



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Recycling von Dental Zirconia Blanks - Machbarkeit und Hemmnisse

ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Associate Prof. Dr. Thomas Konegger

unter Mitbetreuung von

Dr. Sandra Demel-Eckhart

durch

Philipp Strutz

Matrikelnummer 01616700 (033 290)

Althofen, März 2025

Kurzfassung

Aufgrund des hohen Abfallaufkommens bei der Herstellung eines keramischen Zahnersatzes gewinnt die Suche nach einer geeigneten Recyclingmöglichkeit in der Dentalindustrie immer mehr an Interesse. Diese Arbeit zeigt die in Grenzen bewiesene technische Machbarkeit zweier unterschiedlicher Recyclingprozesse sowie deren positive ökologische Auswirkung und ökonomische Sinnhaftigkeit.

Als Grundlage liefert die vorliegende Arbeit eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsprozesses von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid ausgehend vom Rohstoff bis hin zum fertigen keramischen Zahnersatz sowie einen Überblick der Vielzahl an sich auf dem Markt befindlichen *Dental Blank* Typen in Hinsicht auf deren chemische Zusammensetzung, Aufbau und Farbe.

Mehrere Versuchsreihen eines sortenreinen Recyclingprozesses mit Blankrückständen unterschiedlicher Qualitäten (3 mol% und 4 mol% Y_2O_3) und Farben (Weiß und VITA-Farbe A2) liefern das Ergebnis, dass im Vergleich zu den jeweils hergestellten Referenzen keine Verschlechterungen in den charakteristischen Werten der Grün- sowie Sinterdichte, der BET-Oberfläche, der Vickers-Härte und der Mikrostruktur festgestellt werden können. Zusätzlich kann bei allen recycelten Pulvern ein gleichbleibendes Sinterverhalten beobachtet sowie die gewünschte tetragonale Phase nach dem Sintern vollständig wiedererhalten werden. Obwohl es bei mehreren Versuchen möglich ist die erforderliche Transluzenz des Materials aufrecht zu erhalten, liegt der sehr kritische Farbwert nur bei einem einzigen Recyclingversuch innerhalb der festgesetzten Toleranz. Darüber hinaus zeigt die Variante eines nicht-sortenreinen Recyclingprozesses die Möglichkeit der Dotierung und Färbung einer Mischung an verschiedensten Blankrückständen, bei welchen eine gefärbte Keramik spezieller Zusammensetzung (3 mol% Y_2O_3 und 0,25 wt% Al_2O_3) für eine mögliche Anwendung in der Schmuckindustrie erhalten werden kann.

Berechnungen zur Thematik der Abfallmenge bei der CAD/CAM-Bearbeitung der *Dental Blanks* liefern das Ergebnis, dass ungefähr 88 % dieses hochwertigen YSZ-Materials bei diesem Prozessschritt verworfen werden und unterstreichen somit die hohe Notwendigkeit der Etablierung eines Recyclingprozesses.

Eine grobe Abschätzung der ökologischen Auswirkungen zeigt, dass zum Zeitpunkt des Ankommens von Blankrückständen bei der Treibacher Industrie AG, welche für einen sortenreinen Recyclingprozess Verwendung finden, schätzungsweise 97 % an CO₂-Äquivalenten pro Kilogramm YSZ im Vergleich zur Verwendung des herkömmlichen Rohstoffes eingespart werden können. Der unter der Prämisse einiger Annahmen stehende Kostenvergleich eines standardmäßigen Herstellungsprozesses mit einem sortenreinen Recyclingprozess, welcher in dieser Arbeit in Form einer kategorisierten Kostenstruktur mit Bewertungssystem dargestellt wird, zeigt leichte ökonomische Vorteile des Recyclingprozesses.

Abstract

Due to the high percentage of waste, the interest in finding a suitable recycling method is constantly growing. This work shows the feasibility, within certain limits, of two different recycling processes for dental blank residues as well as their positive ecological impact and economic benefits.

As basic information this work provides a detailed description of the manufacturing process of yttria-stabilized zirconia starting from raw material to the finished ceramic dental tooth replacement product. In addition, an overview of different types of dental blanks in respect of chemical composition, structure and color is given.

Several series of experiments with a recycling process using sorted blank residues of different qualities (3 mol and 4 mol% Y_2O_3) and colors (white and VITA color A2) provide the result that in comparison to produced references no degradation in the characteristic values of green as well as sinter density, BET surface, Vickers hardness and microstructure can be observed. Furthermore, the recycled powders show the same sintering behavior and the required tetragonal phase can be fully retained after the sintering process. Although it is possible to maintain the required translucency in several tests, the criteria of color stability within specific tolerances can only be achieved in one single recycling test. Alternatively, a tested recycling process using non-sorted blank residues shows the opportunity of doping and coloring a mixture of different blank residue qualities to obtain a ceramic material with certain color and composition (3 mol% Y_2O_3 and 0,25 wt% Al_2O_3) for a possible usage in the jewelry industry.

Calculations of the amount of waste produced during CAD/CAM processing of dental blanks show that approximately 88 % of these high-quality materials are discarded during this process step. This figure underlines the great necessity of establishing a recycling process.

An estimation of the ecological impact shows that at the time of the arrival of blank residues to be used for recycling at Treibacher Industrie AG the carbon dioxide equivalents per kilogram yttria-stabilized zirconia can be reduced by approximately 97 % in comparison to the use of conventional raw material. In addition, the comparison of the costs of a standard material production compared to a sorted recycling process, which is presented in the form of a categorized cost structure including an evaluation system, indicates a small economic advantage of the recycling process.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretischer Hintergrund und Zielsetzung	3
2.1	Vom Rohstoff bis zum keramischen Zahnersatz.....	3
2.1.1	Gewinnung des Rohstoffes Zirkon(-sand)	3
2.1.2	Erzverarbeitung zu Zirkonylchlorid (ZOC).....	5
2.1.3	Gewinnung und Verarbeitung von Yttriumoxid (Y_2O_3).....	6
2.1.4	Herstellung von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ).....	8
2.1.5	Herstellung eines „Ready-to-press“-Pulvers.....	12
2.1.6	Herstellung von Zahnersatz.....	13
2.2	Zielsetzung und Versuchsplan	17
3	Experimentelle Untersuchungen zur Durchführung des Recyclingprozesses.....	20
3.1	Ausgangsmaterialien und Typen von <i>Dental Blanks</i>	20
3.2	Vorversuche zu Störstoffen an <i>Dental Blanks</i>	21
3.3	Genereller Versuchsablauf des Recyclings	22
3.3.1	Zerkleinerung mit einer Scheibenmühle	23
3.3.2	Zerkleinerung mit einer Fließbettgegenstrommühle	23
3.3.3	Zerkleinerung mit einer Rührwerkskugelmühle	24
3.3.4	Herstellung des Binderansatzes.....	25
3.3.5	Sprühtrocknung	26
3.4	Versuche eines sortenreinen Recyclings	27
3.4.1	Versuch mit 3Y <i>Dental Blanks</i> der Farbe A2	27
3.4.2	Versuche mit 3Y <i>Dental Blanks</i> der Farbe Weiß	28
3.4.3	Versuch mit 4Y <i>Dental Blanks</i> der Farbe Weiß	28
3.5	Versuch eines nicht-sortenreinen Recyclings	28
3.6	Herstellung von Prüftabletten.....	29
3.6.1	Pressen von Prüftabletten.....	29
3.6.2	Bearbeiten der Prüftabletten	30
3.6.3	Entbindern und Sintern der Prüftabletten	31
3.6.4	Schleifen und Polieren der Prüftabletten.....	33
3.6.5	Aufbereiten der Proben für das Lichtmikroskop/REM	34

3.7	Charakterisierung.....	35
3.7.1	Dilatometrie	35
3.7.2	Röntgendiffraktometrie (RDA).....	36
3.7.3	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	36
3.7.4	Analyse mittels optischer Emissionsspektroskopie.....	37
3.7.5	BET-Analyse zur Oberflächenbestimmung	37
3.7.6	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PGV).....	37
3.7.7	Bestimmung der Sinterdichte.....	38
3.7.8	Transluzenzmessung	39
3.7.9	Farbmessung	39
3.7.10	Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.....	40
3.7.11	Bestimmung der Rheologie.....	40
3.7.12	Lichtmikroskopie und Porenanalyse.....	41
3.7.13	Rasterelektronenmikroskopie und Korngrößenbestimmung.....	41
3.7.14	Härtemessung	41
3.7.15	Festigkeitsprüfung.....	42
4	Resultate zur Durchführung des Recyclingprozesses.....	44
4.1	Störstoffe in <i>Dental Blank</i> Rückständen.....	44
4.2	Sortenreines Recycling	46
4.2.1	3Y <i>Dental Blanks</i> der Farbe A2.....	46
4.2.2	3Y <i>Dental Blanks</i> der Farbe Weiß.....	54
4.2.3	4Y <i>Dental Blanks</i> der Farbe Weiß.....	62
4.3	Nicht-sortenreines Recycling.....	67
5	Diskussion zur Durchführung des Recyclingprozesses.....	74
5.1	Störstoffe in <i>Dental Blank</i> Rückständen.....	74
5.2	Sortenreines Recycling	75
5.3	Nicht-Sortenreines Recycling	80
6	Technische, ökologische und ökonomische Betrachtung des Herstellungs- bzw. Recyclingprozesses	82
6.1	Durchführung	82
6.1.1	Feststellung der Abfallmengen bei der CAD/CAM-Bearbeitung.....	82
6.1.2	Vergleichsweise Abschätzung der ökologischen Auswirkungen.....	83
6.1.3	Kostenstrukturvergleich von standardmäßigem Herstellungsprozess und Recyclingprozess	84

6.2	Resultate	85
6.2.1	Abfallmenge bei der CAD/CAM-Bearbeitung	85
6.2.2	Vergleichsweise Abschätzung der ökologischen Auswirkungen	86
6.2.3	Kostenstrukturvergleich von standardmäßigem Herstellungsprozess und Recyclingprozess	87
6.3	Diskussion zur technischen, ökologischen und ökonomischen Betrachtung des Herstellungs- bzw. Recyclingprozesses	89
7	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	92
8	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	97
Anhang		101

1 Einleitung

Seit der Gründung im Jahre 1898 durch den Erfinder und Entdecker Dr. Carl Auer von Welsbach wurden bei der Treibacher Industrie AG die unterschiedlichsten Produkte entwickelt, welche in den Geschäftsfeldern Seltene Erden und Chemikalien, Stahl- und Gießereiindustrie, Hartmetalle und „Advanced Functional Materials“ weltweit Anwendung finden. Schon seit Jahren beschäftigt sich die Firma mit der Herstellung von hochqualitativem Pulver aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) verschiedener Qualitäten und Farben für die Anwendung in der Zahnersatzindustrie. Diese pressbaren Pulver des AuerDent®-Portfolios dienen zur Herstellung von sogenannten *Dental Blanks*, aus welchen keramischer Zahnersatz gefertigt werden kann. [1]

Der YSZ Rohstoff, welcher bei der Treibacher Industrie AG verarbeitet wird, hat bereits beim Ankauf einen sehr energie- sowie ressourcenintensiven Weg hinter sich. Sowohl der Abbau und die Verarbeitung von Seltenen Erden, aus denen das benötigte Yttriumoxid gewonnen wird, als auch der Abbau von Zirkonsand und die daraus durchgeführte Herstellung von Zirconylchlorid, welches als Ausgangsstoff für die Herstellung von YSZ Verwendung findet, konsumieren nicht nur große Mengen an Energie, Wasser und Zeit, sondern produzieren darüber hinaus noch eine Vielzahl an (radioaktiven) Abfällen und stellen einen großen Eingriff in die Natur dar. Aufgrund seiner großen Ressourcen werden eine Vielzahl an Abbauschritten und vor allem die weiteren Synthesen fast ausschließlich in China durchgeführt. Wie diese Arbeit zeigen wird, werden im Falle der *Dental Blanks*, die durch Pressen und Vorsintern des bei der Treibacher Industrie AG hergestellten YSZ von Kunden produziert werden, schlussendlich beim Fräsen des keramischen Zahnersatzes über 80 % dieses hochqualitativen Produktes als Restmüll entsorgt. Der theoretische Teil dieser Arbeit gibt einen Überblick über den Weg vom Rohstoff bis zum keramischen Zahnersatz mit all seinen Facetten, Varianten und Schwierigkeiten.

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist das Aufzeigen einer geeigneten technischen Recyclingmöglichkeit für diese hochqualitativen Keramikabfälle. Als Vorversuche werden Temperaturbehandlungen von Blankbruchstücken mit verschiedensten Farbaufdrucken und Etiketten durchgeführt, um abschätzen zu können, welchen Einfluss diese beim Recycling auf die genau eingestellte Farbe ausüben. Im ersten Ansatz des Recyclings werden Abfälle sortenrein nach Qualität und Farbe getrennt, um sie nach Durchlaufen eines Recyclingprozesses

wieder in das gleiche Einsatzgebiet (Verarbeitung zu einem *Dental Blank*) rückführen zu können. Dieses sortenreine Recycling wird mit mehreren unterschiedlichen Qualitäten und Farben durchgeführt und das recycelte Produkt in Hinsicht auf Phasenzusammensetzung, Dichte, BET-Oberfläche, Vickers-Härte, Festigkeit, Sinterverhalten, Mikrostruktur, Transluzenz und Farbe analysiert und mit einer hergestellten Referenz verglichen. Der Recyclingprozess wird dabei in großer Analogie zum standardmäßigen Herstellungsprozess mit Erweiterung von Vorschriften, wie einer Störstoffentfernung sowie einer Vorzerkleinerung geführt, um bei Erfolg eine Implementierung mit Hilfe des bestehenden Equipments realisieren zu können.

Als Alternativmöglichkeit und zweiter Ansatz des Recyclings wird ein Versuch im Bereich des nicht-sortenreinen Recyclings durchgeführt, bei welchem jegliche YSZ-Abfallqualitäten und –farben gemeinsam zerkleinert und dotiert werden, um einen gewünschten Y_2O_3 - (3 mol%) und Al_2O_3 -Gehalt (0,25 wt%) zu erreichen. Mit einer gleichzeitigen Einfärbung (in diesem Fall Schwarz) gäbe es die Möglichkeit der Implementierung in einem neuen Markt (z.B. Schmuckindustrie).

Um einen Eindruck der Größenordnung an aufkommenden Abfall bei der CAD/CAM-Bearbeitung und daraus recycelbarem Material vermitteln zu können, wird mit Hilfe von gesammelten Daten eines Dentallabors der prozentuelle Abfall pro *Dental Blank* berechnet. Neben der Klärung der technischen Machbarkeit selbst, spielen außerdem Faktoren im Bereich der ökologischen und ökonomischen Aspekte bei der Realisierung eines Recyclingverfahrens eine große Rolle. Hierbei wird ein näherungsweiser Vergleich zwischen den Auswirkungen von neu hergestelltem Material zu Recyclingmaterial gezogen. Der Fokus dabei liegt auf einer groben Abschätzung des Einsparungspotentials an CO_2 sowie einer Betrachtung der finanziellen Bedeutung eines Recyclings. Für die abschließende Frage der tatsächlichen Umsetzung gilt es, die beschriebenen ökologischen bzw. ökonomischen Einflüsse mit der technischen Umsetzbarkeit sowie weiteren, beispielsweise logistischen Herausforderungen, zu kombinieren und ein Gesamtfazit zu ziehen.

2 Theoretischer Hintergrund und Zielsetzung

2.1 Vom Rohstoff bis zum keramischen Zahnersatz

2.1.1 Gewinnung des Rohstoffes Zirkon(-sand)

Unter Zirkon versteht man jenes Mineral, das im chemischen Sinne ein Zirkoniumsilikat (ZrSiO_4) ist. Es ist in Form von Zirkonsand, neben mindestens 37 anderen möglichen Mineralien, der wichtigste Rohstoff für alle zirkoniumbasierenden Werkstoffe sowie auch zur Gewinnung von Hafnium und Zirkonium selbst. [2] Wegen der großen optischen Ähnlichkeit zu Diamant werden Zirkonkristalle (Zirkoniumsilikat) auch in der Schmuckindustrie eingesetzt. In seiner namentlichen Ähnlichkeit nicht verwechselt werden, darf dabei das Zirkoniumoxid (ZrO_2), heutzutage einer der wichtigsten keramischen Werkstoffe. Dieses wird umgangssprachlich sehr oft als „Zirkonia“ bezeichnet. [3]

Die ältesten Zirkonkristalle sind fast so alt wie die Erde selbst und das Element Hafnium, das Zirkonium sehr ähnlich ist, ist mit einem Prozentsatz von 0,5 bis 2,0 % im Kristallgitter eingebaut und daraus sehr schwer zu entfernen. [3] Zusätzlich enthält Zirkon auch Spuren der radioaktiven Elemente Uran und Thorium, welche dabei das Zirkonium-Atom in der Kristallstruktur zu ersetzen vermögen. [4] Die reinen Zirkon-Kristalle sind transparent und farblos, allerdings kommt Zirkon in der Natur durch Verunreinigungen wie Y_2O_3 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 fast ausschließlich als undurchsichtiger bzw. trüber Kristall vor. [3] Ein Beispiel für das Aussehen eines abgebauten Zirkonsandes kann Abbildung 1 entnommen werden.



Abbildung 1: Zirkonsand [3]

Die durch Verwitterung herbeigeführte Entmischung hat zu einer Konzentration von Schwermineral-Sanden (aus denen Zirkon gewonnen wird) in Seifenablagerungen in

Flussbetten und vor allem an Meeresstränden geführt. Der Abbau dieser Strandablagerungen wird weltweit in erster Linie in den Ländern (West-) Australien, Südafrika, USA, Indien und Sri Lanka durchgeführt. [2,5] Die weltweite Verteilung der Rohstoffreserven kann Abbildung 2 entnommen werden. Trotz seiner geringen Produktion ist China im Weltvergleich der größte Zirkon-Verbraucher. [6] Sehr oft werden diese Schwermineral-Sande in erster Linie für die Gewinnung von Titan abgebaut und verarbeitet und Zirkon und andere Mineralien, je nach Abhängigkeit des Preises, nur als Nebenprodukte erhalten. [5]

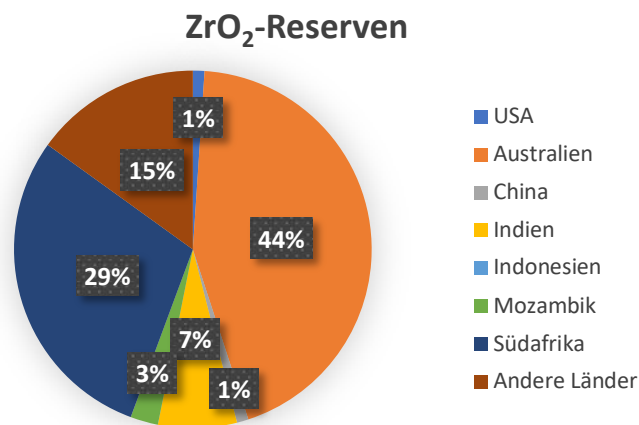
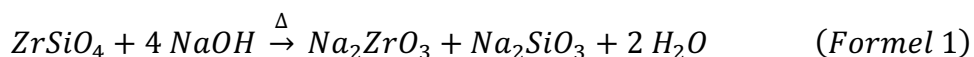


Abbildung 2: Verteilung der ZrO₂-Reserven in Ländern (nach [2])

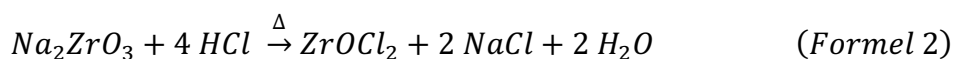
Solche Lagerstätten enthalten 4 bis maximal 7 % an Schwermineralien. Beim Abbau wird dabei normalerweise zuerst der Leichtsand abgetragen und im Anschluss die schweren Sandschichten mit Frontladern oder Sandbaggern ausgehoben. Dieser Aushub kann geflutet und mit einem schwimmenden Sandbagger umgeschlagen werden. Die Schwermineralien werden durch Schwerkraftabscheidung auf ca. 40 wt. % konzentriert, während Quarz, Leichtmineralien, Feinanteile, Schlämme und Ähnliches entfernt werden. Durch den geringen Anteil an Schwermineralien kann die ursprüngliche Höhe nach Abbau saniert und die Vegetation wiederhergestellt werden. Die Schwermineralien werden zur Erzaufbereitungsanlage transportiert, die Oberflächen gereinigt, getrocknet und durch eine geeignete Kombination verschiedener Methoden wie Schwerkraftabscheidung, Magnetabscheidung und elektrostatischer Trennung die einzelnen Konzentrate voneinander getrennt. Generell produzieren Bergbaubetriebe verschiedene Zirkonprodukte von hohen Gehalten mit sehr geringen Verunreinigungen bis hin zu geringeren Qualitäten. [2,4,5]

2.1.2 Erzverarbeitung zu Zirconylchlorid (ZOC)

Für die Verarbeitung des gewonnenen ZrSiO_4 gibt es verschiedenste Möglichkeiten, welche unter anderem von der nachfolgenden Anwendung abhängen. Im Grunde haben allerdings alle die Trennung der Zirkonium- von der Siliziumkomponente zum Ziel. Dabei kann eine Chlorierung (erhöhte Temperaturen), eine thermische Zersetzung (durch Erhitzen bis zur Schmelztemperatur), eine Fluorosilikat-Fusion (Umsetzung mit K_2SiF_6), eine Kalkfusion (Umsetzung mit CaCO_3), eine Umsetzung mit Kohlenstoff (Koks) und vieles mehr verwendet werden. Die mit Abstand wichtigste Methode ist allerdings die Alkali-Oxid-Zersetzung, bei welcher das Erz mit Natronlauge (oder teilweise auch mit Natriumcarbonat) bei ungefähr 600-700 °C umgesetzt wird. [2,5,7] Die stattfindende Reaktionsgleichung kann Formel 1 entnommen werden. [5]



Nach beendeter Reaktion wird der erhaltene Feststoff zerkleinert und in Wasser aufgeschlämmt. Das entstandene Natriumsilikat (Na_2SiO_3) ist wasserlöslich und kann somit entfernt werden. Das außerdem entstandene Natriumzirkonat (Na_2ZrO_3) wird hydrolysiert und dadurch in wasserlösliches Natriumhydroxid und ein unlösliches, komplex-hydrolysiertes Zirkonat (umgangssprachliche Abkürzung: ZOH) umgewandelt, welches durch Filtration gewonnen werden kann. [2,5,7] 90 % der gesamten Si-Verbindungen werden durch diesen Filtrationsschritt entfernt, wobei der verbleibende Natriumsilikat-Anteil im Filterkuchen im späteren Prozess entfernt wird. [8] Der nasse Filterbrei wird erneut in Wasser aufgeschlämmt und der pH-Wert durch Zugabe von Salzsäure langsam gesenkt. Durch die pH-Senkung wird das restliche vorhandene Natriumsilikat in eine Reihe von Silizium-Hydroxid-Verbindungen überführt, welche beim Auswaschen des Natriumzirkonats ausgefällt werden. Nach erneutem Abfiltrieren wird die Lösung mit einem Überschuss an heißer Salzsäure versehen. [2,8] Bei diesem Schritt wird das Natriumzirkonat laut Formel 2 umgewandelt. [8]



Beim Abkühlen fallen aus der Flüssigkeit Kristalle des Zirconylchlorids (umgangssprachliche Abkürzung: ZOC) in der Form des $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ aus und diese können nicht zu einem Anhydrat getrocknet werden, weil sie sich dabei zersetzen würden. [2,8] Je nach gewünschter Konzentration und Reinheit können weitere Wasch-, Löse- und/oder Fällungsvorgänge

durchgeführt werden. Das erhaltene ZOC ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte für die Herstellung weiterer Zirkonium-Verbindungen. [2]

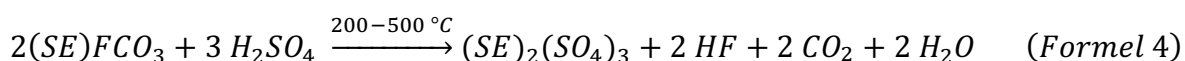
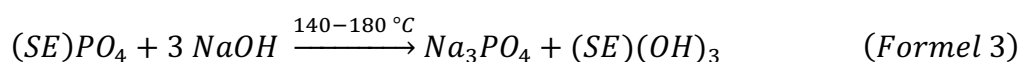
2.1.3 Gewinnung und Verarbeitung von Yttriumoxid (Y_2O_3)

Die Gewinnung von Yttriumoxid erfolgt beim Abbau und der Verarbeitung der Seltenen Erden, bei denen es im Zuge der Trennung unvermeidlich anfällt. Die Gewinnung von Seltenen Erden findet zu über 90 % in China statt, wobei auch ungefähr 50 % der weltweiten Reserven dort lokalisiert sind (Stand 2013). Außerhalb Chinas betreiben neben Indien auch noch Australien und die USA Seltenerdbergwerke. [9]

Die Vorgehensweise des Abbaus hängt von der Art der Seltenerdmineralvorkommen ab, welche sich in drei Hauptarten unterscheiden. Mit ungefähr 90 % Anteil an der Seltenerdproduktion sind die wichtigsten Vorkommen oberirdische Lagerstätten der Mineralien Bastnäsit und Monazit. Dazu spielen die beiden anderen Arten der Ablagerungen von Monazit in Meer- oder Flussstrandsanden und verwitterte Tone, welche Seltenerdkationen adsorbieren (vor allem in China) mit jeweils 5 %, aktuell nur eine untergeordnete Rolle. Obwohl die Masse an Seltenen Erden in verwitterten Tonen nur bei 0,1-0,3 wt% liegt, gewinnen diese Arten an Lagerstätten immer mehr an Bedeutung. Bei den oberirdischen Lagerstätten wird das Material von den Grubenwänden gesprengt und in Lastwägen an die Oberfläche transportiert, wobei der prozentuelle Anteil an Seltenen Erden dabei in der Regel 5-15 wt% beträgt. In den Gruben selbst wird dabei oft mit tragbaren Röntgenfluoreszenz-Analysatoren gearbeitet, um seltenerdreiches Erz und seltenerdmageren Abfall unterscheiden zu können. Aufgrund der großen Menge an beinhaltenem Abfallmaterial kann das Seltenerderz nicht direkt zur Auslaugung und Extraktion gebracht werden, sondern muss zuvor aufkonzentriert werden. Dadurch werden Probleme in der Handhabung mit großen Mengen, Reagenzien, Energie und Zeit eingespart. Für diesen Vorgang wird das Erz in einem ersten Schritt gebrochen, gemahlen und mit einem Zyklon in eine Fraktion mit gewünschter Partikelgröße (40-100 μm) getrennt. Die Trennung und somit eine ungefähr 70 prozentige Entfernung des Abfallmaterials kann durch den Vorgang der Schaumflotation erreicht werden. Dabei wird durch die Zugabe bestimmter Chemikalien (z.B. Tallöl) zu einem Wasser-Erz-Gemisch, anschließend Aufschlännen und Durchleiten durch Flotationszellen ein Aufschwimmen der Seltenerdpartikel erreicht. Die dadurch entstandenen Erzkonzentrate werden zur Extraktion, Reinigung und Trennung zu Chemiewerken transportiert. Für andere Lagerstättenformen muss aufgrund viel geringerer Konzentrationen deutlich mehr Aufwand in die Aufkonzentrierung

gesteckt werden. So muss beispielsweise bei Seltenerd-kationen, welche an verwitterte Tone adsorbiert sind, ein Laugungsverfahren mit wässrigem Ammoniumsulfat als Laugungsmittel unter erhöhtem Druck angewandt werden. [10]

Die Extraktion von Seltenerd-konzentraten soll zur Überführung von Seltenerdelementen in spezifische Produkte dienen, welche im Anschluss gereinigt und in (hoch-)reine Seltene Erden abgetrennt werden können. Die Wahl des Extraktionsmittels hängt dabei vor allem vom Typ des Minerals (Phosphat, Carbonat, ...) und des Seltenerdgehaltes ab. Zwei häufig verwendete Prozesse sind das Laugen mit Natriumhydroxid und das sogenannte Schwefelsäurebacken. Formel 3 zeigt dabei die Auslaugung der Seltenen Erden (SE) aus einem Monazit-Konzentrat und Formel 4 das Schwefelsäurebacken eines Bastnäsit-Konzentrates. Je nach verwendeter Methode fallen die Seltenen Erden als Hydroxide, Sulfate oder Carbonate an. [11]



Auch wenn nur in sehr geringen Konzentrationen, enthalten alle Seltenerd-vorkommen die radioaktiven Elemente Thorium (^{232}Th) und Uran (^{238}U , ^{235}U), welche während der Extraktion entfernt werden müssen. Da diese radioaktiven Elemente Zerfallsprodukte bilden, muss auch jenen (Radium, Blei und Actinium) bei der Entfernung Beachtung geschenkt werden. Je nach radioaktivem Element werden für die Abtrennung verschiedene Verfahren, wie pH-Wert Änderung und daraus resultierende unterschiedliche Stabilitäten in der Lösung (für Uran und Thorium), Fällungsreagenzien (für Blei) oder Lösungsmittlextraktion (für Actinium) verwendet. Für die Lagerung dieser Abtrennprodukte existieren eigene Lagereinrichtungen. [10,11]

Für die Trennung verschiedener Seltenerdgruppen bzw. schlussendlich für die Gewinnung einzelner Seltener Erden wird hauptsächlich die Methode der Lösungsmittlextraktion verwendet, wobei sogenannte Lösungsmittlextraktionsbatterien zum Einsatz kommen. Durch das verwendete Gegenstromverfahren dieser Batterien können die einzelnen Seltenen Erden mit einer Reinheit von 99,9999 % gewonnen werden. Die klassische Oxidationszahl aller Seltenen Erden ist +3 (SE^{3+}) und das wichtigste Kriterium zur Wahl des Extraktionsmittels ist die Selektivität dieser dreiwertigen Kationen. Als klassische Extraktionsmittel werden

beispielsweise Diethyl-2hexyl-phosphorsäure (HDEHP), Ethyl-2hexylethyl-2hexyl-phosphonsäure (H(EH)EHP), Tributylphosphat (TBP) oder Aliquat 336 verwendet. [12] Die Folge an abgetrennter Gruppen bis zur Gewinnung des gewünschten Yttriumkomplexes kann Abbildung 3 entnommen werden.

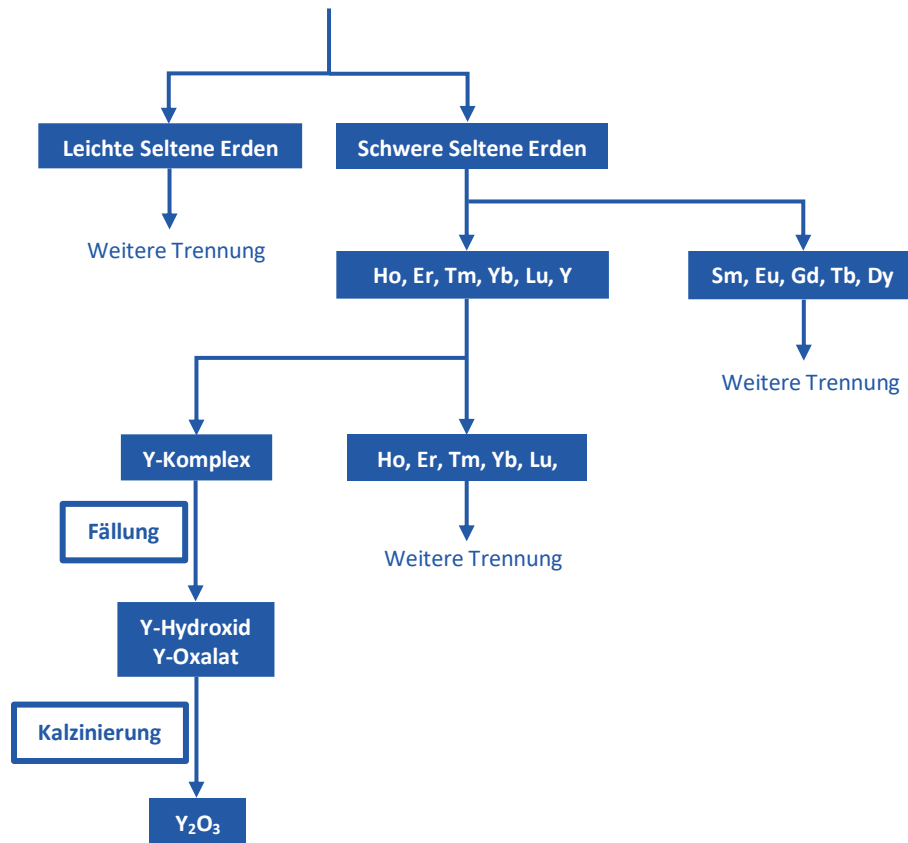


Abbildung 3: Relevante Trennschritte bei der Lösungsmittlextraktion (nach [12])

Der extrahierte Yttriumkomplex kann im Anschluss durch Zugabe eines Fällungsmittels in verschiedensten Formen, wie beispielsweise als Oxalat, Hydroxid oder Carbonat gefällt werden. Als letzter Schritt erfolgt eine Kalzination, um das gefällte Produkt in sehr reines Yttriumoxid umzuwandeln. Generell werden auch von den anderen gewonnen Seltenen Erden nur sehr wenige in gelöster (extrahierter) Form verkauft, sondern größtenteils in Oxide umgewandelt. [12]

2.1.4 Herstellung von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ)

Zirkoniumoxid ist werkstofftechnisch ein sehr häufig verwendetes Material. Allerdings wird in technischen Anwendungen kein „reines“ Zirkoniumoxid verwendet. Der Grund dafür liegt in seinen unterschiedlichen Modifikationen. Wie Abbildung 4 entnommen werden kann, erfolgt

bei 1000-1200 °C eine reversible Phasenumwandlung von einer monoklinen zu einer tetragonalen Phase. Bei 2350 °C kommt es zu einer weiteren Umwandlung in ein kubisches ZrO₂. [13,14]

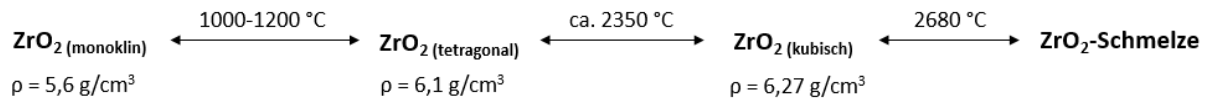


Abbildung 4: Mögliche Modifikationen von reinem ZrO₂ (nach [13,14])

Aufgrund des Herstellverfahrens von Keramiken durch Sintern kommt es beim Abkühlen wegen der unterschiedlichen Dichten der Modifikationen zu extremen Volumensvergrößerungen (von tetragonal auf monoklin ca. 4%), welche zu Rissen und Sprüngen in der Keramik führen. Deshalb mischt man ZrO₂ mit Verbindungen wie Y₂O₃, MgO, Ce₂O₃, CaO oder Er₂O₃, da diese Zusätze bestimmte Modifikationen bis zur Raumtemperatur stabilisieren. Dabei wird zwischen verschiedenen Stabilisierungen mit Y₂O₃ unterschieden, welche in Tabelle 1 beschrieben werden. [13,14] Um einen besseren Eindruck über die vorherrschenden Phasen zu bekommen, ist in Abbildung 5 der ZrO₂-reiche Abschnitt des Phasendiagrammes ZrO₂-Y₂O₃ dargestellt. Die schattierten Bereiche geben dabei eine Übersicht, in welchem Zusammensetzungsbereich die häufigsten am Markt befindlichen YSZ-Keramiken liegen. [15]

Tabelle 1: Modifikationen von stabilisiertem Zirkoniumoxid (nach [14])

Name	Y ₂ O ₃ -Anteil	Phase bei Raumtemperatur
kubisches YSZ	> 8 mol%	kubisch
TZP („tetragonal zirconia polycrystal“)	ca. 2,5-3 mol%	tetragonal (metastabil)
PSZ („partially stabilized zirconia“)	ca. 3-8 mol%	tetragonal/kubisch

Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) besitzt exzellente mechanische Eigenschaften mit extrem hohen Festigkeiten und Härten. [16] Diese Eigenschaften erlangt das Material durch einen Vorgang, welcher als Transformationsverstärkung bezeichnet wird und dem Material den Namen „keramischer Stahl“ verleiht. Dabei wird der beschriebene Volumenunterschied zwischen tetragonaler und monokliner Phase ausgenutzt. Da die tetragonale Phase metastabil ist, führen hohe lokale Zugspannungen am Ende eines möglichen Risses dazu, dass sich tetragonale Körner in monokline Körner umwandeln. Die dadurch herbeigeführte Volumenvergrößerung drückt gegen den Riss, führt zu einer (Gegen-) Druckspannung, einer

lokalen Spannungserniedrigung und damit zu einem Rissstopp. [14] Dieser Vorgang der Transformationsverstärkung ist in Abbildung 6 graphisch dargestellt.

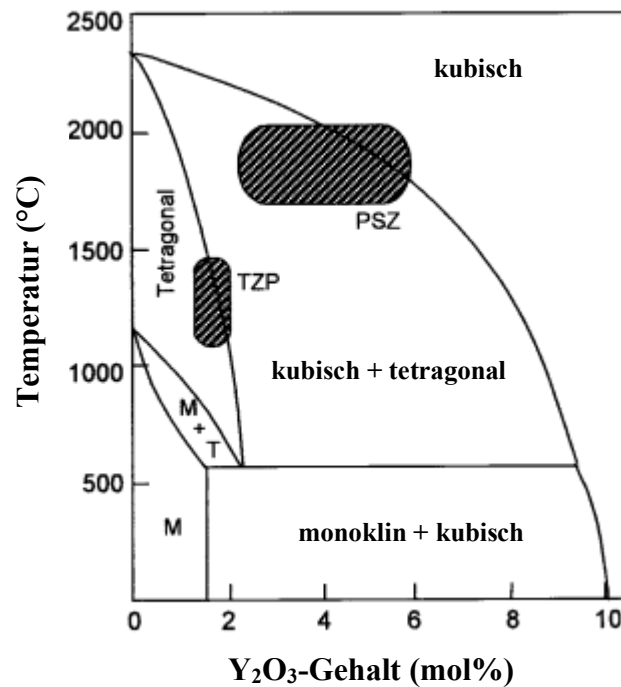


Abbildung 5: ZrO_2 -reicher Abschnitt des Phasendiagramms ZrO_2 - Y_2O_3 [15]

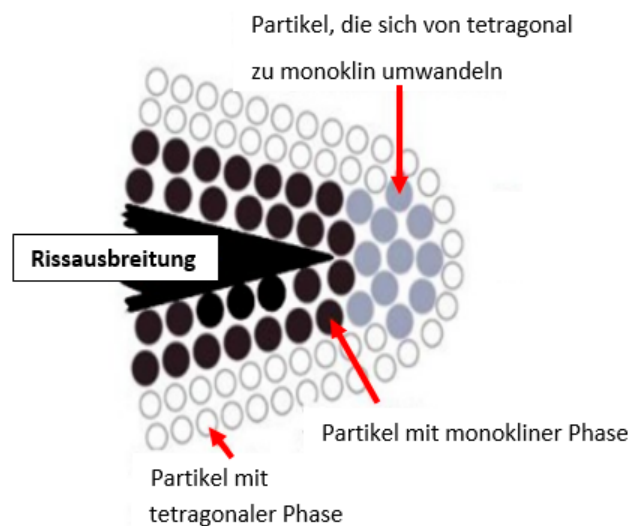


Abbildung 6: Vorgang der Transformationsverstärkung [17]

Zusätzlich verschaffen Eigenschaften wie hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit und thermische Stabilität dem YSZ eine sehr breite Anwendungspalette, wie beispielsweise als Elektrolyt in Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) oder als Beschichtung in sogenannten Thermal Barrier Coatings. [16]

Herstellungsmöglichkeiten

Für die Herstellung von YSZ gibt es grundsätzlich mehrere sich grundlegend unterscheidende Methoden. Drei davon, die Co-Fällung, die Sol-Gel-Methode sowie die solvothermale Methode sind dabei am weitesten verbreitet und führen zu Unterschieden in kristalliner Struktur (aber auch katalytischen Eigenschaften) des erhaltenen YSZ. [18,19]

a) Methode der Co-Fällung

Für die Co-Fällung wird eine definierte Menge an Yttriumoxid in heißer, konzentrierter Salzsäure aufgelöst, sodass eine YCl_3 -Lösung erhalten wird. Die Menge an verwendetem Yttriumoxid richtet sich nach der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung des YSZ und dessen Modifikation. Je nach Anwendung kann in dieser YCl_3 -Lösung dann die gewünschte Menge an Aluminiumoxid (Al_2O_3) gelöst werden. Im Anschluss wird diese Lösung mit Zirconylchlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kurz ZOC) gemischt. Die Fällung erfolgt durch Zugabe von Ammoniak (NH_3), wodurch ein Produktniederschlag erhalten wird. Nach mehrmaligem Waschen wird der dadurch erhaltene Filterkuchen bei gewünschten Temperaturen kalziniert. Diese grundsätzliche Syntheseroute kann aufgrund des Verwendungsgebietes des YSZ sowie der genau verwendeten Stoffe bei der Synthese in der Prozessführung leicht variieren. [18,19] Generell können mit der Methode der Co-Fällung sehr feine Korngrößen, eine hohe Sinteraktivität sowie eine gute chemische Homogenität erhalten werden. [20]

b) Sol-Gel-Methode

Mit der Sol-Gel-Methode kann durch geeignete chemische Modifikationen ein YSZ mit sehr kontrollierter Morphologie hergestellt werden, was durch andere Methoden nicht erreicht werden kann. Der zusätzliche Vorteil dieser Methode ist, dass die Mischung auf quasi-atomarer Ebene stattfindet und bei vergleichsweise niedrigen Kristallisationstemperaturen. [16] Für die Herstellung wird eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid mit einer wässrigen Lösung von Zirconylchlorid gemischt und für rund 350 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die stattfindende Hydrolysereaktion führt zu einem hydratisierten Zirconia-Sol ($\text{Zr}(\text{OH})_4$). In einer zweiten Hydrolysereaktion wird erneut unter Rückfluss für 200 Stunden gekocht, destilliertes Wasser und, in regelmäßigen Abständen, eine Lösung aus neuem ZrOCl_2 und NaOH zugegeben. Dem entstandenen Produkt wird im nächsten Prozessschritt die geeignete Menge an YCl_3 zugemischt und das Gemisch bei 110°C getrocknet. Nach stattgefundenener Kalzinierung bei beispielsweise 950°C kann nach Wunsch Al_2O_3 mittels nasser Co-Vermahlung zugegeben werden. [16, 21]

c) Solvothermale Methode

Bei der solvothermalen Methode wird Zirkonylchlorid vorgelegt und mit einer YCl_3 -Lösung (welche, wie bereits bei der Co-Fällung) beschrieben, durch Lösen von Yttriumoxid in heißer Salzsäure hergestellt wird) gemischt. Unter ständigem Rühren wird langsam ein Lösungsmittel (z.B. Methanol/n-Butanol) zugegeben und das entstehende Gemisch mit Ultraschall behandelt. Die Reaktion wird im Autoklaven bei ungefähr 120 °C für mehrere Stunden durchgeführt und der erhaltene Niederschlag im Anschluss durch Filtrieren gewonnen und mehrmals gewaschen. Das nasse Pulver muss getrocknet und zuletzt bei gewünschter Temperatur kalziniert werden, um ein fertiges YSZ-Pulver zu erhalten. [19]

2.1.5 Herstellung eines „Ready-to-press“-Pulvers

Im industriellen Umfeld wird als Rohstoff häufig sogenanntes PC- (precipitated and calcined) YSZ eingesetzt, welches ungefähr in kieselsteinartiger Größe angekauft wird. Dieses Kalzinat wird trocken vorzerkleinert bevor es zur Nassmahlung kommt. Nachdem die gewünschte Partikelgröße bei der Nassmahlung erreicht ist, wird die Suspension in einen gerührten Mischbehälter geleitet. In diesem wird ein Binderansatz hergestellt, bei welchem eine komplexe Kombination aus Verflüssigern, Dispergiermitteln, Entschäumern, Presshilfsmitteln, Gleitmitteln, Stabilisatoren und Plastifizierern verwendet wird. Der hergestellte Ansatz wird zuletzt in einem Sprühtrockenturm getrocknet und das erhaltene Pulver gesiebt. Als Produkt wird ein sogenanntes RTP-Pulver („Ready-to-press“) erhalten, welches, wie der Name andeutet, optimierte Eigenschaften zum Pressen aufweist. Es besitzt durch den Vorgang der Sprühtrocknung eine sphärische Partikelmorphologie, um eine für den Pressvorgang wichtige Rieselfähigkeit aufzuweisen. Durch die Zugabe von Bindern besitzt das gepresste Pulver außerdem die gewünschte Grünfestigkeit.

Die chemische Zusammensetzung des herzustellenden YSZ-Pulvers wird von der späteren Anwendung geprägt. Von ausgeprägtem Interesse ist dabei der Y_2O_3 -Gehalt, welcher mit Anteilen von 3, 4 und 5 mol% für die Dentalindustrie üblich ist. Entscheidungsgrundlage für den Einsatz bildet das konkurrierende Verhalten von Festigkeit und Transluzenz. Keramiken mit 3 mol% Y_2O_3 besitzen höhere Festigkeiten im Vergleich zu ZrO_2 mit höheren Y_2O_3 -Gehalten, was allerdings eine geringere Transluzenz mit sich bringt. [22,23] Weiters ist auch der Al_2O_3 -Gehalt von Bedeutung. Einerseits dient Al_2O_3 als Sinterhilfsmittel, andererseits verzögert es den Vorgang der so genannten „low-temperature degradation“ beim 3 mol% YSZ, wodurch die mechanischen Eigenschaften aufgrund von Alterung verschlechtert werden

würden. Der erhöhten mechanischen Langlebigkeit gegenüber steht erneut eine, mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt herbeigeführte, Senkung der Transluzenz. [24] Als typische Al_2O_3 -Gehalte finden in der Dentalindustrie 0,05 wt% und 0,25 wt% Anwendung. Die mögliche Zusammensetzung und die daraus resultierende Festigkeit wird von der klinischen Anwendung bestimmt, wobei die jeweiligen Festigkeiten nach Einsatzart von der ÖNORM EN ISO 6872 geregelt sind. Dabei ist kategorisiert, dass für den Frontzahnbereich vergleichsweise niedrige Festigkeiten (50 MPa) eingehalten werden müssen, was den Einsatz stark transluzenter Keramiken ermöglicht. Bei drei- oder mehrgliedrigen Brücken im Seitenzahnbereich sind hingegen deutlich höhere Festigkeiten vorgeschrieben (> 500 MPa), wodurch die Transluzenz nebensächlich wird. [25]

Bei der Treibacher Industrie AG werden YSZ-Pulver in sogenannten Masterbatches hergestellt. Diese gibt es in den vier Farben Weiß, Grau, Gelb und Pink. Weißes YSZ-Pulver wird ohne spezielle Färbungskomponente hergestellt. Um graues Pulver zu erhalten, werden bei der Herstellung minimale Mengen an Kobalt- oder Manganverbindungen zugegeben. Für den Erhalt eines gelben Pulvers wird Eisenoxid (Fe_2O_3) beigemischt. Die Herstellung des Pulvers der Farbe pink weicht von der bisher beschriebenen Durchführung ab. Die Färbung wird durch Erbiumoxid erzielt, welches ebenfalls zu einer (wie in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen) Stabilisierung der tetragonalen ZrO_2 -Modifikation führt. In Analogie zur Stabilisierung mit Y_2O_3 ist in diesem Fall die entsprechende Menge an Er_2O_3 (3 mol%) enthalten, wodurch man von einem pinken Erbium-stabilisierten Zirkoniumoxid (ErSZ) spricht.

2.1.6 Herstellung von Zahnersatz

Mit den vier Masterbatchfarben (Weiß, Grau, Gelb und Pink) ist es möglich, alle für den Zahnersatz (Kronen und Brücken) notwendigen Farben herzustellen. Dafür wird das Pulver im richtigen Mischverhältnis homogenisiert, gepresst, entbindert und angesintert, wodurch ein sogenannter „Dental Blank“ der jeweiligen Farbe (z.B. A1 oder A2) erhalten wird. Ein Überblick der benötigten Farben nach der sogenannten VITA-Farbskala kann Abbildung 7 entnommen werden. Die erhaltenen *Dental Blanks* werden Dentallaboren oder Fräszentren zur Bearbeitung verkauft.

Der grundsätzliche Aufbau eines Blanks kann in verschiedene Kategorien unterteilt werden. Einerseits gibt es sogenannte Monolayer-Blanks, bei welchen eine homogene Zusammensetzung (Y_2O_3 -Gehalt und Farbe) im gesamten Material vorherrscht. Besonders

kleine Dentallabore arbeiten mit weißen Monolayer-Blanks, welche für die gewünschte Farbgebung mit geeigneten Färbeliquiden eingefärbt werden. Andererseits kann ein *Dental Blank* aber auch als Multilayer ausgeführt sein, bei welchem sich die Farbe über die Höhe des Blanks ändert und somit eine bessere Nachahmung des natürlichen Zahnes erreicht wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Multitransluzenz-Blanks, bei welchen sich die Zusammensetzung über die Höhe des Blanks von beispielsweise 5 mol% auf 3 mol% Y_2O_3 ändert. Dieser Aufbau verschafft der daraus entstehenden Zahnkrone einen Gradienten der Transluzenz, wodurch ebenfalls eine noch größere Ähnlichkeit zu einem natürlichen Zahnerscheinungsbild hergestellt werden kann.



Abbildung 7: VITA-Farbskala im Dentalbereich [26]

Aus *Dental Blanks* werden mit der CAD/CAM-Technologie (computer aided design bzw. computer aided manufacturing) Restaurationen mittels CNC-Maschine ausgefräst. Dafür wird beim Zahnarzt ein konventioneller Abdruck genommen oder Scans für ein 3D-Modell der Mundhöhle sowie der Zähne erstellt und die passende VITA-Farbe durch Abgleich gefunden. Neben anderen möglichen Methoden liegen die Vorteile in der CAD/CAM-Technologie inklusive Scan vor allem in einer deutlichen Verringerung des klinischen Zeitaufwandes sowie einer deutlichen Komfort-Erhöhung des Patienten beim Erstellen des Scans. [27–29] Mit einem Modell kann unter Berücksichtigung des Schrumpffaktors mit einer CNC-Maschine die Zahnrestauration in richtiger Größe ausgefräst werden. Die Stege, welche zur Befestigung der gefrästen Restauration am *Dental Blank* vorhanden bleiben, werden manuell abgetrennt und der verbleibende Überstand weggeschliffen. Wie diese Arbeit zeigen wird, liegt ein großer Nachteil der CAD/CAM-Technologie in der Produktion extrem großer Abfallmengen, wobei über 80 % des *Dental Blanks* (siehe Abschnitt 6.2.1) verworfen werden.

Der ausgefräste Zahnersatz wird im Labor dicht gesintert, wodurch sich die Porosität schließt und die Konstruktion an Volumen verliert. Nach diesem Schritt besitzt das Material die finale

Dichte, Farbe und Festigkeit. Die Sinter-Endtemperatur, welche typischerweise zwischen 1400 und 1600 °C liegt, sowie Haltezeiten und Steigraten müssen für eine zufriedenstellende Qualität genau auf die jeweiligen Restaurationen (besonders deren Größen und Zusammensetzung) angepasst werden. [30]

Mit dem gesamten beschriebenen Weg vom Rohstoff bis zum keramischen Zahnersatz werden allerdings nicht nur künstliche Zahnprothesen hergestellt, sondern vielmehr ganze keramische Zahnimplantatsysteme, wie sie beispielhaft in Abbildung 8 dargestellt sind. Benötigt wird zunächst ein Implantat (Material aus Titan oder YSZ-Keramik), welches wie eine Schraube geformt ist und operativ in den Kieferknochen eingesetzt wird, um als Aufsatz für Kronen, Brücken oder Zahnprothesen zu dienen, welche das Vorhandensein von fehlenden Zähnen verdecken und die Kaufunktion wiederherstellen sollen. Außerdem wird ein sogenanntes Abutment (Aufbauteil) benötigt, welches mit der Abutment-Schraube am Implantat befestigt wird. Das Abutment bzw. die Abutment-Schraube kann ebenfalls aus einem Metall oder einer Keramik bestehen. Der beschriebene Aufbau gilt allgemein für alle Zahnimplantate (auch für Metall-Systeme), wobei bei keramischen Varianten auch teilweise nur ein Stück oder zwei Stücke mit einer Abutment-Schraube verbunden, verwendet werden. [27]

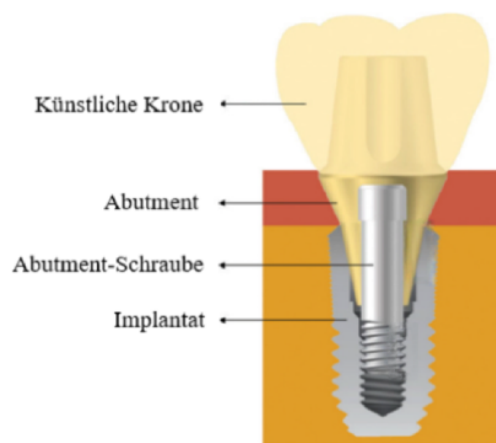


Abbildung 8: Grundsätzlicher Aufbau eines Dental-Implantat-Systems [27]

Lange Zeit war Titan als Werkstoff für Zahnimplantate vorherrschend. Trotz seiner hervorragenden Biokompatibilität zeigen Patienten eine Überempfindlichkeit gegen Titan, weshalb es schon vor über 40 Jahren zur Suche nach Alternativen kam. [31] Heute besitzt neben anderen Materialien wegen seiner bereits beschriebenen, sehr guten Festigkeit und seinen minimalen Interaktionen mit dem angrenzenden Gewebe vor allem YSZ größte Beliebtheit als

Zahnimplantat. [32] Bei der Materialwahl für künstliche Kronen oder ganze Brücken ist im Seitenzahnbereich (bei denen es fast ausschließlich um die mechanischen Eigenschaft geht) YSZ mit 3 mol% Y_2O_3 bestens geeignet. Im Bereich der Frontzähne, bei denen Ästhetik sehr groß geschrieben wird, wird für einzelne Kronen aufgrund seiner höheren Transluzenz und somit eines natürlicheren Aussehens meist YSZ mit 5 mol% Y_2O_3 verwendet. [23] Vor allem Lithium-Disilikat bietet aufgrund seiner idealen optischen Eigenschaften eine mögliche Alternative als Material für den Frontzahnbereich. [27]

Um einen optischen Eindruck eines keramischen Zahnersatzes zu bekommen, ist als Beispiel in Abbildung 9 eine 3-gliedrige Brücke aus YSZ dargestellt.



Abbildung 9: 3-gliedrige YSZ-Brücke [33]

Abschließend ist ein schematischer Überblick der Herstellungsschritte ausgehend von den Rohstoffen (inklusive der typischen Länder, in denen der Abbau bzw. die Verarbeitung stattfindet) bis hin zum fertigen keramischen Zahnersatz in Abbildung 10 grafisch dargestellt.

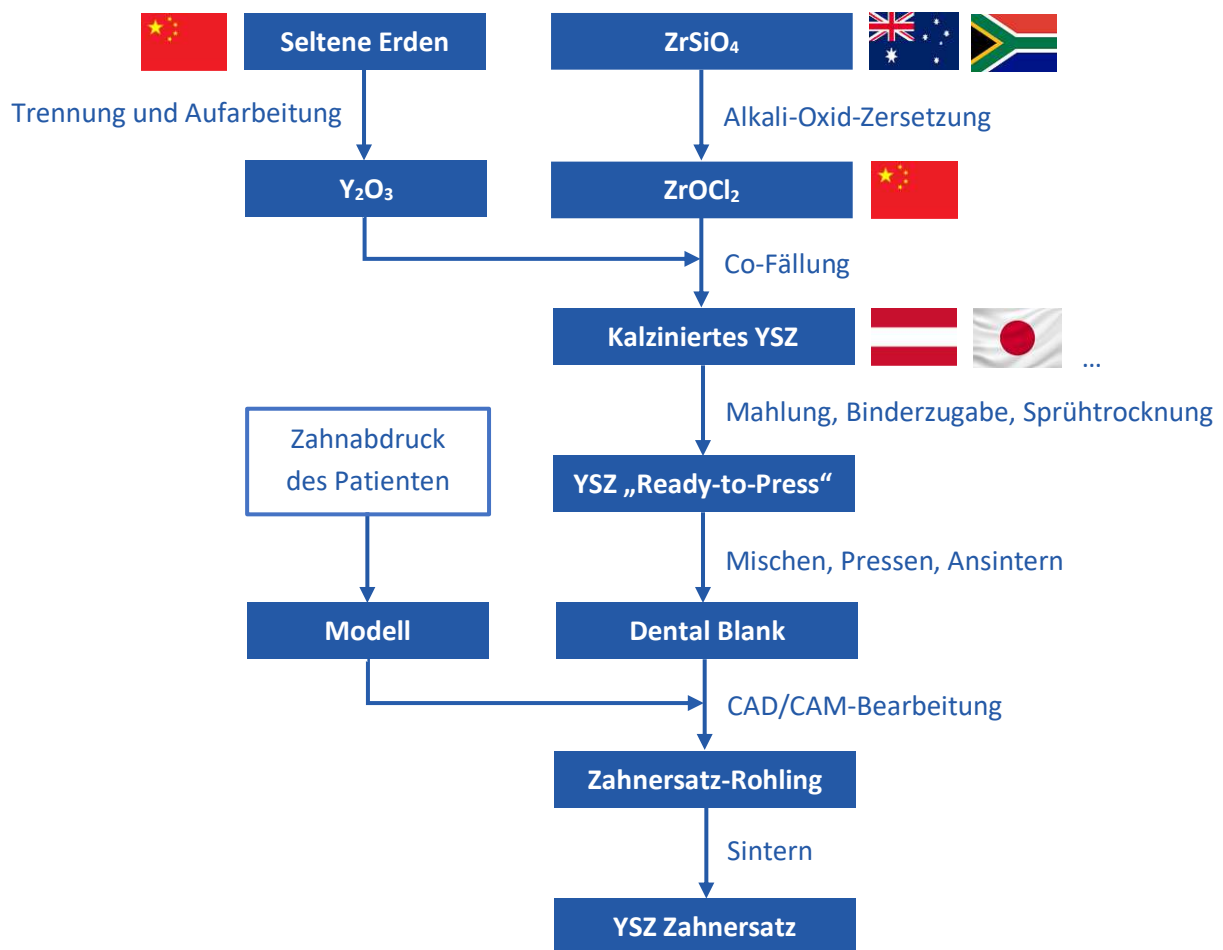


Abbildung 10: Schematischer Überblick des gesamten Herstellungsprozesses eines YSZ-Zahnersatzes

2.2 Zielsetzung und Versuchsplan

Um die bereits beschriebene große Menge an Abfall (über 80 % des *Dental Blanks*) nicht verworfen zu müssen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen geeigneten Recyclingprozess für *Dental Blanks* für eine Rückführung in die gleiche Anwendung bzw. eine Verwendung in einem neuen Markt zu finden und zu evaluieren. Dieser Recyclingprozess soll möglichst nahe an einem bestehenden Herstellungsprozess eines Ready-to-Press YSZ-Pulvers liegen, um diesen möglichst einfach etablieren zu können. Besondere Beachtung muss beim Finden eines Recyclingprozesses auf die große Anzahl an Störquellen gelegt werden, welche das recycelte Pulverprodukt beeinflussen könnten. Darunter fallen beispielsweise der Farbdruk, Etikettenaufdrucke, händische Beschriftungen oder eventuelle Klebstoffreste. Darüber hinaus spielt auch die Vielzahl an verschiedenen Arten an *Dental Blanks* eine große Rolle und führt in der Versuchsidee im Folgenden zu zwei grundlegend verschiedenen Recyclingideen. Für die Unterscheidung von Bedeutung ist im ersten Schritt die chemische Zusammensetzung, welche sich vor allem in unterschiedlichen Yttriumoxid- sowie Aluminiumoxidgehalten widerspiegelt.

Branchenüblich werden, wie bereits beschrieben, vor allem die drei verschiedenen Y_2O_3 -Gehalte mit den Bezeichnungen 3Y, 4Y und 5Y verwendet, welche für die Gehalte 3 mol%, 4 mol% und 5 mol% an Yttriumoxid stehen. Weiters kann auch die Menge an Aluminiumoxid variieren, welche beispielsweise mit den Bezeichnungen 5A oder 25A gekennzeichnet ist, was einen Al_2O_3 -Anteil von 0,05 wt% bzw. 0,25 wt% repräsentiert. Um eine konsistente und verständliche Kennzeichnung zu gewährleisten, werden diese Kennzeichnungen in der gesamten vorliegenden Arbeit in dieser Weise verwendet. Neben der chemischen Zusammensetzung spielt für den Recyclingprozess in weiterer Folge vor allem die Farbe des *Dental Blanks* eine entscheidende Rolle. Diese kann zwischen der Farbe Weiß und den 16 grundlegenden VITA-Farben variieren.

Um *Dental Blanks* zu recyceln und wieder als *Dental Blanks* verwenden zu können, ist es unumgänglich, wieder die gleiche chemische Zusammensetzung sowie die gleiche Farbe (in festgelegten Toleranzen) zu erreichen. Deshalb beschäftigt sich der erste Ansatz des Recyclings mit einem sortenreinen Recyclingprozess, was bedeutet, dass nur *Dental Blanks* des exakt gleichen Typs verwendet werden. Hierbei kommen nur Monolayer-Blanks in Frage, da ein Multilayer Aufbau nach Mahlung des Blanks nicht mehr wiederherstellbar wäre. Um eine breite Palette an Versuchsergebnissen zu erhalten, sollen möglichst viele verschiedene Typen verwendet werden. Dabei soll neben verschiedenen Typen an weißen *Dental Blanks* auch *Dental Blanks* mit der Farbe A2, einer der häufigsten VITA-Farben, untersucht werden. Um die grundsätzliche Möglichkeit eines Recyclings bestätigen zu können, soll mit dem Idealfall von störstofffreien *Dental Blanks* gearbeitet werden. Dies bedeutet, dass alle Störstoffe manuell vor dem eigentlichen Recyclingprozess entfernt werden. Trotzdem sollen für eine Einschätzung der Auswirkung solcher Stoffe zusätzliche Sinterversuche durchgeführt werden. Für den Erhalt eines Vergleiches zwischen originalem *Dental Blank* und recyceltem Pulver sollen für alle Versuche Referenzen hergestellt werden. Dafür werden aus dem Original-Blank Rondellen ausgefräst und durch Analysen geeignete Referenzwerte bereitgestellt.

Als zweiter Ansatz des Recyclings und als Alternative zur Trennung in Herstellungstypen der *Dental Blanks* (und Abtrennung von Störstoffen) wird ein nicht-sortenreiner Recyclingprozess getestet. Dabei wird eine Mischung an verschiedensten *Dental Blanks* (verschiedene Y_2O_3 - bzw. Al_2O_3 -Gehalte, verschiedene Farben, verschiedene Hersteller, inklusive Farbaufdrucken) den Recyclingprozess durchlaufen und für eine Verwendung in einem eventuellen anderen

Marktbereich zuerst nach Wunsch dotiert und in weiterer Folge durch Zugabe eines Pigmentes eingefärbt.

Neben der Klärung der technischen Machbarkeit eines Recyclingprozesses für *Dental Blanks* selbst, erfolgt in Kapitel 6 ein grundlegender technischer, ökologischer sowie ökonomischer Vergleich zwischen dem standardmäßigen Herstellungsprozess und eines sortenreinen Recyclingprozesses. Der Fokus liegt dabei auf der Darstellung der produzierten Abfallmengen, der potentiellen Reduktion des CO₂-Ausstoßes sowie der eventuellen ökonomischen Vorteile eines erfolgreich etablierten Recyclingprozesses.

3 Experimentelle Untersuchungen zur Durchführung des Recyclingprozesses

3.1 Ausgangsmaterialien und Typen von *Dental Blanks*

Die Schritte des benötigten Recyclings werden von den für die Versuche verfügbaren *Dental Blank* Rückständen geprägt. In der Zahnersatzindustrie werden dabei verschiedene Geometrien verwendet. Einerseits gibt es Blöcke, welche mit einem Plastikaufsatz beklebt werden, um sie so in eine Fräsmaschine zur Bearbeitung einspannen zu können (dargestellt in Abbildung 11). Aus kleinen Einzelblöcken (siehe Abbildung 11 links) können einzelne Kronen gefräst werden. Rechts in Abbildung 11 sind größere Blöcke zu sehen, aus welchen dreigliedrige Brücken herstellbar sind. Großteils ist dabei „nur“ der Farbcode (beispielsweise A2) in den Block eingestanzt. Da die Herstellungsfirma dieser Blöcke, die diese für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt hat, diese normalerweise firmenintern ausfräst und nicht verkauft, ist kein Werbeaufdruck enthalten. Andererseits gibt es runde *Dental Blanks*, wovon ein beispielhafter Auszug in Abbildung 12 zu sehen ist, aus welchen mehrere Zahnkronen, Brücken usw. gewonnen werden können. Diese sind mit Höhen im Bereich zwischen 14 und 30 mm und einem Durchmesser von 95 oder 98 mm erhältlich und besitzen eine eingearbeitete Kante am Rand, welche ein Einspannen in die CAD/CAM-Maschine ermöglicht. Sie beinhalten somit keinen Klebstoff, lediglich ein Beschriftungsetikett bzw. einen Farbaufdruck. Das Etikett ist für die Fräsbearbeitung von großer Bedeutung, da darauf die VITA-Farbe, der Aufbau (Mono- oder Multilayer) sowie der Schrumpffaktor enthalten sind. Vor allem die Kenntnis des Schrumpffaktors auf mehrere Kommastellen genau ist für den Zahntechniker essentiell, da dieser für den Erhalt der richtigen geometrischen Maße beim Fräsvorgang eingerechnet werden muss. Der zusätzliche Farbaufdruck, welcher meist auf der Oberseite zu sehen ist, dient lediglich der optischen Aufwertung und des Werbezweckes. Die anfänglichen Versuche wurden mit diesem Block-Typ gestartet. In der tatsächlichen „Rohstoff“-Versorgung spielt dieser Block-Typ allerdings eine untergeordnete Rolle, da dieser hauptsächlich am amerikanischen Markt verwendet und wie bereits beschrieben bei der herstellenden Firma selbst weiterverarbeitet wird. Der Fokus liegt auf der Etablierung eines Recyclingprozesses von *Dental Blanks*, wie sie in Abbildung 12 zu sehen sind.



Abbildung 11: Beispiele von Blöcken zur Herstellung von Einzelkronen oder dreigliedrigen Brücken

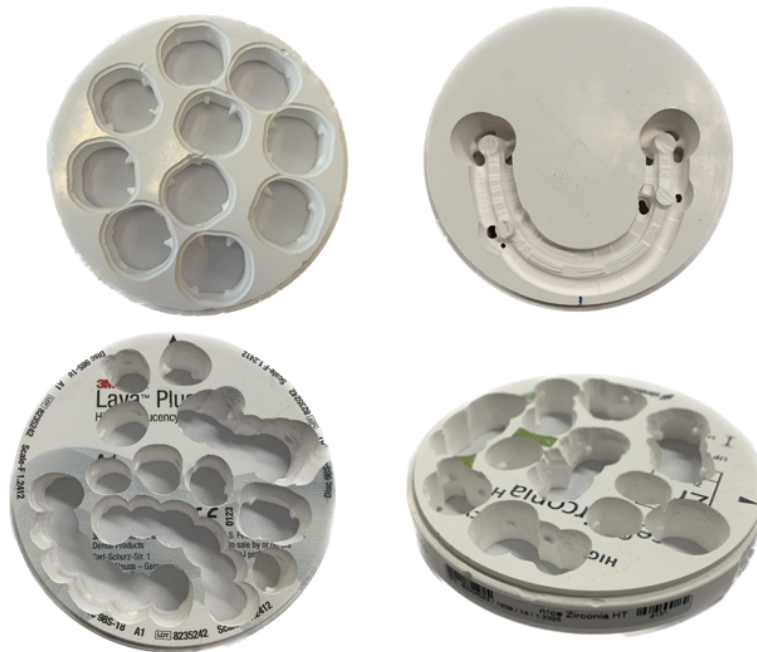


Abbildung 12: Beispiele von Dental Blank Rückständen

3.2 Vorversuche zu Störstoffen an *Dental Blanks*

Wie bereits erörtert, bestehen *Dental Blank* Rückstände, welche recycelt werden sollen, nicht nur aus dem YSZ-Material, sondern wurden teilweise bedruckt bzw. beklebt. Diese Stoffe können potentielle Störstoffe für das Recycling sein, weil sie unbekannte Elemente in das recycelte Pulver einbringen, welche den ursprünglich genau eingestellten Farbeindruck des Materials verändern könnten. Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen eine Übersicht von Beschriftungen, Aufdrucken und Klebstoffresten, welchen in weiterer Folge Beachtung geschenkt werden sollte. Als Versuch zur Auswirkung dieser Stoffe wurden die in den Abbildungen gezeigten *Dental Blank* Rückstände in gleicher Weise wie beim Standardprozess beschrieben, mit zwei aufeinanderfolgenden Temperaturprogrammen (entspricht den Programmen des Entbinderns und Sinterns) behandelt, um eine optische Beurteilung daran

vornehmen zu können. Dabei liegt die Haltetemperatur des ersten Programmes bei 850 °C und jene des zweiten Programmes bei 1450 °C (vergleiche mit Abschnitt 3.6.3).



Abbildung 13: Potentielle Störstoffe auf Dental Blank Rückständen (Vorversuch 1)



Abbildung 14: Potentielle Störstoffe auf Dental Blank Rückständen (Vorversuch 2)

Als weitere Variante wurde jener *Dental Blank*, wie er für den Recyclingprozess eines sortenreinen Recyclings in Abschnitt 3.4.3 verwendet wird, in unberührter Weise derselben Temperaturbehandlung ausgesetzt. Das Ausgangsbild des *Dental Blanks*, welches keine Etiketten oder Klebstoffe, dafür aber eventuell problematische Farbaufdrucke zeigt, kann Abbildung 15 entnommen werden.



Abbildung 15: Dental Blank 4Y (Weiß) mit Farbaufdruck

3.3 Genereller Versuchsablauf des Recyclings

Um den vorgeseinterten *Dental Blank* Rückstand recyceln zu können, wurde in allen Versuchen ein sehr ähnlicher Recyclingablauf im Labor durchgeführt. In einem ersten Schritt wurde der *Dental Blank* mit einer Scheibenmühle grob zerkleinert. Ziel dabei war es, eine Partikelgröße < 500 µm zu erreichen, um einen Eintrag in den nächsten Zerkleinerungsschritt, die Luft-Gegenstrahl-Mühle, zu ermöglichen. Diese sollte wiederum eine Zerkleinerung der Partikelgröße auf < 100 µm erreichen. Als nächster Schritt wurde eine Nassmahlung mit einer

Rührwerkskugelmühle durchgeführt, bis die angestrebte Partikelgrößenverteilung erreicht wurde. Mit dem so erhaltenen Pulver wurde ein Binderansatz hergestellt und dieser im Anschluss sprühgetrocknet.

3.3.1 Zerkleinerung mit einer Scheibenmühle

Im ersten Zerkleinerungsschritt wurde eine Scheibenmühle der Firma FRITSCH genutzt, wie sie in Abbildung 16 zu sehen ist. Dieser Mühle konnte händisch eine Stückgröße von ungefähr 2x3 cm Grundfläche zugeführt werden, wobei mit einem Minimalabstand der Mahlscheiben (Rotor und Stator) gearbeitet wurde. Sollten die Blanks diese Maximalgröße überschreiten, so wurden diese mit einem herkömmlichen Hammer vorzerkleinert. Nach einmaligem Durchlauf durch die Mühle wurde das erhaltene Pulver mittels Rüttelsieb mit einer Maschenweite von 500 μm gesiebt und der Rückstand erneut bei der Scheibenmühle aufgegeben, bis eine komplette Fraktion mit einer Partikelgröße kleiner 500 μm erhalten wurde. Da diese Mühle firmenintern für diverse Materialien genutzt wird, wurde vor der eigentlichen Mahlung stets ungefähr 200 g eines YSZ-Altmaterials zerkleinert, um somit eine Vorreinigung zu erzielen.



Abbildung 16: Scheibenmühle zur Vorzerkleinerung

3.3.2 Zerkleinerung mit einer Fließbettgegenstrommühle

Im zweiten Zerkleinerungsschritt wurde eine Fließbettgegenstrahlmühle AFG-100 der Firma HOSOKAWA ALPINE verwendet, wie sie in Abbildung 17 zu sehen ist. Diese kann mit einem Material der Partikelgröße $< 500 \mu\text{m}$ gestartet werden und soll eine Partikelgröße $< 100 \mu\text{m}$ nach beendeter Mahlung erreichen. Zur Sicherung vor Kontaminationen wurde jeweils eine anfängliche Reinigungsfraction (ungefähr 200 g) jeder Mahlung verworfen.

Das Funktionsprinzip der Fließbettgegenstrommühle besteht aus einer Umwandlung von Wärme in kinetische Energie durch die Expansion eines komprimierten Gases. Dabei erfolgt die Zerkleinerung ausschließlich durch eine Partikel-Partikel-Kollision im Brennpunkt, wobei über die Drehzahl eines Sichtrades die Feinheit des Pulvers eingestellt werden kann. Da es bei der Mahlung zu keinem Kontakt mit Maschinenbauteilen kommt, können Kontaminationen des Mahlgutes sehr gut vermieden werden. Entscheidend für diese Art der Zerkleinerung sind hohe Strahlbelastungen, da diese zu hohen Partikelkonzentrationen in den Düsenstrahlen und somit zu hohen Aufprallwahrscheinlichkeiten führen. [34] Sehr fein gemahlene Partikel (Staub) werden automatisch aussortiert und in einem angeschlossenen Filter gesammelt.



Abbildung 17: Fließbettgegenstrahlmühle AFG-100

3.3.3 Zerkleinerung mit einer Rührwerkskugelmühle

Die Mahlung in der Dyno®-Mill Multi Lab Rührwerkskugelmühle der Firma WAB erfolgte nass, sodass unter Rühren ein Ansatz mit 50 % Feststoffgehalt in deionisiertem Wasser hergestellt wurde. Je nach Viskosität der erhaltenen Suspension wurde diese mit wenigen Gramm eines firmeninternen Verflüssigers eingestellt. Die Mahlung erfolgte mit YSZ-Mahlkugeln eines Durchmessers von 0,5 mm und bei einer Umdrehungszahl von 2390 U/min. Dabei wurde die Suspension durch einen Behälter inklusive mechanischem Rührer und Pumpe im Kreislauf geführt. Beim Start jeder Mahlung wurde sowohl der pH-Wert als auch die

Partikelgrößenverteilung (PGV) gemessen. Zum Erreichen der angestrebten Partikelgröße musste der notwendige Energieeintrag herausgefunden werden, welcher grundsätzlich in den Stufen 0,80, 1,0 und 1,2 kWh/kg variiert wurde. Für all diese Stufen (oder zumindest für die benutzten Stufen bis zum Erreichen der Zielgröße) wurden PGV-Messungen als auch BET-Messungen durchgeführt. In Abbildung 18 ist der beschriebene Aufbau samt Kreislaufführung der Suspension bei offener Mühle (links) also auch geschlossener Mühle im betriebsbereiten Zustand (rechts) zu sehen.



Abbildung 18: Rührwerkskugelmühle

3.3.4 Herstellung des Binderansatzes

Aus der erhaltenen, gemahlenden Suspension der Rührwerkskugelmühle wurde ein Binderansatz hergestellt. Sollte dies nicht direkt erfolgen, so wurde die Suspension in einer PE-Dose auf einem Walzenstuhl in Bewegung gehalten. Der Bindergehalt liegt typischerweise zwischen 3,5 und 5 wt% und sollte generell so gering wie möglich gehalten werden, da das notwendige Entbindern sehr zeit- und kostenintensiv ist. Der proprietäre Binderansatz besteht aus sechs Komponenten, welche im Wesentlichen in die Kategorien Dispergierhilfsmittel, Presshilfsmittel, Gleithilfsmittel und temporäre Bindemittel unterteilt werden können. Das Dispergierhilfsmittel soll ein Absetzen der Partikel verhindern. Die Aufgabe des Presshilfsmittels liegt in einer Aufweichung der Granulate, was zu einer besseren Verpressbarkeit führt. Um die Reibung an der Pressmatrize sowie zwischen den Granulaten untereinander zu verringern, wird ein Gleithilfsmittel eingesetzt. Eine der wichtigsten Funktionen besitzt das Bindemittel, da dieses ausschlaggebend für die Grünfestigkeit sowie

Kantenstabilität der Presslinge ist. [35] Bei der Zugabe wurde stets der pH-Wert und der Feuchtigkeitsgehalt (beschrieben in Abschnitt 3.7.10) gemessen. Nach Beendigung aller Zugaben wurde zur Überprüfung eine Rheologie-Messung (nach Abschnitt 3.7.11) durchgeführt, um zu gewährleisten, dass der Schlicker nicht zu viskos ist. Für den fertigen Binderansatz sind vor allem der Feststoffgehalt und die Viskosität entscheidend.

3.3.5 Sprühtrocknung

Die Trocknung und somit Fertigstellung der gemahlenen Suspension erfolgte in einem Sprühtrockenturm des Typs Mobile Minor der Firma GEA, wie er in Abbildung 19 zu sehen ist. Dabei wurden die Suspensionen in den Sprühtrockenturm gepumpt, mit einem Zerstäuberrad verteilt und unter erhöhten Temperaturen definiert in der Luft getrocknet. Bei jedem neu gestarteten Trockenvorgang wurde mit einem sogenannten Vorlauf gearbeitet, wobei je nach Ansatzgröße das getrocknete Pulver für ungefähr 10 Minuten verworfen wurde. Bei dem Vorgang der Sprühtrocknung werden vereinzelt sehr kleine Partikelgrößen erhalten, welche sich nicht am Boden des Turmes sammeln, sondern aufgrund der Luftzirkulation über den Zyklon ausgetragen und verworfen werden. Die getrocknete Turm-Fraktion, welche als Endergebnis erhalten wurde, wurde zu allerletzt mit einem Sieb der Maschenweite 150 μm gesiebt. Die wichtigsten Parameter, welche bei der Trocknung zur Verwendung kamen und für das erhaltene Ergebnis repräsentativ sind, können Tabelle 2 entnommen werden.



Abbildung 19: Sprühtrockenturm Mobile Minor

Tabelle 2: Zusammenfassung der wichtigsten Sprühtrocknungsparameter

Inlet-Temperatur (°C)	Outlet-Temperatur (°C)	Abluft (U/min)	Zerstäuber (bar)
260	110	2200	4

3.4 Versuche eines sortenreinen Recyclings

In dieser Versuchsreihe wurde der in Abschnitt 3.3 beschriebene Recyclingprozess mit Erweiterung zweier Vorschritte mit sortenreinem Ausgangsmaterial durchgeführt. Dies bedeutet, dass nur *Dental Blanks* des exakt gleichen Typs einer Herstellungsfirma verwendet wurden, um diese mit einer Referenz, welche aus einem der Blanks gefertigt wurde, 1:1 vergleichen zu können. Als erste Erweiterung wurden alle verwendeten *Dental Blanks* komplett von potentiellen Störstoffen befreit. Dies bedeutet, dass jegliche Farbaufdrucke bzw. Etiketten mit einer Handschleifmaschine manuell entfernt und der Blank im Anschluss mit Druckluft gereinigt wurde. Als zweite Erweiterung wurden die *Dental Blanks* auf eine geeignete Größe für den Eintrag in die Scheibenmühle gebracht, da diese im Anlieferungszustand deutlich größer als der standardmäßige Rohstoff (Kieselsteingröße) sind. Dies wurde ebenfalls manuell durch Zerkleinerung mit einem Hammer und dazwischenliegender Schutzschicht zum Vermeiden von Verunreinigungen erreicht. Eine schematische Darstellung des ablaufenden Recyclingprozesses für alle sortenreinen Versuche kann Abbildung 20 entnommen werden.

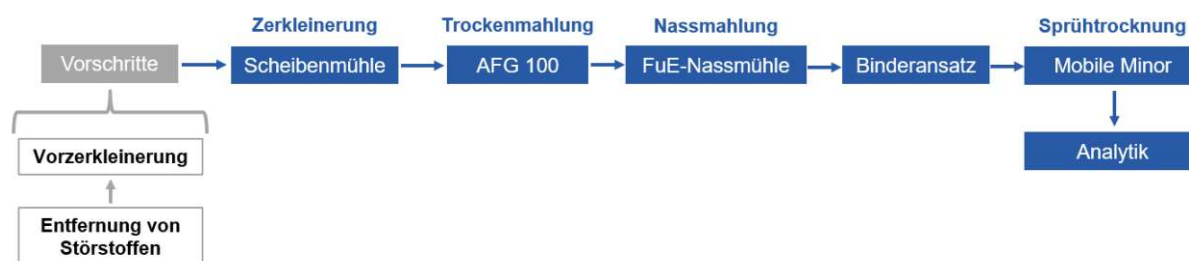


Abbildung 20: Schematische Darstellung des sortenreinen Recyclingprozesses

3.4.1 Versuch mit 3Y *Dental Blanks* der Farbe A2

Der erste Versuch wurde mit *Dental Blanks* des Typs 1 (siehe Abbildung 11) durchgeführt. Dieses Ausgangsmaterial besitzt die VITA-Farbe A2 und die chemische Zusammensetzung (analysiert mittels RFA) mit der Bezeichnung 3Y-5A (3 mol% Y_2O_3 und 0,05 wt% Al_2O_3). Für diesen Versuch wurden ungefähr 2 kg an Rückständen verwendet.

3.4.2 Versuche mit 3Y *Dental Blanks* der Farbe Weiß

Für diese Versuchsreihe wurde mit insgesamt drei verschiedenen Ausgangsmaterialien des Typs 2 (siehe Abbildung 12) ein Recyclingprozess durchgeführt. Als erstes wurden dabei ungefähr 1,9 kg *Dental Blank* Rückstände der Zusammensetzung 3Y-5A verwendet, welche fortlaufend in dieser Kategorie mit V1-3Y-5A-W (Versuch 1, Weiß) bezeichnet werden. Im Anschluss wurden noch zwei weitere Recyclingabläufe mit *Dental Blank* Rückständen der Typen 3Y-25A (Bezeichnung V2-3Y-25A-W) und 3Y-5A (Bezeichnung V3-3Y-5A-W) eines anderen Herstellers durchgeführt. Dabei wurden ungefähr jeweils 1,3 kg verwendet.

3.4.3 Versuch mit 4Y *Dental Blanks* der Farbe Weiß

Nachdem das Recycling für die chemische Zusammensetzung 3Y und die Farben A2 und Weiß getestet wurde, sollte eine weitere Variable geändert werden. Dafür wurde ein Versuch mit ungefähr 3,7 kg weißen 4Y *Dental Blanks* durchgeführt, welche den Vorteil aufweisen, dass sie nachweislich aus YSZ-Pulver der Treibacher Industrie AG hergestellt wurden. Somit kann zusätzlich ein Vergleich der Analysen zwischen *Dental Blank* und recyceltem Pulver gezogen werden.

3.5 Versuch eines nicht-sortenreinen Recyclings

Ziel dieses Versuches ist die Herstellung einer Probe der Zusammensetzung 3Y-25A in der Farbe Schwarz, welches beispielsweise in der Schmuckindustrie Anwendung finden könnte. Für den Fall eines nicht-sortenreinen Recyclingprozesses wurden 5 kg verschiedenste *Dental Blanks* herangezogen. Dabei wurde weder zwischen chemischer Zusammensetzung noch verschiedenen Farben oder Aufdrucken unterschieden, und ein Mix aus allen Varianten verwendet. Dafür wurde diese Mischung ohne Entfernung der Aufdrucke in gleicher Weise wie in Abschnitt 3.4 zerkleinert und trocken gemahlen. Nach Beendigung wurde die chemische Zusammensetzung dieser Mischung (Y_2O_3 - und Al_2O_3 -Gehalt) analysiert. Da hauptsächlich 3Y-, 4Y- und 5Y-Materialien vorhanden sind, ergibt sich im Schnitt ein für das avisierte 3Y zu hoher Yttriumoxidgehalt, welcher in richtiger Menge mit einem 2Y-0A Rohstoff dotiert werden konnte. Wie bereits beschrieben ist der Aluminiumoxidgehalt in Dentalanwendungen geringer (unter 0,25 wt%), da Al_2O_3 die benötigte Transluzenz verringert. Aus diesem Grund musste Al_2O_3 zugegeben werden, um die Vorteile der erhöhten Sinteraktivität sowie Risszähigkeit, welche bei technischer Keramik benötigt werden, ausnutzen zu können. Um eine Schwarzfärbung zu erhalten, wurde nanokristallines Manganoxidpulver (MnO_2) verwendet, welches in einer Menge von 0,6 wt% zugegeben wurde. All diese Zusatzstoffe wurden dem

Recyclingmaterial beim Prozessschritt der Nassmahlung zugegeben. Alle anderen Schritte erfolgten in Analogie zum Prozessablauf der Versuche des sortenreinen Recyclings (siehe Abschnitt 3.4). Eine schematische Darstellung des Prozessablaufes eines nicht-sortenreinen Recyclings kann Abbildung 21 entnommen werden.

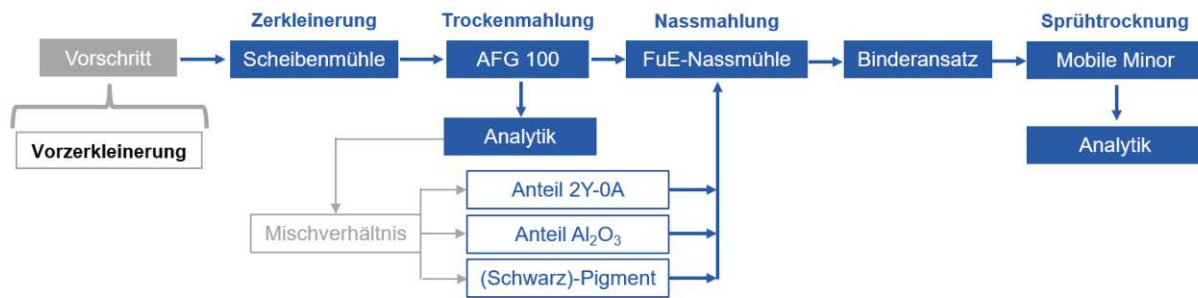


Abbildung 21: Schematische Darstellung des nicht-sortenreinen Recyclingprozesses

3.6 Herstellung von Prüftabletten

Für analytische Untersuchungen mussten Prüftabletten gepresst (oder im Falle der erstellten Blank-Referenzen geschnitten), gesintert, geschliffen und poliert werden. Mit Hilfe dieser konnten Farbe, Transluzenz, Festigkeit und Sinterdichte aller hergestellten Pulverproben geprüft sowie der Schliff unter dem Lichtmikroskop betrachtet werden. Für Dilatometermessungen mussten spezielle „Stäbchen“ hergestellt werden.

3.6.1 Pressen von Prüftabletten

Alle Prüftabletten wurden mit einer Hydraulikpresse PWV 6 ES von P/O/WEBER gepresst, wie sie in Abbildung 22 zu sehen ist. Für die Prüftabletten der Sinterdichte wurden dabei stets 7 g Pulver eingewogen und dieses gepresst. Aus der so erhaltenen Tablette konnte durch Abmessen der Höhe, des Durchmessers sowie Abwiegen der Masse die Gründichte berechnet werden. Für die Prüftabletten zur Evaluierung der Farbe, Transluzenz sowie der Stäbchen der Dilatometrie hingegen wurden die in Tabelle 3 festgehaltenen Höhen angestrebt. Mit diesen angeführten Presshöhen wird nach Beendigung des Sinterprozesses, welcher eine Schwindung von ungefähr 18-20 % aufweist und durchgeführten Schleif- bzw. Polierschritten die vorgegebenen Höhen der einzelnen Prüftabletten erreicht, wie sie in Tabelle 5 festgehalten wurden.

Tabelle 3: Benötigte Geometrien, Massen und Anzahl der Prüftabletten

Prüftabletten	Soll-Presshöhe (mm)	Soll-Pressmasse (g)	Stempelabmessungen (mm)	Anzahl
Farbe	3,6	/	∅ 17,9	3
Transluzenz	1,6	/	∅ 17,9	3
Sinterdichte	/	7	∅ 17,9	3
Dilatometrie	≈ 12	/	20x5	1
Festigkeit	2,1	/	∅ 17,9	36



Abbildung 22: Hydraulikpresse

Die Presswerkzeuge, bestehend aus einem beweglichen Oberstempel sowie Unterstempel und einer feststehenden Matrice, wurden speziell auf YSZ-Dental Anwendungen abgestimmt. Der angewandte Pressdruck von 200 MPa entspricht dem maximalen Druck, der in Dentalanwendungen Verwendung findet. Alle wichtigen Presseinstellungen können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Zusammenfassung der wichtigsten Press-Parameter

Vorkraft (kN)	Presskraft (kN)	Pressdruck (MPa)	Endkraft (kN)	Rampenzeit (s)	Haltezeit (s)
3,0	50,0	≈ 200	5,0	2,0	10,0

3.6.2 Bearbeiten der Prüftabletten

Zur Herstellung der Referenztabletten mussten aus den *Dental Blanks* geeignete Stücke erhalten werden. Da dies mit vorhandenen Geräten nicht möglich war, wurde in Zusammenarbeit mit einem Zahntechniker (Winterling Dental) Rondellen bzw. kleine Zylinder (für die Dilatometermessung) aus den Blanks ausgefräst (CAD/CAM), welche in Abbildung 23 zu sehen sind, und diese im Anschluss weiterverarbeitet. Es wurde ein Secotom-50 Gerät der Firma STRUERS mit Trennscheibe verwendet. Das Trennen erfolgte mit einer Drehzahl der Trennscheibe von 2200 U/min und einem Vorschub von 0,2 mm/s. Aus den Rondellen wurden

Prüfabletten geeigneter Höhe für die benötigte Analyse geschnitten. Die geschnittenen bzw. geschliffenen Maße der angesinterten Blanks wurden so gewählt, dass nach den entstehenden Schwindungen des Sinterns die benötigten Maße erhalten wurden. Normalerweise wird das Schneiden mit Trennscheibe mit einem speziellen Kühl-Schmiermittel durchgeführt. Allerdings wurde in Voruntersuchungen festgestellt, dass dieses verwendete Mittel unter anderem die gemessene Farbe der Prüfabletten verfälscht, weswegen für diese Versuche das gesamte System auf eine reine Wasserkühlung umgebaut wurde.

Für die Untersuchung der Schwindung mittels Dilatometrie musste der gepresste Zylinder mit der quadratischen Grundform von 5x20 mm mit gleichen Einstellungen so getrennt werden, dass ein Zylinder der Grundform 5x5 mm entstand.

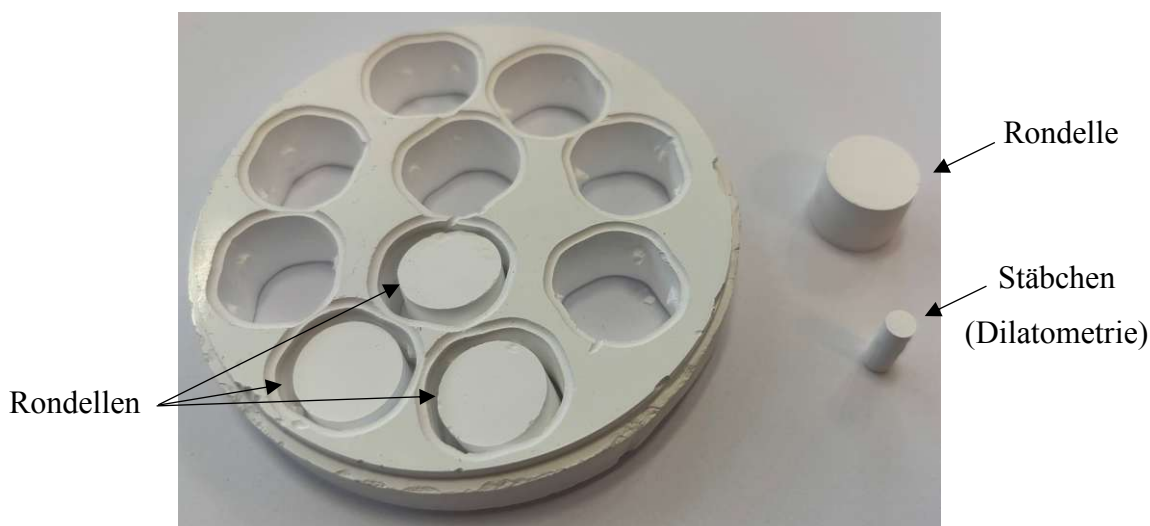


Abbildung 23: Dental Blank Rückstand inklusive daraus ausgefräster Rondellen bzw. Stäbchen

3.6.3 Entbindern und Sintern der Prüfabletten

Nachfolgend soll der grundsätzliche Vorgang des Entbinderns und Sinterns in der Dentalindustrie veranschaulicht werden. Abbildung 24 soll dabei die stattfindenden Sinterprozesse graphisch darstellen. Im ersten Schritt erhält man nach dem Pressen einen *Dental Blank* Rohling, welcher allgemein als Grünling (mit ca. 30 % Restschwindung) bezeichnet wird. Dieser enthält noch organische Binder im Gefüge. Durch das bereits beschriebene industrielle Vorsintern wird der Binder entfernt und der Schrumpffaktor definiert. Es wird eine Festigkeit des Blanks erhalten, welche für eine Bearbeitung optimal ist. Außerdem kann an dem erhaltenen Weißling durch die vorherrschende Restporosität ein eventuelles

Infiltrieren mit Färbeflüssigkeiten stattfinden. Nach dem Dichtsintern wird ein Endprodukt ohne Restporosität erhalten. [30]

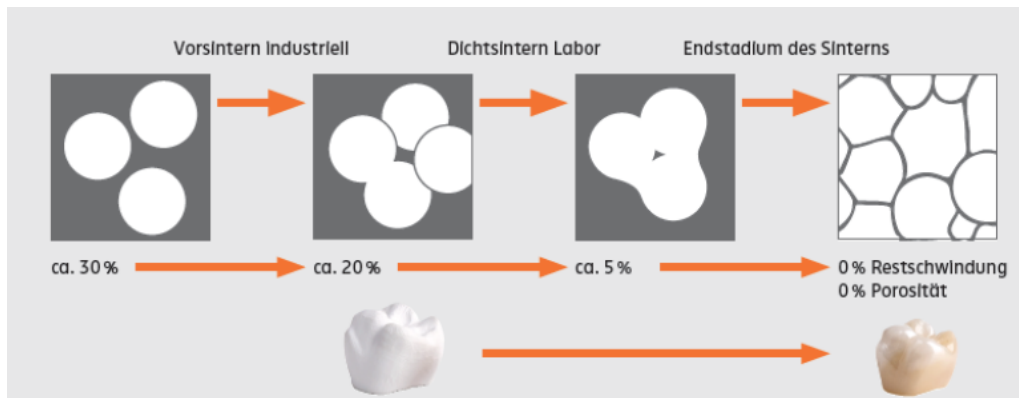


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Sinterprozesse in der Dentalindustrie [30]

Vor dem Sintervorgang wurden alle Prüftabletten auf eine Aluminiumoxidplatte gelegt und in einem speziellen Ofen der Firma RHODE (Typ LE 120/13 DB) entbinderd. Dabei wurde das in Abbildung 25 zu sehende Temperaturprogramm verwendet. Dieser Zwischenschritt war notwendig, da der organische Binder gezielt entfernt bzw. nachverbrannt werden musste. Dies geschieht in diesem speziellen Entbinderofen mit einer aktiven Belüftung und thermischen Nachverbrennung, da ohne diese Einrichtungen trotz Temperaturbehandlung noch organische Reste in der Keramik zurückbleiben würden. Die Endtemperatur (in diesem Fall von 850 °C) wich von jener des industriellen Vorsinterns ab, da sich Größe und weitere Verwendung der Prüftabletten von der tatsächlichen Anwendung (keine Bearbeitung, sondern direktes Sintern im Anschluss) unterschieden.

Nach Entnahme aus dem Entbinderofen wurden alle Prüftabletten in einem Hochtemperaturofen der Firma THERMAL TECHNOLOGY GMBH gesintert. Dabei wurde mit einer Aufheizrate von 6,5 K/min aufgeheizt und die Temperatur bei 1450 °C für 2 Stunden gehalten. Im Anschluss wurde mit höchst möglicher Abkühlrate gekühlt und die Prüftabletten bei Raumtemperatur entnommen.

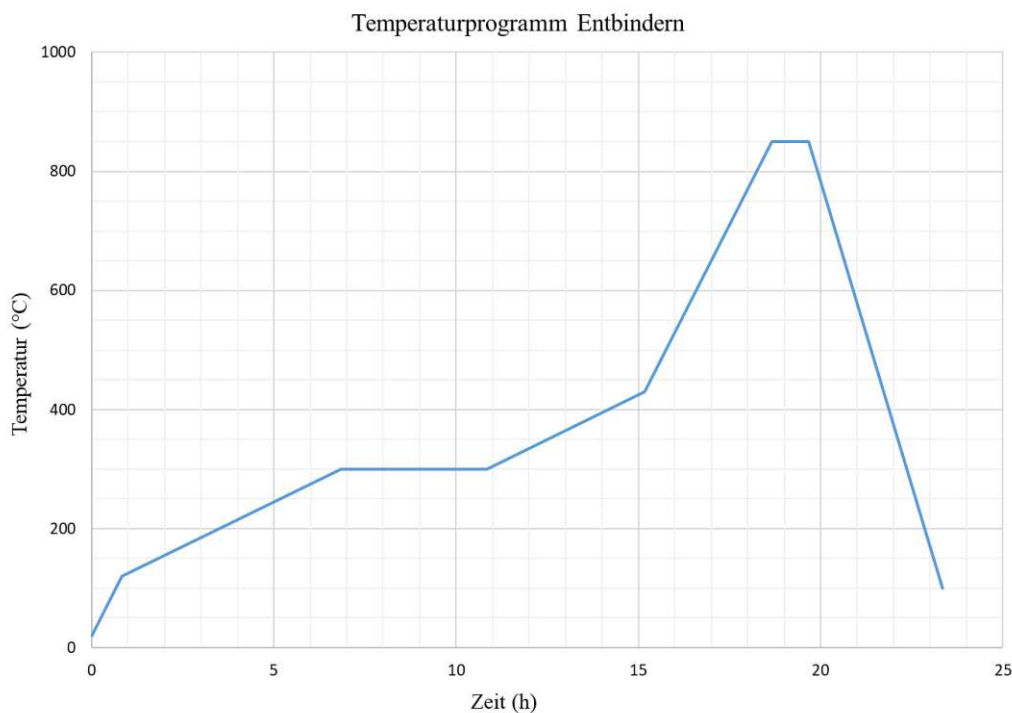


Abbildung 25: Temperaturprogramm beim Entbindern

3.6.4 Schleifen und Polieren der Prüftabletten

Das Schleifen sowie das Polieren der Prüftabletten erfolgten auf einem Saphir 550 Gerät der Firma QATM, wie es in Abbildung 26 zu sehen ist. Die Proben wurden dafür in Probenbehälter aus Kunststoff mit passendem Durchmesser gegeben. Sollten die zu bearbeitenden Proben noch zu große Durchmesser aufweisen, wurden diese mit einer Schleifscheibe mit 125 μm Körnung bei niedriger Drehzahl passend geschliffen. Im ersten Schritt der Oberflächenpräparation wurde mit einer Diamantschleifscheibe mit einer Körnung von 125 μm geschliffen, bis die Prüftabletten die geeigneten Höhen aufwiesen oder bis keine groben Kratzer auf der Oberfläche mehr zu sehen waren. Dies geschah mit einer Umdrehung der Schleifscheibe von 250 U/min, einer Umdrehung der Probenhalterung entgegengesetzt der Schleifscheibendrehung von 125 U/min und einer Kraft auf den Probenkörper von 30 N.

Im nächsten Schritt wurden die Proben zuerst mit einer 15 μm Diamantsuspension auf Wasserbasis mit einer Polierscheibe für 3 min vopoliert. Dafür wurde eine automatische Einbringung von Diamantsuspension sowie Schmiermittel verwendet. Die Einstellungen für den Poliervorgang lagen bei einer Umdrehung der Polierscheibe von 150 U/min, einer Umdrehung der Probenhalterung entgegengesetzt der Polierscheibendrehung von 75 U/min und einer Kraft auf den Probenkörper von 20 N. Der Polierschritt zur Fertigstellung umfasste

noch ein Polieren mit einer 9 μm Diamantsuspension für 5 min, wobei die beschriebenen Parameter gleichblieben. Lediglich jene Proben, welche mit einem Lichtmikroskop betrachtet werden sollten, wurden noch zusätzlich mit einer 3 μm sowie 1 μm Diamantsuspension bei ebenfalls gleichen Einstellungen poliert. Eine Zusammenfassung der wichtigen Parameter der einzelnen Prüftabletten kann Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5: Festgelegte Parameter der fertig bearbeiteten Prüftabletten

Prüftabletten	Soll-Höhe (mm)	Toleranz (mm)	Soll-Masse (g)	Endpolierschritt
Farbmessung	2,8	$\pm 0,05$	/	9 μm
Transluzenz	1,0	$\pm 0,02$	/	9 μm
Sinterdichte	/	/	7	/
Lichtmikroskop	/	/	/	1 μm
Festigkeit	1,54	$\pm 0,02$	/	15 μm

Eine Ausnahme des beschriebenen Schleif- und Polierprozesses bildet die Bearbeitung der Prüftabletten zur Festigkeitsbestimmung. Diese wurden zuerst mit einer Schleifmaschine des Typs Phoenix4000 der Firma BUEHLER und einer Probenhalterung, welche 12 Prüftabletten gleichzeitig aufnehmen kann, auf die richtige Höhe geschliffen (Diamantschleifscheibe mit einer Körnung von 125 μm). Im Anschluss wurde der Endpolierschritt mit einer Fixzeit von 2 Minuten und einer 15 μm Diamantsuspension auf Wasserbasis mit einer Polierscheibe durchgeführt.



Abbildung 26: Schleif-/Poliermaschine Saphir 550

3.6.5 Aufbereiten der Proben für das Lichtmikroskop/REM

Zur Betrachtung unter einem Lichtmikroskop wurden die bereits gemessenen Tabletten zur Bestimmung der Sinterdichte quer durchgeschnitten. Es wurde mit gleichen Einstellungen, wie

in Abschnitt 3.6.2 beschrieben, gearbeitet, mit der Ausnahme, dass ein geringerer Vorschub von 0,030 mm/s verwendet wurde. Dies war notwendig, da es sich hierbei nicht mehr um angesinterte, sondern um bereits vollständig gesinterte Tabletten handelt.

Die geschnittenen Proben wurde im Anschluss mit einem Opal 460 Gerät der Firma ATM und dazugehörigem Acrylharz warm eingebettet. Dies wurde bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 200 bar durchgeführt, wobei für 450 s erwärmt und für 240 s anschließend abgekühlt wurde. Die fertig eingebetteten Proben wurden geschliffen und poliert (beschrieben in Abschnitt 3.6.4).

Nach der Betrachtung der Schliffproben mittels Lichtmikroskop sollten diese zusätzlich auch noch mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Dafür mussten die eingebetteten Proben erneut in das Opal 460 Gerät gegeben und bei gleichen Einstellungen erwärmt werden. Diesmal wurde allerdings ohne Abkühlung gearbeitet, die heißen Proben mit einer Zange gehalten und vom Acrylharz entfernt. Zum Sichtbarmachen der Korngrenzen wurden die Proben zusätzlich thermisch geätzt. Dafür wurden die ausgebetteten Proben im Ofen mit einer Haltezeit von 30 Minuten bei 1300 °C und einer Aufheizrate von 5 K/min vorbereitet.

3.7 Charakterisierung

3.7.1 Dilatometrie

Bei einer Analyse mittels Dilatometer wird die Änderung der Länge über einen vorgegebenen Temperaturverlauf aufgezeichnet, um so Aufschlüsse über die thermische Ausdehnung bzw. Reaktionsverläufe oder Phasenumwandlungen gewinnen zu können. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde ein Dilatometer der Firma BÄHR THERMOANALYSE verwendet.

Wie bereits in Abschnitt 3.6 beschrieben, wurde bei der Herstellung der recycelten Versuchsproben die Abmessung eines quadratischen Zylinders mit einer Grundfläche von 5x5 mm und einer Höhe von 11 mm angestrebt. Für die Referenzproben wurden die ausgefrästen Zylinder verwendet, wie sie in Abbildung 23 zu sehen sind. Für die Durchführung der Messung wurde eine Aufheizrate von 5 K/min mit einer Endtemperatur von 1500 °C eingestellt. Da die Referenzzylinder aus angesinterten Blankteilen gefräst wurden und somit keinen Binder mehr enthielten, wurden auch alle recycelten Stäbchen zuerst mit dem in Abschnitt 3.6.3 beschriebenen Temperaturprogramm entbindert und erst im Anschluss

vermessen. Der Aufbau des Gerätes inklusive eingesetzter Probe kann in Abbildung 27 eingesehen werden.

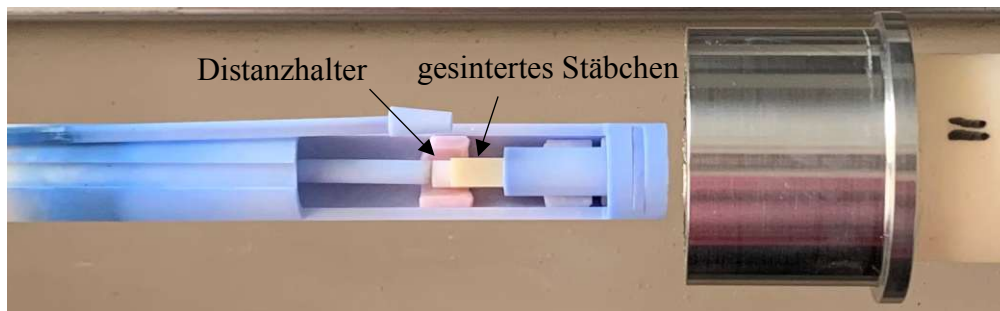


Abbildung 27: Dilatometer mit eingelegtem (bereits gesintertem) Stäbchen

3.7.2 Röntgendiffraktometrie (RDA)

Eine Analyse der aufgearbeiteten *Dental Blanks* bzw. der recycelten Pulver mittels Röntgendiffraktometrie sollte Aufklärung über die Phasenzusammensetzung geben. Diese wurde mit einem X'PERT PRO Gerät der Firma PANALYTICAL durchgeführt, wobei die Auswertung mit dem Tool „HighScore Plus“ erfolgte. Dabei wurde sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt. Der spezielle Fokus dabei lag auf der Unterscheidung der monoklinen und tetragonalen Phase des YSZ. Alle Proben der zerkleinerten Ausgangs-Blanks wurden auf eine Partikelgröße kleiner 100 µm gesiebt und im Anschluss gemessen. Für die Messung der recycelten Proben (im grünen als auch im gesinterten Zustand) wurden Prüftabletten, wie sie für die Messung der Farbe hergestellt wurden, verwendet (siehe Abschnitt 3.6).

3.7.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Zur Beurteilung der Bestandteile der Pulver wurde eine semi-quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Röntgenfluoreszenzspektrometer des Typs ZETIUM der Firma PANALYTICAL verwendet. Dafür wurden jeweils 10 g der Probe inklusive 1,5 g eines Wachses zu einer Tablette gepresst und mittels Rietveld-Methode mit Proportionalitätszählrohr vermessen. Zur Auswertung wurde das SuperQ 6 Programm mit einer Omnian-Datenbank verwendet. Das Hauptaugenmerk lag dabei an den prozentuellen Anteilen der Verbindungen ZrO_2 , Y_2O_3 , HfO_2 , Al_2O_3 . Auch auf eventuelle Färbeclemente wurde geachtet, wobei deren Anteil bereits so gering sein sollte, dass eine verlässliche quantitative Angabe mittels RFA nicht mehr gewährleistet werden kann. Hierzu müsste eine ICP-Analyse durchgeführt werden.

3.7.4 Analyse mittels optischer Emissionsspektroskopie

Bei Interesse von Bestandteilen in geringeren Mengen bzw. Verunreinigungen wurde die jeweilige Probe mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma analysiert. Als Probenvorbereitung erfolgte ein Aufschluss mit Lithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) sowie ein Mikrowellenaufschluss. Die Messung erfolgte mit einem ICP-OES 5110 der Firma AGILENT, wobei eine matrixangepasste Kalibration mit 5 Punkten angewandt wurde.

3.7.5 BET-Analyse zur Oberflächenbestimmung

Das BET-Gerät NOVA 4000E der Firma QUANTACHROME INSTRUMENTS wurde zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche herangezogen. Dabei wurde nach der DIN ISO 9277 und dem Prinzip von Brunauer, Emmett und Teller gearbeitet, welches auf der Gasadsorption beruht. Diese Messmethode wird vor allem zur Oberflächenermittlung poröser Keramiken und anderer poröser Festkörper herangezogen. [36] Die Messung erfolgte mit einer Probe aus dem Mahlschlicker, welche vor der Messung getrocknet wurde. Die Messung direkt aus dem Mahlschlicker war notwendig, da aufgrund von Belegung der Partikel mit organischem Binder, nach durchgeführter Sprühtrocknung, keine korrekten BET-Werte mehr erhalten werden können.

3.7.6 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PGV)

Für alle Zerkleinerungs- bzw. Mahlvorgänge war eine genaue Kenntnis der Partikelgrößenverteilung von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurden stets Messungen mit dem S3500 Gerätetyp der Firma MICROTRAC für Schritte mit Partikelgrößen von mehr als $15\text{ }\mu\text{m}$ (Trockenmahlung) sowie mit dem Bluewave Gerätetyp der Firma MICROTRAC für kleinere Partikelgrößen (Nassmahlung) durchgeführt. Beide Gerätetypen arbeiten nach dem Prinzip der Laserbeugung (im absorbierenden Modus) und bedürfen einer einheitlichen Probenvorbereitung, um repräsentative Ergebnisse zu bekommen. Für Messungen von Suspensionen (beispielsweise bei der Nassmahlung) wurden 5 mL dieser entnommen, mit deionisiertem Wasser auf 30 mL verdünnt und mit 5 Tropfen eines proprietären Dispergiermittels versetzt. Diese Verdünnungen wurden im Anschluss mit einem externen Ultraschallgerät, welches in Stabform in die Lösung getaucht wurde, für 40 Sekunden mit Ultraschall behandelt. Danach wurden tropfenweise Probe in den bereits zirkulierenden, mit ebenfalls 5 Tropfen Dispergiermittel versehenen Wasserkreislauf der Messgeräte getropft, bis das Messprogramm im grünen Bereich des Load-Faktors lag. Mit Hilfe des Programmes wurde eine geräteinterne Ultraschall-Behandlung für weitere 30 Sekunden durchgeführt und die

Messung zuletzt in dreifacher Wiederholung vorgenommen. Trockene Pulverproben wurden über eine spezielle Trockenmesszelle des Messgerätes aufgegeben und im Anschluss nach gleicher Behandlung und Einstellung vermessen.

Alle Messungen liefern als Ergebnis $D(i)$ -Werte, welche die Partikelgrößen in Perzentile (i sind %-Angaben) unterteilen. Für die Nassmahlung ist dabei vor allem der D_{90} -Wert interessant, welcher beschreibt, unter welcher Partikelgröße (in μm) 90 % aller Partikel liegen. Zusätzlich dazu wird auch ein Diagramm mit der Verteilungsfunktion der Partikelgröße ausgegeben. Diese soll im Idealfall eine monomodale und engverteilte Funktion sein. Bimodale Funktionen, was bedeutet, dass die Funktionen zwei Maxima besitzen, können zu Verschlechterungen in Verarbeitung und Verwendung führen.

3.7.7 Bestimmung der Sinterdichte

Die Bestimmung der Sinterdichte erfolgte nach dem archimedischen Prinzip, welches dem Auftrieb von Festkörpern in einer Flüssigkeit zugrunde liegt. Dafür musste im ersten Schritt die Masse des Prüfkörpers an der Luft gemessen werden. Im Anschluss wurde die Masse des Prüfkörpers mit Hilfe des archimedischen Aufbaus in Wasser (mit etwas Spülmittel) gemessen. Wichtig für die Durchführung ist die Kenntnis der genauen Temperatur, da diese die Berechnung der Wasserdichte erlaubt. Alle Messungen erfolgten mit einer Analysenwaage Cubis® der Firma SARTORIUS, wie sie in Abbildung 28 zu sehen ist. Diese Analysenwaage ermöglichte eine automatische Berechnung der Sinterdichte. Jede Prüftablette zur Bestimmung der Sinterdichte wurde dreifach hergestellt. Zu Beginn jeder Messserie wurde eine Referenz mit bekannter Dichte vermessen, um eine Kontrolle der Waage durchzuführen. Sollte der erhaltene Wert nicht innerhalb der tolerierten Grenze liegen, wurde die Referenzmessung wiederholt.



Abbildung 28: Analysenwaage inklusive archimedischem Aufbau

3.7.8 Transluzenzmessung

Die Transluzenz der hergestellten Prüfkörper (Herstellung beschrieben in Abschnitt 3.6) wurde mit einem Spectrophotometer V-750 der Firma JASCO gemessen. Dafür wurden die polierten Prüfkörper zuvor mit Ethanol gereinigt und überprüft, ob keine Papierfasern mehr darauf zu finden sind. Vor den eigentlichen Messungen wurde immer eine Nullsetzung durchgeführt und ein firmeninterner Standard (YSZ mit 3 bzw. 4 mol% Y_2O_3 und 0,05 wt% Al_2O_3) als Referenz vermessen. Für jeden Messvorgang selbst wurden zwei Messmethoden verwendet. Zuerst erfolgte eine spektrale Messung, wobei eine Wellenlänge von 850 bis 380 nm in 1 nm-Schritten durchlaufen und als Ergebnis ein Diagramm der Transluzenz über den Wellenlängenbereich des Lichtes erhalten wurde. Zusätzlich dazu wurde auch stets eine Messung mit der fixen Weglängen-Methode durchgeführt, wobei bei 600 nm (nach Nullsetzung und Referenzvermessung) gemessen wurde. Von jeder Probe wurden immer drei Prüfkörper hergestellt und jeder davon einmal gemessen.

3.7.9 Farbmessung

Die Farbmessung erfolgte mit einem Chroma Meter CR-400 der Firma KONICA MINOLTA, wie es in Abbildung 29 zu sehen ist. Zur Kalibration vor jeder Messserie wurde dabei im Farbsystem Y-x-y eine Kalibrationsplatte (rechts in Abbildung 29) dreimal vermessen und mit den Referenzwerten verglichen. Für die eigentliche Messung wurden die Prüftabletten (Herstellung beschrieben in Abschnitt 3.6) auf ein weißes Blatt Papier gelegt und die Oberflächen mit Ethanol gereinigt. Der Sensor wurde direkt senkrecht auf die Prüftabletten

gehalten und die Messung durchgeführt. Die Messung jeder Prüftablette erfolgte doppelt und beidseitig, wobei für jede Untersuchung drei Prüftabletten hergestellt wurden. Eine beidseitige Messung war erforderlich, da die Farbe je nach Lage im Sinterofen eventuell variieren könnte. Die Messungen erfolgten im $L^*a^*b^*$ -Farbsystem nach CIE 1976. Dabei wurden die entsprechenden Werte analog als Messergebnis ausgegeben.



Abbildung 29: Chromatometer CR-400 zur Farbmessung inklusive Referenzfarbe

3.7.10 Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes

Der Gehalt an Feuchte in den hergestellten Suspensionen wurde mit einem Moisture Analyzer HE73 der Firma METTLER TOLEDO bestimmt. Dabei wurden wenige Gramm der Suspension auf einem speziellen Teller platziert und in dem Gerät auf 200 °C aufgeheizt. Aufgrund des Gewichtsunterschiedes der Probe vor und nach dem Erhitzen konnte der Gehalt an Feuchte berechnet werden.

3.7.11 Bestimmung der Rheologie

Um die Viskosität aller hergestellten Suspensionen für die Sprühtrocknung zu überprüfen, wurden mit einem Rheometer MCR 302e der Firma ANTON PAAR Messungen durchgeführt. Bei diesem Aufbau wurden jeweils mehrere Gramm der Suspension auf die feststehende Rheometer-Platte aufgebracht und die bewegliche Platte in einem Abstand von 0,5 mm darüber positioniert. Beide Platten wurden auf einer konstanten Temperatur von 25 °C gehalten und die Geschwindigkeit der beweglichen Platte kontinuierlich erhöht. Als Ergebnis wurde die Viskosität der Suspension über die Scherrate erhalten. Aufgrund firmeninterner Versuche wurde dabei immer eine gewünschte Viskositätskurve angestrebt und als Ziel vorgegeben. Bei

zu hoher Viskosität musste sich durch schrittweise Zugabe von Wasser bzw. in weiterer Folge eines Verflüssigers an die angestrebte Viskositätskurve herangetastet werden.

3.7.12 Lichtmikroskopie und Porenanalyse

Die Betrachtung der eingebetteten, geschliffenen und polierten Proben erfolgte mit einem Lichtmikroskop des Typs DM6 M der Firma LEICA. Der Schliff wurde dafür zuerst mit Ethanol gereinigt und plan durch festdrücken mit Knete auf einer Plexiglasplatte befestigt. Damit die erstellten Bilder bestmöglich verglichen werden können, wurden die Parameter des Mikroskops stets über ein festgelegtes Referenzbild geladen. Nach erstmaliger Betrachtung konnte je nach oberflächlich-absorbierter Verunreinigung erneut mit einem Ethanol-getränkten Pinsel weiter gereinigt werden. Für jede Probe wurde ein Übersichtsbild der gesamten Fläche erstellt, bevor 10 Einzelbilder aufgenommen wurden. Diese Bilder wurden in das Analysetool der Lichtmikroskop-Software geladen und für jedes einzelne Bild ein Schwellwert zur Porenerkennung optisch festgelegt. Nach Beendigung dieses Vorganges wurde automatisch eine Porenauswertung mit den Kategorien $>15\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$ und $<10\text{ }\mu\text{m}$ erstellt.

3.7.13 Rasterelektronenmikroskopie und Korngrößenbestimmung

Für die Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop wurden die Prüftabletten, welche für das Lichtmikroskop hergestellt wurden, wie in Abschnitt 3.6.5 beschrieben, vorbereitet. Die vorbereiteten Proben wurden zur Erzeugung einer Leitfähigkeit an den Kanten mit einer Paste aus Silber bestrichen und mit Platin gesputtert. Die Betrachtung erfolgte mit einem REM des Gerätetyps JSM-7900F der Firma JEOL, wobei Bilder verschiedener Vergrößerung erstellt sowie bei 10.000-facher Vergrößerung die Korngrößen vermessen wurden.

3.7.14 Härtemessung

Für die Prüfung der Härte wurden jene geschliffenen und polierten Prüftabletten verwendet, welche zuvor zur Farbmessung hergestellt und aufbereitet wurden. Die Härteprüfung wurde mit einem KB 30S Gerätetyp der Firma KB PRÜFTECHNIK durchgeführt und mit dem HARDWIN XL Softwaretool ausgewertet. Die Prüfung erfolgte nach dem Vickers-Prüfverfahren mit einer Prüfkraft von 10 N (HV10) und einer Haltezeit jeder Messung von 15 Sekunden. Von jeder Probe wurden so jeweils 5 Messungen in automatisch festgelegtem Abstand durchgeführt, mit dem Softwareprogramm die Oberfläche des Eindrucks automatisch ausgemessen und der Härte-Wert berechnet. Jede automatisch generierte Oberfläche des Härteeindrucks wurde manuell auf Plausibilität nachgeprüft.

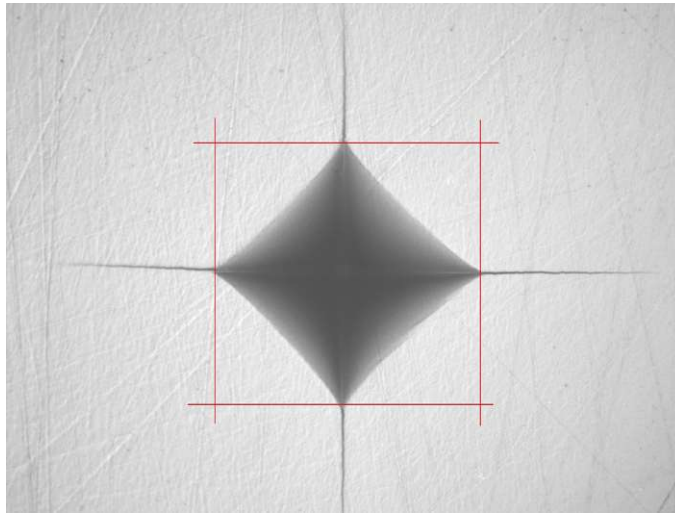


Abbildung 30: Beispiel eines Härteeindrucks inklusive Abmessung

3.7.15 Festigkeitsprüfung

Die Ermittlung der Bruchfestigkeit erfolgte mit einem INSTRON Gerät der Serie 5967 und der dazugehörigen Bluehill 3 Software über einen 4-Kugel-Druckversuch. Von den einseitig geschliffenen und polierten Prüftabletten (36 pro Versuch) wurde der Durchmesser mittels Schiebelehre (Durchschnittshöhe von 5 Prüftabletten) und von jeder Probe einzeln die Höhe mittels Käfer-Uhr auf drei Kommastellen genau bestimmt. Zur Messung wurden in dem Prüfturm zuerst eine Kugel (Durchmesser 9 mm) und danach eine Schablone als Abstandshalter eingelegt. Die Prüftablette lag mit der polierten Seite nach oben und darüber befanden sich weitere drei Kugeln (siehe Abbildung 31 – rechtes Bild). Alle Durchführungen entsprechen dem *Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung der Bruchfestigkeit von spröden Werkstoffen* des Werkstoff-Kompetenzzentrums Leoben. [37]

Nach mittigem Einsetzen des Prüfturms in das Gerät wurde ein Nullpunkt gesetzt und eine Vorkraft von 100 N angelegt. Nach Entfernen der Schablone unter der Vorkraft wurde die Kraft langsam bis zum Bruch gesteigert (Belastungsgeschwindigkeit 1 mm/min). Die Anzahl der Bruchstücke wurde in der Software vermerkt. Sollten Prüftabletten bei optischer Begutachtung Fehlstellen aufweisen oder nach Bruch nur zwei Bruchstücke vorhanden sein (bei sehr geringer Bruchkraft), so wurden diese Ergebnisse gegebenenfalls aus der Auswertung manuell entfernt.

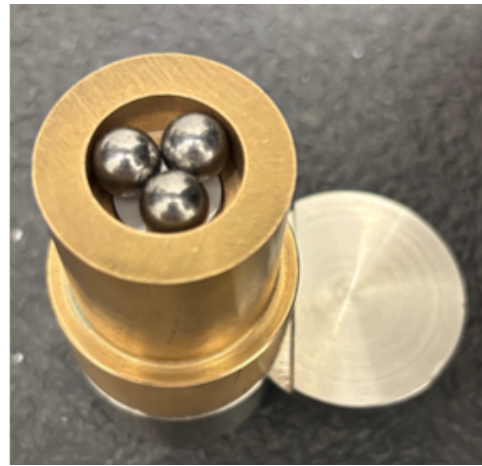
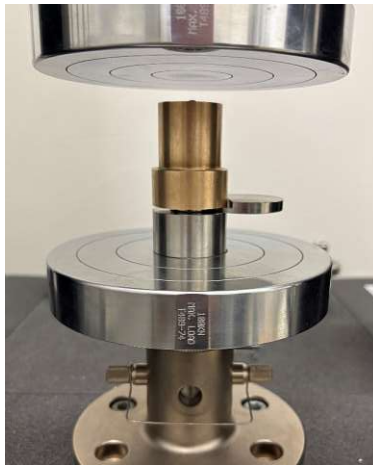


Abbildung 31: Versuchsaufbau der 4-Kugel-Festigkeitsprüfung mit einem INSTRON 5967

Die Berechnung der hypothetischen, charakteristischen Festigkeit jeder Probenserie erfolgte auf Basis der Weibulltheorie mit einem Konfidenzintervall von 90 %, wobei das Weibullmodul mit der Maximum-Likelihood-Methode berechnet wurde. Firmenintern wird standardmäßig noch ein Vergleich zur 4-Punkt-Biegung mit dem Probenmaß von 2x2,5x20 mm gezogen. Dabei erfolgte stets die Annahme, dass die theoretischen Biegeproben aufgrund der selben Oberflächenfehlerpopulation versagen wie die 4-Kugel-Proben. Die gesamte statistische Auswertung erfolgte nach Vorgabe der DIN EN 843-5 (*Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung*).

4 Resultate zur Durchführung des Recyclingprozesses

4.1 Störstoffe in *Dental Blank* Rückständen

In Abbildung 33 sind Rückstände verschiedener *Dental Blanks* nach der Temperaturbehandlung bei 850 °C dargestellt. Wie zu sehen ist, reicht diese Temperatur bereits aus, um Markierungen, Klebstoffreste und aufgeklebte Etiketten (welche im Ausgangsbild von Abbildung 32 zu sehen sind) zu zersetzen, allerdings nicht, um die tatsächliche Farbe (inkl. eventuell zurückgebliebener Reste) des jeweiligen Blanks zu sehen. Nach erneuter Temperaturbehandlung bei 1450 °C kann man die tatsächliche VITA-Farbe bereits sehen (siehe Abbildung 34), und es ist vor allem bei den letzten beiden Bruchstücken ein unerwünschter Grünstich (ausgelöst durch Klebstoffreste) bzw. eine Verdunklung (ausgelöst durch Etiketten- bzw. Klebstoffreste) zu erkennen.



Abbildung 32: Potentielle Störstoffe auf Dental Blank Rückständen (Vorversuch 1)



Abbildung 33: Dental Blank Rückstände mit Störstoffen bei 850 °C behandelt (Vorversuch 1)



Abbildung 34: Dental Blank Rückstände mit Störstoffen bei 1450 °C gesintert (Vorversuch 1)

Ein weiterer Versuch (Vorversuch 2) mit temperaturbehandelten *Dental Blank* Rückständen kann Abbildung 35 (Ausgangsbild), Abbildung 36 (behandelt bei 850 °C) und Abbildung 37 (behandelt bei 1450 °C) entnommen werden. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Beim ersten Temperaturschritt sind optisch größtenteils keine Rückstände mehr zu erkennen. Eine Ausnahme davon findet sich bei Teil 4, welcher anfänglich einen sehr intensiven, grünen

Farbaufdruck hatte, denn dieser zeigt bereits unterschiedliche weiße Farbabstufungen. Nach dem zweiten Temperaturschritt prägt sich diese Farbabstufung von Teil 4 weiter aus und auch Teil 2 zeigt einen deutlichen Grünstich.



Abbildung 35: Potentielle Störstoffe auf Dental Blank Rückständen (Vorversuch 2)



Abbildung 36: Dental Blank Rückstände mit Störstoffen bei 850 °C behandelt (Vorversuch 2)



Abbildung 37: Dental Blank Rückstände mit Störstoffen bei 1450 °C gesintert (Vorversuch 2)

Abbildung 39 zeigt einen vollen, weißen *Dental Blank* der Qualität 4Y nach der ersten Temperaturbehandlung (850 °C, links) sowie nach der zweiten Temperaturbehandlung (1450 °C, rechts). Das Erscheinungsbild kann mit dem unbehandelten Ausgangs-Blank, welcher in Abbildung 38 zu sehen ist, verglichen werden. Erneut sind nach der ersten Temperaturbehandlung keine Reste bzw. Farbveränderungen zu erkennen. Der fertige gesinterte Blank zeigt allerdings stirnseitig links dunkle Veränderungen aufgrund des aufgedruckten Firmenlogos. Auf der Oberseite ist bei idealem Lichteinfall durch Spiegelung genau zu erkennen, was zuvor aufgedruckt war. Dies muss nicht unbedingt eine Verunreinigung bzw. Farbstoffreste zur Folge haben. Es könnte auch sein, dass durch das Zersetzen bei der Temperaturbehandlung eine andere Oberflächenbeschaffenheit zurückgeblieben ist. All diese Beobachtungen sind nur bei sehr genauer Betrachtung zu erkennen und können auf den Bildern nur schwer veranschaulicht werden.



Abbildung 38: Dental Blank 4Y (Weiß) mit Farbaufdruck



Abbildung 39: Dental Blank 4Y (Weiß) bei 850 °C behandelt (links) und bei 1450 °C gesintert (rechts)

4.2 Sortenreines Recycling

4.2.1 3Y Dental Blanks der Farbe A2

Da die chemische Zusammensetzung der Blöcke in weiterer Folge für Vergleiche und Rückschlüsse wichtig ist, soll zuerst eine RFA- bzw. ICP-OES-Analyse Erkenntnis über den Gehalt, vor allem an Aluminiumoxid, geben. Die Analyse ergab, dass der Aluminiumoxidgehalt bei etwa 0,05 wt% liegt und es sich somit nach eingeführter Bezeichnung um ein 3Y-5A-A2 (3 mol% Y_2O_3 , 0,05 wt% Al_2O_3 , VITA-Farbe A2) handelt. Neben den Hauptbestandteilen ZrO_2 , Y_2O_3 und dem immer begleitenden HfO_2 ergab die Analyse auch geringe Mengen an Er_2O_3 (0,2 wt%). Das Vorhandensein von Er_2O_3 kann durch die Farbe A2 erklärt werden, welche aufgrund der Färbung auch pinkes Erbium-stabilisiertes Pulver enthält.

Abbildung 40 zeigt das Diffraktogramm eines angesinterten 3Y-5A-A2 Blocks. Daraus kann wie zu erwarten eine monokline sowie eine tetragonale Phase erkannt werden. Eine quantitative RDA lieferte als Ergebnis eine Verteilung von 90 % tetragonaler Phase zu 10 % monokliner Phase.

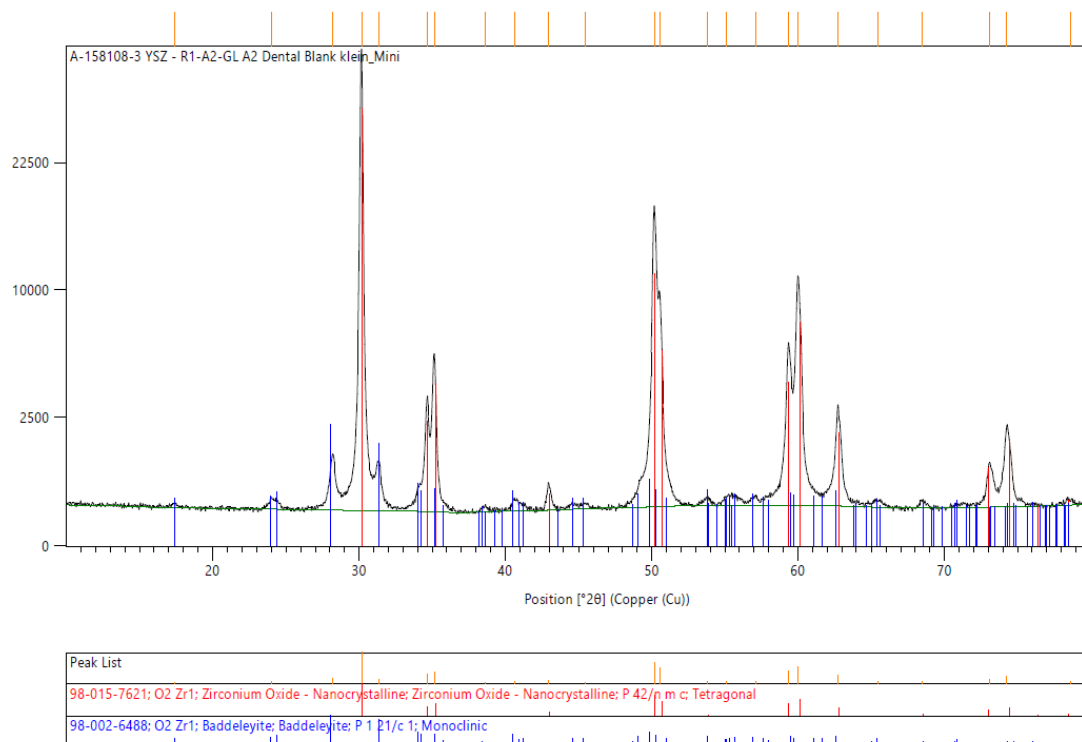


Abbildung 40: Qualitatives Diffraktogramm eines 3Y Blocks der Farbe A2

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 41 das Diffraktogramm jenes Pulvers, welches nach dem Recyclingprozess aus den 3Y-5A-A2 Blöcken hervorgeht, zu sehen. Dieses Pulver besitzt eine Phasenverteilung von 59 % tetragonaler und 41 % monokliner Phase. Dies bedeutet, dass der Zerkleinerungs- und Mahlprozess die Phasenzusammensetzung in erwarteter Weise durch eine Zunahme des monoklinen Anteils verändert. Eine Analyse an der gesinterten Probe zeigt, dass nun die gewünschte tetragonale Phase zu 100 % vorherrschend ist, womit der ideale Fall erzielt wurde. Die einzelnen prozentuellen Phasenanteile der monoklinen Phase bei den jeweiligen Schritten können zusammengefasst in Tabelle 6 betrachtet werden.

Tabelle 6: Prozentuelle Phasenanteile der monoklinen Phase von 3Y-5A-A2

Bezeichnung	Monokliner Anteil des Blocks (%)	Monokliner Anteil nach Recycling (%)	Monokliner Anteil nach erneutem Sintern (%)
3Y-5A-A2	10	41	0

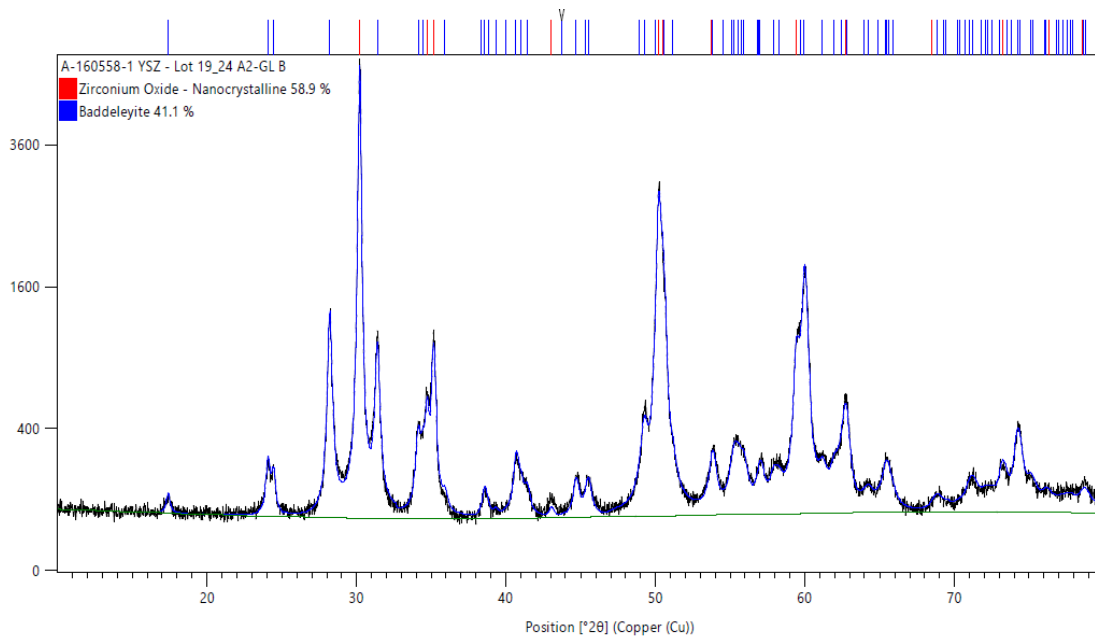


Abbildung 41: Quantitatives Diffraktogramm von recyceltem 3Y-5A-A2

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Bestätigung eines erfolgreichen Recyclingprozesses stellt das Sinterverhalten des recycelten Pulvers dar. Abbildung 42 zeigt die prozentuelle relative Längenänderung über die Zeit in Abhängigkeit der linear gesteigerten Temperatur. Es ist deutlich zu erkennen, dass die 3Y-5A-A2 Referenz (roter Verlauf) und das recycelte 3Y-5A-A2 (blauer Verlauf) ein annähernd gleiches Verhalten zeigen und es zu gleichem Endschwund kommt. Insgesamt zeigen beide gemessenen Proben eine prozentuelle Gesamt-Längenabnahme von etwas über 17 %. Als Zusatz zur relativen Längenänderung kann vor allem aus der abgeleiteten Kurve (differentielle Längenänderung), welche in Abbildung 43 grafisch dargestellt ist, ein leichter Unterschied erkannt werden. Es zeigt sich, dass der Sinterprozess bei der recycelten Probe etwas früher einsetzt und dadurch auch in nahezu gleicher Weise früher endet.

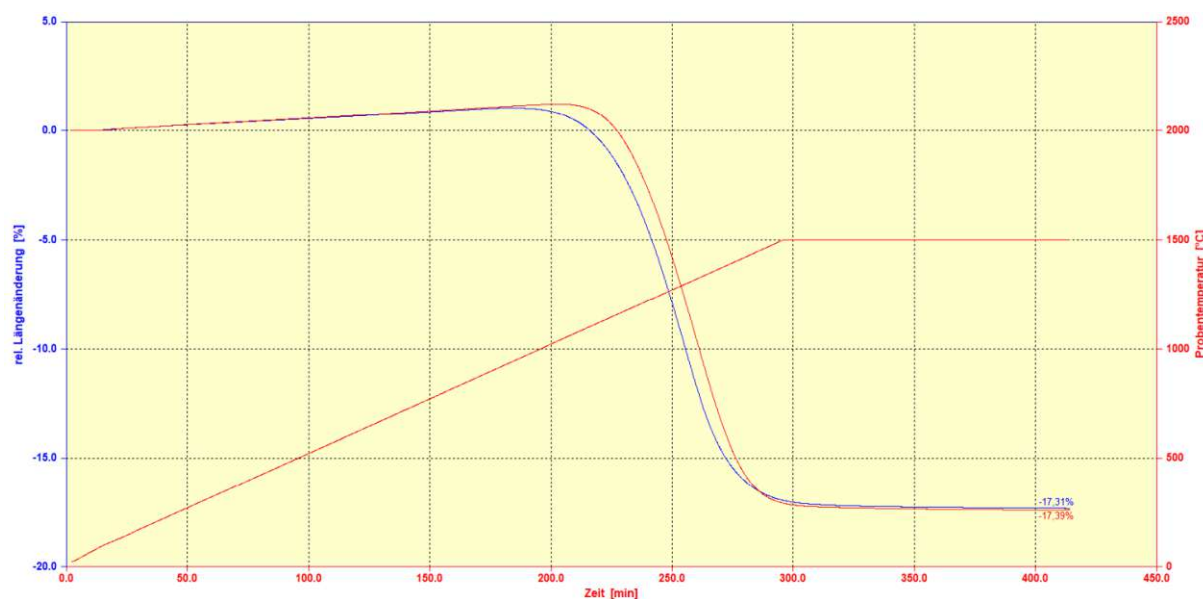


Abbildung 42: Dilatometerkurve der 3Y-5A-A2 Referenz (rot) und des recycelten 3Y-5A-A2 (blau)

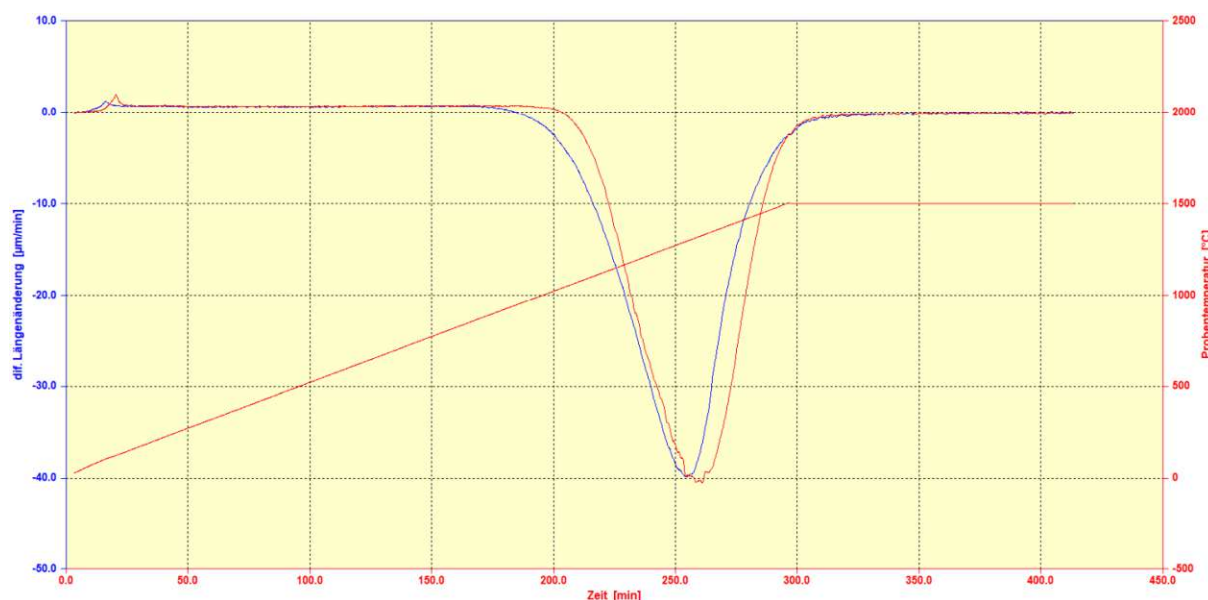


Abbildung 43: Differentielle Längenänderung der 3Y-5A-A2 Referenz (rot) und des recycelten 3Y-5A-A2 (blau)

Um die Mikrostruktur bewerten zu können, ist als Beispiel in Abbildung 44 ein Lichtmikroskopbild der 3Y-5A-A2 Referenz sowie in Abbildung 45 eines des recycelten 3Y-5A-A2 abgebildet. Nicht nur aus dem abgebildeten Beispiel, sondern aus allen zehn aufgenommenen Bildern kann erkannt werden, dass sich die Mikrostruktur durch das Recycling nicht verschlechtert. Auch die durchgeführte qualitative Porenanalyse bestätigt dieses Ergebnis. Es konnte keine signifikante Veränderung der recycelten Probe im Vergleich zur Referenz in allen drei Porenkategorien ($> 15 \mu\text{m}$, $10\text{-}15 \mu\text{m}$ und $< 10 \mu\text{m}$) festgestellt werden. Darüber hinaus entsteht sogar der Eindruck einer minimalen Verbesserung der erhaltenen Mikrostruktur durch einen leichten Rückgang der Porenanzahl.



Abbildung 44: Lichtmikroskopbild der 3Y-5A-A2 Referenz



Abbildung 45: Lichtmikroskopbild von recyceltem 3Y-5A-A2

In Abbildung 46 sind REM-Bilder der 3Y-5A-A2 Referenz (links) und des recycelten 3Y-5A-A2 (rechts) zu sehen. Dabei kann weder optisch noch durch Messen der Korngröße ein aussagekräftiger Unterschied zwischen den beiden Proben erkannt werden. Die Körner sind homogen und ohne abnormales Wachstum über den gesamten Bereich verteilt. Um einen Eindruck über die Größenordnung zu bekommen, sind in Abbildung 47 die ausgemessenen Größen der einzelnen Körner des bereits recycelten Materials dargestellt.

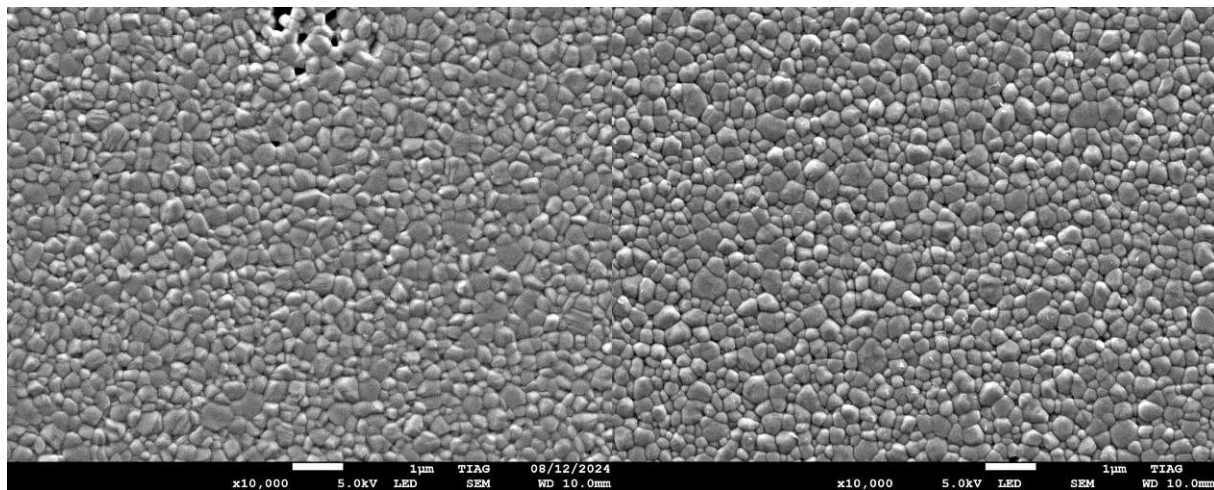


Abbildung 46: REM-Bilder der 3Y-5A-A2 Referenz (links) und des recycelten 3Y-5A-A2 (rechts)

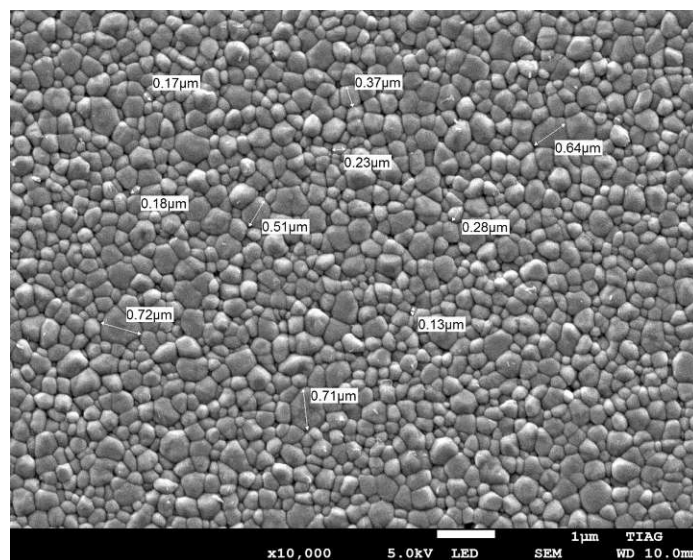


Abbildung 47: REM-Bild mit ausgemessenen Korngrößen des recycelten 3Y-5A-A2

Eine Übersicht einiger wichtiger Werte, welche ausschlaggebend für die Qualität (in erster Linie für die mechanischen Eigenschaften) sind, können Tabelle 7 entnommen werden. Dabei kann festgehalten werden, dass das recycelte 3Y-5A-A2 keine Verschlechterungen im Vergleich zur Referenz aufweist. Die Grundichte liegt mit $3,34 \text{ g/cm}^3$ in jenem Bereich, welcher für ein bei der Treibacher Industrie AG hergestelltes Pulver normal wäre. Die BET-Oberfläche ist zwar etwas niedrig (typischerweise bei $10\text{-}14 \text{ m}^2/\text{g}$), wobei aber kein Veränderung zwischen Referenz und recycelter Probe festgestellt werden kann. Zusätzlich zeigt der Erhalt der gleichen Sinterdichte, dass es möglich ist, erneut eine dichte Keramik herzustellen. Den Eindruck, dass es durch das Recycling zu keinen mechanischen Einbußen kommt, verstärken auch die gemessenen Härten der beiden Proben. Mit jeweils ungefähr 1350 HV_{10} kann auch hierbei keine Veränderung festgestellt werden. Um einen direkten

Vergleich herstellen zu können, sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Härte eines gepressten und gesinterten weißen YSZ-Pulvers (3Y-5A), hergestellt bei der Treibacher Industrie AG, ebenfalls bei 1350 HV10 liegt.

Tabelle 7: Vergleich wichtiger Kennwerte von 3Y-5A-A2

Bezeichnung	Gründichte (g/cm ³)	BET (m ² /g)	Sinterdichte (g/cm ³)	Vickers-Härte (HV10)
Referenz 3Y-5A-A2	/	9,2	6,08	1351
Recycltes 3Y-5A-A2	3,34	9,1	6,08	1352

In Tabelle 8 ist sowohl das Weibullmodul, die charakteristische Festigkeit der 4-Kugel-Prüfserie inklusive eines 90 % Konfidenzintervalls als auch die hypothetisch berechnete Festigkeit einer 4-Punkt-Biegung festgehalten. Dass die erhaltenen Festigkeiten deutlich unter jenen liegen, welche bei einer Herstellung im tatsächlichen Produktionsbetrieb erhalten werden würden, wird in der Diskussion noch genauer erläutert (siehe Abschnitt 5.2).

Tabelle 8: Charakteristische Festigkeiten inkl. Weibullmodul von recycltem 3Y-5A-A2

Bezeichnung	Weibullmodul inkl. Konfidenzintervall 90 % (MPa)	charakteristische Festigkeit	
		4-Kugel-Probe inkl. Konfidenzintervall 90 % (MPa)	4-Punkt- Biegeprobe (MPa)
Recycltes 3Y-5A-A2	7,2 (5,7-9,0)	1178 (1130-1227)	763

Wie bereits beschrieben, sind in diesem Marktsektor für einen erfolgreichen Recyclingprozess neben den mechanischen Eigenschaften und Kennwerten auch die optischen Eigenschaften ausschlaggebend. Aus diesem Grund ist in Abbildung 48 der Verlauf der Transluzenz über die Wellenlänge einer 3Y-5A-A2 Referenz (rot) und eines recyclten 3Y-5A-A2 (Schwarz) dargestellt. Da sowohl die Referenz- als auch die Recyclingprobe in dreifacher Ausführung erstellt und vermessen wurden, kann zuerst festgehalten werden, dass es innerhalb einer Probe zu keinen größeren Schwankungen der Transluzenz kommt. Zusätzlich zeigt das Diagramm, dass es über den gesamten Wellenlängenverlauf, der für das menschliche Auge als sichtbares Licht erscheint (380-800 nm), zu keiner Änderung der Transluzenz aufgrund des Recyclingprozesses kommt. Als „Transluzenz-Kennwert“ und für Vergleiche herangezogen wird firmenintern die Transluzenz bei einer Wellenlänge von 600 nm (siehe Tabelle 9).

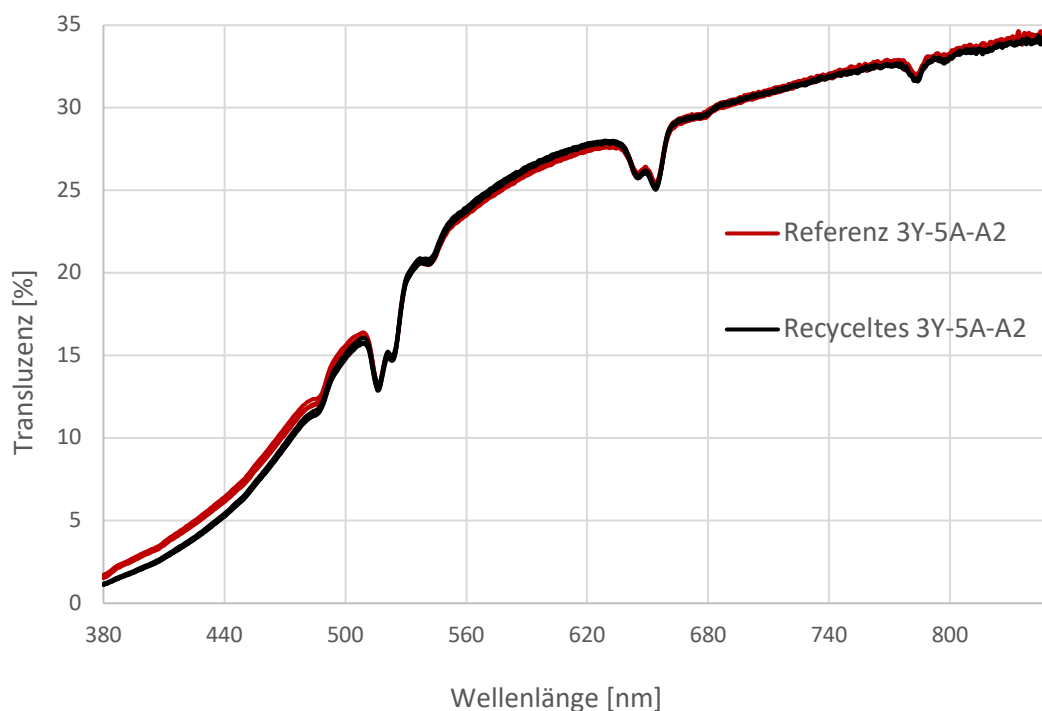


Abbildung 48: Transluzenzvergleich zwischen Referenz und recyceltem 3Y-5A-A2

Neben der Transluzenz ist die Farbe für die optischen Aspekte von größter Bedeutung, weshalb in Tabelle 9 neben der Transluzenz bei 600 nm die, für den L^* - a^* - b^* -Farbraum kennzeichnenden Werte dargestellt sind. Wie aus dem Vergleich der Werte erkannt werden kann, kommt es zu einer deutlich messbaren Farbänderung, welche sich in einem ΔE von 2,8 widerspiegelt. Bei Betrachtung der dreidimensionalen Farbachse in Abbildung 49 (links) kann man erkennen, welche Farbkoordinate für welche farbliche Veränderung steht. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Farbverschiebung der Einzelwerte von 3Y-5A-A2 im Verhältnis zueinander aufgetragen, wodurch zu sehen ist, welche Abweichung die größten Auswirkungen auf welche Farbe ausübt. Es kann festgehalten werden, dass es zwar zu leichten Verschiebungen in Richtung weiß (größerer L -Wert) bzw. rot (größerer a -Wert) kommt, die Hauptdifferenz allerdings einer deutlichen Verschiebung in den Gelbbereich (größerer b -Wert) zugrunde liegt. Wie die fotografierten Prüftabletten zeigen, ist diese farbliche Änderung mit freiem Auge kaum bis gar nicht zu erkennen. Hierbei muss allerdings gesagt werden, dass die Fotos nur als optischer Eindruck verstanden werden dürfen, da die Farbe im Foto sehr stark vom vorherrschenden Licht, Hintergrund sowie der Belichtungsstufe abhängig ist.

Tabelle 9: Vergleich der optisch-relevanten Werte von 3Y-5A-A2

Bezeichnung	Transluzenz bei 600 nm (%)	Farbe			
		L	a	b	ΔE
Referenz 3Y-5A-A2	26,3	75,3	0,6	15,9	/
Recycltes 3Y-5A-A2	27,0	76,2	1,2	18,6	2,8

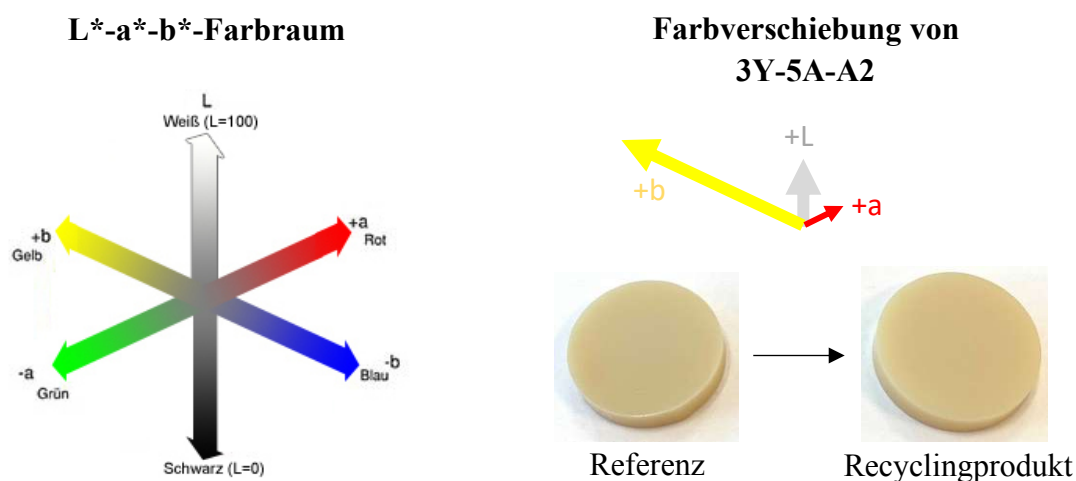


Abbildung 49: Graphische Darstellung des Farbraumes [38] inkl. Farbverschiebung von recyceltem 3Y-5A-A2

4.2.2 3Y Dental Blanks der Farbe Weiß

Als erste wichtige Erkenntnis wird auch in dieser Versuchsreihe das Ergebnis der chemischen Analyse dargestellt. Wie schon beim Recyclingversuch der Blöcke der VITA-Farbe A2 ist erneut vor allem der Anteil an Aluminiumoxid von großem Interesse. Tabelle 10 zeigt die gemessenen Aluminiumoxidgehalte der drei verschiedenen Materialien inklusive der sich daraus ergebenden Versuchsnummern. Wie man hierbei erkennen kann, handelt es sich um die gängigen Unterscheidungen von 0,05 wt% bzw. 0,25 wt% an Al_2O_3 . Zusätzlich zu den chemischen Bestandteilen sind in der Tabelle die prozentuellen Phasenanteile des *Dental Blanks* vor Recyclingstart, des recycelten als auch des erneut gesinterten Materials gelistet, wobei alle drei Versuche ein sehr ähnliches Gesamtbild zeigen. Die angesinterten *Dental Blanks* besitzen einen monoklinen Anteil von jeweils 18 %. Die erstellten qualitativen Diffraktogramme der *Dental Blanks* können Abbildung A1 und Abbildung A2 im Anhang entnommen werden. Von *Dental Blanks* des Versuches V3-3Y-5A-W wurde keine Ausgangs-Phasenzusammensetzung gemessen, da diese aufgrund der Herstellerähnlichkeit dem Versuch V2-3Y-25A-W gleichen sollte. Nach erfolgreichem Recyclingprozess steigt der monokline Anteil je nach Versuch auf 42-48 % an, wobei als zweite Phase nur mehr die gewünschte tetragonale Phase vorliegt. Nach dem Pressen, Entbindern und Ansintern des recycelten Pulvers zeigt die

Phasenzusammensetzung das sehr positive Ergebnis, dass es sich bei allen Versuchen um eine reine tetragonale Phase handelt und somit kein monokliner Anteil mehr vorliegt.

Tabelle 10: Al_2O_3 - Gehalt und prozentuelle Phasenanteile der drei verschiedenen 3Y Dental Blanks (Weiß)

Bezeichnung	Al_2O_3 (wt%)	monokliner Anteil des Blanks (%)	monokliner Anteil nach Recycling (%)	monokliner Anteil nach erneutem Sintern (%)
V1-3Y-5A-W	~ 0,05	18	48	0
V2-3Y-25A-W	~ 0,25	18	42	0
V3-3Y-5A-W	~ 0,05	/	45	0

Die mittels Dilatometrie gemessenen relativen Längenänderungen der drei Versuche, welche aus Abbildung A3, Abbildung A5 und Abbildung A7 im Anhang (jeweils rote Kurve Referenz und blaue Kurve recycelte Probe) entnommen werden können, unterstreichen das positive Ergebnis der beschriebenen Phasenzusammensetzung. Bei allen drei Proben weicht das Sinterverhalten der recycelten Probe nicht wesentlich von der Referenzprobe ab. Tabelle 11 zeigt die jeweils erhaltene relative Längenabnahme, welche in allen Fällen zwischen 17 und 18 % liegt. Vor allem bei Betrachtung der differentiellen Längenänderungen in Abhängigkeit der Temperatur aller drei Proben können aber sehr ähnliche Abweichungen (siehe Abbildungen A4, A6 und A8 im Anhang) erkannt werden. Wie bereits bei der recycelten 3Y-5A-A2 Probe zeigt sich durch das Recycling erneut ein leicht verfrühtes Einsetzen des Sintervorganges.

Tabelle 11: Vergleich der relativen Längenänderung von verschiedenen 3Y (Farbe Weiß)

Bezeichnung	Relative Längenänderung (%)
Referenz V1-3Y-5A-W	-18,06
Recyceltes V1-3Y-5A-W	-17,58
Referenz V2-3Y-25A-W	-17,82
Recyceltes V2-3Y-25A-W	-17,18
Referenz V3-3Y-5A-W	-17,55
Recyceltes V3-3Y-5A-W	-18,02

Aus den aufgenommenen Lichtmikroskopbildern der drei Versuchsreihen können keine Veränderungen der Mikrostruktur nachgewiesen werden. Auch die Porenanalyse liefert das Ergebnis, dass die Porenanzahl in den drei Kategorien ($> 15 \mu m$, $10-15 \mu m$ und $< 10 \mu m$) nicht zunimmt. Da das Veranschaulichen der aufgenommenen Bilder sich nicht gewinnbringend auswirkt und die Absolutzahl der Poren in Laborversuchen nicht aussagekräftig ist, sind diese dem Ergebnisteil nicht beigelegt.

In den Abbildungen 50, 51 und 52 sind REM-Bilder der drei Versuchsreihen abgebildet. Bei allen Abbildungen zeigt das linke REM-Bild die jeweilige Referenz (gefertigt aus *Dental Blanks*) und das rechte REM-Bild das recycelte Material. Es zeigt sich, dass in allen Versuchen kein markanter Unterschied zwischen Referenz und Recyclingmaterial zu sehen ist. Die Körner sind homogen über den gesamten Bereich verteilt und es sind keine außerordentlichen Besonderheiten zu erkennen. Bei genauer Betrachtung aller Bilder liegt der Eindruck nahe, dass das recycelte Material im Vergleich zur jeweiligen Referenz bezüglich Korngröße sogar noch minimal an Homogenität gewinnt. Beim REM-Bild des recycelten V2-3Y-25A-W (siehe Abbildung 51 – rechtes Bild) können auf mittlerer Bildhöhe links und rechts zwei deutlich dunklere Körner gesehen werden. Bei diesen handelt es sich vermutlich um das vorhandene Al_2O_3 , welches aufgrund der geringen Prozentsätze (0,05 bzw. 0,25 wt%) in den anderen REM-Bildern rein statistisch nicht zu sehen ist.

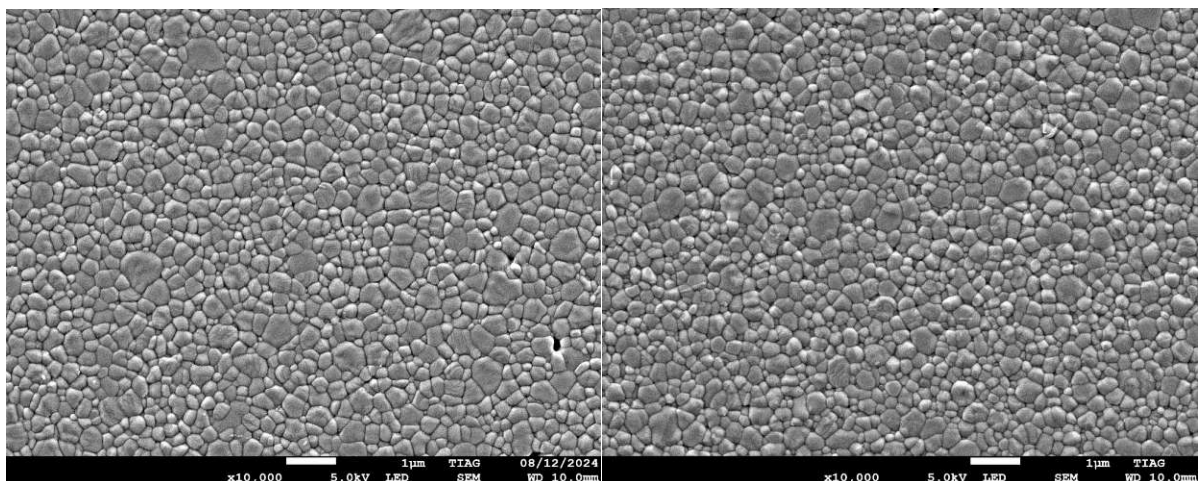


Abbildung 50: REM-Bilder der V1-3Y-5A-W Referenz (links) und des recycelten V1-3Y-5A-W (rechts)

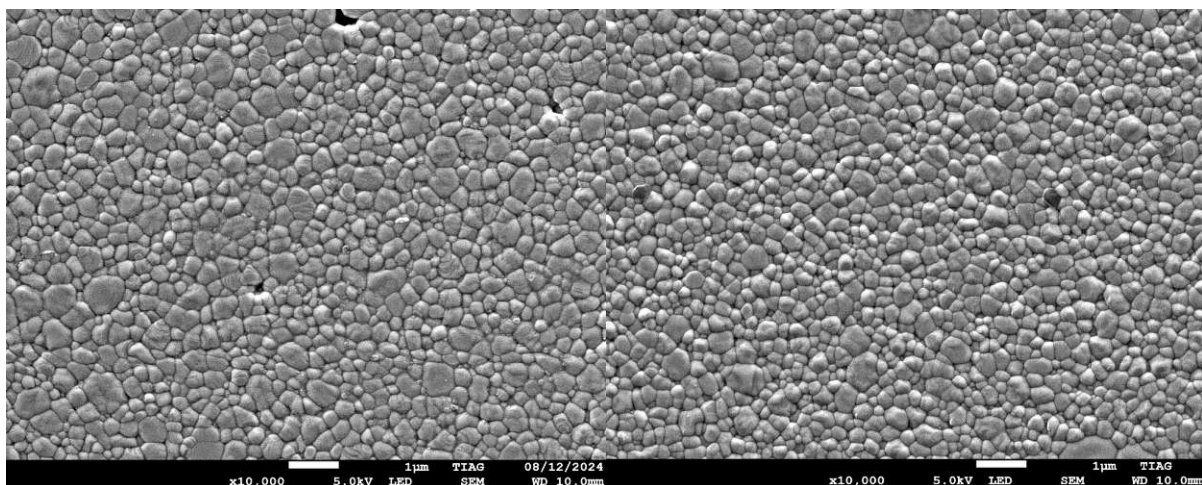


Abbildung 51: REM-Bilder der V2-3Y-25A-W Referenz (links) und des recycelten V2-3Y-25A-W (rechts)

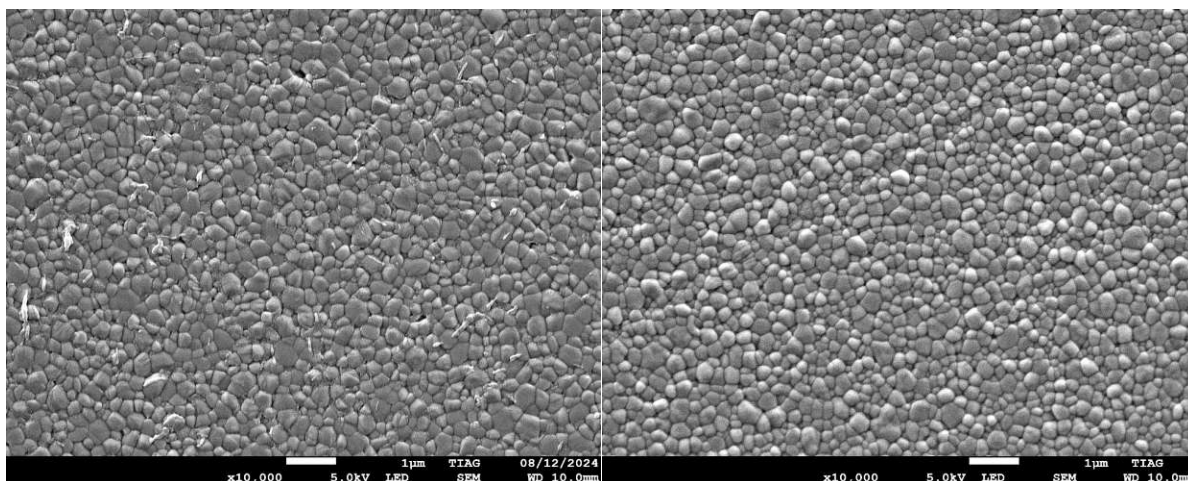


Abbildung 52: REM-Bilder der V3-3Y-5A-W Referenz (links) und des recycelten V3-3Y-5A-W (rechts)

In Tabelle 12 sind einige wichtige Kennwerte, welche für einen erfolgreichen Recyclingprozess (aus mechanischer Sicht) kennzeichnend sind, im Vergleich zur jeweiligen Referenz dargestellt. Die Gründichte weist keinen Referenzwert auf, da mit dem angesinterten Blank keine Referenz erstellt werden kann. Dennoch kann gesagt werden, dass die erhaltenen Gründichte-Werte im Bereich des firmeninternen Standards 3Y-5A von ungefähr $3,26 \text{ g/cm}^3$ liegen. Die gemessene BET-Oberfläche liegt bei Versuch 1 und 3 im erwarteten Bereich von $10\text{-}14 \text{ m}^2/\text{g}$. Lediglich beim recycelten V2-3Y-5A-W fällt die BET-Oberfläche mit $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ auffallend gering aus. Bei der Sinterdichte der Recyclingproben konnten bei allen Versuchsreihen die gleichen Werte wie für die Referenzen erhalten werden. Es kann auch bei der gemessenen Vickers-Härte ein klarer Trend erkannt werden. Die Vickers-Härten aller drei Versuchsreihen sind nach dem Recyclingprozess vollständig wiederherstellbar und weisen sogar eine minimale Erhöhung auf.

Tabelle 12: Vergleich wichtiger Kennwerte von verschiedenen 3Y (Farbe Weiß)

Bezeichnung	Gründichte (g/cm^3)	BET (m^2/g)	Sinterdichte (g/cm^3)	Vickers-Härte (HV10)
Referenz V1-3Y-5A-W	/	/	6,07	1370
Recyceltes V1-3Y-5A-W	3,30	11,6	6,07	1389
Referenz V2-3Y-25A-W	/	/	6,05	1334
Recyceltes V2-3Y-25A-W	3,26	8,4	6,05	1381
Referenz V3-3Y-5A-W	/	/	6,07	1359
Recyceltes V3-3Y-5A-W	3,24	12,3	6,07	1369

Das Weibullmodul und die charakteristische Festigkeit inklusive 90 % Konfidenzintervall sowie die mathematisch berechnete Festigkeit bei 4-Punkt-Biegung aller drei Versuche kann Tabelle 13 entnommen werden. Wie bereits beim 3Y-5A-A2 Versuch beschrieben, liegen die Festigkeiten, welche tatsächlich bei einem Produktionsbetrieb erhalten werden würden, deutlich über den „Labor“-Festigkeiten, welche hier dargestellt sind (siehe Diskussion in Abschnitt 5.2).

Tabelle 13: Charakteristische Festigkeiten inkl. Weibullmodul von recycelten 3Y (Farbe Weiß)

Bezeichnung	Weibullmodul inkl. Konfidenzintervall 90 % (MPa)	charakteristische Festigkeit	
		4-Kugel-Probe inkl. Konfidenzintervall 90 % (MPa)	4-Punkt- Biegeprobe (MPa)
Recyceltes V1-3Y-5A-W	8,1 (6,4-10,2)	1430 (1377-1485)	956
Recyceltes V2-3Y-25A-W	7,8 (5,9-9,4)	1321 (1269-1377)	864
Recyceltes V3-3Y-5A-W	7,5 (6,0-9,5)	1329 (1277-1385)	871

Abbildung 53 zeigt den Verlauf der Transluzenz über den für das menschliche Auge sichtbaren Wellenlängenbereich der Versuchsreihe V1-3Y-5A-W. Der dazugehörige Wert der Transluzenz bei 600 nm, welcher bei fixierter Wellenlänge gemessen wurde, kann Tabelle 14 (wie auch für die anderen Versuchsreihen) entnommen werden. Hierbei kann erkannt werden, dass die Transluzenz nach erfolgtem Recycling zwar einen ähnlichen Verlauf aufweist, allerdings über den gesamten Wellenlängenbereich leicht verringert ist. Im Vergleich zu Versuch 3Y-5A-A2 (siehe Abbildung 48) ist vor allem beim recycelten Material eine größere Streuung innerhalb gleichbleibender Zusammensetzung zu erkennen. Die Transluzenz sinkt bei 600 nm um ca. 2 % (von 32,5 auf 30,5).

Ein anderes Bild zeigt sich bei der Versuchsreihe V2-3Y-25A-W, deren Verlauf der Transluzenz in Abbildung 54 dargestellt ist. Hierbei ist zu erkennen, dass der Verlauf der Referenz und der recycelten Probe bereits in der Steigung einen Unterschied aufweist. Es zeigt sich, dass es trotz größerer Unterschiede innerhalb der drei gemessenen Recyclingproben über den relevanten Bereich zu einer leichten Steigerung der Transluzenz kommt. Im Gegensatz zur Absenkung der vorherigen Versuchsreihe kommt es hier zu einer Steigerung der Transluzenz bei 600 nm um ungefähr 2 %. Es muss allerdings eindeutig festgehalten werden, dass die beiden Versuchsreihen aufgrund unterschiedlicher Gehalte an Aluminiumoxid (0,05 und 0,25 wt%) nicht direkt verglichen werden sollten.

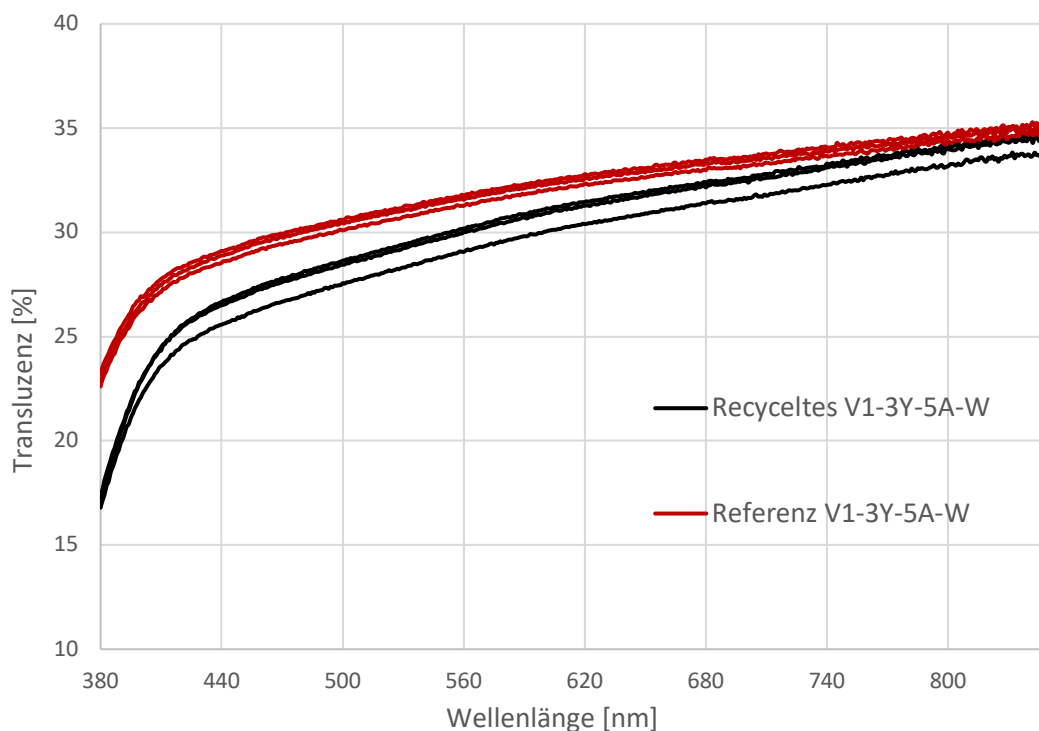


Abbildung 53: Transluzenzvergleich zwischen Referenz und recyceltem V1-3Y-5A-W

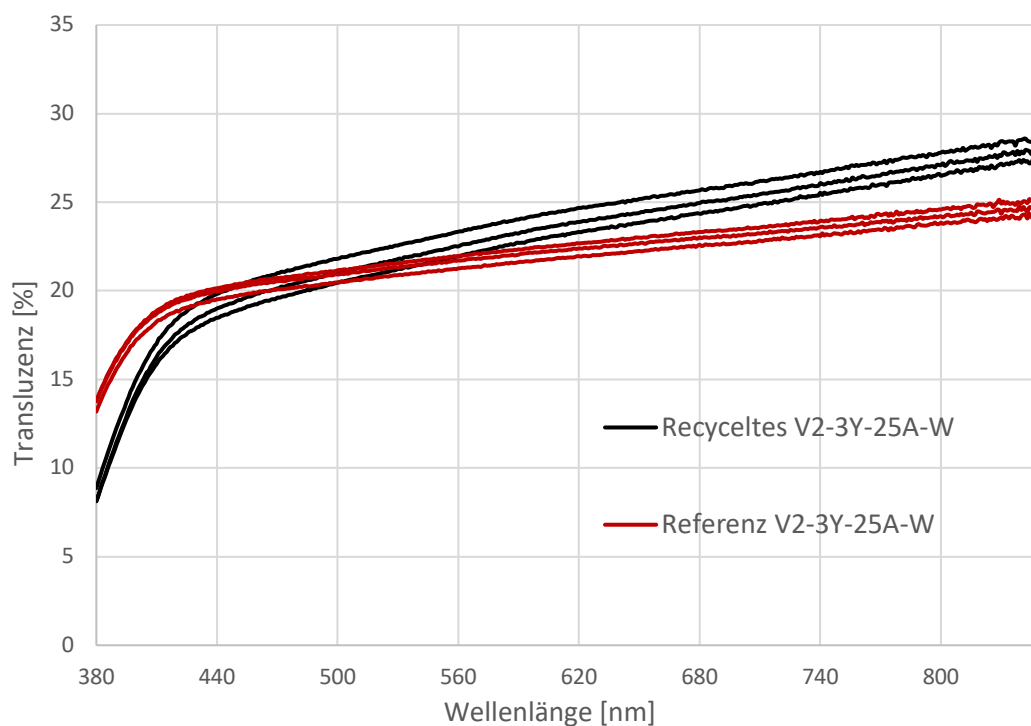


Abbildung 54: Transluzenzvergleich zwischen Referenz und recyceltem V2-3Y-25A-W

Den Verlauf der Transluzenz von Versuchsreihe V3-3Y-5A-W zeigt Abbildung 55. Es kann sofort erkannt werden, dass die Transluzenz generell stark abfällt und somit ein Beispiel für ein nicht akzeptables Recycling darstellt. Der Wert der Transluzenz bei 600 nm zeigt eine

Absenkung von über 3 %. Von der chemischen Zusammensetzung (Aluminiumoxid-Gehalt) entspricht diese Versuchsreihe der ersten Versuchsreihe (V1-3Y-5A-W), zeigt aber dennoch einen stärkeren Transluzenzverlust. Um einen Eindruck über eine Transluzenz einer 3Y-5A Probe zu bekommen, bei welcher hergestelltes Pulver der Treibacher Industrie AG verwendet wurde, ist in der Abbildung zusätzlich dieser Verlauf in dunkelblau aufgezeichnet. Diese kann allerdings nicht direkt verglichen werden, da die Proben dieser Versuchsreihen allesamt von Pulvern anderer Herstellungsfirmen erzeugt wurden.

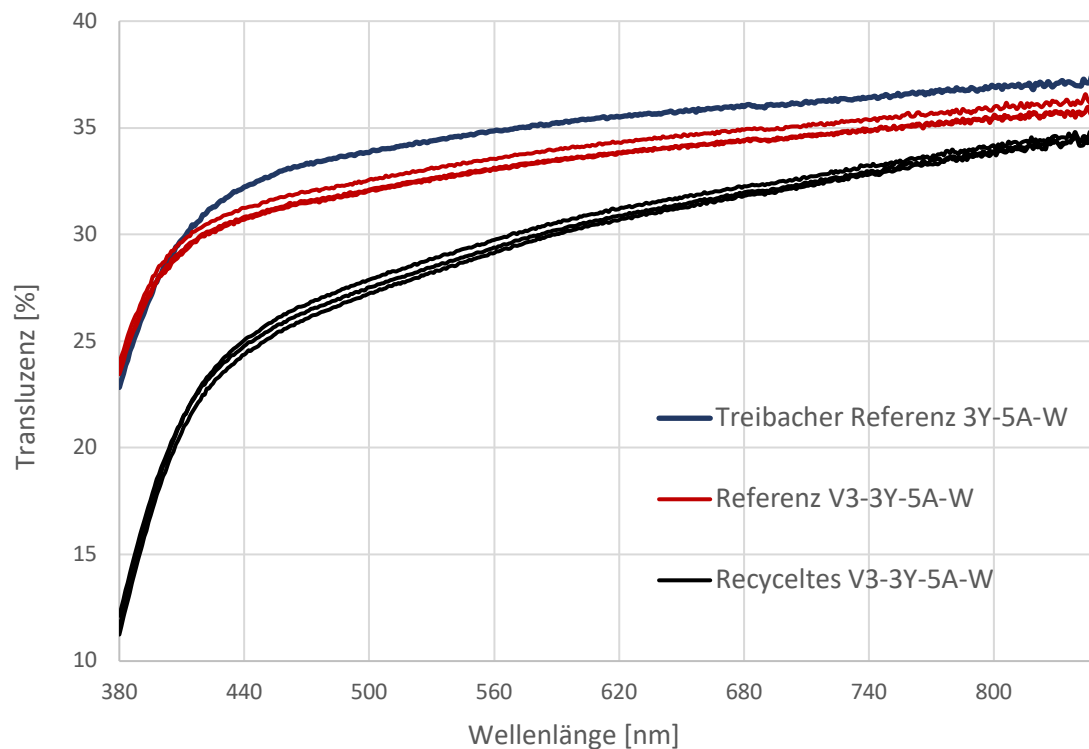


Abbildung 55: Transluzenzvergleich zwischen Treibacher Standard, Referenz und recyceltem V3-3Y-5A-W

Zusätzlich zu den bereits erläuterten Werten der Transluzenz bei 600 nm sind in Tabelle 14 die erhaltenen Werte der Farbmessung im L*-a*-b*-Farbraum inklusive der gesamten farblichen Abweichung (ΔE) aufgelistet. Bei Betrachtung der Gesamtabweichung zeigt sich mit einem ungefähren ΔE von 2 bereits eine größere Abweichung bei Versuch 1, welche bei den Versuchen 2 und 3 mit einem ΔE von jeweils größer gleich 4 sogar noch deutlich höher ausfällt. In Abbildung 56 sind Fotos der hergestellten Prüftabletten der Referenz bzw. der recycelten Probe der einzelnen Versuchsreihen dargestellt. Zusätzlich zeigt die Abbildung den Versuch, die farbliche Verschiebung anhand der Farbachse verhältnismäßig darzustellen. Die aufgenommenen Fotos sind mit Vorsicht zu beurteilen, da das Erscheinungsbild sehr von Faktoren wie Spiegelung, Belichtung und Hintergrund abhängt. Was aber festgestellt werden

kann ist, dass bei Versuch 1 (V1-3Y-5A-W) mit freiem Auge noch kein eindeutiger Unterschied auszumachen ist. Bei Versuch 2 und 3 hingegen (V2-3Y-25A-W und V3-3Y-5A-W) ist bereits auf den ersten Blick ein farblicher Unterschied zu erkennen, welcher sich auch in einem größeren ΔE im Messwert widerspiegelt. Betrachtet man die Farbkoordinaten, so kann gesagt werden, dass die farbliche Differenz in erster Linie von einer deutlichen Verringerung des L-Wertes, was einer Verdunkelung entspricht, entsteht. Die Verschiebung in den roten Bereich (größerer a-Wert) ist zwar marginal, allerdings kommt es zusätzlich noch zu einer Gelb-Verschiebung (größerer b-Wert).

Tabelle 14: Vergleich der optisch-relevanten Werte von verschiedenen 3Y (Farbe Weiß)

Bezeichnung	Transluzenz bei 600 nm (%)	Farbe			
		L	a	b	ΔE
Referenz V1-3Y-5A-W	32,5	89,2	-0,3	-0,5	/
Recyceltes V1-3Y-5A-W	30,5	87,4	-0,1	0,5	2,1
Referenz V2-3Y-25A-W	22,2	93,8	-0,2	0,3	/
Recyceltes V2-3Y-25A-W	23,5	90,0	0,0	1,6	4,0
Referenz V3-3Y-5A-W	33,8	88,5	-0,5	-1,5	/
Recyceltes V3-3Y-5A-W	30,6	85,5	-0,2	1,8	4,5

Um mögliche Fehlerquellen (in geringen Mengen), welche zu farblichen Veränderungen der Recyclingprodukte führen könnten, zu finden, wurde bei jener Probe, welche das größte ΔE aufweist (V3-3Y-5A-W), eine ICP-OES-Analyse (wie in Abschnitt 3.7.4 beschrieben) durchgeführt. Die Betrachtung der Analyse liefert keine größere Menge an einer Verunreinigung, zeigt aber, dass die farbgebenden Elemente Eisen, Erbium und Mangan im ppm-Bereich vorhanden sind. Alle drei dieser Elemente stellen unerwünschte Verunreinigungen dar, welche bei weißem Pulver nicht zu finden sein sollten und in bereits sehr geringen Mengen in der Lage sind, Farbveränderungen herbeizuführen.

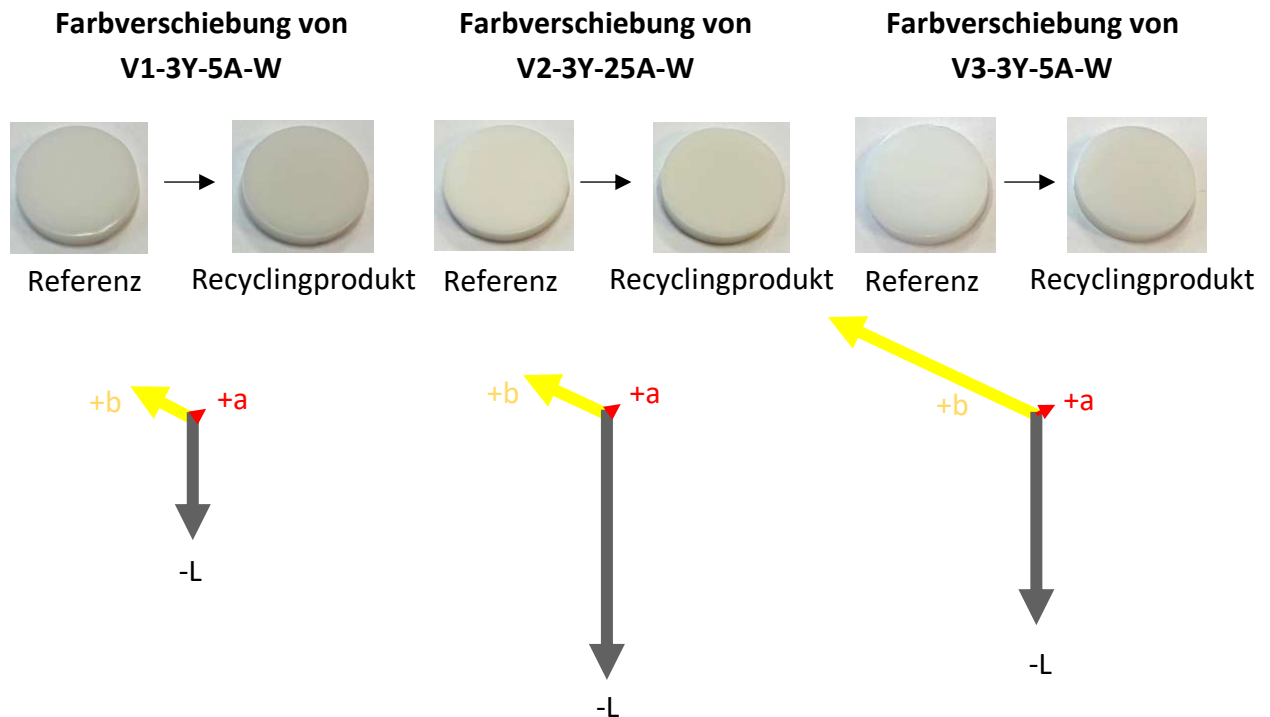


Abbildung 56: Farbverschiebung von V1-3Y-5A-W (links), V2-3Y-25A-W (mittig) und V3-3Y-5A-W (links)

4.2.3 4Y Dental Blanks der Farbe Weiß

Bei dem Recyclingversuch der 4Y *Dental Blanks* ist die chemische Zusammensetzung (speziell der Gehalt an Aluminiumoxid) bereits bekannt und es musste keine RFA bzw. ICP-Analyse durchgeführt werden. Die *Dental Blanks* bestehen aus Pulver, welches bei der Treibacher Industrie AG hergestellt wurde und weisen einen Al_2O_3 -Gehalt von 0,05 wt% auf, weshalb die fortführende Bezeichnung 4Y-5A-W (Weiß) verwendet wird. Das qualitative Diffraktogramm des Ausgangs-Blanks kann Abbildung 57 entnommen werden. Hierbei können, wie bereits bei allen vorherigen Versuchen, die beiden Phasen tetragonal und monoklin nachgewiesen werden. Eine quantitative Analyse liefert das Ergebnis, dass der monokline Phasenanteil bei 3 % liegt. Dieser fällt also im Vergleich zu den bereits durchgeführten Versuchen (10 % beim 3Y-5A-A2 Blank und 18 % bei allen 3Y-W Blanks) deutlich geringer aus.

Nach Durchlaufen des Recyclingprozesses erhöht sich der monokline Phasenanteil auf 23 %, was erneut deutlich niedriger ausfällt als es bei allen Versuchen mit 3Y *Dental Blanks* (zwischen 40 und 50 %) der Fall ist. Nachdem das recycelte Pulver gepresst, entbindert und gesintert wurde, zeigt sich, dass erneut ein 100-prozentiger Anteil an tetragonaler Phase vorliegt. Dieses Ergebnis deckt sich mit allen bisherigen Versuchen. Die zusammengefassten

monoklinen Phasenanteile der einzelnen Stufen vom Versuch mit 4Y-5A-W können Tabelle 15 entnommen werden.

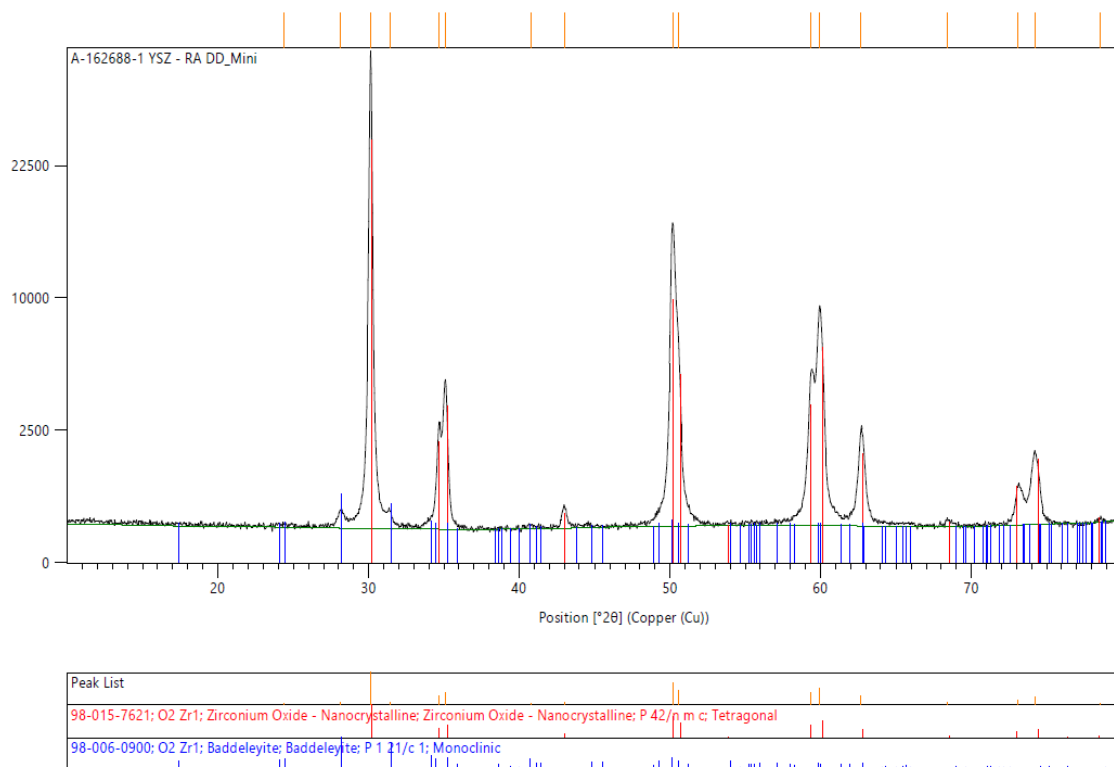


Abbildung 57: Qualitatives Diffraktogramm eines 4Y Dental Blanks der Farbe Weiß

Tabelle 15: Prozentuelle Phasenanteile der monoklinen Phase von 4Y-5A-W

Bezeichnung	monokliner Anteil des Blanks (%)	monokliner Anteil nach Recycling (%)	monokliner Anteil nach erneutem Sintern (%)
4Y-5A-W	3	23	0

Um das Sinterverhalten vergleichen zu können, zeigt Abbildung 58 die relative Längenänderung über die Zeit in Abhängigkeit der linear gesteigerten Temperatur sowohl der 4Y-5A-W Referenz (roter Verlauf) als auch der recycelten 4Y-5A-W Probe (grüner Verlauf). Da das intern verwendete Dilatometer vorübergehend nicht betriebsfähig war, wurden diese beiden Messungen extern durchgeführt und sind deshalb optisch abweichend zu den bisherigen Dilatometerkurven dargestellt. Aus den dargestellten Verläufen geht hervor, dass beide Proben nahezu gleiches Sinterverhalten zeigen, welches in einer prozentuellen Längenabnahme von jeweils ungefähr 17-18 % endet. Als einziger minimaler Unterschied kann festgehalten werden, dass der Sinterbeginn der recycelten Proben minimal früher eintritt.

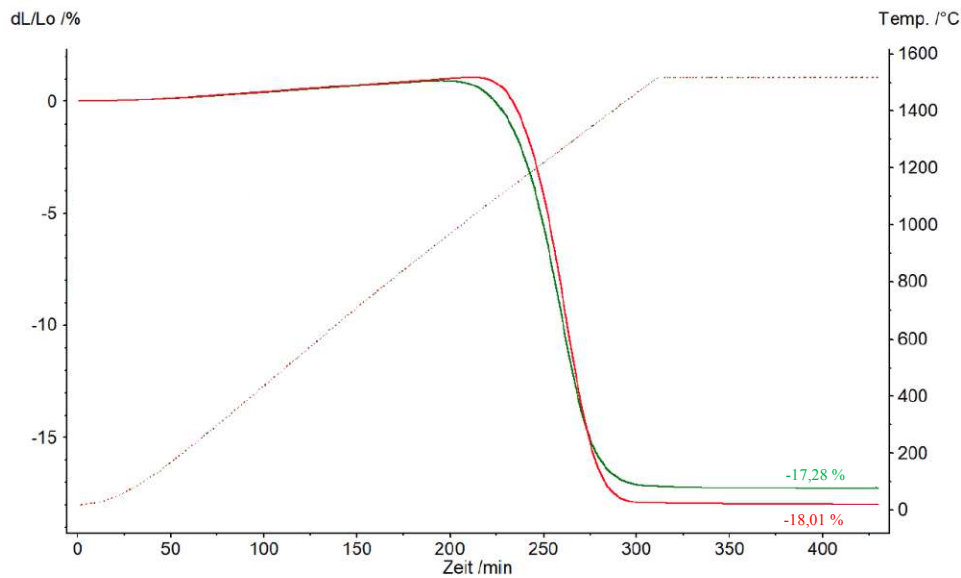


Abbildung 58: Dilatometerkurve der 4Y-5A-W Referenz (rot) und des recycelten 4Y-5A-W (grün)

Ein ausgewähltes Bild der Mikrostruktur der recycelten 4Y-5A-W Probe, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop, kann Abbildung 60 entnommen werden. Es ist daraus eine nahezu defektfreie Oberfläche mit sehr wenigen Poren zu erkennen, was für eine Produktion im Labor ein sehr gutes Ergebnis darstellt. Durch Vergleich mit der Referenz kann gesagt werden, dass auch in diesem Versuch die Mikrostruktur durch das Recycling nicht verschlechtert wird. Die 4Y-5A-W Referenz zeigt nämlich im Vergleich eine nahezu gleiche Mikrostruktur, was auch durch das Ergebnis der Porenanalyse bekräftigt wird.

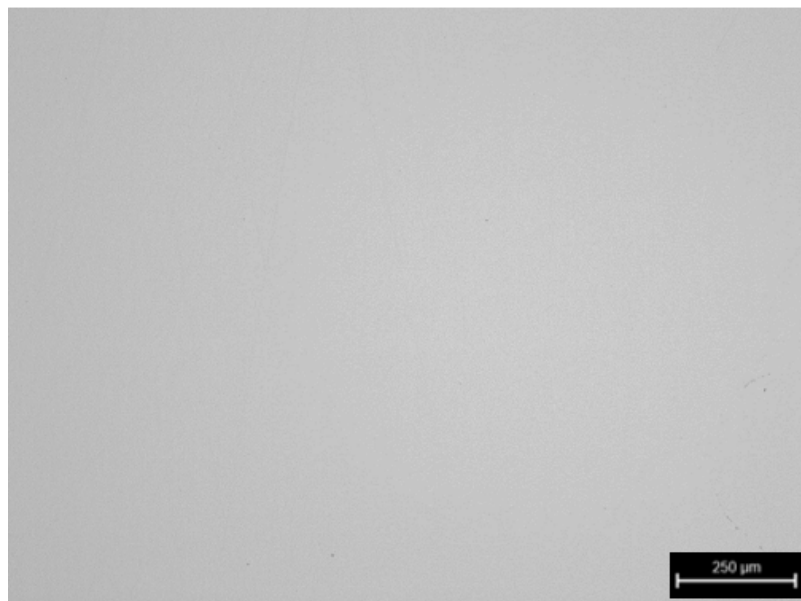


Abbildung 59: Lichtmikroskopbild des recycelten 4Y-5A-W

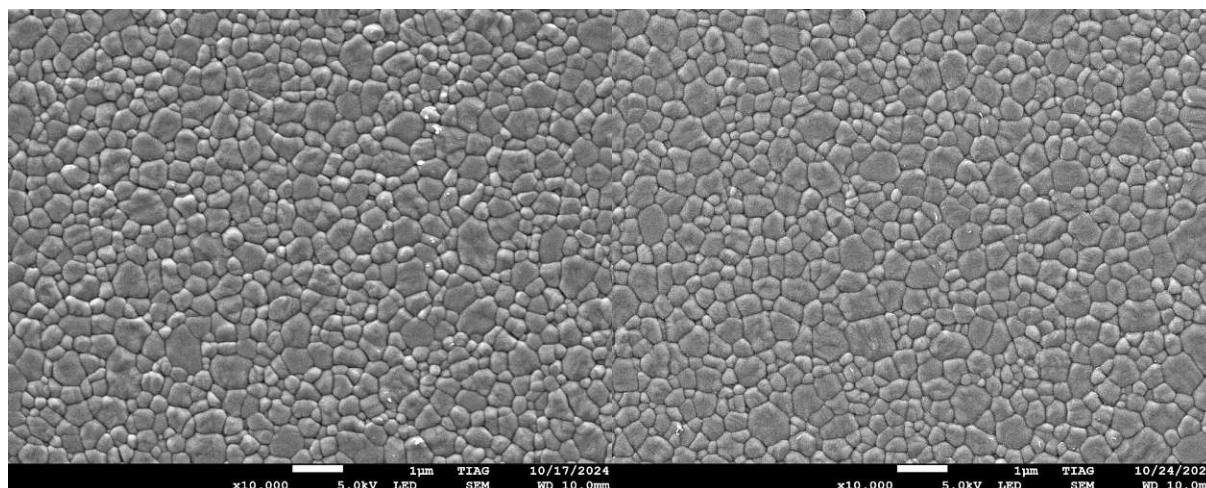


Abbildung 60: REM-Bilder der 4Y-5A-W Referenz (links) und recyceltem 4Y-5A-W (rechts)

Ein REM-Bild der 4Y-5A-W Referenz (linkes Bild) als auch der recycelten Probe (rechtes Bild) kann Abbildung 60 entnommen werden. Es zeigt sich bei beiden Proben erneut eine sehr homogene Verteilung sowie eine gleichbleibende Korngröße. Da auch kein abnormales Kornwachstum zu sehen ist, kann von einem sehr positiven Ergebnis des durchgeführten Recyclings gesprochen werden.

In Tabelle 16 sind einige wichtige Kennwerte, welche für die Qualität des Pulvers als auch des Sinterkörpers ausschlaggebend sind, dargestellt. Wie bereits bei allen Versuchsreihen mit 3Y Dental Blanks zeigt sich auch beim 4Y Versuch, dass die Gründichte mit $3,34 \text{ g/cm}^3$ im Bereich des standardmäßigen Firmenwertes liegt. Gleiches gilt für die BET-Oberfläche, welche mit $10,1 \text{ m}^2/\text{g}$ in den unteren Standardbereich (Standard $10\text{-}14 \text{ m}^2/\text{g}$) fällt. Der Vergleich der Referenz mit der recycelten Probe ergibt, dass die Sinterdichte sowie die Vickers-Härte keine Unterschiede aufzeigen. Erneut kann durch den dargestellten Vergleich ein positives Fazit des Recyclingprozesses gezogen werden.

Tabelle 16: Vergleich wichtiger Kennwerte von 4Y-5A-W

Bezeichnung	Gründichte (g/cm^3)	BET (m^2/g)	Sinterdichte (g/cm^3)	Vickers-Härte (HV10)
Referenz 4Y-5A-W	/	/	6,06	1361
Recyceltes 4Y-5A-W	3,34	10,1	6,06	1359

Abbildung 61 zeigt den Transluzenzvergleich der 4Y-5A-W Referenz (roter Verlauf) zum recycelten 4Y-5A-W (schwarzer Verlauf). Als zusätzlicher Vergleich ist die Transluzenz eines 4Y-5A-W (blauer Verlauf) dargestellt, bei dem das Pulver bei der Treibacher Industrie AG

hergestellt und direkt daraus die Prüftabletten gepresst und bearbeitet wurden. Als erste Erkenntnis zeigt sich, dass es keinen Unterschied zwischen der Referenz, welche aus dem angesinterten *Dental Blank* geschnitten wurde und der Referenz, welche aus Pulver gepresst wurde, gibt. Der Verlauf der Transluzenz der recycelten Probe zeigt über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich eine minimale Erniedrigung im Vergleich zur Referenz. Der gemessene Transluzenz-Kennwert bei einer Wellenlänge von 600 nm zeigt eine sehr geringe Abnahme der Transluzenz von 0,5 % (siehe Tabelle 17), welche aber aufgrund eines größeren Schwankungsbereiches als nicht aussagekräftig bewertet werden kann.

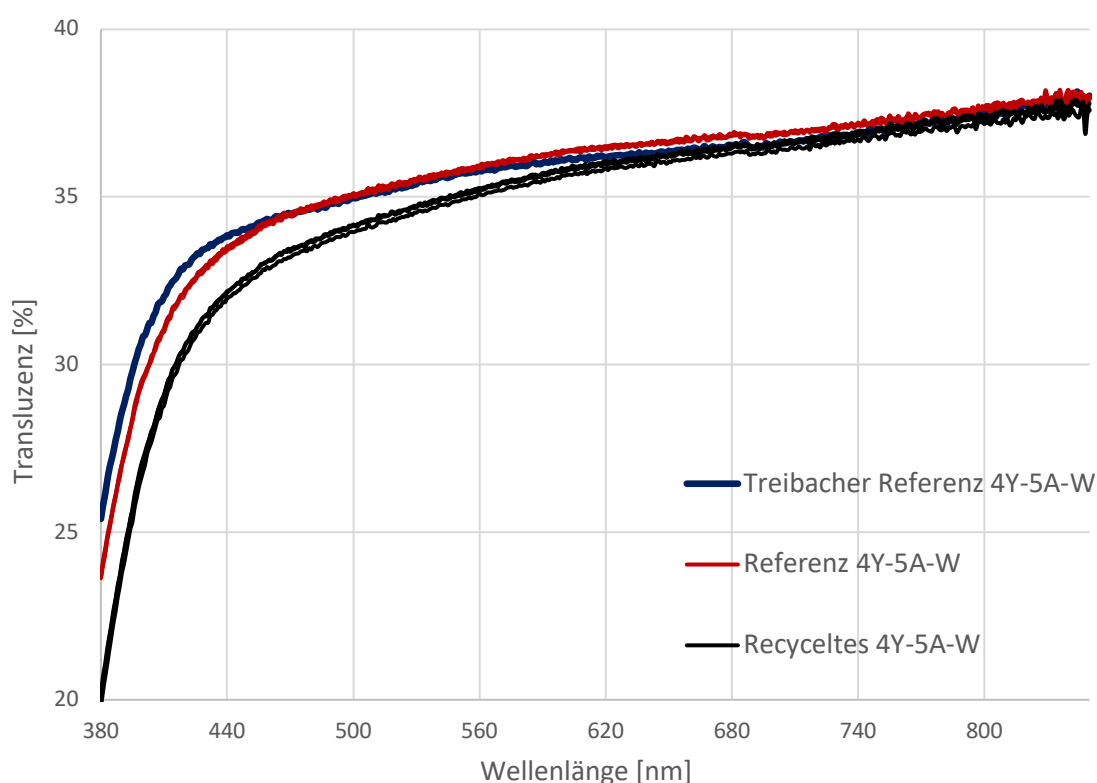


Abbildung 61: Transluzenzvergleich zwischen Treibacher Standard, Referenz und recyceltem 4Y-5A-W

Der bereits beschriebene Wert der Transluzenz sowie die Farbwerte des $L^*-a^*-b^*$ -Farbraumes inklusive entstandenem Delta können Tabelle 17 entnommen werden. In diesem Versuch kann mit einem ΔE von 0,8 die geringste Farbabweichung aller Versuchsreihen erzielt werden. In Abbildung 56 ist die durch das Recycling entstandene Farbverschiebung dargestellt. Um die Farbkoordinaten im Verhältnis zu den anderen Versuchsreihen darzustellen, fällt die Darstellung in der Absolutgröße sehr klein aus. Es ist zusehen, dass es zu keiner Verschiebung des a-Wertes kommt und auch der b-Wert nur eine minimale Verschiebung aufweist. Die größte Abweichung (welche allerdings immer noch sehr gering ausfällt) zeigt der L-Wert, welcher

sich in die hellere Richtung verschiebt. Dieses positive Ergebnis bestätigt auch der optische Eindruck der Tabletten, bei welchen keine Farbdifferenz mit freiem Auge zu erkennen ist.

Tabelle 17: Vergleich der optisch-relevanten Werte von 4Y-5A-W

Bezeichnung	Transluzenz bei 600 nm (%)	Farbe			
		L	a	b	ΔE
Referenz 4Y-5A-W	36,3	84,6	-1,2	0,2	/
Recycltes 4Y-5A-W	35,8	85,4	-1,2	0,4	0,8



Abbildung 62: Farbverschiebung von 4Y-5A-W

4.3 Nicht-sortenreines Recycling

Die Analyse der Mischung verschiedenster Blanks im zerkleinerten Zustand ergibt einen Y_2O_3 -Gehalt von 5,69 wt% und einen Al_2O_3 -Gehalt von 0,059 wt%. Wie bereits vermutet, mussten für die gewünschte Zusammensetzung von 3Y-25A (entspricht 5,6 wt% Y_2O_3 und 0,25 wt% Al_2O_3) neben dem Färbelement MnO_2 in entsprechender Menge 2Y-0A und Al_2O_3 -Pulver zugegeben werden. Nach der Dotierung und Färbung der Probe sowie der Beendigung des Recyclingprozesses besitzt das nicht gesinterte Produkt eine monokline und eine tetragonale Phase mit einer Verteilung von 38 % zu 62 %. Das gesinterte Recyclingprodukt weist erneut gleiches Verhalten wie die anderen Versuchsreihen auf und besteht zu 100 % aus einer tetragonalen Phase.

Abbildung 63 zeigt das Sinterverhalten einer recycelten 3Y-25A-S Probe. Dabei ist die prozentuelle Längenänderung über die Zeit in Abhängigkeit der linear gesteigerten Temperatur dargestellt. Da bei diesem Recyclingversuch mit einer Ausgangsmischung aus verschiedensten

Qualitäten gearbeitet wurde, gibt es keine Vergleichsreferenz. Wie bereits in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, wurde auch die hier dargestellte Dilatometerkurve extern gemessen und weicht deshalb in der optischen Darstellung trotz gleicher verwendeter Parameter leicht ab. Die erhaltene Kurve entspricht dem erwarteten Verlauf und es können keine besonderen Abweichungen zu den gemessenen Kurven gleicher Zusammensetzung (vergleiche beispielsweise mit Abbildung A5) erkannt werden. Die gesamte prozentuelle Längenabnahme liegt mit 17,1 % im Bereich aller bereits gemessenen Proben.

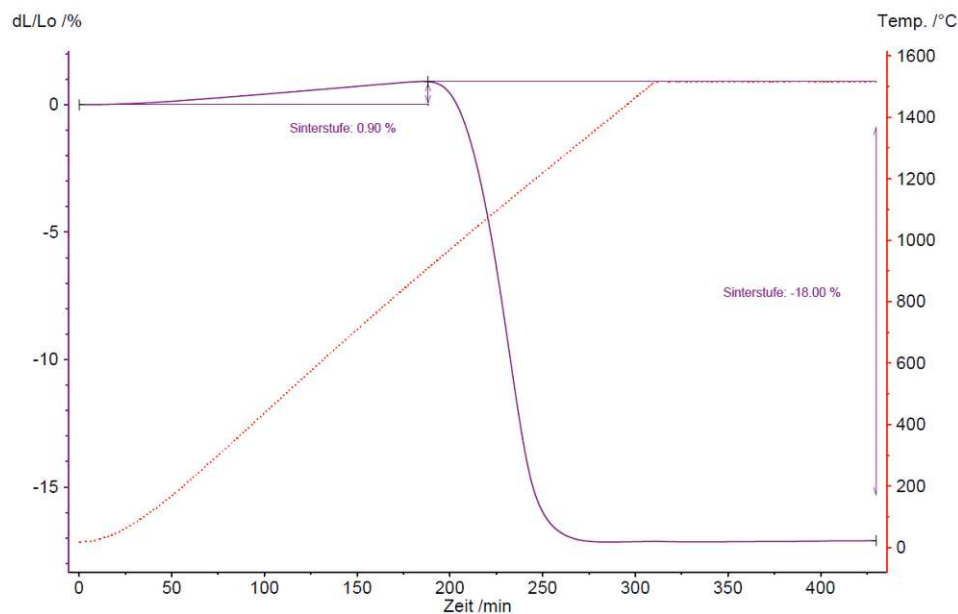


Abbildung 63: Dilatometerkurve von recyceltem 3Y-25A-S

Abbildung 64 zeigt als Beispiel ein ausgewähltes Lichtmikroskopbild der recycelten 3Y-25A-S Probe. Bei genauer Betrachtung kann eine etwas größere Porenanzahl als üblich (vor allem an sehr kleinen Poren) erkannt werden. Auch die Porenanalyse erstellt aus zehn Bildern liefert als Ergebnis in allen drei Kategorien ($> 15 \mu\text{m}$, $10\text{-}15 \mu\text{m}$ und $< 10 \mu\text{m}$) leicht erhöhte Porenanzahlen.

REM-Bilder mit unterschiedlichen Vergrößerungen sind in Abbildung 65 dargestellt. Daraus kann eine größere Inhomogenität bei der Korngrößenverteilung erkannt werden. Um den Grund dieser Inhomogenität besser untersuchen zu können, sind Bilder von einem Mapping der Elemente Mangan und Yttrium im Anhang (Abbildung A11) dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass das Färbielement Mangan relativ homogen über den gesamten untersuchten Bereich verteilt ist, sich aber eine leichte Inhomogenität bei der Verteilung des Yttriums erkennen lässt.

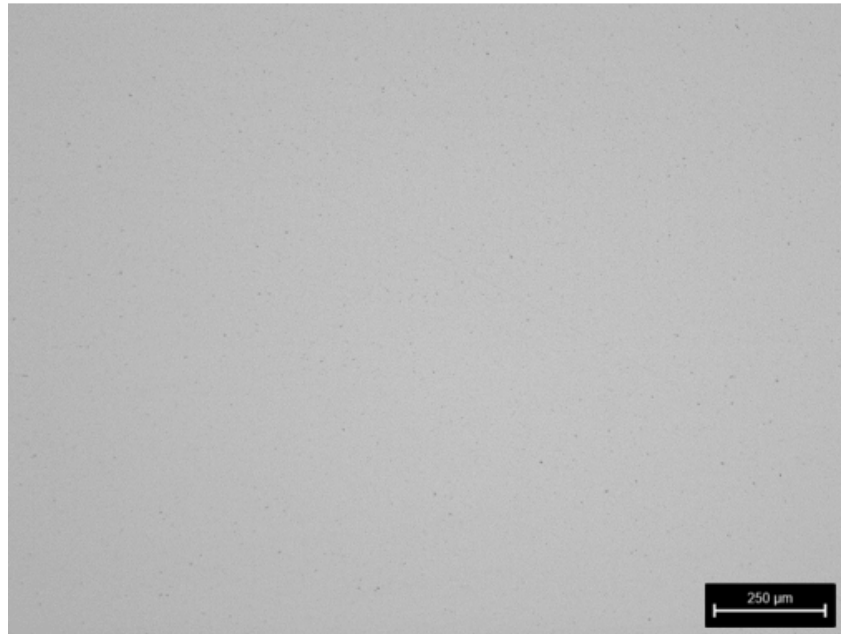


Abbildung 64: Lichtmikroskopbild des recycelten 3Y-25A-S

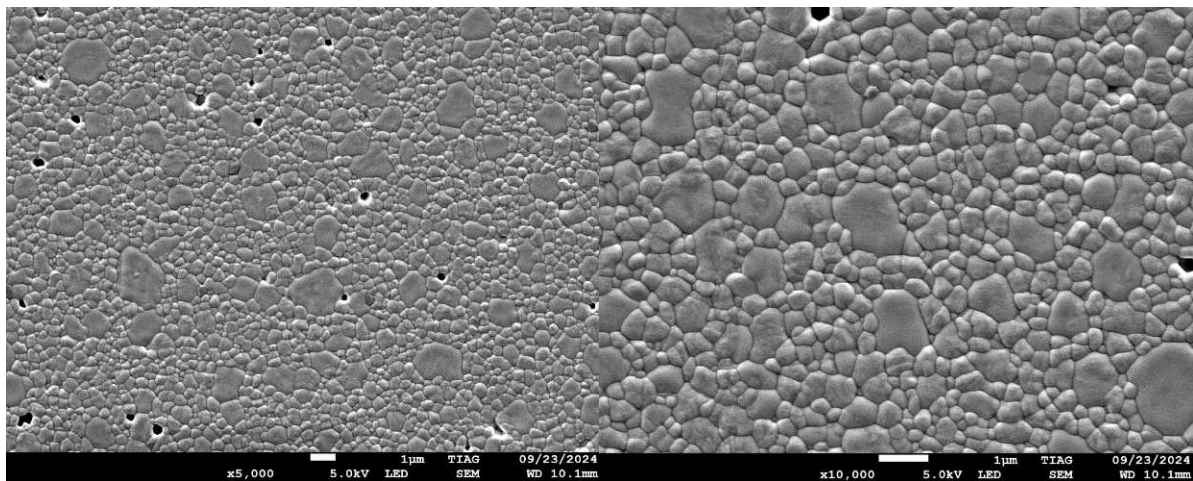


Abbildung 65: REM-Bilder von recyceltem 3Y-25A-S – niedrigere (links) und höhere (rechts) Vergrößerung

Um die These der nicht homogenen Verteilung von Yttrium weiter bekräftigen zu können, zeigt Abbildung 66 ein REM-Bild mit 22 ausgewählten Bereichen, mit denen durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) die Elementverteilung der Elemente Sauerstoff, Yttrium, Zirkonium, Erbium und Hafnium untersucht wurde. Der Fokus liegt dabei auf der Unterscheidung der Zusammensetzung (speziell des Y-Gehaltes) von vergleichsweise größeren (Spektrum 35-45) zu kleineren Körnern (Spektrum 46-56).

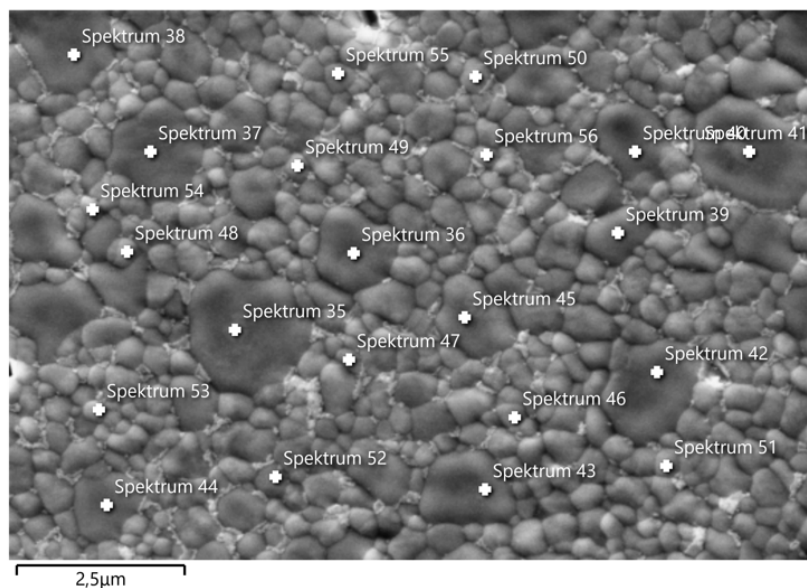


Abbildung 66: REM-Bild der mittels EDX gemessenen Bereiche von recyceltem 3Y-25A-S

Tabelle 18: Gemessene Elementverteilung verschiedener Bereiche (EDX) von recyceltem 3Y-25A-S

Spektrum	Korngröße	O (wt%)	Y (wt%)	Zr (wt%)	Er (wt%)	Hf (wt%)	Summe (wt%)
35	groß	20,6	4,4	71,7	1,4	1,8	100
36	groß	19,4	6,8	69,9	2,2	1,7	100
37	groß	19,5	6,5	70,3	2,0	1,8	100
38	groß	19,8	7,0	69,4	2,2	1,8	100
39	groß	19,9	7,0	69,2	2,3	1,6	100
40	groß	19,8	6,5	69,9	2,0	1,7	100
41	groß	19,5	6,2	70,5	2,0	1,8	100
42	groß	19,2	6,9	69,9	2,2	1,7	100
43	groß	19,8	6,6	69,8	2,0	1,7	100
44	groß	19,4	6,7	70,2	2,1	1,7	100
45	groß	19,2	6,6	70,6	2,0	1,7	100
46	klein	19,4	3,1	74,7	0,9	1,9	100
47	klein	18,7	3,5	74,9	1,0	1,9	100
48	klein	21,2	3,3	72,6	1,2	1,8	100
49	klein	20,3	4,1	72,7	1,2	1,8	100
50	klein	20,0	3,7	73,3	1,2	1,8	100
51	klein	21,1	2,9	73,2	0,9	1,9	100
52	klein	20,0	3,4	73,7	1,1	1,8	100
53	klein	21,5	2,4	73,5	0,8	1,8	100
54	klein	21,1	3,7	72,5	1,1	1,7	100
55	klein	20,6	3,4	73,2	1,1	1,7	100
56	klein	21,2	3,8	72,3	1,1	1,8	100

Die Elementverteilung verschiedener Bereiche gemessen mittels EDX kann Tabelle 18 entnommen werden. Obwohl mit dieser Methode im quantitativen Sinne keine sehr großen Genauigkeiten erzielt werden können, kann dennoch ein eindeutiger Unterschied bei der Y-Verteilung zwischen kleineren und größeren Körnern erkannt werden. Da für die Messung eine Elementauswahl getroffen und die Summe dieser auf 100 % normiert wurde, sind die erhaltenen Absolutwerte nicht aussagekräftig. Es kann allerdings erkannt werden, dass die vergleichsweise größeren Körner im Mittel einen ungefähr doppelt so hohen Y-Anteil wie die kleineren Körner (vergleiche ca. 6-7 wt% zu ca. 2,5-3,5 wt% Yttrium) aufweisen.

Da firmenintern schon mehrmals mit Dotierungen gearbeitet wurde (nur nicht mit Recyclingmaterial), ist zum Vergleich in Abbildung 67 das REM-Bild eines weißen 3Y-Materials dargestellt. Dieses wurde durch Mischen im berechneten Verhältnis eines 5Y- sowie eines 2Y-Rohstoffes produziert. Wie daraus erkannt werden kann, ist es durch Dotieren grundsätzlich sehr wohl möglich, eine homogene Korngrößenverteilung zu erreichen. Um auch einen Überblick der Elementverteilung verschiedener Bereiche eines erfolgreichen Dotierversuches zu erhalten, sind dem Anhang sowohl ein REM-Bild mit mehreren ausgewählten Bereichen der EDX-Messung (Abbildung A12) sowie die daraus erhaltenen prozentuellen Anteile der Elemente Sauerstoff, Yttrium und Zirkonium (Tabelle A1) dargestellt. Da es sich um rein weißes Material handelt, ist das Element Erbium der Messung nicht hinzugefügt, da dieses nur bei gefärbten Materialien vorhanden wäre. Vor allem aus den prozentuellen Masseanteilen an Yttrium kann geschlossen werden, dass abgesehen von einer gewissen Schwankungsbreite bei diesem Versuch eine homogene Zusammensetzung erreicht werden konnte.

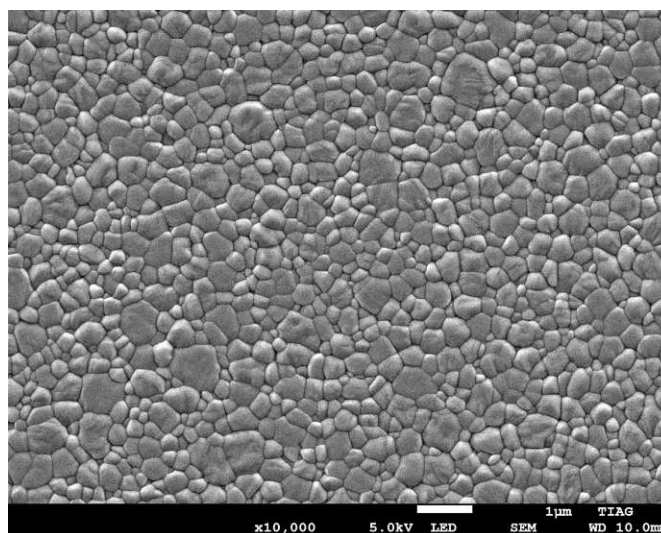


Abbildung 67: REM-Bild eines 3Y-Materials (hergestellt durch Dotierung von 5Y mit 2Y)

In Tabelle 19 sind die erhaltenen Analysenwerte verschiedener Kenngrößen dargestellt. Dabei kann gesagt werden, dass sowohl die Grün- als auch die Sinterdichte in den zu erwartenden Bereichen liegen. Auch die BET-Oberfläche sowie die Vickers-Härte liegen in dem Bereich, welcher bereits für die anderen 3Y Versuchsreihen (vergleiche Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2) erhalten wurde. Durch die dargestellten Werte kann prinzipiell kein Qualitätsverlust durch das Recycling erkannt werden.

Tabelle 19: Übersicht wichtiger Kennwerte von recyceltem 3Y-25A-S

Bezeichnung	Gründichte (g/cm ³)	BET (m ² /g)	Sinterdichte (g/cm ³)	Vickers-Härte (HV10)
Recyceltes 3Y-25A-S	3,33	11,0	6,07	1338

Die Farbwerte nach dem L*-a*-b*-Farbsystem des Recyclingproduktes sind in Tabelle 20 aufgelistet. Obwohl dieser Versuch als grundlegende Möglichkeit des Dotierens und Färbens durchgeführt wurde, sind in der Tabelle zum Vergleich zusätzlich die Farbwerte einer firmeninternen 3Y-Referenz, welche als „ideale“ bzw. angestrebte Farbe Schwarz gilt, dargestellt. Nach der Beurteilung mit freiem Auge kann gesagt werden, dass die Prüftablette eine homogene schwarze Farbe über die gesamte Oberfläche aufweist (vergleiche Abbildung 68 – linkes Bild). Die Farbabweichung von ΔE 1,9 zeigt, dass das recycelte Produkt an die Referenz herankommt, wobei hierbei erwähnt werden sollte, dass für die Farbmessung der Farbe Schwarz für fortführende Versuche eine andere Farbmessmethode als die hier durchgeführte angewandt werden sollte. Wie die mittig durchgeschnittene Tablette zeigt (siehe Abbildung 68 – rechtes Bild), ist allerdings nur eine oberflächennahe Schwarzfärbung gelungen. Der kernnahe Bereich zeigt weiterhin einen Großteil der anfänglich vorhandenen weißen Farbe. Die sichtbaren Schlieren (vor allem sichtbar im unteren Bereich der geschnittenen Tablette) kommen nicht von der Färbung, sondern sind lediglich Spiegelungen, da diese Tablette nicht geschliffen und poliert wurde.

Tabelle 20: Erhaltene Farbwerte nach L-a*-b*-Farbsystem von recyceltem 3Y-25A (Farbe Schwarz)*

Bezeichnung	Farbe			
	L	a	b	ΔE
Recyceltes 3Y-25A-S	37,2	1,0	-0,6	1,9
Schwarz-Referenz 3Y	35,6	0,5	0,3	/



Abbildung 68: Dotiertes und gefärbtes Recycling-3Y-25A-S (ganze Prüftablette links, geschnitten rechts)

5 Diskussion zur Durchführung des Recyclingprozesses

5.1 Störstoffe in *Dental Blank* Rückständen

Die durchgeführten Vorversuche vermitteln einen guten Eindruck über den Einfluss von Störstoffen. Es kann eindeutig gesagt werden, dass es nicht möglich ist, sowohl Aufdrucke als auch Klebstoffreste beim Recycling komplett außer Acht zu lassen. Inwieweit sich diese Störstoffe im tatsächlich recycelten Pulver mit eventuell resultierender Farbdifferenz zeigen würden, kann durch diese Vorversuche nicht gesagt werden. Generell sind die als Rückstand gedeuteten Farbdifferenzen mit großer Vorsicht zu bewerten. Beispielsweise könnte nämlich bei dem temperaturbehandelten 4Y *Dental Blank* (zu sehen in Abbildung 39) die als Rückstand bzw. Farbdifferenz gedeutete Stelle lediglich durch eine Änderung der Opazität oder des Glanzes herkommen und somit fehlinterpretiert werden. Um genauere Erkenntnisse des Einflusses zu erhalten, wäre es auch sinnvoll, die *Dental Blank* Rückstände inklusive Störstoffe zu zerkleinern und daraus Versuche mit Temperaturbehandlung durchzuführen. Es bestünde dann die Möglichkeit, dass sich die geringe Anzahl an Farbpartikeln nicht oder nur wenig auf die vergleichsweise große Menge an YSZ auswirkt. Sollten sich die Störstoffe aber tatsächlich auf die Farbe des recycelten Materials auswirken, würde dies zu einem erheblichen Mehraufwand des Recyclingprozesses führen. Bis auf die notwendige Vorzerkleinerung sind nämlich alle weiteren Schritte industriell etabliert und bekannt. Das dadurch notwendige Abschleifen wäre wahrscheinlich schwierig zu automatisieren und müsste manuell durchgeführt werden. Weiters wäre es ein sehr kritischer Prozess, da Fehler (im Sinne von nicht weggeschliffenen Störstoffen) nur schwer erkannt werden können, im weiteren Verlauf aber große Chargen an Recyclingmaterial unbrauchbar machen könnten. Eine Automatisierungsmöglichkeit wäre bei konstanter Form der *Dental Blanks* vorstellbar, wird allerdings durch das Vorhandensein von kleineren Bruchstücken, welche trotzdem Störstoffe enthalten können, deutlich erschwert.

In dieser Arbeit wurde weiterführenden Untersuchungen der Störstoffe keine Bedeutung geschenkt. Dies hat damit zu tun, dass es sich bei den durchgeführten Recyclingversuchsreihen um eine erste Machbarkeitsstudie handelt. Die Sinnhaftigkeit fortführender Versuche wäre erst dann gewährleistet, wenn sich ein konkreter Recyclingpartner bzw. damit ein spezieller Typ von *Dental Blank* Rückständen ergibt. Ohne dieses Kriterium ist die Vielzahl an Unterschieden schlichtweg nicht sinnvoll zu testen. Mit dieser Einschränkung hingegen würde der tatsächliche Aufdruck sowie das Etikett der gewählten Herstellungsfirma in den Grundzügen gleichbleiben und es könnte eine genaue Untersuchung und Bewertung des Einflusses vorgenommen werden.

5.2 Sortenreines Recycling

Bei der Phasenzusammensetzung zeigt sich bei allen durchgeführten 3Y-Versuchsreihen ein gleicher Trend. Der monokline Phasenanteil im angesinterten *Dental Blank* variiert bei den 3Y-Versuchen zwar zwischen 10 und 18 %, was aber eventuell mit unterschiedlichen Temperaturen beim Ansintern erklärt werden kann. Da diese für die verwendeten *Dental Blanks* nicht bekannt sind, kann keine genauere Bewertung vorgenommen werden. Nach dem durchgeführten Recyclingprozess steigt der monokline Anteil auf 41-48 % an, wie es aufgrund des Energieeintrages durch Mahlung zu erwarten ist. Letztendlich liefert die Phasenanalyse das Ergebnis, dass alle recycelten 3Y Materialien nach dem Sintern wieder eine 100-prozentige tetragonale Phasenzusammensetzung aufweisen. Dieses gewünschte Ergebnis ist ein erster wichtiger Schritt, der die Möglichkeit eines erfolgreichen Recyclings untermauert. Der Recyclingversuch mit einem 4Y *Dental Blank* liefert trendmäßig das gleiche Ergebnis mit dem Unterschied, dass die monoklinen Phasenanteile mit 3 % beim angesinterten Blank und 23 % nach durchgeführtem Recycling deutlich niedriger ausfallen. Wie bereits beim 3Y-Versuch beschrieben, kann dieser aber nach dem Sintern wieder in eine 100-prozentige tetragonale Phase überführt werden. Erklärbar sind die niedrigeren monoklinen Anteile mit der Erhöhung des Y_2O_3 -Gehaltes. Wie aus der Literatur [22] bekannt ist, setzt bei höheren Gehalten die Umwandlungsverstärkung nicht mehr im gleichen Maße ein, weshalb auch die Festigkeit sinkt.

Aus der relativen (und auch differentiellen) Längenabnahme in Abhängigkeit der linear gesteigerten Temperatur kann für alle 3Y- bzw. 4Y-Versuchsreihen eine gemeinsame Aussage getroffen werden. Durch Vergleich mit der jeweiligen Referenz ist zu sehen, dass wieder ein annähernd gleiches Sinterverhalten der recycelten Materialien erreicht werden kann, welches jeweils in einer Längenabnahme von ungefähr 18 % endet. Vor allem in den Kurven der jeweiligen differentiellen Längenänderungen kann allerdings erkannt werden, dass der Sintervorgang bei allen recycelten Materialien im Vergleich zur jeweiligen Referenz leicht verfrüht startet. Diese Beobachtung wird mit der Tatsache erklärt, dass alle Messungen mit angesinterten Blanks bzw. entbinderten Recyclingpulvern durchgeführt wurden. Da das Ziel bei der Herstellung von Prüftabletten und Stäbchen für analytische Untersuchungen nur in der Entfernung des enthaltenden Binders liegt und kein wesentliches Ansintern erreicht werden soll, liegt die verwendete Endtemperatur lediglich bei 850 °C. Die Endtemperaturen der angesinterten Blankreferenzen sind nicht bekannt, sollten allerdings aufgrund der gewünschten Festigkeitssteigerung zur besseren Bearbeitung jedenfalls höher als bei den recycelten Pulvern liegen. Aus diesem Grund sind die kleinsten Partikel des verwendeten Stäbchens bereits durch

diesen Vorgang leicht zusammengesintert, und es kommt bei der Dilatometrie in diesem Bereich zu keiner Längenänderung mehr. Bei den recycelten Pulvern starten allerdings genau diese kleinsten Partikel zuerst mit dem Sintervorgang und zeigen deshalb einen Unterschied im resultierenden Verlauf. Weiters muss festgehalten werden, dass durch diese Versuche keine Aussage darüber getroffen werden kann, inwieweit sich das Sinterverhalten nach mehrmaligem Recycling weiter verändert. Dies könnte mit weiterführenden Versuchen, bei welchen das bereits einmal recycelte Material erneut recycelt wird, aufgeklärt werden.

Alle Vergleiche der Lichtmikroskopbilder zwischen der jeweiligen Referenz und der recycelten Probe sowie die zusätzlich durchgeführten Porenanalysen zeigen, dass es zu keiner Veränderung der Mikrostruktur durch das Recycling von 3Y und 4Y *Dental Blanks* kommt. Generell darf die Mikrostruktur von Laborproben aber nicht überinterpretiert werden, da sie sich grundlegend von jenen aus dem Produktionsbetrieb unterscheidet. Dass in der Produktion unter Reinraum-Bedingungen, ausschließlich mit YSZ-Materialien und anderen (größeren) Aggregaten gearbeitet wird, zeigt sich in einer deutlich besseren Mikrostruktur.

Alle dargestellten REM-Bilder der recycelten 3Y und 4Y Proben zeigen eine gewünschte homogene Verteilung und kein abnormales Kornwachstum. Im Vergleich zur jeweiligen Referenz kann keine Veränderung festgestellt werden.

Der Vergleich der wichtigen Kennwerte von allen Versuchsreihen des sortenreinen Recyclings, egal ob 3Y, 4Y, Weiß oder Farbe A2 liefert generell ein sehr positives Ergebnis. Mit allen Versuchsreihen ist es möglich, eine gewünschte (standardmäßige) Gründichte ($3,26 \text{ g/cm}^3$) zu erhalten. Auch die Sinterdichte wird durch das Recycling nicht verändert, kann bei allen Versuchen wiedererhalten werden und liegt mit ungefähr $6,07 \text{ g/cm}^3$ im zu erwartenden Normalbereich. Zusätzlich zeigen die gemessenen Vickers-Härten der recycelten Materialien in allen Fällen keine Erniedrigung im Vergleich zur jeweiligen Referenz. Insgesamt liegen alle Versuche über der Treibacher-Referenz von 1350 HV10. Die BET-Oberfläche der einzelnen Versuche ist schwierig zu bewerten, da es sich bei den ersten beiden Versuchsreihen (3Y Versuche) nicht um *Dental Blanks*, welche aus Treibacher-Pulver hergestellt wurden, handelt. Obwohl die Oberfläche bei der 3Y-5A-A2 und der V2-3Y-5A-W Probe mit $9,1$ bzw. $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ unter dem firmeninternen Standard von $10\text{-}14 \text{ m}^2/\text{g}$ liegt, muss dies nicht zwangsläufig als schlechtes Ergebnis gehandelt werden. Das BET-Ziel des Pulverherstellers könnte grundsätzlich niedriger angelegt gewesen sein und ist leider nicht bekannt.

Wie schon bei der Bewertung der Mikrostruktur anhand der Lichtmikroskopbilder erwähnt wurde, stimmen in bestimmten Bereichen die erhaltenen Laborkennwerte nicht mit den Produktionskennwerten überein. Dies gilt speziell auch für die dargestellten charakteristischen Festigkeiten der 4-Kugel-Probe sowie die daraus mathematisch berechneten charakteristischen Festigkeiten von 4-Punkt-Biegeproben. Aus firmeninterner Erfahrung wird festgehalten, dass diese Werte aus Laborversuchen aufgrund der großen Anzahl an Verunreinigungen bzw. Kontaminationen immer deutlich geringer ausfallen und nicht aussagekräftig sind. Dies kann auch durch die erhaltenen Weibullmoduln gesehen werden, welche etwas darüber aussagen, wie stark die Bruchwerte untereinander variieren. Firmenintern ist festgelegt, dass ein aussagekräftiger Festigkeitswert erst ab einem Weibullmodul von größer 8 erhalten wird. Betrachtet man die Weibullmoduln aus den Ergebnissen (siehe Tabelle 8 und Tabelle 13), so liegen diese mit einer Ausnahme, welche mit 8,1 (V1-3Y-5A-W) gerade noch über der festgelegten Grenze liegt, alle im Bereich von 7,2-7,5. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die erhaltenen Festigkeitswerte grundsätzlich sehr wenig über das recycelte Material aussagen.

Für die Ergebnisse der Transluzenz kann kein eindeutiger Trend über alle Versuchsreihen gewonnen werden. In Tabelle 22 können alle gemessenen Änderungen der Transluzenz zusammengefasst eingesehen werden. Für die recycelte Probe der VITA-Farbe A2 (3Y-5A-A2) kann gesagt werden, dass es gelungen ist, die Transluzenz über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich aufrecht zu erhalten. Da die Messung selbst natürlich auch einer gewissen Schwankung unterliegt, darf die Steigerung der Transluzenz um nominelle 0,7 % nicht überinterpretiert werden. Die Messung der Transluzenz einer VITA-Farbe wird firmenintern nicht durchgeführt, da die Treibacher Industrie AG nur Masterbatches der Farben Pink, Gelb, Grau und Weiß herstellt, weshalb es keinen vergleichbaren Referenzwert für diesen Versuch gibt. Die beiden recycelten Produkte mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 0,05 wt% (Weiß) zeigen einen nicht vernachlässigbaren Verlust der Transluzenz von -2 % (V1) und -3,2 % (V3). Diese Werte können nicht als zufriedenstellend eingestuft werden und sind somit für ein nicht erfolgreiches Recycling kennzeichnend. Das Recyclingprodukt mit 0,25 wt% Al_2O_3 (V2-3Y-25A-W) zeigt eine Steigerung bzw. mindestens eine Aufrechterhaltung der Transluzenz und somit ein sehr positives Ergebnis. Bestätigt werden kann diese Aufrechterhaltung der Transluzenz auch vom recycelten 4Y-5A-W Material, welches ebenfalls das Verhalten nahezu gleichbleibender Transluzenz zeigt. Ganz allgemein kann der bereits im Theorieteil (siehe Abschnitt 2.1.5) beschriebene Einfluss des Y_2O_3 - und Al_2O_3 -Gehaltes auf die daraus

resultierende Transluzenz beobachtet werden. Der höhere Al_2O_3 -Gehalt (Steigerung von 0,05 auf 0,25 wt%) führt bei weißem 3Y Material zu einer Erniedrigung der Transluzenz. Die beiden 3Y-5A-Versuche (V1-3Y-5A-W und V3-3Y-5A-W) zeigen dabei eine Transluzenz von jeweils um die 30 %, wohingegen der V1-3Y-25A-W-Versuch auf nur ungefähr 22 % an Transluzenz kommt. Die ungefähr 30 % Transluzenz der beiden genannten 3Y Versuche kann bei Erhöhung des Y_2O_3 -Gehaltes auf 4 mol% auf ungefähr 36 % gesteigert werden. Dies entspricht dem genannten Verlauf von steigender Transluzenz mit steigendem Gehalt an Yttriumoxid. Wie bereits im Diagramm des Verlaufes der Transluzenz (siehe Abbildung 61) zu sehen ist, wird mit der recycelten Probe auch die firmeninterne 4Y-5A Referenz erreicht, wobei eine Mindest-Transluzenz von 35 % Voraussetzung für eine Freigabe nach der Produktion ist.

Ein sehr wichtiges Ergebnis für ein erfolgreiches Recycling stellt auch der Farberhalt dar. Um die Farbdifferenz bewerten und kategorisieren zu können, werden ganz allgemein verschiedene Richtlinien verwendet. Jene Vorgabe, welche für firmeninterne Bewertung Verwendung findet, kann Tabelle 21 entnommen werden. Ganz allgemein kann ein ΔE von ≤ 2 als erfolgreiches Ergebnis interpretiert werden. Die erhaltenen Farbdifferenzen aller durchgeführten Versuche, welche in Tabelle 22 zusammengefasst zu finden sind, stellen nach der beschriebenen Bewertung unterschiedliche Ergebnisse dar. Alle 3Y Versuche (mit weißem oder A2-färbigem Material) verursachen mit einem ΔE zwischen 2,1 bis 4,5 ein nicht zufriedenstellendes Ergebnis. Die vorgenommene Kategorisierung findet ihre Bestätigung bei Betrachtung der Fotos der Farbtabletten (siehe Abbildung 49 und Abbildung 56). Dabei kann bei den Versuchen mit einem resultierenden ΔE von 2,8 (3Y-5A-A2) bzw. 2,1 (V1-3Y-5A-W) mit freiem Auge dennoch kein Unterschied erkannt werden. Bei den Versuchen mit einem ΔE von 4,0 (V2-3Y-25A-W) und 4,5 (V3-3Y-5A-W) liegt laut Kategorisierung bereits ein *starker Unterschied* vor, welcher optisch auch deutlich zu erkennen ist. Der Recyclingversuch mit einem 4Y-5A-W liefert mit einem ΔE von lediglich 0,8 ein Beispiel für *keinen sichtbaren Unterschied* laut Kategorisierung und stellt damit ein gutes Ergebnis dar.

Tabelle 21: Einteilung und Bedeutung unterschiedlicher ΔE Farbdifferenzen (nach [39])

ΔE	Bedeutung
≤ 1	kein sichtbarer Unterschied
$= 2$	geringer Unterschied, nur von einem geschulten Auge erkennbar
$= 3$	erkennbarer Unterschied, auch vom ungeschulten Auge erkennbar
$= 4$	deutlicher Unterschied
≥ 5	starker Unterschied

Tabelle 22: Zusammenfassung der Transluzenz- als auch Farbdifferenz aller Versuche

Bezeichnung	Δ -Transluzenz bei 600 nm (%)	Δ -Farbe
Recyceltes 3Y-5A-A2	+0,7	2,8
Recyceltes V1-3Y-5A-W	-2	2,1
Recyceltes V2-3Y-25A-W	+1,3	4,0
Recyceltes V3-3Y-5A-W	-3,2	4,5
Recyceltes 4Y-5A-W	-0,5	0,8

Bei der Bewertung der Farbverschiebungen im $L^*-a^*-b^*$ -Farbraum kann kein eindeutiger Trend erkannt werden. Der a -Wert zeigt in allen durchgeführten Versuchen nur minimale Abweichungen, welche vernachlässigbar klein sind. In allen 3Y Versuchen (sowohl bei Weiß als auch mit der VITA-Farbe A2) fällt eine stattfindende Verschiebung in den Gelb-Bereich (größerer $+b$ -Wert) auf. Überschattet werden diese Verschiebungen bei allen 3Y-Versuchen in der Farbe Weiß von einer deutlichen Verdunkelung (kleiner werdender L -Wert). Beim 3Y-5A-A2-Versuch hingegen kommt es zu einer Verschiebung des L -Wertes in hellere Richtung (größerer L -Wert). Aufgrund dieser Unterschiede wird der Grund der Farbverschiebung nicht bei physikalischen Effekten im Material, hervorgerufen durch das Recycling, vermutet. An dieser Stelle muss nochmals festgehalten werden, dass die benutzten Aggregate (vor allem Scheibenmühle und Luft-Gegenstrahlmühle) für Forschungszwecke für die verschiedensten Materialien zum Einsatz kommen. Trotz genauester Reinigung nach jedem Material stellt dieses Einsatzspektrum keine ideale Umgebung für diesen kritischen Prozess dar und könnte durch kleinste Restpartikel, wie diese bei der durchgeführten ICP-OES-Analyse im ppm-Bereich (vor allem Eisen, Erbium und Mangan) nachweisbar sind, die genau eingestellte Farbe verändern. Unterstützt wurde diese These durch die Beobachtung, dass die beiden Versuche V2-3Y-5A-W und V3-3Y-5A-W im gleichen Zeitraum hintereinander durchgeführt wurden. Vor diesen Versuchen wurde in den Aggregaten suboptimaler Weise ein schwarzes Material gemahlen, was sich eventuell in der größten vorkommenden Senkung des L -Wertes widerspiegelt. Um diesen Faktor der Verschmutzung ausschließen zu können, wäre es

notwendig, die Versuche im Labor zu wiederholen und danach in die Produktion zu wechseln, bei welcher unter Reinraumbedingungen gearbeitet und ausschließlich YSZ produziert wird.

5.3 Nicht-Sortenreines Recycling

Der als Alternative zum sortenreinen Recyclingprozess durchgeführte nicht-sortenreine Färb- und Dotierversuch liefert eine vielversprechende Aussicht auf ein sich deutlich unterscheidendes Recyclingkonzept. Als positives Ergebnis können die erhaltene Gründichte, BET-Oberfläche, Sinterdichte und Vickers-Härte bewertet werden, welche alle im gewünschten Bereich liegen (siehe Standardbereich beschrieben in Abschnitt 5.3). Zusätzlich zeigt die aufgenommene Dilatometerkurve im Vergleich zu den bereits gemessenen Verläufen ein sehr ähnliches Verhalten. Darüber hinaus kann die tetragonale Phase wieder zu 100 % hergestellt werden. Bei Betrachtung der REM-Bilder zeigt sich allerdings eine größere Inhomogenität des Gefüges, welche sich negativ auf mechanische Kennwerte auswirken könnte. Die gemessene Elementverteilung zeigt einen unterschiedlichen Yttriumgehalt von kleinen und größeren Körnern. Der Vergleich eines Dotierversuches ohne Recyclingmaterial (siehe Abbildung 67 und Elementverteilung in Tabelle A1) schließt die These aus, dass es aufgrund des unterschiedlichen Sinterverhaltens von unterschiedlichen Y_2O_3 -Gehalten des YSZ zu dieser Inhomogenität kommt. Deshalb liegt der Schluss nahe, dass die Tatsache, dass das Recyclingmaterial bereits das zweite Mal einen Sinterprozess durchläuft, einen Einfluss ausübt und sich „frisches“ und recyceltes Material im Sinterprozess eventuell nicht exakt gleich verhalten.

Die Einfärbung in der Farbe Schwarz liefert das Ergebnis, dass oberflächlich eine homogene Färbung im Bereich eines Ideal-Schwarzes erhalten werden kann. Wie bei der geschnittenen Tablette (siehe Abbildung 68) zu sehen ist, kann allerdings nur eine oberflächliche Färbung erreicht werden. Da die Färbeverbindung MnO_2 bereits bei der Mahlung zugegeben wurde, kann diese Inhomogenität der Farbe über den Querschnitt nicht auf ein schlechtes Mischen zurückzuführen sein. Die Vermutung liegt nahe, dass das Manganoxidpulver beim Sintervorgang eine gewisse Diffusion ausübt. Um genauere Erkenntnisse erzielen zu können, wären fortführende Versuche mit beispielsweise einem höheren prozentuellen Anteil der Färbekomponente oder unter Verwendung von anderen Färbeverbindungen nötig.

Obwohl es sich nur um einen einzigen Versuch hinsichtlich alternativer Recyclingmöglichkeiten handelt, zeigt sich dadurch ein vielversprechender Weg ohne die

Notwendigkeit der zusätzlichen Arbeitsschritte der sortenreinen Abfalltrennung und Störstoffentfernung. Aufgrund der Einfärbung würden bei dieser Alternative zwei der beiden großen Charakteristika des Recyclings für die Dentalindustrie (Transluzenz- und Farberhalt) wegfallen und es wäre leichter, größere Mengen auf einmal zu recyceln. Es wäre nicht notwendig über längere Dauer Abfall komplett gleicher Qualität und Farbe zu sammeln, sondern vielmehr könnte die Gesamtheit des anfallenden YSZ-Abfalls der Dentalindustrie Verwendung finden. Ein weiteres großes Abfallsegment der Multilayer- bzw. Multitransluzenz-Blanks, welches für den sortenreinen Recyclingprozess aufgrund ändernder Qualität nicht einsetzbar wäre, könnte hierbei ebenfalls miteinbezogen werden. In Hinsicht auf eine Verwendung in der Schmuckindustrie (z.B. Uhren) wäre auch eine eventuelle, kleinere Inhomogenität der Korngrößenverteilung ohne größere Probleme in Kauf zu nehmen, da bei dieser Art der Verwendung im Gegensatz zum Einsatz als keramischen Zahnersatz geringere mechanische Beanspruchungen herrschen.

6 Technische, ökologische und ökonomische Betrachtung des Herstellungs- bzw. Recyclingprozesses

6.1 Durchführung

6.1.1 Feststellung der Abfallmengen bei der CAD/CAM-Bearbeitung

Um einen Eindruck über die Menge an bei der CAD/CAM-Bearbeitung aufkommenden Abfall zu erhalten, wurden von der Firma Winterling Dental zehn identische Multilayer-Blanks unter normalen Arbeitsbedingungen ausgefräst. Ein neuwertiger *Dental Blank*, welcher für diesen Versuch verwendet wurde, besitzt ein Gewicht von 409 g. Nachdem das Ausfräsen eines Blanks abgeschlossen war, wurde der Rückstand abgewogen. Daraus war es möglich, sich die Menge bzw. den Prozentsatz an Blank-Abfall auszurechnen, welcher für einen möglichen Recyclingprozess verwendet werden könnte. Zusätzlich dazu fällt als weiterer Abfall auch noch eine große Menge an Frässtaub an, welcher aufgrund der gemeinsamen Sammlung von mehreren Fraktionen sowie der beinhaltenden Verunreinigungen in dieser Arbeit nicht für ein Recycling in Betracht gezogen wurde. Mit der Annahme, dass pro *Dental Blank* ungefähr 20 Kronen mit einem Einzelgewicht von ungefähr 2,5 g pro Krone herausgefräst werden können, lässt sich auch der prozentuelle Frässtaubabfall bzw. Gesamtabfall berechnen. Ein Beispiel eines fertig ausgefrästen *Dental Blanks* sowie einer daraus entstandenen Einzelkrone, bei welcher die Befestigungsstege vom Fräsen noch zu sehen sind, kann Abbildung 69 entnommen werden.



Abbildung 69: Beispiel eines fertig ausgefrästen Dental Blanks (links) und einer Einzelkrone (rechts)

6.1.2 Vergleichsweise Abschätzung der ökologischen Auswirkungen

Durch teilweise bekannte Werte und getroffene Annahmen bzw. Vereinfachungen wurde versucht, einen groben Eindruck über den Unterschied der ökologischen Auswirkung zwischen neu produziertem und recyceltem Pulver zu vermitteln. Die vorliegende praktische Arbeit erlaubt die Annahme, dass der entwickelte sortenreine Recyclingprozess bis auf zwei auftretende Vorschritte (Störstoffentfernung und Blankzerkleinerung) die gleichen Arbeitsschritte wie der standardmäßige Herstellungsprozess des „Ready-to-press“-Pulvers umfasst. Aus diesem Grund wurde für die ökologische Betrachtung die Annahme getroffen, dass die bei der Treibacher Industrie AG durchgeführte standardmäßige Herstellung vom „Rohstoff“-YSZ zum fertigen „Ready-to-press“-Pulver und der Recyclingprozess hinsichtlich Umweltauswirkungen als gleich angenommen werden können. Mit Hilfe dieser Annahme konnte der Fokus der Betrachtung einerseits auf die Umweltauswirkung des Rohstoffherstellungsprozesses von YSZ und andererseits auf den Transport (bedeutet Umweltauswirkung des Lieferweges nach Kärnten) bis zum Zeitpunkt des Produktionsstarts bei der Treibacher Industrie AG gelegt werden.

Da für die Lebenszyklusanalyse (LCA) der YSZ-Rohstoffherstellung kaum Daten gefunden werden konnten, wurde als Basis der Betrachtung eine Dissertation, welche sich unter anderem mit der Lebenszyklusanalyse einer 3-YSZ Produktion mit der Methode der Co-Fällung beschäftigt, verwendet. [40] Mit dieser Methode erfolgt passenderweise auch die Herstellung jenes Rohstoffes, welcher bei der Treibacher Industrie AG Verwendung findet. Um die gesamte Umweltbelastung vergleichend veranschaulichen zu können, wurde dabei die weit verbreitete Einheit CO₂-Äquivalente pro Kilogramm Produkt verwendet. Die für die Rohstoffherstellung entnommenen Menge an CO₂-Äquivalenten pro Kilogramm co-gefälltem YSZ lag als Basis die sogenannte Cradle-to-Gate-Analyse zu Grunde. Dies bedeutet, dass zwar die Auswirkungen der Rohstoffgewinnung, der Herstellung der verwendeten Vorprodukte und die YSZ-Co-Fällung selbst berücksichtigt werden, nicht aber die Umweltauswirkungen der Nutzungsphase des YSZ-Pulvers (unter anderem also die Verarbeitung zum „Ready-to-press“-Pulver) sowie der End-of-Life-Prozess. Selbst in der verwendeten Literatur ist vermerkt, dass bekannte Datenbanken wie Ecoinvent große Lücken in Zwischenprodukten wie beispielsweise Zirconylchlorid und Yttriumchlorid aufweisen, weshalb dafür näherungsweise Prozesse implementiert wurden. [40] Zuzüglich zur Menge an CO₂-Äquivalenten der Rohstoffherstellung selbst wurde ein Wert für den Transport von China nach Althofen, welcher firmenintern durch die durchführende Spedition bekannt ist, verwendet. Dabei handelt es sich um die Annahme eines vollen

Containers (Einheit: FCL – Full Container Load), welcher von Jiangsu via LKW nach Shanghai zum Hafen gebracht, von dort per Containerschiff nach Triest und von Triest erneut per LKW zur Treibacher Industrie AG nach Althofen (Kärnten) gebracht wird.

Für die Betrachtung der Umweltauswirkung des Recyclings lag der Fokus der Betrachtung auf dem Transport der Abfälle von Fräszentren nach Althofen. Der große Unterschied liegt darin, dass die Abfälle im Gegensatz zum Rohstoff in deutlich kleineren Mengen zuerst gesammelt und dann angeliefert werden müssen. Deshalb wurde der firmenintern verwendete Datenbankwert eines 3,5 Tonnen Transporters von 0,57 kg CO₂/t·km herangezogen. Da die Blankabfälle ausschließlich in Europa gesammelt werden sollen (vor allem aus Deutschland stammend), wurde als sehr konservative Annahme eine durchschnittliche Lieferdistanz inklusive vorheriger Sammlung von 1500 km bis zur Ankunft in Althofen angenommen.

Um die erhaltene Menge an CO₂-Äquivalenten dieses Prozesses in Relation zu einem CO₂-Ausstoß im Alltag stellen zu können, wurde ein zusätzlicher Vergleich zur CO₂-Erzeugung während des Betriebes eines durchschnittlichen Pkws gezogen. Zur Berechnung wurde die durchschnittliche CO₂-Emissionsentwicklung von neu zugelassenen Pkws (Stand 2021) von 116,2 g CO₂/km sowie die jährlich durchschnittlich zurückgelegten Kilometer von 14.874 (Mittel zwischen diesel- und benzinbetriebenen Pkws; Stand 2020) verwendet. [41,42]

6.1.3 Kostenstrukturvergleich von standardmäßigem Herstellungsprozess und Recyclingprozess

Neben der Verringerung des CO₂-Fußabdruckes bzw. der ökologischen Auswirkungen ist für die Implementierung eines Recyclingprozesses natürlich die Kostenfrage der treibende Hauptfaktor. Deshalb wurde versucht, die Kostenstruktur des standardmäßigen Herstellungsprozesses näherungsweise jener eines sortenreinen Recyclingprozesses gegenüberzustellen. Die berechneten Kosten der Herstellung von Materialien sind für Unternehmen eine essentielle Entscheidungs- und Verhandlungsgrundlage und konnten aus diesem Grund hier nicht preisgegeben werden. Deshalb wurde für die Gegenüberstellung ein Bewertungssystem eingeführt, welches die einzelnen kostenverursachenden Schritte in Bezug auf die Gesamtkosten der Herstellung bewertet. Für die Bewertung wurden €-Symbole verwendet, wobei ein €-Symbol den geringstmöglichen Anteil am Gesamtpreis und fünf €-Symbole (€€€€€) den größtmöglichen Anteil ausmachen. Für den Vergleich wurde ein Idealfall an kostenfrei zur Verfügung gestelltem Abfall sowie anderer wohlwollender Faktoren (gleiche

Lieferkosten und Kaufpreis) angenommen. Für die Betrachtung wurden die Schritte Rohstoffkosten, Rohstoffanlieferung, internes Handling, Analytik, Verarbeitung und Fertigstellung bzw. Verpackung miteinbezogen.

6.2 Resultate

6.2.1 Abfallmenge bei der CAD/CAM-Bearbeitung

Tabelle 23 zeigt eine Zusammenfassung aller gemessenen bzw. in weiterer Folge berechneten Abfallmengen. Die prozentuelle Menge an *Dental Blank* Rückständen beläuft sich im Mittel auf ungefähr 30 %. Kombiniert mit dem prozentuellen Anteil an Frässtaub von ungefähr 58 % ergibt sich daraus ein prozentueller Gesamtabfall von 88 %. Bei der Bewertung der erhaltenen Mengen muss bedacht werden, dass der Blank-Abfall in der tatsächlich anfallenden Form gemessen wurde, der Frässtaub allerdings nur mit Näherungen (ungefähre Anzahl an Kronen) geschätzt werden konnte.

Tabelle 23: Berechnete Mengen sowie prozentuelle Anteile an CAD/CAM-Abfall

Nr.	Abfall (g)	Blank-Abfall (%)	Frässtaub (g)	Frässtaub (%)	Gesamtabfall (%)
1	133	32	226	55	88
2	142	35	217	53	88
3	115	28	244	60	88
4	110	27	249	61	88
5	121	30	238	58	88
6	118	29	242	59	88
7	122	30	237	58	88
8	113	28	246	60	88
9	126	31	233	57	88
10	133	32	227	55	88
Mittelwert:	123	30	236	58	88

Firmeninternen Schätzungen zur Folge werden alleine an den europäischen Markt mindestens 1000 Tonnen YSZ pro Jahr geliefert, welches mit der durchgeführten Berechnung einen möglichen Blankabfall für Recycling von mindestens 300 Tonnen YSZ pro Jahr bedeuten würde. Die gemäß dieser Berechnung zusätzlich auftretenden 580 Tonnen an Fräsabfall in Europa sind in allen in dieser Arbeit betrachteten Recyclingprozessen ausgeschlossen worden und würden einer gesonderten Betrachtung bzw. Beurteilung bedürfen. Wie in der Diskussion noch näher erläutert wird (siehe Abschnitt 6.3), ist diese Abfallmenge nicht sehr einfach zugänglich, da sie zu unzähligen kleinen Teilen in Europa verteilt ist und somit die Beschaffung an sich logistische Herausforderungen mit sich bringt.

6.2.2 Vergleichsweise Abschätzung der ökologischen Auswirkungen

Auf Basis der Menge an CO₂-Äquivalenten pro Kilogramm YSZ kann Tabelle 24 ein Vergleich zwischen dem standardmäßigen Herstellungsprozess und einem Recyclingprozess bis zur Ankunft der Rohstoffe bzw. Blankabfälle bei der Treibacher Industrie AG in Kärnten entnommen werden. Die Menge an CO₂-Äquivalenten, welche beim Prozess der Treibacher Industrie AG selbst (bzw. beim Recycling) zum fertigen „Ready-to-press“-Produkt noch dazukommen würde, ist leider nicht bekannt und ist deshalb nicht in dem Vergleich inkludiert. Außerdem steht das erhaltene Ergebnis unter der berechtigten Annahme, dass die beiden notwendigen Zusatzschritte des Recyclingprozesses (Störstoffentfernung und Blankzerkleinerung) hinsichtlich ihrer ökologischen Auswirkungen vernachlässigt werden können. Wie zu sehen ist, weist die Rohstoffherstellung im Vergleich zum Transport den überwiegenden Teil der CO₂-Emissionen auf, welcher beim Recyceln der Blankabfälle komplett entfallen würde. Bei Verwendung von Blankrückständen könnte gemäß dieser Rechnung zum Zeitpunkt, an dem das Material in Kärnten ankommt, eine Menge von ungefähr 30 kg CO₂-Äquivalente/kg YSZ eingespart werden. Dies bedeutet eine Verringerung der Umweltbelastung um 97 %. Obwohl die prozentuelle Einsparung beim Hinzukommen der CO₂-Äquivalente der firmeninternen Verarbeitung sinken würde, kann so ein guter Eindruck über die potentiellen Möglichkeiten gewonnen werden. Der Transport der Blankabfälle mit einem 3,5 Tonnen Transporter stellt bereits eine hoch angenommene Variante dar und würde mit der Annahme eines LKW- bzw. Bahntransportes nochmals sinken.

Tabelle 24: Vergleich des standardmäßigen Herstellungsprozesses mit einem Recyclingprozess bis zum Zeitpunkt des Beginns der Verarbeitung zum RTP-Pulver auf Basis der CO₂-Äquivalente pro kg YSZ

Anteile	Menge an CO ₂ -Äquivalenten pro kg YSZ (kg CO ₂ /kg YSZ)	
	standardmäßiger Herstellungsprozess	Recyclingprozess
Rohstoffherstellung [40]	31,4	/
Transport	0,2	0,9
Gesamt:	31,6	0,9

Die Kennzahl der ausgestoßenen CO₂-Äquivalente kann bereits einen guten Eindruck über ökologische Auswirkungen schaffen. Um zusätzlich nur ansatzweise den hohen Aufwand aufzuzeigen, welcher in der Herstellung des YSZ-Rohstoffes steckt, sind in Tabelle 25 die benötigten Mengen an Edukten bzw. erhaltenen (Neben-) Produkten sowie die benötigte elektrische Energie aus Literaturdaten zitiert. Die angegebenen Mengen beziehen sich auf ein Kilogramm hergestelltes 3 mol% YSZ. Der angegebene Wert der benötigten elektrischen

Energie setzt sich aus den Prozessen Rühren, Trocknen und Kalzinieren während der Co-Fällung zusammen. Hinsichtlich der Produkte ist zu erwähnen, dass vor allem Ammoniumchlorid eine Gefahr für die Umwelt darstellt und gesondert behandelt bzw. recycelt werden muss. [40] Vor allem die großen Mengen an Waschwasser bzw. -ethanol geben bereits einen Ausblick über den Einfluss, den alleine dieser Herstellungsschritt im mehreren 100 Tonnen Maßstab pro Jahr ausübt. Die zusätzlich notwendigen Vorschritte, um die Edukte der Co-Fällung zu erhalten (Gewinnung von Zirkonsand und Seltenen Erden, Verarbeitung zu Zirconylchlorid und Yttriumchlorid) sind aufgrund mangelnder Daten nicht dargestellt.

Tabelle 25: Lebenszyklusinventar von co-gefälltem YSZ bezogen auf 1 kg Produkt [40]

Bestandteile	Menge
Edukte:	
Zirconylchlorid	2,47 kg
Yttriumchlorid-Hexahydrat	0,15 kg
Ammoniumhydroxid	0,60 kg
Waschen:	
deionisiertes Wasser	19,91 kg
Ethanol	12,44 kg
Produkte:	
3 mol% YSZ	1,00 kg
Ammoniumchlorid	0,90 kg
Wasser	0,13 kg
Elektrische Energie	29,58 kWh

Die CO₂-Emissionen einer Tonne YSZ-Rohstoff (die Verarbeitung, Verpackung, sowie Transport zum Kunden von der Treibacher Industrie AG aus noch nicht miteinbegriffen) sind vergleichbar mit dem CO₂-Ausstoß den ca. 18 durchschnittliche Pkws (116,2 g CO₂/km, 14.874 km/Jahr) pro Jahr produzieren. [41,42] Bei den alleine in Europa benötigten schätzungsweise 1000 Tonnen YSZ-Rohstoff ergibt sich somit ein Bild der Größenordnung dieses Verbrauches.

6.2.3 Kostenstrukturvergleich von standardmäßigem Herstellungsprozess und Recyclingprozess

In Tabelle 26 ist die mit einem Bewertungssystem kategorisierte Kostenstruktur sowohl des standardmäßigen Herstellungsprozesses von „Ready-to-press“ YSZ-Pulver der Treibacher Industrie AG als auch eines sortenreinen Recyclingprozesses zu sehen. Wie daraus erkannt werden kann, sind in erster Linie der Rohstoffpreis sowie die Verarbeitungskosten

bestimmende Positionen. Die Lieferung, das interne Handling, die bei jeder Lieferung durchgeführten analytischen Messungen sowie die Fertigstellung bzw. Verpackung spielen einzeln dabei eher eine untergeordnete Rolle, obwohl sie in der Gesamtheit natürlich auch einen größeren Einfluss auf die Kosten ausüben. Mit der Annahme, dass der Abfall unentgeltlich erhalten werden kann, zeigt der Recyclingprozess einen finanziellen Vorteil, welchem ein nur leicht erhöhter Mehraufwand bei der Verarbeitung gegenübersteht. Dieser entsteht durch die zusätzlichen Schritte der Entfernung eventueller Störstoffe sowie der Vorzerkleinerung von Blankabfällen. Da alle anderen Positionen (Lieferung, internes Handling, Analytik und Fertigstellung/Verpackung) beim Recycling unverändert bleiben, kann also mit dem dargestellten Idealfall im Gesamten ein finanzieller Vorteil des Recyclingprozesses gegenüber dem Herstellungsprozess festgestellt werden. Dieser finanzielle Vorteil inkludiert außerdem, dass der Abfall vor tatsächlicher Lieferung zu größeren Mengen gesammelt wird, um keine erhöhten Transportkosten zu erzeugen.

Tabelle 26: Kostenvergleich zwischen standardmäßigem Herstellungsprozess und sortenreinem Recyclingprozess von YSZ-RTP-Pulver

Positionen	standardmäßiger Herstellungsprozess	sortenreiner Recyclingprozess
Rohstoff	€€€€€	€€€€€
Lieferung	€€€€€	€€€€€
Internes Handling	€€€€€	€€€€€
Analytik	€€€€€	€€€€€
Verarbeitung	€€€€€	€€€€€
Fertigstellung/Verpackung	€€€€€	€€€€€

Beim tabellarisch dargestellten Kostenvergleich nicht mitgewichtet ist der Verkaufspreis selbst, welcher sich im besten Fall vom Pulver aus standardmäßiger Herstellung zum Pulver eines Recyclingprozesses nicht verschlechtert. Diese Annahme erhält ihre Legitimität daraus, dass Kunden eventuell bereit sind, Recyclingmaterial zu gleichem Preis zu kaufen, weil dadurch der immer wichtiger werdende Aspekt der Senkung des CO₂-Fußabdruckes bzw. der Nachweis der Unterstützung von Klima- und Umwelthemen abgedeckt werden könnte. Zusätzlich bestätigt wird diese Annahme mit der Tatsache, dass der praktische Teil dieser Arbeit zeigt, dass es möglich ist, 100-prozentiges Recyclingmaterial ohne technische Einbußen zu erhalten.

Der Vergleich der Kostenstruktur eines standardmäßigen Herstellungsprozesses mit einem nicht-sortenreinen Recyclingprozess liegt zwar nicht im betrachteten Fokus, es kann aber gesagt werden, dass sich hierbei wieder ein anderes Ergebnis zeigen würde. Bei dieser Variante fallen zwar die Kosten der Störstoffentfernung weg, allerdings treten zusätzlich Kosten für eine Analyse der Zusammensetzung der gesammelten und zerkleinerten Abfallmischung auf, um Dotiermaterialien in richtigen Mengen zugeben zu können. Größter Unterschied ist mit Sicherheit der erzielbare Verkaufspreis, welcher in dem beispielhaft angedachten Marktsegment der Schmuckindustrie sogar höher ausfallen könnte als in der Dental Industrie.

6.3 Diskussion zur technischen, ökologischen und ökonomischen Betrachtung des Herstellungs- bzw. Recyclingprozesses

Mit der beschriebenen Menge an Abfall (siehe Abschnitt 6.2.1), welcher bei der CAD/CAM-Bearbeitung anfällt, kann ein gutes Bild des enorm hohen prozentuellen Abfallanteils (88 %) der Dental Industrie vermittelt werden. Mit den getroffenen Schätzungen von mindestens 300 Tonnen anfallendem YSZ-Blankabfall pro Jahr alleine in Europa wird auch die große Notwendigkeit der Findung einer geeigneten Recyclingmethode unterstrichen. Bei erfolgreicher Etablierung wäre es so immerhin möglich, ein Drittel des enorm großen Abfallaufkommens (zwei Drittel wären als Frässtaub noch gesondert zu betrachten) wiederzugewinnen.

Die in Form von CO₂-Äquivalenten/kg YSZ dargestellten ökologischen Auswirkungen zeigen mit dem beeindruckenden Einsparungspotential von 97 % zum Zeitpunkt des Rohstoff- bzw. Abfallankommens bei der Treibacher Industrie AG, welche enormen Umweltverbesserungen damit erzielbar wären (siehe Abschnitt 6.2.2). Allerdings darf diese Zahl nicht überinterpretiert werden, da die Daten der Rohstoffherstellung nur aus einer Quelle bezogen werden konnten. In dieser sind trotz plausibler Erklärung keine genaueren Informationen enthalten, ob die verwendeten Daten aus einer tatsächlichen Co-Fällungsproduktion stammen. Generell lässt die aktuelle Datenlage eine Erhöhung der Aussagekraft kaum zu. Ein Grund dafür ist, dass fast ausschließlich alle Produktionsschritte der Rohstoffe in China durchgeführt werden, woher Daten kaum zu erhalten sind. Weiters muss bedacht werden, dass die zusätzlichen CO₂-Emissionen der Herstellung bzw. des Recyclings nicht miteinbezogen sind. Da es sich hierbei allerdings hauptsächlich um mechanische Energieeinträge und Temperaturprozesse handelt und keine Vielzahl an zusätzlichen Chemikalien zum Einsatz kommt, kann die berechtigte Aussage getroffen werden, dass der überwiegende Hauptteil der Emissionen einer Cradle-to-Gate-

Betrachtung des hergestellten „Ready-to-press“ YSZ-Pulvers aus der beschriebenen Rohstoffherstellung (berechnet mit 31,4 kg CO₂-Äquivalente/kg YSZ) stammt. Zusammenfassend kann trotz sehr limitierter Datenlage gesagt werden, dass ein Recyclingprozess massive ökologische Verbesserungen mit sich bringen würde. Diese Aussage kann alleine mit der großen Menge an benötigten Chemikalien und Energie, der Erzeugung von radioaktiven Abfällen, welche gesonderter Behandlung bedürfen, sowie dem großen Eingriff in die Natur durch den Abbau von immensen Mengen an Zirkonsand und Seltenen Erden, welche auf dem Weg zur Herstellung eines keramischen Zahnersatzes anfallen, begründet werden.

Der in Abschnitt 6.2.3 beschriebene Idealfall eines kostengünstigeren Recyclingprozesses im Vergleich zum standardmäßigen Herstellungsprozess zeigt, dass die firmenmäßige Sinnhaftigkeit einer Etablierung durchaus gegeben sein könnte. Dennoch muss gesagt werden, dass hierbei eine Vielzahl an Annahmen inkludiert sind, deren Zustandekommen in der Realität sehr schwierig vorherzusagen sind. In erster Linie zählt dazu die Möglichkeit, den Abfall kostenfrei zu erhalten, worin der Hauptgrund des Preisvorteiles liegen würde. Dennoch wäre es selbst mit einem geringen Rückkaufpreis des Abfalls, wie er in dieser Branche beispielsweise bei Kobalt-Chrom-Blanks üblich ist, eventuell noch immer möglich, ein wirtschaftliches Recycling zu betreiben. Auch der Kaufpreis des recycelten Pulvers ist, wie bereits beschrieben, schwierig zu interpretieren. Hierbei könnte von einem gesenkten Preis, mit der Argumentation, dass es sich um ein recyceltes (also gesellschaftlich interpretiert „schlechteres“) Produkt handelt, bis hin zu einem sogar gesteigerten Preis im Vergleich zum Standardprodukt, da Produkte, die den CO₂-Ausstoß reduzieren und zur Klimaneutralität beitragen, enorm an Bedeutung gewinnen, alles möglich sein. Aufgrund der aktuellen gesellschaftlichen Entwicklung, vor allem in Europa, ist die Möglichkeit der letzteren Annahme durchaus berechtigt.

Das größte Fragezeichen, welches bei dieser Betrachtung offen bleibt, ist jenes der logistischen Herausforderungen. Trotz des mengenmäßig sehr großen Abfallaufkommens pro Jahr war dieses beispielsweise im Jahr 2019 auf ungefähr 40.000 Dentallabore in ganz Europa verteilt, wobei vor allem in Deutschland ein erhöhtes Aufkommen auszumachen ist. [43] Eine einfachere Beschaffung dieser Verteilung würde eine Zusammenschließung von Gleichgesinnten wie beispielsweise Blankherstellern oder Dentallaboren erfordern. Dadurch wäre es möglich, Abfälle gleicher Qualitäten (sortenrein) in großen Mengen zu lokalisieren.

Als Vision gäbe es die Möglichkeit, dass Blankhersteller ein Pfandsystem einführen, um Dentallabore zu „motivieren“, den Abfall nicht zu verwerfen, sondern zu sammeln. Um Wettbewerbsvorteile zu verhindern, würde diese Idee vermutlich nur mit einer übergeordneten Gesetzgebung (z.B. EU-Verordnung) eine Chance auf Realisierung finden.

Abschließend muss zu den erhaltenen Daten und getroffenen Aussagen dieses Kapitels nochmals festgehalten werden, dass diesen sehr viele Annahmen unterliegen und in einfacher Weise bewertet wurden. Ziel dieser technischen, ökologischen und ökonomischen Betrachtung des Herstellungsprozesses ist es lediglich, einen groben Überblick als Zusatz zur technischen Machbarkeit eines Recyclingprozesses zu geben. Für den Erhalt von tiefergehenden Informationen wären deutliche aufwendigere Bewertungen in Form von genauen LCA-Analysen für die ökologischen Auswirkungen und eines konkreten Business-Cases für die ökonomische Sinnhaftigkeit notwendig.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, alle Einzelschritte des Weges vom Rohstoff bis zum Erhalt des fertigen keramischen Zahnersatzes aufzuzeigen und detaillierte Einblicke in die hohen Aufwendungen bzw. Schwierigkeiten zu geben, welche diese Vielzahl an Einzelprozessen mit sich bringt. Durch diese Beschreibung wird die Sinnhaftigkeit sowie große Notwendigkeit der Findung einer technischen Möglichkeit für ein Recycling von *Dental Zirconia Blanks* untermauert. Die zusätzliche Darstellung der Möglichkeiten und Variationen, die beim Herstellen des keramischen Zahnersatzes in Bezug auf die chemische Zusammensetzung, den Aufbau (z.B. Gradientenaufbau), die Farbe, etc. getroffen werden können, sind Belege für die großen technischen Herausforderungen, die dieses Produkt mit sich bringt.

Die als Vorversuche durchgeführten Temperaturbehandlungen von Blankstücken, auf denen sich verschiedene potentielle Störstoffe wie Farbaufdrucke, Etiketten oder Klebstoffreste befinden, zeigen, dass diese alleine mit Temperatureinwirkung nicht in allen Fällen rückstandslos entfernt werden können. Welche potentiellen Auswirkungen Störstoffe im tatsächlichen Recyclingprozess auf die genau eingestellte Farbe des Pulvers ausüben könnten, wurde in dieser Arbeit aufgrund der zu hohen Zahl an Variationen je nach Hersteller der *Dental Blanks* nicht näher untersucht.

Alle sortenreinen Recyclingversuche mit getrennt verwendeten YSZ-Qualitäten (3 bzw. 4 mol% Y_2O_3 , 0,05 bzw. 0,25 wt% Al_2O_3 und Farbe Weiß bzw. A2) liefern im Labormaßstab die einstimmigen Ergebnisse, dass es möglich ist, die notwendige tetragonale Phase (nach Recycling und anschließendem Sintern) vollständig rückzugewinnen. Die durchgeführten Phasenanalysen zeigen, dass durch den Energieeintrag während der Mahlung zwischenzeitlich dennoch ein größerer prozentueller Anteil der monoklinen Phase vorliegt. Darüber hinaus zeigen alle recycelten Pulver nahezu gleiches Sinterverhalten bei Dilatometermessungen im Vergleich zu neu hergestellten Pulvern, mit Ausnahme eines leicht verfrühten Eintretens des Sintervorganges, welcher dennoch mit gleichem Verlauf und in gleicher Längenabnahme endet. Außerdem ist es nach dem Recyclingdurchlauf möglich, die firmenintern festgelegten Werten für die Gründichte ($3,26 \text{ g/cm}^3$) sowie die BET-Oberfläche (ca. $10\text{-}14 \text{ m}^2/\text{g}$) zu erreichen. Durch Vergleich der sortenrein recycelten Proben mit ihren jeweiligen hergestellten Referenzen (aus angesinterten Blankstücken) kann festgehalten werden, dass keine Verschlechterungen in den Bereichen der Sinterdichte, der Vickers-Härte, der Mikrostruktur sowie der Größe der

Körner und deren Homogenität in Betracht auf die Korngrößenverteilung durch das Recycling auftreten. Unterschiedlich gute Ergebnisse liefern die Recyclingversuche für die Kennwerte der Transluzenz und der Farbe. Bei der recycelten Probe der VITA-Farbe A2 (3Y-5A-A2) sowie bei zwei der recycelten Proben der Farbe Weiß (V2-3Y-25A-W und 4Y-5A-W) ist es gelungen, die Transluzenz über den gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes (gemessen von 380 – 800 nm) aufrecht zu erhalten. Bei zwei weiteren Recyclingproben der Farbe Weiß (V1-3Y-5A-W und V3-3Y-5A-W) tritt allerdings mit -2 % bzw. - 3,2 % Senkung des Wertes der Transluzenz bei 600 nm eine Verschlechterung auf. Das weitere wichtige Kriterium des Gleichbleibens der Farbe beim Durchlaufen des Recyclings kann mit einer Abweichung des ΔE -Wertes von 0,8 (gemessen im $L^*-a^*-b^*$ -Farbraum) nur die Probe 4Y-5A-W erreichen. Bei allen anderen sortenreinen Recyclingversuchen kommt es mit ΔE -Werten von größer 2 (3Y-5A-A2 und V1-3Y-5A-W) bzw. größer gleich 4 (V2-3Y-5A-W und V3-3Y-25A-W) nach getroffener Kategorisierung (siehe Tabelle 21) zu einer *auch von einem ungeschulten Auge erkennbaren* bzw. *deutlichen* Farbverschiebung. Obwohl die Farbverschiebung bei allen Versuchen zum überwiegenden Teil auf eine Veränderung des L-Wertes zurückgeführt werden kann, ist kein eindeutiger Trend festzustellen, weil es sowohl zu einer Erniedrigung (Verdunkelung) sowie Erhöhung (Aufhellung) des Wertes bei unterschiedlichen Proben kommt. Abschließend kann der Idealfall eines im Bereich der geprüften Kennwerte komplett gleichbleibenden Recyclingpulvers nur mit Verwendung jener Blankrückstände erreicht werden, bei welchen das Pulver bei der Treibacher Industrie AG selbst hergestellt wurde (Versuch 4Y-5A-W). Die Probleme bei Versuchen, bei denen Verschlechterungen auftreten, liegen ausschließlich im Transluzenz- bzw. Farberhalt. Zum Recyclingprozess selbst kann die erstrebenswerte Tatsache festgehalten werden, dass mit Ausnahme zweier Vorschritte (Störstoffentfernung und Vorzerkleinerung) keine Unterschiede in der Prozessführung bzw. den Parametern im Vergleich zum standardmäßigen Herstellungsprozess der Treibacher Industrie AG nötig sind.

Der als Alternative durchgeführte nicht-sortenreine Recyclingprozess, bei welchem eine Mischung aus *Dental Blank* Rückständen jeglicher Qualitäten und Farben inklusive enthaltener Farbaufdrucke zerkleinert, chemisch analysiert und anschließend für die gewünschte Zusammensetzung von 3Y-25A in geeigneten Mengen dotiert (Zugabe von 2Y-0A-Rohstoff und Al_2O_3 -Pulver) und mit MnO_2 -Pulver eingefärbt wurde, liefert ein sehr ähnliches Ergebnis im Vergleich zum sortenreinen Recyclingprozess. Es ist mit dieser Methode möglich, die firmeninternen Standardbereiche der Werte für die Gründichte, die BET-Oberfläche, die

Sinterdichte und die Vickers-Härte zu erreichen. Ohne die Möglichkeit eines direkten Vergleiches kann gesagt werden, dass das recycelte Pulver nach optischer Beurteilung standardmäßiges Sinterverhalten bei der Dilatometermessung zeigt. Auch die benötigte tetragonale Phase kann nach beendetem Recycling und anschließendem Sintern wieder zu 100 % erreicht werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der sortenreinen Recyclingversuche zeigt sich bei diesem Versuch allerdings eine größere Inhomogenität der Korngrößenverteilung, welche auf eventuelle Unterschiede im Sinterverhalten von „frischem“ Pulver und recycelter Mischung hindeuten lässt. Zur Bewertung der Farbqualität kann gesagt werden, dass es mit dem verwendeten Recyclingprozess möglich ist, oberflächlich eine homogene schwarznahe Färbung zu erhalten, es aber noch deutliches Verbesserungspotential bei der Homogenität über das ganze Volumen der hergestellten Prüftabletten gibt. Zusammengefasst zeigt der grundsätzliche Machbarkeitsversuch eines nicht-sortenreinen Recyclingprozesses bei Erschließung eines neuen Marktbereiches (z.B. Schmuckindustrie) aufgrund seiner einfacheren logistischen Rahmenbedingungen (keine sortenreine Abfalltrennung) eine aussichtsreiche Möglichkeit der Abfallverwertung.

Die durchgeführte Berechnung des Abfalles bei der CAD/CAM-Bearbeitung von *Dental Blanks* zeigt, dass bei diesem Arbeitsschritt pro Blank ungefähr 30 % des Materials als Blank-Abfall und 58 % als Frässtaub verworfen werden müssen. Dies führt dazu, dass circa. 88 % des Blanks, der eine enorm aufwändige und sowohl energie- als auch ressourcenintensive Herstellung aufweist, in den Abfall wandern und nicht mehr genutzt werden können. Die aufgezeigten Abschätzungen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Aspekte zeigen die positiven Auswirkungen, die ein etablierter Recyclingprozess ausüben würde. Die in grober Form abgeschätzte Menge an CO₂-Äquivalenten des standardmäßigen Herstellungs- bzw. Recyclingprozesses liefert die Beurteilung, dass zum Zeitpunkt des Ankommens der recycelbaren Blankabfälle bei der Treibacher Industrie AG 97 % CO₂ im Vergleich zur Verwendung des Rohstoffes eingespart werden können. Aufgrund des gezeigten sortenreinen Recyclingprozesses, welcher nahezu gleichen Arbeits- und Analyseaufwand wie der standardmäßige Herstellungsprozess aufweist, ist mit der Annahme eines unentgeltlich oder zumindest sehr billig gewinnbaren Abfalls für das Recycling nach erster Abschätzung auch die finanzielle Sinnhaftigkeit einer Etablierung des Prozesses in größerem Maßstab gegeben. Die größten offen bleibenden Fragen liegen vor allem in den Themen der Logistik, der Höhe des eventuell entstehenden Rückkaufpreises der recycelbaren Abfälle sowie des erzielbaren Verkaufspreises von Recyclingprodukten. Trotz des grundsätzlichen Interesses vieler

Unternehmen am Thema Nachhaltigkeit, kann nur schwer abgeschätzt werden, wie hoch die Bereitschaft für tatsächliches Sammeln und Bereitstellen zu geringem Preis wirklich ist, und wie sich der erzielbare Verkaufspreis eines Recyclingproduktes bzw. eines Produktes mit Recyclinganteil entwickeln würde. Darüber hinaus darf auch der langwierige und kostenintensive Weg nicht außer Acht gelassen werden, welcher notwendig wäre bis ein entwickeltes Recyclingprodukt die strengstens regulierten Zulassungskriterien erfüllt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gelungen ist, eine sehr vielversprechende Aussicht für die technische Machbarkeit eines Recyclingprozesses von *Dental Blank* Abfällen zu gewinnen. Die nächsten notwendigen Schritte wären Untersuchungen des Recyclingprozesses im Produktionsmaßstab. Aufgrund deutlich besserer Bedingungen (keine Mehrfachverwendung von Aggregaten und Arbeiten unter Reinraumbedingungen) wäre es möglich, dass die Ursache von teilweise auftretenden Transluzenz- bzw. Farbverlusten eliminiert werden würde.

Abschließend kann gesagt werden, dass trotz der zunehmenden Entwicklung von Techniken der additiven Fertigung in der Zahnheilkunde, welche beispielsweise mit lichtpolymerisierenden Keramik-Suspensionen im Stereolithographie-Verfahren (SLA) arbeiten und diesen großen Materialverbrauch verhindern, es unbedingt notwendig wäre, ein funktionierendes Recyclingkonzept zu verwirklichen. [44] Die Erkenntnis dieser Arbeit liefert die dafür in Abbildung 70 erstellte Vision eines sortenreinen Recyclingprozesses. Dabei trennen Fräszentren oder Dentallabore ihren Abfall sortenrein nach Qualitäten und Farben und liefern diesen der Treibacher Industrie AG für die Durchführung des Recyclingprozesses. Als Produkt geht ein „Ready-to-press“ YSZ-Pulver gleicher Qualität hervor, welches zu bestimmten Prozentsätzen (im Idealfall zu 100 %) bei der Herstellung neuer *Dental Blanks* verwendet werden kann. Das größte Vorantreiben dieser Vision würde die Etablierung eines Pfandsystems für *Dental Blanks* in Analogie zu jenem von Kobalt-Chrom-Blanks ausüben, welches nur durch Eingreifen einer übergeordneten Stelle (z.B. EU-Verordnung) möglich wäre.

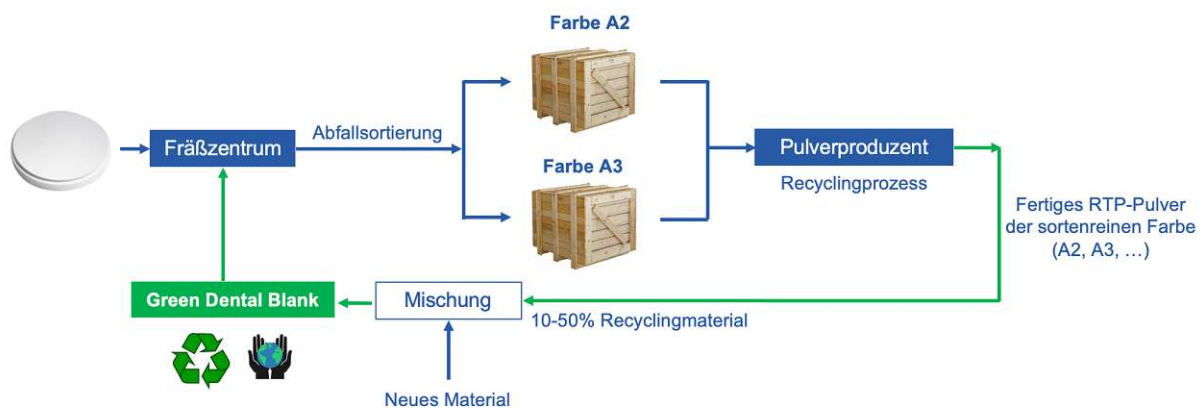


Abbildung 70: Vision eines sortenreinen Recyclingprozesses

8 Literaturverzeichnis

- [1] Treibacher Industrie AG; <https://treibacher.com> (Zugriff: 28.10.2024).
- [2] R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, and H. Nielsen, T. W. Chang „*Zirconium and Zirconium Compounds (In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)*“ ; John Wiley & Sons (2000).
- [3] B. Arnold „*Zirkon, Zirkonium, Zirkonia - ähnliche Namen, verschiedene Materialien*“ ; Springer (2019).
- [4] Ch. V.G.K. Murty, J. Natarajan und Jagadeswara Rao N. „*Mineral Processing: Chapter 5: Beneficiation of mineral sands: a practical outlook*“ ; Elsevier (2023).
- [5] R. Nielsen, T. W. Chang „*Zirconium and Zirconium Compounds*“ ; Wiley-VCH (2005).
- [6] J. V. Jones III, N. Piatak, G. M. Bedinger, K.J. Schulz, J. H. DeYoung Jr., R. R. Seal II, and D. C. Bradley „*Zirconium and Hafnium (Chapter V of Critical Mineral Resources of the United States - Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply)*“ In: USGS (2017).
- [7] R. Stevens „*Zirconia and Zirconia Ceramics*“ ; Magensium Elektron Ltd (1986).
- [8] S. Lubbe, R. Munsami, and D. Fourie „*Beneficiation of zircon sand in South Africa*“ In: The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 7A (2012), 583–588.
- [9] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport „*Rare Earths (Science, Technology, Production and Use) - Rare Earth Production, Use and Price*“ ; Elsevier (2015).
- [10] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport „*Rare Earths (Science, Technology, Production and Use) - Mining and Rare Earth Concentrate Production*“ ; Elsevier (2015).
- [11] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport „*Rare Earths (Science, Technology, Production and Use) - Extracting Rare Earth Elements from Concentrates*“ ; Elsevier (2015).
- [12] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport „*Rare Earths (Science, Technology, Production and Use) - Rare Earths Purification, Separation, Precipitation and Calcination*“ ; Elsevier (2015).
- [13] H. Briehl „*Chemie der Werkstoffe*“ ; Springer (2021).
- [14] Jürgen Fleig „*Skriptum VO Hochleistungskeramik Modul 1 WS2023*“
Vorlesungsskriptum, Technische Universität Wien (2023).

- [15] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle „*Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*" In: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83 (2000), 461–487.
- [16] C. Viazzi, A. Deboni, J. Zoppas Ferreira, J.-P. Bonino, F. Ansart „*Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia by sol–gel route: Influence of experimental parameters and large scale production*" In: Solid State Sciences, Vol. 8 (2006), 1023–1028.
- [17] N. Suhendra, M. Efendi Harahap, M. a, H. Susanto, A. Ulma Saudi, O. P. Arjasa, J. Raharjo, A. Dwi Handoko „*Carbon Nanotubes Reinforced Zirconia Composites For Artificial HIP Joints Bearing Surfaces*" In: International Journal of Advanced Research, Vol. 9 (04) (2021), 985–1002.
- [18] J.A. Wang, M.A. Valenzuela, J. Salmenes, A. Vazquez., A. Garcia-Ruiz, X. Bokhimi „*Comparative Study of Nanocrystalline Zirconia prepared by Precipitation and Sol-Gel Methods*" In: Catalysis Today, Vol. 68 (2001), 21–30.
- [19] Y. Li, Q. Han, Y. Yao, M. Li, P. Dong, L. Han, X. Zeng, J. Liu, J. Liu, Y. Zhang, J. Xiao „*Comparative Study of Yttria-Stabilized Zirconia Synthesis by Co-Precipitation and Solvothermal Methods*" In: JOM, Vol. 71 (2019), 3806–3813.
- [20] J. Xiao, Q. Han, F. Yu, Y. Zhang, H. Wu, X. Li, X. Zeng, P. Dong, Y. Zhang, J. Liu „*Co-precipitation synthesis of alumina doped yttria stabilized zirconia*" In: Journal of Alloys and Compounds, Vol. 731 (2018), 1080–1088.
- [21] F. Hiroyuki, K. Kiyotaka, I. Kohei „*Lichdurchlässiger gesinterter Zirkoniumpressling - Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung (EP 2 263 988 B1)*" (2009).
- [22] R. Belli, K. Hurle, J. Schürlein, A. Petschelt, K. Werbach, H. Peterlik, T. Rabe, B. Mieller, U. Lohbauer „*Relationships between fracture toughness, Y2O3 fraction and phases content in modern dental Yttria-doped zirconias*" In: Journal of the European Ceramic Society, Vol. 41 (2021), 7771–7782.
- [23] M. Rosentritt, V. Preis „*CME Zahnärztliche Fortbildung: Moderne Werkstoffe in der Prothetik*" In: wissen kompakt, Vol. 2 (2018), 89–96.
- [24] Z. Wu, N. Li, C. Jian, W. Zhao, J. Yan „*Low temperature degradation of Al₂O₃-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures*" In: Ceramics International, Vol. 39 (2013), 7199–7204.
- [25] ÖNORM EN ISO 6872:2015 Zahnheilkunde - Keramische Werkstoffe" (2019).
- [26] VITA; <https://www.vita-zahnfabrik.com/de/VITA-Farbskalen-31232.html> (Zugriff: 28.05.2024).
- [27] N. W. Solís Pinargote, O. Yanushevich, N. Krikheli, A. Smirnov, S. Savilkin, S. N. Grigoriev, P. Peretyagin „*Materials and Methods for All-Ceramic Dental Restorations*

- Using Computer-Aided Design (CAD) and Computer-Aided Manufacturing (CAM) Technologies-A Brief Review*" In: Dent J (Basel), Vol. 12 (2024).
- [28] I. Denry, J. R. Kelly „*State of the art of zirconia for dental applications*" In: Dental Materials, Vol. 24 (2008), 299–307.
- [29] S. Pilathadka, D. Vahalova, T. Vosahlo „*The Zirconia: a new Dental Ceramic Material. An Overview*" In: Prague Medical Report, Vol. 108 (2007), 5–12.
- [30] Dental Direkt „*Sinteranleitung - DD medical zirconia*" (2023).
- [31] N. Cionca, D. Hashim, A. Mombelli „*Zirconia dental implants: where are we now, and where are we heading?*" In: Periodontol 2000, Vol. 73 (2017), 241–258.
- [32] V. Sharanraj, C. M. Ramesha, K. Kavya, V. Kumar, M. Sadashiva, B. R. Chandan, M. Naveen Kumar „*Zirconia: as a biocompatible biomaterial used in dental implants*" In: Advances in Applied Ceramics, Vol. 120 (2021), 63–68.
- [33] Wallossek-Dentaltechnik; <https://www.wallossek-dentaltechnik.de/bruecken-aus-zirkon-monolitisch/> (Zugriff: 10.10.2024).
- [34] Hosokawa Alpine; <https://www.hosokawa-alpine.de/mechanische-verfahrenstechnik/maschinen/strahlmuehlen/afg/> (Zugriff: 22.04.2024).
- [35] J.S. Reed „*Principles of Ceramics Processing (Second Edition)*" ; John Wiley & Sons (1995).
- [36] Anton Paar Wiki; <https://wiki.anton-paar.com/at-de/bet-theorie/> (Zugriff: 22.04.2024).
- [37] Werkstoff-Kompetenzzentrum-Leoben Forschungsgesellschaft m.b.H. „*Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung der Bruchfestigkeit von spröden Werkstoffen (AT 411 714 B)*" (2004).
- [38] Digital Media for Artists;
<http://www.dma.ufg.ac.at/app/link/Allgemein%3AModule/module/15518/sub/15627>
(Zugriff: 03.10.2024).
- [39] Sächsisches Institut für die Druckindustrie;
<https://www.sidleipzig.de/service/glossar/farbabstand> (Zugriff: 25.10.2024).
- [40] D. M. Rosa „*Comparative life-cycle assessment of the production of 3YSZ by co-precipitation process and emulsion detonation synthesis*" Dissertation, Universität von Coimbra (2022).
- [41] Kraftfahrt-Bundesamt: Inländerfahrleistung;
https://www.kba.de/DE/Statistik/Kraftverkehr/VerkehrKilometer/vk_inlaenderfahrleistung/2020/2020_vk_kurzbericht.html (Zugriff: 12.12.2024).

- [42] Bundesministerium Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie „*Monitoringbericht zu den CO₂-Emissionen neu zugelassener Pkw in Österreich im Jahr 2021*“ (2023).
- [43] Gesellschaft zur Förderung der Dental-Industrie mbH (GFDI) „*Dentaltechniker und Labore im Umbruch*“ In: Atlas Dental, Vol. 10 (2019), 98–103.
- [44] Alois Schmid „*Oxidkeramik aus dem 3D-Drucker*“ In: Der Junge Zahnarzt, Vol. 03 (2021), 8–9.
- [45] J. Mazda „*The Race of the Crown - 3D printing permanent restorations is now a reality, and options are expanding*“ In: Inside Dentistry, Vol. 18 (2022).

Anhang

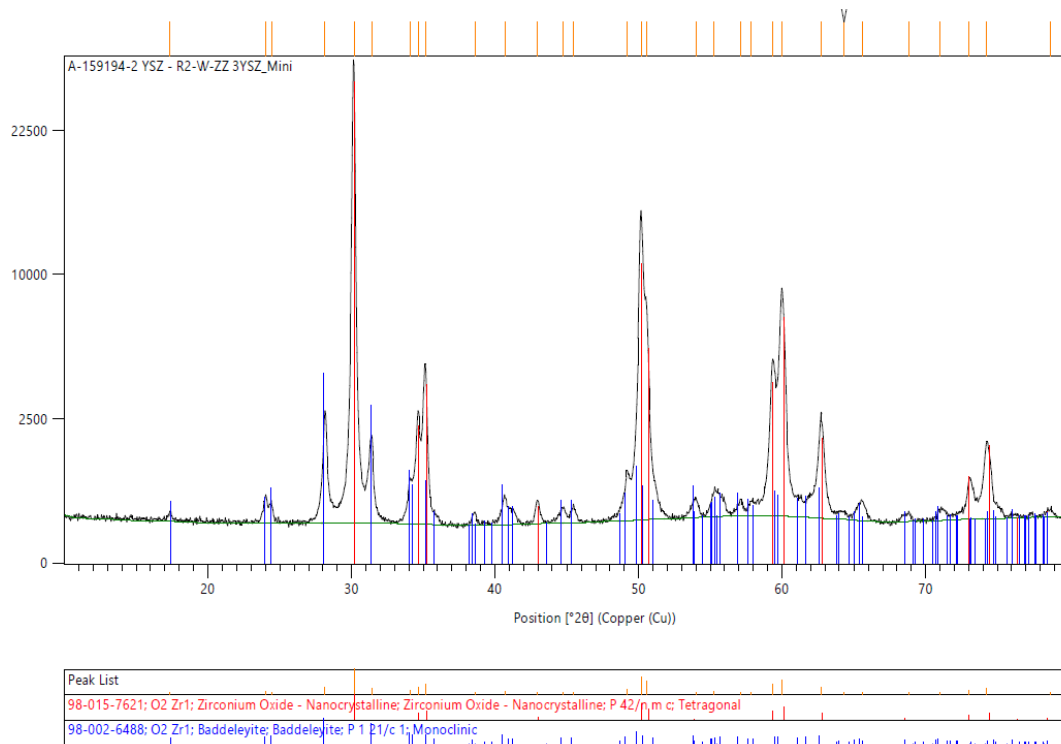


Abbildung A1: Qualitatives Diffraktogramm des V1-3Y-5A Dental Blanks der Farbe Weiß

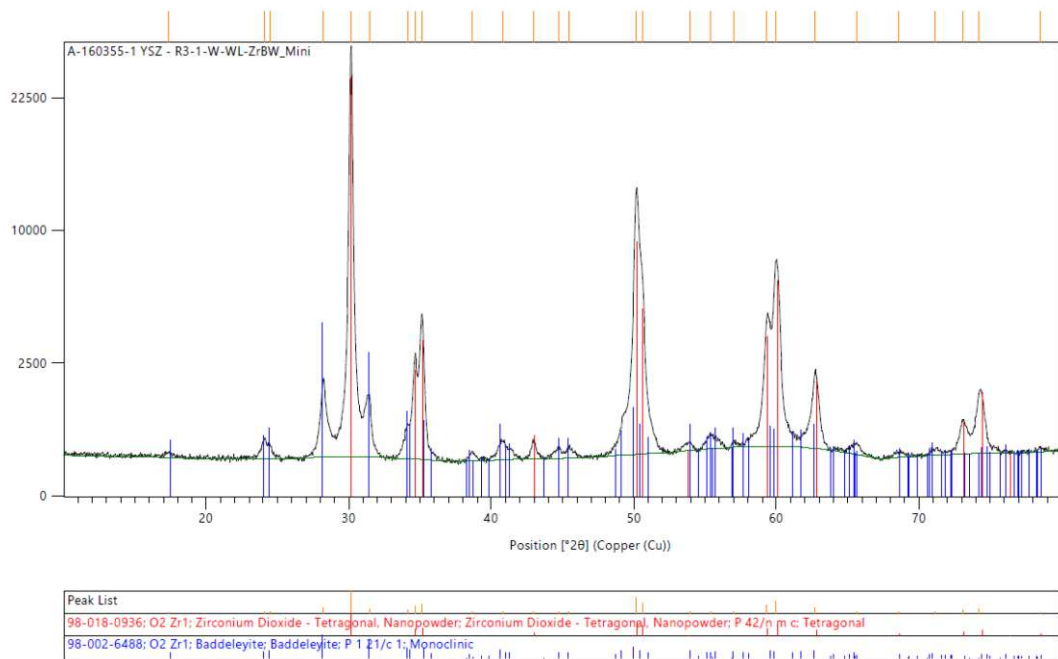


Abbildung A2: Qualitatives Diffraktogramm des V2-3Y-25A Dental Blanks der Farbe Weiß

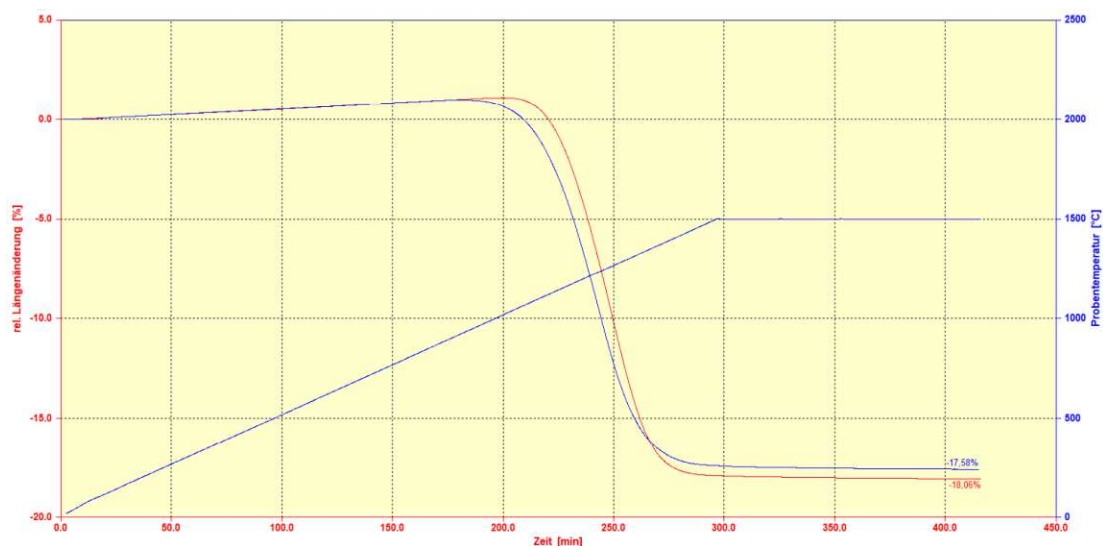


Abbildung A3: Rel. Längenänderung der V1-3Y-5A-W Referenz (rot) und des recycelten V1-3Y-5A-W (blau)

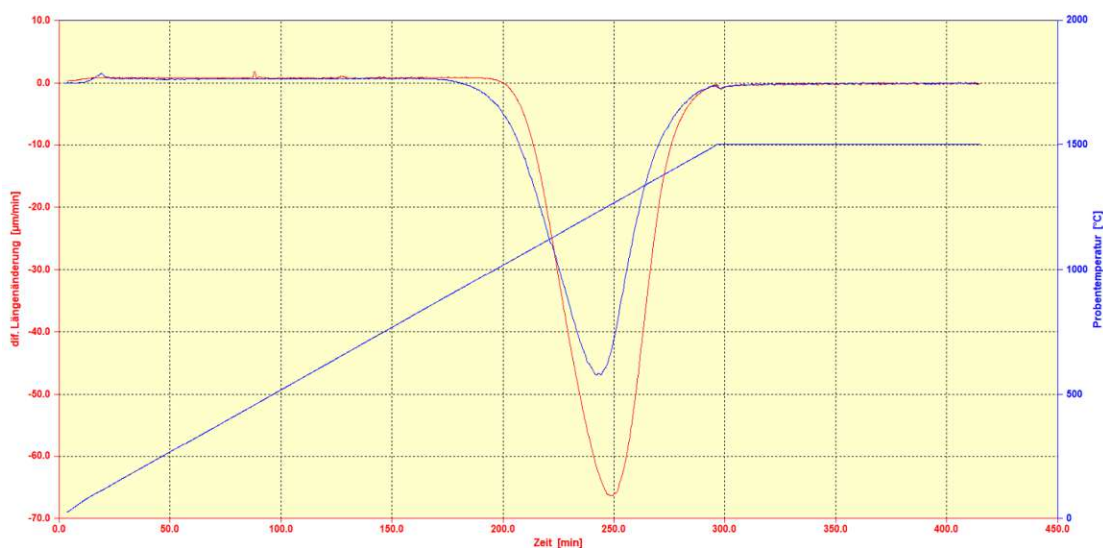


Abbildung A4: Different. Längenänderung der V1-3Y-5A-W Ref. (rot) und des recycelten V1-3Y-5A-W (blau)

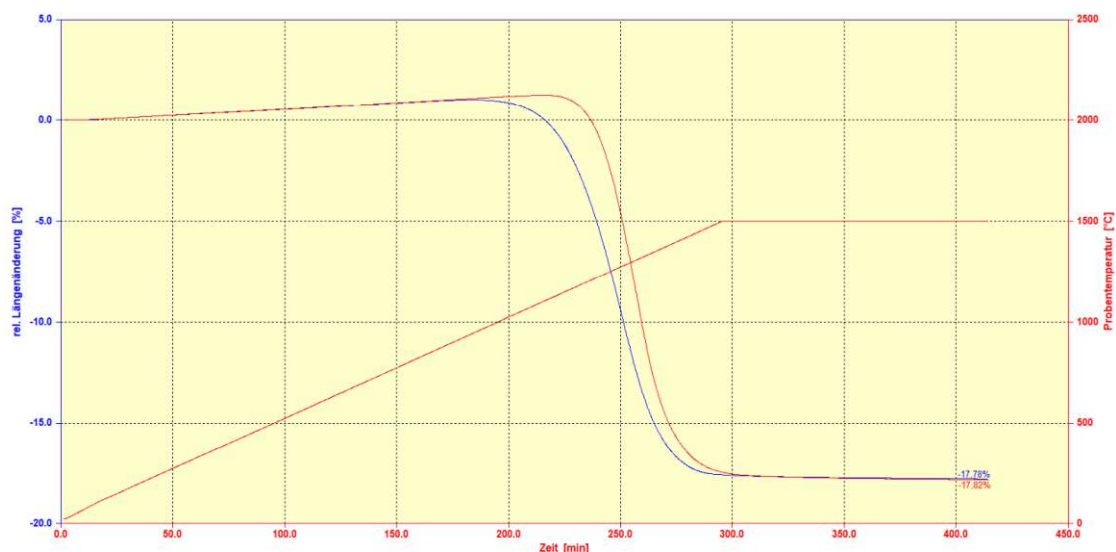


Abbildung A5: Rel. Längenänderung der V2-3Y-25A-W Referenz (rot) und des recycelten V2-3Y-25A-W (blau)

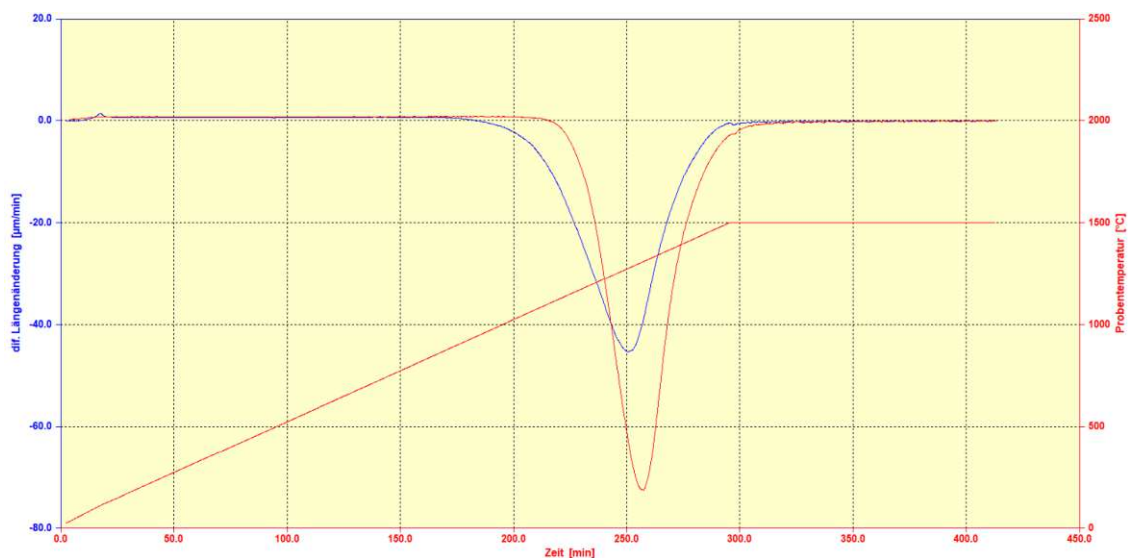


Abbildung A6: Different. Längenänderung der V2-3Y-25A-W Ref. (rot) und des recycelten V2-3Y-25A-W (blau)

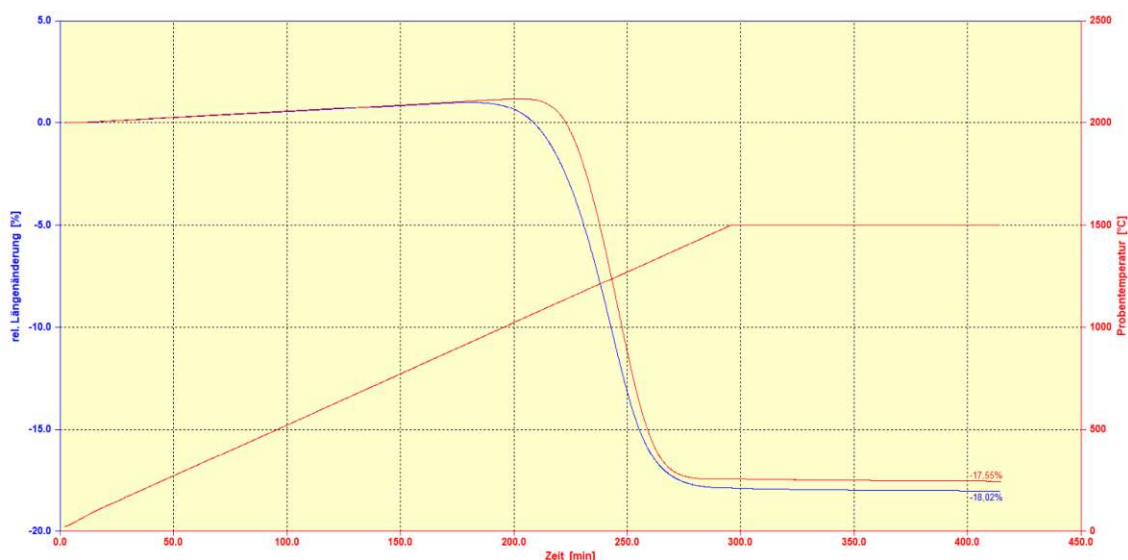


Abbildung A7: Rel. Längenänderung der V3-3Y-5A-W Referenz (rot) und des recycelten V3-3Y-5A-W (blau)

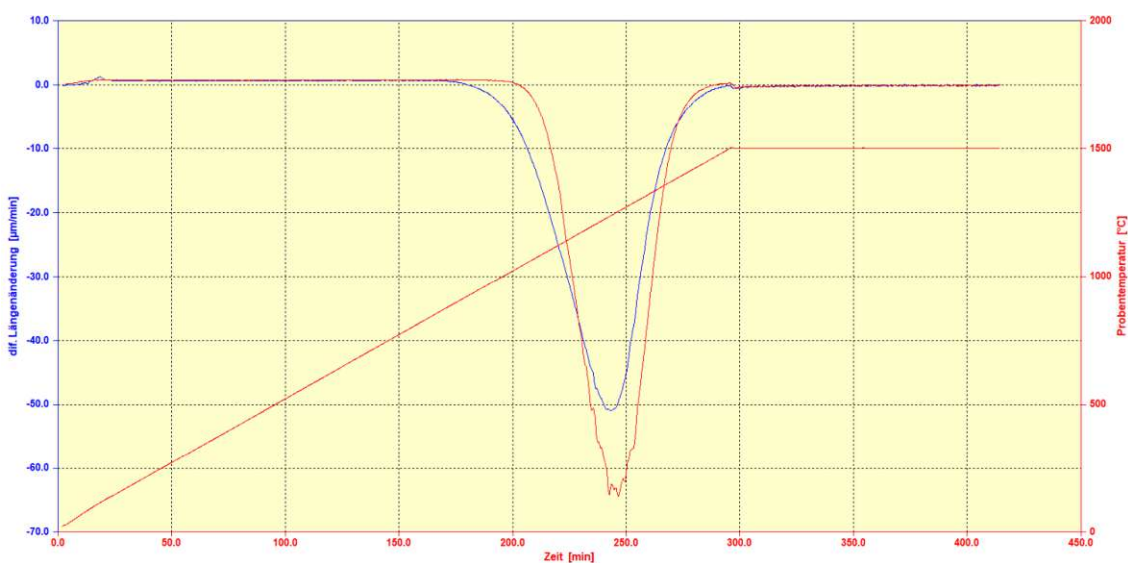


Abbildung A8: Different. Längenänderung der V3-3Y-5A-W Ref. (rot) und des recycelten V3-3Y-5A-W (blau)

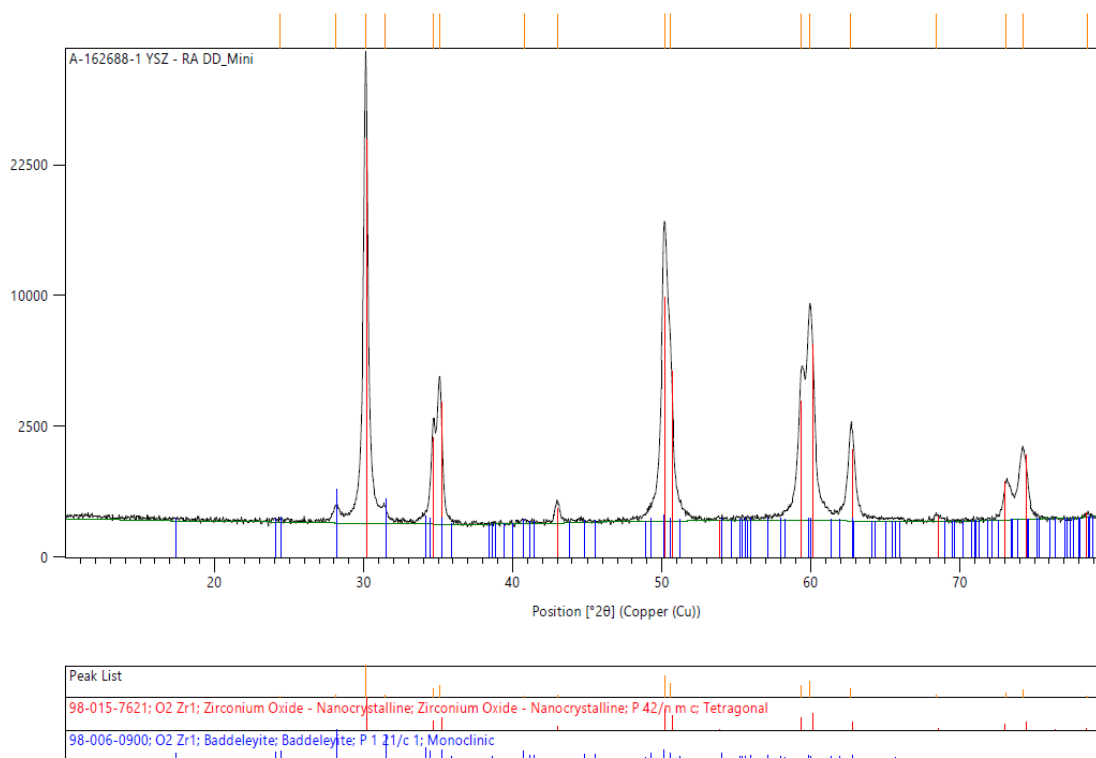


Abbildung A9: Qualitatives Diffraktogramm des 4Y-5A Dental Blanks der Farbe Weiß

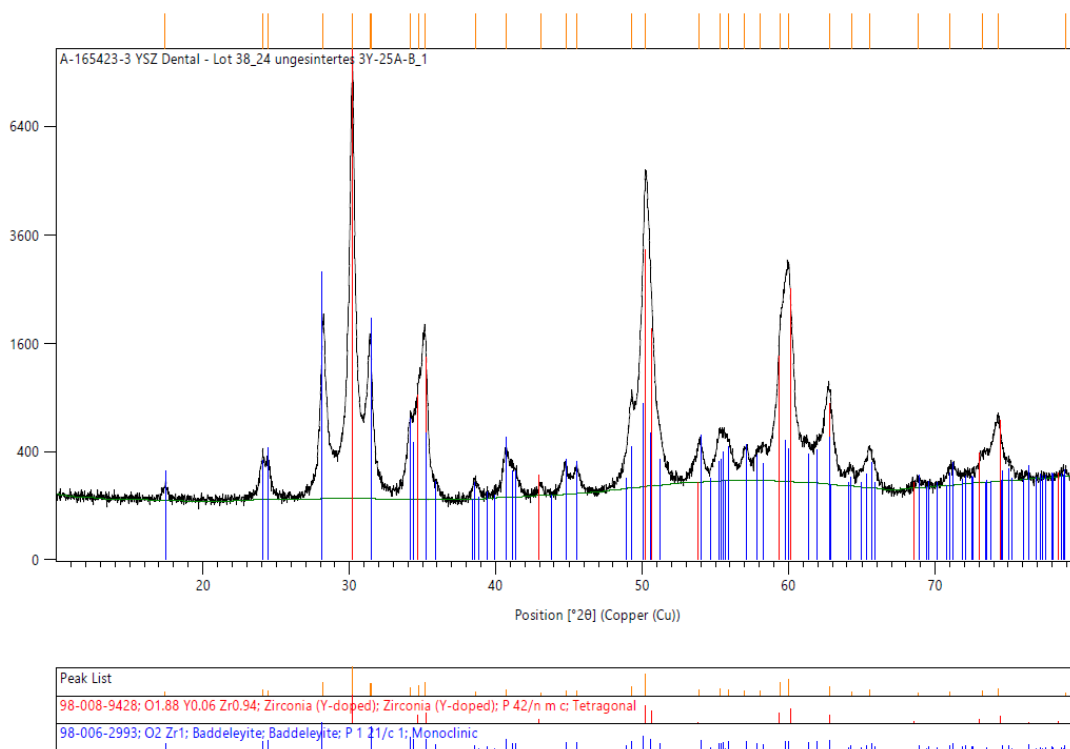


Abbildung A10: Qualitatives Diffraktogramm von recyceltem, nicht gesinterten 3Y-24A-S

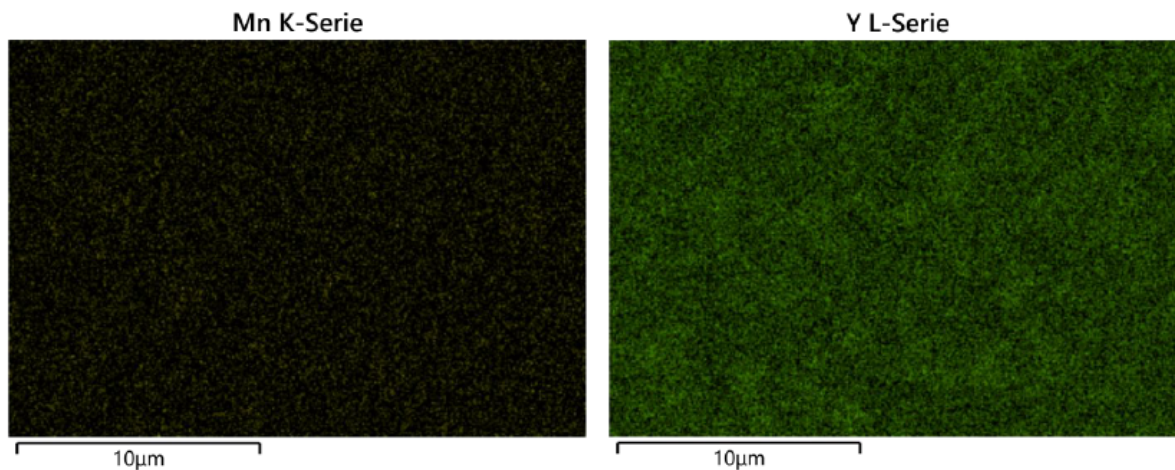


Abbildung A11: REM-Mapping der Elemente Mn (links) und Y (rechts) von recyceltem 3Y-25A-S

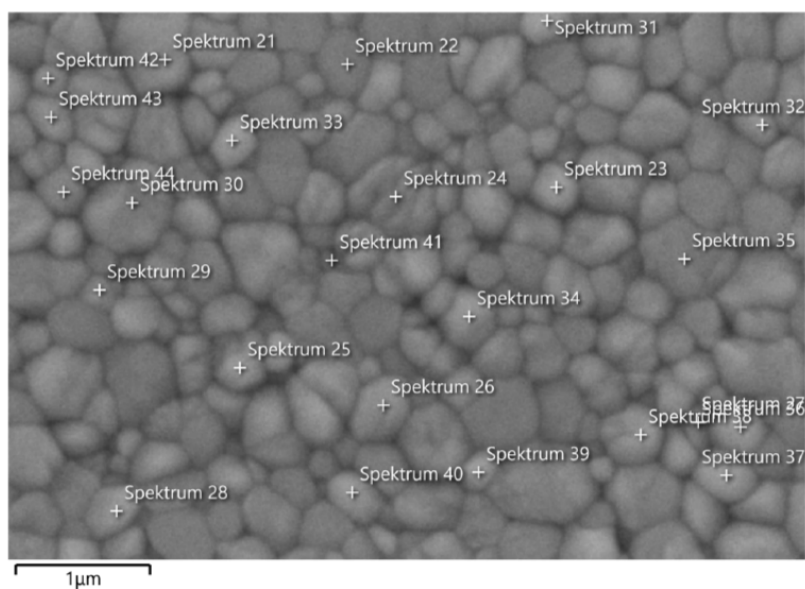


Abbildung A12: REM-Bild der mittels EDX gemessenen Bereiche von dotiertem, weißem 3Y (aus 5Y und 2Y)

Tabelle A1: Gemessene Elementverteilung versch. Bereiche (EDX) von dotiertem, weißem 3Y (aus 5Y und 2Y)

Spektrum	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
O (wt%)	23,0	23,9	26,8	22,7	26,3	25,0	21,9	26,1	24,7	23,7	26,2	25,5
Y (wt%)	5,0	5,0	4,0	5,1	4,4	4,6	4,4	4,8	4,2	4,5	4,3	4,1
Zr (wt%)	72,0	71,0	69,3	72,2	69,3	70,4	73,7	69,2	71,1	71,8	69,5	70,5
Summe (wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Spektrum	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
O (wt%)	25,9	25,6	23,2	25,6	25,2	24,7	25,5	25,7	21,4	24,7	24,3	23,9
Y (wt%)	4,7	3,9	5,1	4,0	4,4	4,2	4,4	4,2	5,2	4,9	4,8	4,6
Zr (wt%)	69,4	70,6	71,7	70,4	70,5	71,1	70,1	70,1	73,4	70,4	70,9	71,6
Summe (wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100