



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107555798 B

(45)授权公告日 2020.05.08

(21)申请号 201710847376.X

C03B 25/02(2006.01)

(22)申请日 2017.09.19

C03B 32/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107555798 A

(56)对比文件

CN 104736126 A,2015.06.24,

WO 2016188904 A1,2016.12.01,

CN 104736126 A,2015.06.24,

(43)申请公布日 2018.01.09

(73)专利权人 大连工业大学

地址 116034 辽宁省大连市甘井子区轻工  
苑1号

审查员 吴辉

(72)发明人 刘敬肖 单正杰 史非 王承遇

(74)专利代理机构 大连东方专利代理有限责任  
公司 21212

代理人 李娜 李馨

(51)Int.Cl.

C03C 10/00(2006.01)

C03B 19/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃及其制备方法,属于微晶玻璃领域。一种齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃,其特征在于:所述微晶玻璃按质量百分比,由下述组分组成:SiO<sub>2</sub> 60~75%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5~7%,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5~7%,Li<sub>2</sub>O 8~20%,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~4%,Cs<sub>2</sub>O 2.9~20%;稳定剂和添加剂组分,其中,SiO<sub>2</sub>/(Cs<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O)摩尔比为1.9~2.9,Cs<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>O的摩尔比为0.02~0.2。本发明的创新性在于通过氧化铯对玻璃网络结构进行增强,获得氧化铯增强的二硅酸锂微晶玻璃产品。

1. 一种齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃,其特征在于:所述微晶玻璃按质量百分比,由下述组分组成:

SiO<sub>2</sub> 65~70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~4%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.5~5%, Li<sub>2</sub>O 12~18%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2%, Cs<sub>2</sub>O 6~12%;

MgO 0.5~2%, ZnO 2~5%, ZrO<sub>2</sub> 0~5%, BaO 0~1%;

CeO<sub>2</sub> 0.3~1.6%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~1.0%, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.01~0.5%,

其中, SiO<sub>2</sub>/(Cs<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O) 摩尔比为1.9~2.9, Cs<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>O的摩尔比为0.02~0.2;所述微晶玻璃断裂强度在300~500MPa;所述微晶玻璃的主晶相为二硅酸锂,次晶相为偏硅酸锂,其中,二硅酸锂晶相的质量分数为50~80%。

2. 根据权利要求1所述的微晶玻璃,其特征在于:所述微晶玻璃按下述方法制成:包括下述工艺步骤:

①将全部原料均匀混合成配合料,将配合料于600~900℃预烧0.5~4.5h;将预烧料在1250~1600℃熔制1~6h,得玻璃液;

②将玻璃液进行搅拌,并在1500~1750℃下澄清和均化0.5~2h;将澄清和均化好的玻璃液浇注成型;成型制品在400~600℃下保温1~2h,然后自然冷却到室温;

③制作石蜡模型,将成型制品埋入铸造砂中,在300℃下保温时石蜡全部分解,然后将成型制品放在流液道顶端进行热处理;在500~780℃下进行两次热处理,保温10~180min,然后自然冷却到室温;进行第三次热处理:在800~950℃下保持3~180min。

## 齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃及其制备方法,属于微晶玻璃领域。

### 背景技术

[0002] 硅酸锂微晶玻璃是由基质玻璃通过控制晶化热处理工艺制得的晶相和玻璃相均匀分布的多晶固体。基质玻璃经过一定的热处理后,玻璃中的一部分玻璃相转化为晶相,从而大幅提高材料的强度;此外,由于玻璃相的存在,微晶玻璃表现出良好的半透光性,可以很好地模拟自然牙的光泽与透光性。因此,硅酸锂微晶玻璃具有优良的机械性能和半透明性,成为前牙美学修复的首选材料。

[0003] 与其它齿科修复材料相比,二硅酸锂微晶玻璃具有更为优异的机械性能、美学性能和生物相容性。临床应用的二硅酸锂微晶玻璃主要有Ivoclar-Vivadent公司的IPS系列,早期推出的IPS Empress II,晶相含量超过60%,棒状的二硅酸锂晶体随机分布于玻璃相中,具有较高的机械强度;之后又推出的IPS e.max Press作为IPS Empress II的替代产品,强度可高达250~400MPa,可直接染色或上釉,也可使用IPS e.max Ceram材料表面饰瓷。二硅酸锂微晶玻璃可广泛应用于全瓷修复领域,可制作贴面、嵌体、单冠,以及包括前磨牙在内的三单位固定桥,在齿科领域应用范围较广。

[0004] 目前临床上应用的二硅酸锂微晶玻璃主要依赖于进口产品,进口成本偏高。并且,进口微晶玻璃颜色系统与国人的牙齿颜色并不完全相符,而根据国人自身的牙齿情况研发国产微晶玻璃,可提高修复体的颜色匹配性,降低牙齿修复材料成本,因此开发国产二硅酸锂微晶玻璃具有很大的必要性。

[0005] 当前,国内已有二硅酸锂微晶玻璃研究的相关报道,也已有个别公司开始生产,但考查二硅酸锂微晶玻璃的主要指标断裂强度还低于国外进口产品。

### 发明内容

[0006] 针对现有二硅酸锂微晶玻璃存在的问题,本发明目的在于提供一种高强度铸造用二硅酸锂微晶玻璃,这种微晶玻璃具有和牙齿相匹配的白度与透明度,可以浇注成形和进行雕刻,特别适用于铸造法制备齿科修复材料。

[0007] 一种齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃,所述微晶玻璃按质量百分比,由下述组分组成:

[0008]  $\text{SiO}_2$  60~75%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5~7%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.5~7%,  $\text{Li}_2\text{O}$  8~20%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0~4%,  $\text{Cs}_2\text{O}$  2.9~20%;

[0009]  $\text{MgO}$  0.1~4%,  $\text{ZnO}$  0~8%,  $\text{ZrO}_2$  0~8%,  $\text{BaO}$  0~4%;

[0010]  $\text{CeO}_2$  0.01~4%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.01~3%,  $\text{TiO}_2$  0~3%,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  0.01~1.5%,

[0011] 其中, $\text{SiO}_2/(\text{Cs}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ 摩尔比为1.9~2.9, $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比为0.02~0.2。

[0012] 上述各组分质量百分比之和为100%。

[0013] 上述技术方案中,基础组分为:SiO<sub>2</sub> 60~75%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5~7%,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5~7%,Li<sub>2</sub>O 8~20%,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~4%;增强剂Cs<sub>2</sub>O 2.9~20%;另外,还包含:稳定剂MgO 0.1~4%,ZnO 0~8%,ZrO<sub>2</sub> 0~8%,BaO 0~4%;添加剂CeO<sub>2</sub> 0.01~4%,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01~3%,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.1~1.5%。

[0014] 优选地,所述SiO<sub>2</sub>/(Cs<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O)摩尔比为1.9~2.8;进一步地,优选SiO<sub>2</sub>/(Cs<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O)摩尔比为2.0~2.65。

[0015] 优选地,所述Cs<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>O的摩尔比为0.02~0.18;进一步地,优选Cs<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>O的摩尔比为0.03~0.16。

[0016] 优选地,所述微晶玻璃按质量百分比,由下述组分组成:

[0017] SiO<sub>2</sub> 62~72%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5~5%,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5~5%,Li<sub>2</sub>O 11~19%,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~3%;,Cs<sub>2</sub>O 5~15%;

[0018] MgO 0.1~2.0%,ZnO 1~7%,ZrO<sub>2</sub> 0~6%,BaO 0~3%;

[0019] CeO<sub>2</sub> 0.01~2.5%,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01~1.5%,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.01~1%。

[0020] 进一步优选地,所述微晶玻璃按质量百分比,由下述组分组成:

[0021] SiO<sub>2</sub> 65~70%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~4%,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.5~5%,Li<sub>2</sub>O 12~18%,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2%,Cs<sub>2</sub>O 6~12%;

[0022] MgO 0.5~2%,ZnO 2~5%,ZrO<sub>2</sub> 0~5%,BaO 0~1%;

[0023] CeO<sub>2</sub> 0.3~1.6%,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~1.0%,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.01~0.5%。

[0024] 本发明所述齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃的主晶相为二硅酸锂,次晶相为偏硅酸锂,其中,二硅酸锂晶相的质量分数为50~80%。

[0025] 进一步地,所述微晶玻璃断裂强度在300~500MPa。

[0026] 本发明所述齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃可按下述方法制成:包括下述工艺步骤:

[0027] ①将全部原料均匀混合成配合料,将配合料于600~900℃预烧0.5~4.5h;将预烧料在1250~1600℃熔制1~6h,得玻璃液;

[0028] ②将玻璃液进行搅拌,并在1500~1750℃下澄清和均化0.5~2h;将澄清和均化好的玻璃液浇注成型;成型制品在400~600℃下保温1~2h,然后自然冷却到室温;

[0029] ③制作石蜡模型,将成型制品埋入铸造砂中,在300℃下保温时石蜡全部分解,然后将成型制品放在流液道顶端进行热处理;在500~780℃下进行一次或两次热处理,保温10~180min,然后自然冷却到室温;如需,进行第三次热处理:在800~950℃下保持3~180min。

[0030] 上述技术方案中,步骤③如包括二次热处理步骤,则按下述方式进行:在500~780℃下进行热处理,保温10~180min;在800~950℃下保持3~180min,然后自然冷却到室温。

[0031] 本发明所述齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃也可通过下述方法制备获得:

[0032] ①按配比,将部分原料均匀混合成配合料,将配合料于600~900℃预烧0.5~4.5h;将预烧料在1250~1600℃熔制1~6h,得玻璃液,

[0033] 配比如下:SiO<sub>2</sub>:60~75%,Li<sub>2</sub>O:10~20%,K<sub>2</sub>O:2~6%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1~4%,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1.5~4%,CeO<sub>2</sub>:0.1~3%,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:0.01~2%;

[0034] ②将玻璃液进行搅拌,并在1500~1750℃下澄清和均化0.5~2h;将澄清和均化好

的玻璃液浇注成型;成型制品在400~600℃下保温1~2h,然后自然冷却到室温;

[0035] ③将成型制品进行切削加工,在500~780℃下进行一次或两次热处理,保温10~180min,然后自然冷却到室温;如需,进行第三次热处理:在800~950℃下保持3~180min。

[0036] ④将步骤③所得到的微晶玻璃放于铯盐粉体中,在400~600℃下热处理1~8小时,其中,铯盐粉体为碳酸铯、硝酸铯、氢氧化铯中的至少一种。

[0037] 上述技术方案中,优选所述步骤④:400~550℃下热处理2~6h。

[0038] 上述步骤④中所述铯盐粉体的用量按照所要处理的微晶玻璃的体积确定,微晶玻璃需要全部埋入铯盐粉体中。

[0039] 优选地,将析晶热处理后得到的微晶玻璃放于 $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{CsNO}_3$ 混合粉体中,其中 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 质量百分数为0~30%,在400~550℃下保温2~6h小时后取出随炉冷却至室温,得到氧化铯增强的二硅酸锂微晶玻璃。

[0040] 本发明所述微晶玻璃各组分的原料优选以下述形式化合物引入:根据本发明的化学组成优选出含杂质少的原料,特别控制引起着色的杂质含量: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.001\%$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.0002\%$ 。其中,本发明化学组成所述基础组分的原料为硅石粉/石英砂、氢氧化铝、碳酸锂、磷酸铝、磷酸二氢铵、硼酸;增强剂原料为碳酸铯、硝酸铯;所述稳定性的原料为碳酸镁、氧化锌、二氧化锆;所述添加剂的原料为二氧化铈、氧化镧、二氧化钛、七氧化四铽。

[0041] 本发明的另一目的是提供上述微晶玻璃的制备方法。

[0042] 一种齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃的制备方法,包括下述工艺步骤:

[0043] ①将全部原料均匀混合成配合料,将配合料于600~900℃预烧0.5~4.5h;将预烧料在1250~1600℃熔制1~6h,得玻璃液;

[0044] ②将玻璃液进行搅拌,并在1500~1750℃下澄清和均化0.5~2h;将澄清和均化好的玻璃液浇注成型;成型制品在400~600℃下保温1~2h,然后自然冷却到室温;

[0045] ③制作石蜡模型,将成型制品埋入铸造砂中,在300℃下保温时石蜡全部分解,然后将成型制品放在流液道顶端进行热处理;在500~780℃下进行一次或两次热处理,保温10~180min,然后自然冷却到室温;如需,进行第三次热处理:在800~950℃下保持3~180min。

[0046] 可替代地,本发明所述齿科铸造用二硅酸锂微晶玻璃的制备方法,包括下述工艺步骤:

[0047] ①按配比,将部分原料均匀混合成配合料,将配合料于600~900℃预烧0.5~4.5h;将预烧料在1250~1600℃熔制1~6h,得玻璃液,

[0048] 配比如下: $\text{SiO}_2: 60\sim 75\%$ , $\text{Li}_2\text{O}: 10\sim 20\%$ , $\text{K}_2\text{O}: 2\sim 6\%$ , $\text{Al}_2\text{O}_3: 1\sim 4\%$ , $\text{P}_2\text{O}_5: 1.5\sim 4\%$ , $\text{CeO}_2: 0.1\sim 3\%$ , $\text{Tb}_4\text{O}_7: 0.01\sim 2\%$ ;

[0049] ②将玻璃液进行搅拌,并在1500~1750℃下澄清和均化0.5~2h;将澄清和均化好的玻璃液浇注成型;成型制品在400~600℃下保温1~2h,然后自然冷却到室温;

[0050] ③将成型制品进行切削加工,在500~780℃下进行一次或两次热处理,保温10~180min,然后自然冷却到室温;如需,进行第三次热处理:在800~950℃下保持3~180min。

[0051] ④将步骤③所得到的微晶玻璃放于铯盐粉体中,在400~600℃下热处理1~8小时,其中,铯盐粉体为碳酸铯、硝酸铯、氢氧化铯中的至少一种。

[0052] 上述制备方法在于,所述原料优选以下述形式化合物引入:根据本发明的化学组

成优选出含杂质少的原料,特别控制引起着色的杂质含量: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.001\%$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.0002\%$ 。其中,本发明化学组成所述基础组分的原料为硅石粉/石英砂、氢氧化铝、碳酸锂、磷酸铝、磷酸二氢铵、硼酸;增强剂原料为碳酸铯、硝酸铯;所述稳定性的原料为碳酸镁、氧化锌、二氧化锆;所述添加剂的原料为二氧化铈、氧化镧、二氧化钛、七氧化四铈。

[0053] 本发明的有益效果为:本发明的创新性在于通过氧化铯对玻璃网络结构进行增强,获得氧化铯增强的二硅酸锂微晶玻璃产品,其中的一种技术方案一的特征为:基础玻璃配方中利用氧化铯代替目前市场上常用的氧化钾来制备微晶玻璃;另一种技术方案二的特征为:利用铯盐对玻璃进行强化处理。本发明进行实验时发现,在相同配方相同处理条件下,使用氧化铯代替目前市场上常用的氧化钾可以有效地提高玻璃的断裂强度,其断裂强度最少可以提升37%以上,并且铯元素的加入提高了玻璃的析晶温度,使得玻璃的析晶温度与熔化温度相接近,可以在析晶时进行铸造,也是本发明的创新之处。而采用多步法对微晶玻璃进行析晶热处理,在较低析晶温度形成偏硅酸锂,再经过较高温度析晶步骤则形成硬度大、强度高的二硅酸锂为主晶相的微晶玻璃制品;而且在进行较高温度结晶过程中玻璃具有一定的流动性可以用于铸造使用。

[0054] 而且,本发明所采用第二种技术方案二的新颖性和先进性在于:将析晶热处理后得到的微晶玻璃经过铯盐强化处理后会大幅提高其断裂强度。例如,将某种普通的含有 $\text{K}_2\text{O}$ 、不含 $\text{Cs}_2\text{O}$ 的二硅酸锂微晶玻璃(其初始断裂强度为170MPa),将其放于 $\text{CsNO}_3$ 粉体中,在400-550℃经过铯盐强化处理后,其断裂强度可进一步提高到385MPa,强度提升达到1.26倍。而且,这种技术方法也适用于其它体系或用途的玻璃,可使玻璃的机械强度等性能有大幅度提高。

[0055] 本发明最终制品的主晶相为二硅酸锂,次晶相为偏硅酸锂和磷酸锂,因此能获得晶莹洁白、具有良好透光度和高断裂强度的二硅酸锂微晶玻璃制品,并且可以根据患者牙齿的情况对微晶玻璃进行颜色调节。由于本发明控制二硅酸锂晶相的比例,其质量分数为50~80%,以及控制其二硅酸锂晶体形成直径在1 $\mu\text{m}$ 、长度大于5 $\mu\text{m}$ 的针状互锁结构,由此可以得到非常高的断裂强度(断裂强度大于300MPa)。本发明所述的制造方法,通过调节热处理的温度制度,可控制二硅酸锂晶粒的生长过程,获得二硅酸锂晶粒呈针状互锁结构,具有三维交织、晶粒互锁的结构,达到较高的硬度和抗弯曲强度。

## 附图说明

[0056] 本发明附图2幅,

[0057] 图1为实施例1所得样品主晶相为二硅酸锂的样品的XRD衍射图谱;

[0058] 图2为实施例1所得样品的扫描电镜照片,显示其针状互锁结构,晶粒直径在1~3微米。

## 具体实施方式

[0059] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0060] 下述实施例中所述试验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0061] 下述实施例中所述测试按下述方法进行：

[0062] (1) 断裂强度测试

[0063] 将测试的样品使用低速切割器材与打磨器材制备成片状(25×4×2mm)并对玻璃样品使用氧化铁进行表面抛光,利用万能强度测试仪使用三点弯曲的测试方法对样品进行断裂强度测试。仪器加载的速度为1mm/min,跨度为20mm,在玻璃破碎时可以得到最大载荷,使用以下公式可以计算出样品的断裂强度。如公式(1)所示：

$$[0064] \quad M = \frac{3Wl}{2bd^2} \quad (1)$$

[0065] 其中M为三点弯曲强度(MPa),W为最大载荷(N),l为跨距(mm)、b为样品宽度(mm)、d为样品厚度(mm),经过计算可以得到样品的断裂强度。

[0066] (2) 白度测试

[0067] 采用HY-BDY型白度测试仪(北京卓川电子科技有限公司),将样品表面进行清洁,使样品表面保持无灰尘杂质的状态。将白度仪开机预热半小时,预热结束后使用工作标准白板和参比标准白板对其进行校准,校准完成后将样品放在置样台上对其白度进行测量,每个样品对三个不同区域进行测试,记录各样品的白度值并计算其平均值。

[0068] (3) 晶型测试

[0069] 采用X-ray衍射仪(D/max-38,日本理学公司)对样品的晶相组成进行分析,管电压40kV,管电流30mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ ,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ ,采样间隔为 $0.02^\circ$

[0070] 下述实施例中,所述原料以下述形式化合物引入:根据本发明的化学组成优选出含杂质少的原料,特别控制引起着色的杂质含量: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.001\%$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.0002\%$ 。其中,所述基础组分的原料为硅石粉/石英砂、氢氧化铝、碳酸锂、磷酸二氢铵、硼酸;增强剂原料为碳酸铈、硝酸铈;所述稳定性的原料为碳酸镁、氧化锌、二氧化锆;所述添加剂的原料为二氧化铈、氧化镧、二氧化钛、七氧化四铽。(下述实施例中以对比例1和实施例1举例说明,其他实施例所用原料可根据配比需要选择上述组分进行配料)

[0071] 对比例1

[0072] 产品主晶相为偏硅酸锂、次晶相为二硅酸锂和磷酸锂的微晶玻璃,具体制备步骤如下:

[0073] 1. 设计其基本化学成分

[0074]  $\text{SiO}_2: 70\%$ ,  $\text{Li}_2\text{O}: 14\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}: 4\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3: 1\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5: 3.6\%$ ,  $\text{ZnO}: 1.5\%$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3: 1.5\%$ ,  $\text{ZrO}_2: 1.5\%$ ,  $\text{CeO}_2: 1\%$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7: 0.3\%$ ,  $\text{MgO}: 1\%$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3: 0.5\%$ ,  $\text{TiO}_2: 0.1\%$ 。

[0075] 2. 配料

[0076] 按照以上的成分列表进行配料,原料使用化学纯或者工业纯,其中 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 分别使用碳酸钾和磷酸二氢铵引入, $\text{B}_2\text{O}_3$ 使用硼酸引入, $\text{SiO}_2$ 使用硅石粉引入, $\text{Li}_2\text{O}$ 使用碳酸锂引入, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 使用氢氧化铝引入、 $\text{ZnO}$ 使用氧化锌引入, $\text{ZrO}_2$ 使用二氧化锆引入, $\text{CeO}_2$ 使用氧化铈引入, $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 使用七氧化四铽引入, $\text{MgO}$ 使用碳酸镁引入, $\text{La}_2\text{O}_3$ 使用氧化镧引入, $\text{TiO}_2$ 使用二氧化钛引入,配料后球磨混合均匀。

[0077] 3. 预烧

[0078] 将所配好的原料在 $650^\circ\text{C}$ 的马弗炉中预烧1小时。

[0079] 4. 熔制

[0080] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制、搅拌和澄清1小时。

[0081] 5.成型

[0082] 可以使用多种玻璃成型设备对熔制好的玻璃液体进行成型,以达到方便后续加工的目的,本实例采用的是浇注成型(将熔制好的玻璃液直接倒入模具中)。

[0083] 6.退火

[0084] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0085] 7.析晶热处理

[0086] 将玻璃坯体表面部分打磨掉后进行成型加工、抛光,然后将加工好的玻璃样品放入高温电炉,以5℃/min的升温速率,升温至530℃保温1小时,再继续升温至700℃保温1小时,再继续升温至850℃保温1小时随炉冷却后得到成品。

[0087] 所得到的微晶玻璃的断裂强度为248Mpa,白度为75,玻璃具有良好的透光性。

[0088] 对比例2

[0089] 1.设计其基本化学成分

[0090]  $\text{SiO}_2$ :74%, $\text{Li}_2\text{O}$ :16.8%, $\text{K}_2\text{O}$ :3.3%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2%, $\text{P}_2\text{O}_5$ :2.75%, $\text{CeO}_2$ :1.1%, $\text{Tb}_4\text{O}_7$ :0.05%。

[0091] 2.配料

[0092] 按照以上的成分列表进行配料,使用化学纯或者工业纯原料进行配料,配料后球磨混合均匀。

[0093] 3.预烧

[0094] 将所配好的原料在750℃的马弗炉中预烧1小时。

[0095] 4.熔制

[0096] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制并搅拌澄清1小时,控制熔制时间可以使得成核剂在玻璃中分布均匀。

[0097] 6.成型

[0098] 将熔制好的玻璃液直接倒入模具中。

[0099] 7.退火

[0100] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0101] 8.析晶热处理

[0102] 将玻璃坯体表面部分打磨掉后进行成型加工、抛光,然后将加工好的玻璃样品放入高温电炉,以5℃/min的升温速率,升温至530℃保温一小时,再继续升温至750℃保温一小时,再继续升温至850℃保温一小时随炉冷却后得到成品。测得其断裂强度为170Mpa。

[0103] 实施例1

[0104] 产品主晶相为二硅酸锂、次晶相为硅酸锂、磷酸锂的微晶玻璃,具体制备步骤如下:

[0105] 1.设计其基本化学成分

[0106]  $\text{SiO}_2$ :66.8%, $\text{Li}_2\text{O}$ :13.8%, $\text{Cs}_2\text{O}$ :9.5%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2%, $\text{P}_2\text{O}_5$ :2.72%, $\text{MgO}$ :0.5%, $\text{CeO}_2$ :



1.18%, $\text{La}_2\text{O}_3$ :0.5%, $\text{Tb}_4\text{O}_7$ :0.3%, $\text{ZnO}$ :2.7%。

[0107] 2. 配料

[0108] 按照以上的成分列表进行配料,使用化学纯或者工业纯原料,其中 $\text{Cs}_2\text{O}$ 使用碳酸铯引入, $\text{SiO}_2$ 使用硅石粉引入, $\text{Li}_2\text{O}$ 使用碳酸锂引入, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 使用氢氧化铝引入、 $\text{ZnO}$ 使用氧化锌引入, $\text{CeO}_2$ 使用氧化铈引入, $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 使用七氧化四铽引入, $\text{MgO}$ 使用碳酸镁引入, $\text{La}_2\text{O}_3$ 使用氧化镧引入, $\text{P}_2\text{O}_5$ 使用磷酸二氢铵引入,配料后充分球磨保证原料混合均匀。

[0109] 3. 预烧

[0110] 将所配好的原料在750℃的马弗炉中预烧1小时。

[0111] 4. 熔制

[0112] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制、搅拌和澄清1小时。

[0113] 5. 成型

[0114] 将熔制好的玻璃液直接倒入模具中。

[0115] 6. 退火

[0116] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0117] 7. 析晶热处理

[0118] 制作石蜡模型,埋入铸造砂中,在300℃下保温时石蜡全部分解,然后将玻璃坯体放在流液道顶端准备进行热处理;以5℃/min的升温速率,升温至530℃保温1小时,再继续升温至750℃保温1小时,再继续升温至900℃保温1小时随炉冷却后得到成品。

[0119] 所得到的微晶玻璃的断裂强度为353Mpa,玻璃具有良好的透光性。

[0120] 实施例2

[0121] 产品主晶相为二硅酸锂、次晶相为硅酸锂、磷酸锂的微晶玻璃,具体制备步骤如下:

[0122] 1. 设计其基本化学成分

[0123]  $\text{SiO}_2$ :66%, $\text{Li}_2\text{O}$ :13.6%, $\text{Cs}_2\text{O}$ :11%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :1.55%, $\text{P}_2\text{O}_5$ :2.75%, $\text{ZnO}$ :3%, $\text{MgO}$ :0.5%, $\text{CeO}_2$ :1%, $\text{La}_2\text{O}_3$ :0.5%, $\text{Tb}_4\text{O}_7$ :0.1%。

[0124] 2. 配料

[0125] 按照以上的成分列表进行配料,使用化学纯或者工业纯的药品进行熔制,其中 $\text{Cs}_2\text{O}$ 使用碳酸铯引入,精确的计算出所需成分多少并且进行配料,配料后充分球磨保证原料混合均匀。

[0126] 3. 预烧

[0127] 将所配好的原料在750℃的马弗炉中预烧1小时。

[0128] 4. 熔制

[0129] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制、搅拌和澄清1小时,控制熔制时间可以使得成核剂在玻璃中分布均匀。

[0130] 5. 成型

[0131] 将熔制好的玻璃液直接倒入模具中。

[0132] 6. 退火

[0133] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0134] 7.析晶热处理

[0135] 制作石蜡模型,埋入铸造砂中,在300℃下保温时石蜡全部分解,后将玻璃坯体放在流液道顶端准备进行热处理;以5℃/min的升温速率,升温至530℃保温一小时,再继续升温至750℃保温一小时,再继续升温至910℃保温一小时随炉冷却后得到成品。

[0136] 所得到的微晶玻璃的断裂强度为345Mpa,玻璃具有良好的透光性。

[0137] 实施例3

[0138] 产品主晶相为二硅酸锂,次晶相为硅酸锂、磷酸锂的微晶玻璃,具体的制备步骤如下:

[0139] 1.设计其基本化学成分

[0140]  $\text{SiO}_2:65\%$ ,  $\text{Li}_2\text{O}:13.34\%$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}:7\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:3.92\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5:3\%$ ,  $\text{ZnO}:3\%$ ,  $\text{MgO}:0.74\%$ ,  $\text{CeO}_2:1\%$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3:0.5\%$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7:0.2\%$ ,  $\text{BaO}:0.3\%$ ,  $\text{ZrO}_2:2\%$ 。

[0141] 2.配料

[0142] 按照以上的成分列表进行配料,使用化学纯或者工业纯的原料进行配料,其中 $\text{Cs}_2\text{O}$ 使用碳酸铯引入,配料后充分球磨保证原料混合均匀。

[0143] 3.预烧

[0144] 将所配好的原料在770℃的马弗炉中预烧1小时。

[0145] 4.熔制

[0146] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制、搅拌和澄清1小时,控制熔制时间可以使得成核剂在玻璃中分布均匀。

[0147] 5.成型

[0148] 将熔制好的玻璃液直接倒入模具中。

[0149] 6.退火

[0150] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0151] 7.析晶热处理

[0152] 制作石蜡模型,埋入铸造砂中,在300℃下保温时石蜡全部分解,然后将玻璃坯体放在流液道顶端准备进行热处理;以5℃/min的升温速率,升温至520℃保温一小时,再继续升温至760℃保温一小时,再继续升温至910℃保温一小时随炉冷却后得到成品。

[0153] 所得到的微晶玻璃的断裂强度为300Mpa,玻璃具有较良好的透光性。

[0154] 实施例4

[0155] 产品主晶相为二硅酸锂,次晶相为硅酸锂、磷酸锂的微晶玻璃,具体的制备步骤如下:

[0156] 1.设计其基本化学成分

[0157]  $\text{SiO}_2:66.7\%$ ,  $\text{Li}_2\text{O}:13.45\%$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}:6\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:1.87\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5:2.6\%$ ,  $\text{ZrO}_2:3\%$ ,  $\text{ZnO}:3\%$ ,  $\text{MgO}:0.7\%$ ,  $\text{CeO}_2:1\%$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3:0.5\%$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7:0.18\%$ ,  $\text{BaO}:1\%$

[0158] 2.配料

[0159] 按照以上的成分列表进行配料,使用化学纯或者工业纯的原料进行配料,其中

Cs<sub>2</sub>O使用碳酸铯引入,配料后充分球磨保证原料混合均匀。

[0160] 3. 预烧

[0161] 将所配好的原料在750℃的马弗炉中预烧1小时。

[0162] 4. 熔制

[0163] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制、搅拌和澄清1小时,控制熔制时间可以使得成核剂在玻璃中分布均匀。

[0164] 5. 成型

[0165] 将熔制好的玻璃液直接倒入模具中。

[0166] 6. 退火

[0167] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0168] 7. 析晶热处理

[0169] 制作石蜡模型,埋入铸造砂中,在300℃下保温时石蜡全部分解,然后将玻璃坯体放在流液道顶端准备进行热处理;将加工好的玻璃样品放入高温电炉,以5℃/min的升温速率,升温至530℃保温一小时,再继续升温至715℃保温一小时,再继续升温至875℃保温一小时随炉冷却后得到成品。

[0170] 所得到的微晶玻璃的断裂强度为310Mpa,玻璃具有较良好的透光性。

[0171] 实施例5

[0172] 产品主晶相为二硅酸锂、次晶相为硅酸锂、磷酸锂的微晶玻璃,具体的制备步骤如下:

[0173] 1. 设计其基本化学成分

[0174] SiO<sub>2</sub>:65.8%,Li<sub>2</sub>O:13.32%,Cs<sub>2</sub>O:8.8%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.8%,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:4%,CeO:1%,ZnO:1%,MgO:0.28%,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:0.2%,BaO:0.3%,ZrO<sub>2</sub>:1%。

[0175] 2. 配料

[0176] 按照以上的成分列表进行配料,使用化学纯或者工业纯的药品进行熔制,其中Cs<sub>2</sub>O使用碳酸铯引入,配料后充分球磨保证原料混合均匀。

[0177] 3. 预烧

[0178] 将所配好的原料在770℃的马弗炉中预烧1小时。

[0179] 4. 熔制

[0180] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制、搅拌和澄清1小时,控制熔制时间可以使得成核剂在玻璃中分布均匀。

[0181] 5. 成型

[0182] 可以使用多种玻璃成型设备对熔制好的玻璃液体进行成型,以达到方便后续加工的目的,本实例采用的是浇注成型(将熔制好的玻璃液直接倒入模具中)。

[0183] 6. 退火

[0184] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0185] 7. 析晶热处理

[0186] 将玻璃坯体表面部分打磨掉后进行成型加工、抛光后,将加工好的玻璃样品放入

高温电炉,以5℃/min的升温速率,升温至520℃保温一小时,再继续升温至700℃保温1小时,再继续升温至880℃保温1小时随炉冷却后得到成品。

[0187] 所得到的微晶玻璃的断裂强度为325Mpa,玻璃的透光性一般,颜色偏黄。

[0188] 实施例6

[0189] 1. 设计其基本化学成分

[0190]  $\text{SiO}_2$ :74%, $\text{Li}_2\text{O}$ :16.80%, $\text{K}_2\text{O}$ :3.30%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2%, $\text{P}_2\text{O}_5$ :2.75%, $\text{CeO}_2$ :1.1%, $\text{Tb}_4\text{O}_7$ :0.05%。

[0191] 3. 配料

[0192] 按照以上的成分列表进行配料,使用化学纯或者工业纯原料进行配料,配料后充分球磨保证原料混合均匀。

[0193] 3. 预烧

[0194] 将所配好的原料在750℃的马弗炉中预烧1小时。

[0195] 4. 熔制

[0196] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制并搅拌澄清1小时,控制熔制时间可以使得成核剂在玻璃中分布均匀。

[0197] 5. 成型

[0198] 将熔制好的玻璃液直接倒入模具中。

[0199] 6. 退火

[0200] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0201] 7. 析晶热处理

[0202] 将玻璃坯体表面部分打磨掉后进行成型加工、抛光,将加工好的玻璃样品放入高温电炉,以5℃/min的升温速率,升温至530℃保温一小时,再继续升温至750℃保温一小时,再继续升温至850℃保温一小时随炉冷却后得到成品。

[0203] 8. 将所制备的微晶玻璃放于 $\text{CsNO}_3$ 粉体中,在470℃下保温4小时后取出随炉冷却至室温,得到强化的二硅酸锂微晶玻璃。

[0204] 所制备的二硅酸锂微晶玻璃的断裂强度为385Mpa,并且此过程不会对加工完成的二硅酸锂微晶玻璃造成结构的破坏或者透光性的下降。

[0205] 实施例7

[0206] 1. 设计其基本化学成分

[0207]  $\text{SiO}_2$ :74%, $\text{Li}_2\text{O}$ :16.80%, $\text{K}_2\text{O}$ :3.30%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2%, $\text{P}_2\text{O}_5$ :2.75%, $\text{CeO}_2$ :1.1%, $\text{Tb}_4\text{O}_7$ :0.05%。

[0208] 2. 选料

[0209] 使用化学纯或者工业纯的药品进行熔制。

[0210] 3. 配料

[0211] 按照以上的成分列表进行配料,精确的计算出所需成分多少并且进行配料,配料后充分球磨保证原料混合均匀。

[0212] 4. 预烧

[0213] 将所配好的原料在750℃的马弗炉中预烧1小时。

[0214] 5. 熔制

[0215] 预烧后的原料再次球磨均匀后,分批放入熔化炉中在1600℃温度下熔制并搅拌澄清1小时,控制熔制时间可以使得成核剂在玻璃中分布均匀。

[0216] 6. 成型

[0217] 将熔制好的玻璃液直接倒入模具中。

[0218] 7. 退火

[0219] 将成型后的玻璃坯体迅速放入500℃的马弗炉中进行退火,退火时间为1小时,1小时后将玻璃坯体随炉冷却,在100℃以下时可以取出玻璃坯体。

[0220] 8. 析晶热处理

[0221] 将玻璃坯体表面部分打磨掉后进行成型加工、抛光。后将加工好的玻璃样品放入高温电炉,以5℃/min的升温速率,升温至530℃保温一小时,再继续升温至750℃保温一小时,再继续升温至850℃保温一小时随炉冷却后得到成品。

[0222] 将所制备的微晶玻璃埋于重量百分比为80%CsNO<sub>3</sub>和20%Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的混合粉体中,在470℃下保温4小时后取出随炉冷却至室温,可以可得强化的二硅酸锂微晶玻璃。

[0223] 所制备的二硅酸锂微晶玻璃的断裂强度为350Mpa,并且此过程不会对加工完成的二硅酸锂微晶玻璃造成结构的破坏或者透光性的下降。

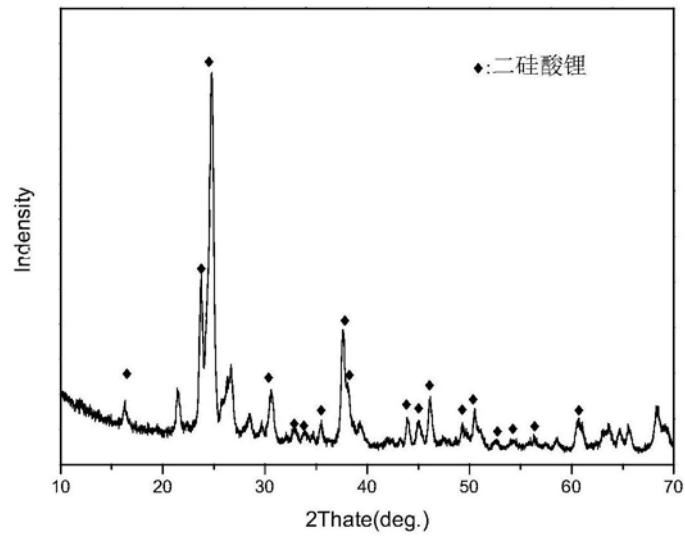


图1

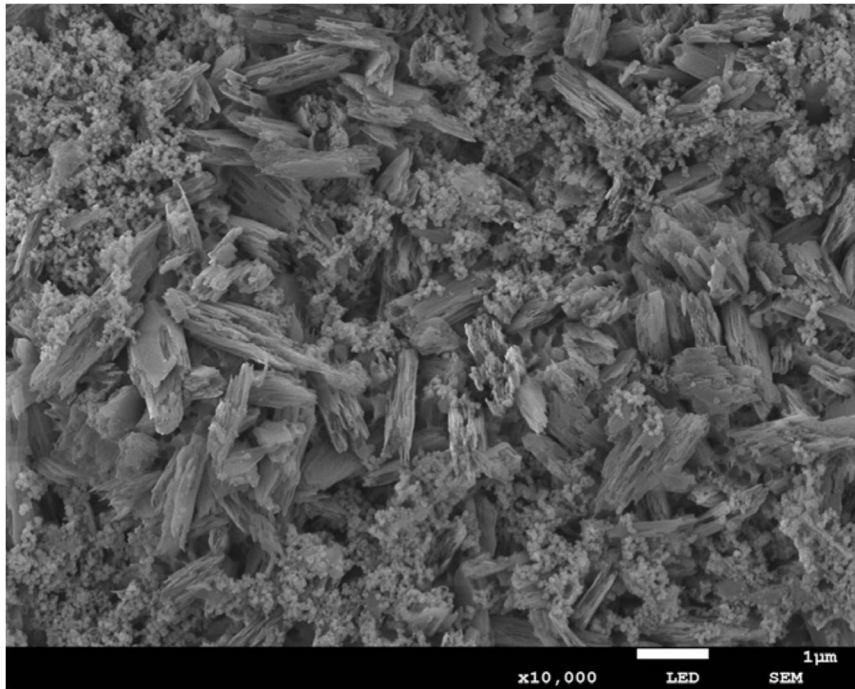


图2