



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106927681 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201710278796.0

A61K 6/00(2006.01)

(22)申请日 2017.04.25

A61K 6/027(2006.01)

A61K 6/033(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106927681 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇
大学城学园路2号福州大学新区

(56)对比文件

CN 104108883 A, 2014.10.22,

US 5698482 A, 1997.12.16,

审查员 张晓慧

(72)发明人 张腾 林城

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51)Int.Cl.

C03C 10/10(2006.01)

C03B 32/02(2006.01)

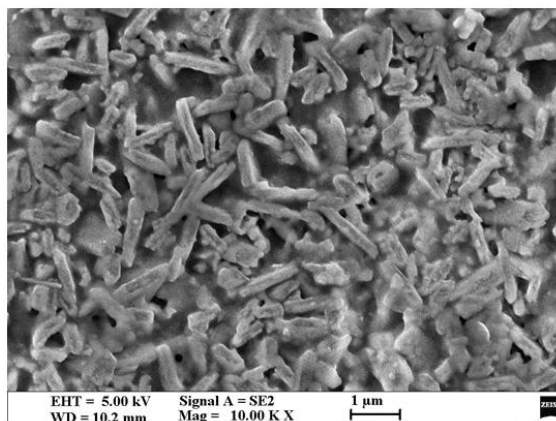
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃及其制备和应用

(57)摘要

本发明公开了一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃及其制备和应用,该玻璃的组分组成按质量分数计为:SiO₂ 65%~75%、Li₂O 5%~10%、Na₂O 5%~10%、K₂O 5%~10%、P₂O₅ 4%~6%和ZrO₂ 4%~6%,以上组分各质量分数之和为100%。先通过熔融浇铸方法得到玻璃块体,经过析晶处理后得到易于机械加工的玻璃中间体R₂SiO₃(R=Li,Na,K),随后进行二次热处理得到以R₂Si₂O₅(R=Li,Na,K)为主晶相的微晶玻璃成品。所述微晶玻璃具有优良的抗弯强度等力学性能,可用于齿科全瓷修复材料。



1. 一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃,其特征在于:组分组成按质量分数计为: SiO_2 65%~75%、 Li_2O 5%~10%、 Na_2O 5%~10%、 K_2O 5%~10%、 P_2O_5 4%~6%和 ZrO_2 4%~6%,以上组分各质量分数之和为100%; P_2O_5 和 ZrO_2 的质量比为1:1。

2. 一种制备如权利要求1所述的锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将原料 SiO_2 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 ZrO_2 按配比混合,球磨均匀并干燥;经过预烧及煅烧后熔制;对熔制好的玻璃液,进行急冷,获得玻璃熔块;

(2) 将玻璃熔块粉碎,球磨,获得玻璃粉末进行重熔;

(3) 将重熔的玻璃液浇铸入预热好的模具内,随后放入炉内退火,随炉冷却;

(4) 将经退火的成型玻璃经析晶处理得到以 R_2SiO_3 为主晶相的微晶玻璃中间体;其中R为Li,Na和K;

(5) 随后再进行二次热处理得到以 $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃成品;

步骤(3)中,模具预热温度为450~550℃,入炉退火温度为450~600℃;步骤(4)中,析晶处理分为核化与晶化两阶段,核化处理温度为580~630℃,核化时间为0.5~1小时,晶化处理温度为630~700℃,晶化时间0.5~1小时;步骤(5)中,二次热处理温度为750~880℃,时间为0.5~3小时。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,球磨时间为3~10小时,预烧为在300~350℃保温0.5~1小时,煅烧为在840~880℃保温0.5~1小时,熔制为在1300~1550℃保温0.5~4小时,急冷为采用纯水淬冷;所述的步骤(2)中,球磨时间为3~10小时,重熔为在1500℃保温0.5~1小时。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,球磨时间为5~9小时,预烧为在330℃保温1小时,煅烧为在850℃保温1小时,熔制为在1400~1550℃保温0.5~2小时,急冷为采用纯水淬冷;所述的步骤(2)中,球磨时间为5~9小时。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述步骤(1)和步骤(2)中,球磨时间为8小时。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤(3)中,模具预热温度为500~550℃,入炉退火温度为500~600℃;所述步骤(4)中,析晶处理分为核化与晶化两阶段,核化处理温度为600℃,核化时间为0.5小时,晶化处理温度为650℃,晶化时间1小时;所述步骤(5)中,二次热处理温度为800~860℃,时间为1小时。

7. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤(3)中,入炉退火为在500℃保温10分钟后立即升至550℃并保温10~30分钟后随炉冷却;所述步骤(5)中,二次热处理温度为860℃,时间为1小时。

一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于微晶玻璃领域,具体涉及一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃及其制备和应用。

背景技术

[0002] 牙齿是人体的重要组成部分,当今社会齿科修复问题日显突出,选用合适的修复材料制得更高强度和更美观的义齿(俗称“假牙”)对牙齿进行修复、装饰,以恢复牙齿的生物功能与靓丽外观成为研究热点。齿科全瓷修复体硅酸盐类微晶玻璃材料(如二硅酸锂 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)因力学指标和半透性更接近天然牙齿、易机械加工等优势,而具有更广阔的应用前景。目前常用的微晶玻璃成型工艺有热压铸成型以及计算机辅助设计和制造(CAD/CAM)两种,热压铸主要是使微晶玻璃达到玻璃软化态后施加外部压力使其填充模腔成型,而CAD/CAM则主要利用微晶玻璃中间产品良好的机械加工性能进行成型后进一步热处理得到齿科微晶玻璃修复体,并且CAD/CAM的数字化设计制造还可极大地满足人们的个性化需要以及高效化。相应地,市场上具有代表性的商用微晶玻璃齿科材料是义获嘉公司的IPS E.Max Press系列和IPS E.Max CAD等产品,其力学性能和美学性能均有大幅提升;而国内市场相关研究及产业化均起步较晚,虽有个别商用产品但力学性能及稳定性仍远不及国际领先产品。因此,研发一款具有自主知识产权,以及更高强度的力学性能、更广泛的适用范围和稳定性及服役寿命的齿科微晶玻璃修复体意义重大。

[0003] 在现有成果方面,国内专利申请号CN201410271711.2、CN201510246538.5、CN201610084411.2等主要采用粉末热压铸成型法,其抗弯强度等主要性能指标较国际市场主流产品(360~400MPa)仍有不小差距。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃,该微晶玻璃是通过熔融浇铸法得到玻璃块体,经过析晶处理后得到易于机械加工的玻璃中间体,随后进行二次热处理得到以 $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)为主晶相、兼有部分偏硅酸盐晶体的微晶玻璃成品。该微晶玻璃具有优良的抗弯强度等力学性能,可用于齿科全瓷修复材料。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明是通过如下技术方案实施的:

[0006] 一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃,其组分组成按质量分数计为: SiO_2 65%~75%、 Li_2O 5%~10%、 Na_2O 5%~10%、 K_2O 5%~10%、 P_2O_5 4%~6%和 ZrO_2 4%~6%,以上组分各质量分数之和为100%。

[0007] 进一步的, P_2O_5 和 ZrO_2 的质量比为1:1。

[0008] 制备如上所述的齿科用微晶玻璃的方法,包括以下步骤:

[0009] (1)将原料(SiO_2 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 ZrO_2)按配比混合,球磨均匀并干燥;经过预烧及煅烧后熔制;对熔制好的玻璃液,进行急冷,获得玻璃熔块;

[0010] (2)将玻璃熔块粉碎,球磨,获得玻璃粉末进行重熔;

[0011] (3)将重熔的玻璃液浇铸入预热好的模具内,随后放入炉内退火,随炉冷却;

[0012] (4)将经退火的成型玻璃经析晶得到含 R_2SiO_3 ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃中间体;

[0013] (5)随后进行二次热处理得到含 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃成品。

[0014] 所述步骤(1)的球磨时间在3~10小时,优选的5~9小时,进一步优选为8小时;预烧阶段在300~350℃保温0.5~1小时,优选地在330℃保持1小时;随后在840~880℃煅烧0.5~1小时,优选在850℃保持1小时;熔制阶段在1300~1550℃保温0.5~4小时,优选为1400~1500℃保温0.5~2小时,优选为1500℃保温1小时;对玻璃液的急冷采用纯水淬冷。

[0015] 所述步骤(2)的球磨程序与步骤(1)同;玻璃重熔前不需煅烧,1500℃保温0.5~1小时。

[0016] 所述步骤(3)模具预热温度在450~550℃,优选为500~550℃,进一步优选为550℃;入炉退火温度设置为450~600℃,优选为500~600℃,进一步优选为在500℃保温10分钟后立即升至550℃并保温10~30分钟后随炉冷却。

[0017] 所述步骤(4)已退火的成型玻璃的析晶阶段分为核化与晶化两阶段,核化处理温度在580~630℃,优选为600℃;核化时间为0.5~1小时,优选为0.5小时;晶化处理温度在630~700℃,优选为650℃;晶化时间0.5~1小时,优选为1小时;经析晶处理后的以 R_2SiO_3 ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃中间体,具有良好的机械加工性能,可结合计算机辅助设计与制造技术(CAD/CAM)进行切削等机械加工。

[0018] 所述步骤(5)中将微晶玻璃中间体或机械加工后的修复体进行二次热处理,热处理温度在750~880℃,优选为800~860℃,进一步优选860℃;二次热处理时间为0.5~3小时,优选为1小时;经二次热处理后,微晶玻璃尺寸变化小, R_2SiO_3 ($R=Li, Na, K$) 晶体转化为 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$),得到 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃,其具有优良的力学和美学性能。

[0019] 所述各个步骤的温度对应的升温速率均为2~10℃,优选地3~5℃,进一步优选为4℃。

[0020] 本发明的显著优点在于:

[0021] (1)利用高场强的 Na^+ 和 K^+ 取代 Li^+ ,能够通过晶格畸变产生的弹性能促进析晶过程。因此,在玻璃退火阶段能够诱导部分偏硅酸盐的细小晶核形成,结合分段热处理,最终得到树枝状交联互锁的 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$) 晶体结构,在剩余玻璃基质中均匀分布,从而显著提高微晶玻璃的强度,其三点弯曲力学性能突破380MPa,超过目前市场主流产品;

[0022] (2)其次,高浓度 Li_2O, Na_2O, K_2O 共掺增强了混合碱效应,能够显著降低软化点,并调节体系的热膨胀系数;

[0023] (3)通过添加 P_2O_5 和 ZrO_2 作为双形核剂,尤其是 P_2O_5 和 ZrO_2 为1:1时,可以充分发挥二者的协调作用,有效地降低了体系的能量势垒,促进了主晶相的析出和生长,形成细小互锁的晶体结构;并且,含Zr晶体的析出也提高了体系的力学性能。此外,适量的 P_2O_5 和 ZrO_2 还增强了玻璃的网络结构,不仅提高了体系的强度,还能显著减少碱金属元素的溶出,提高微晶玻璃的生物相容性;

[0024] (4)本发明的制备原料简单易得,工艺稳定,达到了实用化和工业化的条件。

附图说明

[0025] 图1为实施例1经过二次热处理得到的 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$) 微晶玻璃SEM图。

具体实施方式

[0026] 一种锂钠钾共掺的齿科微晶玻璃,其组分组成按质量分数计为: SiO_2 65%~75%、 Li_2O 5%~10%、 Na_2O 5%~10%、 K_2O 5%~10%、 P_2O_5 4%~6%和 ZrO_2 4%~6%,以上组分各质量分数之和为100%。

[0027] 进一步的, P_2O_5 和 ZrO_2 的质量比为1:1。

[0028] 制备如上所述的 Li_2O, Na_2O, K_2O 共掺的齿科用微晶玻璃的方法包括以下步骤:

[0029] (1)将原料($SiO_2, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, NH_4H_2PO_4$ 和 ZrO_2)按配比混合,球磨均匀并干燥;经过预烧及煅烧后熔制;对熔制好的玻璃液,进行急冷,获得玻璃熔块;

[0030] (2)将玻璃熔块粉碎,球磨,获得玻璃粉末进行重熔;

[0031] (3)将重熔的玻璃液浇铸入预热好的模具内,随后放入炉内退火,随炉冷却;

[0032] (4)将经退火的成型玻璃经析晶得到含 R_2SiO_3 ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃中间体;

[0033] (5)随后进行二次热处理得到含 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃成品。

[0034] 所述步骤(1)的球磨时间在3~10小时,优选的5~9小时,进一步优选为8小时;预烧阶段在300~350℃保温0.5~1小时,优选地在330℃保持1小时;随后在840~880℃煅烧0.5~1小时,优选在850℃保持1小时;熔制阶段在1300~1550℃保温0.5~4小时,优选为1400~1500℃保温0.5~2小时,优选为1500℃保温1小时;对玻璃液的急冷采用纯水淬冷。

[0035] 所述步骤(2)的球磨程序与步骤(1)同;玻璃重熔前不需煅烧,1500℃保温0.5~1小时。

[0036] 所述步骤(3)模具预热温度在450~550℃,优选为500~550℃,进一步优选为550℃;入炉退火温度设置为450~600℃,优选为500~600℃,进一步优选为在500℃保温10分钟后立即升至550℃并保温10~30分钟后随炉冷却。

[0037] 所述步骤(4)已退火的成型玻璃的析晶阶段分为核化与晶化两阶段,核化处理温度在580~630℃,优选为600℃;核化时间为0.5~1小时,优选为0.5小时;晶化处理温度在630~700℃,优选为650℃;晶化时间0.5~1小时,优选为1小时;经析晶处理后的以 R_2SiO_3 ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃中间体,具有良好的机械加工性能,可结合计算机辅助设计与制造技术(CAD/CAM)进行切削等机械加工。

[0038] 所述步骤(5)中将微晶玻璃中间体或机械加工后的修复体进行二次热处理,热处理温度在750~880℃,优选为800~860℃,进一步优选860℃;核化时间为0.5~3小时,优选为1小时;;经二次热处理后,微晶玻璃尺寸变化小, R_2SiO_3 ($R=Li, Na, K$) 晶体转化为 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$),得到 $R_2Si_2O_5$ ($R=Li, Na, K$) 为主晶相的微晶玻璃,其具有优良的力学和美学性能。

[0039] 所述各个步骤的温度对应的升温速率均为2~10℃,优选地3~5℃,进一步优选为4℃。

[0040] 表1为实施例1-3中的齿科微晶玻璃组分表(质量百分数)

[0041]

	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂
实施例 1	70	10	5	5	5	5
实施例 2	70	5	10	5	5	5
实施例 3	70	5	5	10	5	5

[0042] 实施例1

[0043] 按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(SiO₂、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、NH₄H₂PO₄和ZrO₂),用球磨机球磨8小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以4℃/min加热到330℃以及850℃各1小时以除氮除碳,继续升温至1500℃,保温1小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;再次球磨,粉料直接升温至1500℃/1小时重熔;将重熔的玻璃液浇铸到已550℃预热的模具内,快速放入电阻炉内,在500℃保温10分钟后立即升至550℃并保温30分钟后随炉冷却。将浇铸好的玻璃块体先经620℃/1小时核化、680℃/1小时晶化完成析晶处理,得到以Li₂SiO₃为主晶相的微晶玻璃中间体,三点弯曲强度值为149MPa,HV1维氏硬度值为343,具有较好的机械加工性能;随后再进行860℃/1小时的二次热处理,得到以Li₂Si₂O₅为主晶相的微晶玻璃,密度值为2.4907g/cm³,三点弯曲强度值为392MPa,HV1维氏硬度值为665,热膨胀系数11.1*10⁻⁶ K⁻¹。相关测试参照《GB 30367-2013牙科学_陶瓷材料》,力学性能符合齿科全瓷修复体的要求。

[0044] 实施例2

[0045] 按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(SiO₂、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、NH₄H₂PO₄和ZrO₂),用球磨机球磨8小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以4℃/min加热到330℃以及850℃各1小时以除氮除碳,继续升温至1500℃,保温1小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;再次球磨,粉料直接升温至1500℃/1小时重熔;将重熔的玻璃液浇铸到已550℃预热的模具内,快速放入电阻炉内,在500℃保温10分钟后立即升至550℃并保温30分钟后随炉冷却。将浇铸好的玻璃块体先经610℃/1小时核化、660℃/1小时晶化完成析晶处理,得到以Na₂SiO₃为主晶相的微晶玻璃中间体,三点弯曲强度值为141MPa,HV1维氏硬度值为357,具有较好的机械加工性能;随后再进行840℃/1小时的二次热处理,得到以Na₂Si₂O₅为主晶相的微晶玻璃,密度值为2.4891g/cm³,三点弯曲强度值为400MPa,HV1维氏硬度值为681,热膨胀系数11.8*10⁻⁶ K⁻¹。相关测试参照《GB 30367-2013牙科学_陶瓷材料》,力学性能符合齿科全瓷修复体的要求。

[0046] 实施例3

[0047] 按照表1的各组分的配比,称取一定量的分析纯原料(SiO₂、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、NH₄H₂PO₄和ZrO₂),用球磨机球磨8小时混合均匀;然后将粉料放入铂金坩埚,置于箱式电阻炉的空气气氛中,以4℃/min加热到330℃以及850℃各1小时以除氮除碳,继续升温至1500℃,保温1小时;然后,取出坩埚,将熔体倒入去离子水中急冷,干燥获得玻璃熔体的碎块;再次球磨,粉料直接升温至1500℃/1小时重熔;将重熔的玻璃液浇铸到已550℃预热的模具

内,快速放入电阻炉内,在500℃保温10分钟后立即升至550℃并保温30分钟后随炉冷却。将浇铸好的玻璃块体先经590℃/1小时核化、640℃/1小时晶化完成析晶处理,得到以 K_2SiO_3 为主晶相的微晶玻璃中间体,三点弯曲强度值为125MPa,HV1维氏硬度值为361,具有较好的机械加工性能;随后再进行820℃/1小时的二次热处理,得到以 $K_2Si_2O_5$ 为主晶相的微晶玻璃,密度值为 $2.4776g/cm^3$,三点弯曲强度值为406MPa,HV1维氏硬度值为679,热膨胀系数 $12.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。相关测试参照《GB 30367-2013牙科学_陶瓷材料》,力学性能符合齿科全瓷修复体的要求。

[0048] 本发明通过上述实施获得 Li_2O , Na_2O , K_2O 共掺的齿科修复微晶玻璃。其显著的效果集中体现在优异的机械加工性能以及抗弯强度等。

[0049] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

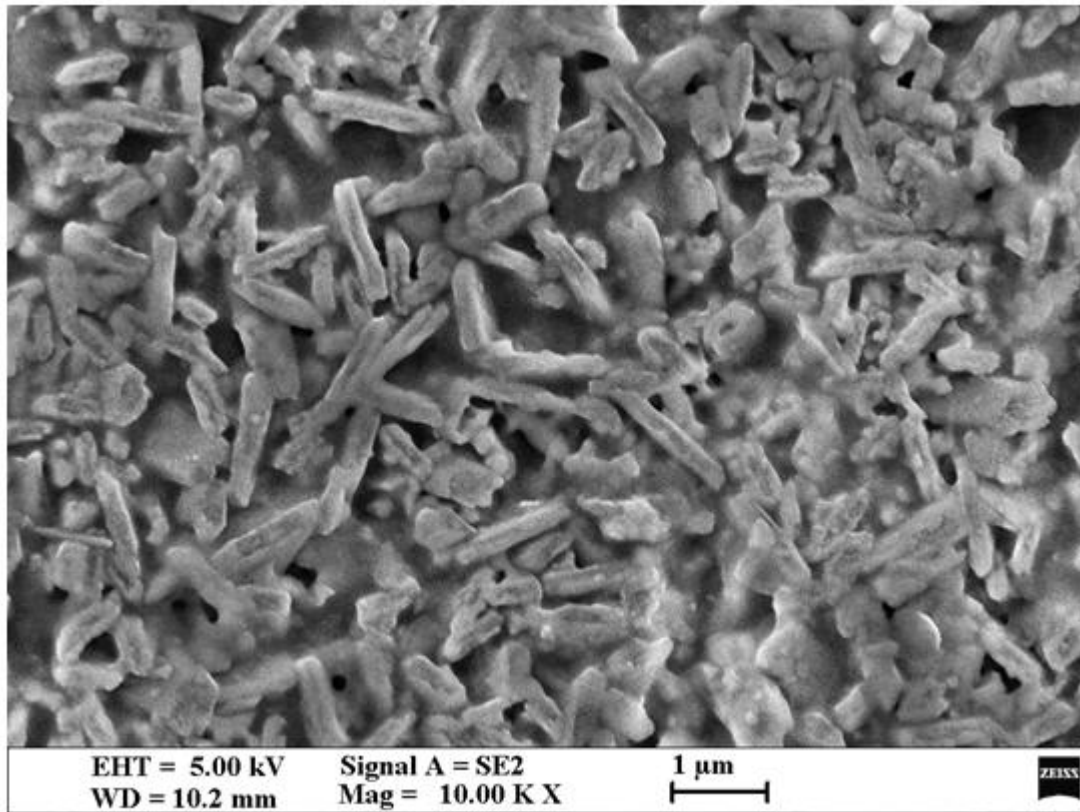


图1