraction pattern. As shown in Figure 2, only one peak corresponding to the α″ phase was identified in the Ti-20Nb-Ta alloy pattern, preventing the extraction of the crystallographic parameters for this phase.

Figure 3 presents the Vickers microhardness and elastic modulus results of the Ti-20Nb-Ta alloy system. The Ti-20Nb alloy exhibits the lowest elastic modulus (58 GPa), whereas the Ti-20Nb-10Ta alloy shows the highest value, reaching up to 100 GPa. The lower modulus of Ti-20Nb is attributed to its metastable α″ and β phases; according to Zhou et al., many Ti alloys with predominant α″ phase tend to exhibit reduced elastic modulus values, similar to metastable β alloys [2, 18]. In contrast, the increased elastic modulus of Ti-20Nb-10Ta is due to the formation of the ω phase, consisting of small precipitates within the β matrix, which have high hardness and impede atomic dislocation movement, rendering the alloy strong, hard, but brittle.

In the literature, it has been reported that the Ti-20Nb alloy exhibits an elastic modulus of 78 GPa [27]. In contrast, the results obtained in the present work show a lower modulus (~58 GPa). This difference can be attributed to the processing history of the alloys. Fedotov and Belousov applied quenching treatments that rapidly cooled the samples, promoting the precipitation of the ω phase and consequently increasing the elastic modulus. In the present work, Ti-20Nb alloys were prepared as-cast by arc melting, which preserved the β phase. Variations in cooling rate, thermal history, and phase composition explain the observed differences: a higher fraction of the β phase results in a lower modulus, whereas an increased fraction of α or ω phases leads to a higher modulus.

Regarding hardness, the addition of Ta to the Ti-20Nb alloy initially increased hardness in the Ti-20Nb-10Ta composition, mainly due to the precipitation of the ω phase, which contributes to a denser atomic arrangement and higher resistance to deformation. However, when the Ta content was further increased to 20 wt.%, the alloy became predominantly stabilized in the β phase. Since the β phase has a relatively low atomic packing factor (~68%) compared to both the α (hcp) and α″ (orthorhombic) structures of titanium, its atomic arrangement is less dense and less resistant to shear stresses, which explains the reduction in hardness observed in the Ti-20Nb-20Ta alloy.

The high hardness in titanium alloys containing the omega (ω) phase can be explained by the Orowan theory, which states that the increase in mechanical strength arises from the impediment of dislocation motion by fine particles and incoherent precipitates in the metallic matrix [28]. In Ti alloys, ω phase precipitates act as barriers to dislocation slip, increasing the yield stress and, consequently, the hardness [29, 30].

Hardness requirements in biomedical applications vary according to the function of the device. Permanent orthopedic implants do not require high hardness, but rather properties such as low elastic modulus, good fracture toughness, and high corrosion resistance. In this study, the Ti-20Nb and Ti-20Nb-20Ta alloys exemplify materials with low hardness, making them suitable for such applications. Conversely, surgical instruments demand high hardness to ensure wear resistance, maintenance, and durability; in this case, Ti-20Nb-10Ta, which exhibits high hardness due to the formation of the omega (ω) phase, is more appropriate.

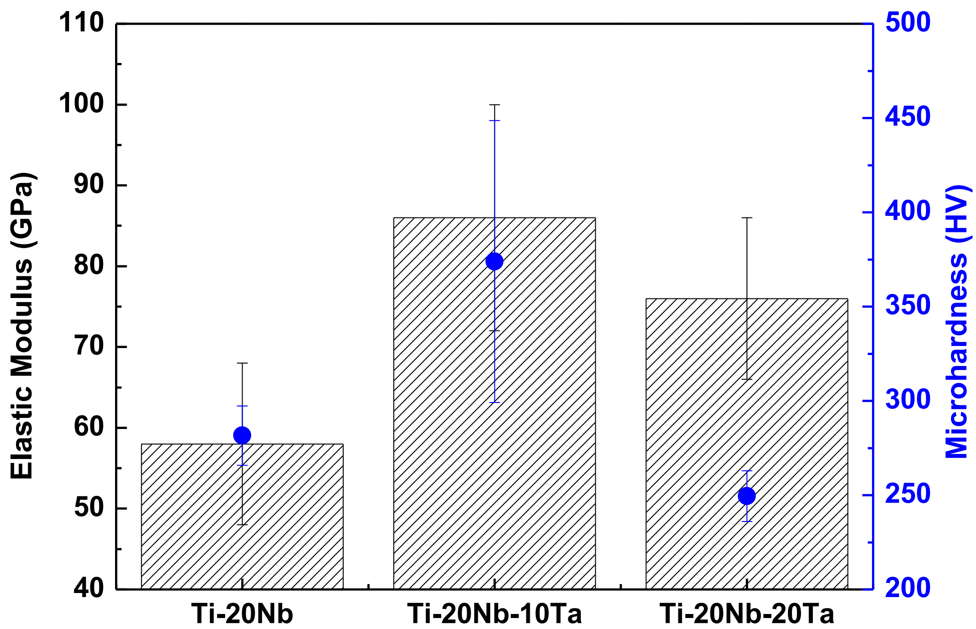

Figure 3: Elastic modulus (bars) and microhardness (blue dots) values of the alloys developed in this study.

Donato et al. [31] demonstrated that the addition of β-stabilizing elements directly influences the elastic modulus in Ti alloys. According to the authors, the Ti-5Mo alloy exhibits a relatively low modulus due to the predominance of the α″ phase. However, with the addition of small amounts of molybdenum, the concomitant formation of β and ω phases occurs, resulting in a three-phase microstructure (α″ + β + ω). This structural transformation leads to a significant increase in the elastic modulus, particularly due to the presence of the ω phase, which is known for its high stiffness.

The trend of increasing elastic modulus persists until the ω phase is completely suppressed. Beyond this point, further addition of molybdenum leads to the elimination of the ω phase and full stabilization of the β phase, resulting in a reduction of the elastic modulus. Alloys containing approximately 15 wt.% Mo become single-phase β and exhibit low modulus values, making them more suitable for biomedical applications that require materials with mechanical properties similar to those of bone.

These results are in agreement with the predictions of the molybdenum equivalent (Mo_{eq}) theory, which proved effective in estimating the predominant crystalline phases and, consequently, the elastic properties of the Ti-20Nb-Ta alloy system. According to this theory, the Ti-20Nb alloy, like the Ti-5.5Mo alloy, is single-phase α″, which explains its low elastic modulus. In contrast, the Ti-20Nb-10Ta alloy, analogous to Ti-7.5Mo, exhibits a multiphase microstructure composed of α″ + β + ω phases, with the ω phase being responsible for a significant increase in elastic modulus. The Ti-20Nb-20Ta alloy, similar to Ti-9.5Mo, is predominantly β, but may still contain residual traces of the ω phase, according to the Mo_{eq} theory.

Among the alloys developed in this study, the Ti-20Nb alloy stands out as a biphasic α″ + β alloy with low elastic modulus values, comparable to other notable alloys such as Ti-25Ta. Furthermore, this alloy exhibits an elastic modulus close to that of human cortical bone (~30 GPa), thereby avoiding the stress shielding effect associated with commercial alloys such as CP-Ti (100 GPa), Ti-6Al-4V (120 GPa), 316L stainless steel (220 GPa), and Co-Cr alloys (~200 GPa) [32].

Results of Micro-Arc Oxidation Coating

The semi-quantitative results obtained by EDS for the MAO-treated alloy samples (Ti-20Nb-xTa, with x = 0, 10, and 20 wt.%) are shown in Figure 4. EDS analysis revealed that oxygen (dark green) is the main component of the coatings, representing over 63 at. %

in the Ti-20Nb-20Ta alloy and reaching approximately 64 at. % as the highest concentration detected in the Ti-20Nb alloy. The oxygen on the surfaces is due to the oxidation of the alloying elements (Ti, Ta, and Nb), with the most stable oxides being semicrystalline TiO_2, amorphous Ta_2O_5, and amorphous Nb_2O_5, as reported in various studies in the literature [33].

Although the oxygen content by weight appears relatively low, this is expected due to the low atomic mass of oxygen (16 g/mol) compared to the other elements present in the coatings: titanium (Ti, 47.87 g/mol), tantalum (Ta, 180.95 g/mol), niobium (Nb, 92.91 g/mol), carbon (C, 12.01 g/mol), magnesium (Mg, 24.31 g/mol), calcium (Ca, 40.08 g/mol), and phosphorus (P, 30.97 g/mol). Despite its lower mass fraction, oxygen is the dominant element in terms of atomic percentage (Figure 4), reflecting the formation of extensive oxide layers on the MAO-treated surfaces.

A slight decrease in the oxygen content on the MAO-treated surfaces is observed with the addition of Ta to the Ti-20Nb-Ta alloy substrates. This effect is attributed to the substitutional role of Ta, which replaces Ti in the β phase. The presence of Ta in the metallic substrates also influences the oxide layer formation: while pure titanium predominantly forms a titanium dioxide (TiO_2) layer, the addition of Ta promotes the development of mixed oxides, including both TiO_2 and tantalum pentoxide (Ta_2O_5). Consequently, Ta partially substitutes TiO_2 with Ta_2O_5 in the surface layer.

Regarding the amounts of Ca and P detected by EDS (Ca shown in yellow and P in orange), it is evident that the MAO process was effective in incorporating Ca and P ions into the ceramic coatings. The detected Ca/P ratios are approximately 2.7 (Ti-20Nb), 2.3 (Ti-20Nb-10Ta), and 3.3 (Ti-20Nb-20Ta), which differ from several stoichiometric calcium phosphates such as hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Ca/P = 1.67), and tricalcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$ (Ca/P = 1.50) [34, 35]. This increase in the Ca/P ratio indicates a calcium excess in the alloys with higher Ta content. Several studies report the presence of amorphous calcite ($CaCO_3$) in Ti alloys modified via MAO with the incorporation of Ca and P [36]. This secondary phase, although often not intentionally incorporated, appears in MAO-treated alloys and contributes additional calcium to the system without a corresponding increase in phosphorus, which can artificially raise the Ca/P ratio observed in chemical or spectroscopic analyses.

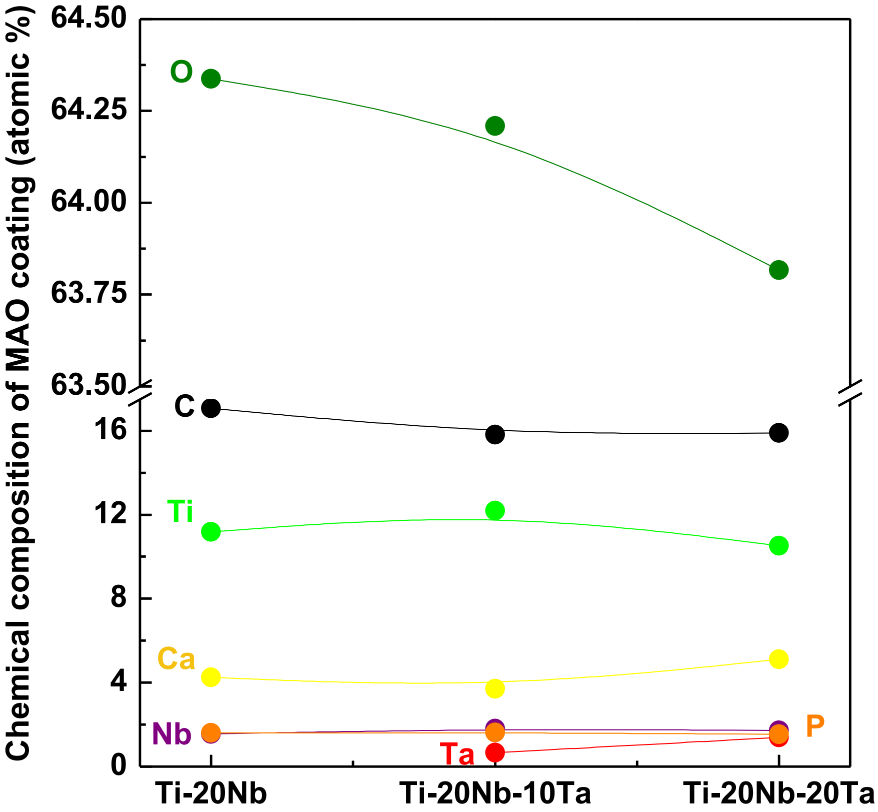

Figure 4: Detection of elements in the MAO coating via semi-quantitative EDS analysis of the Ti-20Nb-Ta alloy system.

Figure 5 shows the chemical mapping images of Ti, Ta, Nb, Ca, P, and O detected in the MAO anodic coatings produced on the Ti-20Nb-Ta alloy system. Titanium is highlighted in light green, niobium in purple, oxygen in dark green, phosphorus in orange, and calcium in yellow dots. A good chemical homogeneity of the surfaces is observed, with no visible segregation of Ca, P, or O. Furthermore, the MAO surfaces mainly consist of circular and regular pores, characteristic of anodic surfaces formed by the plasma oxidation process [8, 37, 38]. Additional topographical details are presented in Figure 6.

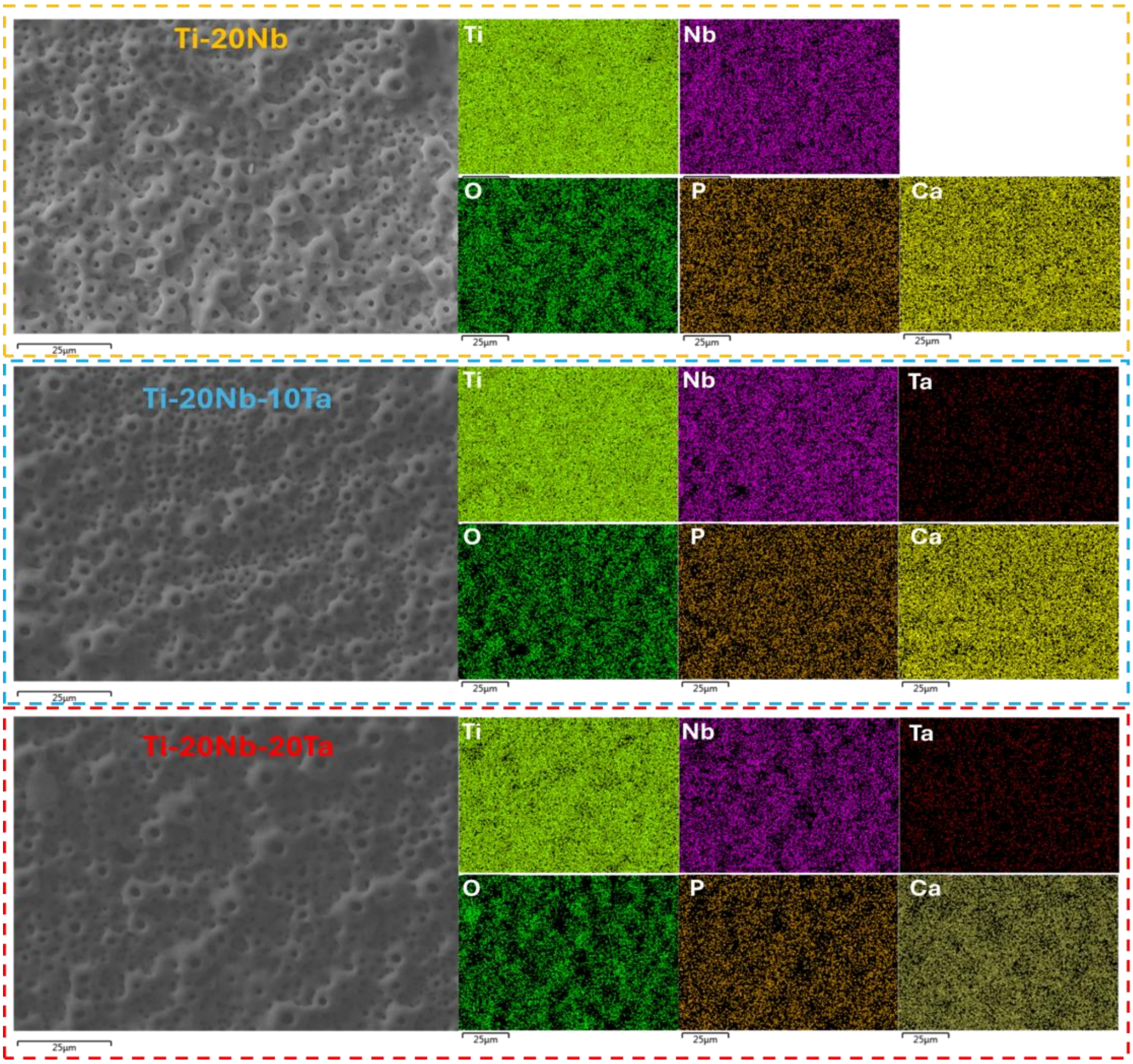

Figure 5. SEM images of the MAO-coated alloys along with chemical mapping of Ti, Nb, Ta, Ca, P, and O elements present in each alloy.

The SEM micrographs revealed the topographical morphologies and the cross-sections of the MAO-treated surfaces (Figure 6). The anodic films exhibit an overlapping porous structure, with pore sizes varying and characterized by the appearance of 'volcano-like' features. This phenomenon is associated with dielectric breakdown of the anodic metal under high voltage (300 V) and current (2.5 A), producing electric arcs and hydrogen bubbles due to electrolyte reduction. Cross-sectional SEM images of the samples show coating thicknesses estimated at around 10 μm. Similar MAO coating thicknesses have been reported for Ti-Ta [39] , Ti-Nb [40], and Ti-Ta-Zr [11] alloys, with thicknesses above 10 µm considered sufficient to protect the metallic substrate against dry wear [41].

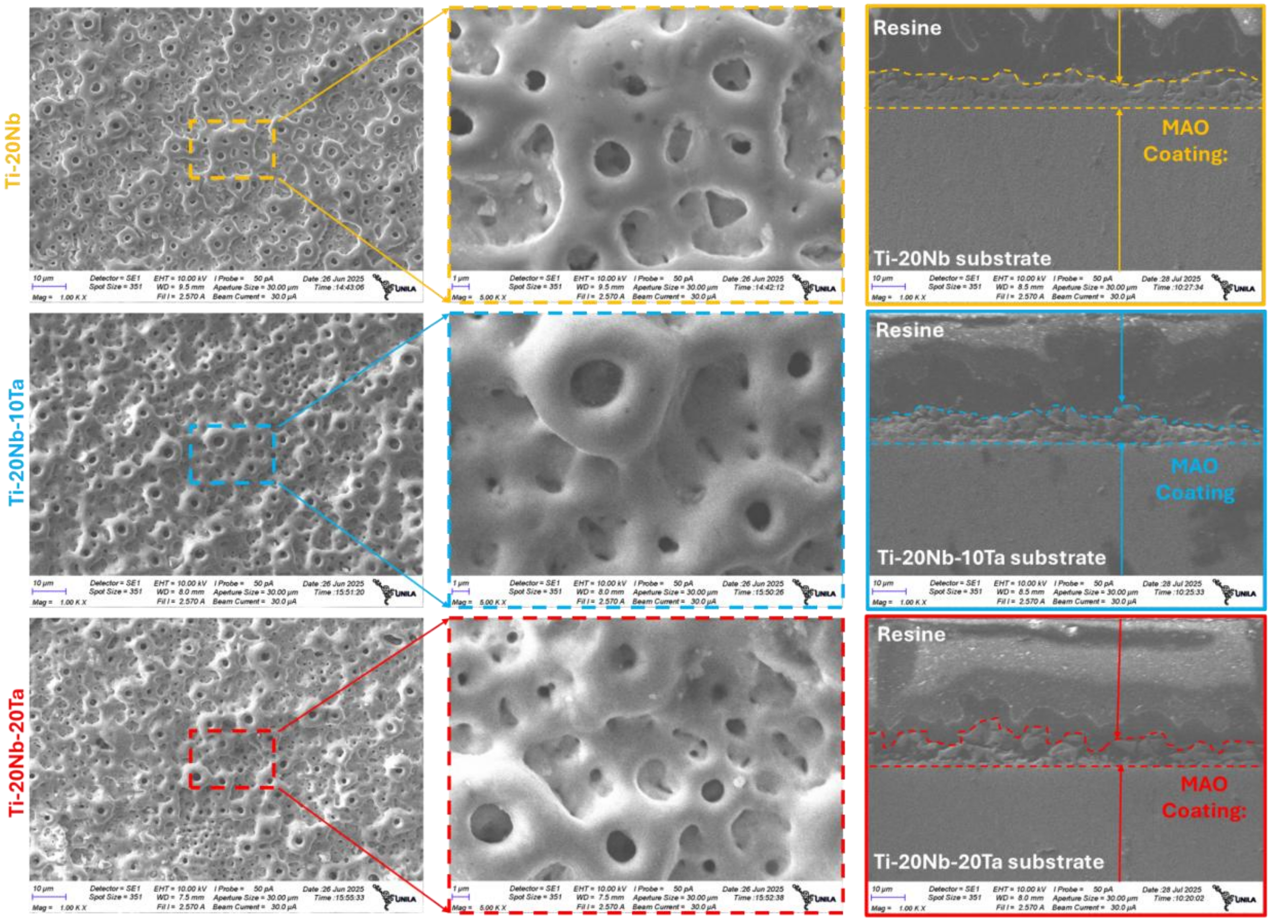

Figure 6. SEM topographical and cross-sectional micrographs of the MAO-coated alloys.

Table 2 presents a more detailed analysis of the MAO coating pores using ImageJ software. The table show that there is no significant change in the MAO pore diameters; consequently, it can be inferred that the pore sizes in the Ti-20Nb-Ta alloys are not affected by the addition of Ta to the substrate. The Ti-20Nb-20Ta alloy exhibits a slight increase in the number of pores per unit area.

Regarding MAO coating thicknesses, the data indicates that the addition of Ta does not significantly alter the coating thickness; however, the measurement errors for the Ti-20Nb-10Ta and Ti-20Nb-20Ta alloys are higher, supporting the explanation that Ta increases surface roughness rather than coating uniformity. In this context, the Ti-20Nb-20Ta alloy exhibits greater roughness, likely due to a mixture of Ti, Nb, and Ta oxides. This topographical feature, combined with the functionalization provided by Ca and P incorporation, is favorable for the anchorage of pre-osteoblastic cells during osteoconductivity and cellular modification processes.

Table 2: ImageJ analysis of MAO coatings (Pore diameters and average pore size, pore density per unit surface area, and coating thickness).

MAO Coatings	Pores diameters (µm)	Pores area (μm^2)	Pores/area relations (μm^{-2})	Thickness (µm)
Ti-20Nb	1.14 ± 0.65	1.02 ± 0.34	0.074 ±0.01	8.9 ± 0.9
Ti-20Nb-10Ta	0.93 ± 0.61	0.68 ± 0.30	0.065 ± 0.01	10.9 ± 2.5
Ti-20Nb-20Ta	0.96 ± 0.67	0.73 ± 0.36	0.086 ± 0.02	8.8 ± 2.2

Figure 7 shows the X-ray diffraction patterns obtained from the MAO-coated surfaces of the alloys produced in this study. In the Ti-20Nb alloy, characteristic peaks of the metallic substrate, α″, and β phases are observed, in agreement with Figure 2. Additionally, peaks corresponding to titanium dioxide (TiO_2) with a tetragonal anatase structure were detected, along with a single rutile peak at approximately 27° in the (110) plane. It is noteworthy that the (110) plane of tetragonal rutile exhibits the highest diffraction intensity; therefore, only this peak was detected, indicating a low rutile content (11%) compared to anatase (89%).

The rutile phase tends to be harder than anatase due to its higher atomic packing factor [42] and is formed when TiO_2 is subjected to high temperatures (above 600 °C) [43], It is less stable at room temperature, which explains the low rutile content observed in MAO-anodized surfaces.

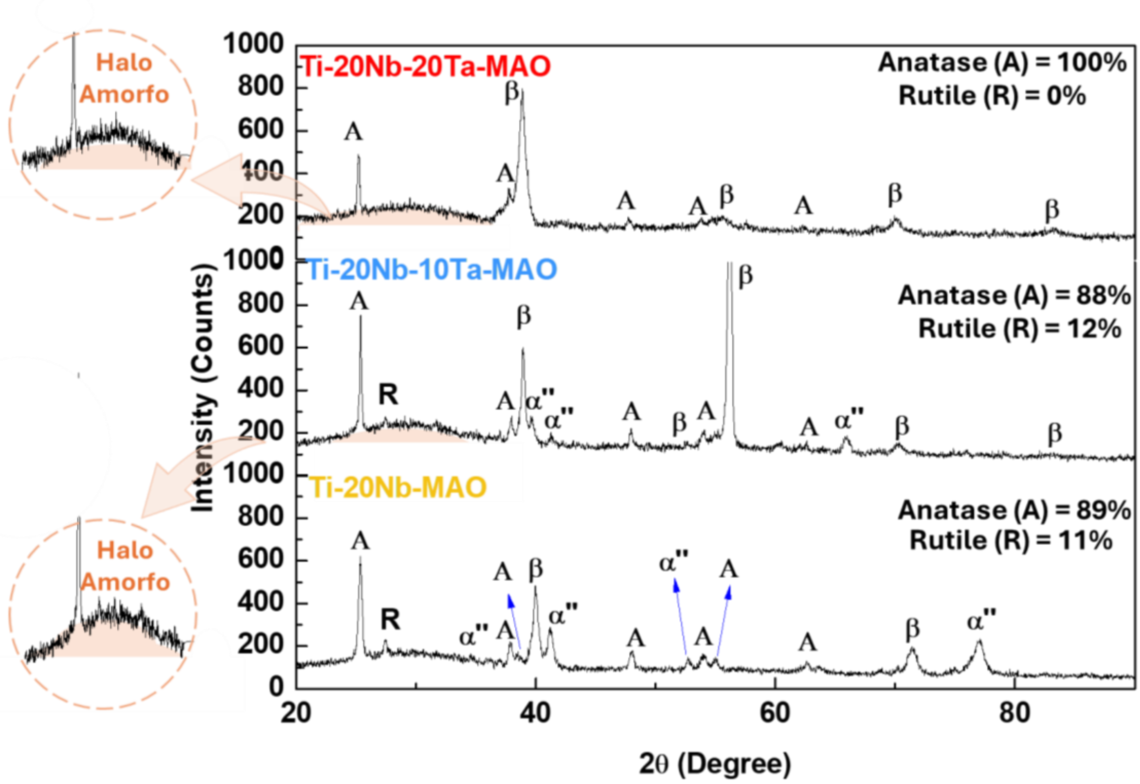

Figure 7. XRD patterns of the MAO-treated samples.

For the Ti-20Nb-10Ta metastable alloy (α″ + ω + β), the XRD patterns show that the MAO process was able to modify the crystalline structure of the metallic substrate. As previously illustrated in Figure 2, only one α″ peak is detected at low angles in the substrate; however, in the same alloy subjected to MAO, three α″ peaks are clearly observed, indicating alterations in the α″ and β phase fractions during the growth of the ceramic films. These changes are attributed to the heating of the Ti-20Nb-10Ta substrate during dielectric breakdown, where electric arcs can locally reach temperatures exceeding 3000 K [44], sufficient to modify the metallic structure in biphasic alloys. During the casting process, the alloy is rapidly cooled due to direct contact with the water-cooled copper crucible, effectively retaining high-temperature stable phases such as β. In contrast, during MAO, rapid cooling does not occur, providing thermodynamically favorable conditions for the nucleation and formation of the martensitic α″ phase. A similar behavior has been reported in the development of new alloys in the Ti-25Ta-Zr system [11].

Diffraction peaks corresponding to the anatase and rutile phases were also detected in the Ti-20Nb-10Ta alloy; however, only five anatase peaks (one fewer than in the Ti-20Nb alloy) were observed, indicating a volumetric fraction of 88% for this phase. Additionally, only a single rutile diffraction peak was detected, representing 12% of the crystalline fraction of the MAO coating. A broad halo at low diffraction angles, characteristic of amorphous materials near 30°, is also observed. This behavior indicates that the addition of 10 wt.% Ta to the Ti-20Nb substrate reduces the crystallinity of the MAO layer, as Ta_2O_5 tends to form an amorphous ceramic phase in Ti alloys.

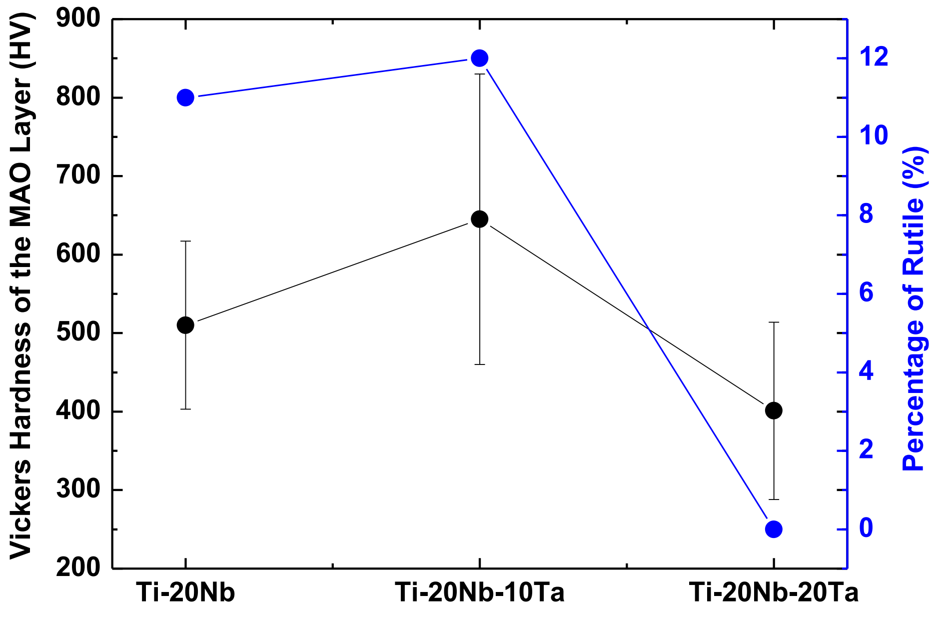

Figure 8. Vickers microhardness values and rutile content detected in the MAO coatings produced in this study.

The XRD pattern of the Ti-20Nb-20Ta alloy corroborates the observed decrease in crystallinity of the MAO anodic layers with increasing Ta content. The diffractogram shows only anatase peaks, but with lower intensity compared to the Ti-20Nb and Ti-20Nb-10Ta alloys. In this alloy, rutile is not formed, indicating that the Ti-20Nb-20Ta alloy tends to produce a MAO ceramic coating with lower hardness compared to the other alloys.

The alloys produced in this study contain Nb and Ta; however, no diffraction peaks corresponding to the crystalline phases of these ceramic components were observed. It is well known in the literature that the MAO process effectively produces anodic layers on Ti, Ta, and Nb alloys. Due to the high density and cohesive energy of Nb and Ta oxides, the resulting ceramics are predominantly amorphous, which explains why no Nb_2O_5 or Ta_2O_5 peaks were detected in Figure 7.

Figure 8 shows the Vickers microhardness values of the MAO coatings produced on the Ti-20Nb-Ta alloys. The results indicate that the Ti-20Nb alloy exhibits a hardness of 500 HV, Ti-20Nb-10Ta reaches 630 HV, and Ti-20Nb-20Ta has a lower hardness of 400 HV. It is noteworthy that the MAO coatings display higher hardness compared to the metallic substrates (see Figure 3) due to atomic bonding forces, where the ionic bond energy of Ti^{4+}, Nb^{5+}, and Ta^{5+} with O^{2-} is higher than that of metallic bonds. This is the primary reason explaining the high mechanical resistance of ceramic materials, which exhibit low plastic deformation during hardness testing.

Many studies in the literature have reported the hardness of TiO_2 in its anatase and rutile phases [42, 45]. A divergence in hardness values is observed; with the MAO layers produced in this study exhibiting significantly lower hardness compared to other TiO_2 coatings reported in the literature. This reduction in hardness is attributed to the formation of the MAO layer with interconnected pores, which act as voids that can be 'occupied' under mechanical loading exceeding the elastic limit. This phenomenon is analogous to the decrease in mechanical properties observed in metals produced by powder metallurgy or additive manufacturing, where porous metallic parts are intentionally fabricated for intramedullary applications [46, 47].

Also in Figure 8, a trend in the hardness of the MAO coatings is observed as a function of the rutile fraction detected on the surfaces. The formation of the rutile phase at 11% and 12% in the Ti-20Nb and Ti-20Nb-10Ta alloys, respectively, promotes hardening due to the mixture of TiO_2 crystalline phases. Generally, TiO_2 with a higher rutile fraction tends to exhibit greater hardness because of its higher atomic density, explaining why the MAO coating on the Ti-20Nb-10Ta alloy is harder, while the Ti-20Nb-20Ta coating is more ductile due to the suppression of rutile formation.

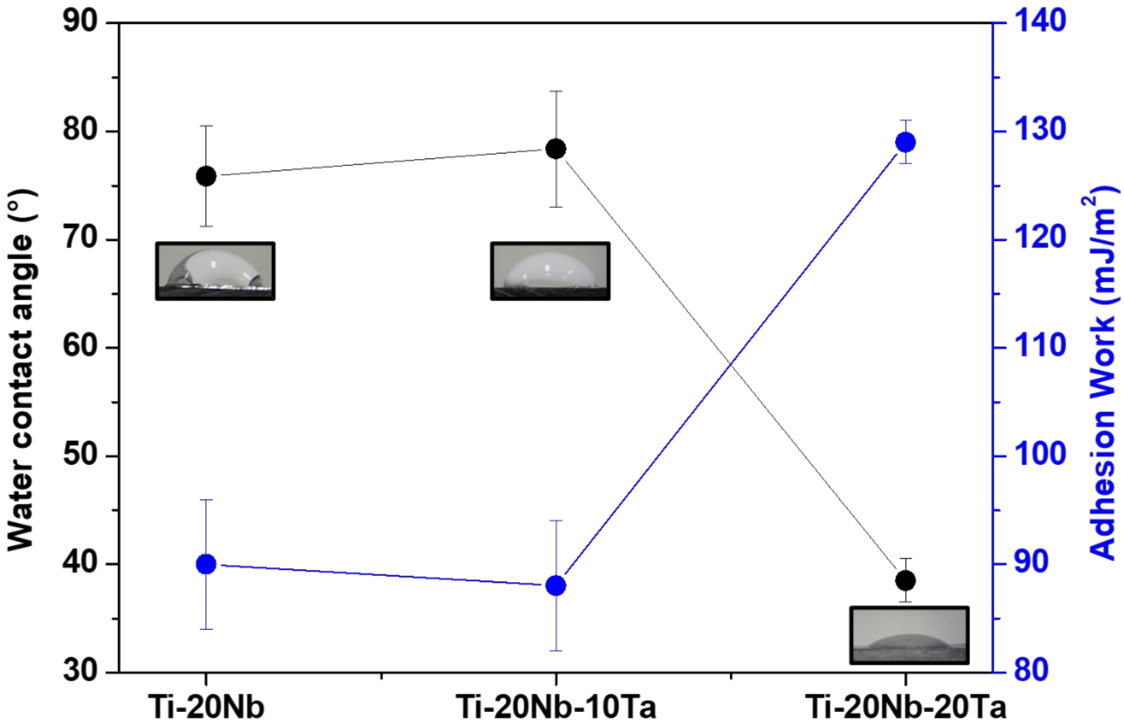

Figure 9. Contact angle and adhesion work values of the MAO coating with water

Figure 9 shows the water wettability results obtained on the MAO surfaces. Contact angles below 90° were observed, indicating that the MAO surfaces are hydrophilic with water [48]. It is also noted that the increase in the rutile fraction on the surface (Ti-20Nb MAO → Ti-20Nb-10Ta MAO) resulted in a slight increase in the water contact angle, indicating a decrease in wettability. This effect is consistent with the lower density of surface hydroxyl groups (OH^-) in rutile compared to anatase, which reduces the surface energy and imparts a slightly more hydrophobic character.

The adhesion work (W_a) of the surfaces was calculated from the contact angles, with this parameter defined as the energy required to separate a unit area of the interface between the MAO coating and water. It was observed that variations in the contact angle directly influence the W_a values. For the alloys exhibiting higher contact angles (Ti-20Nb and Ti-20Nb-10Ta), lower W_a values were obtained, indicating low affinity between the MAO surface and water. In contrast, the Ti-20Nb-20Ta alloy, with a lower contact angle (~40°), exhibited the highest W_a value, evidencing a strong interaction between the MAO layer and water. In other words, contact angle (θ) and adhesion work (W_a) are inversely proportional quantities.

For promoting osseointegration, the implant surface contact angle is a critical parameter. Moderate hydrophilic surfaces are generally considered ideal, as they allow biological fluids, such as blood and interstitial fluid, to spread adequately, increasing surface contact and promoting protein absorption and cell adhesion. In contrast, highly hydrophilic surfaces may provide a favorable environment for bacterial growth and proliferation, which is undesirable. Finally, hydrophobic surfaces ($\theta > 90°$) tend to hinder contact with biological fluids and delay the bone integration process [49, 50].

Within the context of this study, the Ti-20Nb-20Ta alloy exhibited the best results in terms of wettability, showing a relatively low contact angle and high adhesion work. These parameters indicate a more favorable surface for osteogenic cell adhesion and bone tissue formation, making this alloy particularly promising for implant applications with high osseointegration potential.

CONCLUSION

Based on the results obtained in this study, it can be concluded that:

- EDS results indicated good chemical homogeneity of the Ti-20Nb-Ta alloys.
- Structural and microstructural characterization results demonstrated the β-stabilizing effect of Ta in the Ti-20Nb-Ta alloy substrates.
- The addition of Ta in the Ti-20Nb-Ta system alloys increases the solid-to-liquid phase transformation temperature.
- The Ti-20Nb-10Ta alloy exhibits the formation of the ω phase.
- The lattice parameter of the β phase increases with the Ta content.
- The Ti-20Nb alloy shows a low elastic modulus (58 GPa), whereas the Ti-20Nb-10Ta alloy exhibits a high elastic modulus due to the formation of the ω phase.
- The Ti-20Nb-20Ta alloy has the lowest hardness among the developed alloys, being the only single-phase β alloy.

- The Equivalent Molybdenum (Mo_{eq}) theory is effective for predicting the crystal structures of Ti-20Nb-Ta alloys.
- The MAO process effectively produced porous circular coatings enriched with Ca and P.
- The MAO coatings on Ti-20Nb and Ti-20Nb-10Ta alloys are composed of TiO_2 with anatase and rutile crystalline phases. The Ti-20Nb-20Ta alloy contains only the anatase crystalline phase.
- The rutile phase of TiO_2 increases the hardness and water contact angle of the MAO coatings.
- The MAO layer produced on the Ti-20Nb-20Ta alloy exhibits lower hardness and wettability, but a higher adhesion work with water due to the absence of the rutile phase.
- The Ti-20Nb alloy shows better mechanical properties for load-bearing implants, whereas the Ti-20Nb-20Ta alloy exhibits superior surface properties
- Ti-20Nb: stands out as a candidate for load-bearing implants due to its low elastic modulus, which helps minimize the *stress shielding* effect
- Ti-20Nb-20Ta: shows great potential for applications requiring enhanced osseointegration, owing to its superior wettability and higher work of adhesion

CREDIT AUTHORSHIP CONTRIBUTION STATEMENT:

Marielle Bastos: Data curation, Investigation, formal analysis/interpretation, and writing -original draft.

Carlos Grandini: Funding acquisition, and writing – review and editing.

Mariana Correa Rossi: Data curation, and writing – review and editing.

Conrado Ramos Moreira Afonso: Funding acquisition, and writing – review and editing.

Pedro Kuroda: Formal analysis/interpretation, Funding acquisition, supervision, and writing – review and editing.

DECLARATION OF COMPETING INTEREST

The authors declare that they have no known competing financial interests.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Universidade Federal de Integração Latino-americana (UNILA), for the SEM and XRD measurements. The authors acknowledge financial support from FAPESP (Proc. 2024/01132-2), FAPESP PAIP # 2023/16836-2, CNPq (Proc. 314.810/2021-8 and Proc. 421.677/2023-6), and FINEP (Proc. 0122/21), supported this study. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

REFERENCES

[1] Hussein AH, Gepreel MAH, Gouda MK, Hefnawy AM, Kandil SH. Biocompatibility of new Ti–Nb–Ta base alloys. Materials Science and Engineering: C. 2016; 61;574-578.
[2] Zhou YL, Niinomi M, Akahori T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. Materials Science and Engineering: A. 2004;371(1-2);283-290.
[3] Lee CM, Ju CP, Chern Lin JH. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys. Journal of Oral Rehabilitation. 2002;29(4);314-322.
[4] Konushkin SV, Sergiyenko KV, Sevost'yanov MA, Nasakina EO, Sudarchikova MA, Tsareva AM, et al. Effect of annealing on the static properties of Ti-20Nb-10Ta alloy. Journal of Physics: Conference Series. 2020;1431;012003.
[5] Kuroda PAB., dos Santos R.M., Grandini CR, Afonso CRM. Unveiling the effect of Nb and Zr additions on microstructure and properties of β Ti-25Ta alloys for biomedical applications. Materials Characterization. 2024;207;113577.

[6] Silva MAdAAd., Rodrigues IR, Cardoso GC, Lourenço ML, Martins Júnior JRS, Kuroda PAB, et al. Development and Characterization of as-cast Ti-20Ta-Nb Aiming Biomedical Applications. Materials Research. 2025;28;20250168.
[7] Sass J-O, Sellin M-L, Kauertz E, Johannsen J, Weinmann M, Stenzel M, et al. Advanced Ti–Nb–Ta Alloys for Bone Implants with Improved Functionality. Journal of Functional Biomaterials. 2024;15(2);46.
[8] Li G, Ma F, Liu P, Qi S, Li W, Zhang K, et al. Review of micro-arc oxidation of titanium alloys: Mechanism, properties and applications, Journal of Alloys and Compounds. 2023;948;169773.
[9] Wang C, Ma F, Liu P, Chen J, Liu X, Zhang K, et al. The influence of alloy elements in Ti6Al4V and Ti35Nb2Ta3Zr on the structure, morphology and properties of MAO coatings. Vacuum. 2018;157;229-236.
[10] Kuroda PAB, Rossi MC, Grandini CR, Afonso CRM. Assessment of applied voltage on the structure, pore size, hardness, elastic modulus, and adhesion of anodic coatings in Ca-, P-, and Mg-rich produced by MAO in Ti–25Ta–Zr alloys. Journal of Materials Research and Technology. 2023;26;4656-4669.
[11] Kuroda PAB, dos Santos RFM, Rossi MC, Correa DRN, Grandini CR, Afonso CRM. Influence of Zr addition in β Ti-25Ta-xZr alloys on oxide formation by MAO-treatment, Vacuum. 2023;217;112541.
[12] Kuroda PAB, Grandini CR, Afonso CR. Development of new β Ti and Zr-based alloys in the Ta-(75-x)Ti-xZr system. Journal of Materials Research and Technology. 2024;29;4579-4587.
[13] Kuroda PAB., Cardoso GC, Rossi MC, Afonso CRM, Grandini CR. Analyzing PEO anodization time to monitor coatings phases, composition, morphology, thickness, and microhardness during the growth of TiO2 pores on the CP-Ti surface. Materials Letters. 2024;363;136226.
[14] Nagy N. Determination of solid-liquid adhesion work on flat surfaces in a direct and absolute manner. Scientific Reports. 2024;14;29991.
[15] Fowkes FM. Attractive forces at interfaces. Industrial & Engineering Chemistry. 1964;56;40-52.
[16] I. ASTM, Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials. ASTM E384-10. 2010.
[17] A.d. E1876-15, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, in, ASTM International. 2015.
[18] Zhou Y-L, Niinomi M. Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications. Materials Science and Engineering: C. 2009;29;1061-1065.
[19] Zhou YL, Niinomi M, Akahori T. Effects of Ta content on Young’s modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. Materials Science and Engineering: A. 2004;371;283-290.
[20] Luz AR, de Lima GG, Santos E, Pereira BL, Sato HH, Lepienski CM, et al. Tribo-mechanical properties and cellular viability of electrochemically treated Ti-10Nb and Ti-20Nb alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2019;779;129-139.
[21] Çaha I, Alves AC, Affonço LJ, Lisboa-Filho PN, da Silva JHD, Rocha LA, et al. Corrosion and tribocorrosion behaviour of titanium nitride thin films grown on titanium under different deposition times. Surface and Coatings Technology. 2018;374;878-888.
[22] Li H, Cai Q, Li S, Xu H. Effects of Mo equivalent on the phase constituent, microstructure and compressive mechanical properties of Ti–Nb–Mo–Ta alloys prepared by powder metallurgy. Journal of Materials Research and Technology. 2022;16;588-598.
[23] Ho WF, Ju CP, Chern Lin JH. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. Biomaterials. 1999;20;2115-2122.
[24] Lin DJ, Chern Lin JH, Ju CP. Structure and properties of Ti–7.5Mo–xFe alloys. Biomaterials. 2002;23;1723-1730.

[25] Banumathy S, Mandal RK, Singh AK. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys. Journal of Applied Physics. 2009;106(9);093518.
[26] Dobromyslov AV. Nature and Regularities of the Orthorhombic α″-Phase Formation in Binary Titanium Alloys. Alloys. 2023;2;148-156.
[27] Ozaki T, Matsumoto H, Watanabe S, Hanada S. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. Materials Transactions. 2004; 45;2776-2779.
[28] Ganesan P, Sargent GA, De Angelis RJ. Relationship between the structure and mechanical properties in ß III titanium alloy. J Mater Sc. 1980;15;1425-1435.
[29] Aleixo GT, Afonso CRM, Coelho AA, Caram R. Effects of Omega Phase on Elastic Modulus of Ti-Nb Alloys as a Function of Composition and Cooling Rate. Solid State Phenomena.2008;138;393-398.
[30] Brumbauer F, Okamoto NL, Ichitsubo T, Sprengel W, Luckabauer M. Minor additions of Sn suppress the omega phase formation in beta titanium alloys, Acta Materialia. 2024;262;119466.
[31] Donato TAG, Sousa KdSJ, Kuroda PAB, Grandini CR. A New α + β Ti-15Nb Alloy with Low Elastic Modulus: Characterization and In Vitro Evaluation on Osteogenic Phenotype. Journal of Functional Biomaterials. 2023;14;452.
[32] Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. Progress in Materials Science. 2009;54;397-425.
[33] Kuroda PAB., Grandini CR, Afonso CRM. Surface Characterization of New β Ti-25Ta-Zr-Nb Alloys Modified by Micro-Arc Oxidation. Materials. 2023;16;2352.
[34] Huang J. Chapter 20 - Design and Development of Ceramics and Glasses, in: A. Vishwakarma, J.M. Karp (Eds.) Biology and Engineering of Stem Cell Niches. Academic Press, Boston. 2017; 315-329.
[35] Masson JD, Thibaudon M, Bélec L, Crépeaux G. Calcium phosphate: a substitute for aluminum adjuvants?. Expert Review of Vaccines. 2017;16;289-299.
[36] Costa NA, Correa DRN., Lisboa-Filho PN, Sousa TSP, Grandini CR, Rocha LA. Influence of the molybdenum on characteristics of oxide films produced by micro-arc oxidation on Ti-15Zr-based alloys. Surface and Coatings Technology. 2021;408;126856.
[37] Zhang J, Dai W, Wang X, Wang Y, Yue H, Li Q, et al. Micro-arc oxidation of Al alloys: mechanism, microstructure, surface properties, and fatigue damage behavior. Journal of Materials Research and Technology. 2023;23;4307-4333.
[38] Mamaeva A, Kenzhegulov A, Panichkin A, Abdulvaliyev R, Fischer D, Bakhytuly N, et al. Influence of Current Duty Cycle and Voltage of Micro-Arc Oxidation on the Microstructure and Composition of Calcium Phosphate Coating. Coatings. 2024;14;766.
[39] Kuroda PAB, Grandini CR, Afonso CRM. Anodic MAO coating formation on Ti-25Ta alloy. Materials Letters. 2024;354;135377.
[40] Kuroda PAB, Cardoso GC, Grandini CR. The effect of Nb on the formation of TiO2 anodic coating oxide on Ti–Nb alloys through MAO treatment. Journal of Materials Research and Technology. 2024;29;1165-1171.
[41] Kuroda PAB, de Mattos FN, Grandini CR., Afonso C.R.M. Micro-abrasive wear behavior by ball cratering on MAO coating of Ti–25Ta alloy. Journal of Materials Research and Technology. 2023;26;1850-1855.
[42] Kaczmarek D, Domaradzki J, Wojcieszak D, Prociow E, Mazur M, Placido F, at al. Hardness of Nanocrystalline TiO2 Thin Films. Journal of Nano Research. 2012;18(19);195-200.
[43] Karunadasa KSP, Manoratne CH. Microstructural view of anatase to rutile phase transformation examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. Journal of Solid State Chemistry. 2022;314;123377.

[44] Aliofkhazraei M, Macdonald DD, Matykina E, Parfenov EV, Egorkin VS, Curran JA, et al. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. Applied Surface Science Advances. 2021;5;100121.
[45] Winnicki M, Łatka L, Jasiorski M, Baszczuk A. Mechanical properties of TiO2 coatings deposited by low pressure cold spraying. Surface and Coatings Technology. 2021;405;126516.
[46] Romero-Resendiz L, Rossi MC, Seguí-Esquembre C, Amigó-Borrás V. Development of a porous Ti–35Nb–5In alloy with low elastic modulus for biomedical implants. Journal of Materials Research and Technology. 2023;22;1151-1164.
[47] Polozov I, Nefyodova V, Zolotarev A, Sokolova V, Gracheva A, Popovich A. Development of low-modulus Ti-Ta alloys by in-situ synthesis during selective laser melting for implant applications. Journal of Alloys and Compounds. 2025;1021;179682.
[48] Barbosa TP, Naves MM, Menezes HHM, Pinto PHC, de Mello JDB, Costa HL. Topography and surface energy of dental implants: a methodological approach. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. 20177;39;1895-1907.
[49] Anselme K. Osteoblast adhesion on biomaterials. Biomaterials. 2000;21;667-681.
[50] Monteiro EdS., Moura de Souza Soares F, Nunes LF, Carvalho Santana AI, Sérgio de Biasi R, Elias CN. Comparison of the wettability and corrosion resistance of two biomedical Ti alloys free of toxic elements with those of the commercial ASTM F136 (Ti–6Al–4V) alloy. Journal of Materials Research and Technology. 2020;9;16329-16338.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve como propósito desenvolver novas ligas de titânio, nióbio e tântalo destinadas a aplicações biomédicas.

As ligas do sitema Ti-20Nb-Ta (Ta = 0, 10, 20% em peso) foram preparadas em um forno de fusão a arco-voltaico, essa técnica demostrou ser eficiente na produção em ligas com alto ponto de fusão, apresentando bons resultados de composição química, sendo compatível com a proposta de composição inicial. Além disso, nas caracterizações estruturais e microestruturais foi observado que ligas com baixo teor de tântalo apresentam as fases α"e β e com o acréscimo de tântalo em 20% a liga possui apenas fase β. A partir disso, foi observada a ação β-estabilizadora do tântalo em ligas ternárias. Ainda assim, a liga com 10% de tântalo apresenta a formação da fase ω.

Após a preparação das amostras metálicas, as ligas com 0, 10 e 20 % em peso de tântalo, foi verificado que a adição de Ta nas ligas, aumenta a temperatura de transformação de fase sólido-líquido e reduz a temperatura β de transição, assim como, sobre influência da adição de tântalo o parâmetro de rede da fase β aumenta. Em relação, aos resultados da análise mecânica das ligas, a presença da fase α"ortorrômbica permite maior mobilidade dos átomos na liga Ti-20Nb apresentando o menor módulo de elasticidade (58 GPa), característica desejável para aplicações em implantes ortopédicos, enquanto que a liga Ti-20Nb-10Ta apresentou o maior módulo, devido a formação da fase ω. A liga Ti-20Nb-20Ta monofásica β possui a menor dureza (250 HV) entre as ligas desenvolvidas.

Como buscamos ligas de Ti com baixo módulo de elasticidade e com superfícies funcionalizadas, realizamos o tratamento superficial de oxidação por microarco (MAO), a partir disso, podemos observar que esse processo produziu de forma eficiente revestimentos porosos enriquecidos com Ca e P, indicando potencial para favorecer a bioatividade superficial. As análises mostraram que a presença da fase rutilo nos recobrimentos das ligas com 0 e 10% de tântalo aumentou a dureza e modificou o comportamento de molhabilidade enquanto que a predominância da fase anatase na liga Ti-20Nb-20Ta resultou em menor dureza e molhabilidade, porém com maior trabalho de adesão com a água.

De forma geral, os resultados indicam que as composições estudadas do sistema Ti-Nb-Ta podem ser melhoradas para distintas aplicações biomédicas. A liga Ti-20Nb destaca-se como candidata para implantes de suporte de carga devido ao seu baixo módulo de elasticidade, enquanto que a liga Ti-20Nb-20Ta apresenta potencial para aplicações que requerem melhor osseointegração, devido a sua característica hidrofílica e maior trabalho de adesão.

Conclui-se que as liga avaliadas possuem potencial para aplicações biomédicas, uma vez que a variação controladas dos teores de Nb e Ta permite modular tanto as propriedades mecânicas quanto as características superficiais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do desenvolvimento e caracterização inicial efetiva de novas ligas da classe de titânio, para aplicações biomédicas, podem ser ser realizados trabalhos futuros para completar a analise das ligas propostas:

- Analisar a presença da fase ω em demais propriedades mecânicas, incluindo comportamento em fadiga e ensaios de tração, determinado o escoamento elástico, a resistência e a capacidade deformação, além do módulo de cisalhamento.
- Empregar microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para investigar com maior precisão a fase ω, determinando sua morfologia, distribuição e tamanho.
- Realizar testes de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* para garantir a bioatividade em aplicações biomédicas das ligas e recobrimentos desenvolvidos.
- Realizar ensaios de corrosão, desgaste e tribocorrosão para avaliar o comportamento das ligas em condições mais próximas ao ambiente fisiológico.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, M. et al. Global market trends of tantalum and recycling methods from waste tantalum capacitors: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 29, 2021.

BANERJEE, Dipankar; WILLIAMS, James. Perspectives on Titanium Science and Technology. **Acta Materialia**, v. 61, p. 844–879, fev. 2013. DOI: <10.1016/j.actamat.2012.10.043>.

BRUZIQUESI, Carlos G. O. et al. NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, out. 2019. ISSN 0100-4042. DOI: <10.21577/0100-4042.20170442>. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>.

CORREA, D. R. N. **Efeito de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti–15Zr–xMo**. 2015. f. 132. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru, SP. Orientador: C. R. Grandini.

CREMASCO, Alessandra et al. Electrochemical corrosion behavior of a Ti–35Nb alloy for medical prostheses. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 14, p. 4867–4874, 2008. ISSN 0013-4686. DOI: <10.1016/j.electacta.2008.02.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608002038>.

DE SOUSA, R. M. F. et al. Tantalum: Brief history, properties and applications. **Educacion Quimica**, v. 24, n. 3, p. 343–346, 2013. DOI: <10.1016/S0187-893X(13)72484-4>.

DONACHIE, M. J. **Titanium – A Technical Guide**. Ohio: ASM International, 2000.

FREIRE, F. M. **Osteoporose: um artigo de atualização**. 2004.

FREITAS QUADROS, Fernanda de et al. Chemical, structural, microstructural, mechanical, and biological characterization of Ti-25Ta-xNb system alloys for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 28, p. 3699–3706, 2024. ISSN 2238-7854. DOI: <10.1016/j.jmrt.2023.12.148>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S223878542303212X>.

GREENWOOD, N. N. Vanadium to dubnium: From confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 5–11, 2003.

HELTH, A. et al. Effect of thermomechanical processing on the mechanical biofunctionality of a low modulus Ti-40Nb alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 65, p. 137–150, 2017. DOI: <10.1016/j.jmbbm.2016.08.017>.

HOQUE, M. E. et al. Titanium and Titanium Alloys in Dentistry: Current Trends, Recent Developments, and Future Prospects. **SSRN Electronic Journal**, v. 8, e11300, 2022. DOI: <10.1016/j.heliyon.2022.e11300>.

HUSSEIN, Abdelrahman H. et al. Biocompatibility of new Ti–Nb–Ta base alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 61, p. 574–578, 2016. ISSN 0928-4931. DOI: <10.1016/j.msec.2015.12.071>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493115306871>.

INTERNATIONAL, ASM. **ASM Handbook**. Materials Park, OH: ASM International, 1992.

KIRMANIDOU, Y. et al. Novas ligas de Ti e modificações de superfície para melhorar as propriedades mecânicas e a resposta biológica a implantes ortopédicos e dentários: uma revisão. **BioMed Research International**, p. 21, 2016.

KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. **Metals**, v. 8, n. 7, p. 506, 2018.

KURODA, P. A. B. **Desenvolvimento e caracterização de novas ligas do sistema Ti–Ta–Zr para aplicações biomédicas**. 2019. Tese de Doutorado – Universidade Estadual Paulista ‘‘Júlio de Mesquita Filho’’, Bauru.

KURODA, Pedro Akira Bazaglia; MATTOS, Felype Narciso de et al. Micro-abrasive wear behavior by ball cratering on MAO coating of Ti–25Ta alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 26, p. 1850–1855, 2023. DOI: <10.1016/j.jmrt.2023.08.023>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.023>.

KURODA, Pedro Akira Bazaglia; ROSSI, Mariana Correa et al. Assessment of applied voltage on the structure, pore size, hardness, elastic modulus, and adhesion of anodic coatings in Ca-, P-, and Mg-rich produced by MAO in Ti–25Ta–Zr alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 26, p. 4656–4669, 2023. DOI: <10.1016/j.jmrt.2023.08.165>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.165>.

LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Relação entre estrutura e propriedades de ligas fundidas de Ti–Nb. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 314–322, 2002.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

LI, Gangqiang; MA, Fengcang; LIU, Ping et al. Review of micro-arc oxidation of titanium alloys: Mechanism, properties and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 948, p. 169773, 2023. ISSN 0925-8388. DOI: <10.1016/j.jallcom.2023.169773>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823010769>.

LI, Long-Hao; KONG, Young-Min et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. **Biomaterials**, v. 25, p. 2867–2875, 2004. DOI: <10.1016/j.biomaterials.2003.09.048>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.048>.

LI, P.; MA, X.; TONG, T. et al. Microstructural and mechanical properties of β-type Ti–Mo–Nb biomedical alloys with low elastic modulus. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, 2020. January 2020.

LI, Y.; YANG, C. et al. Novos desenvolvimentos de ligas à base de Ti para aplicações biomédicas. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1709–1800, 2014.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 87. ed. New York: CRC Press, 2007.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium: Engineering Materials and Processes**. New York: Springer, 2003.

LUZ, A. H.; MUFARREJ, M. P.; SILVA, W. C. **Minério de nióbio**. 2010. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Pará, Belém, PA.

MA, N. et al. Research Progress of Titanium-Based High Entropy Alloy: Methods, Properties, and Applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 1–18, 2020.

MANIVASAGAM, Geetha et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants–A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, maio 2009. DOI: <10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.

MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Beta Ti–Nb–Sn alloys with low Young's modulus and high strength. **Materials Transactions**, v. 46, p. 1070–1078, 2005.

MELO, Clésio Cruz. **Anodização e cristalização de camadas nanoestruturadas em ligas Ti-Nb-Ta**. 2023. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior. Coorientadora: Profa. Dra. Alessandra Cremasco.

MOHAMMED, Mohsin; KHAN, Zahid; SIDDIQUEE, Arshad. Titanium and its Alloys, the Imperative Materials for Biomedical Applications. *In:*

MOSSOP, Theo; BROWNE, David J.; CELIKIN, Mert. Anomalous solidification behaviour in rapidly cooled Ti-Nb-Ta ternary alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 37, p. 260–267, 2025. ISSN 2238-7854. DOI: <10.1016/j.jmrt.2025.06.031>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S223878542501453X>.

NAKAJIMA, Hideo; KOIWA, Masahiro. Diffusion in Titanium. **ISIJ International**, v. 31, n. 8, p. 757–766, 1991. DOI: <10.2355/isijinternational.31.757>.

OKAZAKI, Y. et al. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1, p. 250–256, 1998.

OMRAN, Abdel-Nasser; ALI, Mohamed M.; KH, Moatasem M. Biocompatibility, corrosion, and wear resistance of β titanium alloys for biomedical applications. **Applied Physics A**, v. 126, n. 12, p. 942, 2020. DOI: <10.1007/s00339-020-04118-9>. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04118-9>.

OREFICE, R. L.; PEREIRA, M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. p. 552.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. p. 284.

REGENBERG, Maximilian et al. A study on the influence of Hf as part of a novel Ta-Nb-Ti based multi-component alloy system for endoprosthetic implants. **Materials Design**, v. 259, p. 114960, 2025. ISSN 0264-1275. DOI: <10.1016/j.matdes.2025.114960>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127525013802>.

SASS, Jan-Oliver et al. Advanced Ti–Nb–Ta Alloys for Bone Implants with Improved Functionality. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 15, n. 2, 2024. ISSN 2079-4983. DOI: <10.3390/jfb15020046>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4983/15/2/46>.

SCHUMACHER, Yasmin Monteiro et al. Design of Novel Non-Cytotoxic Ti-15Nb-xTa Alloys for Orthopedic Implants. **Metals**, v. 15, n. 11, 2025. ISSN 2075-4701. DOI: <10.3390/met15111201>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/15/11/1201>.

SHIKIKA, A. et al. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. **Hydrometallurgy**, v. 198, p. 105496, 2020. DOI: <10.1016/j.hydromet.2020.105496>.

SIDHU, A. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β-titanium alloys as biomaterials. **Materials Science and Engineering C**, v. 121, p. 111661, 2021. DOI: <10.1016/j.msec.2020.111661>.

SILVA, Marcia Almeida de Amaral Arcos da et al. Development and characterization of as-cast Ti-20Ta-Nb aiming biomedical applications. **Materials Research**, v. 28, e20250168, 2025. ISSN 1516-1439. DOI: <10.1590/1980-5373-MR-2025-0168>. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2025-0168>.

SOUSA FILHO, Basilio Serrano de. **Estudo do comportamento em corrosão de ligas titânio-nióbio obtidas por fusão a plasma e injeção em molde metálico visando aplicações biomédicas**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

SPEZZIA, Sérgio. Biomateriais. **Revista da Faculdade de Ciências Médicas de Sorocaba**, v. 22, n. 2, p. 83–84, 2020.

WANG, W.; POH, C. K. Ligas de titânio em ortopedia. *In:* TITANIUM Alloys – Advances in Properties Control. Rijeka: InTech, 2013. cap. 1, p. 1–20.

WANG, Yi; YU, Huijun et al. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. **Materials & Design**, v. 85, p. 640–652, 2015. DOI: <10.1016/j.matdes.2015.07.086>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.086>.

WONG, K. K. et al. A Review: Design from Beta Titanium Alloys to Medium-Entropy Alloys for Biomedical Applications. **Materials**, v. 16, n. 21, p. 7046, 2023. DOI: <10.3390/ma16217046>.

ZHENG, Y. et al. Structural and Compositional Characteristics of Isothermal Omega Phase in Beta Titanium Alloys. *In:* PROCEEDINGS of the 13th World Conference on Titanium. 2016. p. 559–562.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti–Ta alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 384, p. 92–101, 2004a.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 371, n. 1, p. 283–290, 2004b.

ZHU, S. L. et al. Formation of Ti-based bulk glassy alloy/hydroxyapatite composite. **Scripta Materialia**, v. 58, p. 287–290, 2008.