

Projekt: Verfahren zur schnellen Erzeugung von keramischen Zahn-Inlays

Hochschule Mittweida / LAZ

Abschlussbericht

**Teilthemen: Verfahren und Versuchseinrichtung zum Selektiven Lasersintern von Keramik
Untersuchungen zur Erzeugung von partiell transluzenter Keramik (Aufstockung)
Untersuchungen zur Erhöhung der Baugeschwindigkeit beim selektiven Lasersintern von Keramik (Verlängerung)**

Projektnummer: 9649/1464

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. H. Exner

Bearbeiter: Dr. rer. nat. P. Regenfuß
Dipl.-Phys. R. Ebert
Dipl.-Ing. (FH) L. Hartwig
Dipl.-Ing. (FH) S. Klötzer
Dipl.-Ing. (FH) A. Streek
Dipl.-Ing. (FH) M. Horn
Dipl.-Ing. (FH) M. Nieher

Laufzeit: 01.05.2004 - 31.3.2007

Partner: caddental GmbH Mittweida
3D Micromac AG Chemnitz
IVS AG Chemnitz

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung.....	2
2	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
3	Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn	4
4	Zusammenarbeit mit Partnern und Auftragnehmern	9
5	Erzielte Ergebnisse	10
5.1	Sintern von Kontur und Innenbereich	10
5.2	Wesentliche Verbesserung der Materialeigenschaften durch abschließen- den Ofensinterprozess	13
5.3	Werkstoffeigenschaften.....	13
5.4	Keramische Eigenschaften.....	17
5.5	Partiell transluzente Keramik.....	20
5.5.1	Transluzenz	20
5.5.2	Färbung	23
5.6	Industrietauglichkeit und Erhöhung der Baugeschwindigkeit	24
5.7	Erhöhung der Sintergeschwindigkeit durch synergistischen Einsatz von zwei Strahlquellen mit unterschiedlicher Wellenlänge.....	26
5.8	Zusammenfassung.....	27
6	Anwendungsmöglichkeiten.....	28
7	Angabe der bereits erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen der Ergebnisse	29

1 Aufgabenstellung

An der Hochschule Mittweida/Laserapplikationszentrum sollte eine neuartige Versuchseinrichtung zur Verarbeitung von Keramikpulver aufgebaut werden. Aus ökonomischen Gründen sollte von Anfang an darauf hingearbeitet werden, das zu entwickelnde generierende Verfahren später unter definierter Schutzgasatmosphäre, aber nicht im Vakuum, stattfinden zu lassen. Die Option Vakuum war jedoch für die Prozessentwicklung und das Prozessverständnis zunächst notwendig.

Das Aufbringen der Ausgangsmaterialien in dünnen Schichten erfolgt mit einer patentierten neuen Ringraker, welche sich auf einer Kreisbahn bewegt. Sie lässt sich einfach von oben befüllen. In der Maschine arbeiten bis zu 3 Ringraker parallel, was zu ökonomischen Vorteilen führt. Eine oder zwei Ringraker können mit einer unterschiedlich pigmentierten Keramikkomponente befüllt werden, wodurch unter Anwendung eines Dithering-Verfahrens verschiedene Farbtöne oder auch eindimensionale Farbverläufe erzeugbar sind.

Eine wesentliche Verringerung der Herstellungszeit sollte durch den Einsatz von zwei verschiedenen Laserstrahlen, ebenfalls eine patentierte Lösung, angestrebt werden. Mit einem Laserstrahl geringer Leistung aber hoher Strahlqualität wird die benötigte Genauigkeit in der Kontur erzeugt. In der Regel dient dazu ein Nd:YAG-Laser im TEM₀₀ Mode mit einigen W Strahlleistung. Der Innenbereich des Inlays wird ebenfalls mit einem Nd:YAG-Laser, aber im Multimode-Betriebsregime, bei bis zu 100 W Strahlleistung gesintert. Dadurch sollte eine wesentlich höhere Baugeschwindigkeit realisierbar sein.

Die wissenschaftliche Untersuchung der materialtechnischen Vorgänge begleitet das Projekt, da nur so eine Optimierung möglich wird. Insbesondere zum schnellen Sintern des Innenbereiches mit hoher Laserleistung lagen bis zum Projektstart keine praktischen Erfahrungen vor. Die Zusammenführung der beiden verschiedenen Sinterprozesse zu einer hochproduktiven präzisen Technologie war ein hochgestecktes, aber erreichbares Ziel.

Die Teilprojektziele lauteten:

- Aufbau einer neuartigen Versuchseinrichtung zur generativen Herstellung von Zahn-Inlays

- Entwicklung des Verfahrens „Selektives Zweistrahl lasersintern“ zur schnellen kostengünstigen Herstellung von Zahn-Inlays (Entwicklungsziel: 5 Inlays pro Stunde)
- Erzielung einer Auflösung bei der generativen Erzeugung der Mikroteile aus Keramik von $< 40 \mu\text{m}$.

Ziele des Aufstockungsprojektes:

- Vergleich verschiedener Techniken zur Erzeugung von definierter Transluzenz
- Ableitung eines produktionstauglichen Verfahrens
- Messung zur Erfassung und zum Vergleich der Transluzenz
- Erzeugung eines ästhetisch hochwertigen zahnartigen Aussehens der Keramikinlays

Ziele des Verlängerungsprojektes:

- Nachweis der grundsätzlichen Machbarkeit eines industrieähnlichen Prozesses
- Erhöhung der Baurate beim UV – Lasermikrosintern auf $> 100 \text{ mm}^3/\text{h}$
- Erhöhung der Dichte und Absorption der Pulverschicht durch Verbesserung des Pulverauftrags bei gesteigerter Beschichtungsgeschwindigkeit
- Konzept zur Optimierung der Bestückung des Bauraums

2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die planmäßige Umsetzung des Arbeitsplanes in der ersten Phase wurde durch eine Vorfinanzierung der Firma caddental GmbH ermöglicht, da der Zuwendungsbescheid erst 4 Monate später eintraf.

Die Projektziele der ersten Phase konnten erreicht werden. Es war aber ein höherer Personaleinsatz (Werkstoffkonzept – Frau Nieher, Bearbeitungskammer – Herr Streek), als ursprünglich geplant, notwendig.

Die Projektziele der zweiten Phase konnten nicht in vollem Umfang erreicht werden, da das Teilmodul Sintern der Kontur nicht planmäßig abgeschlossen wurde. Es wurde in Folge gemeinsam mit dem Sintern des Innenbereiches

bearbeitet, da hierzu auch vor Beginn des Teilmoduls schon Ergebnisse erreicht wurden.

Die übrigen Teilmodule lagen im Zeitplan.

Die Forschungsarbeiten zur bewilligten Aufstockung wurden in der zweiten Phase begonnen.

In der dritten Phase konnten alle Arbeiten wie geplant durchgeführt werden, die erhoffte Baugeschwindigkeit mit dem vorhandenen UV-Laser (Jenoptik) wurde allerdings nicht erreicht.

Die letzte Phase (Verlängerung) war geprägt durch den Einsatz eines Hochleistungs-UV-Lasers. Damit konnten die Baugeschwindigkeit und in Folge die Anzahl der gesinterten Proben wesentlich erhöht werden.

3 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn

Herstellung von Zahn-Inlays

Die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von qualitativ hochwertigem, biokompatiblen und kostengünstigen Zahnersatz mit CAD/CAM-Verfahren ist ein Hauptziel zahnmedizinischer Forschung. In den vergangenen Jahren wurden bereits einige Systeme von verschiedenen Marktteilnehmern (Sirona, 3M Espe, DeguDent, Digident, Procera etc.) eingeführt. Neben den unbestreitbaren Vorteilen der CAD/CAM-Technik wie standardisierte Qualität und kostengünstige Massenfertigung, ergeben sich Nachteile aus der eingeschränkten Indikationsbreite und insbesondere bei abtragenden Systemen Gefahren der Werkstoffschädigung bzw. eine durch die Bearbeitung verursachte Reduzierung der Festigkeit. Im Bereich der Füllungen bzw. Herstellung von Zahn - Inlays kommen jedoch aufgrund der sehr kleinen Objektgröße zur Zeit ausschließlich manuelle Fertigungsverfahren zur Anwendung. Konventionelle Fräsmaschinen bzw. sonstige abtragende Fertigungstechnologien verfügen nicht über eine hinreichend hohe Genauigkeit für Anwendungen im Mikrobereich. Darüber hinaus erlaubt die Frästechnologie keine Herstellung vollständiger Zahnformen insbesondere funktioneller Kauflächen, da diese sehr komplex und fein strukturiert sind.

In Bezug auf die in der Zahnmedizin eingesetzten Werkstoffe besteht Einigkeit bei allen Marktteilnehmern hinsichtlich der positiven funktionalen Eigenschaf-

ten von vollkeramischen Werkstoffen (Biokompatibilität, Farbbeständigkeit, geringe Anlagerung von und Zersetzung durch Mundbakterien, geringe Abrasion). Lediglich die bei der abtragenden Verarbeitung von keramischen Werkstoffen auftretenden Schwierigkeiten (hohe Kosten, mangelnde Präzision) und die für bestimmte Indikationen zu geringe Bruch- und Zugfestigkeit des keramischen Zahnersatzes haben einen breiteren Einsatz in der Dentaltechnik bisher verhindert.

Da alle am Markt angebotenen Systeme prinzipiell auf einem ähnlichen technischen Ansatz beruhen, unterscheiden sich auch die Probleme nicht grundsätzlich in ihrer Art, sondern nur in ihrer Form und Ausprägung.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die CAD/CAM-Prozesskette in allen Teilschritten. Zusammenfassend lässt sich die Prozesskette in folgenden Teilschritten darstellen:

3D-Datenerfassung der Präparation

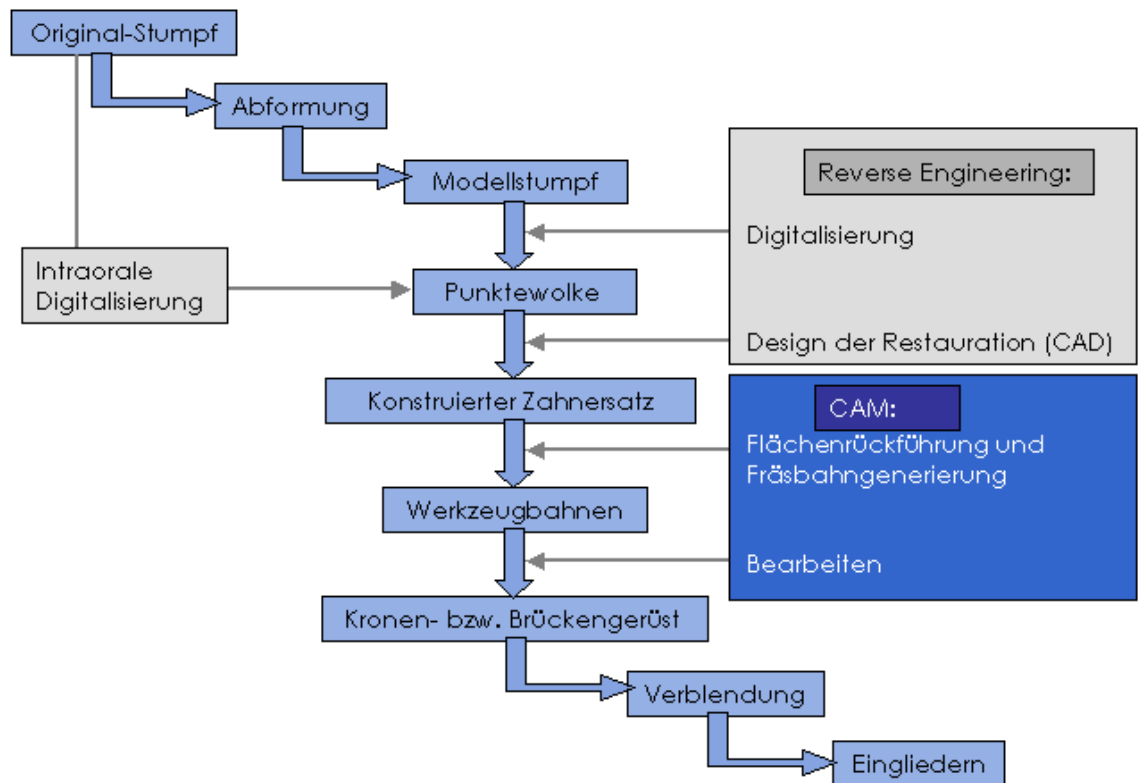
Generierung des Datensatzes für die vollständige Zahnrestauration (möglichst unter Berücksichtigung aller funktioneller Gesichtspunkte) durch Software-Module (CAD)

Aufbereiten und Fräsen des Datensatzes in der CNC-Fräsmaschine (CAM)

Alle Systeme weisen dabei die folgenden technischen Probleme auf:

- Messfehler bei der digitalen Erfassung der Zahndaten
- Manuelle Bearbeitung der Punktwolke und Modellierung der Restauration erlaubt eine Annäherung an natürliche Geometrien nur im Ansatz
- Nicht hinreichend genaue Fertigungsverfahren erfordern erhebliche manuelle Nachbearbeitung durch Zahntechniker bzw. den Zahnarzt
- Zu teure Fertigungsverfahren verhindern Zugang zum Massenmarkt

Aufgrund der Verzahnung der Prozesskette potenzieren sich Fehler bei der Eingangsdatenerfassung über die Modellierung bis hin zur Fertigung. Der Anspruch der Systemanbieter ein vollautomatisiertes Verfahren zu gewährleisten, kann daher als nicht erfüllt angesehen werden.



Selektives Lasersintern (SLS)

Die zu Projektbeginn kommerziell angebotenen SLS - Anlagen arbeiteten fast ausschließlich mit CO₂ – Laserstrahlung (EOS, 3D Systems) und nur unter Schutzgas; erste Systeme unter Verwendung eines Nd:YAG – Lasers sind 2001 auf den Markt gekommen (Concept Laser) bzw. werden entwickelt (Trumpf Laser GmbH, Bego GmbH). Der im Sinterprozess eingesetzte Fokus mit einer Größe von 40 - 500µm erlaubt jedoch nach wie vor keine Herstellung von Mikroteilen mit Strukturgrößen < 100µm. Pulver mit Korngrößen < 10 µm sind in der Regel in diesen Anlagen nicht handelbar. Es sind keine Keramikpulver verarbeitbar.

Untersuchungen zur Miniaturisierung des SLS –Verfahrens begannen vor ca. 5 Jahren. Von Kathuria / Y.P.Kathuria, Surface and Coatings Technologie 116-119 (1999), 643-6471/ wurde erstmals ein gepulster Nd:YAG-Laser für das SLS-Verfahren eingesetzt. Die Fokusgröße wurde mit 20-500µm angegeben. Es wurden verschiedene ein- und zweikomponentige Metallpulver mit einer Partikelgröße von 30-60µm unter Normaldruck gesintert. Die kleinste ge-

sinterte Strukturbreite betrug $221\mu\text{m}$, die gesinterten Oberflächen waren sehr porös.

In letzter Zeit haben sich verstärkt Gruppen in China und der Schweiz dem Thema Mikrosintern gewidmet. Chen / Jimin Chen, Xubao Wang, Tiechuan Zuo: The micro fabrication using selective laser sintering micron metal powder, Proc. of SPIE Vol. 5116 (2003), pp 647-651/ untersuchte das Verfahren mit einem frequenzverdoppelten gütegeschalteten Nd:YAG-Laser. Die Scangeschwindigkeit betrug 1mm/s bei 10W Laserleistung. Es wurden Strukturen aus Blei mit einer Stegbreite kleiner $100\mu\text{m}$ bei einer Höhe von 2mm erzeugt. Über den stattfindenden Generierungsprozess wurde nichts berichtet.

Fischer / P. Fischer, H. Leber, V. Romano, H. P. Weber, N. P. Karpatis, C. André, R. Glardon: Microstructure of near-infrared pulsed laser sintered titanium samples, Appl. Phys. A (2003), published online 11.6. 2003/ unternahm sehr umfangreiche werkstoffkundliche Untersuchungen zum Sintern/Schmelzen von Titanpulver. Zum Einsatz kam ein gütegeschalteter Nd:YAG – Laser ($P_L = 3\text{W}$, $f = 5\text{kHz}$, $v = 1\text{mm/s}$). Sinterergebnisse in Form von Körpern wurden nicht präsentiert.

Zum Laserstrahlmikrosintern von nano/mikroskaligen Metallpulvern bei Schichtdicken $< 10\mu\text{m}$ und Auflösungen $< 30\mu\text{m}$ liegen derzeit nur die Veröffentlichungen des Antragstellers vor. Das Sintern mit zwei verschiedenen Laserstrahlen wurde bisher lediglich im Patent des Antragstellers vorgeschlagen (vgl. Pkt. 6).

Zum Laserstrahlmikrosintern von nano/mikroskaligen Keramikpulvern bei Schichtdicken $< 20\mu\text{m}$ und Auflösungen $< 40\mu\text{m}$ sind derzeit keine Veröffentlichungen bekannt.

In einer Offenlegungsschrift (Haig, Strietzel: Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz und dentalen Hilfsteilen, DE 19901643 A1, Firma Bego) wird versucht, die Herstellung von dentalen Teilen durch ein nicht genauer beschriebenes SLS - Verfahren grundsätzlich zu schützen. Es wurde noch kein Prüfungsantrag gestellt. Die Frist dazu läuft am 19.1.2006 aus. Seitens unseres Patentanwaltes wurde eingeschätzt, dass diese Offenlegungsschrift keine Chance hat, als Patent erteilt zu werden. Lediglich eine genau angegebene Metallpulvermischung könnte als Anspruch anerkannt werden. Dies tangiert aber das beantragte Projekt nicht.

Alternative Technologien

Im Rahmen einer Patentrecherche wurden folgende Schutzrechte Dritter ermittelt, welche alternative Verfahren zur Herstellung von Dentalkeramik beschreiben:

P1: Saliger, G.: Method for the fabrication of dental prosthesis and implants by means of CAD/CAM-machines using prefabricated elements, EP0904743 A 19990331, 1999

P2: Zel van der, J.M.: A method of making a dental crown for a dental preparation by means of CAD-CAM system, EP311214A1, 1989

P3: Zel van der, J. M.: Method for manufacturing a dental restoration, in which a refractory model is coated with a powdered metal-containing composition, EP0836467, 1998

P4: Moermann, J.: Method for manufacturing dental reconstructions and blank for carrying out the method, EP0807422, 1997

P5: Panzera, C., Method of producing a dental restoration using CAD/CAM, EP0824897 A2, 1998

P6: Mourou, G.A. et al.: Method for controlling configuration of laser induced breakdown and ablation, Patentschriften: WO 95/27587 (1995), US 5656186 (1997), EP 0 754 103 (1997)

P7: Neev, J et al: Ultrashort pulse high repetition rate laser system for biological tissue processing, WO 97/26830, 1996

P8: Neev, J: Method and apparatus for high precision variable rate material removal and modification, WO9855035 A 19981210, 1997

Die Patente P1, P2 und P3 beschreiben das Cicero-System. Es ist auf dem Markt nicht erhältlich, existiert jedoch als Funktionsmuster. Das Verfahren beschreibt ein maschinelles Abtragen von manuell aufgetragenen und gesinter-ten Keramikschichten auf ein Kronengerüst.

Das Schutzrecht P4 betrifft das auf dem Markt erhältliche Cerec-System. Die Fertigung erfolgt teilautomatisch durch spanende Bearbeitung eines keramischen Blockes.

Das Schutzrecht P5 entspricht dem Procera-Verfahren, bei dem eine nicht dicht gesinterte Keramik durch Schleifkörper bearbeitet wird. Die Form des zu fertigenden Werkstückes wird in dem CAD-Datensatz derart vergrößert, dass

die Sinterschrumpfung kompensiert wird. Eine präzise Berechnung der Sinterschrumpfung bei komplizierten dreidimensionalen Geometrien ist nicht möglich. Daher ist dieses Verfahren beschränkt auf die Fertigung von Käppchen für Einzelkronen. Diese werden in einem anschließenden Arbeitsschritt manuell verblendet, um die Approximalkontakte und die Kaufläche zu formen.

Bei den Patenten P6, P7, P8 handelt es sich um Verfahren, welche die Erzeugung von 3D Formen durch Laserabtragen beschreiben. Dies ist grundsätzlich möglich, allerdings auf absehbare Zeit zu unproduktiv.

Die genannten Verfahren unterscheiden sich grundlegend von der im Rahmen dieses Projektes vorgesehenen Methodik. Insbesondere wird die voraussichtliche Produktivität der im Projekt zu entwickelnden Verfahren durch alle bereits vorhandenen oder angemeldeten Verfahren nicht annähernd erreicht.

4 Zusammenarbeit mit Partnern und Auftragnehmern

Die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern gestaltete sich sehr kooperativ. Es wurden regelmäßig Verbund-Projekttreffen sowie bilaterale Treffen durchgeführt.

caddental GmbH ermöglichte durch eine Vorfinanzierung den pünktlichen Projektbeginn sowie die Aufstockung des Vorhabens für die Hochschule Mittweida. Mit caddental GmbH wurde gemeinsam die Größenverteilung von gescannten Inlays sowie die Maßhaltigkeit der gesinterten Inlays ermittelt.

Nur durch eine intensive Zusammenarbeit mit IVS AG war es überhaupt möglich, ein erfolgreiches Sinterregime zu entwickeln und relativ schnell zu optimieren.

3D Micromac AG hat der Hochschule Mittweida für die Zeit der Projektverlängerung einen 20W UV-Laser kostenfrei zur Verfügung gestellt. Damit war ein enormer Projektfortschritt verbunden, weil ab diesem Zeitpunkt wesentlich mehr Probenmaterial gesintert und analysiert (mech. Eigenschaften) werden konnte.

5 Erzielte Ergebnisse

Nach einer versuchsreichen wechselhaften Anfangsphase, in der entsprechend dem industriellen Stand der Laserentwicklung mit Laserstrahlung des nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereichs gearbeitet wurde, gelang es der Arbeitsgruppe in der Mitte des Jahres 2005 den ersten UV-Laser (Wellenlänge 355nm) zu Sinterversuchen einzusetzen. Im Anschluss daran standen, jeweils zeitlich befristet, unterschiedliche Laser dieser Art zur Verfügung. Der Zugang zu diesen Strahlquellen markierte den Beginn einer dynamischen Entwicklungsphase im Projekt, in der in stetigem Fortschritt die anfänglichen, lasertechnisch und werkstofftechnisch bedingten breit gestreuten Versuche kanalisiert wurden.

Wie erwartet ließen sich mit UV-Laserstrahlung ohne Induktionsperiode Pulvermischungen aus Al_2O_3 und SiO_2 selektiv sintern. Es entstanden Festkörper von glasartigem oder glaskeramikartigem Gefüge. Derartige lokal begrenzte und damit für hohe Auflösung geeignete Verglasungen waren bis dahin weder mit der Kombination NIR - Strahlung (1064nm) und VIS - Strahlung (532nm bzw. 480-514nm) erzeugt worden noch konnten sie im weiteren Verlauf der Entwicklungsarbeiten durch Lasersintern alleine mit der Wellenlänge 532nm erreicht werden. Obwohl die Bearbeitung mit der letztgenannten Wellenlänge und genügend hoher Leistung bzw. Intensität prinzipiell möglich erscheint, allerdings war im verfügbaren Parameterbereich die Bauhöhe und Festigkeit der Festkörper nicht ausreichend.

5.1 Sintern von Kontur und Innenbereich

UV-Strahlung

Bild 1 zeigt die Textur der Sinter- und Seitenflächen eines Körpers aus Al_2O_3 und SiO_2 , der mit Strahlung der Wellenlänge 532nm gesintert wurde. Die maximale Zugfestigkeit betrug 22MPa, das Gefüge erscheint relativ grob und die Bauhöhe war auf max. 1mm limitiert. Die Kennwerte der Körper, die mit UV-Strahlung gesintert wurden, werden in **5.4** ausführlich diskutiert.

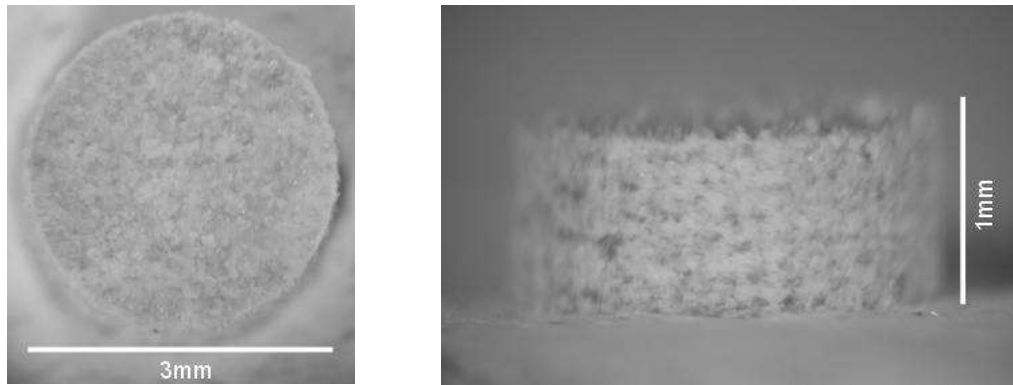


Bild 1: Textur und derzeit erreichbare maximale Bauhöhe eines mit 532nm Laserstrahlung generierten Körpers.

Die UV-Strahlung wird offensichtlich auch von geschmolzenem oder umgewandeltem Keramikmaterial absorbiert. Beobachtungen während des Sinterns lassen auf andere Reaktionsmechanismen als beim Sintern mit der Wellenlänge 532nm schließen. Die jeweiligen Interpretationen der Sintermechanismen sind Arbeitshypothesen, die der systematischen Fortsetzung der Entwicklungsarbeit dienen sollen.

Ein weiteres überzeugendes Argument für die Verwendbarkeit von Laserstrahlung mit der Wellenlänge 355nm war die bereits im September 2006 erzielte Strukturauflösung der gesinterten Keramikkörper. **Bild 2** ergibt eine Übersicht über diese Kenngröße für das Sintern mit unterschiedlichen Wellenlängen.

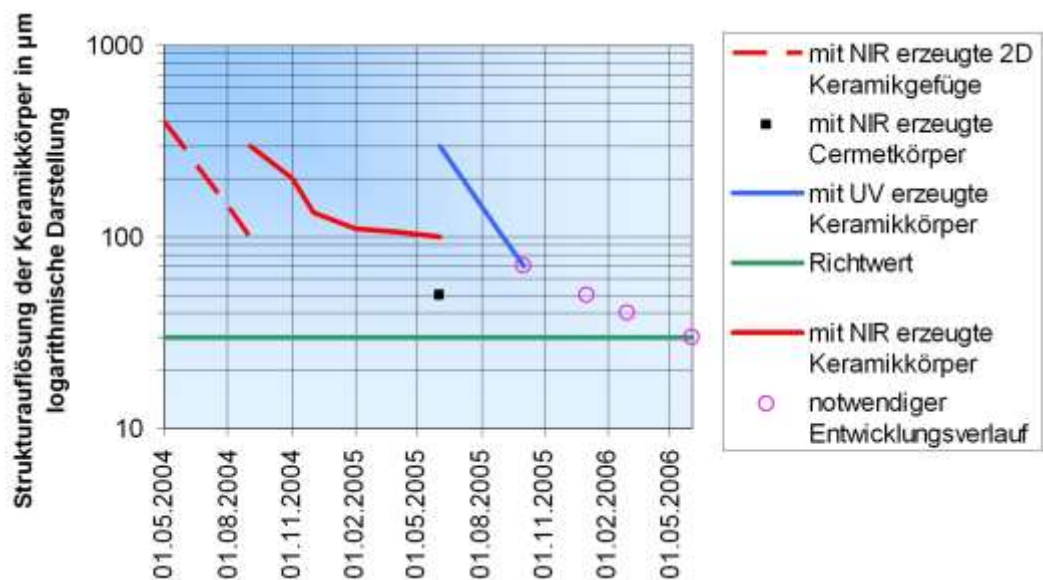


Bild 2: Auflösungsvermögen mit den unterschiedlichen verfügbaren Laserwellenlängen.

Stand: November 2005.

Rakelregime

Unter Beibehaltung der Rakelbewegung wurde für die - bezüglich der Eigenschaften des Sintergefüges optimal – ausgewählte Pulvermischung eine scharfe, ungefederte Rakelklinge als die zweckmäßigste Form der Rakel ausgewählt. Die Optimierung der Rakel bzw. der Pulveraufzugstechnik allgemein wird jedoch noch nicht als abgeschlossen betrachtet.

Unterschiedliche Belichtungsregime

Die ursprüngliche Methode zur Erzeugung von Keramikgefügen durch Mikrosintern war das zeilenweise Abfahren des gesamten Bauteilquerschnitts mit einem sich in jeder Schicht wiederholenden einfachen parallelen Linienmuster oder mit einem parallelen Linienmuster das schrittweise gedreht wurde (**Bild 3a,b**).

Zur Erzeugung einer hohen Bauteildichte und -festigkeit wurden eine Reihe von Belichtungsstrategien untersucht. Die wichtigsten davon sind:

a) Das „alternierende Schachbrettmuster“ (**Bild 3c**): die Sinterschicht wird schachbrettartig teilweise gesintert und teilweise ungesintert belassen. Die folgende Sinterschicht wird dann so organisiert, dass die vormals ungesinterten Bereiche gesintert werden und somit eine Verzahnung folgender Schichten entsteht.

b) Das „geschlossene Schachbrettmuster“ (**Bild 3d**): die Sinterschicht wird in Form eines Karomusters mit gesinterten quadratischen Flächeneinheiten gefüllt. Die dadurch erzeugte bessere horizontale Vernetzung ging zuerst einher mit höheren Materialspannungen, da die einzelnen Flächeneinheiten zeilenweise aneinandergereiht wurden. Der Ausweg aus diesem Problem wurde durch stochastische Positionsauswahl der Einzelquadrate ermöglicht.

c) Das „geschlossene und versetzte Schachbrettmuster“ (**Bild 3e**): entspricht prinzipiell dem unter b) beschriebenen Muster. Durch Versetzen des Musters der folgenden Schicht wird die Ausbildung von Säulenstrukturen vermieden, die zu vertikalen Rissen im Gefüge führen.

d) Die „Sechseckfüllung“ (**Bild 3f**): entstand aus der Überlegung, dass Anordnungen wie die der dichtesten Kugelpackungen (besonders der kubischen) Verzahnungen in mehreren Raumrichtungen beinhalten. Jede Fläche wird hierbei mit gesinterten Sechseckeinheiten gefüllt, sodass 50% der gesamten

Fläche verfestigt werden. Die folgenden Flächen werden analog denen der Kugelpackung versetzt aufgebaut, womit in jeder 4. Schicht eine Wiederholung der Position stattfindet. Die „Sechseckfüllung“ wirkt sich somit als gestauchte kubische Kugelpackung aus.

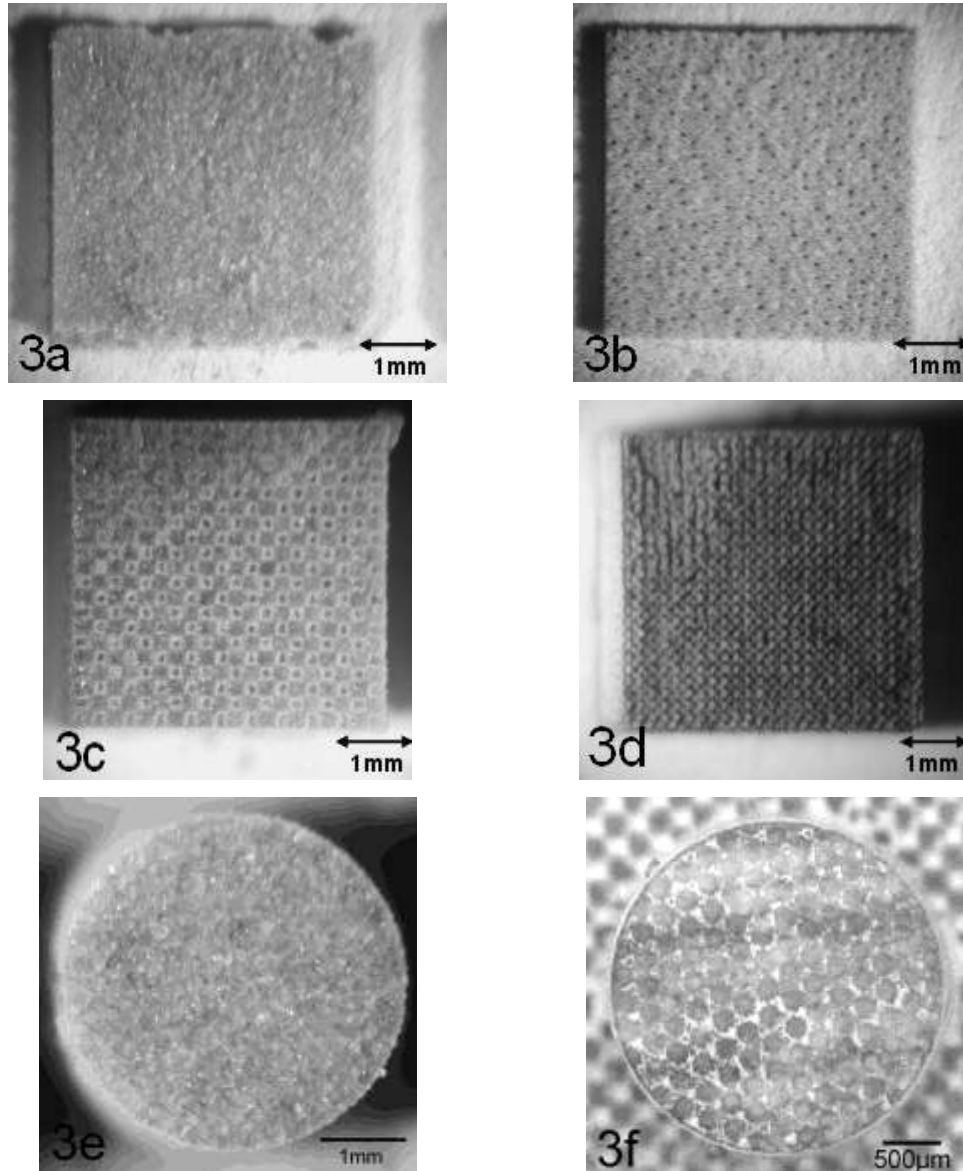


Bild 3: Gefügetexturen aufgrund unterschiedlicher Sinterstrategien: a) feststehende parallele Linienfüllung; b) gedrehte parallele Linienfüllung; c) alternierendes Schachbrettmuster; d) geschlossenes Schachbrettmuster; e) geschlossenes und versetztes Schachbrettmuster; f) Sechseckfüllung

5.2 Wesentliche Verbesserung der Materialeigenschaften durch abschließenden Ofensinterprozess

Seit Anschaffung eines Hochtemperaturofens konnten durch Anfügen eines Ofensinterschritts an den generativen Prozess die Materialeigenschaften der

Sinterprodukte erheblich verbessert werden. Zusätzlich konnte die Zusammensetzung des Pulvers weiter optimiert werden. An das Lasersinterprodukt werden nämlich keine hohen Festigkeitsansprüche mehr gestellt, da die endgültigen Materialeigenschaften im Ofensinterprozess erzeugt werden. So zeigte sich zum Beispiel, dass durch Einbeziehung des Ofensinterprozesses in das Herstellungsverfahren mit höheren Al_2O_3 -Anteilen in der Pulvermischung die optimalen Ergebnisse erzielt werden können (**Bild 4**).

Im weiteren Verlauf des Berichts wird an mehreren Beispielen der Gewinn an Materialqualität durch den Ofensinterschritt gezeigt.

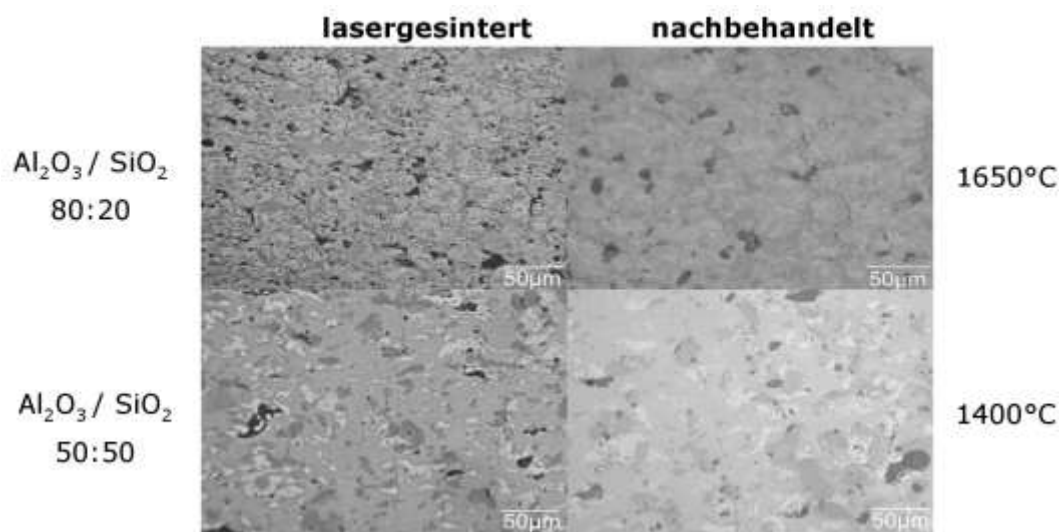


Bild 4: Die endgültigen Werkstoffeigenschaften werden im abschließenden Ofensinterprozess erzeugt, dadurch ergibt sich eine neue optimale Pulverzusammensetzung.

5.3 Hinterschneidungen und Maßhaltigkeit:

Hinterschneidungen

Hinterschneidungen sind bei der Generierung jedes Inlays erforderlich. Ab Februar 2006 befasste sich die Entwicklergruppe mit diesem Feature. Dass Hinterschneidungen prinzipiell erzeugt werden können, zeigen die **Bilder 5**. Dieses Strukturmerkmal wurde versuchsweise angewandt bei der Generierung eines auf dem Kopf stehenden Pyramidenstumpfs (**Bild 6a**) und einer dreidimensionalen Darstellung des Firmenlogos von caddental (**Bild 6b**).

Verbesserungsbedürftig an den erzeugten Hinterschneidungen war noch die Oberfläche (besser: ‚Unterfläche‘), wo der generierende Strahl über die Bauteilgrenze hinaus in das Pulverbett einsticht und dadurch eine höhere Rauigkeit erzeugt als auf der das Bauteil nach oben abschließenden Fläche. Die Lösung dieses Problems kann erst dann endgültig erfolgen, wenn die Ver-

suchsergebnisse entschieden haben, welches Gefüge am besten die Anforderungen der Randzone des Inlays erfüllt. Mit diesem Gefüge muss dann auch der glatte Abschluss des Bauteils an den Hinterschneidungsflächen realisiert werden.

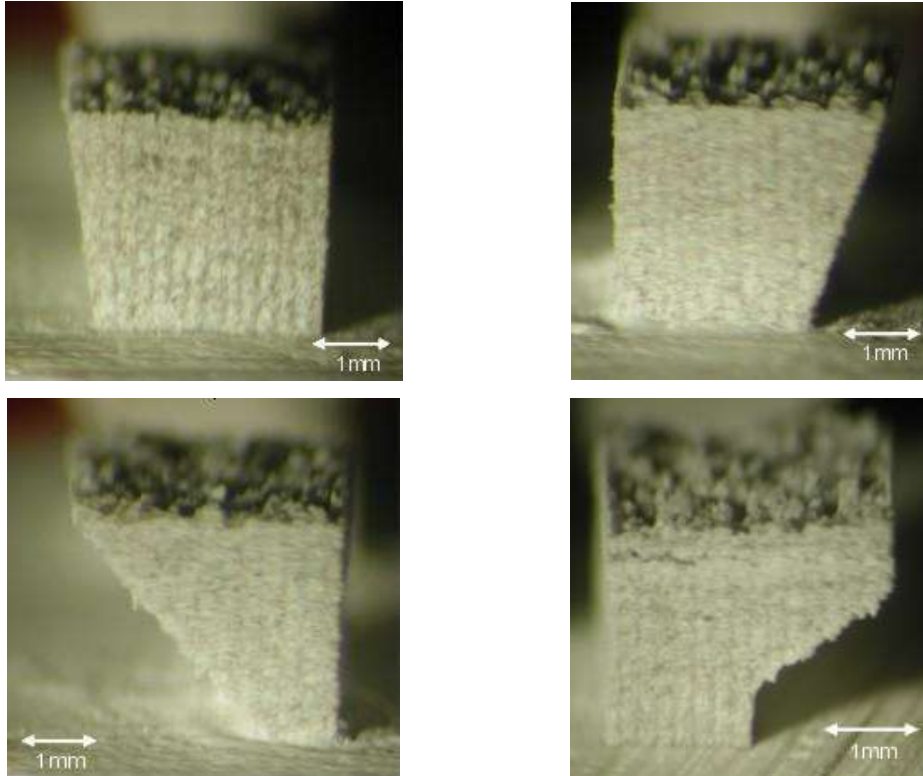


Bild 5: Hinterschneidungen von 10°, 20°, 40° und 60°.

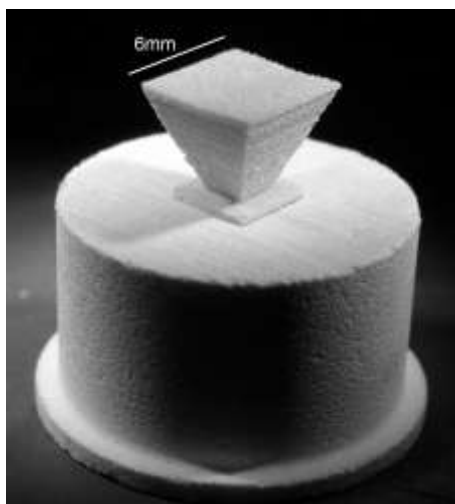


Bild 6a: Hinterschneidung am Kegelsumpf

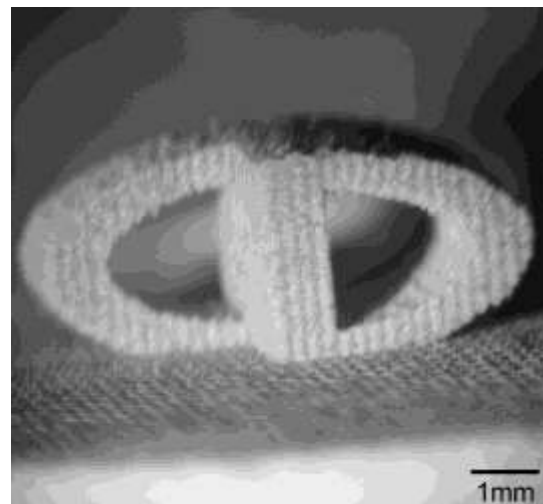


Bild 6b: Hinterschneidungen am Logo der Fa. caddental

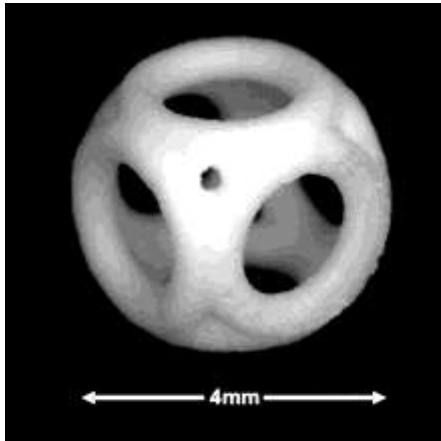


Bild 6c: Hinterschneidung an einem Bauteil mit optimiertem Aluminiumoxidanteil.

Je größer die Hinterschneidungswinkel gewählt werden, umso deutlicher treten unerwünschte senkrechte Anwüchse auf (**Bild 5**). In dem durch Ofensintern erweiterten Verfahren ist dieser Effekt merklich geringer (**Bild 6c**).

Maßhaltigkeit

Bilder 7a-c zeigen den Nachbau eines Inlays anhand eingescannter Patientendaten. In **Bild 7d** werden die realen Baudaten mit den Daten, die durch Vermessung des generierten Bauteils (bei caddental, mit Scanner von Etkon) erhalten wurden, verglichen. Die Okklusalfäche hatte eine Maßabweichung von ca. $47\mu\text{m}$, was bereits der erforderlichen Genauigkeit entspricht. Die noch vorhandenen Abweichungen am Rand des Inlays in der Größe von $200\mu\text{m}$ werden im weiteren Verlauf der Entwicklung hauptsächlich durch Adaption der Software an Laserstrahlparameter, Material und Geometrie des Bauteils ausgeglichen.

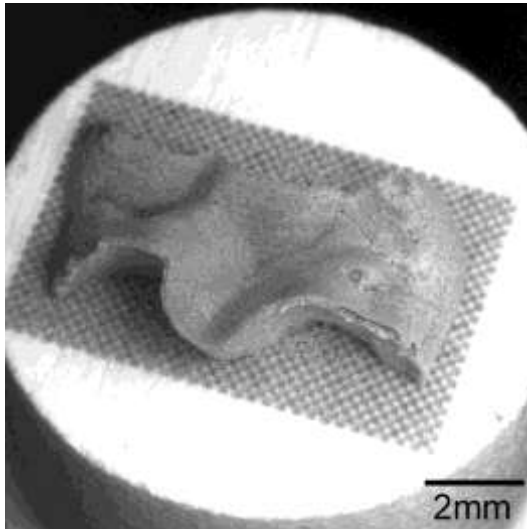


Bild 7a: Nachbau eines Inlays aus Praxisdaten

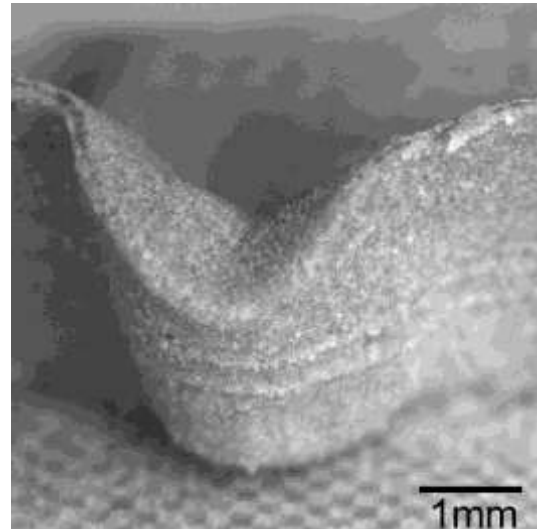


Bild 7b: Detailansicht des aus Praxisdaten generierten Inlays

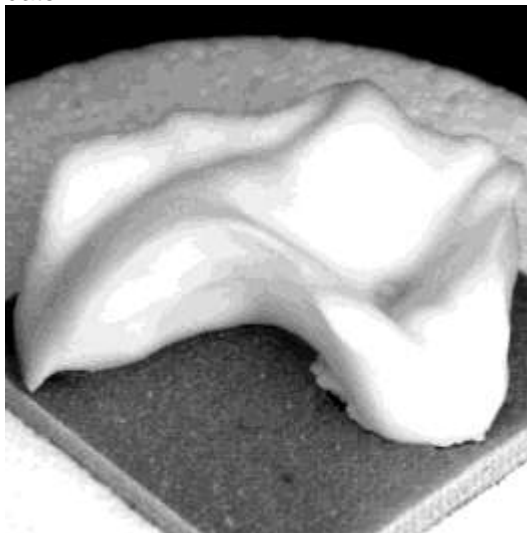


Bild 7c: Farb- und Materialerbesserung des lasergesinterten Inlays durch Ofensinterung mit minimalem Schwund.

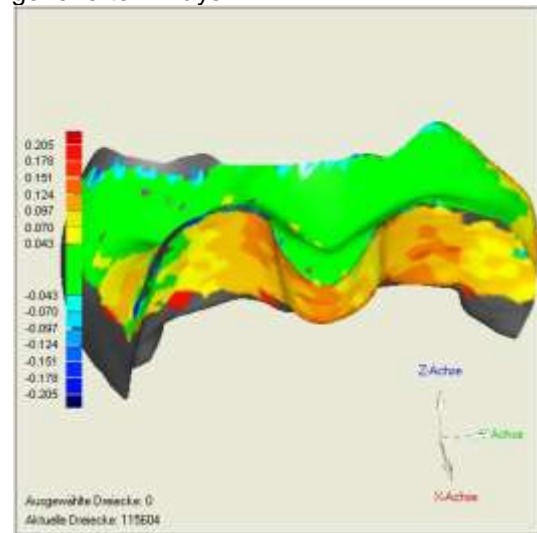


Bild 7d: Darstellung der Maßhaltigkeit des Verfahrens am Beispiel des Scans eines generierten Inlays im Vergleich zu den Ausgangsdaten.

In Abschnitt **5.6** wird noch einmal auf die Wichtigkeit des Ofensinterverhaltens für die Industrietauglichkeit hingewiesen.

5.4 Keramische Eigenschaften

Gefügedichte

Bereits die ersten Dichtebestimmungen an festen Bauteilen, die mit UV-Strahlung generiert worden waren, zeigten, dass Werte zwischen 95% und 100% erreichbar waren (**Bild 8**). Die höchsten Dichten, die mit NIR erzielt wurden, konnten damit übertroffen werden und waren innerhalb geringer Schwankungen reproduzierbar.

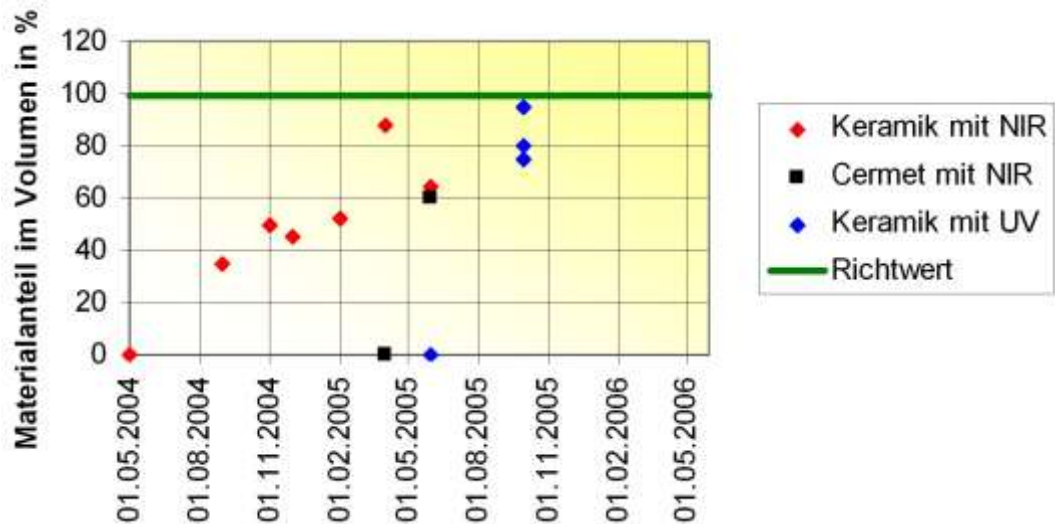


Bild 8: Bereits im November 2005 konnte mit UV-Strahlung reproduzierbar eine hohe Gefügedichte erreicht werden.

Bild 9 zeigt die Dichte eines Körpers, der mit einem frequenzverdreifachten Nd:YAG Laser des Herstellers Coherent generiert worden war.

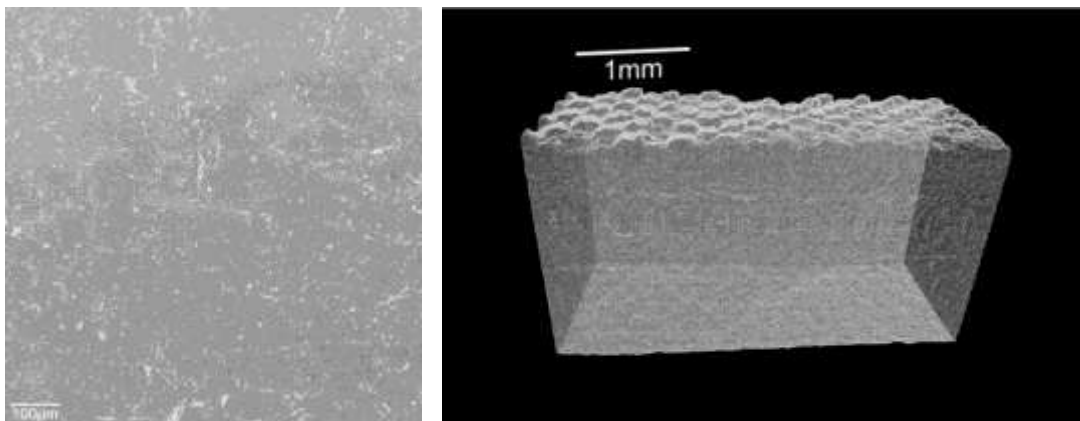


Bild 9: Querschliff und CT-Aufnahme eines Körpers der mit einem UV Laser der Fa. Coherent generiert und anschließend im Ofen nachgesintert wurde.

Festigkeit

Erste Versuche von Juli 2005 bis September hatten gezeigt, dass mit der UV-Strahlung Gefüge mit einer Festigkeit gesintert werden konnten, die die zuletzt an Körpern, die mit IR Strahlung gesintert worden waren, gemessenen deutlich übertrafen (**Bild 10**). Zu Beginn des Jahres 2006 wurde die Weiterentwicklungsforderung der Druckfestigkeit formuliert, um die Druckfestigkeiten von kommerziellem Zahnersatzmaterial zu erreichen, deren Werte zwischen 870MPa und 1300MPa bestimmt worden waren (Cerec - Proben, zum Probekörper geschliffen). Durch kontinuierliche Optimierung und ständige Weiter-

entwicklung der Sinterstrategien wurde Mitte des Jahres 2006 ein Druckfestigkeits-Spitzenwert von 818 MPa erreicht. Die Ergänzung des Verfahrens durch den Ofensinterschritt mit der einhergehenden zusätzlichen Optimierung der Materialzusammensetzung bewirkte eine deutliche Verbesserung der Materialeigenschaften. Der Druckfestigkeits-Spitzenwert betrug nun 1390MPa (**Bilder 11 u. 12**).

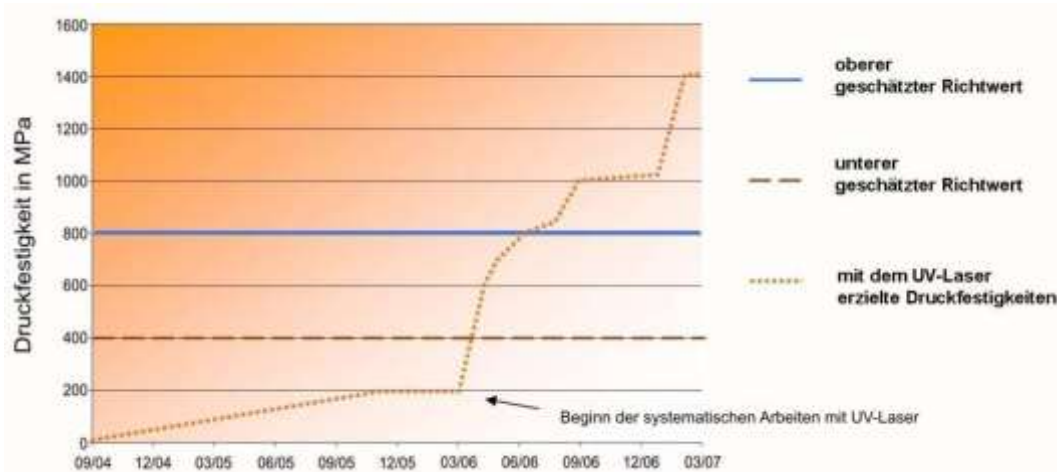


Bild 10: Druckfestigkeiten der generierten Keramik- und Cermetkörperkörper

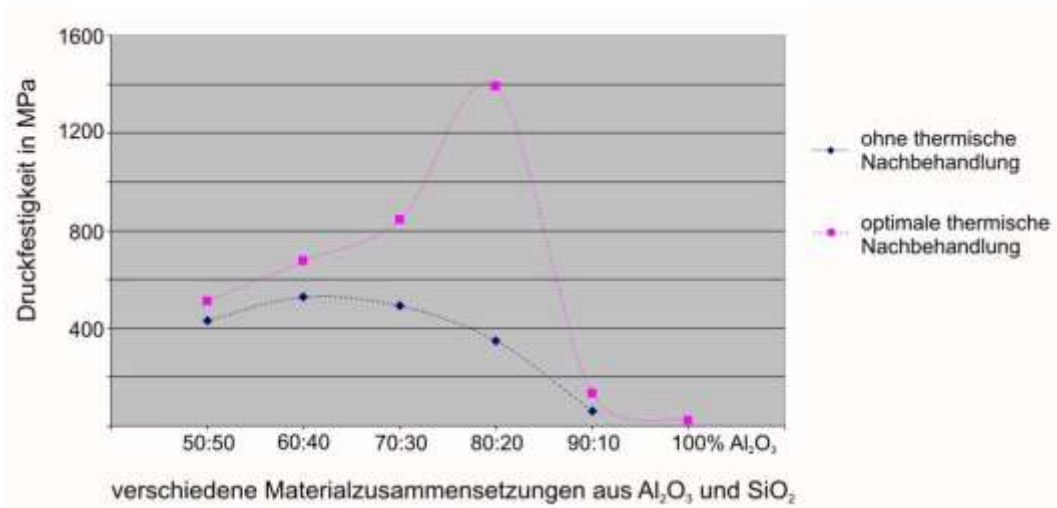


Bild 11: Optimierung der Pulverzusammensetzung

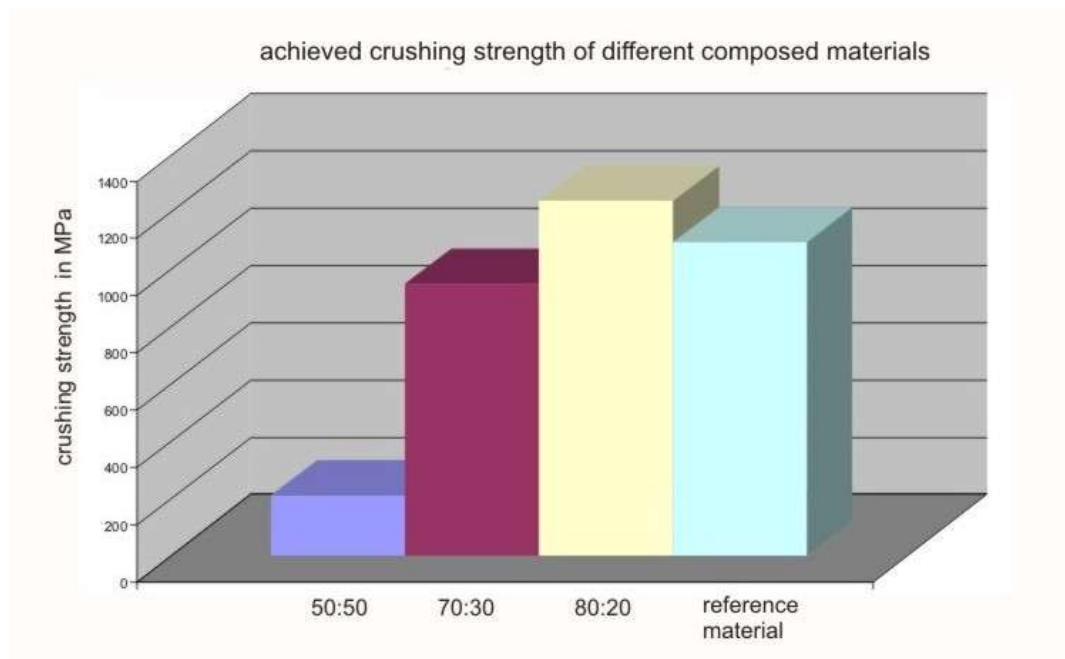


Bild 12: Vergleich der Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Pulverzusammensetzung

5.5 Partiiell transluzente Keramik und Färbung

5.5.1 Transluzenz

Da der ästhetische Eindruck ein wichtiger Faktor für die Akzeptanz der Produkte am Markt ist, wurde ein Konzept entwickelt, um mit Hilfe einer spezifischen Messanordnung relevante Signale zur Bestimmung der Transluzenz aufzunehmen und auf diese Weise lasermikrogesinterte Festkörper aus oxidischer Keramik hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften - insbesondere der Transluzenz - zu charakterisieren.

Die Definition der Transluzenz gewann ihre Bedeutung durch die Zahntechnik, da gesundes und junges Zahnmaterial so aufgebaut ist, dass die farbliche Deckkraft der Substanz erheblich reduziert ist und mehrfach gestreute Transmission (so könnte man Transluzenz wissenschaftlich/technisch benennen) des sichtbaren Lichts erlaubt. Die Deckkraft (oder Opazität) ist eine Materialeigenschaft, die in der Farbindustrie seit langer Zeit eine wichtige Größe darstellt und einheitlich gemessen wird.

Eine technische Messgröße oder Maßeinheit der Transluzenz ist nicht definiert.

Als Orientierung für die Arbeiten diene die Monographie von R.D. Paravina und J.M. Powers [1]. Die Autoren beschreiben die Definition der Transluzenz und unterschiedliche Methoden, transluzente Materialien miteinander zu vergleichen und einzuordnen. Weiterhin wird ein Aufbau beschrieben, mit dem unter Verwendung eines Monochromators und eines Detektors die Reflexion einer Oberfläche gemessen werden kann. Um die Einflüsse der Textur auf den Farbeindruck zu erfassen, ermöglicht dieser Aufbau die Winkelstellung der Messanordnung zur streuenden Oberfläche zu verändern. Dieser Aufbau dient eigentlich zur Colorimetrie der diffus reflektierten Strahlung. Ermöglicht man jedoch die Positionierung der Detektionseinheit auch auf der Gegenseite des bestrahlten Objekts, so ist die winkelabhängige, farbaufgelöste Messung sowohl der reflektierten als auch der durchscheinenden Strahlung (Rückwärts- und Vorwärtsstreuung) möglich (**Bild 13**).

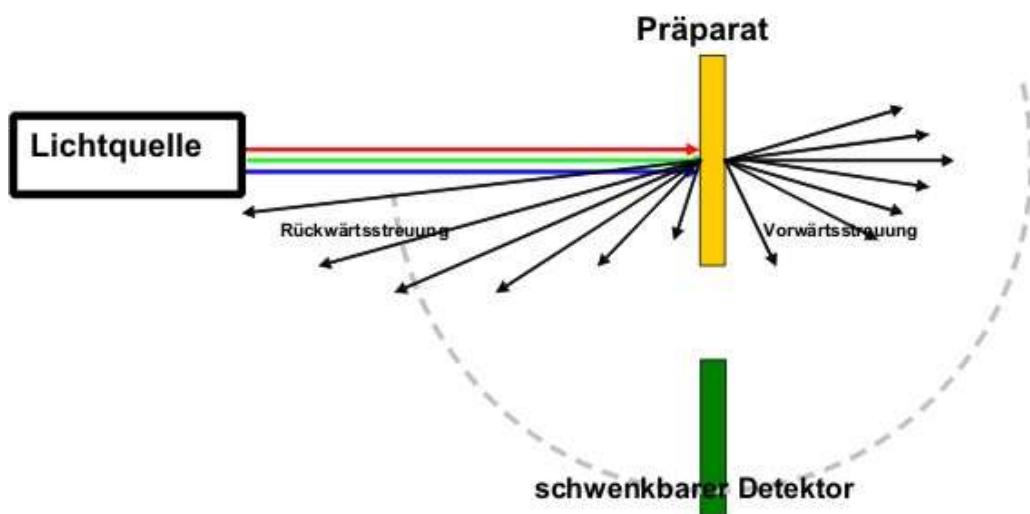


Bild 13: Aufbau zur Erstellung eines „optischen Fingerabdrucks“.

Die zugrunde liegende Idee war, über die Farb- und Winkelabhängigkeit des vorwärts und rückwärts gestreuten Anteils der Strahlung sowie über das quantitative Verhältnis von Vorwärts- und Rückwärtsstreuung einen „Fingerabdruck“ der transluzenten und anderen optischen Eigenschaften eines dentalprothetischen Werkstoffs zu definieren. Das Aussehen dieses Material ist nämlich ebenfalls in unterschiedlichem Ausmaß von der Absorption bestimmt.

Eine Probe mit den Abmessungen 6 x 6 x 1 Millimeter wurde über eine Lichtleiterfaser in den ersten Versuchen mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser und einem HeNe-Laser bestrahlt. Für die späteren Messungen wurde eine diffuse Lichtquelle (Standardhalogenlampe) benutzt.

Die nach mehrfacher Streuung im Material transmittierte Strahlung wurde auf der Rückseite der Probe gemessen. Das Beobachtungssegment auf der Rückseite der Probe reichte von -22° bis 90° , wobei unter 0° die Strahlung gemessen wurde, die in Einstrahlrichtung austrat. Die reflektierte (rückgestreute) Strahlung wurde im Segment 90° bis 178° erfasst. Die Strahlung wurde in eine Faser eingekoppelt, die in die entsprechende Winkelstellung ausgerichtet wurde.

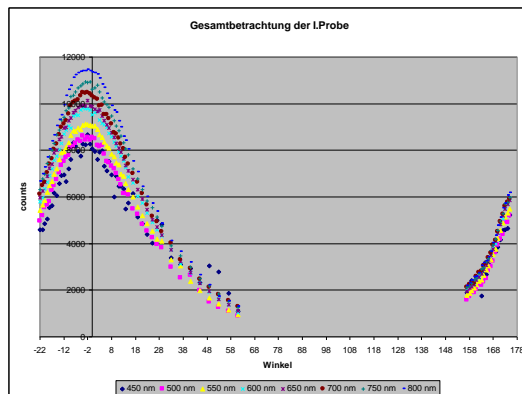


Bild 14a: Vorwärts und Rückwärtsstreuung eines künstlichen Zahnmaterials mit **weniger** Opazität.

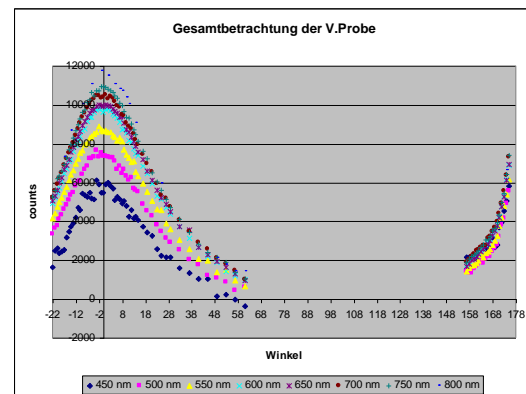


Bild 14b: Vorwärts und Rückwärtsstreuung eines künstlichen Zahnmaterials mit **mehr** Opazität.

Wie in **Bildern 14a,b** zu sehen ist, unterscheiden sich Materialien ungleicher Transluzenz in den Intensitätsverteilungen der vorwärts und rückwärts gestreuten Anteile. Die wellenlängenabhängigen Unterschiede innerhalb desselben Materials entsprechen dem spezifischen Farbeindruck auf der Vorder- und der Rückseite des Materials.

Um aus physikalischen Messungen zu formulieren, die eine eindeutige Korrelation mit visuellen Eindrücken erlauben, müssen die Messungen noch weit- aus differenzierter durchgeführt werden, da je nach Verteilung, Form und Größe der Streuzentren mehrere optische Effekte in unterschiedlicher Wichtung zum visuellen Eindruck beitragen.

5.5.2 Färbung

Ergänzend zu den Untersuchungen, die Transluzenz zu kontrollieren, wurden Sinterexperimente mit einer Reihe von anorganischen Pigmenten durchgeführt. Da es absehbar war, dass bis auf weiteres die besten Sinterprodukte aus einer Kombination aus Lasersintern und Nachsintern in einem Brennofen resultieren, wurden zunächst Tabletten aus der gebräuchlichen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ – Mischung mit einem Anteil von 1-30% Prozent Pigment gepresst und diese im Ofen unter denselben Bedingungen wie die pigmentfreien Sinterkörper gebrannt (**Bilder 15**).

Die ausgewählten Pigmente waren:

„Zirkongelb“ bestehend aus Oxiden von Zinn, Zirkonium, Vanadium, Titan und Eisen, „Blau“ bestehend aus Oxiden von Kobalt und Silizium, „Braun“ bestehend aus Oxiden von Eisen, Mangan und Chrom und „Grau“ bestehend aus Oxiden von Zinn und Antimon.

Das Pigment „Grau“ verlor im Verlauf der Ofenbehandlung die Farbkraft, höchstwahrscheinlich aufgrund von Antimonverlust.

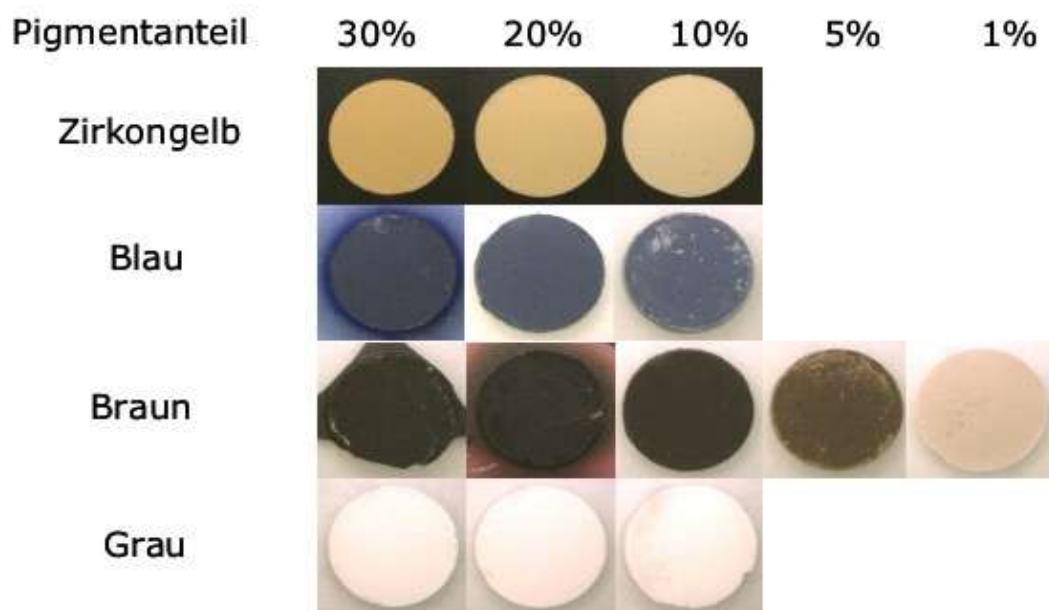


Bild 15: Ofengesinterte (1650°C) pigmentierte Tabletten; Basismaterial $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$

Die Ofentemperatur wurde auf 1650°C (der optimalen Nachbehandlungstemperatur für lasergesinterte Oxidkeramikbauteile) eingestellt. Dabei zeigte sich, dass bis auf „Zirkongelb“ alle übrigen Pigmente sich entweder zersetzten oder verflüssigten. „Zirkongelb“ war unter den Ofensinterbedingungen als einziges

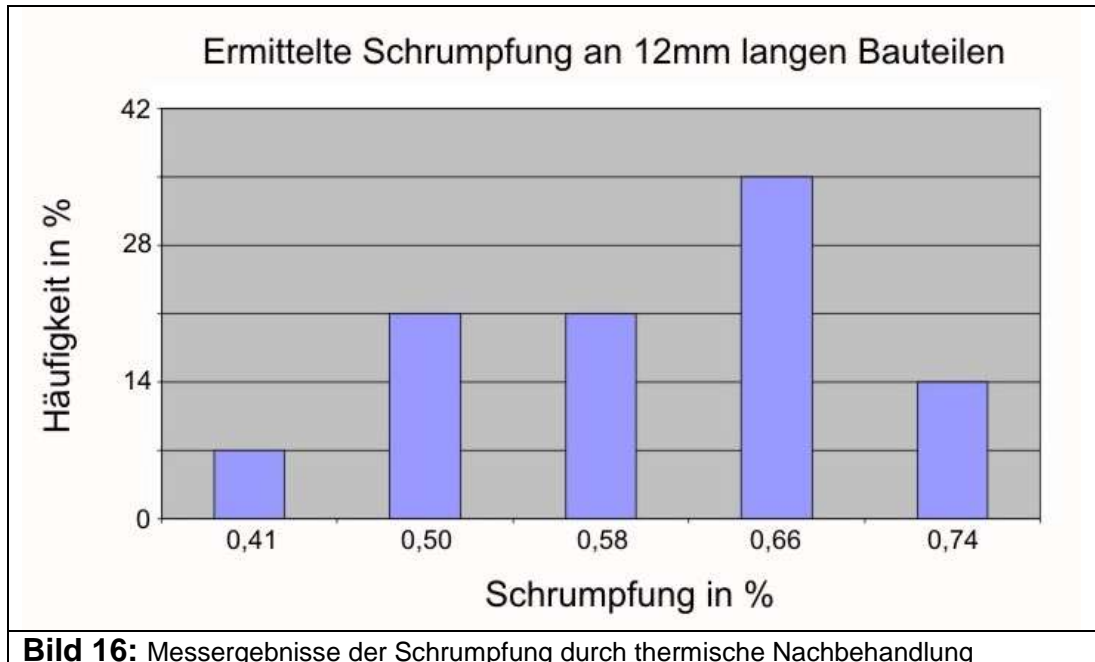
beständig.

Aus diesem Grunde wurde für die Lasersinterversuche nur dieses Pigment eingesetzt. Beim Lasersintern veränderte sich die hellgelbe Farbe in ein Grau, das allerdings durch die Ofensinterung bei 1650°C wieder in sein ursprüngliches Aussehen zurückgeführt wurde (**Bild 15**).

5.6 Industrietauglichkeit und Erhöhung der Sintergeschwindigkeit

Industrietaugliche Eigenschaften:

Wie bereits in den Anschnitten **5.2** bis **5.4** erwähnt wurden die Materialeigenschaften des maßhaltig lasergesinterten Bauteils durch die Nachbehandlung soweit verbessert, dass die Gefüge der generierten und thermisch nachbehandelten Körper die Festigkeitswerte von kommerzieller Zahnersatzkeramik bereits übertreffen. Die thermische Nachbehandlung bewirkt eine Schrumpfung der Produkte des Lasersinterprozesses um durchschnittlich 0,7% (**Bild 16**). In Fällen in denen diese Toleranz nicht hingenommen werden kann, wird dieser Schrumpfungsbetrag durch die Software korrigiert und ist somit im Lasersinterprozess bereits berücksichtigt.



Ein wichtiger Kennwert für die definierte Qualität ist die Weibullverteilung der Biegebruchwerte eines keramischen Gefüges. **Bild 17** zeigt, dass kommerzielle Keramik zwar eine etwas engere Bruchverteilung aufweist aber insgesamt eine niedriger Festigkeit.

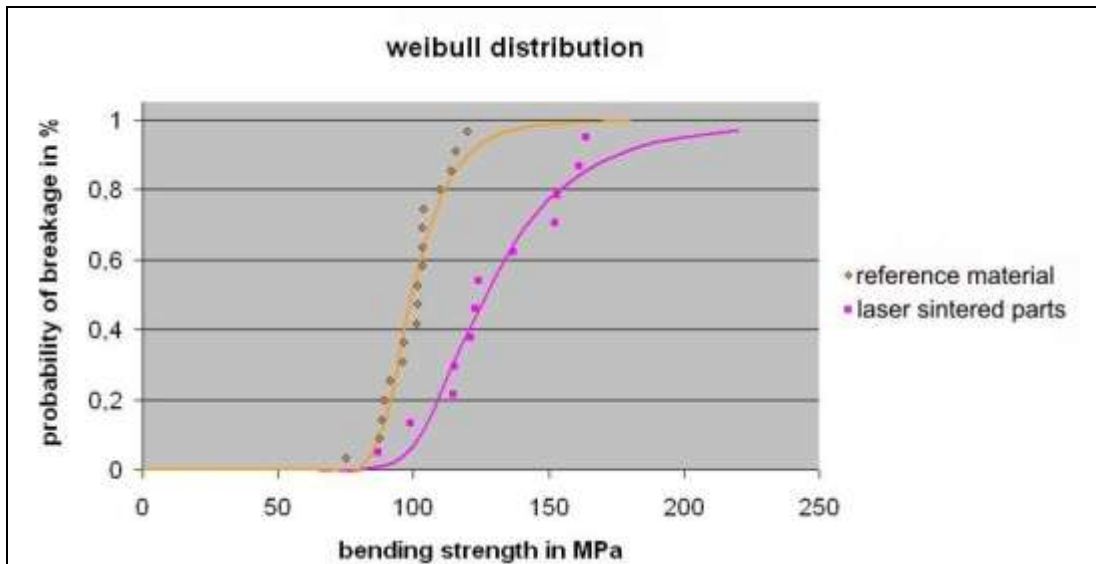


Bild 17: Verteilung der Biegebruchfestigkeiten nach Weibull für lasermikrogesinterte und thermisch nachbehandelte Oxidkeramik im Vergleich mit kommerzieller Dentalkeramik.

Sintergeschwindigkeit:

Maximale Bauraten von bis zu $150 \text{ mm}^3 \text{ h}^{-1}$ waren realisierbar; um jedoch die Eigenschaften des Vergleichsmaterials zu erreichen oder zu übertreffen muss mit Regimen gearbeitet werden, in denen die Sinterrate bei $90 \text{ mm}^3 \text{ h}^{-1}$ liegt **(Bild 18)**.

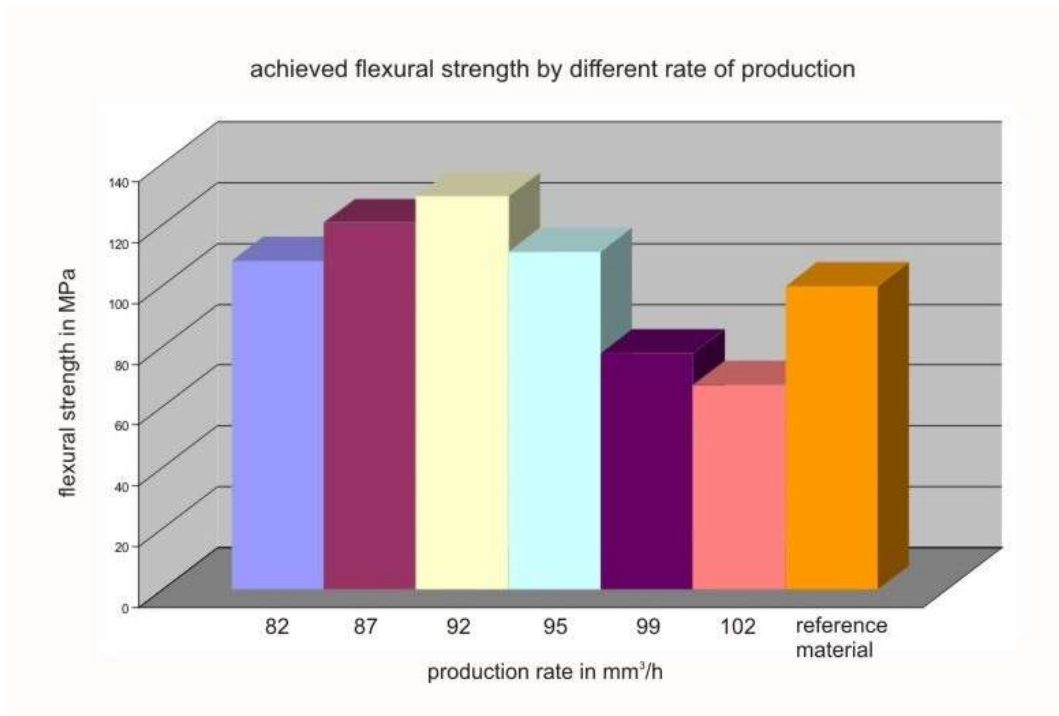


Bild 18: Vergleich der Biegebruchfestigkeiten in Abhängigkeit von der Sintergeschwindigkeit beim Einsatz eines 20W-UV-Lasers

Die Messung einer repräsentativen Auswahl von Inlays (Kooperation mit cad-dental GmbH) ergibt einen Mittelwert von 59 mm^3 als typisches Inlayvolumen

Bild 19. Da für jedes Teil eine Haltestruktur generiert werden muss, ist ein mittleres Bauvolumen von 80 mm^3 ein realistischer Wert für den derzeitigen Stand des Verfahrens. Fünf Inlays pro Stunde – also $400 \text{ mm}^3 \text{ h}^{-1}$ war der Richtwert für die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens mit anderen Technologien. Dieser Wert ist nach dieser Berechnung nicht erreicht. Es besteht jedoch gegenwärtig die Möglichkeit die generierende Methode bei kleinen Volumina komplementär durch eine spanabhebende (Fräsen) für Inlays mit großen Volumina zu ergänzen.

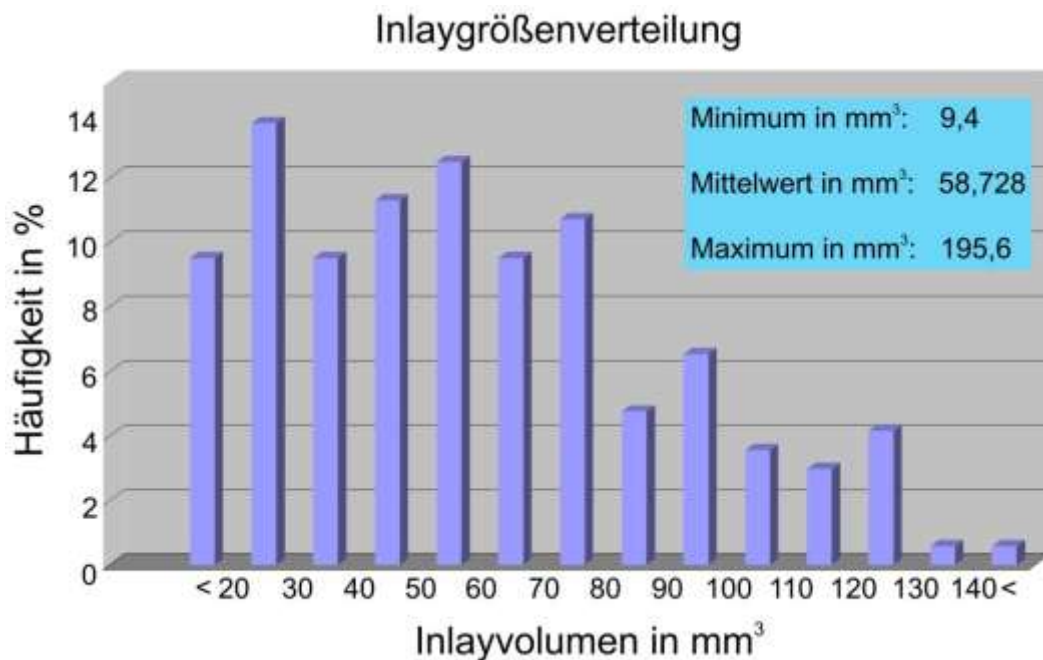


Bild 19: Prozentuale Verteilung der Volumina innerhalb eines Ensembles von Inlays.

Unter der Annahme, dass nur die 50% der Inlays mit Lasersintern hergestellt werden, deren Volumen $<59 \text{ mm}^3$ beträgt, würde das Durchschnittsvolumen (mit Haltestruktur) dieser Auswahl 50 mm^3 betragen, wodurch die geforderte generierende Baugeschwindigkeit bei $200 \text{ mm}^3 \text{ h}^{-1}$ liegt.

5.7 Erhöhung der Sintergeschwindigkeit durch synergistischen Einsatz von zwei Strahlquellen mit unterschiedlicher Wellenlänge

Der kombinierte Einsatz von zwei Strahlquellen mit unterschiedlicher Wellenlänge dient nicht nur als Lösung für den Mangel an entsprechend leistungsfähigen und leistungsstarken UV-Lasern sondern soll auch die simultanen unterschiedlichen Vorgänge bei der Lasermaterialbearbeitung differenzierter anregen. Dies geschah in einer Versuchsserie, in der das gesamte Pulverbett durch ständiges linienförmiges Abfahren mit einem Strahl der Wellenlänge

1064 nm auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wurde, wonach der Strahl mit der Wellenlänge 355 nm als reaktionsauslösender Energieeintrag, der das Material selektiv zum Umsatz bringt, hinzugeschaltet wurde.

Um die Effizienz der Methode einzuschätzen, wurde beim Prozess die Temperatur des Keramikpulvers mit einem Pyrometer gemessen. Bereits die Vergleiche der gemessenen Arbeitstemperaturen von über 400 °C des Pulverbetts beim Prozess mit zwei Strahlquellen im Vergleich zu 160 °C beim Prozess bei alleinigem Einsatz des UV-Lasers ließen eine höhere Effizienz erwarten.

Vergleichsmessungen der Produkte bestätigten diese Einschätzung: Im Gegensatz zur Einstrahlmethode mit $90 \text{ mm}^3 \text{ h}^{-1}$ konnte die optimale Festigkeit (gemessen nach dem Ofensintern) bei einer Lasersinterrate von $110 \text{ mm}^3 \text{ h}^{-1}$ erzielt werden. Diese Untersuchungen werden in nachfolgenden Projekten fortgesetzt.

5.8 Zusammenfassung

Durch den Einsatz speziell der UV-Laserstrahlung (Wellenlänge 355nm) konnte ein entscheidender Schritt in Richtung praktisch einsetzbarer Inlays vollzogen werden. Die Strukturauflösung erreichte eine Güte von $< 80\mu\text{m}$, eine Toleranz, die in der Zahntechnik bereits als akzeptabel gilt. Es wurden Druckfestigkeiten erzielt, die nah am Schwankungsbereich der Festigkeiten von kommerziellem künstlichem Zahnmaterial liegen. Wesentlich beigetragen hat zu diesem Fortschritt auch die Weiterentwicklung der Laserbearbeitungsstrategien.

Der derzeitige Entwicklungsstand erlaubt die Erzeugung von Hinterschneidungen, die Rauigkeit der unterseitigen Außenfläche wird im nächsten Entwicklungsschritt zu reduzieren sein oder in das nachfolgende Klebeverfahren integriert. Dies sollte einhergehen mit der Differenzierung der Gefüge von „Schalenzone“ und „Kernzone“ des Inlays.

Unterschiedliche Verfahren der Nachbehandlung zur Verbesserung der optischen Eigenschaften, der Festigkeit sowie zur Oberflächenfinierung wurden geprüft. Als besonders erfolgreich hat sich das Nachsintern in einem Hochtemperatur-Brennofen erwiesen. Die Optimierung der Pulverzusammensetzung konnte daraufhin um einen weiteren Schritt vorangetrieben werden, wird jedoch, wie bereits wiederholt betont, eine ständige Entwicklungsaufgabe

bleiben, selbst nach der Markteinführung. Ihre Bedeutung wird nach der Dringlichkeit der anderen Entwicklungsaufgaben gewichtet.

Als zusätzliches Forschungsgebiet mit Erfolgspotential hat sich die differenzierte simultane Bestrahlung des Materials mit unterschiedlicher Strahlung herausgestellt.

Die Messung der optischen Eigenschaften und die Definition eines „optischen Fingerabdrucks“ von Dentalmaterialien muss weiter verfolgt werden.

Abschließend kann für dieses Projekt als Erfolg verbucht werden, dass in einem neuartigen Verfahren keramische Mikroteile mit dem Laser generiert werden können, deren Niveau bereits das erklärte Interesse mehrerer nationaler und internationaler Anwender hervorgerufen hat (**Bild 20**).



Literatur:

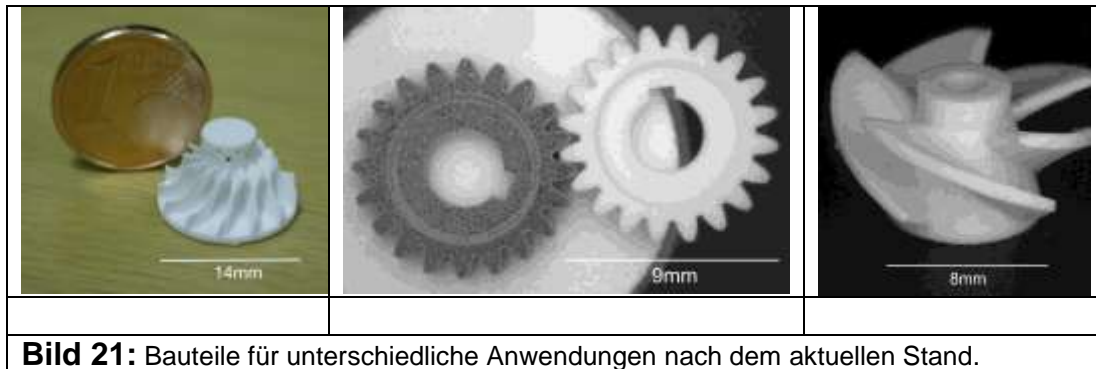
[1] Mitchener, J. 2004, „Color“ in: Paravina, R.D.; Powers, J.M. (eds.) „Esthetic Color Training in Dentistry“, Elsevier Mosby, St. Louis 2004, ISBN 0-323-02838-1, pp. 3-37.

6 Anwendungsmöglichkeiten

Die im Projektantrag aufgeführten Verwertungsmöglichkeiten bestehen nach wie vor.

Das an der Hochschule gewonnene Know How kann für die weitere Forschungsarbeit und für andere Verfahren nutzbringend eingesetzt werden.

Im Rahmen des über die Projektlaufzeit hinaus gehenden Projektes „Innoprofile“ wurden gemeinsam mit dem Projektpartner 3D Micromac AG erste Beispielteile für industrierelevante Strukturen generiert (**Bild 21**). Das allgemeine Interesse an diesen neuartigen technologischen Möglichkeiten ist sehr hoch.



7 Angabe der bereits erfolgten oder geplanten Veröffentlichung der Ergebnisse

- H.Exner, P.Regenfuß, M.Horn, A.Streek, S.Klötzer, L.Hartwig, R.Ebert : Lasermikrosintern von Keramik, Rapid Prototyping: Verfahren und Anwendungen in der Keramik, Erlangen, 29./30.11. 2005, Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Verfahrenstechnik, Band 19 (2005) Heft 1, ISSN 0173-9913, S. 96-105.
- Exner, H., Regenfuß, P., Ebert, R., Hartwig L., A.Streek, Klötzer, S., Horn, M. : Lasermikrosintern von keramischen Materialien, The Proceedings of the Rapid.Tech, users' conference for rapid technology, Erfurt (Germany), 2006
- P. Regenfuß, A.Streek, Hartwig, L., Klötzer, S., Brabant, Th, Horn, M., Ebert, R., Exner H. : Principles of Laser Micro Sintering, D. L. Bourell et al. (eds), The Proceedings of the 17th Annual SFF Symposium 2006, Austin (Texas/USA), pp. 740-753
- R.Ebert, A.Streek, M.Horn, L.Hartwig, F.Ullmann, S.Klötzer, P.Regenfuß, H.Exner : Lasermikrosintern von Keramik, Lasermagazin 6/2006, S.18-19

- Exner H., Hartwig L., Streek A., Horn, M., Klötzer, S., Ebert, R., Regenfuß, P. : Laser Micro Sintering of Ceramic Materials, Ceramics Forum International, Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft, vol. 83 no. 13, pp. 45-52.
- P. Regenfuß, R.Ebert, H.Exner : Laser Micro Sintering a Versatile Instrument for the Generation of Microparts, Laser Technik Journal 1/2007, S. 26-31
- H. Exner, M. Horn, A. Streek, P. Regenfuß, F. Ullmann, R. Ebert: Laser micro sintering – a new method to generate metal and ceramic parts of high resolution with sub-micrometer powder, to be published in proceedings 3rd International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, Leiria, Portugal