



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103201229 B

(45)授权公告日 2017. 10. 17

(21)申请号 201180052923.6

(22)申请日 2011.06.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103201229 A

(43)申请公布日 2013.07.10

(30)优先权数据

102010050275.8 2010.11.02 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.05.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/003091 2011.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/059143 EN 2012.05.10

(73)专利权人 弗劳恩霍弗实用研究促进协会

地址 德国慕尼黑

专利权人 维塔假牙制造厂H·劳特有限责

任两合公司

德固萨有限责任公司

(72)发明人 伯恩哈德·杜莎昂

约恩·普罗布斯特 诺贝特·蒂尔

迈克尔·戈迪克尔

马库斯·福尔曼 尤多·许塞尔

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 杨国强 张淑珍

(51)Int.Cl.

C03C 3/097(2006.01)

C03C 10/00(2006.01)

A61K 6/027(2006.01)

审查员 陈志君

权利要求书3页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷、其生产方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及基于偏硅酸锂体系($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Li_2SiO_3))的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷能够以简单的方式在中间的结晶步骤进行机械加工,并在完全结晶后表现为高强度、高度半透明和化学上稳定的玻璃陶瓷。

1. 具有如下组成的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷：

SiO ₂	50-70 wt%；
Li ₂ O	15-22 wt%；
稳定剂	8-20 wt%，所述稳定剂为 HfO ₂ 或者 ZrO ₂ 与 HfO ₂ 的混合物；

K ₂ O 和/或 Na ₂ O	0.1-4 wt%；
Al ₂ O ₃	0.1-4 wt%； 以及
添加剂	2-8 wt%。

2. 如权利要求1所述的玻璃或玻璃陶瓷，所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下组成：

SiO ₂	50-64 wt%；
Li ₂ O	17-20 wt%；
稳定剂	8-20 wt%，所述稳定剂为 HfO ₂ 或者 ZrO ₂ 与 HfO ₂ 的混合物；

K ₂ O 和/或 Na ₂ O	1-3 wt%；
Al ₂ O ₃	1-3 wt%； 以及
添加剂	4-6 wt%。

3. 具有如下组成的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷：

SiO ₂	55-64 wt%；
Li ₂ O	10-20 wt%；
稳定剂	8-20 wt%，所述稳定剂为 HfO ₂ 或者 ZrO ₂ 与 HfO ₂ 的混合物；

K ₂ O 和/或 Na ₂ O	0-5 wt%；
Al ₂ O ₃	0.1-5 wt%； 以及
添加剂	0-10 wt%。

4. 具有如下组成的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷：

SiO ₂	55-60 wt%；
Li ₂ O	10-20 wt%；
稳定剂	8-20 wt%，所述稳定剂为 HfO ₂ 或者 ZrO ₂ 与 HfO ₂ 的混合物；

K ₂ O 和/或 Na ₂ O	0-5 wt%；
Al ₂ O ₃	0.1-5 wt%； 以及
添加剂	0-10 wt%。

5. 具有如下组成的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷:

SiO ₂	55-64 wt%;
Li ₂ O	10-20 wt%;
稳定剂	10-20 wt%, 所述稳定剂为 HfO ₂ 或者 ZrO ₂ 与 HfO ₂

的混合物;

K ₂ O 和/或 Na ₂ O	0-5 wt%;
Al ₂ O ₃	0.1-5 wt%; 以及
添加剂	0-10 wt%。

6. 具有如下组成的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷:

SiO ₂	55-60 wt%;
Li ₂ O	10-20 wt%;
稳定剂	10-20 wt%, 所述稳定剂选为 HfO ₂ 或者 ZrO ₂ 与

HfO₂ 的混合物;

K ₂ O 和/或 Na ₂ O	0-5 wt%;
Al ₂ O ₃	0.1-5 wt%; 以及
添加剂	0-10 wt%。

7. 如在先任一项权利要求所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述稳定剂实质上具有非晶结构。

8. 如权利要求1或3-6中任一项所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述添加剂选自由如下物质所组成的组: 成核剂、荧光剂、染料、有色颜料, 以及上述物质的混合物。

9. 如权利要求8所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述成核剂选自由磷氧化物、钛氧化物、锡氧化物、上述物质的混合物、贵金属所组成的组。

10. 如权利要求9所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述成核剂的量为2-8wt%。

11. 如权利要求9所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述成核剂的量为4-8wt%。

12. 如权利要求8所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述荧光剂选自由钹、镨、钆、铈、铽、镱、铒这些稀土元素的氧化物及其混合物所组成的组。

13. 如权利要求12所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述荧光剂的量为0.1-5wt%。

14. 如权利要求12所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述荧光剂的量为0.5-4wt%。

15. 如权利要求12所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述荧光剂的量为1-3wt%。

16. 如权利要求8所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述染料为玻璃着色氧化物。

17. 如权利要求16所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述玻璃着色氧化物选自由如下物质的氧化物及其混合物所组成的组: 铁; 钛; 钪; 铜; 铬; 钴; 镍; 锰; 硒; 银; 钼; 金; 钒; 钹、镨、钆、铈、铽、镱、铒这些稀土元素。

18. 如权利要求17所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述玻璃着色氧化物的量为0.1-6wt%。

19. 如权利要求17所述的玻璃或玻璃陶瓷, 其特征在于, 所述玻璃着色氧化物的量为

0.5-5wt%。

20. 如权利要求17所述的玻璃或玻璃陶瓷,其特征在于,所述玻璃着色氧化物的量为1-4wt%。

21. 如权利要求8所述的玻璃或玻璃陶瓷,其特征在于,所述有色颜料为掺杂尖晶石。

22. 如权利要求21所述的玻璃或玻璃陶瓷,其特征在于,所述有色颜料以0.1-6wt%的量被包含。

23. 如权利要求21所述的玻璃或玻璃陶瓷,其特征在于,所述有色颜料以0.5-5wt%的量被包含。

24. 如权利要求21所述的玻璃或玻璃陶瓷,其特征在于,所述有色颜料以1-4wt%的量被包含。

25. 如权利要求8所述的玻璃或玻璃陶瓷,其特征在于,所述添加剂选自于由硼氧化物、氟、钡氧化物、锶氧化物、镁氧化物、锌氧化物、钙氧化物、钇氧化物、钛氧化物、铌氧化物、钽氧化物、镧氧化物以及上述物质的混合物所组成的组。

26. 如权利要求25所述的玻璃或玻璃陶瓷,其特征在于,所述添加剂的量为0.1-5wt%。

27. 生产牙科修复物的方法,所述牙科修复物包含在先任一项权利要求所述的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷,其中,

a) 提供玻璃作为包含玻璃陶瓷组分的原料;

b) 使所述玻璃接受第一热处理,从而生产包含偏硅酸锂作为单一晶相或主晶相的玻璃陶瓷;

c) 使b)所述的玻璃陶瓷接受第二热处理,其中,偏硅酸盐进一步从玻璃相中析出,并且所述偏硅酸盐作为主晶相存在。

28. 如权利要求27所述的方法,其特征在于,所述第一热处理在620℃-950℃的温度下进行1-200分钟;和/或所述第二热处理在800℃-1040℃的温度下进行5-200分钟。

29. 如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述第一热处理在650℃-750℃的温度下进行10-60分钟。

30. 如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述第二热处理在800℃-870℃的温度下进行5-30分钟。

31. 权利要求1-26中任一项所述的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷作为牙科材料或作为牙科材料组分的用途。

32. 成型牙科产品,所述成型牙科产品包含权利要求1-26中任一项所述的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷。

33. 如权利要求32所述的成型牙科产品,其特征在于,所述成型牙科产品为内嵌体、高嵌体、牙桥、基牙、牙盖面、牙贴面、牙镶面、牙冠、牙框架或牙顶盖。

34. 如权利要求32所述的成型牙科产品,其特征在于,所述成型牙科产品为部分牙冠。

硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷、其生产方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及基于偏硅酸锂体系($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Li_2SiO_3))的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷能够以简单的方式在中间的结晶步骤进行机械处理,并在完全结晶后表现为高强度、高度半透明和化学上稳定的玻璃陶瓷。

背景技术

[0002] 在氧化锂-二氧化硅体系中,根据文献和一些专利所熟知的二硅酸锂($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$))玻璃陶瓷均基于这一玻璃陶瓷体系。例如,在EP-B-536 479中描述了用于生产餐具的自上釉(self-glazed)二硅酸锂玻璃陶瓷体,在EP-B-536 572中描述了通过在其表面上散布微粒状彩色玻璃而用作建筑包覆元件的二硅酸锂玻璃陶瓷。

[0003] 已授予专利权的二硅酸锂玻璃陶瓷主要集中在牙科应用。由于在此种情况下通过偏硅酸锂相引起结晶,在此种情况下的二硅酸锂体系非常适合于生产可经CAD/CAM加工的玻璃陶瓷(参见,S.D.Stookey:“Chemical Machining of Photosensitive Glass”,Ind.Eng.Chem.,45,115-118(1993)和S.D.Stookey:“Photosensitively Opacifiable Glass”,US-A-2 684 911(1954))。这些偏硅酸锂玻璃陶瓷在这一中间步骤中具有低的强度,使得所述玻璃陶瓷可容易地通过CAD/CAM进行加工(M.-P.Borom,A.M.Turkalo,R.H.Doremus:“Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass Ceramics”,J.Am.Ceram.Soc.,58,No.9-10,385-391(1975)和M.-P.Borom,A.M.Turkalo,R.H.Doremus:“Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken”(生产玻璃陶瓷的方法)以及DE-A-24 51 121(1974))。只有通过随后在第二结晶步骤中转化以形成二硅酸锂,才能得到高强度的牙科材料。

[0004] 按如下顺序以两步结晶法使用这一原理:首先生产可进行良好机械加工的玻璃陶瓷,例如通过CAD/CAM方法;随后,在第二结晶步骤中对所述玻璃陶瓷进行加工以形成牙科玻璃陶瓷。这一方法适合于能够根据所谓的椅旁方法进行牙科修复。在这一方法中,在牙医手术中借助于CAD/CAM于第一结晶步骤后由玻璃陶瓷块状物打磨出个体适用的牙冠/高嵌体/内嵌体(crown/onlay/inlay),然后在专门的烤箱中进行第二结晶步骤,并直接用于患者牙科初诊和复诊(first and only dentist's visit)中(DE 10 2005 028 637)。在压制方法或机械加工以及随后的特征化或个性化中,同时考虑到适合的釉层或涂层陶瓷,牙医技师也能加以应用。

发明内容

[0005] 由此开始,本发明的目的在于提供玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷具有改善的强度值以及改善的半透明度和化学耐受性。

[0006] 通过具有如下文本发明实施方式中所述的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷、本发明实施方式中所述的生产牙科修复物(dental restoration)的方法、以及本发明实施方式中所述的成型牙科修复物实现了这一目的。在一个实施方式中描述了硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷的用

途。进一步的优选实施方式揭示了有利的发展情况。

[0007] 在本发明的范围内,以 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 基本体系开发出了玻璃组合物,所述玻璃组合物具有偏硅酸锂作为唯一结晶相(crystal phase)或主晶相($>50\%$)。因此,氧化锆充当了残留玻璃相的稳定剂,并可完全或部分地由铪的氧化物、锆的氧化物、铈的氧化物、镧的氧化物、钇的氧化物、钛的氧化物和锌的氧化物替代。

[0008] 已经令人惊讶地证明,可在这一体系中生产具有出色的强度值、优越的半透明度以及非常良好的化学耐受性的偏硅酸锂玻璃陶瓷。

[0009] 另外已经证明,可向玻璃中并入至多20wt%的 ZrO_2 或其它稳定剂而不会对结构造成显著影响。与所有的预期都不同, ZrO_2 或其它稳定剂并没有在此作为单独的结晶相而结晶出来,而是仍然完全地或广泛地存在于残留的非晶玻璃相中。由于 ZrO_2 或其它稳定剂的高比例,这一非晶相的机械耐受性和化学耐受性得以极大提高,还使整个牙科玻璃陶瓷(结晶相及残留玻璃相)的性能、例如最终强度与酸溶解度得以改善。

[0010] 该方法还适合于从初始玻璃(initial glass)开始的两步生产法,在第一加工步骤中进行偏硅酸锂的部分结晶,使得能够进行良好的CAD/CAM加工。在第二加工步骤中,引起结晶相比例(初生偏硅酸锂,primary lithium metasilicate)的增高,从而产生高强度值。偏硅酸锂体系中这一出乎预料的高强度的最重要原因由此归于氧化锆或其它稳定剂的高比例($>8\text{MA}$)。

[0011] 高半透明度通过玻璃陶瓷中的低晶粒尺寸得以保证。此外,通过玻璃相中的氧化锆的高比例以及残留玻璃相中相对于二硅酸锂玻璃陶瓷(二硅酸锂=偏硅酸锂+ SiO_2)的富集量的 SiO_2 ,得以保证良好的化学稳定性。

[0012] 根据本发明,提供了具有如下组成的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷:

[0013] SiO_2 50-75wt%;

[0014] Li_2O 10-25wt%;

[0015] 稳定剂 5-30wt%,所述稳定剂选自于由Zr的氧化物、Hf的氧化物、Ge的氧化物、La的氧化物、Y的氧化物、Ce的氧化物、Ti的氧化物、Zn的氧化物或上述物质的混合物所组成的组;

[0016] K_2O 和/或 Na_2O 0-8wt%;

[0017] Al_2O_3 0-8wt%;以及

[0018] 添加剂 0-15wt%。

[0019] 优选地,所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下组成:

[0020] SiO_2 50-75wt%;

[0021] Li_2O 10-25wt%;

[0022] 稳定剂 5-30wt%,所述稳定剂选自于由 ZrO_2 和/或 HfO_2 所组成的组;

[0023] K_2O 和/或 Na_2O 0-8wt%;

[0024] Al_2O_3 0-8wt%;以及

[0025] 添加剂 0-15wt%。

[0026] 更优选地,所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下组成:

[0027] SiO_2 50-70wt%;

[0028] Li_2O 15-22wt%;

[0029] 稳定剂 8-20wt%，所述稳定剂选自于由Zr的氧化物、Hf的氧化物、Ge的氧化物、La的氧化物、Y的氧化物、Ce的氧化物、Ti的氧化物、Zn的氧化物或上述物质的混合物所组成的组；

[0030] K_2O 和/或 Na_2O 0.1-4wt%；

[0031] Al_2O_3 0.1-4wt%；以及

[0032] 添加剂 2-8wt%。

[0033] 在优选的实施方式中，所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下组成：

[0034] SiO_2 50-70wt%；

[0035] Li_2O 15-22wt%；

[0036] 稳定剂 8-20wt%，所述稳定剂选自于由 ZrO_2 和/或 HfO_2 所组成的组；

[0037] K_2O 和/或 Na_2O 0.1-4wt%；

[0038] Al_2O_3 0.1-4wt%；以及

[0039] 添加剂 2-8wt%。

[0040] 在进一步优选的实施方式中，所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下组成：

[0041] SiO_2 50-64wt%；

[0042] Li_2O 17-20wt%；

[0043] 稳定剂 8-20wt%，所述稳定剂选自于由 ZrO_2 和/或 HfO_2 所组成的组；

[0044] K_2O 和/或 Na_2O 1-3wt%；

[0045] Al_2O_3 1-3wt%；以及

[0046] 添加剂 4-6wt%。

[0047] 在进一步优选的实施方式中，所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下组成：

[0048] SiO_2 55-64wt%；

[0049] Li_2O 10-20wt%；

[0050] 稳定剂 8-20wt%，所述稳定剂选自于由 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物所组成的组；

[0051] K_2O 和/或 Na_2O 0-5wt%；

[0052] Al_2O_3 0.1-5wt%；以及

[0053] 添加剂 0-10wt%。

[0054] 在进一步优选的实施方式中，所述玻璃或玻璃陶瓷具有如下组成：

[0055] SiO_2 55-60wt%；

[0056] Li_2O 10-20wt%；

[0057] 稳定剂 8-20wt%，所述稳定剂选自于由 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物所组成的组；

[0058] K_2O 和/或 Na_2O 0-5wt%；

[0059] Al_2O_3 0.1-5wt%；以及

[0060] 添加剂 0-10wt%。

[0061] 此外，优选具有如下组成的玻璃或玻璃陶瓷：

[0062] SiO_2 55-64wt%；

[0063] Li_2O 10-20wt%；

[0064] 稳定剂 10-20wt%，所述稳定剂选自于由 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物所组成的组；

- [0065] K_2O 和/或 Na_2O 0-5wt%;
- [0066] Al_2O_3 0.1-5wt%;以及
- [0067] 添加剂 0-10wt%。
- [0068] 进一步优选的组成包含:
- [0069] SiO_2 55-60wt%;
- [0070] Li_2O 10-20wt%;
- [0071] 稳定剂 10-20wt%,所述稳定剂选自于由 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物所组成的组;
- [0072] K_2O 和/或 Na_2O 0-5wt%;
- [0073] Al_2O_3 0.1-5wt%;以及
- [0074] 添加剂 0-10wt%。
- [0075] 稳定剂优选为 ZrO_2 和/或 HfO_2 。优选地,稳定剂在实质上以非晶状态存在。
- [0076] 作为添加剂,在玻璃或玻璃陶瓷中可包含选自于由如下物质所组成的组中的组分:成核剂、荧光剂、染料(特别是玻璃着色氧化物)、有色颜料以及上述物质的混合物。
- [0077] 对于所有的玻璃和玻璃陶瓷,一些组分对多种性能有影响。例如,二氧化钛可充当成核剂和着色剂。大多数稀土金属氧化物表现出对颜色和荧光的影响。一些组分可同时为非晶形、并入结晶相以及构建自身的结晶相。
- [0078] 成核剂优选选自于由磷氧化物、钛氧化物、锡氧化物、上述物质的混合物以及贵金属所组成的组,其量优选为1-10wt%、更优选2-8wt%、最优选4-8wt%。
- [0079] 荧光剂优选选自于由铋氧化物、稀土元素(如钹、镨、钐、铈和铕)的氧化物及上述物质的混合物所组成的组,其量优选为0.1-5wt%、更优选0.5-4wt%、最优选1-3wt%。
- [0080] 玻璃着色氧化物优选选自于由如下物质的氧化物及其混合物所组成的组:铁、钛、钽、铜、铬、钴、镍、锰、硒、银、钨、金、钒、稀土元素(如钹、镨、钐、铈、铽、铈、铈、铈);其量优选为0.1-6wt%、更优选0.5-5wt%、最优选1-4wt%。
- [0081] 有色颜料可为掺杂尖晶石,优选以0.1-6wt%、更优选以0.5-5wt%、最优选以1-4wt%的量被包含。
- [0082] 另外的添加剂优选选自于由如下物质所组成的组:硼氧化物、磷氧化物、氟、钠氧化物、钡氧化物、锶氧化物、镁氧化物、锌氧化物、钙氧化物、钇氧化物、钛氧化物、铌氧化物、钽氧化物、镧氧化物及上述物质的混合物;优选以0.1-5wt%的量被包含。
- [0083] 根据本发明,还提供了用于上述硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷的方法以及用于生产包含上述硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷的牙科修复物的方法,其中,
- [0084] a) 提供玻璃作为包含玻璃陶瓷组分的原料;
- [0085] b) 使所述玻璃接受第一热处理,从而生产包含偏硅酸锂作为单一晶相或主晶相(exclusive or main crystal phase)的玻璃陶瓷;
- [0086] c) 使b)所述的玻璃陶瓷接受第二热处理,其中,偏硅酸盐进一步从玻璃相中析出。偏硅酸锂作为主晶相存在。
- [0087] 第一热处理由此优选在620℃-950℃的温度下进行1-200分钟,特别优选所述第一热处理在650℃-750℃的温度下进行10-60分钟。
- [0088] 偏硅酸锂的进一步结晶优选在800℃-1040℃的温度下进行5-200分钟,尤其优选

在800℃-870℃的温度下进行5-30分钟。

[0089] 将本发明所述的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷用作牙科材料或用作牙科材料的组分。

[0090] 根据本发明,还提供了成型牙科产品,所述牙科产品包含前述硅酸锂玻璃或硅酸锂玻璃陶瓷。成型牙科产品因此尤其以如下形式存在:内嵌体、高嵌体、牙桥(bridge)、基牙(abutment)、牙盖面(facing)、牙贴面(veneer)、牙镶面(facet)、牙冠、部分牙冠、牙框架/framework)或牙顶盖(coping)。

[0091] 本发明所述的进一步的方面为具有如下组成的硅酸锂玻璃或玻璃陶瓷:

[0092] 组合物1

[0093]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0094] 组合物2

[0095]

SiO ₂	50-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0096] 组合物3

[0097]

SiO ₂	55-60wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0098] 组合物4

[0099]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	15-22wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0100] 组合物5

[0101]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	17-20wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0102] 组合物6

[0103]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	8-20wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0104] 组合物7

[0105]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	10-15wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0106] 组合物8

[0107]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0.1-5wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-15wt%

[0108] 组合物9

[0109]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	1-3wt%
K ₂ O	0-8wt%

添加剂	0-15wt%
-----	---------

[0110] 组合物10

[0111]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0.1-5-wt%
添加剂	0-15wt%

[0112] 组合物11

[0113]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	1-3wt%
添加剂	0-15wt%

[0114] 组合物12

[0115]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	1-10wt%

[0116] 组合物13

[0117]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	2-8wt%

[0118] 组合物14

[0119]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%

K ₂ O	0-8wt%
添加剂	4-6wt%

[0120] 组合物15

[0121]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0122] 组合物16

[0123]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
P ₂ O ₅	2-8wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-7wt%

[0124] 组合物17

[0125]

SiO ₂	50-75wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
P ₂ O ₅	4-6wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-9wt%

[0126] 组合物18

[0127]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	5-30wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0128] 组合物19

[0129]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	15-22wt%
ZrO ₂	5-30wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0130] 组合物20

[0131]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	17-20wt%
ZrO ₂	5-30wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0132] 组合物21

[0133]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	8-20wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0134] 组合物22

[0135]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	8-15wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0136] 组合物23

[0137]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%

ZrO ₂	5-30wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0.1-5wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0138] 组合物24

[0139]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	8-20wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	1-3wt%
K ₂ O	0-8wt%
添加剂	0-5wt%

[0140] 组合物25

[0141]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	8-20wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	0.1-5wt%
添加剂	0-5wt%

[0142] 组合物26

[0143]

SiO ₂	55-64wt%
Li ₂ O	10-25wt%
ZrO ₂	8-20wt%
P ₂ O ₅	1-10wt%
Al ₂ O ₃	0-8wt%
K ₂ O	1-3wt%
添加剂	0-5wt%

[0144] 参考下面的附图和实施例,将对本发明的主题进行更详细的解释,但并不希望将所述主题限于这些变型。

附图说明

[0145] 图1是现有技术已知的玻璃陶瓷的扫描电镜 (SEM) 显微照片。

[0146] 图2是本发明所述的玻璃陶瓷的扫描电镜 (SEM) 显微照片。

[0147] 图3是具有低含量稳定剂的玻璃陶瓷的扫描电镜 (SEM) 显微照片。

[0148] 如图所示,相比于图1中现有技术的玻璃陶瓷,本发明所述的玻璃陶瓷显示出了更好的结果,产生了更高的半透明度。

[0149] 图3的玻璃陶瓷具有较低量的稳定剂(4wt%),并显示出了许多的稳定剂(ZrO_2)白斑,这产生了牙科领域不期望的不透明陶瓷。

具体实施方式

[0150] 实施例1

[0151] 在表1中提到了以实例方式给出的组合物,由该组合物可生产出用于牙科领域的含高比例锆氧化物的偏硅酸盐玻璃陶瓷。

[0152] 表1(数据以wt%示出)

[0153]

	G1	G2	G3	G4	G5	G6
SiO_2	63.5	63.5	59.0	59.0	63.5	63.5
Li_2O	12.9	13.9	18.0	19.0	12.9	12.9
ZrO_2	10.0	9.0	12.0	12.0	12.3	11.0
Al_2O_3	4.7	5.1	4.5	4.5	3.9	4.4
P_2O_5	4.5	4.5	3.5	3.5	3.7	4.2
K_2O	4.4	4.0	3.0	2.0	3.6	4.0

[0154] 将玻璃在1500℃下熔融并倒入金属模具中形成块状物。将所述块状物在炉(oven)中于560℃下进行应力消除并缓慢冷却。为用于不同的表征方法(characterisation processes),将所述玻璃块状物进行分割并进行第一结晶处理。出于这一目的,将所述玻璃在600℃-750℃下储存10-120分钟。结果,生产出了强度值为150MPa到220MPa(根据DIN ISO 6872测量)的玻璃陶瓷。由此,唯一地形成偏硅酸锂作为结晶相。在这一状态下,借助于CAD/CAM方法进行加工是非常容易可行的。

[0155] 随着在800℃-950℃下进行3-15分钟的短暂的第二结晶作用,结晶作用得以继续,结果使强度增高至300MPa到450MPa(根据DIN ISO 6872测量)。除所述偏硅酸锂相外,可由此产生含有锆氧化物的次晶相(subsidiary crystal phase)。还可有少量的偏硅酸锂转化为二硅酸锂。明确的主晶相仍然是偏硅酸锂。

[0156] 在表2中,显示出了各玻璃的结晶条件和所得到的结晶相及强度值。

[0157] 表2

[0158]

玻璃	G1	G2	G3	G4	G5	G6
1.结晶作用	680℃ 10 分钟	700℃ 40 分钟	690℃ 120 分钟	620℃ 120 分钟	680℃ 20 分钟	700℃ 20 分钟
2.结晶作用	820℃ 15 分钟	850℃ 10 分钟	870℃ 10 分钟	880℃ 8 分钟	830℃ 15 分钟	830℃ 10 分钟
结晶相	偏硅酸盐	偏硅酸盐	偏硅酸盐	偏硅酸盐	偏硅酸盐	偏硅酸盐
-主晶相 (>80%)						
-次晶相 (<20%)	-	-	含 ZrO ₂	含 ZrO ₂	二硅酸盐	二硅酸盐
半透明度	出色	出色	非常好	非常好	出色	出色
三点弯曲强度	322 MPa	418 MPa	430 MPa	323 MPa	403 MPa	402 MPa

[0159] 实施例2

[0160] 在表3中提到了对于不同稳定剂而言以实例方式给出的固定组合物(fixed composition),从该组合物可生产出用于牙科领域的含高比例稳定剂的偏硅酸盐玻璃陶瓷。

[0161] 表3

[0162]

	以wt%计
SiO ₂	60.0
Li ₂ O	19.0
P ₂ O ₅	6.0
Al ₂ O ₃	2.0
K ₂ O	2.0
CeO ₂	1.0
稳定剂SX*	10.0

[0163] *SX表示稳定剂S1-S5的组成(参见表4)

[0164] 表4示出了在使用了表1组合物的牙科应用中以实例方式使用的稳定剂。

[0165] 表4

[0166]

稳定剂 SX	
S1	锆氧化物: 10 %
S2	锗氧化物: 10 %
S3	镧氧化物: 10 %
S4	钇氧化物: 10 %
S5	锆氧化物: 6 % 钛氧化物: 4 %

[0167] 将玻璃在1500℃下熔融并倒入金属模具中形成块状物。将所述块状物在炉(oven)中于560℃下进行应力消除并缓慢冷却。为用于不同的表征方法(characterisation processes),将所述玻璃块状物进行分割并进行第一结晶处理。出于这一目的,将所述玻璃在600℃-750℃下储存10-120分钟。结果,生产出了强度值为150MPa到220MPa的玻璃陶瓷。由此,唯一地形成偏硅酸锂作为结晶相。在这一状态下,借助于CAD/CAM方法进行加工是非常容易可行的。

[0168] 随着在800℃-950℃下进行3-15分钟的短暂的第二结晶作用,结晶作用得以继续,结果使强度增高至300MPa到450MPa。除所述偏硅酸锂相外,可由此产生含有锆氧化物的次晶相。还可有少量的偏硅酸锂转化为二硅酸锂。明确的主晶相仍然是偏硅酸锂。

[0169] 在表5中,显示出了对不同稳定剂而言的各玻璃的结晶条件和所得到的结晶相及强度值。

[0170] 表5

[0171]

	S1	S2	S3	S4	S5
结晶 1	620℃/ 60 分钟	540℃/ 60 分钟	615℃/ 60 分钟	620℃/ 60 分钟	620℃/ 60 分钟
结晶 2	850℃/ 8 分钟	820℃/ 8 分钟	800℃/ 8 分钟	820℃/ 8 分钟	820℃/ 8 分钟
结晶相	偏硅酸锂, (二硅酸锂, 磷酸锂)				
半透明度	出色	非常好	非常好	出色	良好
三点弯曲强度	418 MPa	341 MPa	325 MPa	363 MPa	358 MPa

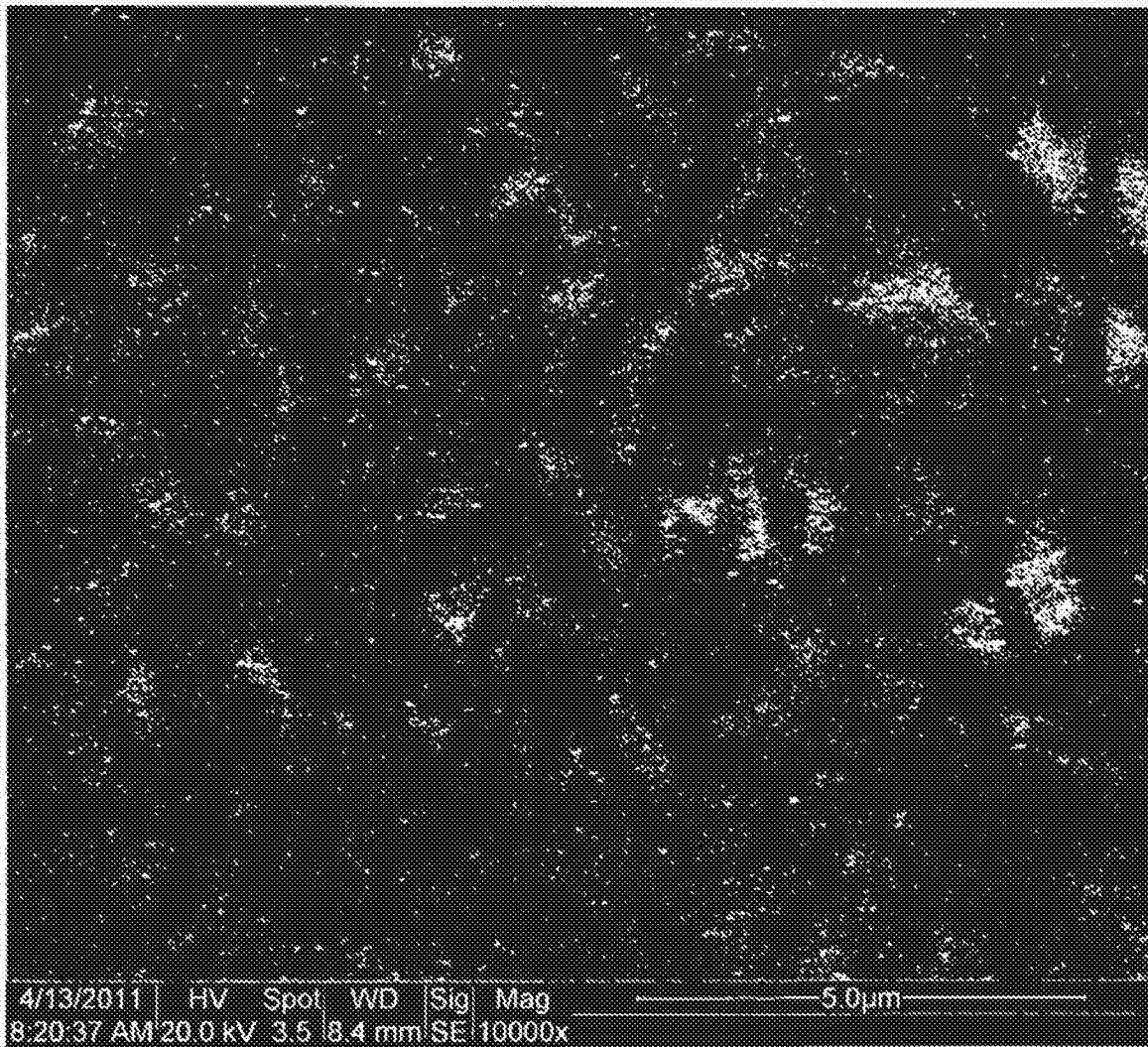


图1

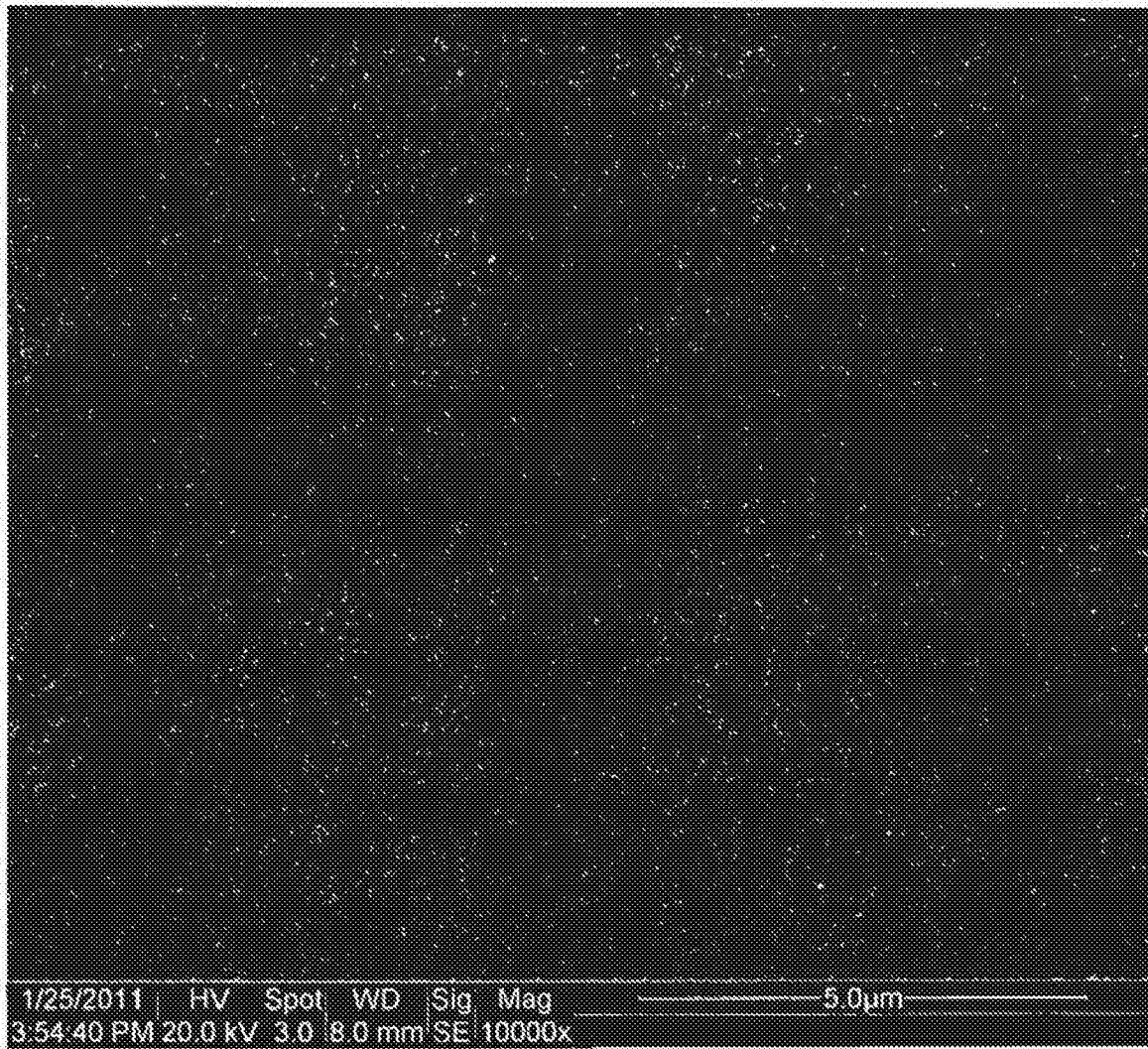


图2



图3