



(10) **DE 10 2020 125 278 A1** 2022.03.31

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2020 125 278.1**

(22) Anmeldetag: **28.09.2020**

(43) Offenlegungstag: **31.03.2022**

(51) Int Cl.: **B29C 64/124 (2017.01)**

**B33Y 10/00 (2015.01)**

**B33Y 70/00 (2020.01)**

(71) Anmelder:

**Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch das  
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie,  
dieses vertreten durch den Präsidenten der  
Physikalischen Bundesanstalt, 38116  
Braunschweig, DE**

(72) Erfinder:

**Löwa, Norbert, Dr., 15366 Neuenhagen, DE;  
Gutkelch, Dirk, 10365 Berlin, DE; Paysen, Hendrik,  
10587 Berlin, DE; Wiekhorst, Frank, 39624 Kalbe,  
DE; Schwericke, Klaus, 13057 Berlin, DE**

(74) Vertreter:

**Gramm, Lins & Partner Patent- und Rechtsanwälte  
PartGmbH, 38122 Braunschweig, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

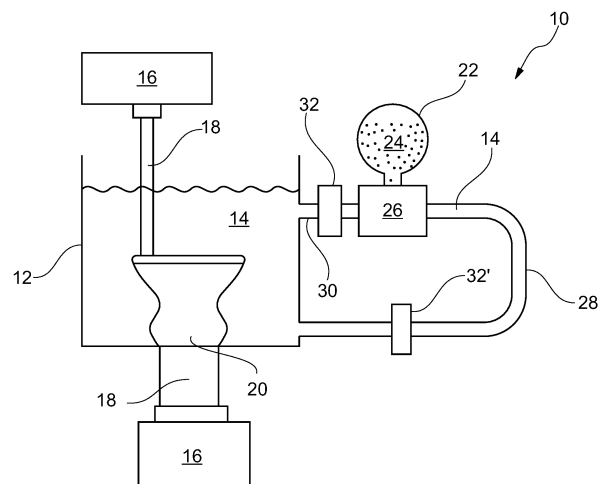
<b>DE</b>	<b>10 2014 006 519</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>697 09 396</b>	<b>T2</b>
<b>US</b>	<b>2019 / 0 322 033</b>	<b>A1</b>

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **3D-Druckverfahren, Messverfahren zum Bestimmen der Magnetisierbarkeit eines Druckteils, das Nanopartikel enthält, und 3D-Drucker**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein 3D-Druckverfahren mit den Schritten: (a) Einbringen einer aushärtbaren Flüssigkeit (14), die ferro- und/oder ferrimagnetische Nanopartikel (24) enthält, in einen Arbeitsbehälter (12), und (b) lokales Aushärten der Flüssigkeit (14) mittels Strahlung. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass (c) die Nanopartikel (24) so gewählt sind, dass das Druckteil (20) eine anisotrope Magnetisierbarkeit hat und nach außen kein permanentes magnetisches Gesamtmoment aufweist.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine 3D-Druckverfahren mit den Schritten (a) Einbringen einer aushärtbaren Flüssigkeit, die ferro- und/oder ferrimagnetische Nanopartikel enthält, in einen Arbeitsbehälter und (b) lokales Aushärten der Flüssigkeit mittels Strahlung.

**[0002]** Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Messverfahren zum Bestimmen der Magnetisierbarkeit eines Druckteils, das Nanopartikel enthält. Die Erfindung betrifft zudem einen 3D-Drucker mit (a) einem Arbeitsbehälter zum Einbringen einer aushärtbaren Flüssigkeit und (b) einer Aushärtvorrichtung zum lokalen Aushärten der Flüssigkeit, sodass ein Druckteil entsteht.

**[0003]** Das 3D-Drucken findet immer mehr Verbreitung. Vorzugsweise wird der 3D-Druck schichtweise, beispielsweise per Stereolithographie, durchgeführt. Es ist bekannt, dass die Festigkeit von Druckteilen, die mittels 3D-Druck hergestellt wurden und die auch als additiv gefertigte Druckteile bezeichnet werden können, stark von der Aufbaurichtung abhängt, in die das Druckteil gedruckt wurde.

**[0004]** Es ist zudem oftmals wünschenswert, in ein Druckteil eine Kodierung einzubringen, die die mechanischen Eigenschaften nicht beeinflusst. So kann es vorteilhaft sein, beispielsweise eine Produktnummer oder eine Kennung des jeweiligen Druckteils in das Druckteil einzubauen. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn diese Kennung unveränderlich ist und/oder von außen einfach auslesbar ist. Auf diese Weise können beispielsweise Originalteile von Plagiaten unterschieden werden.

**[0005]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Nachteile im Stand der Technik zu vermindern.

**[0006]** Die Erfindung löst das Problem durch ein gattungsgemäßes 3D-Druckverfahren, bei dem die Nanopartikel so gewählt sind, dass das Druckteil eine isotrope Magnetisierbarkeit hat und nach außen kein permanentes magnetisches Gesamtmoment aufweist.

**[0007]** Gemäß einem zweiten Aspekt löst die Erfindung das Problem durch ein Messverfahren zum Bestimmen der Magnetisierbarkeit eines Druckteils, das Nanopartikel enthält, bei dem eine Vorzugsorientierung der Magnetisierbarkeit des Druckteils bestimmt wird.

**[0008]** Die Erfindung löst das Problem zudem durch einen gattungsgemäßen 3D-Drucker, der (c) einen Behälter mit Nanopartikeln, die (i) eine uniaxiale Formanisotropie haben und/oder (ii) so ausgebildet sind, dass ein Ensemble dieser Nanopartikel keine mag-

netische Remanenz aufweist, (d) eine Mischeinheit zum Mischen der Nanopartikel in die aushärtbare Flüssigkeit, eine Rückführleitung zum Rückführen von aushärtbarer Flüssigkeit aus dem Arbeitsbehälter oder einem Lagerbehälter in die Mischeinheit, aufweist.

**[0009]** Gemäß einem weiteren Aspekt löst die Erfindung das Problem durch ein Bauteil aus einem Polymer, das (a) Nanopartikel enthält, (b) keine magnetische Remanenz hat und (c) mehrere voneinander disjunkte Magnetisierbarkeitsbereiche aufweist, (d) wobei die Magnetisierbarkeit der Magnetisierbarkeitsbereiche eine Information über das Bauteil kodiert.

**[0010]** In seiner allgemeinsten Ausprägung löst die Erfindung das Problem durch ein 3D-Druckverfahren mit den Schritten (a) Aufbauen eines Druckteils aus einem Precursor, insbesondere einer aushärtbaren Flüssigkeit, der ferro- und/oder ferrimagnetische Nanopartikel enthält, und (b) lokales Aushärten des Precursors, wobei (c) die Nanopartikel so gewählt sind, dass das Druckteil eine anisotrope Magnetisierbarkeit hat und nach außen kein permanentes magnetisches Gesamtmoment aufweist.

**[0011]** Vorteilhaft an der Erfindung ist, dass die Orientierung des Druckteils einfach dadurch ausgelesen werden kann, dass die Magnetisierbarkeit gemessen wird. Insbesondere ist es möglich, dass, wenn ein Muster an Magnetisierbarkeit in das Druckteil eingebracht wurde, dieses Muster oft vergleichsweise einfach gemessen werden kann. Auf diese Weise ist es einfach möglich, ein Bauteil eindeutig zu kennzeichnen und wiederzuerkennen.

**[0012]** Vorteilhaft ist, dass oft eine zeitsparende, präzise und berührungslose Bestimmung der Aufbaurichtung von additiv gefertigten Formkörpern mit magnetischen Messmethoden möglich wird.

**[0013]** Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass es beim Aushärten der Flüssigkeit bzw. beim Aushärten des Precursors oder durch eine vorgegebene Vorzugsorientierung der Magnetisierung im Precursor, zu einer Ausrichtung der Nanopartikel kommt, sofern diese eine Form-Anisotropie aufweisen. Sind die Nanopartikel beispielsweise leicht ellipsoid, so richten sie sich anisotrop so aus, dass eine Vorzugsorientierung der Hauptachsen entsteht. Es ist daher möglich, die Ausrichtung der Nanopartikel für das Ermitteln der Richtung zu verwenden, entlang der sich die aushärtbare Flüssigkeit verfestigt hat. Diese Ausrichtung der Nanopartikel kann wiederum durch die Messung der Magnetisierbarkeit bestimmt werden.

**[0014]** Vorzugsweise ist der 3D-Drucker ein 3D-Digital Light Processing- (DLP-) Drucker. Ebenso

ist möglich, dass das 3D-Druckverfahren auf Photopolymerisation (beispielsweise Stereolithografie SLA) oder auf einem Pulverbettverfahren, beispielsweise selektives Lasersintern (SLS) oder Multijet Fusion (MJF) oder Polyjet-Verfahren, oder auf einem Filamentdruckverfahren, beispielsweise Fused Deposition Modeling (FDM) beruht.

**[0015]** Der Precursor kann beispielsweise stangenförmig sein, beispielsweise ein Filament oder ein Kunststoffdraht.

**[0016]** Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung wird unter dem Einbringen der aushärtbaren Flüssigkeit in einen Arbeitsbehälter insbesondere verstanden, dass die aushärtbare Flüssigkeit in ein Gefäß eingebracht wird, in dem das Aushärten erfolgt. Unter der aushärtbaren Flüssigkeit wird insbesondere ein Stoff verstanden, der zu Beginn fließfähig ist und der durch Energiezufuhr so aushärtbar ist, dass ein formstabiles Druckteil entsteht. Unter einem formstabilen Druckteil wird insbesondere ein Bauteil verstanden, das sein eigenes Gewicht zu tragen vermag.

**[0017]** Unter dem Merkmal, dass das Bauteil aus einem Polymer besteht, wird insbesondere verstanden, dass das Bauteil zumindest in dem Bereich, in dem die disjunkten Magnetisierbarkeitsbereiche vorliegen, aus einem Polymer besteht.

**[0018]** Günstig ist es, wenn das lokale Aushärten mittels optischen Lichts, Röntgenstrahlen, Infrarot-Licht oder Teilchenstrahlung, beispielsweise Elektronenstrahl, erfolgt. Bei der Aushärten Flüssigkeit kann es sich beispielsweise um ein Photopolymer handeln.

**[0019]** Der Precursor besteht aus einem Matrix-Material und den Nanopartikeln. Das Matrix-Material kann grundsätzlich jede Art von Objektaufbaumaterial sein, beispielsweise ein Photopolymer, Kunststoff, Wachs und/oder Keramik sein und liegt in geeigneter Form z.B. als Pulver und/oder Flüssigkeit vor. Aus dem Precursor wird ein Formkörper durch vorzugsweise schichtweisen Aufbau, vermittelt durch physikalische und/oder chemische Härtings- und/oder Schmelzprozesse, hergestellt. Vor und/oder während des 3D-Drucks wird durch eine Ausrichtung der magnetischen Momente der Nanopartikel im Precursor eine Kopplung der effektiven magnetischen Anisotropie in oder relativ zur Aufbaurichtung des Druckteils hervorgerufen. Durch diese Ausführungsform erhält das Druckteil eine für die Praxis oft vorteilhafte Vorzugsrichtung, -achse oder -ebene der Magnetisierbarkeit, die eine Bestimmung der Aufbaurichtung des Formkörpers erlaubt.

**[0020]** Die aushärtbare Flüssigkeit ist eine Form eines Precursors. Gemäß einer Ausführungsform

der Erfindung enthält der Precursor bevorzugt mindestens ein Monomer und/oder mindestens ein Polymer. Die Verwendung mehrerer verschiedener Monomere und/oder Polymere ist auch denkbar. Weiterhin weist die aushärtbare Flüssigkeit mindestens einen Photoinitiator und/oder mindestens einen Vernetzer (sog. Crosslinker) auf. Die Verwendung mehrerer Photoinitiatoren und/oder mehrerer Vernetzer ist auch möglich. Unter Photoinitiatoren werden chemische Verbindungen verstanden, die eine Polymerisationsreaktion auslösen, sobald sie durch Absorption von Licht in reaktive Moleküle zerfallen. Vernetzer sind Monomere oder Polymere mit mindestens drei Funktionalitäten, beispielsweise mehr als zwei funktionellen Gruppen oder mehr als einer Doppelbindung pro Molekül, welche durch Polymerisationsreaktionen reagieren können. Diese bewirken eine Kettenverzweigung und damit eine Vernetzung der kettenförmigen Polymere Moleküle.

**[0021]** Günstig ist es, wenn die richtungsabhängige Magnetisierbarkeit bestimmbar ist. Dadurch wird mit Vorteil erreicht, dass bei schichtweise aufgebauten Formkörpern mit Hilfe einer berührungslosen magnetischen Messung eine exakte Bestimmung der Aufbaurichtung möglich ist.

**[0022]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Strahlung Licht, insbesondere sichtbares Licht oder UV-Licht, das in einem Aushärtebereich konzentriert wird. Günstig ist es, wenn der Aushärtebereich punktförmig, linienförmig oder flächenförmig ist. Ein derartig gestalteter Aushärtebereich führt zu einer Aushärtungsfront. Die Aushärtungsfront markiert den Bereich zwischen der bereits ausgehärteten Flüssigkeit und der noch nicht ausgehärteten Flüssigkeit. Diese Aushärtefront bestimmt die anisotrope Ausrichtung der Magnetpartikel und damit die anisotrope Magnetisierbarkeit. Günstig ist es, wenn das Aushärten so erfolgt, dass die Aushärtefront in einer Raumrichtung limitiert ist, so dass eine planare Orientierung der anisotropen Nanopartikel im Aushärtebereich hervorgerufen wird.

**[0023]** Unter dem Merkmal, dass der Aushärtebereich punktförmig ist, wird insbesondere verstanden, dass ein Hüllquader um die Aushärtefront eine geringere Höhe hat, die zumindest ein Fünftel der anderen beiden gleichlangen Seitenlängen beträgt.

**[0024]** Unter dem Merkmal, dass der Aushärtebereich linienförmig ist, wird insbesondere verstanden, dass ein Hüllquader um die Aushärtefront eine geringere Höhe hat, die zumindest ein Fünftel einer zweiten Seitenlänge beträgt und die zumindest so groß ist wie die dritte Seitenlänge. Der Aushärtebereich wird insbesondere dann als flächenförmig angesehen, wenn zwei Seitenlängen des Hüllquaders zumindest das Fünffache der anderen Seitenlänge betragen. Unter dem Hüllquader wird derjenige Quader mini-

malen Volumens verstanden, der die Aushärtefront vollständig umschließt.

**[0025]** Vorzugsweise umfasst das 3D-Druckverfahren die Schritte (a) Einbringen der Nanopartikel in die aushärtbare Flüssigkeit in eine Mischeinheit, (b) Leiten der aushärtbaren Flüssigkeit in den Arbeitsbehälter und (c) Rückführen von aushärtbarer Flüssigkeit aus dem Arbeitsbehälter in die Mischeinheit. In anderen Worten werden die Nanopartikel in einen Strom an aushärtbarer Flüssigkeit geleitet, wobei dieser Strom zumindest teilweise aus dem Arbeitsbehälter zurückgeführt ist.

**[0026]** In anderen Worten wird die aushärtbare Flüssigkeit vorzugsweise zumindest zeitweise teilweise aus dem Arbeitsbehälter in die Mischeinheit zurückgeleitet. Das führt dazu, dass eine Sedimentation der Nanopartikeln in der aushärtbaren Flüssigkeit im Arbeitsbehälter verhindert wird. Zusätzlich kann auf die Dosierung der Nanopartikel im Arbeitsbehälter Einfluss genommen werden, wodurch jede Schicht des Bauteils mit einer definierten Konzentration von Nanopartikeln ausgestattet werden kann.

**[0027]** Vorteilhaft ist zudem, wenn die Konzentration an Nanopartikeln kontinuierlich gemessen wird. Das kann vor und/oder hinter der Mischeinheit und/oder innerhalb des Arbeitsbehälters erfolgen. Vorteilhaft hieran ist, dass die Konzentration an Nanopartikeln in der aushärtbaren Flüssigkeit mit höherer Genauigkeit eingestellt werden kann.

**[0028]** Die Mischeinheit kann beispielsweise ein Ultraschall-Homogenisator sein. Bei einem derartigen Ultraschall-Homogenisator wird die aushärtbare Flüssigkeit mit einem Ultraschallfeld beaufschlagt, was die eingebrachten Nanopartikel dispergiert.

**[0029]** Günstig ist es, wenn Nanopartikel verwendet werden, die eine uniaxiale Formanisotropie haben.

**[0030]** Günstig ist es zudem, wenn die Nanopartikel so ausgewählt sind, dass ein Ensemble dieser Nanopartikel keine magnetische Remanenz aufweist. Unter dem Merkmal, dass ein Ensemble dieser Nanopartikel keine magnetische Remanenz aufweist, wird insbesondere verstanden, dass für ein Ensemble von beispielsweise zumindest 50, insbesondere zumindest 100, dieser Nanopartikel, ohne Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes der zeitliche Magnetisierungs-Mittelwert während einer Messung null ist. Der Grund dafür ist, dass eine thermisch induzierte Umkehr des magnetischen Moments der einzelnen Nanopartikel auftritt. Die mittlere Frequenz, mit der sich das magnetische Moment des jeweiligen Nanopartikels des Ensembles umkehrt, ergibt sich aus der Formel

$$v = v_0 \exp \frac{-KV}{kT}, \quad \text{Formel 1}$$

wobei K die Energiedichte der magnetischen Anisotropie und V das Partikelvolumen sind (und damit KV die zu überwindende Energiebarriere) und  $v_0$  die Frequenz der Magnetisierungsumkehr ist. Ein typischer Wert ist  $v_0 = 10^9 \text{ s}^{-1}$ ). Dadurch, dass die Nanopartikel so gewählt sind, dass ein Ensemble dieser Nanopartikel keine magnetische Remanenz aufweist, wird erreicht, dass die Magnetisierbarkeit der Nanopartikel nicht nachträglich veränderbar ist. Wird ein Muster der Magnetisierbarkeit in das Druckteil eingebracht, so ist dieses Muster nachträglich nicht mehr veränderbar. Es ist daher zur dauerhaften Kodierung des entsprechenden Druckteils geeignet.

**[0031]** Da die Nanopartikel so gewählt sind, dass ein Ensemble dieser Nanopartikel keine magnetische Remanenz aufweist, hat dies den weiteren Vorteil, dass eine Ummagnetisierung mit Wechselfeldern hinreichend großer Amplitude dennoch möglich ist, um die magnetische Vorzugsorientierung der Nanopartikel zu detektieren. In anderen Worten führt dieses Merkmal dazu, dass die Magnetisierbarkeit zwar detektierbar, nicht aber nachträglich veränderbar ist.

**[0032]** Die Nanopartikel können jede beliebige Form aufweisen, vorzugsweise haben sie eine langgestreckte Form mit dominierender Formanisotropie. Die Nanopartikel können beispielsweise Magnetsome sein.

**[0033]** Günstig ist es, wenn die Nanopartikel eine Partikelgröße haben, die sich dadurch auszeichnet, dass zumindest 90 Gewichtsprozent der Nanopartikel mindestens eine Dimension einer Abmessung zwischen 1 nm und 1000 nm haben. Unter dem Merkmal, dass ein Nanopartikel in mindestens einer Dimension eine Abmessung zwischen 1 nm und 1000 nm besitzt, wird insbesondere verstanden, dass für einen Hüll-Ellipsoiden gilt, dass zumindest eine der Hauptachsen zwischen 1 nm und 1000 nm liegt.

**[0034]** Alternativ oder zusätzlich haben vorzugsweise zumindest 90 Gewichtsprozent der Nanopartikel einen aerodynamischen Durchmesser zwischen 10 nm und 500 nm.

**[0035]** Günstig ist es, wenn für zumindest 90 Gewichtsprozent der Nanopartikel ein gedachter Ausgleichs-Rotationsellipsoid ein Achsenverhältnis hat, das zwischen 1,01 und 10, insbesondere zwischen 1,02 und 2, liegt. Es hat sich gezeigt, dass derartige Achsenverhältnisse sowohl zu einer sicheren Ausbildung einer anisotropen Magnetisierbarkeit führen als auch praktisch gut herstellbar sind.

**[0036]** Günstig ist es, wenn zumindest 90 Gewichtsprozent der Nanopartikel in Abwesenheit eines Magnetfeldes eine Energiebarriere aufweisen, die kleiner ist als das 25-fache der thermischen Energie. Unter diesem Merkmal wird insbesondere verstanden, dass die Energiebarriere höchstens  $1/25$ -stel der thermischen Energie bei Raumtemperatur beträgt. Wie aus der oben angegebenen Formel 1 zu erkennen ist, muss die Energiebarriere KV ungefähr dem 25-fachen der thermischen Energie  $kT$  entsprechen, damit eine Umkehrung bzw. Umorientierung des magnetischen Moments im Mittel von innerhalb 1 Minute stattfindet. Je schneller die Umorientierung stattfindet, desto besser ist dies, da die Magnetisierbarkeit sich nicht dauerhaft verändert, solange nicht dauerhaft ein externes Magnetfeld am Druckteil anliegt.

**[0037]** Vorzugsweise umfasst das Verfahren den Schritt eines zeitlichen Veränderns einer Ausrichtung des Aushärtebereichs, sodass eine Vorzugsrichtung der Magnetisierbarkeit des Druckteils gemäß einem vorgegebenen Muster entsteht. In anderen Worten umfasst das 3D-Druckverfahren vorzugsweise den Schritt eines zeitlichen Veränderns einer Aushärterichtung, mit der das Aushärten erfolgt, sodass ein vorgegebenes Magnetisierbarkeitsmuster im Druckteil entsteht. Die kann beispielsweise durch das schrittweise Neigen der Bauplattform, auf der sich das Bauteil ausbildet, erfolgen, was einer Änderung der Aufbaurichtung entspricht.

**[0038]** Die Aushärterichtung ist diejenige Richtung, mit der die Aushärtefront in der aktuellen Bauteilschicht im Vergleich zur ersten Schicht des Bauteils fortschreitet.

**[0039]** Durch das Einbringen des vorgegebenen Musters der Magnetisierbarkeit wird, wie oben beschrieben, ein nicht veränderbares Muster in das Druckteil eingebracht. Dieses Magnetisierbarkeitsmuster kann extern ausgelesen werden, sodass das Druckteil eindeutig kennzeichenbar ist.

**[0040]** Vorzugsweise werden die Nanopartikel so ausgewählt, dass das Druckteil nach außen kein permanentes magnetisches Gesamtmoment aufweist. Dies gilt selbstverständlich nur, sofern nicht ein externes Magnetfeld anliegt. In anderen Worten hat das Druckteil keine remanente Magnetisierung, die für länger als 3 Minuten nach einem Abschalten eines externen Magnetfelds eine Größe von  $1000$ -stel der Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur hat.

**[0041]** Ein erfindungsgemäßes Messverfahren umfasst vorzugsweise die Schritte (a) Einbringen zumindest eines Untersuchungsbereichs des Druckteils in einen Messbereich eines Sensors, (b) Anlegen eines magnetischen Wechselfelds, (c) Messen

der magnetischen Reaktion der magnetischen Nanopartikel auf das Wechselfeld und (d) integrale und/oder orts aufgelöste Bestimmung einer Vorzugsorientierung der Magnetisierbarkeit des Untersuchungsbereichs durch Ändern einer Orientierung des Messfelds relativ zum Druckfeld.

**[0042]** Auf diese Weise kann einerseits die Vorzugsorientierung des Druckteils bestimmt werden, was einen Vorteil an sich bedeutet, insbesondere dann, wenn die Druckrichtung des Druckteils bestimmt werden soll. Die Druckrichtung ist diejenige Richtung, in die der 3D-Druckprozess fortschreitet. Es ist zudem möglich, durch eine orts aufgelöste Bestimmung an einem entsprechend präparierten Druckteil das Magnetisierbarkeitsmuster zu bestimmen. Das kann beispielsweise dazu eingesetzt werden, um die Identität des Druckteils zu bestimmen. Insbesondere wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine Identitätskennzahl des Druckteils ermittelt.

**[0043]** Vorzugsweise ist damit vorgesehen, dass mittels eines magnetischen Bildgebungs- und Rekonstruktionsverfahren die räumliche Verteilung der magnetischen Nanopartikel und/oder die Aufbaurichtung eines Formkörpers bestimmt wird. Die Bestimmung der Aufbaurichtung ist für die Praxis besonders vorteilhaft für Formkörper, bei denen eine genaue Ausrichtung entlang der Lastpfade notwendig ist. Auf diese Weise wird zusätzlich sichergestellt, dass eine direkte Messung der Aufbaurichtung von beispielsweise verdeckten, intransparenten und/oder oberflächenbehandelten Formkörpern möglich ist für die optische und taktile Verfahren beispielsweise an ihre Grenzen stoßen.

**[0044]** Ein erfindungsgemäßer 3D-Drucker besitzt vorzugsweise einen Magnetisierungssensor zu Messen der Magnetisierbarkeit der aushärtbaren Flüssigkeit. Es ist möglich, nicht aber notwendig, dass dieser Magnetisierungssensor hinter der Mischeinheit angeordnet ist. Insbesondere ist es auch möglich, dass der Magnetisierungssensor so angeordnet ist, dass die Magnetisierbarkeit der aushärtbaren Flüssigkeit messbar ist, die sich im Arbeitsbehälter befindet. Es ist zudem möglich, dass zwei oder mehr Magnetisierungssensoren vorhanden sind.

**[0045]** Der Magnetisierungssensor ist eine Vorrichtung, mittels der die magnetische Reaktion der magnetischen Nanopartikel auf ein wechselndes Magnetfeld messbar ist. Insbesondere ist der Magnetisierungssensor ausgebildet zum Messen der Magnetisierbarkeit der aushärtbaren Flüssigkeit.

**[0046]** Günstig ist es, wenn das erfindungsgemäße Bauteil durch 3D-Druck hergestellt ist.

**[0047]** Vorteilhafterweise haben die Nanopartikel die oben beschriebenen Eigenschaften. Vorteilhaft

an einem derartigen Bauteil ist, dass die Informationen über das Bauteil manipulationssicher im Bauteil gespeichert sind.

**[0048]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigt

**Fig. 1a** eine schematische Ansicht eines erfindungsgemäßen 3D-Druckers,

**Fig. 1b** eine schematische Ansicht eines Teils eines mittels eines erfindungsgemäßen 3D-Druckverfahrens hergestellten erfindungsgemäßen Bauteils,

**Fig. 2a** eine perspektivische Ansicht einer zweiten Ausführungsform eines Bauteils, das mit einem erfindungsgemäßen 3D-Druckverfahren hergestellt wurde,

**Fig. 2b** schematische Darstellung der anisotropen Magnetisierbarkeit des Bauteils gemäß **Fig. 2a**,

**Fig. 2c** die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der magnetischen Feldstärke,

**Fig. 2d** die Abhängigkeit der dritten Harmonischen aus einer nicht linearen AC-Suszeptometrie-Messung an dem Druckteil gemäß **Fig. 2a** in Abhängigkeit von einem Drehwinkel  $\theta$  (vgl. **Fig. 2a**),

**Fig. 3a** eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Bauteils, das mittels eines erfindungsgemäßen 3D-Druckverfahrens hergestellt wurde, und

**Fig. 3b** die Abhängigkeit von mechanischen Festigkeitskennwerten von einer Konzentration an Nanopartikeln.

**[0049]** **Fig. 1a** zeigt eine schematische Ansicht eines erfindungsgemäßen 3D-Druckers 10, der einen Arbeitsbehälter 12 aufweist. Im Arbeitsbehälter 12 ist eine aushärtbare Flüssigkeit 14 in Form eines Photopolymers eingebracht. Mittels einer Aushärtvorrichtung 16, bei der es sich im vorliegenden Fall um einen Laser handelt, der einen Laserstrahl 18 aus blauem Licht emittiert, kann die Flüssigkeit 14 ausgehärtet werden. Es bildet sich dann ein Druckteil 20.

**[0050]** Der 3D-Drucker 10 besitzt zudem einen Behälter 22 mit Nanopartikeln 24.i ( $i = 1, 2, 3 \dots$ ) die schematisch eingezeichnet sind.

**[0051]** Die Nanopartikel können zusätzlich ganz oder teilweise mit anorganischen Oxiden (WO 98/31461, EP 0343934), einem Polymer (z.B. US 4421660; Horák et al. Biotechnol. Prog. 17, 447, 2001; WO 97/04862; US 4985166) und/oder einer natürlichen Komponente (US 4452773, US 5864025) belegt sein. Darüber hinaus kann die

Beschichtung mit Reaktivgruppen, Ladungsträgern und/oder ähnlichen Funktionalitäten modifiziert sein oder selbst aus diesen funktionellen Molekülen bestehen (Liu et al. Colloids & Surfaces A 238, 127, 2004; Kobayashi et al. J. Colloid Interface Sci. 141, 505, 1991).

**[0052]** Die Nanopartikel 24.i werden mittels einer Mischeinheit 26 in die aushärtbare Flüssigkeit 14 eingebracht. Im vorliegenden Fall ist die Mischeinheit 26 als Ultraschall-Mischer ausgebildet.

**[0053]** Durch den Einsatz des Mixers, der auch als Ultraschall-Homogenisator bezeichnet werden könnte, wird die Bildung von Partikelaggregaten verhindert, die während des additiven Fertigungsprozesses zur Sedimentation neigen und einen Konzentrationsgradienten im Objekt verursachen können. Vorzugsweise wird während des Druckvorgangs die Homogenität des Photopolymer-Partikelgemischs aufrechterhalten. Beispiele für Photopolymere sind kommerziell erhältliche Polyethylenglycole, Poly(ethylenglycol)-diacrylate und Gelatinemethacrylate.

**[0054]** Die Konzentration der Nanopartikel 24.i im Objekt liegt dabei im Bereich von 0.00001 %-w/w bis 50 %-w/w, bevorzugt im Bereich von 0.0001 %-w/w bis 10 %-w/w, besonders bevorzugt im Bereich von 0.01 %-w/w bis 3 %-w/w. Insbesondere, wenn die Eigenschaften wie Transparenz oder mechanische Eigenschaften wie die Zugfestigkeit des Ausgangsmaterials nicht maßgeblich geändert werden sollen und/oder die Empfindlichkeit der verwendeten Messapparatur zur Bestimmung der Aufbaurichtung des Formkörpers ausreichend ist, werden geringe Konzentrationen bevorzugt.

**[0055]** Eine Rückführleitung 28 führt Flüssigkeit 14 aus dem Arbeitsbehälter 12 zur Mischeinheit 26. Von dort gelangt sie durch eine Einbringleitung 30 in den Arbeitsbehälter 12.

**[0056]** Es ist günstig, wenn der 3D-Drucker einen Magnetisierungssensor 32 aufweist, mittels dem die Magnetisierbarkeit der Flüssigkeit 14 messbar ist. Auf diese Weise ist es möglich, eine Magnetisierbarkeit der Flüssigkeit 14 im Arbeitsbehälter 12 einzustellen. Es ist alternativ oder zusätzlich auch möglich, dass der Magnetisierungssensor 32 oder ein anderer Magnetisierungssensor 32' in einer Strömungsrichtung S der Flüssigkeit 14 in der Rückführleitung 28 vor der Mischeinheit 26 angeordnet ist. Es ist auch möglich, dass der Magnetisierungssensor 32 im Arbeitsbehälter 12 angeordnet ist. Es ist allerdings nicht notwendig, dass ein Magnetisierungssensor vorhanden ist, der 3D-Drucker 10 kann auch ohne Magnetisierungssensor 32 gebaut werden.

**[0057]** Eine gerichtete Orientierung der, ansonsten zufällig ausgerichteten, magnetischen Momente

bzw. der magnetischen Vorzugsachse der Nanopartikel 24.i bewirkt, dass das additiv gefertigte Druckteil effektive anisotrope magnetische Eigenschaften aufweist und sich daher entlang unterschiedlicher Raumrichtungen unterschiedlich stark magnetisieren lässt. Als mögliche Ausprägungen seien hier die Vorzugsrichtung, Vorzugsachse oder Vorzugsebene für die Magnetisierung genannt. Die dafür erforderliche Anordnung der Nanopartikel 24.i kann infolge des Herstellungsprozesses entstehen oder während der additiven Fertigung durch zusätzliche Magnetfelder erzeugt oder verstärkt werden. Als eine mögliche Ursache für die herstellungsbedingte Ausbildung einer effektiven Anisotropie des Objektes wird die Annahme eines Formeffektes anisotroper magnetischer Nanopartikel vermutet, die sich bei der Polymerisation des Precursors, hier in Form der Flüssigkeit 14, ausrichten und deren Orientierung nach der Aushärtung teilweise oder gänzlich erhalten bleibt.

**[0058]** Die Anisotropieausbildung vor und/oder während des Fertigungsprozesses mit Hilfe eines Magnetfeldes kann zu einer Vorzugsachse der Magnetisierbarkeit bei Raumtemperatur führen. Dies hat den Vorteil, dass der Formkörper keine remanente Magnetisierung aufweist. Dazu müssen magnetische Nanopartikel verwendet werden, deren Blocking-Temperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt. Für magnetische Nanopartikel deren Blocking-Temperatur oberhalb der Raumtemperatur liegt, führt die Anisotropieausbildung vor und/oder während des Fertigungsprozesses mit Hilfe eines Magnetfeldes zu einer remanenten Magnetisierung und einer Vorzugsrichtung der Magnetisierbarkeit.

**[0059]** Gemäß einer Ausführungsform werden Druckteile in Form eines Zylinders mit einer Höhe von 5.3 mm und einem Durchmesser von 5.3 mm aus Photopolymer mit 1 %w/w Eisenoxid Nanopartikel im 3D-DLP-Verfahren hergestellt. Durch den Polymerisationsprozess wird die Orientierung der magnetischen Momente bzw. der magnetischen Vorzugsachse der Nanopartikel derart beeinflusst, dass die Flächennormale der Vorzugsebene der Magnetisierung parallel zur Aufbaurichtung des Formkörpers ist.

**[0060]** Fig. 1b zeigt einen Ausschnitt eines erfindungsgemäßen Bauteils 34 in Form eines Druckteils 20. Es ist zu erkennen, dass das Bauteil 34 mehrere voneinander disjunkte Magnetisierungsbereiche 36.j aufweist. Durch Pfeile  $P_{j,k}$  werden die jeweiligen Vorzugsrichtungen der Magnetisierbarkeit angegeben. Es ist zu erkennen, dass sich die Magnetisierbarkeit  $M_j$  in den jeweiligen Magnetisierungsbereichen 36.j voneinander unterscheiden. Es ist auf diese Art und Weise möglich, einen, beispielsweise binären, Kode in das Bauteil 34 einzubringen. Beispielsweise kann eine Ausrichtung der Magnetisierbarkeit  $M_j$  des j-ten Magnetisierungsbereichs 36.j entlang einer vorgege-

benen Achse A in dem Bauteil 34 den binären Wert null zugewiesen bekommen, wohingegen eine Magnetisierbarkeit senkrecht dazu den logischen Wert eins bekommen kann. Selbstverständlich sind auch andere Kodierungsarten möglich.

**[0061]** Fig. 2a zeigt eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Bauteils 34 in Form eines Zylinders. Der Zylinder besitzt eine Längsachse A, die im vorliegenden Fall als X-Achse eines Koordinatensystems aufgefasst wird. Senkrecht zu Schichten 38.n verläuft eine z-Achse des Koordinatensystems.

**[0062]** Fig. 2b zeigt die Magnetisierbarkeiten 24.i. Es ist zu erkennen, dass die jeweiligen Magnetisierbarkeitsvektoren  $\vec{M}_{i,k}$  in der x-y-Ebene verlaufen. Durch Messung der Magnetisierbarkeit an jeder einzelnen der Schichten 38.k kann daher die Richtung ermittelt werden, in der die Schichten sich erstrecken. Entsprechend kann auch die Aufbaurichtung ermittelt werden, in die das Bauteil 34 aufgebaut wurde.

**[0063]** Fig. 2c zeigt die Abhängigkeit der Magnetisierung von der magnetischen Feldstärke H. Es ist zu erkennen, dass sich die Magnetisierbarkeit für  $\theta=0$  (vgl. Fig. 2a) von  $\theta=90^\circ$  unterscheidet.

**[0064]** Fig. 2d zeigt die Abhängigkeit der Amplitude der dritten Harmonischen einer Anregungsfrequenz f, mit der sich ein an das Bauteil 34 angelegtes Magnetfeld ändert, in Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\theta$ . Es ist zu erkennen, dass aus der Amplitude  $A_3$  der dritten Harmonischen auf den Drehwinkel  $\theta$  geschlossen werden kann, sobald bekannt ist, ob der Drehwinkel  $\theta$  im Bereich zwischen  $0$  und  $90^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $180^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$  oder  $270^\circ$  bis  $360^\circ$  liegt.

**[0065]** Fig. 3a zeigt schematisch ein weiteres Bauteil 34, das mittels 3D-Drucks gefertigt wurde.

**[0066]** Fig. 3b zeigt die Abhängigkeit der Zugspannung, der Zugdehnung und des Elastizitätsmoduls von einer Konzentration an magnetischen Nanopartikeln. Es ist zu erkennen, dass sich die mechanischen Eigenschaften nicht oder nur unwesentlich verändern.

**[0067]** Zum Bestimmen der Aufbaurichtung eines Formkörpers werden die magnetischen Eigenschaften des Objekts richtungsabhängig mit Hilfe der Magnetpartikelspektroskopie bestimmt, wie beispielsweise in Löwa et al. IEEE Trans. Magn. 1, 49, 2013 beschrieben ist. Die durch den 3D-Druck hervorgerufene magnetische Anisotropie führt zu unterschiedlichen Messsignalen, insbesondere unterschiedlichen Amplitude der dritten Harmonischen  $A_3$ , in Abhängigkeit der Ausrichtung des Druckteils zur magnetischen Anregungsrichtung und Messrichtung.

**[0068]** Im in **Fig. 2d** gezeigten Fall gibt das Signalmaximum eine magnetische Vorzugsebene an, von der auf die Aufbaurichtung des Formkörpers geschlossen werden kann. In der genannten Ausführungsform ist die Flächennormale der Vorzugsebene der Magnetisierung parallel zur Aufbaurichtung bzw. zur Flächennormalen der Schichten des Druckteils.

**[0069]** Alternativ oder zusätzlich werden die Geometrie und die Aufbaurichtung eines Druckteils mit Hilfe der mehrkanaligen Magnetpartikelbildgebung (MPI), die in der US 2003/0085703 A1 und der WO 2011/045721 A1 beschrieben ist, dargestellt. Durch den Polymerisationsprozess wird die Orientierung der magnetischen Momente bzw. der magnetischen Vorzugsachse der Nanopartikel derart beeinflusst, dass die Flächennormale der magnetischen Vorzugsebene der Magnetisierung parallel zur Aufbaurichtung des Formkörpers ist. Um den Zusammenhang zwischen dem aufgezeichneten Messsignal und der räumlichen Verteilung der magnetischen Nanopartikel zu beschreiben, ist die Kenntnis einer räumlich kodierten Systemantwort erforderlich. Dazu wird eine (idealerweise punktförmige) Kalibrierprobe an einer Vielzahl von räumlichen Positionen im Bildbereich des MPI-Scanners gemessen und die Messsignale in einer sogenannten Systemmatrix abgelegt.

**[0070]** Um zusätzlich die Orientierung der magnetischen Vorzugsebene bzw. die Aufbaurichtung des Formkörpers bestimmen zu können, ist es erforderlich mehrere, mindestens zwei, Systemmatrizen aufzuzeichnen. Bei der vorliegenden Ausführungsform werden drei Systemmatrizen erzeugt, indem eine additiv gefertigte Kalibrierprobe (beispielsweise ein Würfel mit 3 mm Kantenlänge) in drei orthogonalen Orientierungen gemessen wurde. Mittels eines Rekonstruktionsverfahren, das in der WO 2011/045721 A1 beschrieben ist, kann somit sowohl die räumliche Verteilung der magnetischen Nanopartikel (Geometrie des Objektes) als auch die Orientierung der Schichten eines Formkörpers bestimmt werden.

**[0071]** Es ist ganz allgemein bevorzugt, dass während der Polymerisation ein Magnetfeld von 25 mT im Aushärtebereich angelegt wird, wodurch eine Ausrichtung der magnetischen Momente der magnetischen Nanopartikel im Magnetfeld eine Vorzugsachse der Magnetisierbarkeit des Formkörpers hervorruft. Durch die stärkere Polarisierung ist eine bessere Rekonstruktion der Orientierung möglich.

**[0072]** Es ist darüber hinaus ganz allgemein möglich, die magnetische Vorzugsrichtung, -achse oder -ebene anhand der linearen oder nicht-linearen Wechselfeld- (oder AC-) Suszeptibilität, der Magnetisierung im Gleichfeld, der magnetischen Relaxation nach einem magnetischen Puls, der temperaturab-

hängigen Magnetisierung, anhand der thermischen Fluktuation der Magnetisierung oder anderer magnetischen Eigenschaften und/oder Effekte zu bestimmen.

**[0073]** Dazu wird ein Magnetsensor verwendet, beispielsweise ein induktiver Sensor, ein XMR Sensor, ein Saturationskern-Magnetometer, ein SUID-basierte Magnetometer, ein Hall-Sensor, ein Protonenmagnetometer, ein Kerr-Magnetometer, ein optisch gepumptes Magnetometer oder ein Faraday-Magnetometer.

#### Bezugszeichenliste

10	3D-Drucker
12	Arbeitsbehälter
14	Flüssigkeit
16	Aushärtevorrichtung
18	Laserstrahl
20	Druckteil
22	Behälter
24	Nanopartikel
26	Mischeinheit
28	Rückführleitung
30	Einbringleitung
32	Magnetisierungssensor
34	Bauteil
36	Magnetisierungsbereich
38	Schicht
A	Achse
A <sub>3</sub>	Amplitude der dritten Harmonischen
f	Anregungsfrequenz
H	Feldstärke
i	Laufindex der Nanopartikel
j	Laufindex der Magnetisierungsbereiche
k	Laufindex der Pfeile eines Magnetisierungsbereichs
M <sub>j</sub>	Magnetisierbarkeit
P	Pfeil
S	Strömungsrichtung
θ	Drehwinkel



**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

**Zitierte Patentliteratur**

- WO 9831461 [0051]
- EP 0343934 [0051]
- US 4421660 [0051]
- WO 9704862 [0051]
- US 4985166 [0051]
- US 4452773 [0051]
- US 5864025 [0051]
- US 2003/0085703 A1 [0069]
- WO 2011/045721 A1 [0069, 0070]

## Patentansprüche

1. 3D-Druckverfahren mit den Schritten:

(a) Einbringen einer aushärtbaren Flüssigkeit (14), die ferro- und/oder ferrimagnetische Nanopartikel (24) enthält, in einen Arbeitsbehälter (12), und  
 (b) lokales Aushärten der Flüssigkeit (14) mittels Strahlung, **dadurch gekennzeichnet**, dass  
 (c) die Nanopartikel (24) so gewählt sind, dass das Druckteil (20) eine anisotrope Magnetisierbarkeit hat und nach außen kein permanentes magnetisches Gesamtmoment aufweist.

2. 3D-Druckverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass

(a) die Strahlung Licht ist, das in einem Aushärtebereich konzentriert wird, und dass  
 (b) der Aushärtebereich punkt-, linien- oder flächenförmig ist.

3. 3D-Druckverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die Schritte:

(a) Einbringen der Nanopartikel (24) in die aushärtbare Flüssigkeit (14) in einer Mischeinheit (26),  
 (b) Leiten der aushärtbaren Flüssigkeit (14) in den Arbeitsbehälter (12) und  
 (c) Rückführen von aushärtbarer Flüssigkeit (14) aus dem Arbeitsbehälter (12) in die Mischeinheit (26).

4. 3D-Druckverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nanopartikel (24)

(a) eine uniaxiale Formanisotropie haben und/oder  
 (b) ein Ensemble dieser keine magnetische Remanenz aufweist.

5. 3D-Druckverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass

(a) die Nanopartikel (24) eine Partikelgröße haben und zumindest 90 Gewichtsprozent der Nanopartikel (24) in mindestens einer Dimension zwischen 1 nm und 1000 nm groß sind und/oder  
 (b) für zumindest 90 Gewichtsprozent der Nanopartikel (24) ein gedachter Ausgleichs-Rotationsellipsoid ein Achsenverhältnis hat, das zwischen 1,01 und 10, insbesondere zwischen 1,02 und 2, liegt und/oder  
 (c) zumindest 90 Gewichtsprozent der Nanopartikel (24) in Abwesenheit eines Magnetfeldes eine Energiebarriere aufweisen, die kleiner als das 25-fache der thermischen Energie ist.

6. 3D-Druckverfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **gekennzeichnet durch** den Schritt: zeitliches Verändern einer Ausrichtung des Aushärtebereichs, sodass eine Vorzugsrichtung der Mag-

netisierbarkeit des Druckteils (20) gemäß einem vorgegebenen Muster variiert.

7. 3D-Druckverfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nanopartikel (24) so ausgebildet sind, dass das Druckteil (20) nach außen kein permanentes magnetisches Gesamtmoment aufweist.

8. Messverfahren zum Bestimmen der Magnetisierbarkeit eines Druckteils (20), das Nanopartikel (24) enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Vorzugsorientierung der Magnetisierbarkeit des Druckteils (20) bestimmt wird.

9. Messverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die Schritte:

(a) Einbringen zumindest eines Untersuchungsbereichs des Druckteils (20) in einen Messbereich eines Sensors,  
 (b) Anlegen eines magnetischen Wechselfelds im Untersuchungsbereich,  
 (c) Messen der magnetischen Reaktion der magnetischen Nanopartikel (24) auf das Wechselfeld und  
 (d) Bestimmung einer Vorzugsorientierung der Magnetisierbarkeit des Untersuchungsbereichs durch Ändern einer Orientierung des Messfeldes relativ zum Druckteil (20).

10. 3D-Drucker mit

(a) einem Arbeitsbehälter (12) zum Einbringen einer aushärtbaren Flüssigkeit (14) und  
 (b) einer Aushärtevorrichtung (16) zum lokalen Aushärten der Flüssigkeit (14), sodass ein Druckteil (20) entsteht, **gekennzeichnet durch**  
 (c) einen Behälter mit Nanopartikeln (24), die  
 (i) eine uniaxiale Formanisotropie haben und/oder  
 (ii) so ausgebildet sind, dass ein Ensemble dieser Nanopartikel (24) keine magnetische Remanenz aufweist,  
 (d) eine Mischeinheit (26) zum Mischen der Nanopartikel (24) in die aushärtbare Flüssigkeit (14), und  
 (e) eine Rückführleitung (28) zum Rückführen von aushärtbarer Flüssigkeit (14) aus dem Arbeitsbehälter (12) oder einem Lagerbehälter in die Mischeinheit (26).

11. 3D-Drucker nach Anspruch 10, **gekennzeichnet durch** einen Magnetisierungssensor (32) zum Messen der Magnetisierbarkeit der aushärtbaren Flüssigkeit (14).

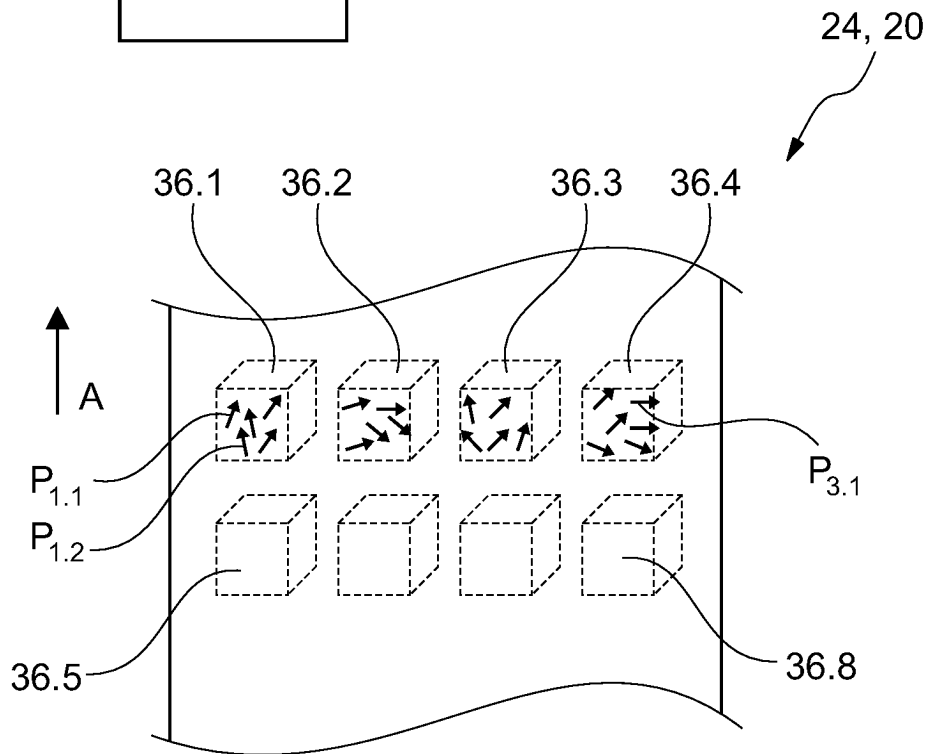
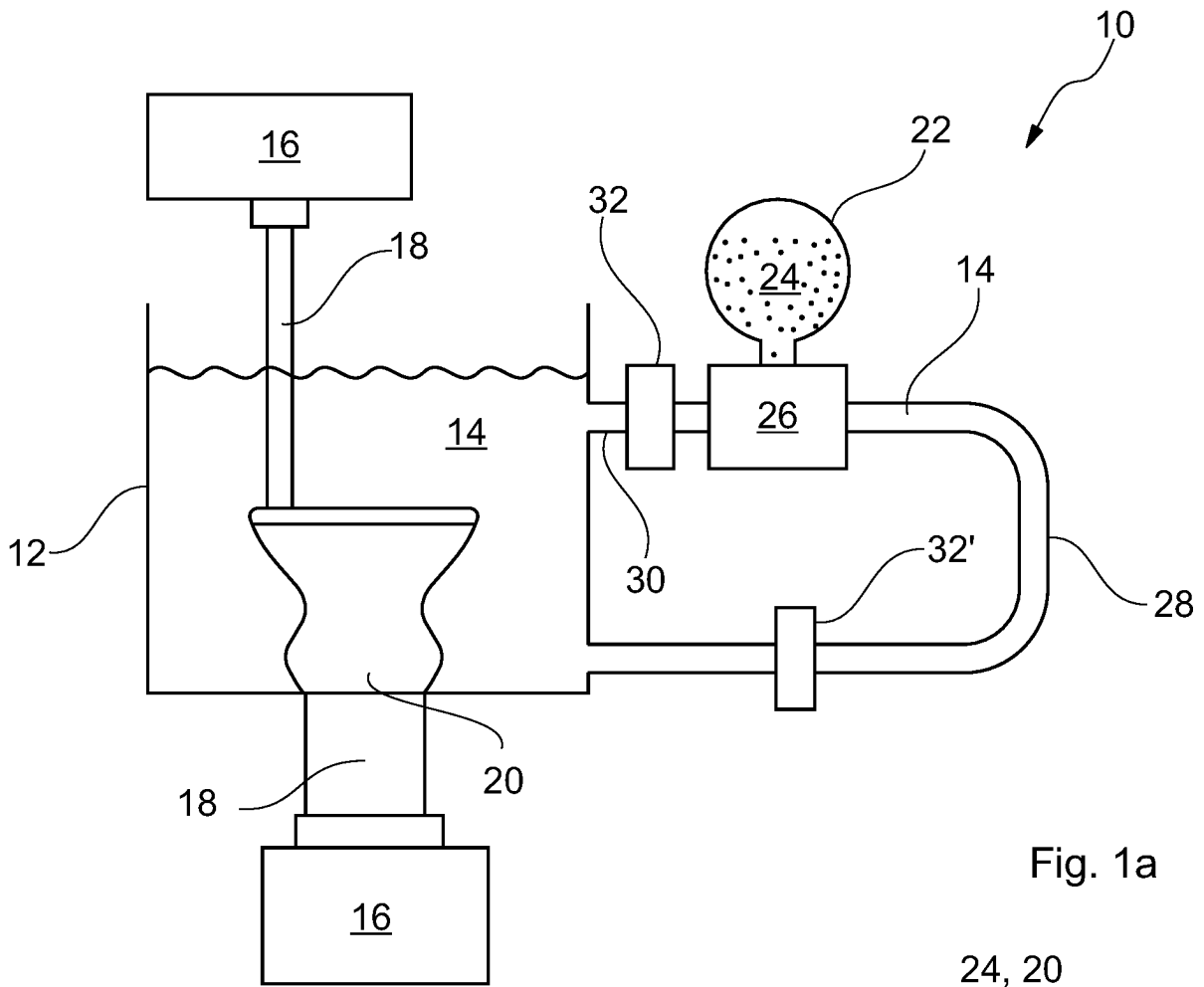
12. Bauteil (34) aus einem Polymer, das

(a) Nanopartikel (24) enthält,  
 (b) keine magnetische Remanenz hat und  
 (c) mehrere voneinander disjunkte Magnetisierbarkeitsbereiche aufweist,  
 (d) wobei die Magnetisierbarkeit ( $M_i$ ) der Magnet-

isierbarkeitsbereiche eine Information über das Bauteil (34) kodiert.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



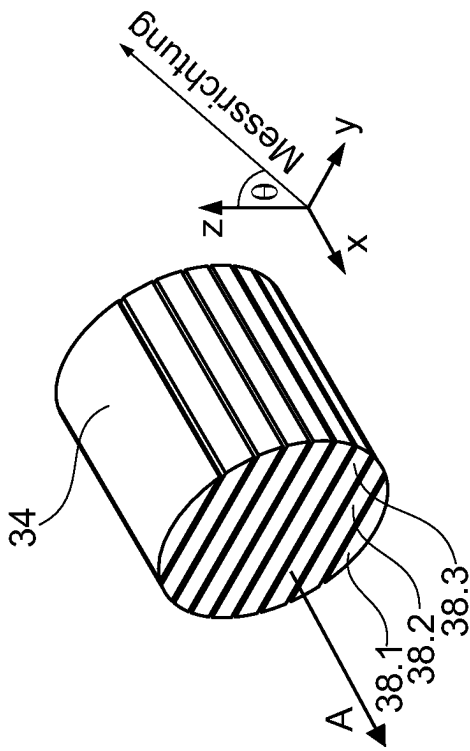


Fig. 2a

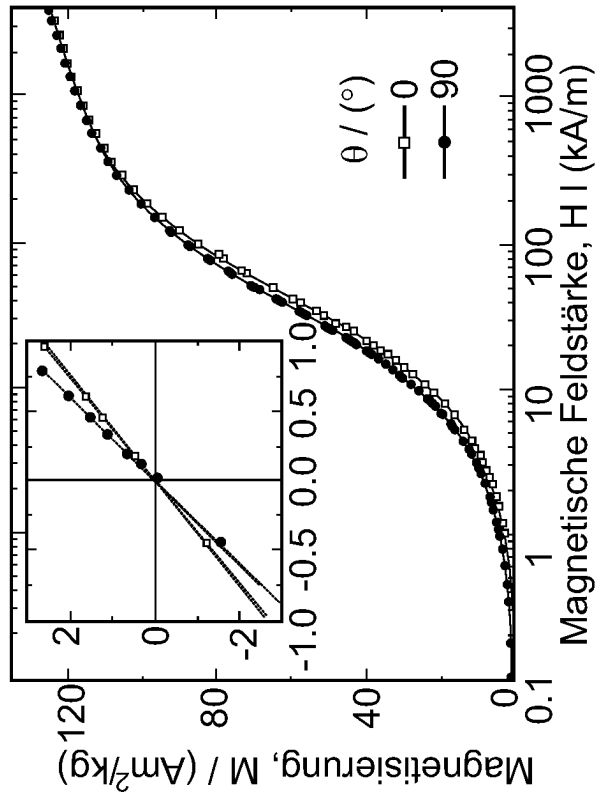


Fig. 2c

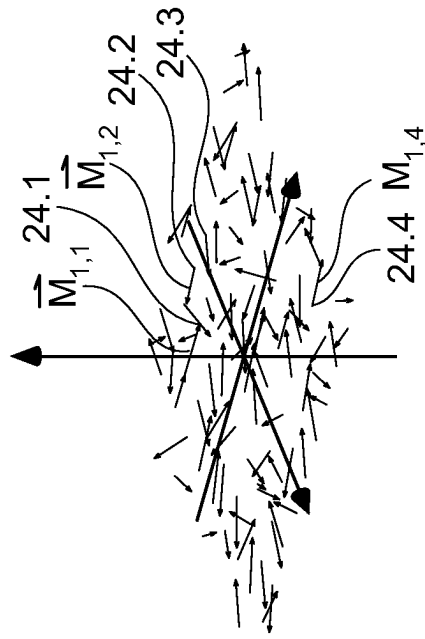


Fig. 2b

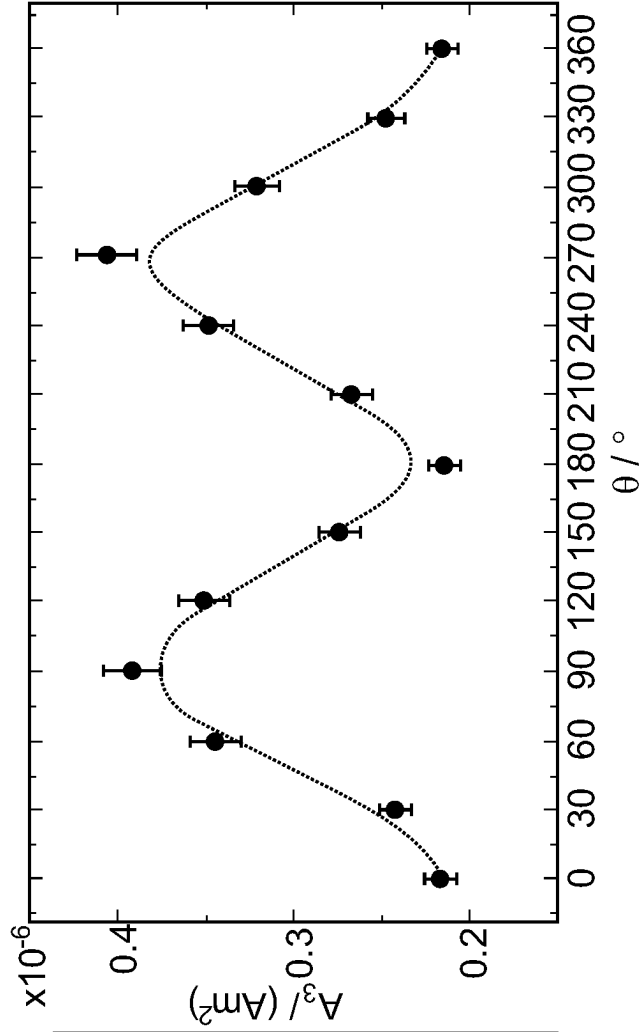


Fig. 2d

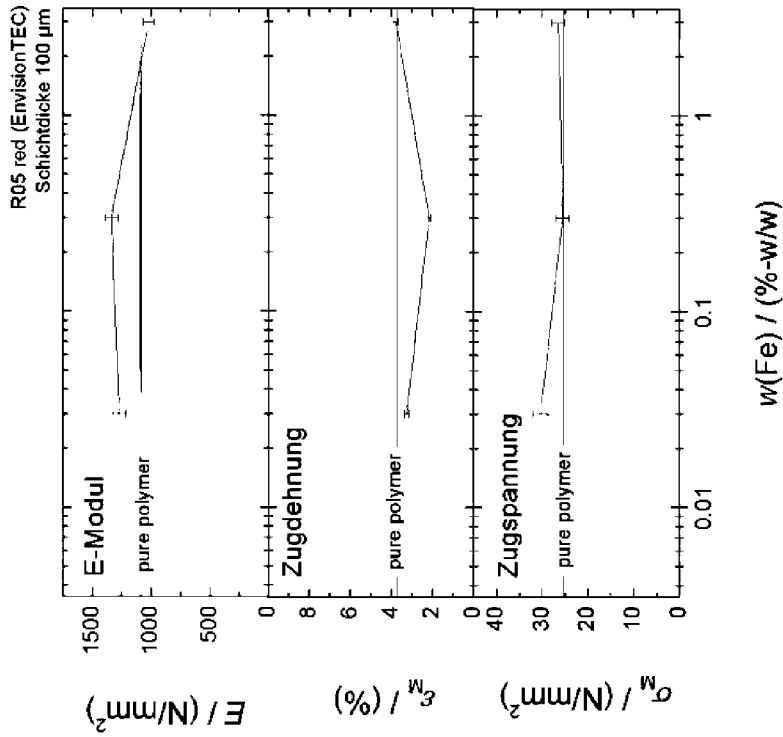


Fig. 3a

Fig. 3b

