

Erin Jeon, Joonas Karilainen, Edon Naili, Natella Tsomachvili,
Mirva Tuomikoski

Hammasteknisen zirkonian kierrätysmahdollisuudet

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Hammasteknikko

Hammastekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

13.11.2014

Tekijät Otsikko Sivumäärä Aika	Erin Jeon, Joonas Karilainen, Edon Naili, Natella Tsomachvili ja Mirva Tuomikoski Hammasteknisen zirkonian kierrätysmahdollisuudet 29 sivua + 1 liite 24.10.2014
Tutkinto	Hammasteknikko AMK
Koulutusohjelma	Hammastekniikan koulutusohjelma
Suuntautumisvaihtoehto	Hammasteknikko
Ohjaajat	Lehtori Heimo Lehtimäki Yliopettaja Pekka Paalasmaa
<p>Zirkoniumdioksidia eli zirkoniaa käytetään hammastekniikassa kruunujen ja siltojen valmistuksessa. Zirkonian käyttö on lisääntynyt nopeasti proteettisessa hammashoidoissa johtuen sen hyvistä ominaisuuksista.</p> <p>Opinnäytetyön päätarkoituksena oli selvittää esisintratun zirkoniaylijäämän kierrätys- ja uusiokäyttömahdollisuuksia sekä kierrätyksen logistiikkaa. Ylijääneen zirkonian uusiokäyttömahdollisuuksia testattiin jauhamalla, prässäämällä ja esisitraamalla eri tavoin. Kierrätyksen ja logistiikan teorian pohjalta suunnittelimme optimaalisimman tavan kierrättää zirkoniaa.</p> <p>Selvitimme, miten kierrätys toimisi teoriassa, mutta vähäisien resurssien vuoksi emme voineet viedä kokeita loppuun asti. Zirkonian uusiokäytön edellytyksiä ovat zirkoniajauheen riittävän pieni raekoko, tarpeeksi suuri prässäyspaine ja oikea lämpötila. Kierrätetystä zirkoniasta on mahdollista valmistaa esimerkiksi kiillotuspastaa, instrumentteja, poranteriä ja koruja. Logistisesti zirkonian kierrätys olisi mahdollista saada toimimaan suunnittelemaamme kaavan mukaisesti.</p> <p>Aiheen jatkotutkimuksissa pitäisi selvittää Suomessa syntyvän zirkoniaylijäämän todellinen määrä, jolloin voitaisiin arvioida kierrätyksen kannattavuutta. Jatkotutkimukset vaativat enemmän aikaa, resursseja ja tietoa aiheesta. Kierrätysmenetelmiä tulisi myös jatkojalostaa. Lisäksi pitäisi suorittaa kierrätetyn zirkonian mittauksia, joilla saataisiin tuloksista vertailukelpoisia.</p>	
Avainsanat	zirkoniumdioksidi, zirkonia, hammastekniikka, kierrätys, logistiikka

Authors	Erin Jeon, Joonas Karilainen, Edon Naili, Natella Tsomachvili ja Mirva Tuomikoski
Title	Recycling possibilities of Zirconium Dioxide in Dental Technology
Number of Pages	29 pages + 1 appendice
Date	Autumn 2014
Degree	Bachelor of Health Care, Dental technologist
Degree Programme	Dental Technology
Specialisation option	Dental Technician
Instructors	Heimo Lehtimäki, Senior Lecturer Pekka Paalasmaa, Principal Teacher
<p>Zirconium dioxide, also known as zirconia, is used in dental technology in the manufacture of crowns and bridges. Using zirconia has increased rapidly in prosthetic dental care because of its good features.</p> <p>The main purpose of the thesis was researching possibilities to recycle and reuse redundant pre-sintered zirconia. In addition, the possibilities of recycling logistics were determined. The remains of zirconia were grinded, pressed and pre-sintered in different ways to see the opportunities to reuse material. We designed the most optimal way to recycle zirconia based on recycling and logistics theories.</p> <p>We researched how recycling would work in theory, but due to the low resource we could not complete the test. Important factors to get successful results are sufficiently small grain size of powder of zirconia, high enough pressure and temperature. It is possible to produce for example polishing paste, instruments, drill bits and jewellery by using recycled zirconia. Recycling logistics of zirconia would be possible to implement according to our logistic plan.</p> <p>In further studies the actual amount of remain zirconia in Finland should be investigated. The result would give a clear view whether it is profitable to recycle zirconia. Further studies require more time, resources and information. Recycling methods should also be further researched. Additional measurements of recycled zirconia need to be carried out to obtain comparable results.</p>	
Keywords	zirconium dioxide, zirconia, dental technology, recycling, logistics

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Zirkoniumdioksidi eli zirkonia	2
3	Kierrättäminen ja logistiikka	3
3.1	Kierrättäminen	3
3.2	Kestävä kehitys	3
3.3	Logistiikka	4
3.4	Kierrätettävän zirkonian logistiikka	4
4	Kierrätettävässä zirkoniassa käytettävät sidosaineet	6
5	Zirkonian kierrättäminen	7
5.1	Käyttämämme zirkoniaylijäämän keräys- ja jauhamismenetelmät	7
5.2	Kehittämämme prässäysmuotit	10
5.3	Jauheen prässääminen, esisitraus ja sintraus	12
5.4	Testit ilman sidosainetta	13
5.5	Testit PVA sidosaineena	15
5.6	Testit H ₂ O sidosaineena	16
5.7	Testit parafiiniöljy sidosaineena	17
5.8	Testit PMMA sidosaineena	19
5.9	Testit hammasproteettinen vaha sidosaineena	19
6	Kierrätetyn zirkonian käyttömahdollisuudet	20
6.1	Kierrättämämme zirkonian kokeilu hammasprotetiikassa	20
6.2	Valmistamamme instrumentti	21
6.3	Kierrätetystä zirkoniasta valmistettu kiillotuspasta	22
6.4	Kierrätetystä zirkoniasta valmistettu koru	22
6.5	Poranterien osat	23
7	Yhteenveto	24
8	Pohdinta	26
	Lähteet	28
	Liitteet	
	Liite 1. Yhteistyökumppanit	

1 Johdanto

Opinnäytetyömme käsittelee zirkoniumdioksidin eli zirkonian kierrätystä. Tarkastelemme aihetta pääosin hammastekniikan näkökulmasta ja lisäksi yleisestä näkökulmasta. Teemme käytännön kokeita zirkonian mahdollisista uusiokäyttömahdollisuuksista ja selvitämme sen logistisia mahdollisuuksia.

Turun yliopisto ehdotti Metropolialle aihetta ja esitteli työn pilottihankkeena. Työmme on ajankohtainen alamme koskien, koska materiaalia jää paljon hyödyntämättä ja se on hammastekniikkaan sopivaksi jalostettuna kallista.

Kehitämme opinnäytetyöllämme omaa alamme luontoystävällisemmäksi ja pyrimme saamaan zirkoniajätettä uudelleen käytettävään muotoon. Mikäli kierrättäminen onnistuu ja on taloudellisesti kannattavaa, niin voisimme opinnäytetyömme pohjalta perustaa zirkonian kierrätyskeskuksen. Opinnäytetyömme luotettavuutta arvioidaan yhteistyökumppaneidemme kautta, jotka ovat tutkineet paljon zirkoniaa ja erikoistuneet siihen.

Aiheemme on helposti lähestyttävissä, koska voimme tehdä itse käytännön kokeita ja saamme käyttökelpoisia tietoja, tuloksia ja välineitä yhteistyökumppaneidemme avulla. Haastetta työhön tuo se, että zirkonian kierrätyksestä ei suoranaisesti löydy mitään tietoa. Tästä syystä turvaudumme zirkoniasta löytyvään perustietoon.

Zirkonia aihoiden valmistusmenetelmä on liikesalaisuus. Emme saaneet valmistajilta ohjeita kierrätysmenetelmän luomiseksi. Selvitämme käytännön kokeilla tavan, jolla ylijääneestä zirkoniasta voisi valmistaa kappaleita uusiokäyttöä varten.

2 Zirkoniumdioksidi eli zirkonia

Hammastekniikassa käytetty zirkoniumdioksidi, arkisemmalta nimeltä zirkonia, on täydellisesti hapetettua zirkoniummetallia. Zirkonian syntymisen kemiallinen reaktio on $Zr(s) + O_2(g) \rightarrow ZrO_2(s)$, jossa ”s” tarkoittaa kiinteää ja ”g” kaasumaista. Valkeasta ZrO_2 -jauheesta puristettuun blokkiin lisätään hiukan kiderakenteen faasimuutoksia stabilisoivaa ainetta, kuten diyttriumtrioksidia (Y_2O_3). Näin kruunu tai silta ei hajoa lämpölaajenemisessa. Diyttriumtrioksidia lisätessä zirkoniumdioksidiin, syntyy zirkoniumdioksidi-kerami. (Matinlinna 2008.)

Zirkoniumdioksidi, ZrO_2 , on tiheydeltään 5–5,9 kg/dm³ ja sen sulamispiste on 2600 °C. Se on painavaa valkoista jauhetta, joka ei liukene veteen. (Karamäki 1982: 212.) Zirkoniakeraameilla on selvästi paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin muilla keraamisilla biomateriaaleilla. Zirkonian mekaaniset ominaisuudet johtuvat sen poikkeuksellisesta metastabiilista kiderakenteesta. TZP-komponenttien kiderakenteen stabiilisuus tai osittainen stabiilisuus on avainasemassa määrittäessä zirkonian ominaisuuksia. (Peters – Koha – Auschill 2006.)

Zirkoni esiintyy luonnossa silikaattimineraalina $ZrSiO_4$, ja se kuuluu jalokiviryhmään (Matinlinna 2008). Se on läpikuultava ja yleensä väriltään ruskea. Kuitenkin sen radioaktiivisten aineiden takia väri voi vaihdella. Zirkonin kestävyys on huomattavasti heikompi kuin zirkoniumdioksidin. Zirkoni voi lohjeta helposti ja murtua. Zirkoni -jalokiveä löytyy luonnosta satunnaisesti magma-, sedimentti- ja metamorfisissa kivissä. Käyttötarkoitus tälle jalokivelle on useimmiten korujen valmistus. (Turunen 2014.)

Zirkonium on metalli, sen kemiallinen merkki on Zr. Se kuuluu samaan alkuaineryhmään kuin titaani ja niiden kemiallinen käyttäytyminen on samankaltaista. Zirkonium on kovuudeltaan verrattavissa kupariin. Se on terästä kevyempi sekä hyvin sähköä ja lämpöä johtava. Zirkonium on kiiltävä ja metallinharmaan värinen. (Matinlinna 2008.)

Zirkon -alkuiset termit sekoitetaan usein keskenään. Yleinen virhe zirkoniumdioksidista puhuttaessa on sen nimeäminen zirkoniumoksidiksi, joka on kemiallisesti väärä nimitys. (Matinlinna 2008.) Jotta välttyttäisiin väärinkäsityksiltä, olemme selvittäneet näiden termien erot. Opinnäytetyössä käytämme termiä zirkonia, koska se on zirkoniumdioksidin kaupallinen nimi ja yleisesti käytössä.

3 Kierrättäminen ja logistiikka

3.1 Kierrättäminen

Kierrätyksellä tarkoitetaan uudelleen käytettävissä olevan materiaalin ohjausta uusiokäyttöön. Materiaaleja kierrättämällä pyritään ympäristönsuojeluun sekä raaka-aineiden ja energian säästöön teollisuudessa, jolloin kokonaiskustannukset ja myyntihinnat laskevat. Samalla myös kaatopaikalle päätyvän jätteen määrä vähenee. (Hokkanen – Karhunen – Luukkainen 2011, 284–286.)

Kierrätettävät tuotteet lajitellaan ja puhdistetaan, jonka jälkeen niitä käytetään joko sellaisenaan uudelleen tai hyödynnetään materiaaleina. Esimerkiksi lasipullot otetaan käyttöön uudelleen samassa muodossa. Niitä ei kuitenkaan käytetä pulloina uudelleen kuin muutamia kertoja. Sen jälkeen ne voidaan murskata ja lähettää muun muassa eristetehaalteille, jossa niistä tehdään lasivillaa. (Hokkanen – Karhunen – Luukkainen 2011, 284–286.)

3.2 Kestävä kehitys

Toiminta, jolla turvataan tällä hetkellä elävien ihmisten tarpeet vähentämättä tulevien sukupolvien luonnonvaroja, on kestävä kehitys. Sillä pyritään tehokkaaseen, mutta energiaa ja materiaaleja säästävään toimintaan. Kestävä kehitys voidaan jakaa ekologiseen, taloudelliseen ja sosiaaliseen ulottuvuuteen. (Sen 2009: 251–252.)

Kestävään kehitykseen kaksisuuntaisesti vaikuttavia tekijöitä ovat ympäristö, luonnonvarat sekä inhimillinen ja taloudellinen toiminta ja kehitys (Nourry 2008). Ihmisen tarpeet ovat tyydytettävissä ja ekosysteemien elinvoimien ylläpitäminen on turvattu kestävä kehityksen mukaisessa yhteiskunnassa. Ekosysteemillä tarkoitetaan yhtenäisen alueen eliöiden ja elottomien tekijöiden kokonaisuuksia. (Lafferty – Meadowcroft 2000, 18–19).

3.3 Logistiikka

Logistiikka on käsitteenä suhteellisen uusi, mutta silti se on ollut pitkään yritysten oleellisena perustoimintona. Logistiikalla tarkoitetaan tavaran, tiedon, rahan tai henkilön siirtoa paikasta toiseen. Logistiseen toimintaan sisältyy lisäksi kannattava hankintatoimi, varastointi, materiaalien kuljetus ja jakelu sekä palvelujen suunnittelu toteutus ja seuranta. (Karrus 2005: 13.)

Logistiikka voidaan määrittää myös prosessiksi eli erilaisten toimintojen sarjaksi, jossa asiakastarpeet korostuvat ja yrityksen useat eri toiminnot yhdistyvät. Näin olleen logistiikka toimii merkittävänä kilpailukykytekijänä yrityksille. Logistiikan avulla yritykset saavuttavat lisäarvoa ja kilpailevat toimialallaan muita yrityksiä vastaan. Sen päätavoitteena onkin luoda optimaalisin laatu- ja palvelutaso järkevin kustannuksin. (Karrus 2005: 14–15, 25.)

Koska onnistuneeseen logistiseen toimintaan vaikuttavat paitsi yrityksen oma toiminta, mutta myös toimittajat ja asiakkaat. On erittäin tärkeää luoda heihin vakaa ja toimiva yhteistyösuhde. Mikäli yhteistyö rakoilee, kustannukset nousevat ja palvelutaso heikenee. (Karrus 2005: 14–15.)

3.4 Kierrätettävän zirkonian logistiikka

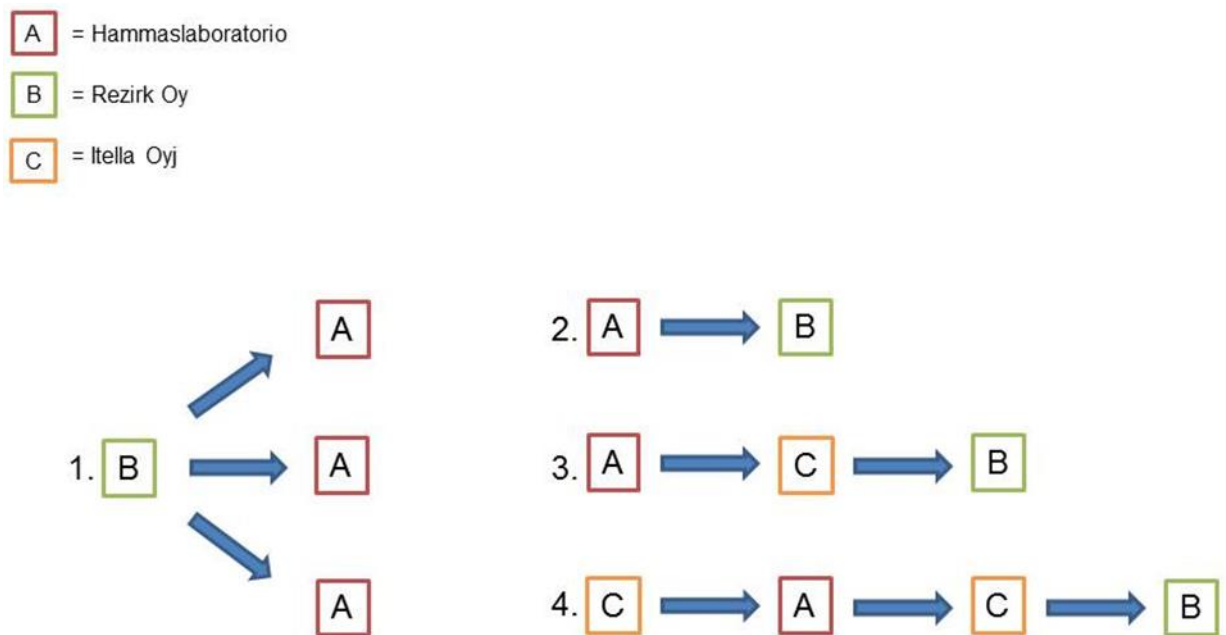
Esimerkkinä käytämme keksimäämme yritystä Rezirk Oy, joka sijaitsee Helsingissä ja kerää ylijäänyttä zirkoniaa kaikista Suomen hammaslaboratorioista. Rezirk tarjoaa hammaslaboratorioille neljää erikokoista laatikkoa, jotka ovat 500 g, 1 kg, 2 kg ja 5 kg kokoisia. Laboratorio tilaa laatikon yritykseltä, täyttää sen ja palauttaa sen yritykselle. Rezirk käsittelee saadun zirkonian uudelleenkäyttöä varten.

Hammaslaboratorio tilaa haluamansa kokoisen laatikon, joka sisältää esitäytetyn rahtikirjan ja yksityiskohtaiset ohjeet laatikon täytöstä ja palautusvaihtoehdoista. Zirkoniaylijäämän palauttamisesta maksetaan hammaslaboratoriolle X €/kg markkinahinnan mukaan, josta vähennetään kuljetuskustannukset.

Kierrätettävä zirkonia on mahdollista toimittaa Rezirk:lle neljällä eri tavalla. Ensimmäinen vaihtoehto on se, että yritys noutaa itse pääkaupunkiseudun laboratorioista talteen otetun zirkonian. Tällöin ylijäämän nouto tapahtuu tasaisesti tietyin väliajoin riippuen

hammaslaboratoriossa syntyvästä ylijääneestä zirkoniasta. Toinen tapa toimittaa zirkoniaa on, että laboratorio tuo paketin omatoimisesti suoraan Rezirk:lle. Tässä tapauksessa laboratorio saa zirkoniaylijäämistä täyden hyvityksen ilman kuljetuskustannusta. Kolmantena vaihtoehtona hammaslaboratorio toimittaa paketin postiin, josta se kulkeutuu Itellan välityksellä yritykselle. Viimeinen tapa lähettää zirkoniaylijäämäpaketti on sama kuin edellä kuvailtu paitsi, että lähetti noutaa paketin laboratoriosta, jolloin käytetään Itellan noutojakelupalvelua.

Lähetysten kulku on tarkkaan aikataulutettu, Itellan toimesta, ja se sisältää monia eri käsittelyvaiheita. Itella kerää zirkoniapaketit lajiteltaviksi postikeskuksiin, jotka sijaitsevat Helsingissä, Turussa, Tampereella, Seinäjoella, Lappeenrannassa, Kuopiossa ja Oulussa. Paketit kuljetetaan yön aikana postikeskusten välillä rekoilla tai lentokoneilla, josta ne lajitellaan kohdealueen postikeskuksiin. Sieltä ne lopuksi kuljetetaan Rezirk Oy:n toimipisteeseen. (Itellan asiakaspalvelu 2014.) Kuviossa 1 havainnollistetaan kierrätettävän zirkonian logistiikkaa.



Kuvio 1. Kierrätettävän zirkonian eri toimitusvaihtoehdot

4 Kierrätettävässä zirkoniassa käytettävät sidosaineet

Sidosaineita käytetään eri materiaalien valmistusvaiheissa apuvälineinä. Tavoitteenamme oli löytää potentiaalisin sidosaine zirkoniajauheen prässäyksessä. Valitsimme seuraavat sidosaineet kokeita varten niiden kemiallisten ominaisuuksiensa perusteella. Edellytyksinä oli materiaalin palaminen puhtaasti pois ja sitomiskyky. Seuraavissa kappaleissa käsitellään polyvinyylialkoholin, parafiinin, polymetyylimetakrylaatin ja hammasproteettisen vahan ominaisuuksia. Lisäksi kokeilimme prässätä zirkoniaa käyttäen vettä sidosaineena ja ilman mitään sidosainetta.

Polyvinyylialkoholi eli PVA on väritön ja vesiliukoinen polymeeri, jota on valmistettu kemiallisin menetelmin (Elintarviketurvallisuusvirasto Evira). PVA:n kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet riippuvat sen molekyylikoosta (Encyclopedia Britannica 2014). Käyttämämme polyvinyylialkoholin sulamispiste on 200 °C ja sen leimahduspiste 113 °C. Yleisimmin polyvinyylialkoholia käytetään lääkkeiden pinnoitukseen. (Sigma-Aldrich 2014.) Metropolian kemian opettaja ehdotti PVA:ta sidosaineeksi.

Parafiini voi olla nestemäisessä tai kiinteässä muodossa. Nestemäinen parafiini on väritöntä ja sakeahkoa öljyä, kun taas kiinteä on väritöntä tai valkoista vahaa. Parafiinin kiehumispiste on noin 300 °C ja sulamispiste 50–65 °C. Se haihtuu korkeassa lämpötilassa huonosti. Parafiini on hiilivetyjen seos, joka liukenee heikosti veteen. Sitä muodostuu öljynjalostuksen sivutuotteena, jota käytetään elintarvikkeissa, lääkkeissä ja kynttilöiden valmistuksessa. (Lääkintöhallitus 1964: 552–554.) Valitsimme parafiinin sidosaineeksi testeissä, koska Saksassa kemian alalla toimiva henkilö suositteli sitä kokeiltavaksi.

PMMA eli polymetyylimetakrylaatti on jauhe. MMA eli metyylimetakrylaatti on neste, joka toimii katalyyttinä. Ne muuttuvat sekoitettuna keskenään muoviksi. PMMA:n leimahduspiste on 250 °C ja itsesyttymislämpötila 304 °C. MMA sulamis- ja kiehumispisteet ovat -48 °C ja 100 °C sekä leimahduspiste on 9 °C. (Sigma-Aldrich 2014). PMMA:ta kokeilimme testeissä sen jälkeen, kun Turun yliopiston professori oli maininnut siitä meille.

Hammasproteettinen vaha eli tässä tapauksessa dippivaha on huoneenlämmössä kiinteää. Vahoja on saatavilla erivärisinä, mutta ne eivät eroa koostumukseltaan toisistaan juuri ollenkaan. Dippivahan sulamispiste on 66–77 °C. (Dentaurum 2014). Kyseistä vaha käytetään kruunuhampaan muotoilun alkuvaiheessa. Käytimme dippivahaa tavallisen vahan sijaan, koska se palaa uunissa korkeassa lämpötilassa puhtaasti pois. Kokeilimme dippivahaa sidosaineena, koska sen ominaisuudet täyttivät sidosaineen edellytykset.

5 Zirkonian kierrättäminen

5.1 Käyttämämme zirkoniaylijäämän keräys- ja jauhamismenetelmät

Jyrsiessä zirkonia-aihoita, jyrsimensäiliöön kerääntyy zirkoniajauhetta. Aihioista jää yli myös kiinteitä kappaleita, kuten kuviossa 2 näkyy. Ne täytyy jauhaa kierrätystä varten. Jauhamiseen voidaan käyttää useita eri laitteita ja tekniikoita. Jauheen raekoko täytyy olla 0.07–0.3 µm, jotta kierrätettävän materiaalin koostumuksesta tulee tarpeeksi tiivis (3M Espe 2007).



Kuvio 2. Zirkonia ylijäämiä

Jauheen kerääminen jyrsimen säiliöstä oli hankalaa, koska jyrsin käyttää jäähdytysneste. Jauheen saaminen suodattamalla jäähdytysnesteestä pois oli vaikeaa, koska erilaiset suodattimet tukkiutuivat usein. Ainoa tapa oli kaataa vesi säiliöstä ämpäriin ja kaapia kaikki pohjaan kerääntynyt jauhe talteen. Jyrsimen säiliö näkyy kuviossa 3. Tämän jälkeen säiliö piti huuhdella useaan kertaan ja kerätä huuhteluvesi talteen ämpäreihin. Säiliöön jäi vielä paljon jauhetta, jota ei saanut kaavittua pois. Jauheen annettiin laskeutua rauhassa ämpäriin pohjalle. Veden haihduttua pohjalle painunut jauhe kerättiin talteen. Jauheessa olevan kosteuden annettiin haihtua ajan kanssa itsestään pois. Kaikkiaan jauhetta saatiin talteen noin 250 g. Emme käyttäneet jyrsimen säiliön jauhetta testeihin, koska jyrsimellä oli jyrstetty myös muita materiaaleja kuin zirkoniaa. Säiliöstä kerättyä jauhetta voitaisiin uusiokäyttää, jos jyrsimellä on jyrstetty ainoastaan zirkoniaa, eikä jyrsimisessä ole käytetty vedestä eroavia jäähdytys- ja voiteluaineita.



Kuvio 3. Jyrsimen säiliön tyhjennys zirkoniajauheesta

Osan seoksesta haihdutimme keittämällä sen kattilassa. Unohdimme valvoa kattilaa ja kun vesi oli haihtunut pois, vedessä olevat voiteluaineet olivat sekoittuneet jauheeseen ja alkoivat roiskua kattilasta ulos. Jauheesta oli tullut tahnamainen ja vaaleanruskean värinen. Kattilassa oleva tahnamainen seos kerättiin talteen.

Esisintrattua zirkoniaa voidaan jauhaa poraamalla tiheärihlatulla kovametalliporalla tai muulla poranterällä, joka on puhdas ja tarpeeksi kestävä. Tällöin zirkoniajauheeseen ei joudu epäpuhtauksia.. Jauhaminen onnistuu myös takomalla tai murskaamalla kahta kovaa materiaalia vastakkain tarpeeksi kauan. Jauhaminen edellä mainituilla tavoilla on hidasta, mutta toimivaa.

Kuvio 4 esittää, kuinka taoimme zirkoniajäämiä erilaisilla vasaroilla. Laitoimme palat mikrokuituliinan sisään ja taoimme niitä alasimen päällä, kunnes ne olivat muuttuneet hienoksi jauheeksi. Mikrokuituliina ei kestänyt kovin hyvin, koska zirkoniaa murskatessa syntyi teräviä paloja, jotka rikkoivat sen. Taoimme zirkoniaa myös ilman mikrokuituliinaa

alasimen päällä. Se oli hidasta ja työlästä, koska zirkoniaa levisi kaikkialle, eikä kaikkea jauhetta saatu talteen. Molemmilla tavoilla tulokseksi saimme vain vähän jauhetta, joka oli liian karkeaa. Siivilöimme jauheen saadaksemme siitä hienoimman osan talteen. Tällä tekniikalla jauheen sai tarpeeksi hienoksi. Koska se oli työlästä, päätimme kokeilla myös muita tapoja.



Kuvio 4. Vasarointi ja siitä saatu jauhe

Porasimme zirkoniablokista jauhetta, kuten kuviossa 5 näkyy. Käytimme poraukseen pieniä tiheärihlattuja kovametalliporia. Totesimme tavan vaivalloiseksi ja hitaaksi. Keskimääräinen tulos kahden tunnin porauksen jälkeen oli noin 150 g. Jokainen ryhmänjäsen porasi noin 2 tuntia eli 30 g zirkoniajauhetta, joten 150 g:n poraamiseen kului 10 työtuntia.



Kuvio 5. Zirkoniaylijäämän poraaminen kovametalliporalla ja siitä saatu jauhe

Olimme keskustelleet Metropolian konetekniikan opiskelijoiden kanssa, olisivatko he pystyneet valmistamaan meille myllyn, jolla olisimme pystyneet jauhamaan zirkoniaa. Myllyn valmistaminen olisi käytännössä ollut mahdollista, mutta tiukka aikataulu ja resurssipula olivat esteenä myllyn valmistamiselle. Mikäli olisimme saaneet myllyn käyttöömmä, se olisi helpottanut zirkonian jauhamista huomattavasti.

Hammaslaboratorioissa käytetään kipsimallien pintojen tasoittamiseen eli tahkoamiseen timanttihiomalaitetta, josta jauhe menee veden mukana saostusaltaan läpi viemäriin. Koecilimme timanttihiomalaitetta esinratun zirkonian jauhamiseen, koska emme saaneet myllyä. Tilanne prosessista näkyy kuviossa 6. Purimme vanhan tahkon ja puhdistimme sen täysin kipsistä. Tahkosta lähtevän vedenpoistoletkun laitoimme suoraan isoon ämpäriin saadaksemme zirkoniajauheen talteen.

Tahkosimme 200 g zirkoniajäämiä ja tulokseksi saimme 16 litraa vettä, johon jauhe oli sekoittunut. Zirkoniajauhe painaa enemmän kuin vesi, joten annoimme jauheen laskeutua ämpärin pohjalle. Seuraavaksi erottelimme suurimman osan vedestä letkulla imien. Lopuksi haihdutimme lämpölampulla loput vedet pois ja siivilöimme jauheen kaksi kertaa. Tulokseksi saimme noin 100 g jauhetta. Veden erottelu ei täysin onnistunut, jonka vuoksi jauhetta meni hukkaan. Toisella kerralla tahkosimme noin 500 g zirkoniajäämiä, joista saimme talteen 450 g jauhetta



Kuvio 6. Zirkoniajäämän tahkoaminen ja siitä saatu jauhe

5.2 Kehittämämme prässäysmuotit

Tavoitteenamme oli valmistaa muotti, jonka avulla saamme prässätyä zirkoniasta yksinkertaisen ja helposti käsiteltävän kappaleen. Mielestämme paras ja kestävin vaihtoehto työhömmä oli pyöreän kappaleen prässäminen metallista valmistetulla mittatarkalla

muotilla. Vaihtoehtoina oli silikoni- ja kipsimuotit, mutta epäilimme niiden kestävyyttä ja prässäysominaisuuksia.

Valmistimme Metallisorvaamo Karilainen Oy:n tiloissa kolmen tyyppisiä prässäysmuotteja. Muotit valmistettiin Zirkozahnin pienen pyöreän aihion mittojen mukaan eli 25 mm halkaisijaltaan ja 17 mm pituudeltaan. Ensimmäiseen muottiin kuului pohja-, sylinteri- ja kansiosa. Kansiosassa on mäntä, joka on tiivis sylinteriin. Kaikki osat ovat erillisiä ja yhteensopivia. Muotin kannessa on reiät ja pohjassa vastaavissa kohdissa kierteet. Pultit kiinnittävät muotin haluttuun paineeseen, joka saavutetaan prässin avulla.

Ensimmäinen prässäysmuottityyppi tehtiin kokeita varten, jossa prässätään jauhe ja säilytetään puristuspaine esinratessa. Toinen muottityyppi on yksinkertaisempi kuin ensimmäinen. Tämäkin muotti koostuu männästä, sylinteri- ja pohjaosasta. Osat ovat irrallisia, eikä niitä voi kiinnittää toisiinsa. Muotti on tarkoitettu kokeeseen, jossa jauheeseen lisätään sidosainetta, eikä painetta tarvitse säilyttää prässäyksen jälkeen. Toinen muotti kärsi esilämmityksessä, joten teimme kolme samanlaista muottia lisää. Kolmas prässäysmuottityyppi on muuten samanlainen kuin edellinen muotti, mutta sylinteri on halkaistava. Sylinterin osat pysyvät kiinni toisissaan kahdella pyöreällä kiinnikkeellä. Kuvissa 7–9 havainnollistuu muottien eroavaisuudet.



Kuvio 7. Paineen säilyttävä muotti



Kuvio 8. Yhtenäinen muotti



Kuvio 9. Halkaistava muotti

5.3 Jauheen prässäminen, esisitraus ja sintraus

Prässäsimme zirkoniakokeissa erilaisilla prässeillä, joissa paineen asteikot ovat erilaisia ja paine ilmoitetaan eri yksikköinä. Muutimme kaikki yksiköt baareiksi. $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ kg/cm}^2$ tai $1 \text{ bar} = 10 \text{ N/cm}^2$. Laskimme paineet prässien parametrien, paineasteikoiden ja mitareiden mukaan. Käytimme myös matematiikan kirjoja sekä muuntotaulukoita asioiden selventämiseksi ja varmistamiseksi. (Seppänen – Kervinen – Parkkila – Karkela – Meriläinen 2006, 119.)

Muottiin prässätessä tarvitaan itse muotti osineen ja massaa, jota halutaan prässätä muotoon. Massaa, jota prässätään muottiin, laitetaan sylinteriin. Muotti voi olla kuuma riippuen materiaalin tarpeista. Muottiin prässätään tarvittava määrä painetta vastakappaleella, jonka jälkeen tyhjä tila täyttyy ja kappale muotoutuu tilan mukaiseen muotoon. Muotin tekovaiheessa ylimääräiselle massalle, joka pyrkii ulos muotista, voidaan tarvittaessa tehdä tilaa. Tämän jälkeen kappale poistetaan muotista. (Efunda 2014.)

Jyrsittävässä muodossa olevaa zirkoniaa kutsutaan esisintratuksi tai green state zirkoniaksi. Puhtaaseen zirkonijauheeseen lisätään hieman yttrium-, hafnium- ja alumiinioksiidia sekä muutamia muita yhdisteitä. Tämä massa prässätään kiinteäksi kappaleeksi, esimerkiksi sylinteriksi tai levyksi. Prässätty zirkonia on hyvin hauras, joten se laitetaan uuniin tiettyyn lämpötilaan. Uunissa lämpötilan vaikutuksesta zirkonian koostumus muuttuu kiinteämmäksi, mutta säilyy pehmeänä ja liitumaisena. Sen jälkeen zirkonia on kovettunut sen verran, jotta sitä voidaan jyrsiä helposti. Tätä prosessia kutsutaan esisint-raukseksi. (Dentalaeagis 2014.)

Zirkonian sintraus on vaihe, jossa lämpöä ja joissain tapauksissa painetta käyttäen saadaan koostumuksesta vähemmän huokoinen ja tiiviimpi. Sintraus tekee myös materiaalista kestävämmän ja läpikuultavamman. $1100\text{--}1200 \text{ °C}$ zirkonia alkaa muuttaa muotoaan monokliinisestä polytragonaaliseen kristalliseen muotoon kasvattaen hiukkastiheyttä, kestävyttä ja läpikuultavuutta. Liitumainen koostumus muuttuu erittäin kovaksi, tiheäksi ja vahvaksi materiaaliksi, jota on todella vaikea työstää. Sintraus kutistaa zirkoniaa noin 20 %. (Dentalaeagis 2014.)

Zirkonian esisint-rauksesta ja prässäyksestä löytyi vain vähän tietoa. Tämän vuoksi keuilimme käytännössä eri menetelmiä ja saimme vaadittavat ominaisuudet ja työtavat

selville. Löysimme tärkeimmät kierrätykseen vaadittavat parametrit. Selvisi, että jauheen raekoko tulisi olla 0.07–0.3 µm ja prässäyspaineen 800–3000 bar. (3M Espe 2007.)

Prässäyksen seossuhteet, käytetyt sidosaineet, materiaalit, muottityypit, paineet ja tulokset on kirjattu taulukoihin kappaleiden perään. Myös esisinttrauksen tiedot löytyvät taulukoista. Onnistuneet testit on merkattu plusmerkillä ja epäonnistuneet miinusmerkillä.

5.4 Testit ilman sidosainetta

Kolmessa ensimmäisessä testissä prässäsimme zirkoniajauheen ilman sidosainetta. Nämä testit teimme paineen säilyttävällä muotilla. Esisinttrasimme kappaleet muotin sisällä paineessa. Sylinterin materiaali ei kestänyt korkeaa lämpötilaa ja oksidoitui eli hahpettui.

Ensimmäisessä testissä käytimme taottua jauhetta. Koska taotun jauheen raekoko oli liian suuri, prässäystä kappaleesta tuli hauras ja se hajosi moniksi erikokoisiksi paloiksi sylinteristä poistettaessa. Niistä valitsimme isoimman palan ja muotoilimme siitä palikan, jossa oli kaksi yhdensuuntaista sivua. Tämä tehtiin selvittääksemme kutistumisprosentin sintratessa. Selvisi, että kierrätysmateriaalin kutistuma oli sama kuin tehdasvalmistetussa materiaalissa. Koska ensimmäisen testin kappaleesta ei tullut tarpeeksi tiivis, aloimme käyttämään porattua jauhetta.

Toisesta testistä tulleesta ehjästä kappaleesta teimme hammaskruunun rungon. Otimme mallikappaleeksi kipsisen pilarihampaan, johon valmistimme valokovetteisesta muovista mallihupun. Jyrsimme Zirkozahnin manuaalijyrsimellä mallihuppua vastaavan hupun kierrätetystä kappaleesta sekä tehdasvalmisteisesta aihioista. Teimme huput molemmista materiaaleista, jotta voisimme vertailla lopputulosta kierrätetyn ja tehdasvalmisteisen materiaalin välillä. Sintrasimme molemmat huput ja sovitimme ne mallille. Huput olivat arviomme mukaan sintrautuneet samalla tavalla. Jyrsiessä selvisi, että kierrätetty kappale oli hauras ja se halkesi hieman, mutta se ei estänyt tekemästä koetta loppuun.

Kolmannesta testistä saadusta kappaleesta jyrsimme saman mallin mukaisen hupun ja sintrasimme sen. Tulos osoitti, että itse prässätty koepala oli liian hauras jyrsittäväksi. Sintraus onnistui kuitenkin samalla tavalla kuin tehdasvalmisteisesta zirkoniasta tehdyn hupun sintraus.

Testit 4–13 prässäsimme yhtenäisellä muotilla ilman sidosainetta. Näissä kokeissa testasimme muottiin prässätessä, onko lopullisessa prässäyspaineessa pidetyllä ajalla merkitystä lopputuloksen kannalta. Pitoajat vaihtelivat kahdesta minuuttista puoleen tuntiin. Totesimme, että ajalla ei ole merkitystä kappaleen tiivyyden ja kestävyuden kannalta, jos muotissa ei ole tarkoitus esisintrata kappaletta. Kaikki kappaleet halkesivat muotista poistettaessa. Testin 13 prässäyksen jälkeen laitoimme sylinterin esisintraukseen. Esisintrattuun kappaleeseen tuli epäpuhtauksia, eikä sitä pystytty ottamaan ulos muotista ehjänä. Sylinterin materiaali ei kestänyt korkeaa lämpötilaa ja oksidoitui.

Testeissä 14–16 testasimme muilta osin samalla tekniikalla, mutta halkaistavalla muotilla. Testin 15 prässäys onnistui hyvin, mutta kappale halkesi kolmeen osaan muottia purettaessa. Halkeamisesta huolimatta jatkoimme koetta esisintraukseen asti, koska osat olivat tarpeeksi suuria. Viimeisessä testissä kokeilimme nopeaa avaustekniikkaa eli halkaistavan muotin osien mahdollisimman nopeaa irrotusta toisistaan manuaalisesti. Kappale halkesi kuitenkin vertikaalisesti kahtia. Kuvioissa 10 ja 11 näkyvät testien tulokset.

Testi	Muotti	Zr	Paine	Tulos
1	paineen säilyttävä muotti	22,8 g	400 bar	-
2	paineen säilyttävä muotti	22,8 g	2000 bar	+
3	paineen säilyttävä muotti	20 g	400 bar	+
4	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
5	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
6	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
7	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
8	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
9	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
10	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
11	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
12	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
13	yhtenäinen muotti	20 g	400 bar	-
14	halkaistava muotti	20 g	400 bar	-
15	halkaistava muotti	90 g	400 bar	-
16	halkaistava muotti	30 g	400 bar	-

Kuvio 10. Prässäys ilman sidosainetta

Testi	Loppulämpötila	°C /min	Pitoaika	Tulos
1	900 °C	4 °C	1 h	-
2	900 °C	4 °C	2 h	+
3	900 °C	4 °C	4 h	+
15	1100 °C	18 °C	4 h	-

Kuvio 11. Esisintraus ilman sidosainetta

5.5 Testit PVA sidosaineena

Seuraavissa testeissä käytimme sidosaineena polyvinyylialkoholia eli PVA:ta. Käytettyjen aineosien suhteet ja tulokset näkyvät kuvioissa 12 ja 13. Testeissä 1–11 prässäsimme seokset sekä yhtenäisellä, että halkaistulla muotilla. Käytimme myös eri seossuhteita sekä sekoituslämpötiloja. Seosta lämmitettiin lämpökestävässä astiassa liekkiä käyttäen. Sekoituslämpötila riippui lämmitysajasta joka oli kahdesta viiteen minuuttia. Käytössämme ei ollut mittauslaitteita joilla olisimme voineet mitata lämpötilaa. Koska PVA on vesiliukoinen, lisäsimme osaan seoksista myös vettä liuottimeksi.

Testit 1 ja 2 teimme halkaistulla muotilla sekoittaen jauheeseen ainoastaan PVA:ta. Ensimmäinen testi epäonnistui, koska avasimme muotin hitaasti ja kappale hajosi. Toisessa testissä käytimme nopeaa ulosottotekniikkaa ja saimme ehjän palikan ulos muotista. Testeihin 3 ja 4 lisäsimme zirkoniajauheeseen PVA:n lisäksi myös vettä. Tätä seosta käyttäen molemmat testit epäonnistuivat.

Prässäsimme testit 5–7 yhtenäisellä muotilla ilman vettä. Koska sylinterinseinämän ja kappaleen väliin muodostui suuri kitka, kappaleen ulos saamiseksi käytimme suurta painetta. Tämän vuoksi kappaleisiin tuli horisontaalisia halkeamia, joiden takia testit epäonnistuivat.

Testeissä 8–11 käytimme yhtenäistä muottia ja lisäsimme seokseen eri määriä vettä. Vesi edesauttoi hieman kappaleen poistamista muotista, mutta ei ratkaissut ongelmaa. Testikappaleen 10 saimme ehjänä muotista. Onnistumiseen vaikutti todennäköisesti zirkoniajauheen oikeanlainen raekoko ja kappaleen jouheva ulosprässäys. Testissä 11 päätimme kokeilla edellistä testiä uudestaan samoilla sekoitussuhteilla, mutta se epäonnistui.

Esisintrasimme testeistämme 2 ja 10 prässäyksessä onnistuneet kappaleet. Lisäksi esisintrasimme haljenneet kappaleet testeistä 1, 3, 4, 9 ja 11. Kaikki muuttuivat kiinteästä muodosta jauheeksi, koska sidosaine tai menetelmät eivät olleet sopivia. Arviomme mukaan polyvinyylialkoholi ei muodosta sopivaa sidosta zirkonian kanssa ja sen poistuessa kiinteästä kappaleesta tulee entistä hauraampi.

Testi	Muotti	PVA	H ₂ O	Zr	Paine	Tulos
1	halkaistava muotti	2 g	0 ml	20 g	400 bar	-
2	halkaistava muotti	2 g	0 ml	20 g	400 bar	+
3	halkaistava muotti	4 g	3 ml	20 g	400 Bar	-
4	halkaistava muotti	4 g	2 ml	20 g	400 bar	-
5	yhtenäinen muotti	2 g	0 ml	20 g	400 bar	-
6	yhtenäinen muotti	5 g	0 ml	20 g	400 bar	-
7	yhtenäinen muotti	4 g	0 ml	20 g	400 bar	-
8	yhtenäinen muotti	4 g	10 ml	20 g	400 bar	-
9	yhtenäinen muotti	4 g	4 ml	20 g	400 bar	-
10	yhtenäinen muotti	4 g	2 ml	20 g	400 bar	+
11	yhtenäinen muotti	4 g	2 ml	20 g	400 bar	-

Kuvio 12. Prässäys PVA sidosaineena

Testi	Loppulämpötila	°C /min	Pitoaika	Tulos
1	1100 °C	2 °C	1 h	-
2	1100 °C	2 °C	1 h	-
3	1100 °C	2 °C	1 h	-
4	1100 °C	2 °C	1 h	-
9	1100 °C	2 °C	1 h	-
10	1100 °C	2 °C	1 h	-
11	1100 °C	2 °C	1 h	-

Kuvio 13. Esisintraus PVA sidosaineena

5.6 Testit H₂O sidosaineena

Seuraavissa testeissä käytimme sidosaineena vesijohtovettä. Kuvio 14 esittää käytetyt arvot. Testit 1 ja 2 teimme halkaistulla muotilla ja käytimme aiemmin hyväksi todettua määrää vettä. Molemmissa testeissä kappaleisiin tuli vertikaalinen halkeama ja tulokseksi saimme neljä puoliympyrän muotoista kappaletta. Testissä 3 käytimme yhtenäistä muottia, mutta koska kitka oli edelleen liian suuri niin kappaleeseen tuli horisontaalisia halkeamia. Kuten kuviossa 15 käy ilmi, kappaleiden esisintraus onnistui kaikkien testikappaleiden osalta, vaikka muotista ulosottaessa kappaleet vaurioituivat.

Testi	Muotti	H ₂ O	Zr	Paine	Tulos
1	halkaistava muotti	2 ml	20 g	400 bar	-
2	halkaistava muotti	6 ml	60 g	400 bar	-
3	yhtenäinen muotti	9 ml	90 g	400 bar	-

Kuvio 14. Prässäys vesi sidosaineena

Testi	Loppulämpötila	°C/min	Pitoaika	Tulos
1	1100 °C	18 °C	4 h	+
2	1100 °C	18 °C	4 h	+
3	1100 °C	18 °C	4 h	+

Kuvio 15. Esisintraus vesi sidosaineena

5.7 Testit parafiiniöljy sidosaineena

Näissä testeissä käytimme sidosaineena parafiiniöljyä ja prässäsimme sekä halkaistulla, että yhtenäisellä muotilla. Kuvioista 16 ja 17 näkyy aineosien suhde ja tulokset. Yritimme saada oikean sekoitussuhteen selvälle käytännön kokeilla. Esilämmitimme muotin osassa testeistä. Se osoittautui muotin kannalta huonoksi vaihtoehdoksi, koska muotti oksidoitui. Seosta sekoittaessa lämmitimme sekoitusastiaa aina kaasupolttimella, jotta öljystä tulisi juoksevampaa ja seos olisi helpompi sekoittaa.

Testin 1 teimme halkaistulla muotilla. Vaikka muotti oli tiivis, paineen kasvaessa seos valui saumoista ulos. Yksi syy tähän oli se, että parafiiniöljyä oli liikaa suhteessa jauheeseen. Testin 2 teimme myös halkaistulla muotilla. Laitoimme seokseen todella vähän parafiinia, mutta emme saaneet kappaletta ehjänä ulos muotista prässäyksen jälkeen. Haljenneista kappaleista valitsimme suurimman palan, jonka esisintrassimme.

Testissä 3 käytimme yhtenäistä muottia. Koska siihen kaadettu seos oli liian löysää, vähensimme parafiiniöljyn määrää testissä 4. Tulokseksi saimme ehjän ja siistin kappaleen ulos muotista. Testissä 5 prässäsimme kolme kertaa isomman kappaleen samoja seosuhteita käyttäen edelleen yhtenäistä muottia. Kappaleen prässäys onnistui. Testien 3-5 kappaleet esisintrassimme. Kappaleisiin muodostui horisontaalisia halkeamia esisintrauksen jälkeen. Tästä päätelimme, että parafiiniöljy on liian hidas sekä huono haihtumaan uunissa ja aiheuttaa esisintrauksessa ongelmia.

Testeissä 6–14 tarkoituksenamme oli testata eri seossuhteiden vaikutus. Prässäsimme ne yhtenäisellä muotilla. Vähensimme parafiiniöljyn määrää minimiin, mutta silloin emme saaneet kappaletta ehjänä ulos muotista. Kun parafiiniä oli sopiva määrä, saimme siistin kappaleen prässäyksen jälkeen muotista. Esisintrauksessa testien 6-13 kappaleet kuitenkin halkesivat. Testiä 14 emme esisintranneet, koska kappale hajosi niin pieniksi osiksi, että niistä ei löytynyt esisintrattavaksi sopivaa palaa.

Testi	Muotti	Ölly	Zr	Paine	Tulos
1	halkaistava muotti	6 ml	20 g	—	-
2	halkaistava muotti	1,6 ml	16 g	400 bar	-
3	yhtenäinen muotti	11 ml	20 g	400 bar	-
4	yhtenäinen muotti	4 ml	20 g	400 bar	+
5	yhtenäinen muotti	12 ml	60 g	400 bar	+
6	yhtenäinen muotti	3 ml	30 g	400 bar	-
7	yhtenäinen muotti	4 ml	20 g	400 bar	+
8	yhtenäinen muotti	4 ml	20 g	400 bar	-
9	yhtenäinen muotti	8 ml	20 g	400 bar	-
10	yhtenäinen muotti	5 ml	20 g	400 bar	+
11	yhtenäinen muotti	2 ml	20 g	400 bar	-
12	yhtenäinen muotti	3 ml	20 g	400 bar	-
13	yhtenäinen muotti	4 ml	20 g	400 bar	-
14	yhtenäinen muotti	3,5 ml	20 g	400 bar	-

Kuvio 16. Prässäys parafiiniöljy sidosaineena

Testi	Loppulämpötila	°C/min	Pitoaika	Tulos
2	950 °C	2 °C	4 h	-
3	950 °C	4 °C	4 h	-
4	950 °C	4 °C	4 h	-
5	950 °C	2 °C	4 h	-
6	950 °C	1 °C	2 h	-
7	950 °C	1 °C	2 h	-
8	950 °C	1 °C	2 h	-
9	1100 °C	1 °C	2 h	-
10	1100 °C	1 °C	2 h	-
11	1100 °C	1 °C	2 h	-
12	1100 °C	1 °C	2 h	-
13	1100 °C	1 °C	2 h	-

Kuvio 17. Esisintraus parafiiniöljy sidosaineena

5.8 Testit PMMA sidosaineena

Teimme kolme testiä yhtenäisellä muotilla käyttäen akryylijauhetta ja monomerinestettä sekoitettuna zirkoniajauheeseen. Sekoitimme ensin jauheet keskenään ja lisäsimme sen jälkeen monomerinestettä. Prässäsimme eri seossuhteilla, mutta kaikki testikappaleet halkesivat jo prässäysvaiheessa. Testasimme esisitrauksen vaikutusta kappaleisiin, mutta ne halkesivat vielä enemmän uunissa. Prässäyksen ja esisitrauksen tulokset näkyvät kuvioissa 18 ja 19.

Testi	Muotti	Monomeeri	Akryylijauhe	Zr	Paine	Tulos
1	yhtenäinen muotti	4 ml	10 g	20 g	400 bar	-
2	yhtenäinen muotti	3 ml	10 g	20 g	400 bar	-
3	yhtenäinen muotti	2 ml	10 g	20 g	400 bar	-

Kuvio 18. Prässäys PMMA sidosaineena

Testi	Loppulämpötila	°C/min	Pitoaika	Tulos
1	1100 °C	2 °C	1 h	-
2	1100 °C	2 °C	1 h	-
3	1100 °C	2 °C	1 h	-

Kuvio 19. Esisitraus PMMA sidosaineena

5.9 Testit hammasproteettinen vaha sidosaineena

Seuraavat testit teimme sekä yhtenäisellä että halkaistulla muotilla ja sidosaineena käytimme hammastekniseen käyttöön valmistettua vaha. Käyttämämme vaha oli Begon valmistama kruunuvaha. Kuvioissa 20 ja 21 näkyvät käytetyt arvot ja tulokset. Testit 1 ja 2 teimme yhtenäisellä muotilla ja kokeilimme eri seos-suhteita. Testissä 1 käytimme vähemmän vaha kuin testissä 2 ja saimme kappaleet muotista ulos kokonaisina, mutta niihin oli tullut pieniä halkeamia. Testit 3 ja 4 teimme halkaistavalla muotilla ja molemmat samalla seossuhteella. Muotissa kappaleet olivat ehjiä. Testikappale 3 halkesi vertikaalisesti, kun prässäsimme sitä ulospäin muotin ollessa osittain avattuna. Testissä 4 avasimme muotin nopeasti kahtia levittämällä ja saimme näin ehjän kappaleen. Esisitraus epäonnistui kaikkien kappaleiden osalta. Kappaleet halkesivat esisitrauksessa.

Testi	Muotti	Vaha	Zr	Paine	Tulos
1	yhtenäinen muotti	3 g	30 g	400 bar	+
2	yhtenäinen muotti	5 g	30 g	400 bar	+
3	halkaistava muotti	2 g	30 g	400 bar	-
4	halkaistava muotti	2 g	30 g	400 bar	+

Kuvio 20. Prässäys hammasproteettinen vaha sidosaineena

Testi	Loppulämpötila	°C/min	Pitöaika	Tulos
1	1100 °C	2 °C	4 h	-
2	1100 °C	2 °C	4 h	-
3	1100 °C	2 °C	4 h	-
4	1100 °C	2 °C	4 h	-

Kuvio 21. Esisitraus hammasproteettinen vaha sidosaineena

6 Kierrätetyn zirkonian käyttömahdollisuudet

Kehitimme ja saimme ideoita eri tahoilta kierrätysmateriaalin käyttömahdollisuuksista. Totesimme, että kierrätetystä zirkoniasta kannattaa tehdä pieniä kovuutta vaativia erityistarvikkeita tai hyödykkeitä. Kierrättämämme zirkonia ei sovellu materiaalina suuhun mahdollisten väri- ja puhtausvaatimusten vuoksi. Niistä voi valmistaa työstössä tarvittavia apumateriaaleja, instrumentteja tai muita kovuutta vaativia työvälineitä ja niiden osia. Kierrätysmateriaalista voidaan valmistaa myös persoonallisia koruja.

6.1 Kierrättämämme zirkonian kokeilu hammasprotetiikassa

Zirkoniasta tehdään hammastekniseen käyttöön eri tekniikoilla siltoja- ja kruunuja sekä niiden runkoja, joihin kerrostetaan eri materiaalia päälle. Jyrsimme ja valmistimme testeissä 2 ja 3 ilman sidosainetta prässätyistä ja esisitrauksessa onnistuneista kappaleista kaksi yksittäisen hammaskruunun runkoa. Teimme myös tehdasvalmisteisesta materiaalista yhden mallikappaleen vertauskohteeksi. Valmistuksessa käytimme zirkoni-
aan tarkoitettua Zirkozahnin manuaalijyrsintä sekä hammastekniseen käyttöön tarkoitettuja sintrausuuneja.

Teimme ensin muovista mallirungon hammaspilarin päälle, josta manuaalijyrsimellä kopiautiin zirkoniasta vastaavanmuotoinen runko. Työvaiheet näkyvät kuviossa 22. Valmistimme ensin tehdasvalmisteisesta materiaalista vertailukappaleen, jonka jälkeen jyrsimme kierrättämästämme materiaalista samanlaiset. Sintrasimme kaikki kolme ja vertailimme niitä keskenään. Sintrauksessa emme havainneet ongelmia. Jyrsinnässä kierrätysmateriaalista halkesi pieniä paloja. Jälkikäteen totesimme kierrättämämme materiaalin olevan liian haurasta verrattuna tehdasvalmisteiseen.



Kuvio 22. Muovisen mallirungon valmistaminen ja hupun jyrsiminen

6.2 Valmistamamme instrumentti

Valmistimme kierrätetystä zirkoniasta hammastekniseen käyttöön tarkoitetun veitsenterän. Leikkasimme zirkonia-aihion ylijäämästä ohuen viipaleen, jota muotoilimme kovametallifreesarilla ja hiomapapereilla. Porattaessa kovametallifreesarilla huomasimme kappaleen olevan hauras esinratuussa tilassa, sillä siitä murtui helposti paloja. Terästä piti tehdä 20 % todellista kokoa isompi, koska sintrauksessa zirkonia kutistuu sen verran. Terä sintrattiin, jolloin se sai lopullisen kovuuden.

Terä ohennettiin timanttilaikoilla vasta sintrauksen jälkeen, koska esinratuussa tilassa terän muotoilu oli mahdotonta materiaalin haurauden vuoksi. Timanttilaikoilla käsittelyn jälkeen terän pinta tasoitettiin erilaisilla kumilaikoilla, jonka jälkeen ohennettu, kova terä teroitettiin teräväksi. Lopuksi kiillotimme sen erikoiskumilla. Terästä tuli käyttökelpoinen, ja kuviossa 23 verrataan tehdasvalmisteista ja zirkoniasta tehtyä instrumentin terää.



Kuvio 23. Zirkoniasta tehty instrumentin terä

6.3 Kierrätetystä zirkoniasta valmistettu kiillotuspasta

Zirkoniajauheesta voi valmistaa halvempaa vastiketta kiillotuspastalle. Kokeilimme ke-raamisen sillan kiillottamiseen aiemmin vahingossa syntynyttä tahnamaista seosta. Seos syntyi, kun haihdutimme veden pois jyrsimen säiliöstä kerätystä zirkoniaseoksesta. Kuviossa 24 näkyy kyseinen kiillotuspasta. Viimeistelemätön alue kiillotettiin hyvin harjalla ja tahnamaisella zirkoniajauheella. Pintaan jäi naarmuja, mutta alue kiilsi silti hyvin. Kiil-lotusseos toimi paremmin, kun ennen kiillotusta pintaa viimeisteltiin kumilla tasaisem-maksi.



Kuvio 24. Zirkoniasta valmistettu kiillotuspasta

Valmistimme vastaavanlaisen kiillotusseoksen sekoittamalla zirkoniajauhetta ja vaseliinia. Totesimme, että sekoittamalla nämä aineet keskenään, saadaan tahnamainen seos keramian kiillotusta varten. Molemmat valmistamamme seokset toimivat samalla tavalla kuin tehdasvalmisteinen kiillotuspasta.

6.4 Kierrätetystä zirkoniasta valmistettu koru

Kierrätetystä zirkoniasta voidaan valmistaa kestäviä ja korkealaatuisia koruja erilaisiin tarkoituksiin. Perusteena korujen valmistamiseen on kestävä ja laadukas materiaali. Korut ovat pieniä ja niitä on järkevää valmistaa kierrätysmateriaalista.

Koruja tehdessä on huomioitavaa, että valmiin korun värisävyt vaihtelevat, jos zirkoniaylijäämät ovat peräisin erivärisistä zirkonia-aihoista. Myös materiaalin ekologisuus ja yksilöllisyys ovat zirkoniasta valmistettujen korujen hyviä puolia. Kierrätetystä zirkoniasta valmistamamme koru on kuviossa 25.



Kuvio 25. Zirkoniasta valmistettu koru

6.5 Poranterien osat

Zirkonia on materiaaliominaisuuksiltaan soveltuva hammastekniseen käyttöön. Sen kovuus sekä kestävyys ovat riittäviä ja se on kustannustehokas materiaali. Kierrätetystä zirkoniasta voidaan valmistaa erilaisia poranteriä ja niiden osia. Zirkoniajauhetta on mahdollista käyttää timanttikorissa ja -laikoissa timantin korvikkeena. (Ceramtec 2014.)

Markkinoilla on saatavilla muutamia keraamilla pinnoitettuja poranteriä, kuten esimerkiksi kuviossa 26 esiintyvä freesari. Poranterien saatavuus viittaa zirkonian toimivuuteen poranterämateriaalina ja sen kannattavuuteen. Zirkonian ominaisuudet ovat sopivia poratessa sulamispisteeltään alhaisia materiaaleja, koska se ei lämpene yhtä helposti kuin metalli. (Komet Dental 2011.)



Kuvio 26. Keraamilla päällystetty poranterä

7 Yhteenveto

Opinnäytetyömme tavoitteena oli selvittää zirkoniaylijäämien kierrätys- ja uusiokäyttömahdollisuuksia sekä logistiikkaa. Teimme 50 raportoitua testierää kolmella erityyppisellä prässäysmuotilla. Prässäsimme kierrättämäämme materiaalia erilaisilla menetelmillä. Käytimme viittä erilaista sidosainetta jauheen seassa. Tarvitsimme erilaisia apuvälineitä, joita olivat muun muassa hammastekniset uunit, itse valmistetut muotit, hiomalaitteet, hammastekniset perusvälineet, tehokkuudeltaan erilaiset prässit, suodattimet, jauhamisvälineet, lämmittimet ja mittalaitteet.

Käytettyämme useita eri jauhamistekniikoita totesimme, että tehokkaimmat ja toimivimmat tekniikat olivat hiominen ja poraaminen. Tahkolla hiominen oli tehokasta ja nopeaa, mutta zirkonian raekoko jäi liian karkeaksi. Tästä johtuen tahkottu jauhe piti siivilöidä useaan otteeseen, jolloin jäi hukkajauhetta karkeuden vuoksi. Poraaminen ei ollut yhtä tehokasta kuin tahkoaminen, mutta ilman siivilöintiä porattu jauhe oli laadullisesti ja raekooltaan optimaalista. Takominen vasaralla oli hidasta.

Jauheen kerääminen suoraan jyrsimen säiliöstä oli laadullisesti paras ratkaisu, koska jyrsin hioo työt niin tarkasti, että ylijäänyt zirkonia on raekooltaan optimaalisinta. Haittapuoli oli kuitenkin sen erottaminen muista jyrsimessä käytetyistä aineista. Poraamalla hienorihlatuilla poranterillä saimme onnistuneimmat tulokset jokaisessa työvaiheessa.

Kolme ensimmäistä prässäystä teimme paineen säilyttävällä prässäysmuotilla. Näistä saimme onnistuneimmat prässäystulokset. Syynä oli prässäyspaineen säilyminen muotissa koko esisitrausprosessin ajan, eikä kappaletta poistettu muotista ennen esisint-rausta. Prässäys onnistui yhtenäisellä prässäysmuotilla aina, mutta ongelmat tulivat otettaessa kappaletta ulos muotista. Ongelmaksi muodostuivat kitka, jauheen raekoko ja ulosottotavat. Halkaistulla prässäysmuotilla ongelmat olivat pääosin samoja. Halkaistun prässäysmuotin käytössä ilmeni käytännön ongelmaksi muotin vääntyminen painetta kasvatettaessa. Tällöin sylinterin halkaisija laajeni ja painetta pois otettaessa se vääntyi takaisin hajottaen kappaleen sisällään. Toinen ongelma muotin käytössä oli löysemmän seoksen käyttö, joka painetta kasvatettaessa tuli ulos saumakohdista vahvoista kiinnikkeistä sekä tarkoista saumoista huolimatta.

Esisintrasimme prässäyksessä onnistuneiden kappaleiden lisäksi sellaisia kappaleita, jotka olivat haljenneet. Onnistuneimmat tulokset saavutimme ilman sidosainetta, käyttäen paineen säilyttävää prässäysmuottia, joka piti paineen esisintrauksen ajan. Saimme 2 ehjää kappaletta. Esisintrauksen onnistuminen riippui esisintrausparametreistä, sidosaineesta ja siitä, että laitettiin kappale esisintrautumaan muotin kanssa. Ongelmaksi muodostui sidosaineiden poistuminen kappaleista esisintrautumisen aikana, jolloin kappaleisiin tuli halkeamia tai ne rikkoutuivat. Johtopäätökseksi saimme, ettei sidosaineita tarvita käytettäessä riittävän pientä raekokoa jauheessa, tarpeeksi korkeaa painetta ja lämpötilaa.

Saimme kaksi täysin ehjää kappaletta, joista jyrsimme kaksi hammaskruunun runkoa. Jyrsiminen koekappaleista onnistui yhtä hyvin kuin tehdasvalmisteisesta kappaleesta. Jyrsimistämme rungoista kuitenkin halkesi pienet palat ohuimmista kohdista. Halkeamiseen johtaneet syyt johtuivat valmistamamme jauheen koostumuksesta, prässäyspainesta, prässäystavasta, kappaleen muotista poistamisesta ja esisintrauksen parametreistä. Vastaavia halkeamia tapahtuu myös tehdasvalmisteisiä kappaleita työstettäessä.

Sintraus onnistui kaikkien testikappaleiden osalta vastaavasti kuin tehdasvalmisteisen kappaleen. Sintrauksen tuloksena kappaleen tiiviys, koostumus ja kutistuma vastasi tehdasvalmisteisen kappaleen ominaisuuksia. Kappaleen lopullinen ulkonäkö ja väri riippuivat kierrätetystä zirkoniasta, jota käytimme. Yhteistyökumppanit, joilta saimme ylijäämäpaloja, käyttivät eriväristä zirkoniaa, jolloin värisävyt saattoivat vaihdella.

8 Pohdinta

Perehdyimme aluksi zirkonian ominaisuuksiin ja aiheeseen liittyviin aikaisempiin tutkimuksiin. Keräsimme tietoa kirjoista, artikkeleista, internetistä ja haastattelemalla yhteistyöhenkilöitä. Kun kohtasimme ongelmia käytännön kokeita tehdessä, etsimme lisää teoriatietoa aiheesta löytääksemme ongelmaan ratkaisun. Yhteistyökumppaneidemme avulla saimme sekä teoreettisia että konkreettisia opinnäytetyötämme edistäviä apuvälineitä.

Teoriatiedon etsiminen zirkonian kierrättämisestä osoittautui vaikeaksi, koska sitä ei löytynyt julkaistuista lähteistä. Zirkonian jalostamisesta löytyi hajanaista tietoa, jota oli vaikea hyödyntää sellaisenaan käytännön kokeissamme. Tulokseksi tekemistämme testeistämme saimme paljon tietoa zirkonian käyttäytymisestä eri olosuhteissa ja muodoissa. Ongelmaksi muodostui tulosten kirjaaminen mitattavassa muodossa. Meillä ei ollut tarvittavia välineitä mitata valmistamamme materiaalin ominaisuuksia, esimerkiksi lujuutta ja koostumusta. Yhteistyökumppaneiltamme löytyi tarvittavat välineet mittausten tekemiseen. Käytimme koekelpoiset kappaleet omiin testeihimme, joten kyseiset mitaukset jäivät tekemättä.

Zirkonian kierrätyksen eri vaiheissa tuli ilmi useita käytännön ongelmia, joista osa saatiin ratkaistua. Zirkoniajäämien jauhaminen raekooltaan sopivaksi tehokkaasti osoittautui haastavaksi, emmekä saavuttaneet käyttämillämme menetelmillä täysin sopivaa raekokoa. Tämän totesimme prässäys- ja esisitraustulosten avulla, koska tekemissämme kappaleissa pintarakenne oli huomattavasti karkeampi kuin tehdasvalmisteisessa. Prässäyksessä ongelmaksi tuli kappaleen poistaminen prässäysmuotista. Prässäsimme yhteistyökumppaneidemme tiloissa todella suuren paineen muottiin, mutta tällöin kappaletta ei saatu ehjänä ulos muotista. Osa sidosaineista vaikutti ulosprässäämiseen positiivisesti ja osa negatiivisesti. Sidosaineiden käyttö aiheutti ongelman esisitrauksessa. Niiden poispalaminen kappaleesta muodosti ongelman eli kappaleiden rikkoutumisen.

Zirkoniaylijäämän jauhamiseen voisi jalostaa tehokkaan menetelmän. Sen tulisi olla nopeaa ja sillä pitäisi pystyä jauhamaan zirkoniaa riittävän hienoksi. Laite voisi olla myllyn kaltainen, jolla onnistuisi kerrallaan isojen zirkoniamäärien jauhaminen.

Muotteja olisi hyvä kehittää niin, että palikat irtoaisivat paremmin esimerkiksi käyttämällä eri materiaalia muotin valmistuksessa. Muotin materiaalin tulisi kestää korkeita lämpötiloja oksidoitumatta tai muuten muuttumatta. Toinen vaihtoehto olisi kehittää muottia ja prässäysmenetelmää siten, että zirkoniapalikan saisi ehjänä muotista poistettaessa ennen esisitrausta.

Havaitsimme toimivimmaksi menetelmäksi zirkonian prässäämisen ilman sidosainetta. Jatkotutkimuksissa voisi keskittyä hyväksi todettuun menetelmään ja sen testaamiseen eri mittareilla. Näin saataisiin eri ominaisuudet selville, kuten lujuus, puhtaus, tiheys ja koostumus.

Näemme, että aiheella on hyvät jatkotutkimusmahdollisuudet. Jatkotutkimus tulisi kuitenkin vaatimaan enemmän aikaa, resursseja ja tietoa aiheesta. Esimerkiksi meillä jäi selvittämättä Suomessa syntyvän zirkoniaylijäämän todellinen määrä. Tällä saisi selvitettyä kierrätyksen kannattavuutta logistisesta näkökulmasta. Kierrätysmenetelmiä voisi jatkojalostaa. Mittauksia pitäisi suorittaa niin, että tuloksista saataisiin vertailukelpoisia.

Lähteet

3M Espe. Zirconia is not alike. Verkkodokumentti. <<http://rvdalab.com/pdf/ZirconiaSS.pdf>>. Luettu 16.12.2013.

3M Espe 2007. Espertise Scientific Facts. Verkkodokumentti. <http://www.jsce-ramic.cz/download/Lava_fakta.pdf>. Luettu 10.4.2014.

Berg-Määttä, Miia – Gaez Caceres, Marietta – Oksa Helena 2008. Opinnäytetyö. Zirkonian pintakäsittelyn vaikutus sen mekaanisiin ominaisuuksiin ja posliinisidokseen.

Ceramtec 2014. The All-purpose Construction Material. Verkkodokumentti. <<http://www.ceramtec.com/ceramic-materials/zirconium-oxide/>>. Luettu 27.8.2014.

Chiou Y.H. – Liu S.J. – Lin S.T. 1996. Superplastic behaviour of a zirconia powder-binder blend. Verkkodokumentti. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884295000836>>. Luettu 14.1.2014.

Dentalaegis 2014. Sintering Furnaces. Verkkodokumentti. <<http://www.dentalaegis.com/idt/2012/01/sintering-furnaces>>. Luettu 10.4.2014

Dentaurum 2014. StarWax tuote-esite. Verkkodokumentti. <<http://www.dentaurum.de/files/989-829-10.pdf>>. Luettu 10.4.2014.

Efunda 2014. Introduction to Compression Molding. Verkkodokumentti. <http://www.efunda.com/processes/plastic_molding/molding_compression.cfm>. Luettu 10.4.2014.

Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. E1203 Polyvinyylialkoholi (PVA). Verkkodokumentti. <<http://m.evira.fi/portal/fi/haku/?a=showEcode&ecodeId=1469&page=1&itemsPerPage=5000>>. Luettu 13.3.2014.

Encyclopedia Britannica 2014. Polyvinyl alcohol (PVA). Tietosanakirja. Verkkodokumentti. <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/469236/polyvinyl-alcohol-PVA>>. Luettu 13.3.2014.

Glidewell Direct. It Pays to Recycle BruxZir Solid Zirconia. Verkkodokumentti. <<http://www.bruxzir.com/downloads-bruxzir-zirconia-dental-crown-bruxzir-recycling-program.pdf>>. Luettu 17.01.2014.

Hokkanen, Simo – Karhunen, Jouni – Luukkainen, Martti 2011. Johdatus logistiseen ajatteluun. Jyväskylä: Jyväskylän yliopistopaino.

Itellan asiakaspalvelu 2014. Helsinki. Sähköpostihaastattelu 28.2.

Karamäki, E.M 1982. Epäorgaaniset kemikaalit. Ensimmäinen painos. Espoo: Tieto-teos.

Karrus, Kaij E. 2001. Logistiikka. Helsinki: WSOY.

Komet Dental 2011. Coole Köpfte - Coole Finger. Verkkodokumentti. <www.kometdental.de/uploads/media/25_03.pdf>. Luettu 27.8.2014.

Lafferty, W. – Meadowcroft, J. 2000. Implementing Sustainable Development. Strategies and initiatives in high-consumption societies. London: Oxford University.

Lääkintöhallitus 1964. Pharmacopoea Nordca. Editio Fennica Volumen II. Helsinki: Valtionneuvoston kirjapaino.

Materials, Bloomden Bioceramics Co. Verkkodokumentti. <<http://www.bloomden.com/html/materials/>>. Luettu 16.1.2014.

Matinlinna, Jukka 2008. Zirkonia, zirkoni, zirkoniumoksidi, zirkoniumdioksidi vai zirkonium? Verkkodokumentti. <<http://www.hammasteknikko.fi/tiedostot/Zirkonia.pdf>>. Luettu 09.01.2014

Morga, M. – Adamczyk, Z. – Jaszczółt, K. – Nattich-Rak, M. – Para, G. 2011. Colloid Zirconia Binder of Improved Wetting Properties. Verkkodokumentti. <http://www.ceramics-silikaty.cz/2012/pdf/2012_01_1.pdf>. Luettu 9.1.2014.

Nourry, M. 2008. Measuring sustainable development. Some empirical evidence for France from eight alternative indicators. Ecological Economics 67(3), 441–456.

Peters, C. – Koha, R.J. – Auschill, T. 2006. Survival rate and fracture resistance of zirconium dioxide implants after exposure to the artificial mouth: An invitro study INAUGURAL. Verkkodokumentti. <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/2609/pdf/Doktorarbeit_11.07.2006.pdf>. Luettu 09.01.2014.

Sen, A. 2009. The idea of justice. Cambridge: Harvard University.

Seppänen, Raimo – Kervinen, Martti – Parkkila, Irma – Karkela, Lea – Meriläinen, Pekka 2006. Maol. Helsinki: Otava.

Sigma-Aldrich 2014. Käyttöturvatieote PVA. Verkkodokumentti. <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=363170&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F363170%3Flang%3Dfi>>. Luettu 17.3.2014.

Sigma-Aldrich 2014. Käyttöturvatieote PMMA. Verkkodokumentti. <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=200336&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F200336%3Flang%3Dfi>>. Luettu 2.4.2014.

Sigma-Aldrich 2014. Käyttöturvatieote MMA. Verkkodokumentti. <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=M55909&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2Fm55909%3Flang%3Dfi>>. Luettu 2.4.2014.

Turunen, Mikko 2014. Zirkoni. Verkkodokumentti. <<http://www.geologia.fi/index.php/2011-12-21-12-30-30/2011-12-21-12-40-07/mineraalit-a-oe/156-zirkoni>>. Luettu 26.2.2014.

Zirconium Oxide Powder, American Elements. Verkkodokumentti. <<http://www.americanelements.com/zroxp.html>>. Luettu 9.1.2014.

Yhteistyökumppanit

Estech Oy, Hammaslaboratorio

Metallisorvaamo Karilainen Oy, Koneistamo

Plandent Oy, Hammastarvikeliike

Turun yliopisto, Oppilaitos

Metropolian ammattikorkeakoulu, Oppilaitos