



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109180022 B

(45) 授权公告日 2021.07.27

(21) 申请号 201811353536.6

(22) 申请日 2018.11.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109180022 A

(43) 申请公布日 2019.01.11

(73) 专利权人 福州大学  
地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇  
福州大学城学院路2号福州大学新区

(72) 发明人 陈孔发 纪锦仲 彭兵 张腾  
林燕喃 刘鸿琳

(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 林文弘

(51) Int. Cl.  
C03C 21/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107873020 A, 2018.04.03

CN 101328026 A, 2008.12.24

CN 101921054 A, 2010.12.22

李振. 离子交换对薄玻璃性能和结构的影响研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术1辑》.中国学术期刊(光盘版)电子杂志社, 2017, (第3期), B015-710.

审查员 张月

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐及其使用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐及其使用方法,所述熔盐的组分按质量百分数计为:85%~95%KNO<sub>3</sub>、3%~11%CH<sub>3</sub>COOK、1%~6%KCl、0.5%~2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,各组分质量百分数之和为100%。采用样品预先埋入熔盐中随炉升温的方式,加热炉升温速率为1~10℃/min,保温温度420~500℃,保温时间为0.5~4h。使用该配方的熔盐可以保护齿科微晶玻璃表面,极大地缩短离子交换时间,化学钢化后具有优良的抗弯强度、断裂韧性、硬度等力学性能,也具有良好的化学稳定性及生物相容性,可用于齿科全瓷修复材料。

1. 一种齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐的使用方法,其特征在于:所述熔盐包括主要成分和辅助成分,主要成分为 $\text{KNO}_3$ ,辅助成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KCl}$ 以及 $\text{CH}_3\text{COOK}$ ;

所述熔盐由下列质量百分数的组分组成: $\text{KNO}_3$  86.5%、 $\text{CH}_3\text{COOK}$  8%、 $\text{KCl}$  4%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.5%;

所述的齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐的使用方法,具体包括如下步骤:

(1) 对齿科微晶玻璃块进行切削、磨抛加工成需要的形态,清洗烘干后进行热处理;

(2) 将熔盐的各成分混合后装入氧化铝坩埚中备用;

(3) 将步骤(1)所得齿科微晶玻璃用不锈钢支架固定后,埋入步骤(2)的熔盐中;

(4) 将步骤(3)中装有齿科微晶玻璃的坩埚放置在加热炉中,升温使熔盐熔化,并进行一段时间的保温;

(5) 保温结束后迅速取出熔盐中的齿科微晶玻璃样品,使其冷却,并用去离子水清洗,烘干,完成齿科微晶玻璃化学钢化;

所述步骤(4)中,加热炉升温速率为 $4\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ ;保温温度 $450^\circ\text{C}$ ;保温时间为1h。

2. 根据权利要求1所述的齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐的使用方法,其特征在于:所述的齿科微晶玻璃主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{ZrO}_2$ 。

3. 根据权利要求1所述的齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐的使用方法,其特征在于:所述步骤(4)中,熔盐熔化后须完全覆盖齿科微晶玻璃样品表面,使玻璃上下两面都能进行离子交换。

4. 根据权利要求1所述的齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐的使用方法,其特征在于:所述步骤(5)冷却方法包括随炉冷却、空冷、风冷、水冷中的一种。

## 齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐及其使用方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于微晶玻璃领域,具体涉及齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐及其使用方法。

### 背景技术

[0002] 牙齿不仅能咀嚼食物、帮助发音,而且对面容美有很大影响。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。因此牙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。

[0003] 齿科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,得到大家的青睐。但修复体的脆性,弯曲强度等限制了它的发展,二硅酸锂微晶玻璃目前能达到的强度不能满足后牙单冠的制作。因此本专利提供的齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐,对于满足市场要求具有重要意义。

[0004] 在现有成果方面,国内已申请专利(申请号CN106986556 A、CN101921054 A等)添加 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KOH}$ 为辅助试剂,能提高化学强化后玻璃的表面应力与应力层深度,但是其主要应用在工业玻璃中;而且, $\text{KOH}$ 辅助试剂有一定毒性,从安全角度看其不能用齿科微晶玻璃的强化;另外,添加 $\text{KOH}$ 辅助试剂工艺复杂,离子交换时间过长,不适合齿科修复高效、快速的要求。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐及其使用方法,使用该配方的熔盐可以缩短离子交换时间,增强微晶玻璃的理化性能(包括各力学性能、化学稳定性等),化学钢化后具有优良的抗弯强度、断裂韧性、硬度等力学性能,也具有良好的化学稳定性及生物相容性。该方法可用于齿科全瓷修复材料的表面处理。

[0006] 本发明是通过如下技术方案实施的:

[0007] 一种齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐,所述熔盐包括主要成分和辅助成分,主要成分为 $\text{KNO}_3$ ,辅助成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KCl}$ 以及 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 。按质量百分数计为: $\text{KNO}_3$  85%~95%、 $\text{CH}_3\text{COOK}$  3%~11%、 $\text{KCl}$  1%~6%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5%~2%,上述各组分质量百分数之和为100%。

[0008] 所述的齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐的使用方法,具体包括如下步骤:

[0009] (1)对玻璃块进行切削、磨抛加工,使样品成为硬度、断裂强度等测试需要的形态,清洗烘干后进行热处理,得到齿科微晶玻璃样品;

[0010] (2)按熔盐的各组分配比称量试剂,混合后装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

[0011] (3)将步骤(1)所得样品利用不锈钢支架进行固定后埋入熔盐中,使其能被熔融盐埋没;

[0012] (4)将放入样品的氧化铝坩埚放置在加热炉中,升温使熔盐熔化,并进行一段时间

的保温,保证离子交换的顺利进行。采用样品预先埋入熔盐中随炉升温方式,避免了高温时放入样品,由于温度急剧变化损伤样品,同时缩减步骤,也避免引入额外变量;

[0013] (5) 离子交换结束后迅速取出熔盐中的样品,使其冷却,取去离子水对冷却后的样品进行清洗,烘干,完成齿科微晶玻璃化学钢化。

[0014] 所述的齿科微晶玻璃主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{ZrO}_2$ 。

[0015] 所述步骤(1)样品尺寸为最终尺寸,且无明显缺陷,使用去离子水进行清洗,微晶玻璃的热处理方法根据具体的玻璃组分及其热学性能而定。

[0016] 所述步骤(4)中,加热炉升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,优选 $4\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ ;保温温度 $420\sim 500^\circ\text{C}$ ,优选为 $450\sim 480^\circ\text{C}$ ;保温时间为 $0.5\sim 4\text{h}$ ,优选为 $1\sim 2\text{h}$ 。

[0017] 所述步骤(4),支架材质为不锈钢,且不会被熔盐腐蚀,熔盐熔化后要求熔盐必须完全覆盖样品表面,使上下两面都能进行离子交换。

[0018] 所述步骤(5)冷却可采用随炉冷却、空冷、风冷、水冷等不同速率的冷却方法,在保证样品不产生开裂、崩落等缺陷的前提下,选择冷却速度较快的方法。

[0019] 本发明的显著优点在于:

[0020] (1) 在熔盐之中加入了辅助试剂,加速离子交换的同时保护样品表面不被腐蚀,不会对微晶玻璃表面产生伤害,样品的透光性、荧光等光学性能影响很小。

[0021] (2) 使用 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 为辅助剂,在强化过程中 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 吸收空气中 $\text{CO}_2$ 逐渐析出 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,抑制熔盐中二价阳离子过多与熔盐中钠离子进行交换,影响钾离子与钠离子的交换,二价离子半径比钾离子小,使交换效果降低,实现离子交换速率的持续控制。

[0022] (3)  $\text{CH}_3\text{COOK}$ 使用过程中缓慢转换成 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,使用周期长,节约成本,与 $\text{KCl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合使用持续控制钠离子,保证钾离子与钠离子的离子交换质量。

[0023] (4) 提供了一种能利用在齿科修复领域的应用的配方,使交换后强度提高,拓展了齿科微晶玻璃修复范围,不仅能应用于前牙冠等强度要求较低部位的修复,也能满足后牙冠等强度要求较高部位要求。

[0024] (5) 本发明的熔盐辅助试剂简单易得,工艺稳定,达到了实用化和工业化的条件。

## 具体实施方式

[0025] 一种齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐,所述熔盐包括主要成分和辅助成分,主要成分为 $\text{KNO}_3$ ,辅助成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KCl}$ 以及 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 。按质量百分数计为: $\text{KNO}_3$   $85\%\sim 95\%$ 、 $\text{CH}_3\text{COOK}$   $3\%\sim 11\%$ 、 $\text{KCl}$   $1\%\sim 6\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $0.5\%\sim 2\%$ ,上述各组分质量百分数之和为 $100\%$ 。

[0026] 所述的齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐的使用方法,具体包括如下步骤:

[0027] (1) 对玻璃块进行切削、磨抛加工,使样品成为硬度、断裂强度等测试需要的形态,清洗烘干后进行热处理,得到齿科微晶玻璃样品;

[0028] (2) 按熔盐的各组分配比称量试剂,混合后装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

[0029] (3) 将步骤(1)所得样品利用不锈钢支架进行固定后埋入熔盐中,使其能被熔融盐埋没;

[0030] (4) 将放入样品的氧化铝坩埚放置在加热炉中,升温使熔盐熔化,并进行一段时间的保温,保证离子交换的顺利进行。采用样品预先埋入熔盐中随炉升温方式,避免了高温时

放入样品,由于温度急剧变化损伤样品,同时缩减步骤,也避免引入额外变量;

[0031] (5) 离子交换结束后迅速取出熔盐中的样品,使其冷却,取去离子水对冷却后的样品进行清洗,烘干,完成齿科微晶玻璃化学钢化。

[0032] 所述的齿科微晶玻璃主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{ZrO}_2$ 。

[0033] 所述步骤(1)样品尺寸为最终尺寸,且无明显缺陷,使用去离子水进行清洗,微晶玻璃的热处理方法根据具体的玻璃组分及其热学性能而定。

[0034] 所述步骤(4)中,加热炉升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,优选 $4\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ ;保温温度 $420\sim 500^\circ\text{C}$ ,优选为 $450\sim 480^\circ\text{C}$ ;保温时间为 $0.5\sim 4\text{h}$ ,优选为 $1\sim 2\text{h}$ 。

[0035] 所述步骤(4),支架材质为不锈钢,且不会被熔盐腐蚀,熔盐熔化后要求熔盐必须完全覆盖样品表面,使上下两面都能进行离子交换。

[0036] 所述步骤(5)冷却可采用随炉冷却、空冷、风冷、水冷等不同速率的冷却方法,在保证样品不产生开裂、崩落等缺陷的前提下,选择冷却速度较快的方法。

[0037] 表1为实施例1-4中的离子交换选用试剂(齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐)及含量

	$\text{KNO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOK}$	$\text{KCl}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
实施例 1	95	3	1.5	0.5
实施例 2	90	3	6	1
实施例 3	87.5	11	1	0.5
实施例 4	86.5	8	4	1.5
实施例 5	85	11	2	2

[0038] 实施例1

[0040] 按照表1的各交换试剂组分的配比,称取一定量的分析纯原料,混合均匀后,放入氧化铝坩埚中,覆盖齿科微晶玻璃样品。按照前面所述步骤,将坩埚放入加热炉中,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 $450^\circ\text{C}$ 保温1h后取出,样品在空气中冷却。将样品洗净后进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为 $639\text{MPa}$ ,断裂韧性 $4.6\text{MPa}\times\text{m}^{0.5}$ ,HV1维氏硬度值为684。相较于未处理样品,机械性能大大增强,能满足后牙冠等强度要求较高部位修复要求。同时离子交换所需时间1小时,相比其它专利大大缩短。

[0041] 实施例2

[0042] 按照表1的各交换试剂组分的配比,称取一定量的分析纯原料,混合均匀后,放入氧化铝坩埚中,覆盖齿科微晶玻璃样品。按照前面所述步骤,将坩埚放入加热炉中,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 $450^\circ\text{C}$ 保温1h后取出,样品在空气中冷却。将样品洗净后进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为 $620\text{MPa}$ ,断裂韧性 $4.5\text{MPa}\times\text{m}^{0.5}$ ,HV1维氏硬度值为676。相较实施例1,机械性能有所降低。

[0043] 实施例3

[0044] 按照表1的各交换试剂组分的配比,称取一定量的分析纯原料,混合均匀后,放入氧化铝坩埚中,覆盖齿科微晶玻璃样品。按照前面所述步骤,将坩埚放入加热炉中,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 $450^\circ\text{C}$ 保温1h后取出,样品在空气中冷却。将样品洗净后进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为 $626\text{MPa}$ ,断裂韧性 $4.5\text{MPa}\times\text{m}^{0.5}$ ,HV1维氏硬度值

为681。

[0045] 实施例4

[0046] 按照表1的各交换试剂组分的配比,称取一定量的分析纯原料,混合均匀后,放入氧化铝坩埚中,覆盖齿科微晶玻璃样品。按照前面所述步骤,将坩埚放入加热炉中,以8℃/min速率加热到450℃保温1h后取出,样品在空气中冷却。将样品洗净后进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为647MPa,断裂韧性 $4.8\text{MPa}\times\text{m}^{0.5}$ ,HV1维氏硬度值为693,为最优实施例。

[0047] 实施例5

[0048] 按照表1的各交换试剂组分的配比,称取一定量的分析纯原料,混合均匀后,放入氧化铝坩埚中,覆盖齿科微晶玻璃样品。按照前面所述步骤,将坩埚放入加热炉中,以8℃/min速率加热到450℃保温1h后取出,样品在空气中冷却。将样品洗净后进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为634MPa,断裂韧性 $4.6\text{MPa}\times\text{m}^{0.5}$ ,HV1维氏硬度值为678。

[0049] 本发明通过上述实施实现齿科微晶玻璃化学钢化用熔盐。其显著的效果集中体现在优异的断裂韧性、抗弯强度和很短的化学钢化时间等。

[0050] 表2化学钢化后的齿科微晶玻璃的力学性能对比

	弯曲强度 (MPa)	断裂韧性 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ )	维氏硬度 (HV1)
未处理样	380±30	3.0±0.2	648±10
[0051] 实施例 1	639±30	4.6±0.2	684±10
实施例 2	620±30	4.5±0.2	676±10
实施例 3	626±30	4.5±0.2	681±10
实施例 4	647±30	4.8±0.2	693±10
实施例 5	634±30	4.6±0.2	678±10

[0052] 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。