

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/119074 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 14/00 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/093063
- (22) 国际申请日: 2019 年 6 月 26 日 (26.06.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811509194.2 2018 年 12 月 11 日 (11.12.2018) CN
- (71) 申请人: 南京航空航天大学 (NAN-JING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS) [CN/CN]; 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号汪涛, Jiangsu 210016 (CN)。
- (72) 发明人: 汪涛 (WANG, Tao); 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号汪涛, Jiangsu 210016 (CN)。费阳 (FEI, Yang); 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号费阳, Jiangsu 210016 (CN)。缪润杰 (MIAO, Runjie); 中国江苏省南京市秦淮区御道街 29 号缪润杰, Jiangsu 210016 (CN)。

- (74) 代理人: 江苏圣典律师事务所 (JIANGSU SUNDY LAW FIRM); 中国江苏省南京市建邺区奥体大街 68 号新城科技园 4A 座 6 层贺翔, Jiangsu 210019 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: DENTAL TITANIUM ALLOY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种齿科用钛合金及其制备方法

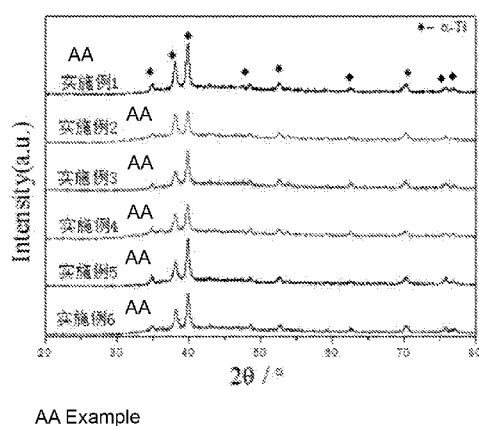


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a dental titanium alloy and a preparation method therefor, pertaining to the technical field of titanium alloy material design and preparation. The titanium alloy has high strength and good plasticity, and the preparation process thereof is simple. The present invention comprises the following chemical components in percentage by weight: 0.5 wt% to 4.5 wt% of Zr and 0.05 wt% to 0.4 wt% of O, the balance being Ti. A nano-twin structure is present in the alloy. A vacuum melting method is employed to obtain alloy ingots, and the alloy ingots are subjected to homogenizing annealing for thermoplastic deformation in different phase regions, so as to obtain a final shape. The titanium alloy of the present invention has high strength. The tensile strength thereof can reach up to 955 MPa, and has good plasticity, among which the elongation after breaking can reach up to 30%. The system alloy has an alpha single-phase structure and is compatible with an SLA surface treatment process for dental implants. The alloy does not contain Al, V, and other biologically toxic elements, and has excellent biocompatibility. The system alloy has fewer added alloying elements, involves a simple preparation process, has low economic costs, and has broad application prospects in the field of oral repair.

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种齿科用钛合金及其制备方法,属于钛合金材料设计及制备技术领域,该钛合金具有高强度和良好的塑性,而且制备工艺简单。本发明包括:以下重量百分比化学成分: **Zr:** 0.5wt%~4.5wt%, **O:** 0.05wt%~0.4wt%, 余量为Ti,合金中出现纳米孪晶结构;采用真空熔炼法获得合金铸锭,经均匀化退火后在不同相区进行热塑性变形,获得最终形状。本发明的钛合金具有较高的强度,抗拉强度最高可达955MPa,而且具有良好的塑性,断后伸长率最高可达30%;该体系合金具有 α 单相组织,与牙种植体用SLA表面处理工艺兼容,不含Al、V等生物毒性元素,生物相容性优异;所添加合金化元素较少,制备工艺简单,经济成本较低,在口腔修复领域具有广阔的应用前景。

一种齿科用钛合金及其制备方法

技术领域

本发明属于钛合金材料设计及制备技术领域，尤其涉及一种齿科用钛合金及其制备方法。

背景技术

钛及钛合金具有优异的生物相容性、极佳的耐蚀性及适宜的力学性能，已成为国内外应用广泛的生物医用材料。在齿科领域，目前主流的医用纯钛和钛合金牌号为 TA2 及 TC4，而 TA2 的抗拉强度只有 400 MPa 左右，无法承受较大载荷；TC4 合金则虽然强度较高，但塑性较差，且含有 Al、V 等生物毒性元素，生物相容性也差。锆为与钛同族的中性元素，具有较高的生物安全性，且在钛的 α 与 β 相中均能无限固溶；由于钛与锆的原子半径不同，在钛基体中添加锆能起固溶强化的作用，显著提高材料强度，并提高基体耐蚀性。此外，具有 α 单相组织的 Ti-Zr 合金与牙种植体用 SLA 表面处理技术兼容性极佳，同时兼具优异的生物相容性和力学性能。因此，在口腔修复领域，Ti-Zr 合金是一种应用前景广阔的医用材料。

近来，关于 Ti-Zr 二元合金力学性能的研究日益增多。Bernhard 等开发了一种名为 Roxolid® 的 Ti-Zr 合金（Zr: 13wt%~17wt%），其抗拉强度可达 953MPa（Bernhard N, Berner S, De Wild M, et al. The binary TiZr alloy-A newly developed Ti alloy for use in dental implants, Forum Implantologicum, 2009,5: 30-39），但其所述钛合金锆含量较高，加工方式复杂，制备成本较高。Steinemann 在公开日为 2012 年 5 月 1 日，公开号为 US8168012B2 的美国专利中提出了一种 Ti-Zr 合金（Zr: 5 wt%~25 wt%, O:0.1 wt%~0.3 wt%）及其制备工艺，发现当添加微量氧元素和进行后续冷加工时，合金的抗拉强度可接近 1000 MPa，由于固溶强化及加工硬化，该体系 Ti-Zr 合金虽然强度有较大提升，但塑性急剧降低。Vicente 等通过在 Ti-Zr 合金(Zr:5 wt%~15 wt%)中添加 0.02 wt%~0.04 wt%的氧元素，发现在该成分范围内合金的晶体结构、显微组织及生物相容性无明显变化，其所述 Ti-Zr 合金并未体现适用于齿科的强度及塑性水平(Vicente F B, Correa D R N, Donato T A G, et al, The influence of small quantities of oxygen in the structure, microstructure, hardness, elasticity modulus and cytocompatibility of Ti-Zr alloys for

dental applications, Materials, 2014, 7(1): 542–553)。周云凯等研究了不同锆含量 (Zr: 17wt%~94wt%) 的铸态 Ti-Zr 合金, 发现 Ti-70 wt% Zr 合金抗拉强度最高, 为 1216.68 MPa, 但伸长率仅为 7.12 % (Zhou Y K, Jing R, Ma M Z, et al, Tensile strength of Zr-Ti binary alloy, Chinese Physics Letters, 2013, 30(11): 116201)。此外, 他们还发现对于 Ti-65 wt% Zr 合金, 热轧工艺具有显著的强化效果, 其抗拉强度最高可达 1135 MPa, 但断后伸长率仅为 3 % (Zhou Y K, Liang S X, Jing R, et al, Microstructure and tensile properties of hot-rolled Zr₅₀-Ti₅₀ binary alloy, Materials Science & Engineering A, 2014, 621: 259-264)。上述两种合金锆含量过高, 不仅增加了原料成本, 同时严重降低了塑性。Matayshi 等研究了不同锆含量的轧制态 Ti-Zr 合金 (Zr: 2 wt%、10 wt%), 发现 Ti-10 wt% Zr 合金具有最高抗拉强度, 为 877 MPa, 但伸长率仅为 6.2 %, 综合力学性能不够理想 (Matayshi Y, Homma T, Effect of Zr addition on recrystallization behavior in rolled Ti-Zr alloys, TMS(The Minerals, Metals & Materials Society) Supplemental Proceedings, 2015, 979-988)。

综上所述, 目前研究中 Ti-Zr 合金的锆含量普遍大于 5 wt%, 原料成本较高; 且无法通过简单易行的制备方法解决高强度和低塑性之间的矛盾。

发明内容

本发明提供了一种齿科用钛合金及其制备方法, 所述钛合金在具有高强度的同时, 兼具良好的塑性, 而且所添加合金化元素较少, 制备工艺简单, 经济成本较低。

为实现以上目的, 本发明采用以下技术方案:

一种齿科用钛合金, 包括以下重量百分比化学成分:

Zr: 0.5 wt%~4.5 wt%;

O: 0.05 wt%~0.4 wt%;

余量为 Ti。

以上所述钛合金中有纳米尺度的孪晶结构。

一种齿科用钛合金的制备方法, 包括以下步骤:

步骤一: 根据成分配比, 将原料进行多次真空熔炼, 获得成分均匀的合金铸锭;

步骤二：将步骤一所述的合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下进行均匀化退火，随后缓冷至室温；

步骤三：将步骤二所述的均匀化退火后的合金铸锭在不同相区进行热塑性成形并冷却至室温，获得最终板材。

以上所述步骤中，步骤二所述的均匀化退火加热温度为 1000 °C~1100 °C，保温时间为 6~8 h，冷却方式为炉冷。

步骤三所述的热塑性成形加热温度为 800 °C~1000 °C，变形量为 85%~90%，冷却方式为空冷。

本发明的有益效果：本发明提供了一种齿科用钛合金及其制备方法，所述钛合金合金化元素种类及含量为：Zr(0.5 wt%~4.5 wt%)、O(0.05 wt%~0.4 wt%)，抗拉强度最高可达 955 MPa，达到 $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金水平；断后伸长率最高可达 30 %，合金中出现了纳米尺度的孪晶，使合金在具有高强度的同时兼具良好的塑性；而且本发明的钛合金室温组织皆为 α 单相组织，与现有的牙种植体用 SLA 表面处理工艺相兼容；不含 Al、V 等生物毒性元素，生物相容性优异；所添加合金化元素较少，制备工艺为热塑性成形，制备工艺简单，经济成本较低，具有较高的可操作性；其优异的综合性能完全满足了临床应用的要求，可作为牙种植体用材料用于口腔修复领域，具有广阔的应用前景。

附图说明

图 1 为本发明所述钛合金的 X 射线衍射图谱；

图 2 为本发明 Ti-1Zr-0.05O 合金 SLA 处理后的表面形貌图；

图 3 为本发明 Ti-1Zr-0.30O 合金 SLA 处理后的表面形貌图；

图 4 为本发明 Ti-2Zr-0.10O 合金 SLA 处理后的表面形貌图；

图 5 为本发明 Ti-3Zr-0.25O 合金中出现的纳米孪晶结构；

图 6 为本发明 Ti-3Zr-0.25O 合金 SLA 处理后的表面形貌图；

图 7 为本发明 Ti-3Zr-0.30O 合金热塑性变形后金相图；

图 8 为本发明 Ti-4Zr-0.25O 合金热塑性变形后金相图；

图 9 为本发明 Ti-4Zr-0.25O 合金中出现的纳米孪晶结构。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明进行具体说明：

实施例 1

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 1 wt%，O: 0.05 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1000 °C，保温 8 h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 950 °C 进行热塑性变形，变形量为 90%，随后空冷至室温，获得最终板材。

物相分析：用线切割从上述板材上制取 X 射线衍射分析试样，用 X 射线衍射仪确定合金物相组成，扫描角度为 20°~80°，扫描速度为 10 °/min。X 射线衍射图谱如图 1 所示，确定合金由 α 单相组成。

室温拉伸试验：用线切割从所制合金上切出拉伸试样，打磨净试样表面氧化皮，确定试样标距为 20 mm，厚度为 1.5 mm，在万能材料试验机上对试样进行室温拉伸试验，拉伸速度为 1mm/min，一组试样平行测定 3 次。拉伸试样力学性能的具体数据如表 1 所示，平均抗拉强度为 510 MPa，平均屈服强度为 446MPa，平均断后伸长率为 30%。

SLA（喷砂酸蚀处理）处理：用线切割从所制合金上切下 SLA 处理试样，打磨试样表面至无明显划痕并进行超声清洗，随后对试样表面进行 SLA 处理，并用扫描电镜观察表面形貌。处理后的试样表面形貌如图 2 所示，表面可形成 SLA 处理典型的多级嵌套式三维孔洞结构。

实施例 2

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 1 wt%，O: 0.30 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1100 °C，保温 6h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 1000 °C 进行热塑性变形，变形量为 88%，随后空冷至室温，获得最终形状。

物相分析操作步骤同实施例 1，X 射线衍射图谱如图 1 所示，确定合金由 α 单相组成。

室温拉伸试验操作步骤同实施例 1，拉伸试样力学性能的具体数据如表 1 所示，平均抗拉强度为 885 MPa，平均屈服强度为 730 MPa，平均断后伸长率为 12.8%。

SLA 处理操作步骤同实施例 1，处理后试样表面形貌如图 3 所示，表面可以形成 SLA 处理典型的多级嵌套式三维孔洞结构。

实施例 3

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 2 wt%，O: 0.10 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1000 °C，保温 8h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 900 °C 进行热塑性变形，变形量为 88%，随后空冷至室温，获得最终形状。

物相分析操作步骤同实施例 1，X 射线衍射图谱如图 1 所示，确定合金由 α 单相组成。

室温拉伸试验操作步骤同实施例 1，拉伸试样力学性能的具体数据如表 1 所示，平均抗拉强度为 601 MPa，平均屈服强度为 508 MPa，平均断后伸长率为 22.8%。

SLA 处理操作步骤同实施例 1，处理后试样表面形貌如图 4 所示，表面可以形成 SLA 处理典型的多级嵌套式三维孔洞结构。

实施例 4

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 3 wt%，O: 0.25 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1000 °C，保温 8 h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 800 °C 进行热塑性变形，变形量为 86%，随后空冷至室温，获得最终形状。

物相分析操作步骤同实施例 1，X 射线衍射图谱如图 1 所示，确定合金由 α 单相组成。

室温拉伸试验操作步骤同实施例 1，拉伸试样力学性能的具体数据如表 1 所示，平均抗拉强度为 854MPa，平均屈服强度为 799 MPa，平均断后伸长率为 23.1%。

TEM 观察：从轧制后的板材上用电火花线切割切下一块 1.5 mm 厚的小圆片，将其用 502 胶水粘在样品座表面，然后在水砂纸上进行减薄，减薄至 100 μ m 左右后，用丙酮把胶水溶化后取下薄片试样。接着使用模具在薄片试样上裁剪下直径 30 mm 的圆片，使用双喷离子减薄法获得最终的测试样品，电解溶液为 5% 高氯酸+35% 正丁醇+60% 甲醇混合液。样品准备完毕后，使用型号为 JEM-1200EX 的透射电镜(TEM)进行观察，加速电压控制在 120 kV。合金的 TEM 形貌如图 5 所示，出现了明显的纳米孪晶结构。

SLA 处理操作步骤同实施例 1，处理后试样表面形貌如图 6 所示，表面可以形成 SLA 处理典型的多级嵌套式三维孔洞结构。

实施例 5

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 3 wt%，O: 0.30 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1100 °C，保温 6h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 950 °C 进行热塑性变形，变形量为 90%，随后空冷至室温，获得最终形状。

物相分析操作步骤同实施例 1，X 射线衍射图谱如图 1 所示，确定合金由 α 单相组成。

室温拉伸试验操作步骤同实施例 1，拉伸试样力学性能的具体数据如表 1 所示，平均抗拉强度为 955 MPa，平均屈服强度为 893 MPa，平均断后伸长率为 10.8%。

金相观察：用电火花线切割机从热轧后的板材上切下尺寸为 10 mm×10

mm×1.5 mm 小试样，然后使用 XQ-2B 型镶嵌机，往里面添加酚醛树脂镶嵌料进行热镶嵌。依次使用耐水砂纸、0#到 7#细砂纸分别对镶嵌好的试样进行粗磨和细磨，磨至划痕统一。然后在金相抛光机上进行抛光，全程滴加三氧化二铬悬浮溶液，抛光到试样表面没有明显划痕为止，抛光结束后依次使用清水和酒精进行清洗并吹干。使用硝酸、氢氟酸和蒸馏水来配制 50 ml 腐蚀溶液，具体的体积比为 25:5:70，在试样上滴 3-4 滴腐蚀溶液，静置 5 秒钟左右吹干。用 XJP-300 型金相显微镜(OM)进行选域拍摄。热塑性变形后的金相显微组织如图 7 所示，主要由片状 α 相和等轴状 α 相组成。

实施例 6

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 4 wt%，O: 0.25 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1050 °C，保温 7 h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 1000 °C 进行热塑性变形，变形量为 88%，随后空冷至室温，获得最终形状。

物相分析操作步骤同实施例 1，X 射线衍射图谱如图 1 所示，确定合金由 α 单相组成。

室温拉伸试验操作步骤同实施例 1，拉伸试样力学性能的具体数据如表 1 所示，平均抗拉强度为 862 MPa，平均屈服强度为 723 MPa，平均断后伸长率为 19.7%。

金相观察步骤同实施例 5，热塑性变形后的金相显微组织如图 8 所示，主要由片状 α 相和等轴状 α 相组成。

TEM 观察步骤同实施例 4，该成分合金的 TEM 形貌如图 9 所示，可以看到明显的纳米孪晶结构。

表 1 实施例 1~6 所述钛合金与其他文献所述钛合金力学性能对比

编号	热变形温(°C)	抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	断后伸长率 (%)	来源
实施例 1	950	510	446	30	实测
实施例 2	1000	885	730	12.8	实测
实施例 3	900	601	508	22.8	实测
实施例 4	800	854	799	23.1	实测
实施例 5	950	955	893	10.8	实测
实施例 6	1000	862	723	19.7	实测
Ti-5.1Zr	未知	496	429	23.1	US8168012B2
Ti-14.9Zr	未知	655	559	14.5	US8168012B2
TA2	未知	≥400	≥275	≥25	GB/T 13810-2007
TC4	未知	≥925	≥870	≥10	GB/T 13810-2007

表 1 中 6 个实施例所述钛合金与其他文献所述钛合金的力学性能对比仅选择断后伸长率符合 GB/T 13810-2007 最低水平(10%)的合金。

实施例 1 所述钛合金与中国标准 GB/T 13810-2007 所述 TA2 最低力学性能指标相比, 抗拉强度提高 27.5%, 屈服强度提高 62.2%, 断后伸长率提高 20%; 实施例 2 所述钛合金与美国专利 US8168012B2 所述 Ti-14.9Zr 合金相比, 抗拉强度提高 35%, 屈服强度提高 30.5%, 断后伸长率相当; 实施例 3 所述钛合金与美国专利 US8168012B2 所述 Ti-5.1Zr 合金相比, 抗拉强度提高 21.2%, 屈服强度提高 18.4%, 断后伸长率相当; 实施例 4 所述钛合金与美国专利 US8168012B2 所述 Ti-14.9Zr 合金相比, 抗拉强度提高 30.4%, 屈服强度提高 42.9%, 断后伸长率提高 59.3%; 实施例 5 所述钛合金与中国标准 GB/T 13810-2007 所述 TC4 合金最低力学性能指标相比, 抗拉强度提高 3.2%, 屈服强度提高 2.6%, 断后伸长率提高 8%; 实施例 6 所述钛合金与美国专利 US8168012B2 所述 Ti-14.9Zr 合金相比, 抗拉强度提高 31.6%, 屈服强度提高 29.3%, 断后伸长率提高 35.9%。本发明钛合金的强度和塑性都有了明显地提高, 从 TEM 的测试结果看合金结构中出现了明显的纳米孪晶结构, 使合金的力学性能有了明显的提升。

实施例 7

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 0.5 wt%，O: 0.05 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1000 °C，保温 6 h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 1000 °C 进行热塑性变形，变形量为 85%，随后空冷至室温，获得最终形状。

实施例 8

步骤一：各组分重量百分比为：Zr: 4.5 wt%，O: 0.4 wt%，余量为 Ti；

步骤二：根据成分配比，将原料海绵钛、海绵锆以及二氧化钛进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤三：将上述合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下加热至 1100 °C，保温 8 h 后炉冷至室温，完成均匀化退火；

步骤四：将上述均匀化退火后的合金在 1000 °C 进行热塑性变形，变形量为 90%，随后空冷至室温，获得最终形状。

以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出：对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

1、一种齿科用钛合金，其特征在于，包括以下重量百分比化学成分：

Zr: 0.5 wt%~4.5 wt%;

O: 0.05 wt%~0.4 wt%;

余量为 Ti。

2、根据权利要求 1 所述的齿科用钛合金，其特征在于，所述钛合金结构中有纳米尺度的孪晶结构。

3、一种齿科用钛合金的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一：根据成分配比，将原料进行多次真空熔炼，获得成分均匀的合金铸锭；

步骤二：将步骤一所述的合金铸锭置于真空炉中，在氩气保护下进行均匀化退火，随后缓冷至室温；

步骤三：将步骤二所述的均匀化退火后的合金铸锭在不同相区进行热塑性成形并冷却至室温，获得最终板材。

4、根据权利要求 3 所述的齿科用钛合金的制备方法，其特征在于，所述原料为海绵钛、海绵锆以及二氧化钛。

5、根据权利要求 3 所述的齿科用钛合金的制备方法，其特征在于，步骤二所述的均匀化退火加热温度为 1000 °C~1100 °C，保温时间为 6~8 h。

6、根据权利要求 3 或 5 所述的齿科用钛合金的制备方法，其特征在于，步骤二所述冷却方式为炉冷。

7、根据权利要求 3 所述的齿科用钛合金的制备方法，其特征在于，步骤三所述的热塑性成形加热温度为 800 °C~1000 °C，变形量为 85%~90%。

8、根据权利要求 3 或 7 所述的齿科用钛合金的制备方法，其特征在于，步骤三所述冷却方式为空冷。

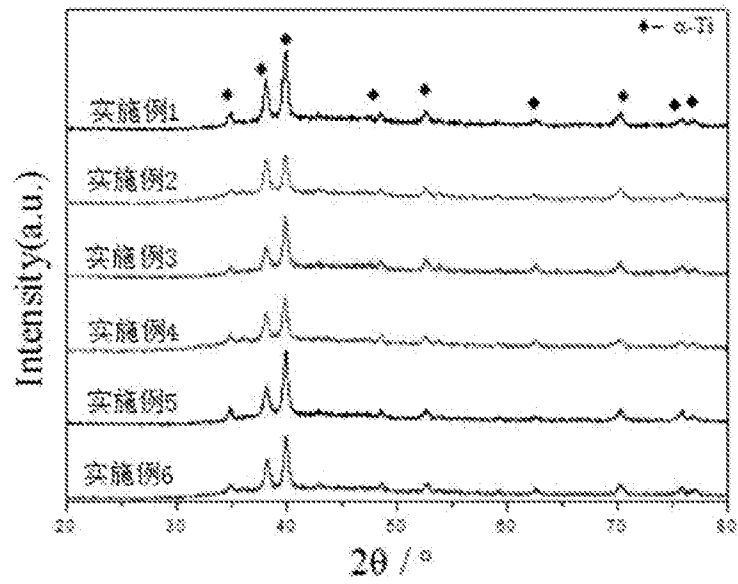


图 1

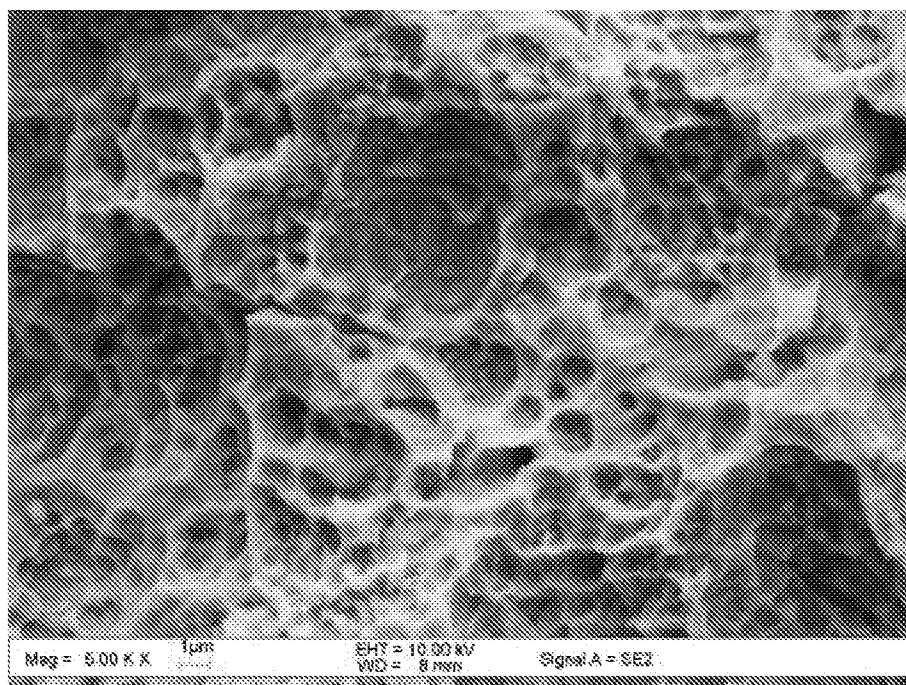


图 2

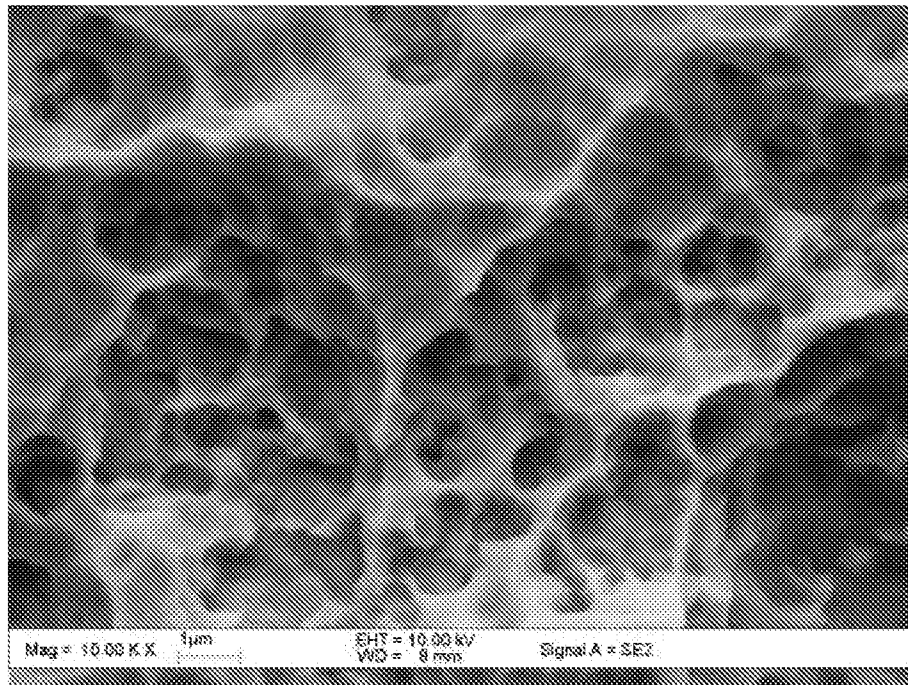


图 3

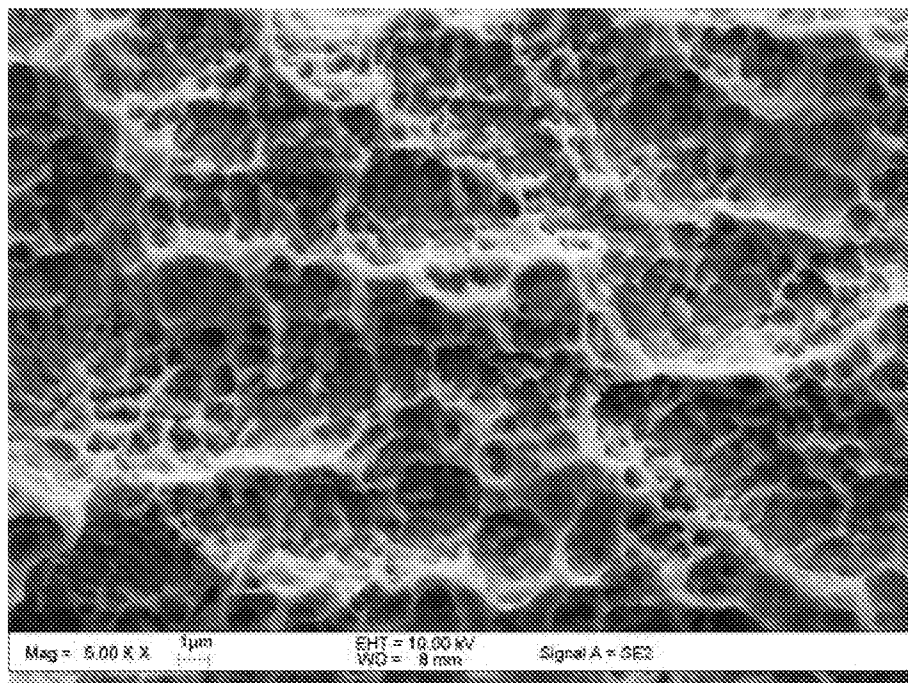


图 4

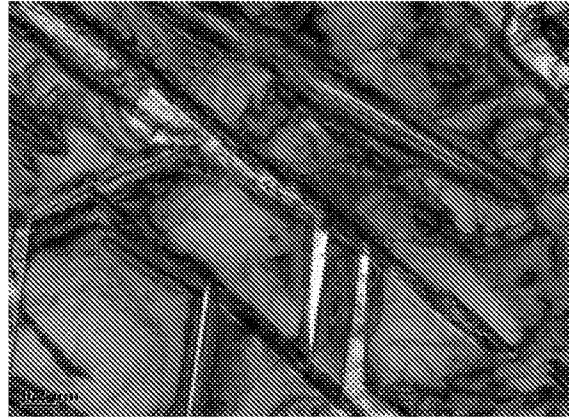


图 5

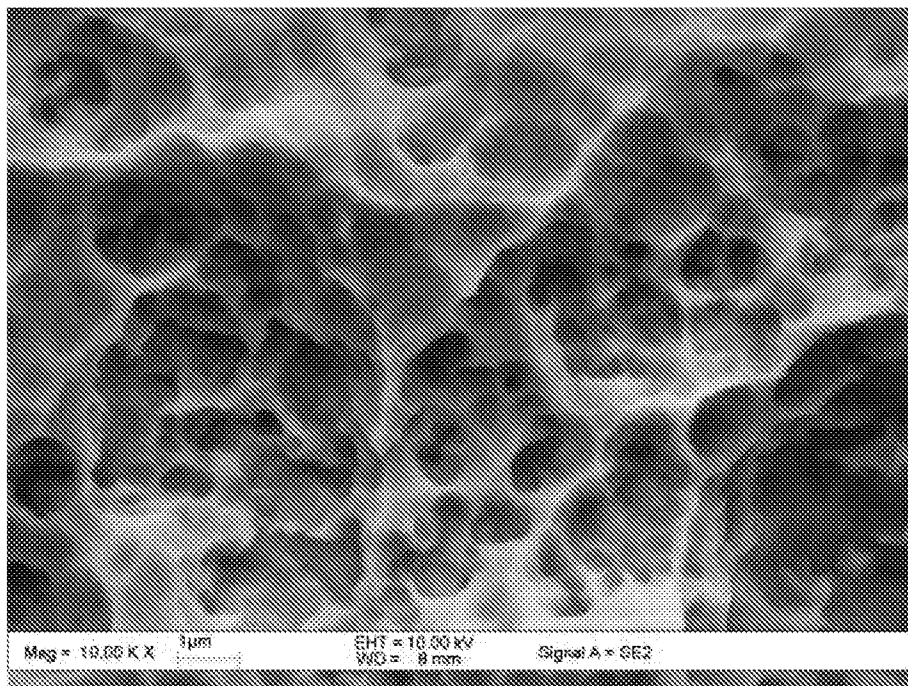


图 6

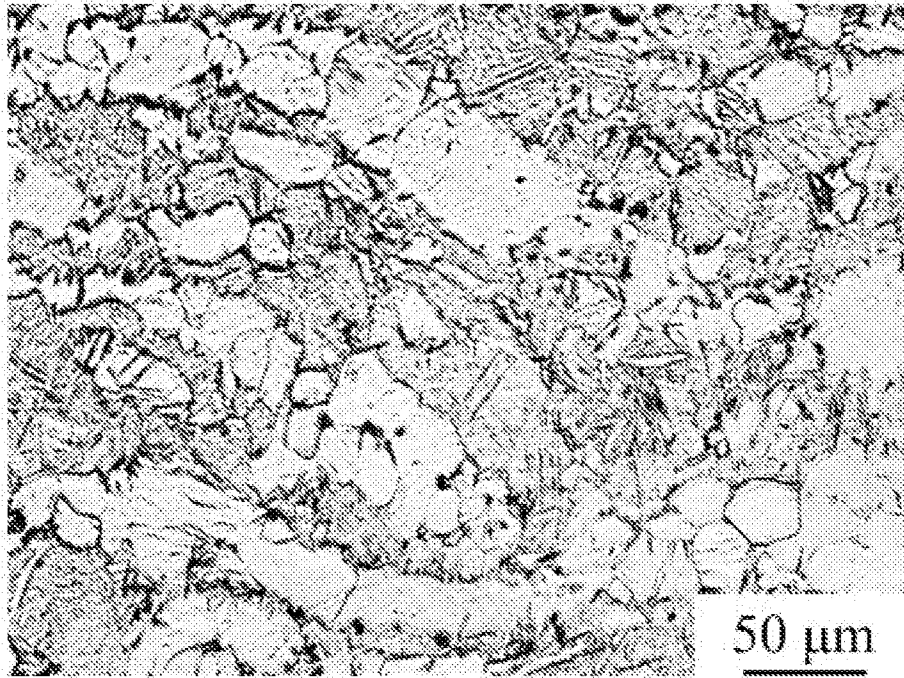


图 7

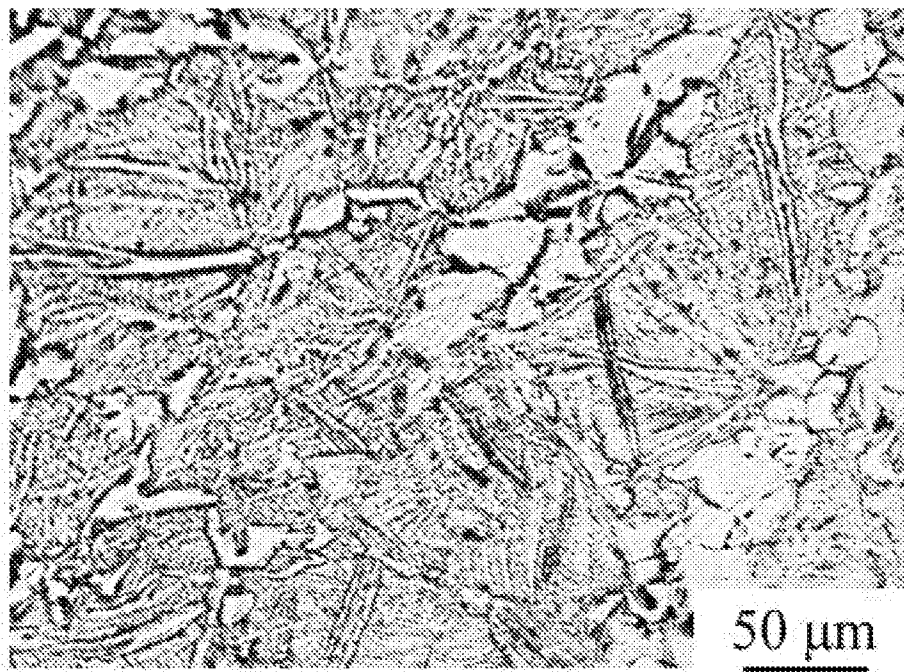


图 8

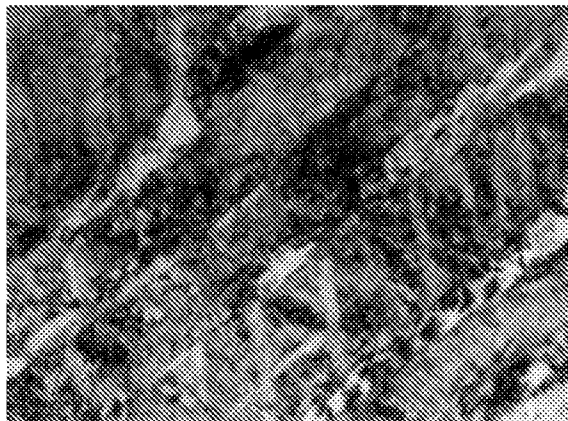


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/093063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 14/00(2006.01)i; C22C 1/02(2006.01)i; C22F 1/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C; C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, CNKI, VEN, CNABS: 钛合金, 锆, 氧, 孪晶, 熔炼, 均匀化退火, 齿, 牙, Ti, alloy, Zr, zirconium, O, oxygen, twin, melting, uniform, annealing, dental, tooth

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP S6287932 A (SUMITOMO METAL IND. et al.) 22 April 1987 (1987-04-22) description, table 1 and embodiment 1	1-2
X	CN 101724764 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 09 June 2010 (2010-06-09) claim 1	3-8
Y	CN 108677060 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 19 October 2018 (2018-10-19) claim 1	1-2
Y	CN 108977691 A (YANSHAN UNIVERSITY) 11 December 2018 (2018-12-11) claim 1	1-2
A	CN 108893654 A (YANSHAN UNIVERSITY) 27 November 2018 (2018-11-27) entire document	1-8
PX	CN 109487121 A (NANJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS) 19 March 2019 (2019-03-19) claims 1-8	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2019

Date of mailing of the international search report

30 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/093063

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	S6287932	A	22 April 1987	JP	H0646269	B2	15 June 1994
CN	101724764	A	09 June 2010	CN	101724764	B	20 July 2011
CN	108677060	A	19 October 2018	None			
CN	108977691	A	11 December 2018	None			
CN	108893654	A	27 November 2018	None			
CN	109487121	A	19 March 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/093063

A. 主题的分类 C22C 14/00(2006.01)i; C22C 1/02(2006.01)i; C22F 1/18(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22C; C22F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, CNKI, VEN, CNABS: 钛合金, 锆, 氧, 孪晶, 熔炼, 均匀化退火, 齿, 牙, Ti, alloy, Zr, zirconium, O, oxygen, twin, melting, uniform, annealing, dental, tooth																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP S6287932 A (SUMITOMO METAL IND等) 1987年 4月 22日 (1987 - 04 - 22) 说明书表1实施例1</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101724764 A (中南大学) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 权利要求1</td> <td>3-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108677060 A (东南大学) 2018年 10月 19日 (2018 - 10 - 19) 权利要求1</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108977691 A (燕山大学) 2018年 12月 11日 (2018 - 12 - 11) 权利要求1</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108893654 A (燕山大学) 2018年 11月 27日 (2018 - 11 - 27) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109487121 A (南京航空航天大学) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 权利要求1-8</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	JP S6287932 A (SUMITOMO METAL IND等) 1987年 4月 22日 (1987 - 04 - 22) 说明书表1实施例1	1-2	X	CN 101724764 A (中南大学) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 权利要求1	3-8	Y	CN 108677060 A (东南大学) 2018年 10月 19日 (2018 - 10 - 19) 权利要求1	1-2	Y	CN 108977691 A (燕山大学) 2018年 12月 11日 (2018 - 12 - 11) 权利要求1	1-2	A	CN 108893654 A (燕山大学) 2018年 11月 27日 (2018 - 11 - 27) 全文	1-8	PX	CN 109487121 A (南京航空航天大学) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 权利要求1-8	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	JP S6287932 A (SUMITOMO METAL IND等) 1987年 4月 22日 (1987 - 04 - 22) 说明书表1实施例1	1-2																					
X	CN 101724764 A (中南大学) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 权利要求1	3-8																					
Y	CN 108677060 A (东南大学) 2018年 10月 19日 (2018 - 10 - 19) 权利要求1	1-2																					
Y	CN 108977691 A (燕山大学) 2018年 12月 11日 (2018 - 12 - 11) 权利要求1	1-2																					
A	CN 108893654 A (燕山大学) 2018年 11月 27日 (2018 - 11 - 27) 全文	1-8																					
PX	CN 109487121 A (南京航空航天大学) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 权利要求1-8	1-8																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2019年 9月 21日		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 30日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 陈大洲 电话号码 62084752																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/093063

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
JP	S6287932	A	1987年 4月 22日	JP H0646269 B2	1994年 6月 15日
CN	101724764	A	2010年 6月 9日	CN 101724764 B	2011年 7月 20日
CN	108677060	A	2018年 10月 19日	无	
CN	108977691	A	2018年 12月 11日	无	
CN	108893654	A	2018年 11月 27日	无	
CN	109487121	A	2019年 3月 19日	无	