

Anna Achatz, BSc

Prozessentwicklung zur Verarbeitung von Natriumacetat-Trihydrat für den 3D-Druck

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

im

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreut von:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Gamse
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

und

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Haas
Institut für Fertigungstechnik

Graz, Jänner 2017

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

.....

date

(signature)

Masterarbeit
von
Frau Anna Achatz

Prozessentwicklung eines 3D-Druckverfahrens für Beton unter
Berücksichtigung ökonomischer Aspekte

Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Masterarbeit ist die Ideenfindung sowie eine Prozessentwicklung für ein 3D-Druck-Verfahren, welches Beton und ein passendes Stützmaterial gleichzeitig auf eine Plattform aufbringt. Eine Literaturrecherche sowie die Durchführung von unterschiedlichen Versuchen sollen die notwendigen Erkenntnisse dafür bereitstellen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nützen, um mich bei allen zu bedanken, die mich bei meiner Masterarbeit tatkräftig unterstützt haben:

Beim Institut für Fertigungstechnik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Franz Haas möchte ich mich herzlich für die Schaffung der organisatorischen Rahmenbedingungen und den Einblick als Verfahrenstechnikerin in diesen interessanten Themenbereich bedanken.

Durch die Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Thomas Gamse war es mir möglich, diese Arbeit auf einer anderen Fakultät durchzuführen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Dipl.-Ing. Markus Brillinger für die tatkräftige Unterstützung, die vielen anregenden Diskussionen, für die Korrektur und die tolle Betreuung bei der Masterarbeit bedanken.

Weiters möchte ich mich auch beim Institut für Tragwerksentwurf bei Herrn Ass.-Prof. Dr. Andreas Trummer und Herrn Dipl.-Ing. Christian Pichlkastner bedanken, die ebenfalls kräftig am Projekt mitgewirkt haben und die Räumlichkeiten sowie den Roboter für den Versuch zur Verfügung gestellt haben.

Außerdem sei dem Unternehmen IDEE & DESIGN The Art Factory GmbH unter der Leitung von Herrn Christian Fuchs für die finanzielle Unterstützung des Projektes gedankt.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch meinen Eltern, Geschwistern, Verwandten und Freunden für ihre Unterstützung und die aufmunternden Worte während einiger Höhen und Tiefen. Außerdem möchte ich mich bei meinen Eltern ganz besonders für die Ermöglichung des Studiums und die Unterstützung während des Studiums bedanken.

Kurzfassung

Das Ziel dieser Masterarbeit ist ein neuwertiges und innovatives Additives Fertigungsverfahren zu entwickeln. Dazu wurde eine Salzlösung (Natriumacetat-Trihydrat und Wasser) und Beton als die zu verarbeitenden Materialien gewählt.

Die Untersuchung des Rohstoffs (Natriumacetat-Trihydrat) und deren Prozessführung waren die Kernaufgabe dieser Arbeit. Unterschiedliche Salzlösungskonzentrationen wurden hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und Festigkeit geprüft.

Im Rahmen der Arbeit zeigte sich, dass sich eine Natriumacetat-Trihydrat-Konzentration mit 43 gew% Wasser gut für die Additive Fertigung eignet. Dabei konnte eine ausreichende Festigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit bei gleichzeitig guter Handhabung sichergestellt werden.

Aus den Messungen und Versuchen wurde schließlich die Prozessführung für die Verarbeitung von Natriumacetat-Trihydrat abgeleitet.

Abschließend sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Abstract

The aim of the master thesis was to develop an innovative additive manufacturing process. A salt solution (sodium acetate trihydrate and water) and concrete were selected for the processed materials.

Investigations of the raw material (sodium acetate trihydrate) and the process were the core tasks of this work. Different salt solution concentrations were tested in regard to the processability and strength.

The result shows, that a sodium acetate trihydrate concentration of 43 m% water is suited for the additive manufacturing. This concentration offers a sufficient strength and crystallisation rate with good handling simultaneously.

The process designed for the processability with sodium acetate trihydrate was derived from measurements and experiments.

In conclusion all relevant results of the work were summarized.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	2
2.1	Definition wichtiger Begriffe	2
2.2	Additive Fertigung	7
2.2.1	Umweltverträglichkeit	9
2.3	Eingesetzte Materialialien	9
2.3.1	Natriumacetat-Trihydrat und deren wässrige Lösungen	9
2.3.2	Beton	19
3	Prozessentwicklung.....	26
3.1	Variante 1: Natriumacetat-Trihydrat zu Beginn auftragen.....	28
3.1.1	Versuch Nr.1: Ermittlung der entscheidenden Einflussfaktoren in der Prozessführung	28
3.1.2	Versuch Nr.2: Messung der Einflussfaktoren in der Prozessführung	30
3.1.3	Versuch Nr.3: Einfluss der Konzentration der Lösung auf die Festigkeit der erzeugten Bauteile	36
3.1.4	Versuch Nr.4: Empirische Ermittlung der Prozessführung mittels Roboter	41
3.1.5	Bauteilauslegung	47
3.1.6	Prozessschaubild für die Additive Fertigung mit Natriumacetat-Trihydrat.....	53
3.1.7	Versuch Nr.5: Automatisierung des Prozesses.....	55
3.2	Variante 2: Natriumacetat-Trihydrat und Beton simultan auftragen.....	58
3.2.1	Versuch Nr.6: Kompatibilität der Materialien Natriumacetat-Trihydrat und Beton.....	59
3.2.2	Versuch Nr.7: Untersuchung der Randzonenphänomene (Ausblühungen).....	64
3.3	Variante 3: Beton zu Beginn auftragen	66
4	Zusammenfassung.....	67
5	Ausblick	68
6	Anhang	69
6.1	Symbolverzeichnis	69
6.2	Abkürzungsverzeichnis	71
6.3	Abbildungsverzeichnis	71
6.4	Tabellenverzeichnis	72
6.5	Literaturverzeichnis.....	73

1 Einleitung

Seit der industriellen Revolution im 18./19. Jahrhundert und den damit immer schneller voranschreitenden Industriezeitalter verkürzen sich die Abstände zwischen neuen innovativen Erfindungen. [1]

Anforderungen an Produkte werden immer höher, bei gleichzeitig kürzer werdender Lebensdauer. Produkte sollen innovativ und technisch auf höchstem Stand sein. Gleichzeitig soll sich die Produktionszeit verkürzen und eine schnelle Verfügbarkeit gewährleistet werden. [1]

Moderne Fertigungsverfahren, wie zum Beispiel additive Verfahren, sollen die heutigen Kundenwünsche erfüllen. [1]

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines innovativen Additiven Fertigungsverfahrens, das die Werkstoffe Beton und ein passendes Stützmaterial verarbeitet. Hierfür ist es zu Beginn notwendig, bestimmte Fachbegriffe zu erklären. In weiterer Folge werden die Vorteile, die Verarbeitbarkeit der Werkstoffe und der grundlegende Verfahrensablauf der Additiven Fertigung erläutert.

2 Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen sollen den Einstieg in die Thematik erleichtern. Zuerst werden Begriffe definiert, die die Verständlichkeit der Dokumentation erleichtern sollen. Des Weiteren wird in diesem Kapitel auf die Additive Fertigung und die eingesetzten Materialien (Natriumacetat-Trihydrat und Beton) hinsichtlich der Verarbeitung und prozessbestimmenden Größen eingegangen. Es sei vorab erwähnt, dass als passendes Stützmaterial für den Beton Natriumacetat-Trihydrat gefunden werden konnte, weshalb dieses Material bereits in diesem Kapitel detailliert erläutert wird.

2.1 Definition wichtiger Begriffe

Carbonatisierung

Als Carbonatisierung bezeichnet man die chemische Reaktion zwischen Calciumhydroxid (Zementstein) und dem in der Luft enthaltenen Kohlendioxid. Diese Reaktion findet in jedem Betonbauteil statt. [2]

deionisiertes Wasser

Das deionisierte Wasser ist frei von Fremdionen. Durch Entsalzen in einem Ionentauscher werden dem Wasser die Fremdionen entzogen. [3]

Dissoziation

Dissoziation (lat. dissociatio = Trennung) bezeichnet die Spaltung eines Ions oder Moleküls in geladene oder ungeladene Untereinheiten. Die Umkehrung wird als Assoziation (lat. associatio = Vereinigung) bezeichnet. [4]

Hydratation

Bei der Hydratation werden in Wasser gelöste Teilchen von Wassermolekülen, aufgrund von molekularen Kräften, umhüllt. Die freigesetzte Energie wird durch die Hydratationsenthalpie beschrieben. [5]

inkongruent

Inkongruente Lösungen lassen sich durch einen Zerfall der intermediären Phase V (Abb. 2-1) in zwei neue Phasen vor dem Erreichen der Liquiduslinie beschreiben. Ursache für den Zerfall ist das Eintreten einer peritektischen Reaktion. [6]

Nachdem Unterschreiten der Liquiduslinie werden aus der intermediären Phase V B-Kristalle ausgeschieden (Abb. 2-1). Erst beim Erreichen der Solidustemperatur entsteht durch das Einsetzen der peritektischen Reaktion eine feste Phase aus V und B-Kristallen. [7]

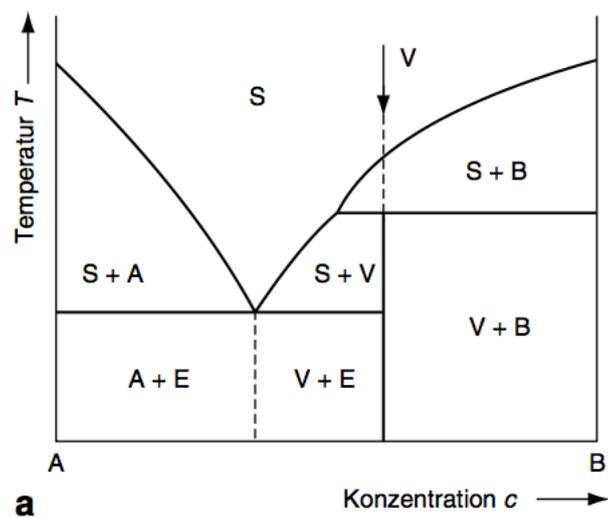


Abb. 2-1: Zustandsschaubild mit inkongruentem Schmelzverhalten in der intermediären Phase V [7]

Kristallwasser

Wassermoleküle lassen sich in Kristallstrukturen einlagern, ohne sich dabei an ein Ion zu assoziieren. Das dabei eingelagerte Wasser wird als Kristallwasser bezeichnet. In der chemischen Formel wird der Wasseranteil mit einem Punkt getrennt angeschrieben (beispielsweise $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ liest man als CH_3COONa mit 3 Mol H_2O). [5]

Lösung

Als Lösung wird ein flüssiges oder festes homogenes Gemisch bezeichnet. Dafür sind mindestens zwei Stoffe notwendig. [5]

Massenanteil

Der Massenanteil w_A ist das Verhältnis von einem gelösten Massenanteil des Stoffes A zu der Gesamtmasse der Lösung (Gleichung (2-1)). Die Einheit des Massenanteils wird in Massen- [w%] oder Gewichtsprozent [gew%] angegeben. [5]

$$w_A = \frac{m_A}{m_{probe}} \quad (2-1)$$

Eine wässrige Lösung der Stoffe A und B mit einem Anteil von 45 gew% des Stoffes A ($w_A = 0,45$) enthält 45 g A und 55 g B in einer 100 g Lösung. [5]

Achtung! In dieser Arbeit wird Natriumacetat-Trihydrat verwendet, wodurch der eigene Feuchtegehalt und das Kristallwasser zu berücksichtigen sind, d.h. für eine Lösung kann der Massenanteil nicht nach Gleichung (2-1) berechnet werden.

metastabil

Metastabil beschreibt Systeme, die weder im stabilen noch instabilen Zustand vorliegt. Durch Hinzufügen von Keimen (Impfkristallen, Schmutzpartikel, ...) können metastabile Systeme in einen stabilen Zustand übergeführt werden. [5]

Salzhydrate

Als Salzhydrate werden Salze bezeichnet, die eine definierte stöchiometrische Menge an Kristallwasser enthalten. [8]

Segregation

Unter Segregation versteht man die Ausscheidung von festen Teilchen aus einer Lösung nach Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze. In der Regel ist die Löslichkeit bei höheren Temperaturen größer als bei tieferen Temperaturen. Die Löslichkeitsgrenze ist dabei von der Zusammensetzung der Lösung und der Temperatur abhängig. [7]

Im Falle des Natriumacetat-Trihydrat äußert sich die Segregation in Form von länglichen, farblosen, reinen Natriumacetat-Kristallen, die sich als Niederschlag am Boden ansammeln. [9]

peritektische Reaktion

Bei der peritektischen Reaktion kommt es primär zur Umsetzung von erstarrten Mischkristallen α und einer Schmelze S (Abb. 2-2a) in eine neue Mischkristallart β (Abb. 2-2b) [7]. Die Bildung der neuen β Mischkristalle erfolgt an der Oberfläche der α Mischkristalle [6]. Bei vollständiger Ausbildung der peritektischen Reaktion ergibt sich kein Gleichgewichtsgefüge (Abb. 2-2c) sondern ein Nichtgleichgewichtsgefüge (Abb. 2-2d). Die **peritektische Reaktion** läuft bei der peritektischen Temperatur ab (Abb. 2-3). [6] [7]

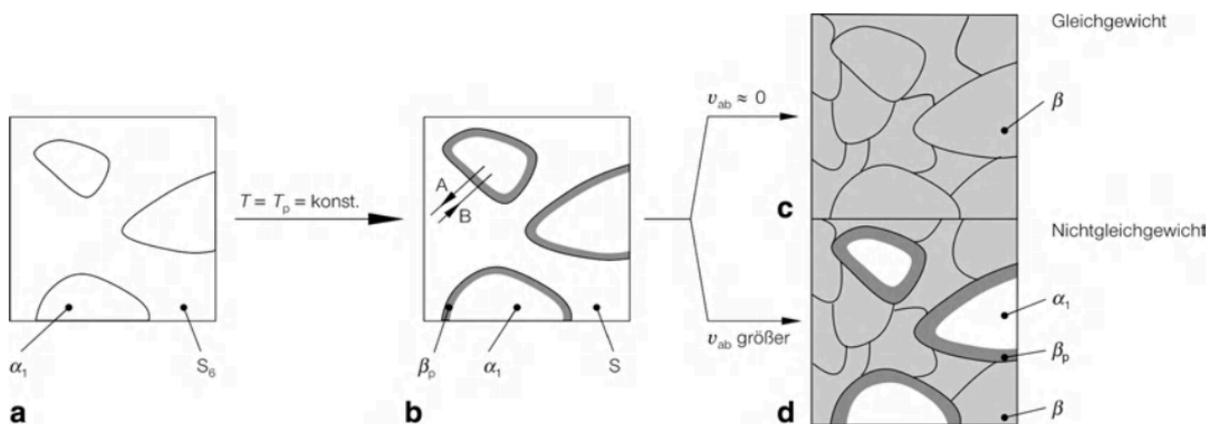


Abb. 2-2: schematischer Ablauf der peritektischen Reaktion [7]

peritektisches System

Peritektische Systeme beschreiben Mehrstoffsysteme, die im flüssigen Zustand eine vollkommene Löslichkeit und im festen Zustand eine begrenzte Löslichkeit aufweisen. [7]

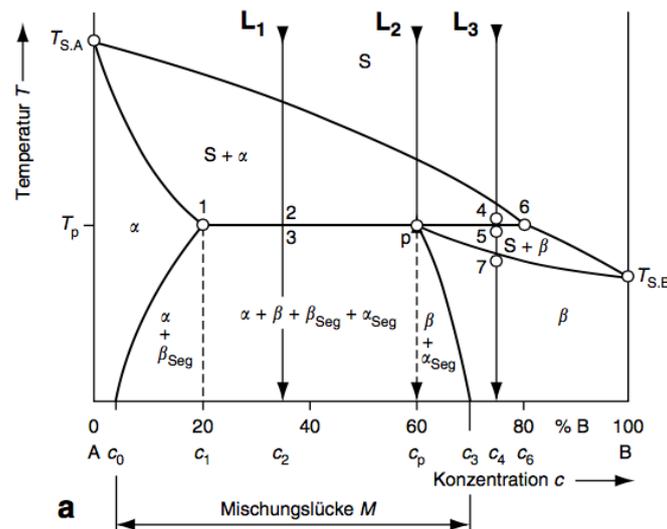


Abb. 2-3: Zustandsschaubild mit einem Peritektikum [7]

Phasenwechselmaterial

Als Phasenwechselmaterialien werden Materialien bezeichnet, die beim Phasenübergang eine materialcharakteristische thermische Energie aufnehmen oder abgeben können. Phasenwechselmaterialien lassen sich in organische (Alkane, Wachse und Paraffine) und anorganische (Salzhydrate, Wasser, Nitrate, Chloride, Hydroxide sowie deren eutektischen Mischungen) einteilen. [10]

Phasenwechselmaterialien können durch die Abgabe von latenter Wärme eine regelmäßige Verfügung gewährleisten und somit als Energiespeicher dienen. Überschüssige Energie soll gespeichert werden und zu Zeiten hohen Energiebedarfs wieder abgegeben werden. [11]

Zyklusstabilität

Die Zyklusstabilität beschreibt die Anzahl an Phasenwechsel eines Materials, bevor ein Versagen oder eine chemische Veränderung des Materials eintritt.

2.2 Additive Fertigung

In der aktuellen Ausgabe der VDI-Richtlinie 3404 [12] wird der Begriff Additive Fertigung wie folgt definiert:

Werden Bauteile schichtweise bzw. durch Aneinanderfügen von Volumenelementen aufgebaut, so spricht man von „Additiven“ Fertigungsverfahren. Fräsen, Bohren, Erodieren, Schleifen, Drehen usw. gehören den subtraktiven (abtragenden) Fertigungsverfahren an, d.h. die Formgebung erfolgt durch Materialabtrag. In der Öffentlichkeit wurden die Additive Fertigungsverfahren unter dem Begriff „3-D-Druck“ bekannt. [13]

Viele Produkte werden häufig als „Lifestyle“ genutzt und zur repräsentativen Widerspiegelung von Lebenseinstellungen. Neben der Forderung an billiger Massenfertigung möchte der Kunde ein individuell auf sich und seine Bedürfnisse angepasstes Produkt. Zudem haben Untersuchungen ergeben, dass die Produktlebenszeit um 5% pro Jahr sinkt. Die Randbedingungen für die Produktentwicklung ändern sich damit also stetig. Additive Fertigungsverfahren könnten zur Erfüllung der zukünftigen Anforderungen eine tragende Rolle spielen. [12]

Der wesentliche Vorteil der Additiven Fertigungsverfahren liegt in der Herstellung beinahe jeder erdenklichen Form [1]. Geometrisch komplexe Werkstücke können realisiert werden, die mit konventionellen Fertigungsverfahren nicht oder nur aufwendig umsetzbar sind. Bei geringen Stückzahlen können qualitativ hochwertige Produkte bei verkürzter Produktentwicklungszeit auf den Markt gebracht werden. [13]

Der Trend führt in Zukunft zu komplexer geformten, festigkeits- und topologieoptimierten sowie funktionsintegrierten Bauteilen. Eine Realisierung ist mit herkömmlichen Fertigungsverfahren wie Fräsen, Drehen oder Gießen nur bedingt möglich bzw. mit hohen Kosten verbunden. [1]

Ein weiterer Vorteil der Additiven Fertigungsverfahren liegt in der Zeitreduktion der Bauteilherstellung. Durch Verringerung der Zeit in der Produktionsphase kann viel Geld eingespart werden. In der heutzutage schnelllebigen Wirtschaft ist die Zeit einer der Schlüsselfaktoren, die zum Erfolg führen. [12]

Abb. 2-4 gibt einen Überblick über die Additiven Fertigungsverfahren. Diese können nach dem Aggregatzustand des Ausgangsmaterials in Untergruppen eingeteilt werden.

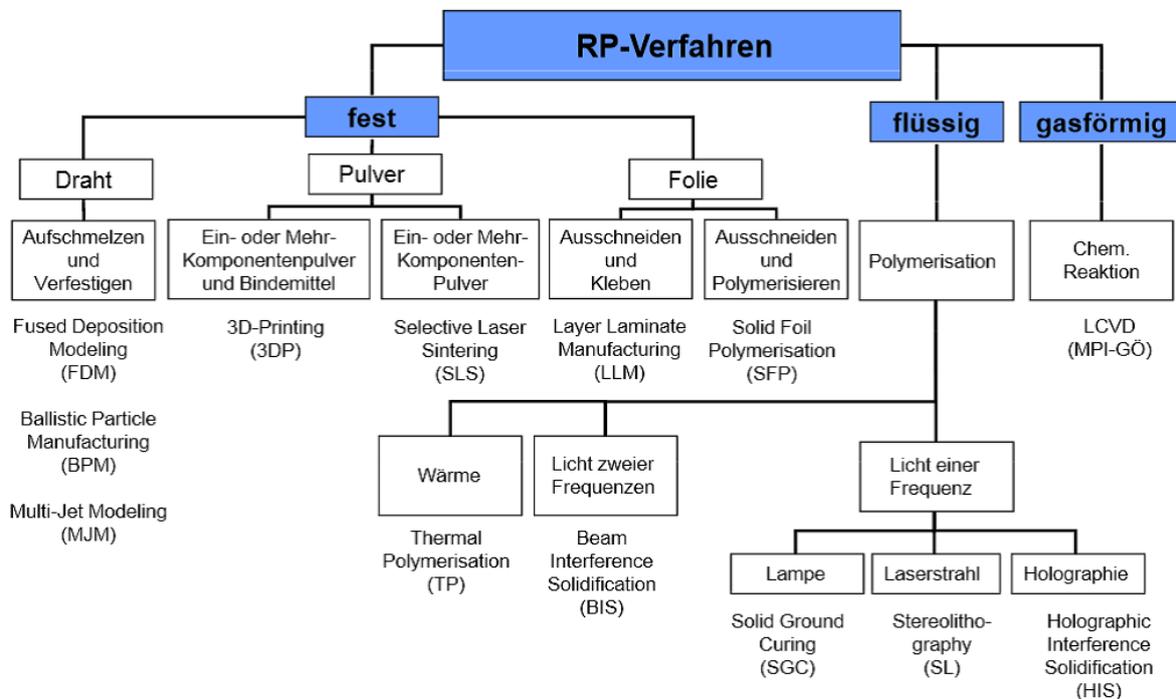


Abb. 2-4: Klassifizierung Additiver Fertigungsverfahren [12]

Streng genommen handelt es sich bei den Additiven Fertigungsverfahren um ein $2\frac{1}{2}D$ -Verfahren. Bauteile entstehen durch eine 2D Struktur in der Ebene und einer genau definierten Schichtdicke. Die Geometrie eines Bauteiles entsteht durch die flächenmäßige Erzeugung in einer zweidimensionalen Ebene. Die Achse normal zu dieser Ebene repräsentiert die Schichtdicke, wodurch diese als $\frac{1}{2}$ Dimension betrachtet wird. Es schließt jedoch nicht die 3D-Fähigkeit einiger bereits eingesetzter Drucker aus. Die Fertigung von Bauteilen mittels Additiver Fertigung setzt ein dreidimensionales-CAD-Modell voraus. Der CAD-Volumskörper wird mathematisch in Schichten zerlegt, das physikalische Schichtenmodell. Das Schichtenmodell wird durch eine Schnittstelle an die Additive Fertigungsanlage übertragen. Anhand einer anlagenspezifischen Software lässt sich eine eventuell notwendige Hilfsgeometrie (Stützen usw.) erstellen, sowie deren Steuerung und Eingabe erforderlicher Maschinenparameter. Das besondere an der Additiven Fertigung ist, dass eine Herstellung von Bauteilen direkt aus Computerdaten möglich ist. [12]

In der weiteren Arbeit werden die Begriffe Baurichtung und Bauebene verwendet. Dabei soll die Baurichtung die Richtung des additiven Aufbaus beschreiben und die Bauebene die zweidimensionale Ebene.

2.2.1 Umweltverträglichkeit

Aufgrund der Vielfalt an unterschiedlichen Additiven Fertigungsverfahren ist eine allgemein gültige Aussage über die Umweltverträglichkeit nicht möglich. Jedes individuelle System unterliegt eigenen Umweltauflagen. Wichtige gesetzliche Richtlinien der Additiven Fertigungsverfahren sind das Baurecht, das Wasserrecht, das Gewerbeamt, das Immissionsschutzrecht, das Chemikalienschutzrecht und das Abfallrecht. [12]

2.3 Eingesetzte Materialialien

2.3.1 Natriumacetat-Trihydrat und deren wässrige Lösungen

Natriumacetat-Trihydrat ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) ist das Natriumsalz der Essigsäure. Es kann mit NaOAc oder NaAc abgekürzt werden. Im Englischen wird oft die Abkürzung SAT (engl. sodium acetate trihydrate) verwendet. Die Abkürzung SAT wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit des Öfteren verwendet.

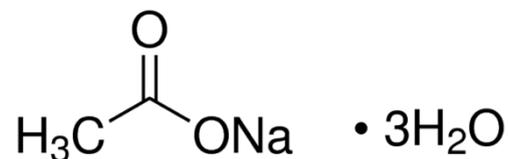


Abb. 2-5: Strukturformel von Natriumacetat-Trihydrat [14]

Natriumacetat-Trihydrat gehört zu den Salzhydraten. Bei Zufuhr von Wärme verliert das Salz das Kristallwasser und geht in ein wasserfreies Salz, Natriumacetat (Abb. 2-5) über. Eine Wasserzufuhr bewirkt die Rückkehr zum ursprünglichen Salzhydrat. Der Vorgang lässt sich anhand eines Kreisprozesses (Abb. 2-6) beschreiben, und ist theoretisch beliebig oft wiederholbar. [8]

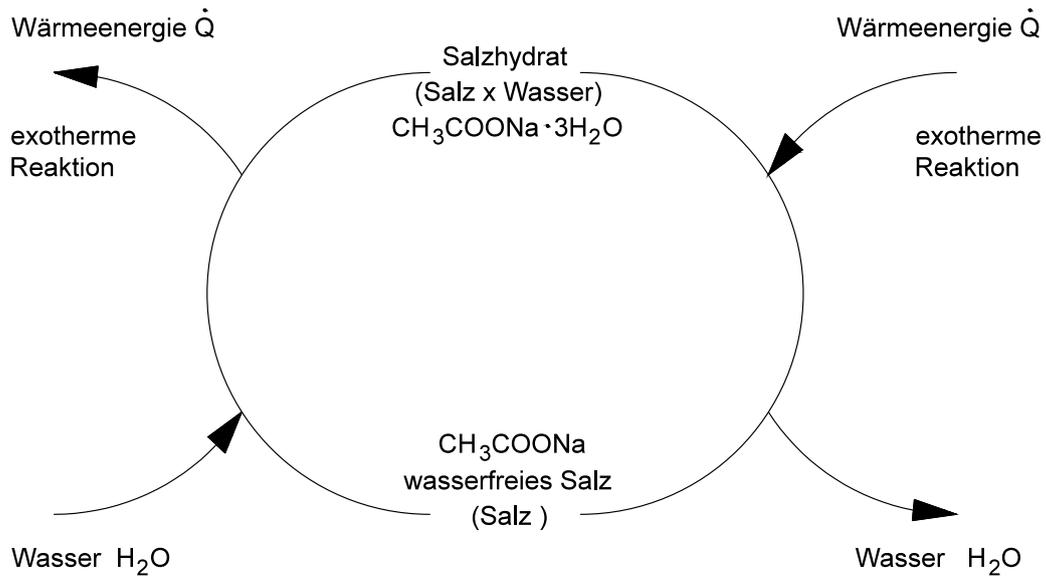
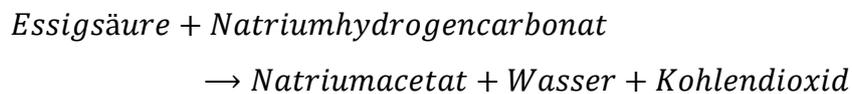
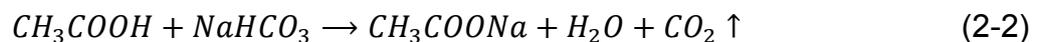


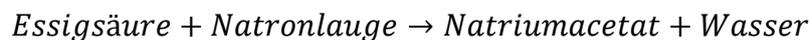
Abb. 2-6: Kreisprozess von Salzhydraten in Anlehnung an [8]

2.3.1.1 Herstellung

Natriumacetat-Trihydrat lässt sich durch eine chemische Reaktion von Natriumhydrogencarbonat mit konzentrierter Essigsäure herstellen.



Ebenfalls kann eine Herstellung durch die Neutralisation der Essigsäure mit Natriumhydroxid (Natronlauge) erfolgen [15]. Dabei handelt es sich um eine exotherme Reaktion.



2.3.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Beim Natriumacetat-Trihydrat handelt es sich um eine feste, farblose und geruchlose Chemikalie [11] [16], mit folgenden Eigenschaften:

Tab. 2-1: Physikalische und chemische Eigenschaften von Natriumacetat-Trihydrat [11] [14] [15] [16] [17]

Eigenschaft	
Formel	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$
Molare Masse	136,08 g/mol
Dichte	1,42 g/cm ³ (bei 20°C)
pH-Wert	pH 7,5-9,2 (bei 50g/L H_2O sol. und 20°C)
Wasserlöslichkeit	613 g/L (bei 20°C)
Schmelztemperatur	58°C
Zersetzungstemperatur	123°C
Zündtemperatur	607°C
spez. Wärmekapazität	2,79 kJ/kgK
Schmelzenthalpie	226 kJ/kg
Akute orale Toxizität	LD50 Ratte: 3.530 mg/kg ¹
Akute inhalative Toxizität	LC50 Ratte: > 30 mg/l; 1 h ; Staub/Nebel ¹

Die Kosten von 1 kg Natriumacetat-Trihydrat belaufen sich auf 22,18 € [18]. Das Salz weist eine hohe Zyklenstabilität auf [8] [11]. Nach 1000 Zyklen konnte keine chemische Veränderung der Salze festgestellt werden [8] [19].

Am Phasenübergang fest-flüssig besitzt das Salz eine ausreichend geringe Volumenänderung, sodass es beim Erhitzen des Materials zu keiner großen zusätzlichen Ausdehnung kommt [11]. Ferner verfügt Natriumacetat-Trihydrat über eine gute Löslichkeit in Wasser [20]. Durch eine Temperaturerhöhung lässt sich die Löslichkeit erhöhen [21].

Natriumacetat-Trihydrat neigt dazu, während des Erstarrungsvorganges zu unterkühlen. Die Folgen einer Unterkühlung können ein Entmischen/ Segregation der

¹ bezogen auf Natriumacetat (wasserfreies Salz)

Salzlösung sein. [11] Eine unterkühlte Flüssigkeit ist gegenüber äußeren Störungen sehr empfindlich. „Impfkristalle“ können beispielsweise ein Erstarren der unterkühlten Lösung bewirken. [22] Natriumacetat-Kristalle, die bei einer Segregation ausfallen, können jedoch keine Erstarrungskristallisation bewirken.

Wird Natriumacetat-Trihydrat nur teilweise geschmolzen, erstarrt es beim Abkühlen sofort. Das Salzhydrat besitzt eine hohe Schmelzenthalpie bei geringer Dichte und ist nicht toxisch. [15] [23]

Erst beim Erhitzen auf 123°C spaltet sich das enthaltene Kristallwasser ab. [11]

Aluminium bildet in Kontakt mit Säuren oder Basen Wasserstoff [4]. Der pH-Wert von Natriumacetat-Trihydrat beträgt 7,5-9,2, daher liegt Natriumacetat-Trihydrat als Base vor. Durch die Wasserstoffentwicklung kann der Wasserstoff beim Entweichen zum einen eine Gefügelockerung bewirken und zum anderen die Zusammensetzung verändern.

Phasendiagramm

In Abb. 2-7 ist das binäre Phasendiagramm von Natriumacetat-Trihydrat und Wasser dargestellt. Dieses Phasendiagramm gibt Auskunft über den vorliegenden Aggregatzustand bei einem definierten Mischungsverhältnis und einer bestimmten Temperatur.

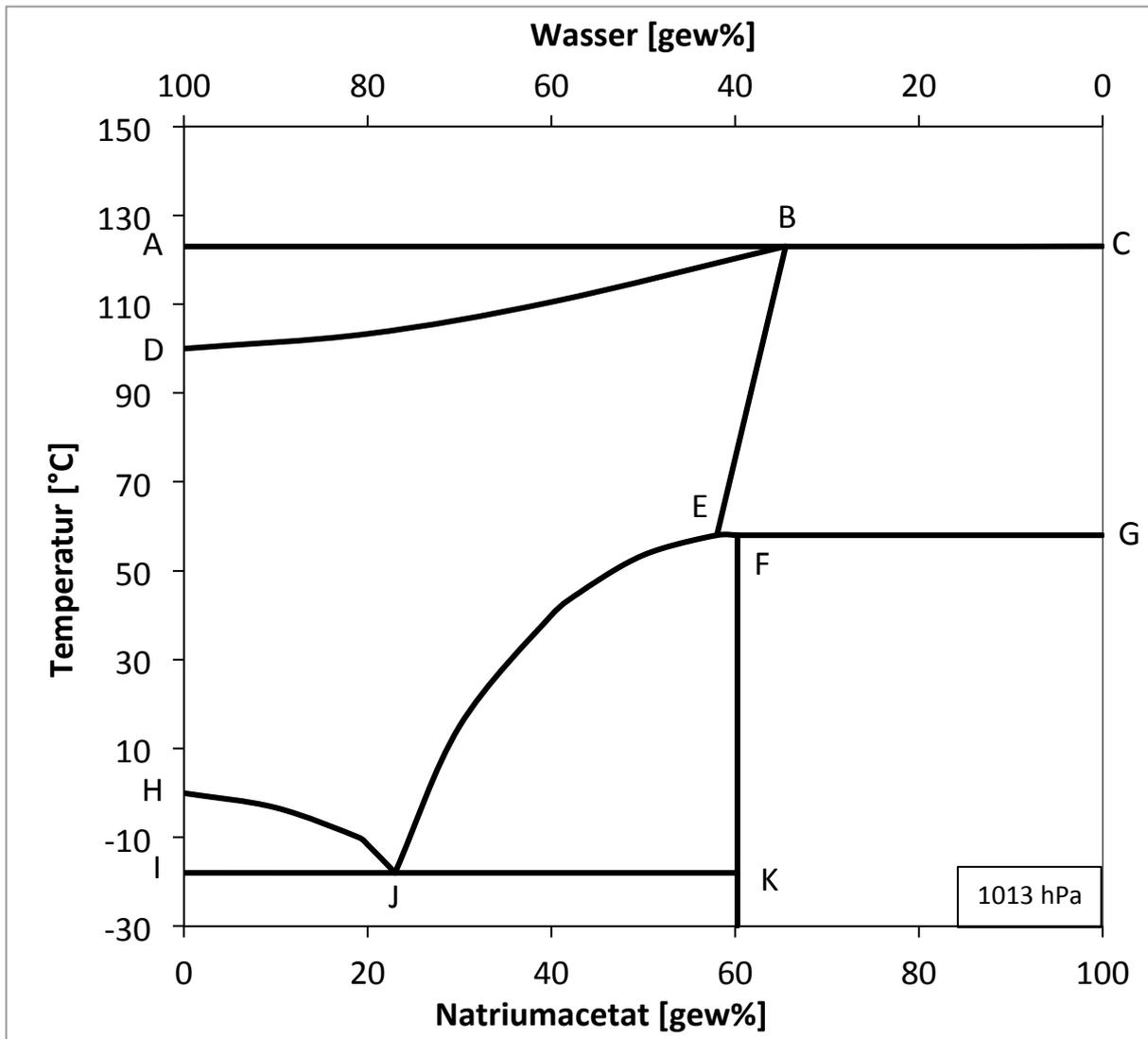


Abb. 2-7: Phasendiagramm von Natriumacetat-Trihydrat und Wasser in Anlehnung an [9] [15] [19] [24] [25].

Die Abszisse gibt die gelöste Menge an Natriumacetat-Trihydrat im Wasser an. Auf der linken und rechten Seite liegen Wasser und Natriumacetat-Trihydrat als Reinstoffe vor. Die Ordinate beschreibt die Temperatur. [9]

Jede Fläche innerhalb eines Linienzugs charakterisiert einen Aggregatzustand des binären Systems, wie in Tab. 2-2 angeführt.

Tab. 2-2: Phasen von Natriumacetat-Trihydrat und Wasser (Eigene Darstellung)

eingeschlossene Fläche eines Linienzuges	Wasser H_2O	Natriumacetat-Trihydrat $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	Natriumacetat CH_3COONa
oberhalb ABC	gasförmig	gasförmig	-
ABD	gasförmig	flüssig	-
DBEHJ	flüssig	flüssig	-
HIJ	flüssig	flüssig	-
unterhalb IJK	fest	fest	-
EFJK	flüssig (metastabil) fest (gebunden, stabil)	flüssig (metastabil) fest (stabil)	-
FGK	-	flüssig (metastabil) fest (stabil)	flüssig (metastabil) fest (stabil)
BCEFG	-	flüssig	flüssig

Folgende Linienzüge sind von entscheidender Bedeutung und haben daher einen eigenen Namen:

ABC Taulinie

HJEG Liquiduslinie

IJK Soliduslinie

EB Löslichkeitskurve von Wasser in Natriumacetat-Trihydrat

Reines Wasser weist einen Schmelzpunkt von 0°C und einen Siedepunkt von 100°C bei 1013 hPa auf.

Wird Natriumacetat-Trihydrat in Wasser in geringen Mengen gelöst, erniedrigt sich der Schmelzpunkt und erhöht sich der Siedepunkt.

Bei weiterer Erhöhung des Anteils von Natriumacetat-Trihydrat in der Lösung kommt es bei 58 gew% und einer Temperatur von 58°C zu einer peritektischen Reaktion.

Dieser Punkt (E) wird als Peritektikum bezeichnet. Hierbei bildet sich 58 gew% Natriumacetat (wasserfreies Salz) und 42 gew% Wasser. [15] [19]

Natriumacetat-Trihydrat weist aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung bei 60,28 gew% ein stöchiometrisches Verhältnis (Linienzug FK) auf. Dies bedeutet, dass das gesamte Wasser in Form von Kristallwasser gebunden ist. [15]

Eine Temperaturerhöhung der stöchiometrischen Zusammensetzung auf 58°C bewirkt eine Zersetzung von Natriumacetat-Trihydrat in Natriumacetat und Wasser. Tritt eine Segregation (Ausflockung von Natriumacetatkristalle) bei dieser oder erhöhter Salzkonzentration ein, können durch Erhitzen der Lösung auf über 78°C diese Kristalle wieder in Lösung gebracht werden. [24] [25]

Eine Besonderheit dieses binären Systems ist, dass innerhalb des Linienzugs EFJK und FGK zwei Aggregatzustände möglich sind. [9]

Im Linienzug EFJK kann Wasser und Natriumacetat-Trihydrat in flüssigem Aggregatzustand (Lösung) vorliegen. Dieser Zustand ist metastabil, die Lösung wird auch als unterkühlt bezeichnet. Geringste Störungen dieses metastabilen Gleichgewichts führen den flüssigen in einen festen (stabilen) Aggregatzustand über. [9]

Die Fläche innerhalb des Linienzuges FGK charakterisiert eine unterkühlte Flüssigkeit von Natriumacetat-Trihydrat mit ausgefallenen Natriumacetat-Kristallen. Hingegen oberhalb, im Linienzug BCEFG liegt Natriumacetat-Trihydrat und Natriumacetat in Form einer Salzlösung vor. [9]

2.3.1.3 Vorteile

Der Vorteil von Natriumacetat-Trihydrat gegenüber anderen Salzhydraten liegt darin, dass es als Korrosionsinhibitor gilt. Das bedeutet, dass die Salzschnmelze die Eigenschaft besitzt, leicht alkalisch zu reagieren und somit die Korrosion hemmt. [11]

Die Herausforderungen im Umgang mit Natriumacetat-Trihydrat liegen allerdings in der Phasenumwandlung bzw. in der Neigung von Segregation der unterkühlten Lösung. Neben geringer Masse und Volumen besitzt Natriumacetat-Trihydrat eine hohe latente Schmelzwärme von 264 kJ/kg [10] [26] und ist daher vielen anderen

Phasenwechselmaterialien überlegen. Der Einsatzbereich von Natriumacetat-Trihydrat liegt zwischen -50° und 120°C . Die Freisetzung der latenten Wärme erfolgt durch die Kristallisation der Lösung. Die latente Wärme wird technisch vorwiegend am Phasenübergang fest-flüssig ausgenutzt. [10]

2.3.1.4 Verwendung

Das Anwendungsgebiet von Natriumacetat-Trihydrat ist vielseitig. Die Verwendung reicht von der Acetylierung, Herstellung von Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigsäureethylester, in der Färberei, Gerberei, Galvanisierung, als Puffersystem, in der Kautschuk-Fabrikation, in der analytischen Chemie zur Neutralisation von Mineralsäuren bis hin zur Medizin. [3]

Ebenso wird es in der Lebensmittelindustrie als Konservierungsstoff (E262) eingesetzt. In der Technik gilt Natriumacetat-Trihydrat als vielversprechender Latentwärmespeicher. [15] [20] [21]

Natriumacetat-Trihydrat wird aufgrund seiner hohen Schmelz-, Lösungs- und Verdampfungsenthalpie gerne als Phasenwechselmaterial eingesetzt. [10]

Der Anwendungsbereich reicht von der Heizungs-, Klima- und Gebäudetechnik bis hin in den Komfortbereich (z.B. Funktionsbekleidung oder zur Temperierung von Lebensmitteln). [11]

2.3.1.5 Umweltverträglichkeit

Natriumacetat-Trihydrat besitzt eine gute Umweltverträglichkeit [3] und ist zu 99% innerhalb von 28 Tagen biologisch abbaubar. In den OECD-Prüflinien wird wasserfreies Natriumacetat als leicht biologisch abbaubare Substanz eingestuft (Kennzeichnung 301A). [17]

2.3.1.6 Wiederverwendbarkeit

Aufgrund der guten Wiederverwendbarkeit (Recyclingfähigkeit) und Zyklenstabilität ermöglicht das Natriumacetat-Trihydrat einen ressourcenschonenden Einsatz. Das Material wurde bereits auf 1000 Zyklen getestet, wobei keine chemische Veränderung der Struktur von Natriumacetat-Trihydrat festgestellt werden konnte. [8] [19]

Das feste Natriumacetat-Trihydrat kann durch Energiezufuhr in Form von Wärme aufbereitet werden. Durch den relativ niedrigen Schmelzpunkt von 58°C [16] ist der thermische Energieeintrag ökonomisch günstig.

Durch die einfache Recyclbarkeit des Ausgangsmaterials können somit nicht mehr benötigte oder fehlerbehaftete Bauteile aus Natriumacetat-Trihydrat durch eine Phasenumwandlung wieder zum Ausgangsmaterial verarbeitet werden. Der in Abb. 2-6 veranschaulichte Kreisprozess kann zur Wiederverwertung angewendet werden.

2.3.1.7 Herstellung der Salzlösungskonzentration

Durch eine Massenbilanz, kann die notwendige Salzmenge (Gleichung (2-7)) berechnet werden, die zu einer gewissen Menge Wasser zugegeben werden muss, um eine bestimmte Konzentration im Gemisch zu erhalten.

Sei m_{probe} die Gesamtmasse der Lösung, so kann für die Gesamtmassenbilanz angeschrieben werden

$$m_{probe} = m_{salz} + m_{H_2O}. \quad (2-4)$$

Die Masse des trockenen Salzes $m_{salz,trocken} = m_{salz}$ errechnet sich mittels des Feuchtegehalts f des Natriumacetat-Trihydrat-Pulvers zu

$$m_{salz,trocken} = m_{salz} = m_{salz,feucht} \cdot (1 - f). \quad (2-5)$$

Der konzentrationsabhängige Gewichtsanteil an Wasser lässt sich anhand der nachfolgenden Gleichung bestimmen:

$$w_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{probe}} \quad (2-6)$$

Durch Umformen von Gleichung (2-6) auf m_{H_2O} , kann weiters Gleichung (2-6) und (2-5) in Gleichung (2-4) eingesetzt werden und erhält Gleichung (2-7).

$$m_{salz,feucht} = m_{probe} \cdot \frac{1-w_{H_2O}}{1-f} \quad (2-7)$$

Die Gleichung (2-7) stellt die Basis für die in den Versuchen berechneten Konzentrationen dar.

Durch Umformen von Gleichung (2-4) kann die notwendige Masse an Wasser (Gleichung (2-8)) ermittelt werden.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Probe}} - m_{\text{Salz}} \quad (2-8)$$

Die Herstellung der Salzlösungen für die Versuche in dieser Arbeit erfolgen auf der Waage Universal U6100S der Firma Sartorius. Der Genauigkeitsbereich dieser Waage liegt bei $\pm 0,1 \text{ g}$. Für die ersten Berechnungen wird für das Natriumacetat-Trihydrat-Pulver ein Feuchtegehalt von $f = 0,3972$ aus der Literatur verwendet. Das entspricht einem Wasseranteil von 39,72 gew% [22] im Natriumacetat-Trihydrat-Pulver. In Tab. 2-3 sind exemplarisch die Ergebnisse dieser Berechnung für die Gesamtmassen der Proben von 500 g und 1000 g angegeben.

Tab. 2-3: Massen für die Erstellung von 43 gew%² Wasser in der Salzlösungen (Eigene Darstellung)

Gesamtmasse	Masse an Salz	Masse an Wasser
$m_{\text{Probe}} [\text{g}]$	$m_{\text{Salz,feucht}} [\text{g}]$	$m_{\text{H}_2\text{O}} [\text{g}]$
500	472,8	27,2
1000	945,6	54,4

² Eine Konzentration von 43 gew% bedeutet, dass sich die Salzlösung aus 43 gew% Wasser und 57 gew% Natriumacetat zusammensetzt.

2.3.2 Beton

Beton ist seit der Antike ein bewährter Baustoff. Das Dreistoffsystem bestehend aus Zement, Wasser und Gesteinskörnung wurde durch Ausnützen heutiger Forschungsstandards auf ein Fünfstoffsystem ausgebaut. Unter dem heute eingesetzten Beton versteht man eine Mischung³ aus Zement, Gesteinskörnungen, Wasser, Zusatzstoffen und Zusatzmitteln. Eine zusätzliche Verwendung von leistungsfähigen Betonzusatzmitteln und Betonzusatzstoffen bieten den innovativen Fortschritt in der Betonbautechnik. Das Zement-Wasser-Gemisch ist neben der Verarbeitbarkeit für den Zusammenhalt verantwortlich. [27]

Für das Bauwesen zählt der Beton zu den wichtigsten Ausgangsstoffen der Gegenwart. [28]

Zement

Zu den Hauptbestandteilen von Zement zählen nach DIN EN 197-1 Portlandzementklinker, Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke), natürliche Puzzolane, Flugasche, gebrannter Schiefer, Kalkstein und Silicastaub. Zur Erstarrungsregelung können Calciumsulfat sowie andere Zusätze zur Beeinflussung der Eigenschaften hinzugefügt werden. [27]

Die wesentlichen Eigenschaften (Druckfestigkeit, Beständigkeit) verdankt der Beton dem Zement. Durch Vermengen von Wasser und Zement kommt es zu einer chemischen Reaktion (Hydratation), die den sogenannten Zementleim und in weiterer Folge den Zementstein bildet. [29]

Während der Hydratation wird Wärme (Hydratationswärme) frei. Die dadurch hervorgerufene Struktur im Zementstein ist für die mechanischen Eigenschaften (Dauerhaftigkeit und Dichtheit) eines Betons von großer Bedeutung. Wird Wasser und Zement gemischt, so bildet sich anfangs ein dünner Wasserfilm um die noch nicht hydratisierten Zementkörner. Die durch Wasserzufuhr hervorgerufene Hydratation lässt mit voranschreitender Zeit Hydratationsprodukte wachsen und füllt die anfangs von Wasser eingenommenen Zwischenräume. [27]

Anhand der Reaktion entsteht eine dauerhafte Verbindung zwischen dem

³ Zur Unterscheidung zwischen den Materialien wird für den angerührten Beton die Bezeichnung Mischung/Gemisch verwendet und für Natriumacetat-Trihydrat Lösung.

Zementstein und der Gesteinskörnung. [28]

Der Zement hat die Aufgabe, Sand, Kies, Splitt oder Schotter zu einem gleichmäßigen Beton zu formen. [29]

Der Zement bestimmt die Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten, die erreichbare Festigkeit, die Hydratationswärmeentwicklung, die Raumbeständigkeit, die spezifische Oberfläche, Schwind- und Quelleigenschaften sowie der erreichbare Widerstand gegen Frost, Alkalireaktion und chemischen Angriff. [27]

Gesteinskörnung

Gesteinskörnungen können sich aus Gemengen unterschiedlicher Korngrößen natürlicher, mineralischer Stoffen oder in Sonderfällen auch aus Metallen oder organischen Stoffen zusammensetzen. Besitzen die Körner im Gemenge ein Verhältnis zwischen Länge und Dicke größer als 3:1, so werden sie für die Anwendung im Beton als ungünstig eingestuft. [27]

Die Kornrohichte ist für die Gefügedichte und für die Betonart ausschlaggebend. Die Gesteinskörnung ist für die Widerstandsfähigkeit des Betons gegenüber äußeren Einflüssen verantwortlich. Je nach Anforderungen an den Beton (ständiger Wasserkontakt, häufiger Frost-Tau-Wechsel, Kontakt mit Chemikalien, starke mechanische Beanspruchung, Einsatz bei Temperaturen bis 250°C) müssen unterschiedliche Gesteinskörnungen gewählt werden. Die Gesteinskörnung muss außerdem gewährleisten, dass keine schädlichen Substanzen enthalten sind, welche die Eigenschaften des Betons negativ beeinflussen. Zusätzlich hängen von der Gesteinskörnung auch die Zementleimmenge und der Zementgehalt ab, die für die Gefügestruktur des Betons verantwortlich sind. [27]

Die Gesteinskörnung nimmt bis zu 80% der Masse und 70% des Volumens einer Betonmischung ein. [30]

Der E-Modul einer Gesteinskörnung bestimmt die Festigkeit des Endprodukts Beton. Eine gute Gesteinskörnung soll eine kompakte Form (kugelig oder würfelig) aufweisen. [27]

Betonzusatzmittel/ Betonzusatzstoffe

Die Zugabe von Betonzusatzmittel erfolgt in geringen Mengen. Chemische und physikalische Eigenschaften des Mörtels und Betons werden dadurch beeinflusst. Je nach Betonart und Anzahl an eingesetzten Zusatzmitteln legt die Norm Grenzwerte fest. Die Druckfestigkeit kann durch die Zugabe von Zusatzmittel/ Zusatzstoffen hinsichtlich seiner Anforderungen angepasst werden. Betonzusatzstoffe besitzen die Aufgabe, gezielte physikalische oder chemische Eigenschaften wie Konsistenz, Festigkeit, Dichte, Farbe oder Verarbeitbarkeit zu erzielen. Diese dürfen das Ansteifungsverhalten, Erstarren/ Erhärten, Festigkeit, Dauerhaftigkeit sowie Korrosionsschutz nicht beeinträchtigen. [27]

Wasser

Das Wasser ist für die Verarbeitbarkeit des Frischbetons verantwortlich. Grobkörnige Gesteine benötigen einen geringeren Wasseranteil bei der Betonherstellung und einen damit verbundenen geringeren Zementleimbedarf als feinkörnigere Gesteine. Grundsätzlich richtet sich die Wassermenge nach dem Oberflächenfeuchtegehalt der Gesteinskörnung. Charakterisiert wird diese durch den w/z-Wert (Wasser zu Zement Wert) und muss für jede individuelle Betonzusammensetzung separat ermittelt werden. Die meisten in der Natur vorkommenden Gewässer eignen sich als Zugabewasser. [27]

2.3.2.1 Herstellung

Zement, Gesteinskörnung und Wasser bilden die Ausgangsstoffe für Beton. [27]

Ausgangsstoffe

Die Eigenschaften der Ausgangsstoffe, deren gleichmäßige Verarbeitung und die Genauigkeit des Mischungsverhältnisses sind ausschlaggebend für die Homogenität und die Eigenschaften des Endprodukts Beton. [31]

Temperatur

Die Temperatur wirkt sich auf die Aushärtungszeit von Beton aus. Um ein frühzeitiges Ansteifen (=Übergang von Zementleim in Zementstein) von Beton zu verhindern,

können zur Verzögerung der Hydratation Fließmittel oder Fließmittel in Kombination mit Abbindeverzögerer eingesetzt werden. [30]

Eine Kühlung oder Erwärmung von Ausgangsstoffen kann zur gewünschten Frischbetontemperatur führen. [31]

Mischen

Ziel ist es, eine homogene Mischung der Ausgangsstoffe zu erreichen. Mit Ausnahme von Fließmittel dürfen keine weiteren Materialien nach dem Mischvorgang hinzugefügt werden. Die Mischdauer hängt von der Art und der Zusammensetzung des Betons, von der Bauart und Zustand des Mixers und Füllungsgrad bei Trommelmischern ab. Unter Berücksichtigung der Einflussparameter soll eine ausreichende Durchmischung gewährleistet werden. [31]

Zeit

Die Wechselwirkungen zwischen den Betonbestandteilen bestimmen die Festigkeitsentwicklung. Frühfestigkeit ist vor allem im Baubetrieb in den ersten Stunden und Tagen von großer Bedeutung. Für die Charakterisierung der tatsächlichen Festigkeit ist die Nachhärtung verantwortlich, die von 28 Tagen bis Monaten oder Jahren dauern kann. [31]

2.3.2.2 Eigenschaften

Beton ist makroskopisch gesehen ein heterogener Stoff. Ursache dafür sind die unterschiedlichen Strukturen, Festigkeits- und Verformungseigenschaften der Ausgangsstoffe, der Gesteinskörnung und des Zementsteins. Beton kann in unterschiedliche Festigkeitsklassen unterteilt werden. [27]

2.3.2.3 Verwendung

Der Baustoff Beton bietet ein vielseitiges Einsatzgebiet. Er kann Anwendung im klassischen Bauwesen, Straßenbau, Gebäudebau, Tunnel-/ Brückenbau, usw. finden oder als Designwerkstoff eingesetzt werden. [27]

Straßenbeton wird zum Beispiel für Fahrbahndecken und Rollbahnen auf Flugplätzen eingesetzt. Die charakteristischen Eigenschaften liegen dabei in der hohen Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, Verschleißwiderstand, Griffigkeit, Frost- und Taumittelwi-

derstand. Für Bauteile mit größeren Abmessungen wird Massenbeton verwendet. Hier spielt die Hydratationswärme eine große Rolle. Aufgrund der Größe entsteht eine beachtliche Wärmemenge, die Risse zur Folge hat. Beton findet auch Anwendung bei Abschirmung gefährlicher Strahlungen, dies wäre sogenannter Strahlenbeton. Sichtbeton wird verwendet, wenn optische Kriterien von großer Bedeutung sind. Zur Sicherstellung bestimmter Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit und Struktur) oder Farbe, müssen die Anforderungen im Vorfeld genau definiert werden und in der Herstellungstechnik anhand von Betonzusatzmitteln/ Betonzusatzstoffen berücksichtigt werden. [31]

2.3.2.4 Umweltverträglichkeit

Beton gehört zu den dominierenden Baustoffen der Gegenwart. Neben seinen hervorragenden Eigenschaften (Dauerfestigkeit, Witterungsbeständigkeit,...) besitzt der Baustoff eine ökologisch unbedenkliche Zusammensetzung. Ausgasende organische Substanzen können nur durch Betonzusatzstoffe verursacht werden oder wenn organisch belastete Betonzusatzstoffe in den Beton gelangen. Gebundener Zement in Form von Beton weist keine gasförmigen Emissionen auf. [28]

Untersuchungen haben ergeben, dass beispielsweise Gase wie Ammoniak oder Formaldehyd, wenn überhaupt, nur während der Produktionszeit oder kurzzeitig danach in geringen Konzentrationen austreten können. Die in den Ausgangsstoffen vorkommende Schwermetallkonzentration liegt im Bereich von <100 ppm oder 0,1 kg/t. Der Schwermetallanteil bindet sich chemisch im Betongefüge und kann dadurch nur in geringen Mengen aus dem fertigen Beton ausgelöst werden. Beton lässt sich bedenkenlos im Trinkwasserbereich einsetzen. Selbst bei einem permanenten Kontakt zwischen Trinkwasser und Beton werden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung nicht erreicht. [28]

Brauchwasser, welches sich beim Reinigen stationärer Mischer oder Fahrzeugtrommeln im Transportbetonwerk ansammelt, darf aufgrund des hohen pH-Wertes nicht oder nur beschränkt ins Abwasser gelangen. [27]

2.3.2.5 Nachhaltigkeit und Wiederverwendbarkeit

Die Nachhaltigkeitsthematik nimmt auch im Bereich Bauwesen, speziell im Betonbau, seit einigen Jahren ihren Platz ein. Beton ist der Massenbaustoff der Gegenwart und wird auch zukünftig nicht wegzudenken sein. Rund 8% des weltweit emittierten Kohlendioxids entsteht bei der Betonherstellung. [27]

Primärer Verursacher ist der Zement, aufgrund der Portlandzementherstellung. Der Herstellungsprozess von Portlandzement verursacht bei der Entsäuerung des Kalksteins einen unvermeidbar hohen CO₂-Ausstoß. Eine Tonne Portlandzementklinker emittiert durchschnittlich eine Tonne CO₂ bei der Produktion. Zur Reduktion dieser Emission wird versucht, den Zementklinker zu substituieren. Stoffe wie Kalksteinmehl, Flugasche und andere Stoffe sollen zur Verringerung der durch CO₂ bedingten Umweltbelastung beitragen. Ausreichend sind diese Maßnahmen jedoch noch nicht. Daher wird versucht neuartige Zemente zu entwickeln und parallel dazu den Zement-/ Bindemittelgehalt im Beton deutlich zu reduzieren. [27]

Sekundärrohstoffe wie Altreifen, Altholz, Altöl, Klärschlamm, Kunststoff- sowie Produktions- und Gewerbeabfälle können zukünftig neuwertige Bindemittel darstellen und damit eine Reduktion der Emissionen bewirken. Die Wiederaufbereitung von Altbeton als Gesteinskörnung ist technologisch weitgehend gelöst. Im Gegensatz dazu ist die Aufbereitung von den zuvor erwähnten Abfällen noch ein Forschungsthema. [27] [28] [31]

In Abb. 2-8 ist ersichtlich, dass der größte Anteil an CO₂-Emissionen bei der Betonherstellung durch die Rohstoffe entsteht. Die klimaschädlichen Emissionen setzen sich neben dem primären Verursacher Zement aus dem Energieverbrauch im Erzeugerwerk sowie den Transport zu den Baustellen zusammen. [32]

Durch Zerkleinern von altem Beton kann dieser als Straßenbaumaterial oder als mineralische Gesteinskörnung bei der Herstellung von neuem Beton wiederverwendet werden. [30]

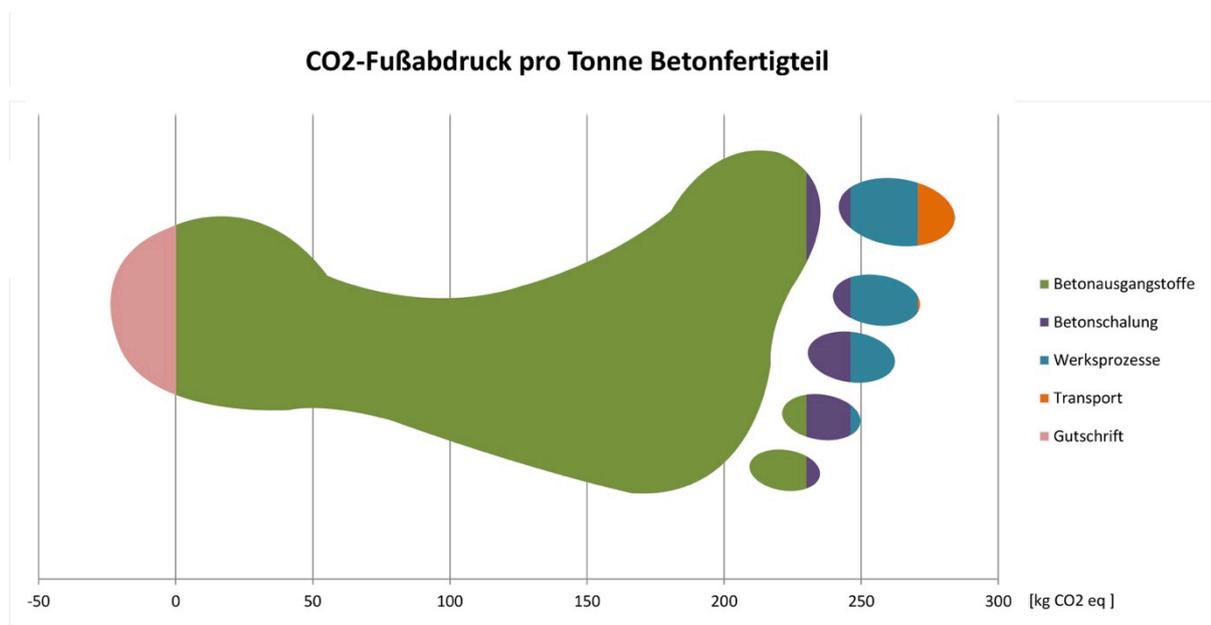


Abb. 2-8: Ökologischer Fußabdruck in der Betonherstellung [32]

Rohstoffe für den Beton sind in den europäischen Breitengraden ausreichend verfügbar. Der vielfach eingesetzte Baustoff gehört zu den regionalen Produkten. Zur Schonung der Rohstoffkapazitäten versucht man, die oben angeführten Sekundärrohstoffe zu verwenden. [27] [31]

Zur Schonung der Abwassersysteme kann Brauchwasser unter Berücksichtigung der Randbedingungen zur Betonherstellung wiederverwendet werden. [27]

3 Prozessentwicklung

Die Aufgabenstellung ist die Prozessentwicklung für ein 3D-Druck-Verfahren für Beton und ein passendes Stützmaterial zu finden. Im Zuge der Ideenfindungsphase konnte dabei Natriumacetat-Trihydrat als potentielles Stützmaterial gefunden werden, auf das auch das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit gelegt wird.

Durch systematische Versuche soll der Prozess samt den dafür benötigten Bauelementen und deren Rahmenbedingungen, die für die Prozessführung nötig sind, ermittelt werden. Diese Rahmenbedingungen leiten sich aus den Eigenschaften des zu verarbeiteten Materials und des herzustellenden Objekts ab. Die Versuche stellen hierbei ein wichtiges Instrument zur Findung der Rahmenbedingungen dar.

In der Literatur findet man bislang keine Informationen zum Einsatz von Natriumacetat-Trihydrat für die Additive Fertigung.

Abb. 3-1 zeigt, wie das Fertigungsverfahren zwischen Rohmaterial und Endprodukt eingebettet ist. Erst durch Verarbeiten eines Rohmaterial in einem Fertigungsverfahren entsteht das Endprodukt.



Abb. 3-1: Das Fertigungsverfahren als Bindeglied zwischen Rohmaterial und Endprodukt. (Eigene Darstellung)

In der vorliegenden Arbeit sind die Rohmaterialien bekannt: Natriumacetat-Trihydrat und Beton. Ebenfalls ist die Aufgabe/ Funktion der beiden Materialien im Endprodukt definiert: Natriumacetat-Trihydrat dient als Stützmaterial für den Beton, bei welchem die guten Festigkeitseigenschaften ausgenutzt werden sollen. Untersuchungen zu den Rohmaterialien und Endprodukten lassen Rückschlüsse auf das Fertigungsverfahren zu, wie Abb. 3-2 zeigt.

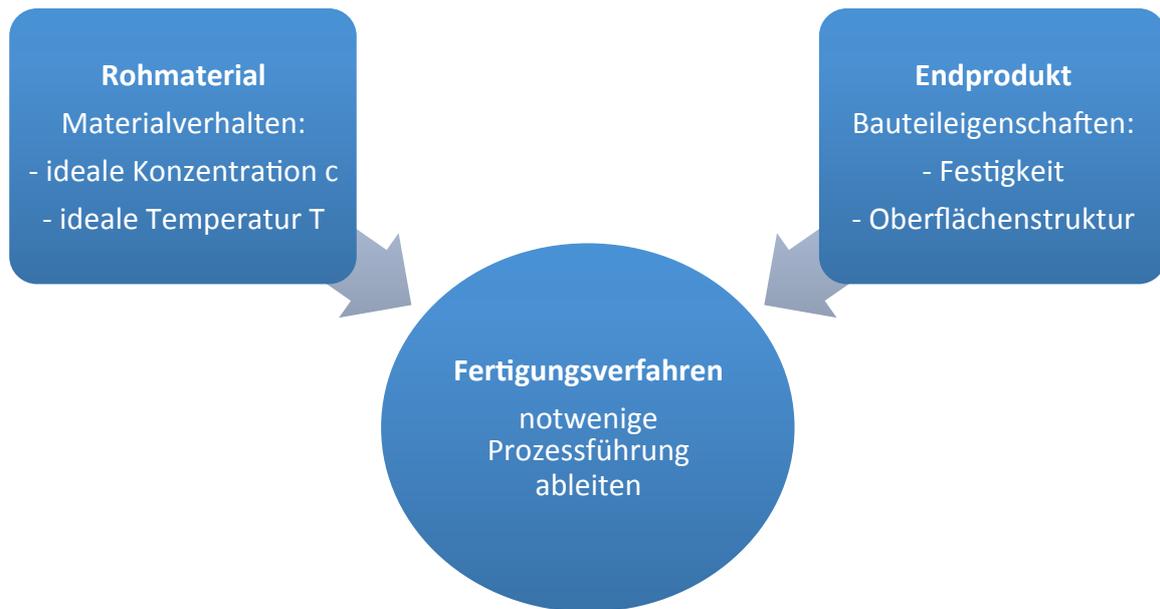


Abb. 3-2: Das Fertigungsverfahren als Ableitung der Untersuchungen von Rohmaterial und Endprodukt. (Eigene Darstellung)

Sind Rohmaterial und Endprodukt genau untersucht, kann daraus die Prozessführung festgelegt werden:

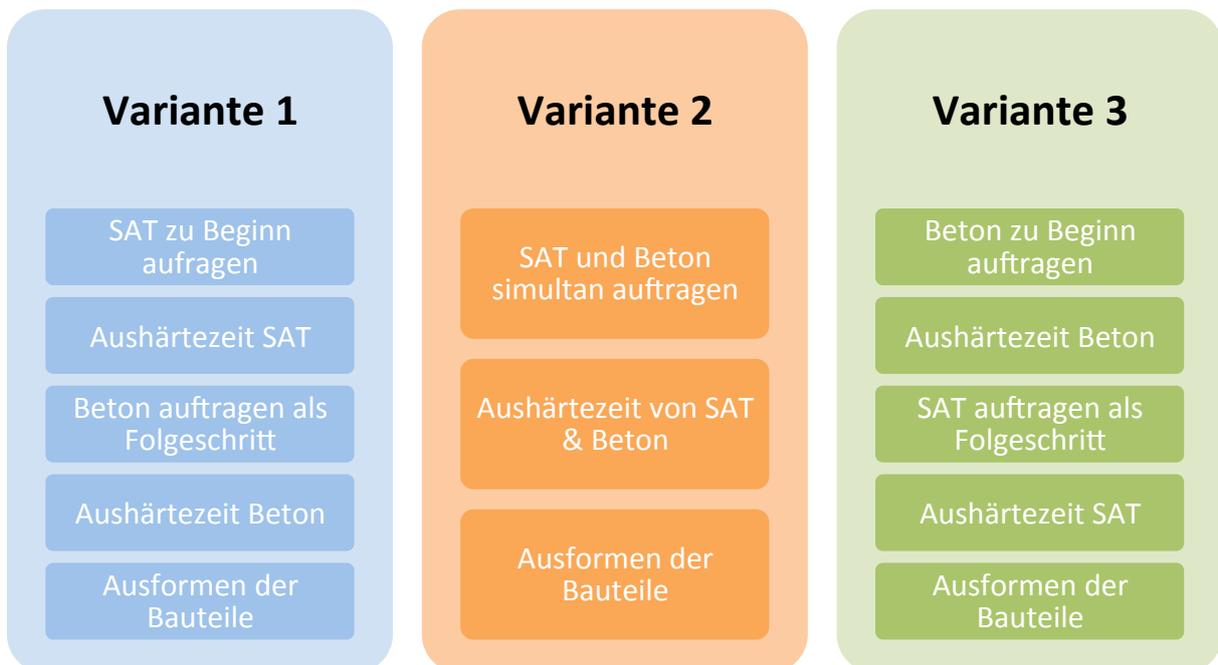


Abb. 3-3: Varianten zur Erzeugung von Bauteilen aus Natriumacetat-Trihydrat und Beton. (Eigene Darstellung)

Wie in Abb. 3-3 dargestellt, gibt es prozesstechnisch drei Varianten, um ein Bauteil aus Natriumacetat-Trihydrat und Beton herzustellen.

In Variante 1 wird zuerst Natriumacetat-Trihydrat aufgetragen. Nach der Aushärtezeit des Natriumacetat-Trihydrats wird die Betonmischung hinzugefügt. Eine weitere Aushärtezeit ermöglicht das Abbinden des Betongemisches. Nach dieser Aushärtezeit ist das Erstarren der Betonteile möglich. In Variante 2 werden beide Materialien simultan aufgetragen. Nach der Aushärtezeit können die Bauteile ausgeformt werden. Variante 3 ist ähnlich zu Variante 1 mit dem Unterschied, dass hier zuerst Beton und als Folgeschritt Natriumacetat-Trihydrat aufgetragen wird. Da das Natriumacetat-Trihydrat als Stützmaterial für den Beton dienen soll, muss das Auftragen von Natriumacetat-Trihydrat entweder vor oder gleichzeitig mit dem Beton erfolgen. Daher wird Variante 3 nicht weiter untersucht. Im Folgenden werden die einzelnen Varianten im Detail behandelt.

3.1 Variante 1: Natriumacetat-Trihydrat zu Beginn auftragen

Die Kernaufgabe der Prozessentwicklung ist es, das Natriumacetat-Trihydrat unter kontrollierten Bedingungen additiv aufzutragen. Dazu ist es notwendig, mittels Versuche Aussagen über Druckempfindlichkeit, Konzentration der Salzlösung, Erstarrungsverhalten, Prozesstemperaturen usw. zu treffen.

3.1.1 Versuch Nr.1: Ermittlung der entscheidenden Einflussfaktoren in der Prozessführung

Zu Beginn der Versuchskette muss die Frage beantwortet werden, ob es überhaupt möglich ist, Natriumacetat-Trihydrat additiv aufzutragen. Sollte dies der Fall sein, muss ermittelt werden, welche physikalischen Größen einen bedeutenden Einfluss auf die zukünftige Prozessführung haben.

3.1.1.1 Versuchsdurchführung

Hierzu werden verschiedene Natriumacetat-Trihydrat Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen in einem offenen Behältnis auf ca. 70°C erhitzt.

Das auf ca. 40°C abgekühlte, metastabile Fluid wird auf eine Acrylglasplatte aufgebracht. Unter dieser Platte befindet sich ein kariertes Blatt Papier, welches als Maßstab dient. Nach Aufbringen eines Impfkristalles wird die Zeit gestoppt, in der das metastabile Fluid vollständig auskristallisiert. Daraus kann die Kristallisationsgeschwindigkeit ermittelt werden.

Um das Verhalten über das Einwirken von Druck zu untersuchen, werden die Lösungen in einen Zylinder gefüllt und durch einen passenden Kolben mittels Muskelkraft einem erhöhten Druck ausgesetzt.

3.1.1.2 Ergebnisse

Aufgrund der geringen beigemengten Wassermenge in der Lösung und des offenen Behältnisses entweicht das Wasser beim Erhitzen von Natriumacetat-Trihydrat sehr rasch. Aus diesem Grund ist ein geschlossenes Behältnis für den Schmelzvorgang notwendig! Ein definiertes Mischungsverhältnis kann beim Erhitzen nur in einem geschlossenen Behälter gewährleistet werden.

Bildet sich während des Schmelzvorganges eine Schicht an der Oberfläche aus, so ist beim Erhitzen Wasser entwichen, welches eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses in Richtung stöchiometrische Zusammensetzung oder darüber bewirkt. Eine derartig veränderte Salzlösungskonzentration ist für das additive Auftragen nicht geeignet. Befindet sich die Lösung zu nahe an der stöchiometrischen Zusammensetzung, kann beim Abkühlen Segregation eintreten. Allgemein sind die Lösungen im metastabilen Bereich gegenüber Fremdeinwirkungen sehr empfindlich, wodurch es zu einer Kristallisation kommen kann. Diese Fremdeinwirkung wird in diesem Versuch durch einen „Impfkristall“ dargestellt.

Vor dem Aufbringen der Salzlösung sollte die Lösung bis unter die Schmelztemperatur abgekühlt werden. Je weiter die Flüssigkeit unter die Schmelztemperatur unterkühlt wird, desto schneller läuft der Kristallisationsprozess ab. Wird der Schmelzpunkt vor dem Auftragen nicht unterschritten, so kann die Lösung nicht auskristallisieren.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist daher größtenteils abhängig von der Temperatur der Lösung und der Konzentration. Höher konzentrierte Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen weisen tendenziell eine höhere Kristallisationsgeschwindigkeit auf. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten von Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung liegen bei etwa 0,5 cm/s bis 1 cm/s. Eine Kristallisationsgeschwindigkeit aufgrund eines erhöhten Druckes kann im Versuch nicht beobachtet werden.

3.1.1.3 Fazit

Natriumacetat-Trihydrat kann als Material für die Additive Fertigung verwendet werden, die korrekte Prozessführung ist jedoch eine Herausforderung.

Die wichtigsten Einflussfaktoren für die Prozessführung sind daher die Temperatur und die Konzentration der Lösung. Eine geringe Druckausübung auf die Natriumacetat-Trihydrat-Lösung bewirkt keine Kristallisation, welches für den Fördermechanismus eine entscheidende Rolle spielt.

3.1.2 Versuch Nr.2: Messung der Einflussfaktoren in der Prozessführung

Für eine kontinuierliche Prozessführung zählen sowohl die Temperaturmessung als auch die Konzentrationsmessung zu den wesentlichen Einflussfaktoren, wie im vorherigen Versuch gezeigt.

In der technischen Anwendung etablierten sich zwei Prinzipien zur Messung der Temperatur. In der Tab. 3-1 sind die bedeutendsten Thermosensoren angeführt. Vielfach eingesetzt werden heutzutage Widerstandssensoren auf Metall- und Halbleiterbasis und Thermoelementsensoren. [33]

Tab. 3-1: Arten der Temperatursensoren [33]

Sensor	Beeinflusste Größe infolge Temperaturänderung
Widerstandssensoren	Widerstand
Thermoelement	Spannung
Sperrstrom an Halbleiterübergängen	Stromstärke
Strahlungs-pyknometer	Farbänderung
Schwingquarz mit definiertem Temperaturverhalten	Frequenz

Beim Messprinzip der Widerstandssensoren wird der relativ konstante Temperaturkoeffizient von Metallen ausgenutzt. In Laboranlagen finden häufig Edelstahl-Widerstandsthermometer mit einem Pt-100-Sensor ihre Anwendung. Thermometer sind gegenüber chemischen Substanzen besonders resistent. Ausgewertet werden

die Messdaten durch eine Messschaltung, die einen ohmschen Widerstand beinhalten. [33]

Thermoelementsensoren messen die Energieunterschiede zwischen zwei miteinander verbundenen Metallen. Die dabei gemessene elektrische Spannung verhält sich proportional zu den Temperaturen. [33]

Das Hauptaugenmerk soll jedoch auf die Konzentrationsüberwachung gelegt werden. Mehrere Verfahren stehen für die Konzentrationsüberwachung einer Salzkonzentration zur Auswahl. Anforderung an das Messprinzip ist eine kontinuierliche Messwerterfassung sowie die Möglichkeit, diese in einem Regelkreis einzubetten.

Bei der Refraktometrie wird eine optische Materialeigenschaft, der Brechungsindex, bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung des Winkels der Totalreflexion. Der Brechungsindex des Prismas ist durch den geometrischen Zusammenhang bekannt und lässt so auf den Brechungsindex der zu messenden Probe schließen. Das optische Analyseverfahren lässt durch den Brechungsindex auf die Konzentration von Lösungen rückschließen. [34] Die Analyse mittels Refraktometrie wurde aufgrund der Empfindlichkeit, gegenüber Verschmutzungen in der Lösung, ausgeschlossen.

Durch die gute Recyclbarkeit des Materials, können auch bei wiederholter Filtration Fremdpartikel in der Lösung nicht ausgeschlossen werden. Diese würden das Messergebnis unbrauchbar verfälschen. Als weitere Messverfahren eignen sich zusätzlich noch die Dichtemessung (Gravimetrie) oder die Ermittlung des elektrischen Leitwertes (Konduktometrie).

Gravimetrie

Die Dichte ist eine stoffspezifische Kenngröße, die zur Charakterisierung eines Stoffes verwendet wird, z.B. zur Konzentrationsberechnung. Viele flüssige Lösungen besitzen die Eigenschaft, dass die Dichte direkt proportional zur Konzentration ist. Eine Dichtemessung kann auf unterschiedliche Weise durchgeführt werden, z.B. anhand eines Kugelfallviskosimeters, Biegeschwingers, usw. Die Messung der Dichte ist eine äußerst präzise Messmethode. [35]

Abb. 3-4 stellt das Messprinzip des Biegeschwingers dar. Das U-Rohr wird mit der Probenflüssigkeit durchströmt. Die dabei resultierende Schwingungsfrequenz des Schwingrohres lässt auf die Dichte schließen. In Abb. 3-4 wird das Messprinzip anhand eines DPRn 427 (I) Sensor der Firma AntonPaar GmbH gezeigt. Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit wird die Temperatur des durchströmenden Fluids gemessen. [35]

Das Verfahren kann sowohl für kontinuierliche als auch für diskontinuierliche Betriebsweise verwendet werden [35]. Die Kosten einer kontinuierlichen Dichtemessung sind vergleichsweise hoch.

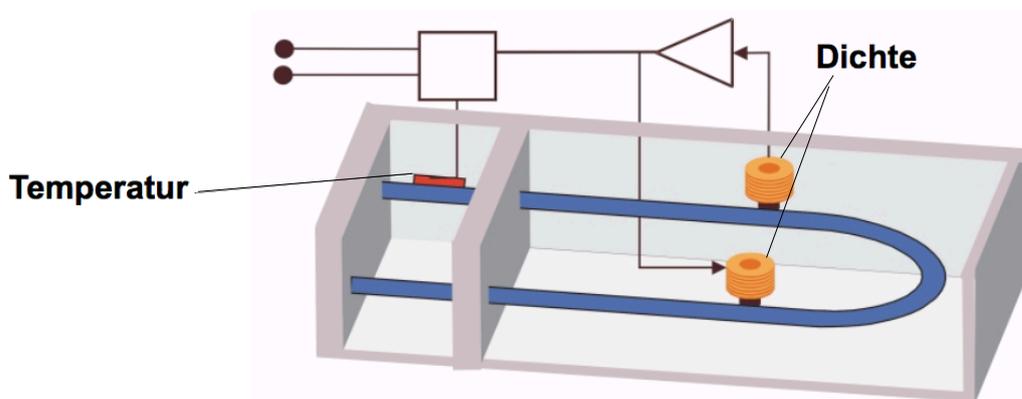


Abb. 3-4: Messprinzip eines Biegeschwingers [35]

Konduktometrie

Salzlösungen enthalten aufgrund von Dissoziationsprozessen eine von der Konzentration abhängige Anzahl an Ionen (Kationen, Anionen). Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für das Potential einer elektrisch leitenden Lösung und gibt daher die Anzahl der Ionen in einer Lösung wieder. Die physikalische Größe der elektrischen Leitfähigkeit ist der Leitwert. Um den Leitwert zu ermitteln, wird eine Spannung an einem in der Salzlösung befindlichen Elektrodenpaar angelegt und der fließende Strom gemessen. Der Einsatz von Wechselspannung vermindert die Polarisierungseffekte und somit eine Verfälschung des Messwertes. [36] [37]

Je höher die Anzahl der Ionen in der wässrigen Lösung ist, desto höher ist der Leitwert. Der Leitwert ist eine temperaturabhängige Größe. Infolgedessen muss bei den Messgeräten sowohl eine Leitfähigkeitsmessung als auch eine Temperaturmessung

stattfinden. Diese Temperaturkompensationsfunktion ist für jede Messlösung charakteristisch. Bei Salzlösungen, Säuren und Laugen verläuft diese linear. Natürliche Gewässer (Grund-, Oberflächen-, Trink- und Abwasser) werden anhand einer nichtlinearen Temperaturkompensationsfunktion beschrieben. [36] [37]

Aufgrund der verhältnismäßig geringen Kosten zu anderen Verfahren wird die Konzentrationsmessung mittels elektrischer Leitfähigkeit ausgewählt. [36] [37]

3.1.2.1 Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung des Leitwerts und der Temperatur wird ein Multi 340i und eine TetraCon[®] 324 Sonde der Firma WTW verwendet. Die Temperatur und der Leitwert können dadurch simultan ermittelt werden. Die Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen werden in einer geschlossenen DURAN[®] Laborflasche im Trockenschrank gleichmäßig innerhalb 12 Stunden auf 90°C erhitzt. Dabei werden 6 unterschiedliche Konzentrationen untersucht: 43 gew%, 44 gew%, 45 gew%, 46,5 gew%, 48 gew% und 50 gew% Wasser. Die jeweilige Probenmenge je Salzlösung variiert zwischen 40 und 100 ml.

Zur Abklärung, wie stark Ionen des Leitungswassers die Messung beeinflussen, werden zwei 48 gew% Lösungen hergestellt: Einmal mit Leitungswasser und einmal mit deionisiertem Wasser. Alle anderen Proben werden mit deionisiertem Wasser hergestellt.

Nach vollständiger Verflüssigung der Proben werden während des Abkühlens auf Raumtemperatur der Leitwert und die Temperatur gemessen. Es wird in etwa zweiminütigen Abständen ein Messpunkt genommen. Um Konzentrationsveränderungen während der Messung durch Verdunsten von Wasser zu verhindern, wird die Laborflasche an der Öffnung verschlossen. Abb. 3-5 verdeutlicht den Versuchsaufbau.



Abb. 3-5: Messaufbau zur Ermittlung des Leitwerts (Eigene Darstellung)

3.1.2.2 Ergebnis

Eine Zunahme des elektrischen Leitwerts mit zunehmender Salzkonzentration in der Lösung ist in Abb. 3-6 ersichtlich. Ein linearer Zusammenhang des elektrischen Leitwerts und der Temperatur kann bei allen Lösungen gefunden werden.

Der Vergleich der Lösung mit 48 gew% mit deionisiertem Wasser und jene mit Leitungswasser zeigt einen deutlichen Einfluss der zusätzlichen Ionen des Leitungswassers auf die elektrische Leitfähigkeit. Leitungswasser hat keine konstante Ionenzusammensetzung, wodurch keine genauen Messdaten angegeben werden können. Deshalb darf ausschließlich deionisiertes Wasser für die Herstellung der Lösung verwendet werden.

Alle untersuchten Salzlösungen bilden bei Abkühlung unter 58°C eine unterkühlte metastabile Flüssigkeit. Bei niedrigeren Temperaturen tritt eine Nichtlinearität der Messwerte ein.

Anhand des Phasendiagramms für Natriumacetat-Trihydrat und Wasser lässt sich zeigen, dass bei Unterkühlung der Natriumacetat-Trihydrat-Lösung zwei Phasen auftreten können: Einerseits kann die Phase im festen kristallinen Zustand (stabile Phase) oder andererseits als unterkühlte Natriumacetat-Trihydrat-Lösung (metastabile Phase) vorliegen.

Bei übersättigten Lösungen bzw. Konzentrationen nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung kann sich Segregation ausbilden. Tritt Segregation ein, so wird das

bereits auskristallisierte Natriumacetat in der Messung nicht erfasst. Diese Kristalle bewirken eine Verdünnung der restlichen Lösung, sodass die Lösung eine geringere Restkonzentration gegenüber der Ausgangslösung besitzt.

Bei der Probenlösung mit 48 gew% deionisiertem Wasser kann Segregation festgestellt werden. Für den im Abb. 3-6 dargestellten Kurvenverlauf wird deshalb diese Lösung ein weiteres Mal erhitzt und vermessen, um den Einfluss durch Segregation auszuschließen.

Zusätzlich zur Segregation kann festgestellt werden, dass sich bei sinkender Temperatur Schlieren in der Lösung bilden. Diese Schlieren, können für die Nichtlinearität der Messwerte im unteren Temperaturbereich verantwortlich sein.

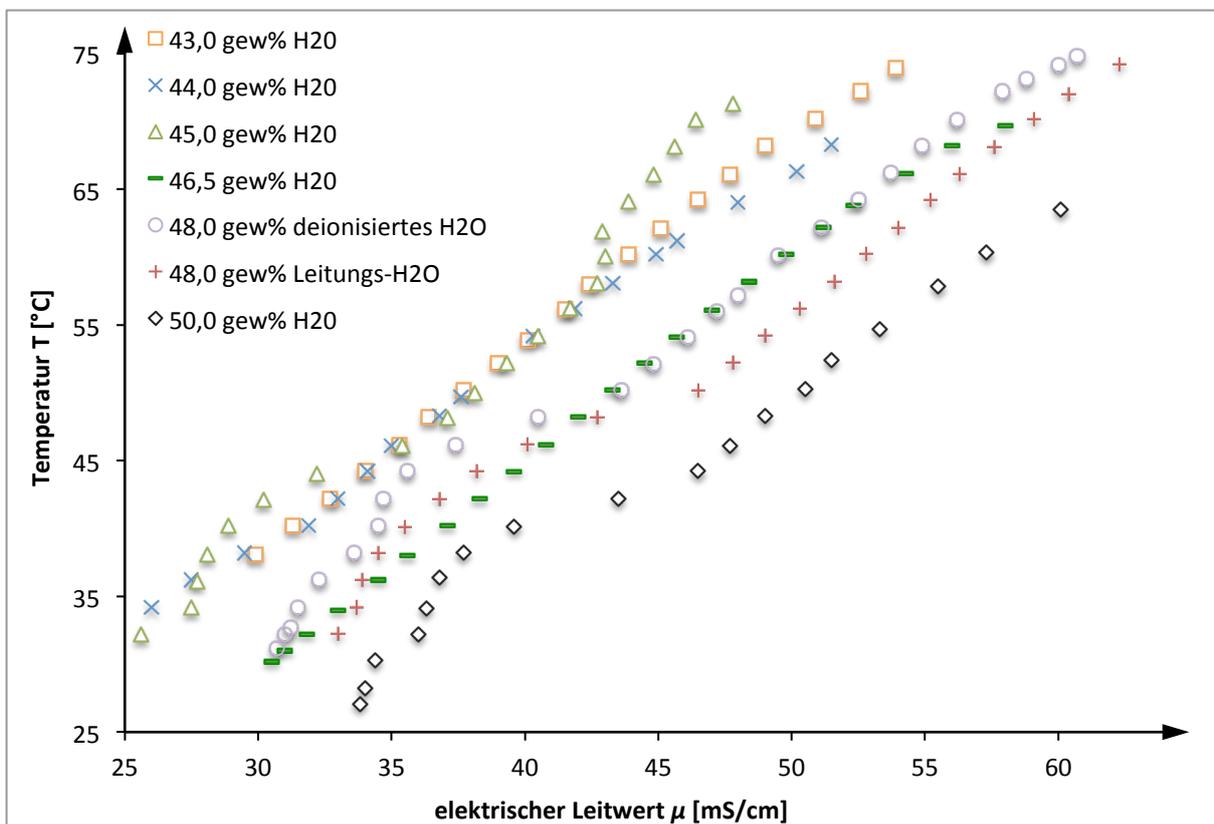


Abb. 3-6: Messergebnisse der Konduktometrie (Eigene Darstellung)

3.1.2.3 Fazit

Die Messung des elektrischen Leitwerts ermöglicht eine kontinuierliche Konzentrationsüberwachung während der Prozessführung, da die einzelnen Natriumacetat-Trihydrat-Konzentrationen deutlich unterschiedliche Leitwerte aufweisen.

3.1.3 Versuch Nr.3: Einfluss der Konzentration der Lösung auf die Festigkeit der erzeugten Bauteile

Ziel der Festigkeitsmessung ist es, eine Korrelation zwischen der Konzentration der Natriumacetat-Trihydrat-Lösung und deren Festigkeit zu finden.

Für die Festigkeitsmessung von Natriumacetat-Trihydrat gibt die Literatur keine Auskunft. Derzeit liegen keine Normen für Prüfkörper oder vergleichbare Festigkeitswerte vor.

Gegossene Prüfkörper sollen die Struktur additiv gefertigter Bauteile für erste qualitative Aussagen repräsentieren. Als Grussform wird ein Zylinder (Formrohr DIN EN 60423 – 40 x 1,5, Höhe 37 mm) gewählt.

Anhand des Phasendiagramms von Natriumacetat-Trihydrat (Abb. 2-7) können dabei repräsentative Konzentration festgelegt werden: 42,5 gew%, 43 gew% und 45 gew% jeweils mit deionisiertem Wasser.

Je größer der Wasseranteil in der Lösung ist, desto stabiler wird die metastabile Lösung und einfacher die Handhabung mit dieser. Allerdings führt eine erhöhte Wasserkonzentration zur Verlangsamung/ Verhinderung der Kristallisation. Die Anforderung, dass der Kristallisationsvorgang unmittelbar nach dem Auftragen der Salzlösung auf die Bauplattform stattfinden muss, ergibt einen geringen Konzentrationsbereich der Lösung. Je näher sich die Salzlösung an der Löslichkeitsgrenze von Wasser in Natriumacetat-Trihydrat befindet, desto besser kann diese Anforderung erfüllt werden.

Alle drei Lösungen besitzen die Eigenschaft, beim Abkühlen unter 58°C zu unterkühlen. Unterkühlte Salzlösungen wirken sich beim Auftragen positiv aus, da die Kristallisation unmittelbar nach dem Auftragen stattfindet.

Liegt die Konzentration bei 42 gew% Wasser und 58 gew% Natriumacetat kommt es zu einer peritektischen Reaktion. [15] [19]

Befindet sich die Salzlösungskonzentration nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung, so liegt beim Unterkühlen der Lösung eine übersättigte Lösung vor. Übersättigte Lösungen neigen leichter zur Segregation als Salzlösungen mit geringer Natriumacetat-Trihydrat-Konzentration.

Um eine Segregation zu verhindern, muss der Wassergehalt größer als 42 gew% betragen. Daher werden Lösungen mit 42,5 gew%, 43 gew% und 45 gew% Wasser untersucht.

3.1.3.1 Versuchsdurchführung

Durchgeführt werden die Festigkeitsmessungen auf einer universellen Prüfpresse Typ UL60 mit der dazugehörigen Software GEOsys 8.7.8.7 der Firma Wille Geotechnik, siehe in Abb. 3-7. Die Prüfkörper aus Natriumacetat-Trihydrat werden anhand von dehnungsgeregelten Druckversuchen vermessen. Die Datenaufzeichnungsrate der Messwerte liegt bei einer Sekunde.

Für eine gleichmäßige Belastung der Probe wird der Presstempel durch eine Kugel gelagert. Dadurch wird ein Ausgleich geringfügiger geometrischer Unebenheiten der Probenoberfläche sichergestellt.

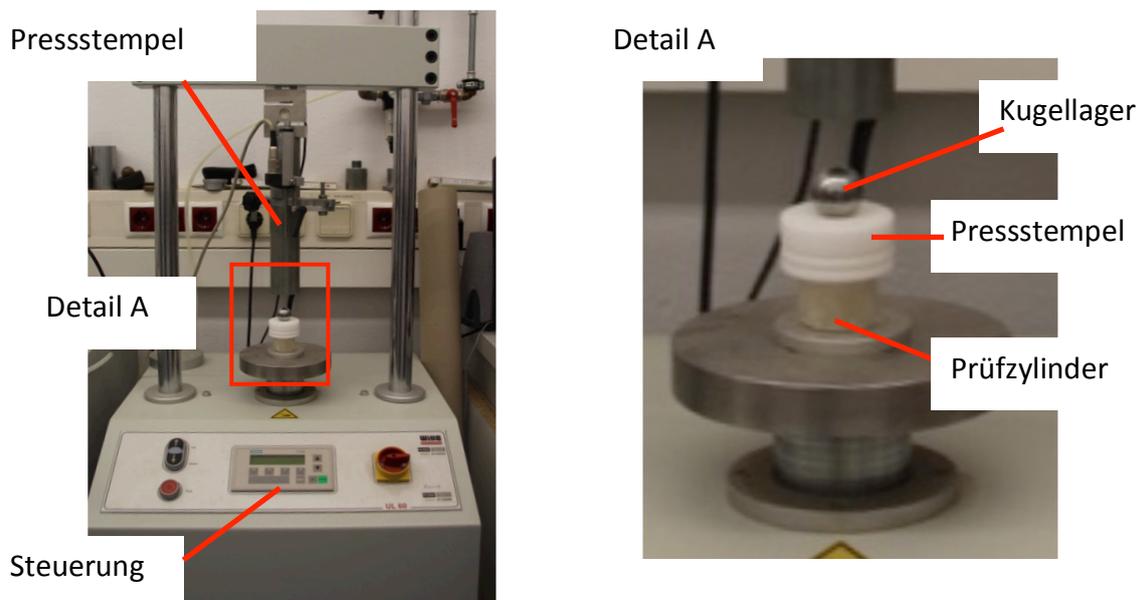


Abb. 3-7: Universelle Prüfpresse UL60 der Firma Wille Geotechnik (Eigene Darstellung)

Für jede Konzentrationslösung sollen fünf repräsentative Proben erstellt werden.

3.1.3.2 Ergebnisse

Anzahl der tatsächlichen Prüfzylinderproben je Konzentration ist in Tab. 3-2 angegeben:

Tab. 3-2: Anzahl der vermessenen Prüfkörper je Konzentration (Eigene Darstellung)

Konzentration [gew% H ₂ O]	42,5	43	45
Anzahl #	2	4	5

Nach dem Guss der Lösungen in die Formrohre kommt es während der Erstarrung und Abkühlung zu einem Schwindmaß. Folglich ergeben sich unterschiedliche Abmessungen bei den Prüfkörpern. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, werden die Prüfkörper mittels Schleifen, Sägen und Heißdrahtschneiden mechanisch nachbearbeitet. Dadurch wird eine einheitliche geometrische Form gewährleistet. Jedoch werden dadurch einige Prüfkörper zerstört, wodurch nicht bei allen Konzentrationen fünf Prüfkörper für die Vermessung zur Verfügung stehen.

Es können Unterschiede in der Festigkeit zwischen den einzelnen Konzentrationen gemessen werden. Die höchsten erreichbaren Festigkeiten werden bei den Proben mit 42,5 gew% Wasser nahe der Löslichkeitsgrenze erreicht. Der gemittelte Festigkeitswert von 42,5 gew% Wasser liegt bei 1,4 N/mm².

In Abb. 3-8 sind die Versuchsergebnisse der zylindrischen Prüfkörper abgebildet.

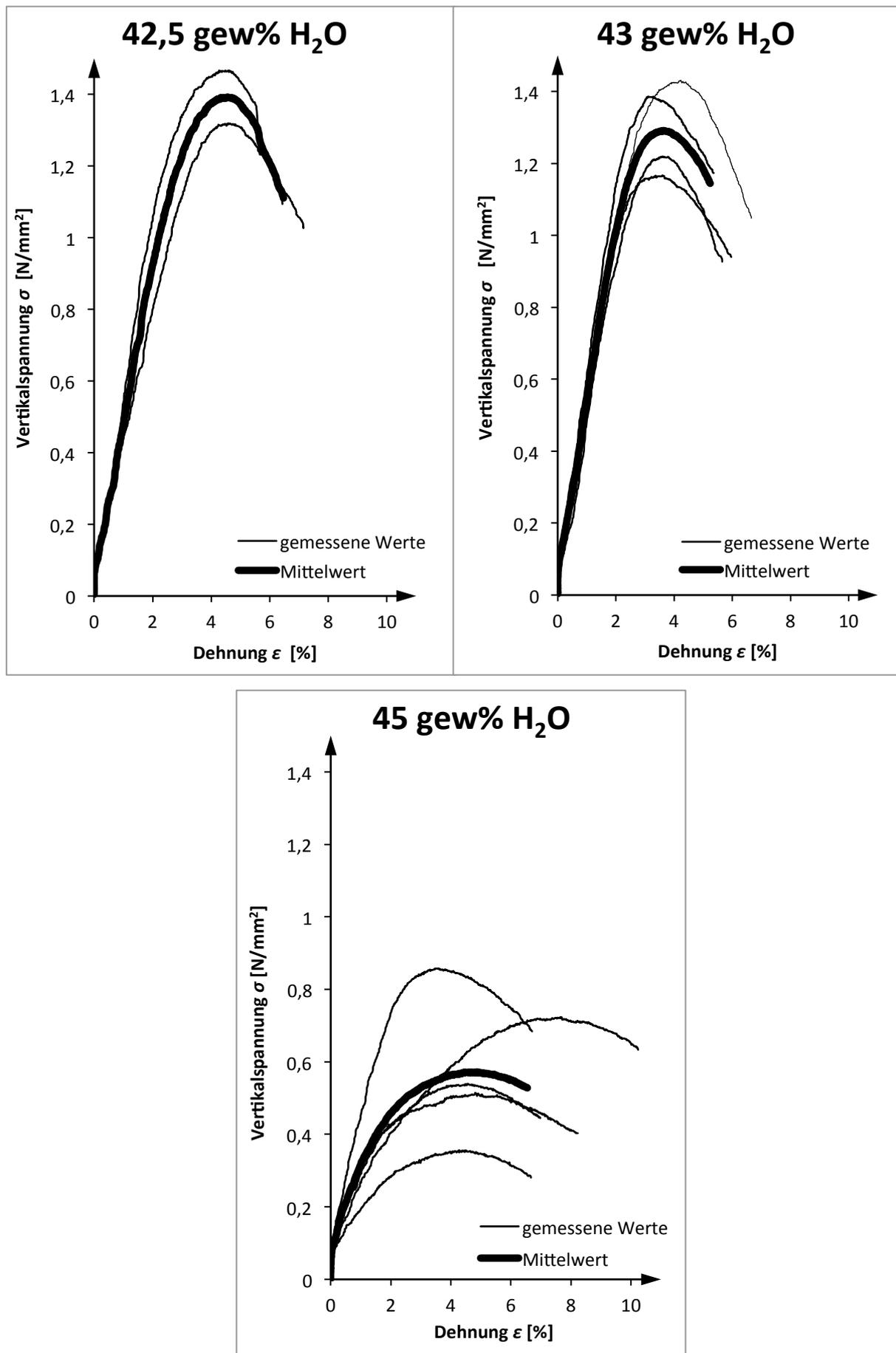


Abb. 3-8: Festigkeit der 42,5 gew% H₂O, 43 gew% H₂O und 45 gew% H₂O Lösung (Eigene Darstellung)

In Abb. 3-9 ist die jeweils gemittelte Vertikalspannung der einzelnen Konzentrationen zum Vergleich abgebildet.

Tendenziell haben höher konzentrierte Lösungen höhere Festigkeiten und geringere Streuungen dieser Festigkeitswerte. Bei niedrigeren Konzentrationen sinkt die Festigkeit während hingegen die Streuung der Festigkeiten steigt.

Diese Eigenschaft ist auf den höheren Wassergehalt der Lösung zurückzuführen. Ein höherer Wassergehalt der Lösung lockert das Gefüge und verringert deren Festigkeit.

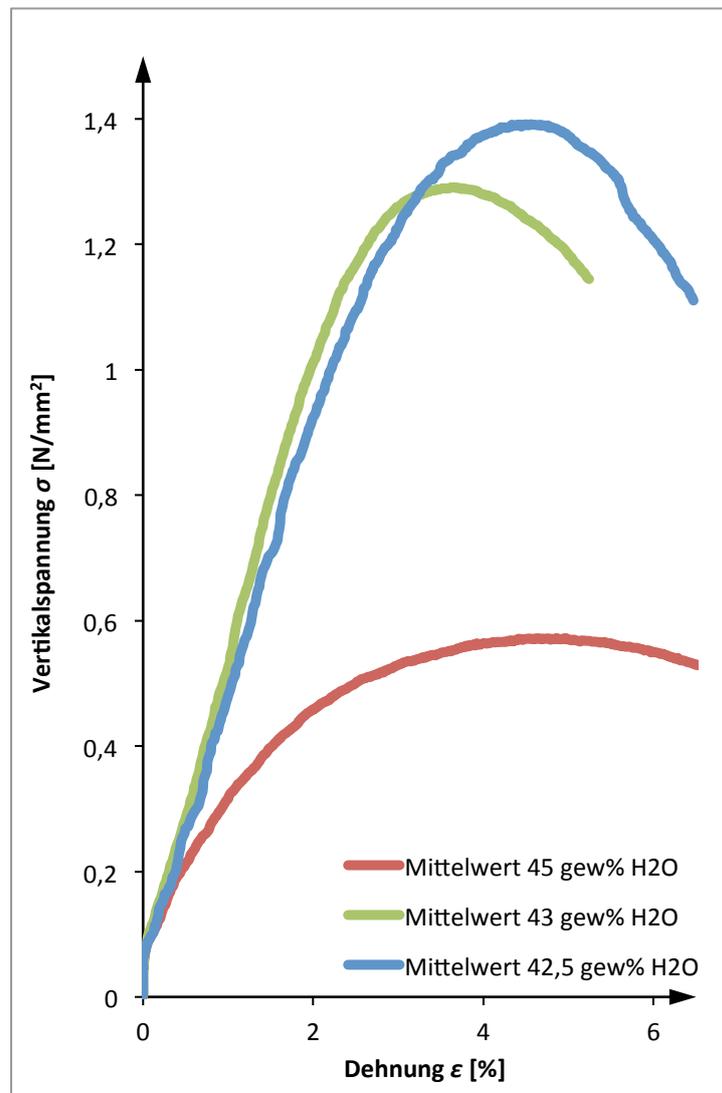


Abb. 3-9: Vergleich der gemittelten Festigkeiten der drei Lösungen (Eigene Darstellung)

Optisch können Unterschiede im Gefüge zwischen gegossenen und additiv gefertigten Objekten aus Natriumacetat-Trihydrat festgestellt werden.

Das Kristallwachstum bei additiver Fertigung (schichtenweisem Auftragen) kann fast ausschließlich vertikal in Baurichtung beobachtet werden. In horizontaler Richtung (Bauebene) kommt es beim Auftragen lediglich zur Verbindung der vertikal wachsenden Kristalle.

Bei den gegossenen Prüfkörpern besteht das Gefüge aus verdichteten feinen Kristallen, die in allen Richtungen angeordnet sind.

3.1.3.3 Fazit

Für das additive Fertigen von Natriumacetat-Trihydrat soll eine 43 gew% Wasser Lösung verwendet werden. Bei dieser Salzkonzentration ist neben der guten Festigkeit auch eine schnelle Kristallisation und gute Verarbeitbarkeit der Lösung gegeben.

3.1.4 Versuch Nr.4: Empirische Ermittlung der Prozessführung mittels Roboter

Es werden unterschiedliche Lösungsansätze verwendet, um Natriumacetat-Trihydrat präzise schichtweise aufzutragen. Ziel dieses Versuches ist das automatisierte additive Auftragen mit einem Roboter. Die Ergebnisse aus den zuvor durchgeführten Versuchen können hier gezielt genutzt werden. Mit dem Roboter ist es möglich, mit Natriumacetat-Trihydrat geometrisch genau definierte Strukturen zu erzeugen.

3.1.4.1 Versuchsdurchführung

Im Rahmen des Versuches mit dem Roboter werden drei unterschiedliche Versuchsaufbauten getestet, bei denen kein elektrisches Pumpsystem benötigt wird. Durch Entfallen des Pumpsystems findet kein zusätzlicher Energieeintrag in das System statt und das additive Auftragen wird dadurch vereinfacht.

Durchgeführt werden die Versuche an einem ABB Roboter Typ IRB 140 der bereits am Institut für Tragwerksentwurf zur Verfügung steht. Als geometrisches Versuchs- und Vergleichsobjekt wird ein Hohlzylinder definiert.

Die Temperatur der Salzlösung soll sich zu Beginn über der Schmelztemperatur befinden. Die Lösung soll in diesem Zustand durch die Transportleitung befördert

werden. Dadurch wird eine frühzeitige Kristallisation verhindert. Kurz vor dem Auftragen mittels der Düse wird die Transportleitung durch ein kaltes Wasserbad in einem Flüssigkeitsbehältnis geleitet. Das Wasserbad ermöglicht die Unterkühlung der Lösung und somit eine rasche Kristallisation beim Auftragen.

Allgemein ist anzumerken, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit neben der Temperaturabhängigkeit auch von der Konzentration der Lösung abhängt. Für diese Versuche wird keine genau definierte Lösung eingesetzt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die Salzlösung in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung befindet.

Muskelkraftgetrieben

Dieses System besteht aus einem Zylinder-Kolben-System, einer Düse (Durchmesser 0,8 mm), einem Flüssigkeitsbehältnis für die Wasserkühlung und eine Transportleitung, wie in Abb. 3-10 dargestellt.

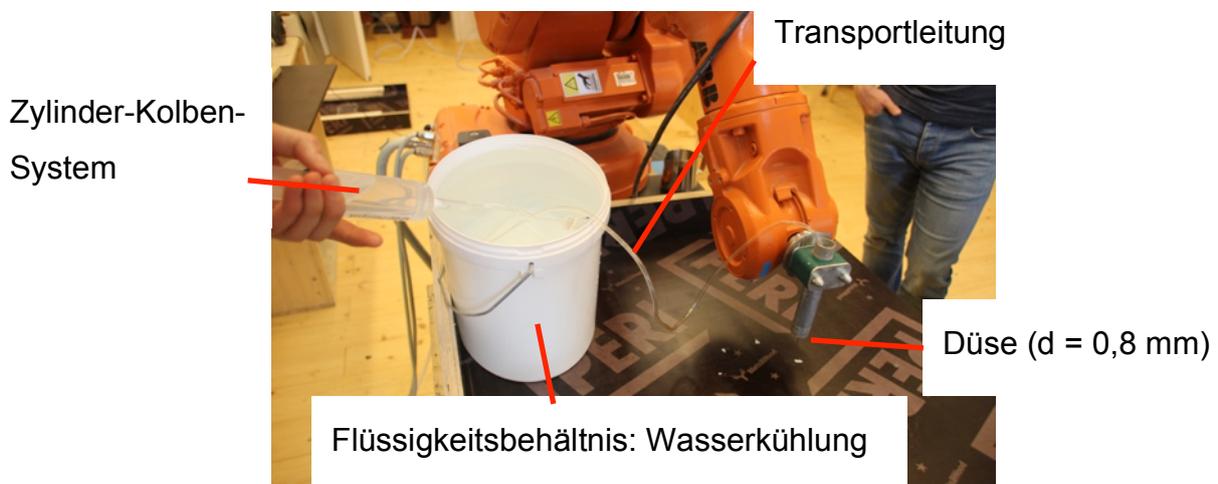


Abb. 3-10: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Prozessführung mittels Muskelkraft (Eigene Darstellung)

Das maximal zur Verfügung stehende Volumen ist durch das Zylinder-Kolben-System auf 100 ml limitiert. Das Zylinder-Kolben-System wird mit einer heißen Natriumacetat-Trihydrat-Lösung, die sich nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung befindet, befüllt. Zur Beschleunigung der Kristallisationsgeschwindigkeit wird die Transportleitung durch ein kühles Wasserbad im Flüssigkeitsbehältnis geführt.

Die Führung der Düse, erfolgt mit dem Roboter. Für die Fließgeschwindigkeit der Lösung im System ist der Druck des Kolbens ausschlaggebend, an dem die Robotergergeschwindigkeit während des Versuches angepasst wird.

Schwerkraftgetrieben

Für diesen in Abb. 3-11 dargestellten Versuch wird die heiße Natriumacetat-Trihydrat-Lösung anstatt in einem Kolben-Zylinder-System in einem Infusionsbeutel über der Düse angebracht. Durch die Höhendifferenz zwischen Infusionsbeutel und Düse kann die Austrittsgeschwindigkeit des Natriumacetat-Trihydrat an der Düse kontrolliert werden.

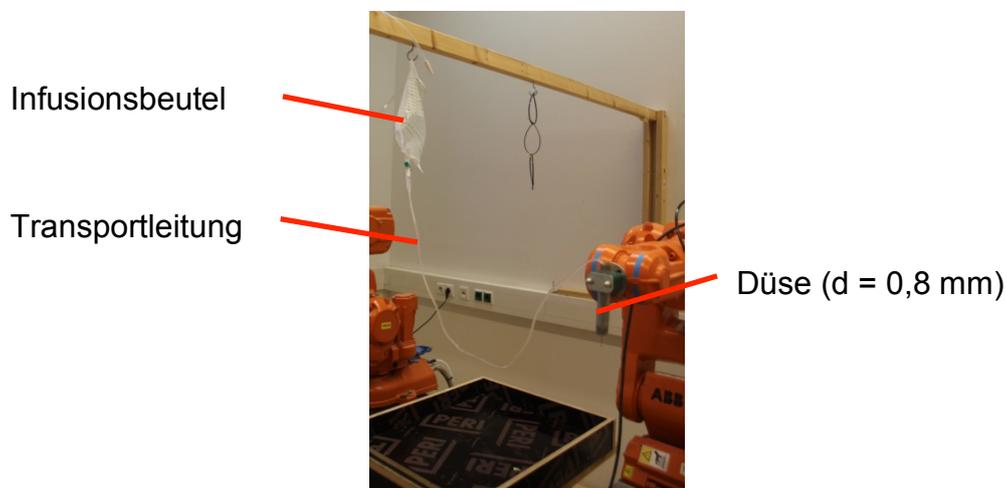


Abb. 3-11: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Prozessführung mittels Schwerkraft (Eigene Darstellung)

Druckkraftgetrieben

Anstelle des Kolben-Zylinder-Systems wird die Kolbenkraft durch Druckluft gesteuert. Solch ein System wird Druckvorlage genannt und ist in Abb. 3-12 dargestellt. Die im Raum befindliche Druckluftleitung soll die Steuerung der Austrittsgeschwindigkeit von Natriumacetat-Trihydrat übernehmen.

Als Druckvorlagebehälter diente eine GLS 80[®], DURAN[®] Laborflasche mit einem präparierten Deckel. Im Deckel befinden sich zwei Löcher: Ein Loch ist für den Druckluftschlauch und das andere Loch für die Transportleitung zur Düse vorgesehen.

Düse und Transportleitung bleiben unverändert zu den vorherigen Versuchen.

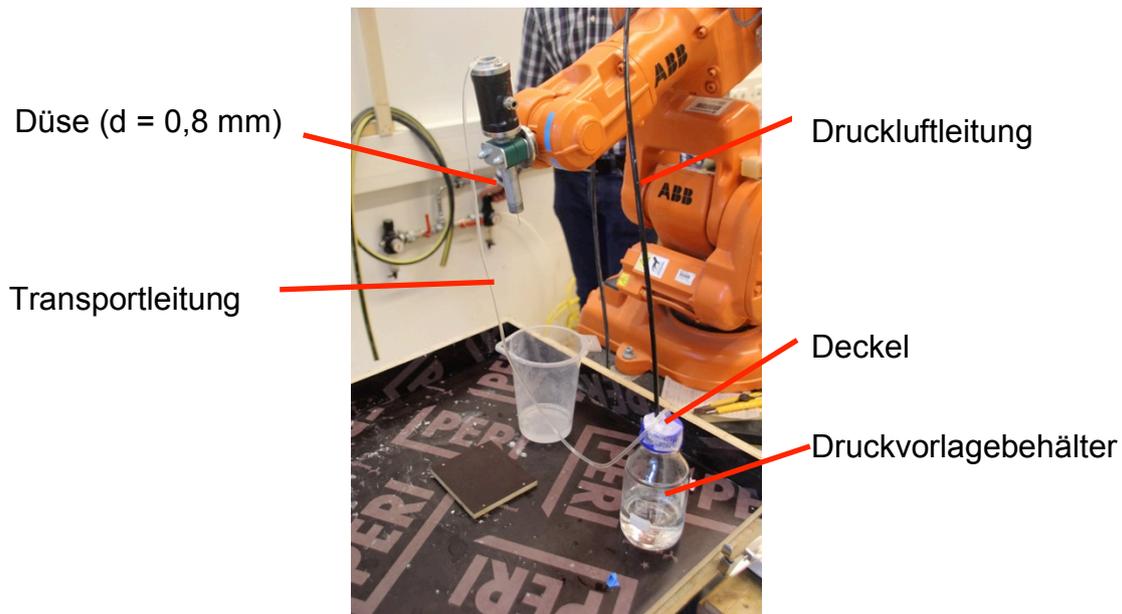


Abb. 3-12: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Prozessführung mittels Schwerkraft (Eigene Darstellung)

3.1.4.2 Ergebnisse

Grundsätzlich ist das additive Auftragen schwerkraftgetrieben oder muskelkraftgetrieben möglich, aber die Dosierbarkeit ist bei weiten nicht so präzise, wie bei herkömmlichen Pumpen. Im Vergleich dazu hat sich das druckluftgetriebene System nicht praktikabel erwiesen, da sehr geringe Drücke notwendig sind und sich die Kompressibilität von Luft negativ auf die Dosierbarkeit auswirkt.

Die Objekte lassen sich tendenziell gut erzeugen und bei einem minimalen Düsenabstand von mind. 10 mm zum Objekt kann eine Rückkristallisation in die Düse und Transportleitung verhindert werden. Zum Kristallisationsstart sind Impfkristalle notwendig, die zuvor auf die Bauplattform aufgebracht werden müssen.

Bei dem schwerkraftgetriebenen System können elliptische Hohlkörper mit 0° , 10° , 25° und 45° Neigungswinkel zur Vertikalen mit Erfolg hergestellt werden. Bei einem Neigungswinkel von 45° treten mit zunehmender Anzahl der aufgetragenen Schichten Probleme auf, wie in Abb. 3-13 erkennbar. Durch die große Schräglage des Objekts entstehen keine durchgehenden Bahnen.

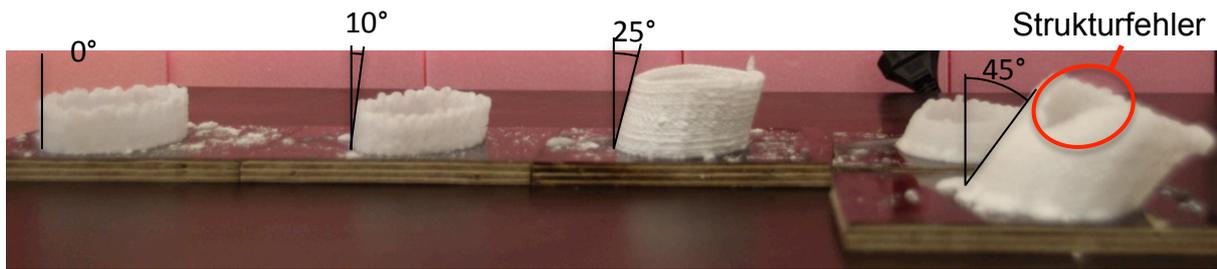


Abb. 3-13: Erzeugte elliptische Hohlkörper mit unterschiedlichen Neigungswinkeln, (0° , 10° , 25° und 45°) (Eigene Darstellung)

Weiters kann festgestellt werden, dass sich die Oberflächenstruktur der Objekte steuern lässt. Erstmals ist es möglich, eine genau definierte Oberflächenstruktur von gedruckten Objekten zu erzeugen.

Durch Verwenden unterschiedlicher Düsendurchmessern kann die Tropfen-/ Strahlstärke gesteuert werden. Zusätzlich ist die Austrittsgeschwindigkeit der Lösung aus der Düse für die endgültige Oberflächenoptik des additiv gefertigten Objektes ausschlaggebend. Bei sehr geringen Austrittsgeschwindigkeiten lösen sich lediglich einzelne Tropfen der Lösung von der Düse ab. Diese fallen auf das zu erzeugende Objekt und kristallisieren dort aus. Das Ergebnis ist eine raue, tropfenartige Struktur, wie sie in Abb. 3-14 ersichtlich ist.

Wird die Austrittsgeschwindigkeit erhöht, sind ab einer bestimmten Austrittsgeschwindigkeit der Lösung aus der Düse keine Tropfen mehr erzeugbar. An der Düse entsteht ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrahl. Trifft dieser Strahl auf das zu erzeugende Objekt, entsteht eine schichtenartige Kontur, wie sie bei 3D-Kunststoffdruckern bekannt ist.



Abb. 3-14: Im linken Bild ist die tropfenartige Struktur und im rechten Bild schichtenartige Struktur dargestellt. (Eigene Darstellung)

Da Natriumacetat-Trihydrat eine rasche Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt, stellt das additive Auftragen mittels kontinuierlichen Strahls kein Problem dar. Demzufolge ist es möglich, mit diesem Prozess zukünftig kürzere Herstellungszeiten von Objekten zu realisieren, als es der bekannte 3D-Druck zulässt.

Ein Vorteil dieses Prozesses ist, dass Natriumacetat-Trihydrat die Fähigkeit besitzt, etwaige Fehler (Leerstellen) im Auftragungsprozess selbst auszubessern. In Abb. 3-15 ist ein Fehler gezeigt. Durch eine weitere Schicht Natriumacetat-Trihydrat wird der Fehler korrigiert. Der Pfeil gibt dabei die Richtung der Vorschubbewegung der Düse an.

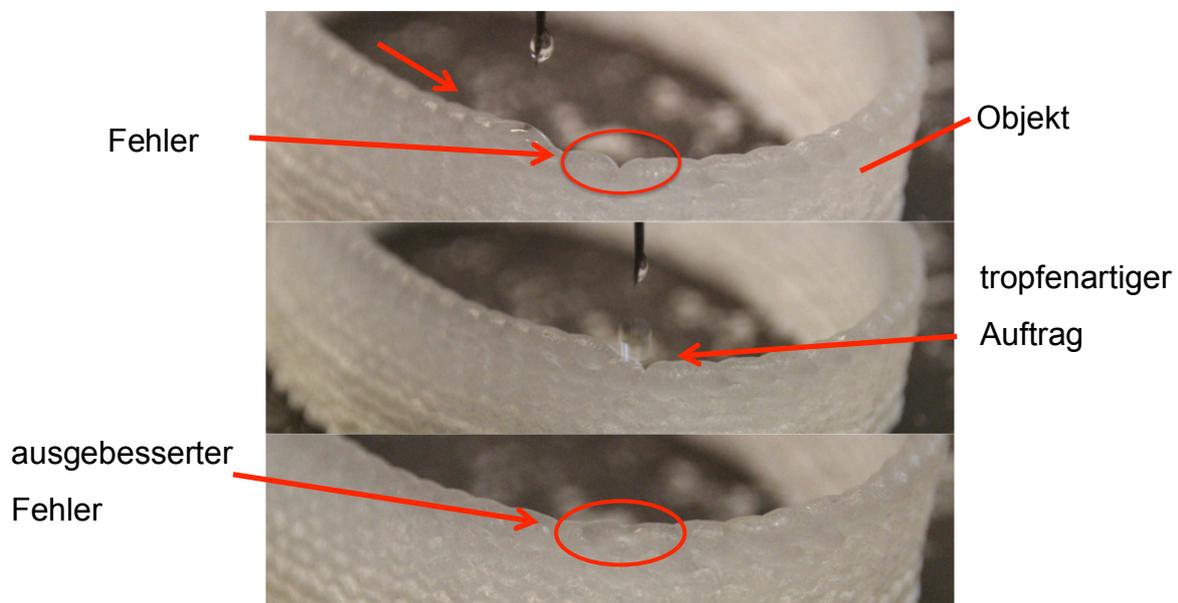


Abb. 3-15: Natriumacetat-Trihydrat besitzt selbst reparierende Eigenschaften (Eigene Darstellung)

Aufgrund der Festigkeit von Natriumacetat-Trihydrat können beachtliche Bauteilabmessungen realisiert werden. Abb. 3-16 zeigt einen additiv hergestellten Stab aus Natriumacetat-Trihydrat. Dem ist anzumerken, dass der Roboter das limitierende Element bezüglich der Abmessungen des herzustellenden Objektes in der Prozesskette darstellt. Mit dem ABB Roboter Typ IRB 140 können Höhen bis ca. 250 mm realisiert werden.



Abb. 3-16: Aus Natriumacetat-Trihydrat gefertigter Stab (Eigene Darstellung)

3.1.4.3 Fazit

Das Auftragen von Natriumacetat-Trihydrat durch einen Roboter ist möglich. Erstmals können gezielt Oberflächenstrukturen erstellt werden. Aufgrund der Kristallisationsgeschwindigkeit können tropfen- als auch bahnenartige Oberflächenstrukturen erzeugt werden. Dies erfordert einen exakt einstellbaren Förderstrom im Prozess. Das kann mit den zuvor durchgeführten Versuchen nicht dauerhaft realisiert werden.

Beim Erzeugen von Objekten kann durch die Wahl der Austrittsgeschwindigkeit des Strahls an der Düse die Herstellzeit im Vergleich zu anderen Additiven Fertigungsverfahren deutlich gesteigert werden.

3.1.5 Bauteilauslegung

Um von einem empirischen Versuchsaufbau zu einer systematischen Bauteildimensionierung zu gelangen, müssen die Spezifikationen der einzelnen Bauteile definiert werden.

3.1.5.1 Fördermechanismus

Die Spezifikationen des Fördermechanismus sind wie folgt:

Fördermenge: 0,1 ml/min – 20 ml/min

Die Fördermenge soll in einem Bereich von 0,1 ml/min – 20 ml/min einstellbar sein, um einen tropfenartigen bis schichtenartigen Austrag aus der Düse zu ermöglichen. Dadurch kann wiederum die Oberflächenstruktur des zu fertigenden Objektes eingestellt werden.

Förderdruck gegen den Systemwiderstand:

Der Systemwiderstand (Gleichung (3-1)) ist bei jeder Veränderung der Prozessführung und des Versuchsaufbaus individuell zu bestimmen.

Experimentell kann dies erfolgen, indem eine definierte Menge (V) eines Fluids (Dichte ρ) in das System über ein Zylinder-Kolben-System eingeleitet wird. Der Kolben wird mit einer Masse (m) beaufschlagt. Die Zeit (t), in der das Fluid vollständig durch das System gedrückt wird, wird gemessen.

Der Systemwiderstand ergibt sich zu:

$$k = \left(\frac{t}{V}\right)^2 \cdot \left(\frac{4 \cdot m}{D^2 \cdot \pi \cdot \rho}\right) \quad (3-1)$$

Alternativ kann dieser Wert auch numerisch z.B. mittels CFD Simulationen berechnet werden.

In den zuvor gezeigten Versuchen wird der Systemwiderstand bestimmt. Dieser hängt hauptsächlich von dem verwendeten Düsendurchmesser ab (Tab. 3-3).

Tab. 3-3: Ergebnisse der Systemwiderstandswerte (Eigene Darstellung)

Düseninnendurchmesser	Ausflusszeit t	Systemwiderstand k
[mm]	[s]	[s ² /m ⁵]
0,8	125	3,3*10 ¹²
1,3	28	1,6*10 ¹¹

Zur Berechnung werden folgende Versuchsparameter verwendet:

$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$	(Leitungswasser)
$m = 2,034 \text{ kg}$	(Kolbenmasse)
$V = 100 \text{ ml}$	(Fluidmenge)
$D = 0,035 \text{ m}$	(Kolbendurchmesser)

Pumpleistung:

Die erforderliche Pumpleistung kann mit folgender Gleichung ermittelt werden:

$$P = \rho \cdot g \cdot H \cdot \dot{V} \quad (3-2)$$

Mithilfe der Anlagenkennliniengleichung wird ein Zusammenhang zwischen Förderhöhe H und Fördermenge \dot{V} beschrieben.

$$H = k \cdot \dot{V}^2 \quad (3-3)$$

Damit ergibt sich die erforderliche Pumpleistung eines zukünftigen Fördersystems zu:

$$P = \rho \cdot g \cdot k \cdot \dot{V}^3 \quad (3-4)$$

Mittels der Dichte von Natriumacetat-Trihydrat (1420 kg/m^3 [16]), und dem Systemwiderstand kann somit die Pumpleistung Abhängigkeit der Auftragungsrate berechnet werden, wie in Abb. 3-17 dargestellt.

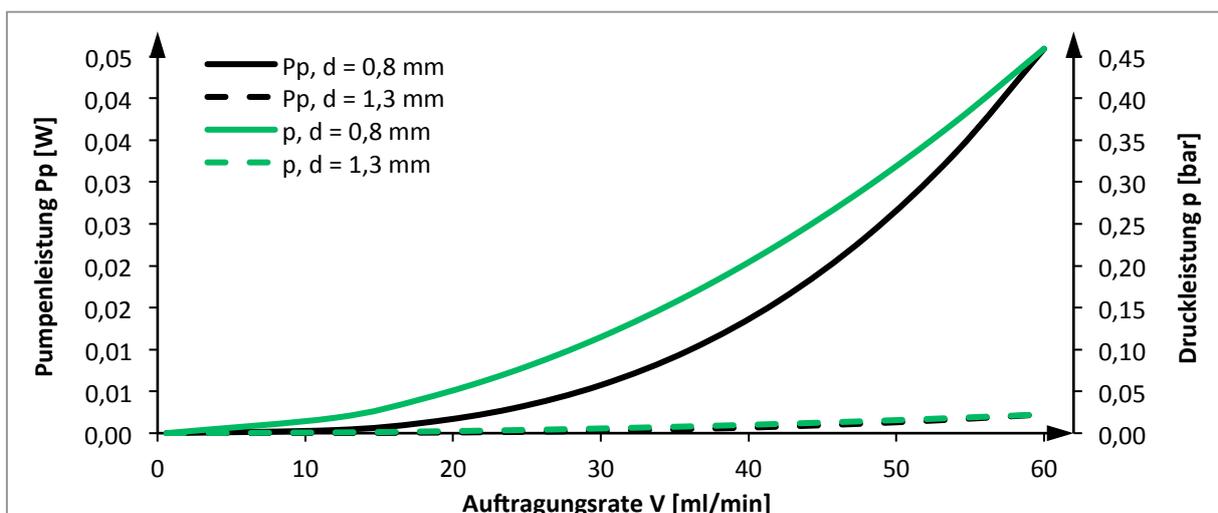


Abb. 3-17: Erforderliche Pumpleistung abhängig von der Auftragungsrate (Eigene Darstellung)

Aus den erforderlichen Spezifikationen für den Fördermechanismus ergibt die Recherche eine Pumpenbaureihe Typ SP 570 EC-BL-LD der Firma Schwarzer Precision GmbH mit einem Volumenstrom von 0,5 bis 15 ml/min [38]. Die dazugehörige Pumpenkennlinie ist in Abb. 3-18 abgebildet.

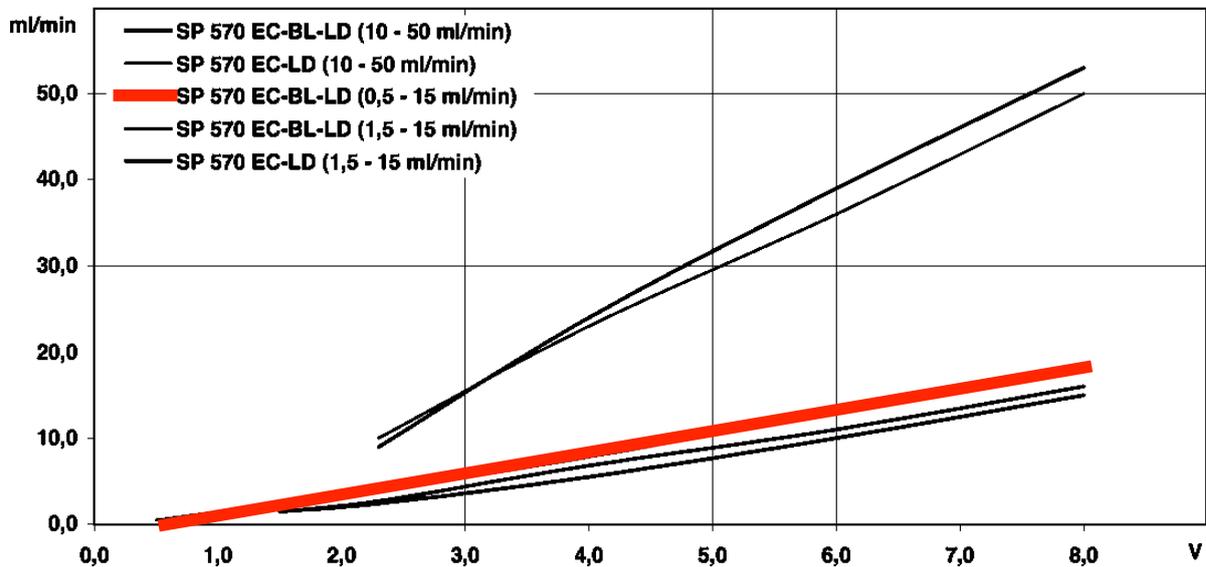


Abb. 3-18: Pumpenkennlinien der Pumpebaureihe SP 570 EC-BL-LD von Schwarzer Precision GmbH [38]

Der Hersteller gibt für Einsatztemperaturen bis 70°C [38] eine Gewährleistung auf die Pumpenfunktionsfähigkeit.

Wärmeübertrager:

Zwei ausschlaggebende Faktoren bestimmen die notwendige Betriebstemperatur während des Fertigungsprozesses:

1. Wird die Natriumacetat-Trihydrat-Lösung über 58°C erhitzt, verdampft Wasser und es ergibt sich eine damit verbundene Konzentrationsänderung. Durch einen höheren Energieeintrag in das System steigen auch die Betriebskosten.
2. Sobald die heiße Lösung unter 58°C abkühlt, handelt es sich um eine unterkühlte Flüssigkeit. Diese unterkühlte Flüssigkeit ist schwierig zu handhaben und empfindlich gegenüber Fremdpartikel (Kristallisationskeime), wie in den stattgefundenen Versuchen gezeigt werden konnte.

Für jeden einzelnen Prozessabschnitt ist eine „ideale“ Betriebstemperatur zu finden:

Im Vorlagebehälter soll eine Temperatur von bis zu 80°C herrschen, zur Gewährleistung eines raschen Schmelzvorganges ohne dabei zu überhitzenden sowie zur Verhinderung einer frühzeitigen Auskristallisierung der Natriumacetat-Trihydrat-Lösung.

Höher als 80°C sollte die Temperatur im Vorlagebehälter und der Transportleitung nicht sein, da bei größer werdender Temperatur mehr Wasser aus der Lösung verdampft. Im Anschluss soll eine Abkühlung auf etwa 40°C erfolgen, um den gewünschten metastabilen Zustand der Lösung zu erzeugen. Dies geschieht durch einen Wärmeübertrager.

Am Ende des Prozesses (Düse) soll eine unterkühlte Natriumacetat-Trihydrat-Lösung von ca. 40°C vorliegen. Dadurch wird ein schnelles und präzises Auskristallisieren der Natriumacetat-Trihydrat-Lösung auf der Bauplattform ermöglicht.

Die Wärmemenge die im Prozess zu- oder abgeführt wird, kann mithilfe von Gleichung (3-5) bzw. (3-7) berechnet werden. In der Berechnung wird mit einer spezifischen Wärmekapazität von 2,79 kJ/kgK [15] und einer Schmelzenthalpie von 226 kJ/kg [15] gerechnet. Die Schmelzenthalpie ist bei der zugeführten Wärmemenge zusätzlich zu berücksichtigen, weil die Rohmaterialien (festes Natriumacetat-Trihydrat-Pulver und deionisiertes Wasser) auf 80°C erhitzt werden müssen.

Bei der zugeführten Wärmemenge wird von $T_R = 20^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur) auf $T_2 = 80^\circ\text{C}$ (stationäre Betriebstemperatur) erwärmt. Die zugeführte Wärmemenge entspricht der erforderlichen Heizleistung $\dot{Q}_{zu,12}$ im Vorlagebehälter.

Berechnet wird $\dot{Q}_{zu,12}$ wie folgt:

$$\dot{Q}_{zu,12} = \rho \cdot \dot{V} \cdot (c_p \cdot \Delta T + \Delta h) \quad (3-5)$$

$$\text{mit einem von } \Delta T = T_2 - T_R. \quad (3-6)$$

Die abgeführte Wärmemenge $\dot{Q}_{ab,23}$ bezieht sich hingegen auf die am Prozessende herrschende Temperatur. Dabei soll die Natriumacetat-Trihydrat-Lösung auf etwa

$T_3 = 40^\circ\text{C}$ abgekühlt werden, zur Gewährleistung des metastabilen Zustands der Flüssigkeit.

$$\dot{Q}_{ab,23} = \rho \cdot \dot{V} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (3-7)$$

mit einem von $\Delta T = |T_3 - T_2|$. (3-8)

Die zu- und abgeführte Wärmemengen können abhängig von der Auftragungsrate dargestellt werden (Abb. 3-19).

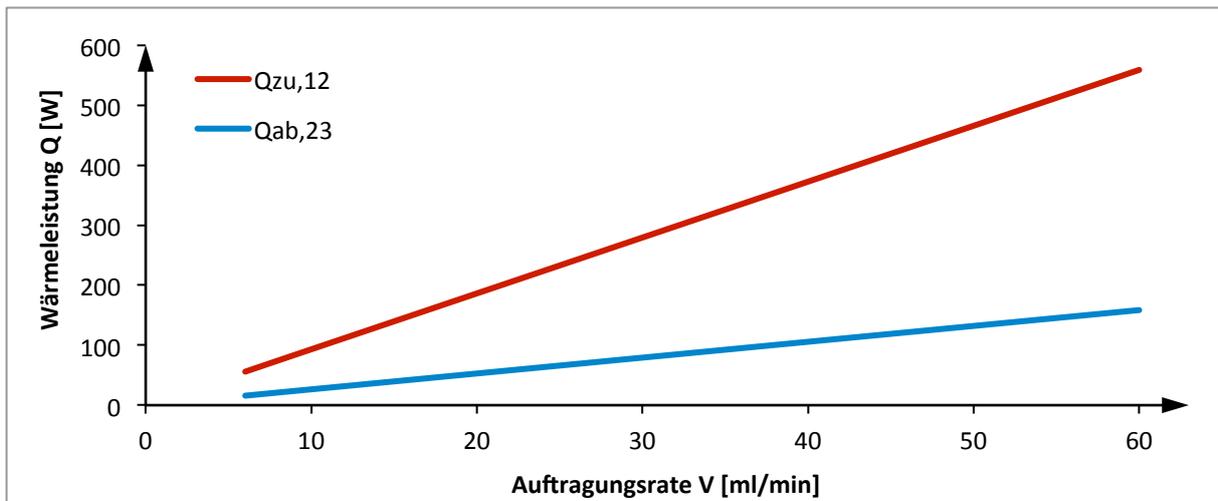


Abb. 3-19: Erforderliche zu- und abgeführte Wärmeleistung abhängig von der Auftragungsrate (Eigene Darstellung)

Die zuzuführende Wärmemenge wird vorerst durch eine Heizmagnetplatte, LLG-Magnetrührer RCT standard safety control von der Firma IKA, unter dem Vorlagebehälter realisiert. Für [39] die abzuführende Wärmemenge werden zwei Hochleistungs-Peltier-Elemente 2QC-127-63-6.5MS der Firma QuickCool genutzt. Der Hersteller gibt an, dass die Hochleistungs-Peltier-Elemente eine Temperaturdifferenz $\Delta T = 86^\circ\text{C}$ [39] realisieren können. Für den Auftragsprozess sind Peltier-Elementen dahingehend sehr vorteilhaft, da sie sowohl den Kühlvorgang während der Additiven Fertigung als auch den Heizvorgang und das erneute Aufschmelzen bei einer frühzeitigen Kristallisation von Natriumacetat-Trihydrat im System ermöglichen.

3.1.6 Prozessschaubild für die Additive Fertigung mit Natriumacetat-Trihydrat

Resultierend aus den vorherigen Versuchen lässt sich ein Prozessschaubild für den Auftragungsprozess ableiten (Abb. 3-20). Die großen Temperaturbereiche der einzelnen Abschnitte beschreiben Heiz- und Kühlvorgänge beim Starten des Prozesses.

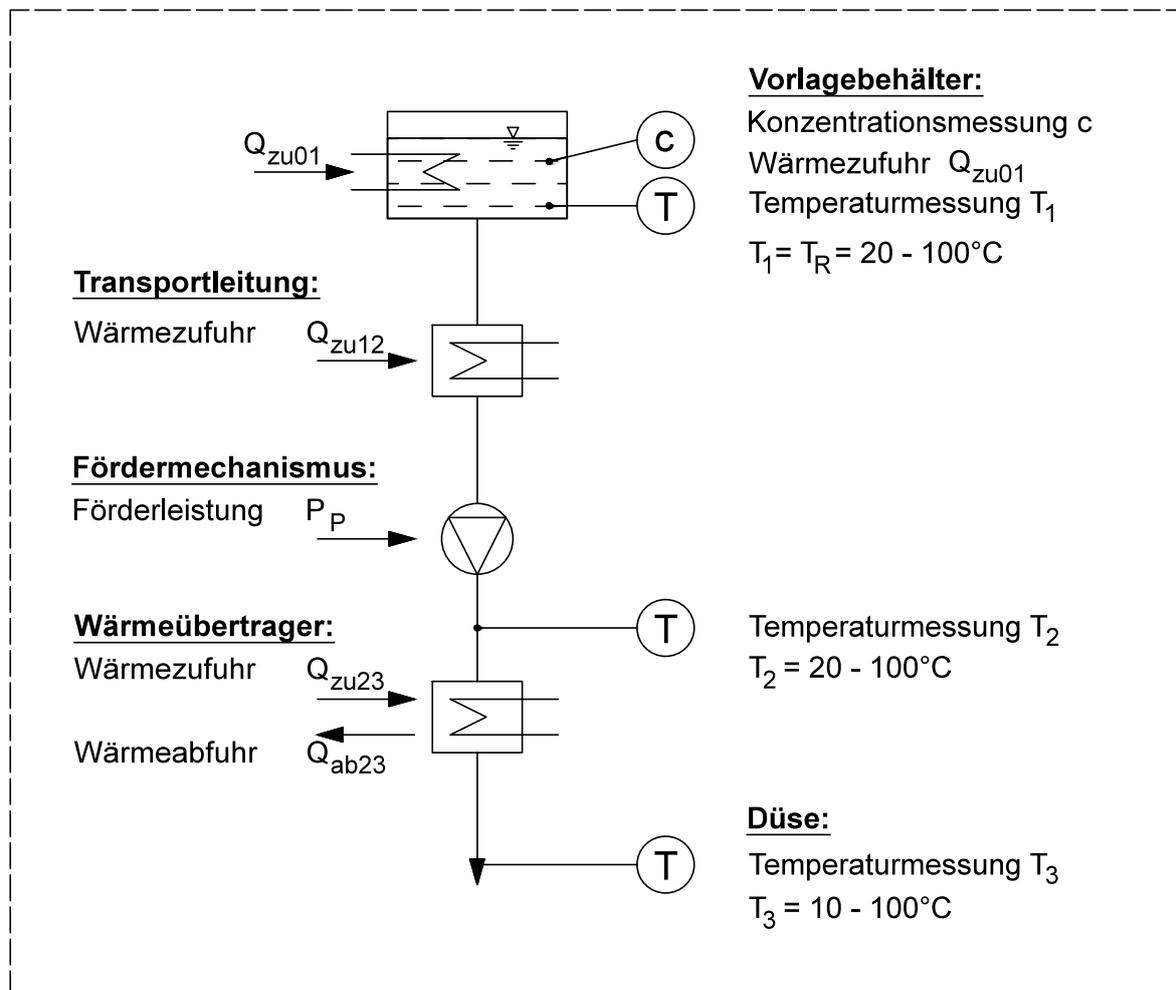


Abb. 3-20: Prozessschaubild für die Additive Fertigung von Natriumacetat-Trihydrat (Eigene Darstellung)

Die Natriumacetat-Trihydrat-Lösung soll idealerweise vorab bereits hergestellt und als heiße Salzlösung dem Prozess in dem Vorlagebehälter zugeführt werden. Als Vorlagebehälter wird für die Versuche eine Weithalslaborflaschen GLS 80[®], DURAN[®] Laborflasche verwendet. Zur idealen Temperierung des Vorlagebehälters kommt ein LLG-Magnetrührer RCT standard safety control der Firma IKA zum Einsatz. Die Heizplatte bietet zusätzlich zu ihrer 600 W Heizleistung eine Magnetrührfunktion, die eine ideale Durchmischung der Salzlösung sicherstellt.

Für den kontinuierlichen Betrieb ist eine Konzentrationsüberwachung von großer Bedeutung, die mithilfe des elektrischen Leitwertes ermittelt wird. Neuwertige Messgeräte zur Ermittlung des Leitwertes besitzen Messsonden die sowohl die Temperatur als auch den Leitwert gleichzeitig ermittelt.

Die Temperatur der Lösung ist während des gesamten Prozesses von großer Bedeutung, weshalb diese auch an drei Stellen im Prozess gemessen wird. Erst unmittelbar vor dem Austritt der Salzlösung aus der Düse, wird die Flüssigkeit unterkühlt. Grund dafür ist die leichtere Handhabung einer stabilen (nicht unterkühlten) Flüssigkeit im Prozess. So wird verhindert, dass es zu einer frühzeitigen Kristallisation der Lösung im Prozesssystem kommt.

Im ersten Schritt wird davon ausgegangen, dass die Wärmeverluste der Transportleitungen vernachlässigbar sind und daher auf eine zusätzliche Wärmezufuhr $\dot{Q}_{zu,12}$ verzichtet werden kann. Bei einer unvorhersehbaren Kristallisation kann ein Erhitzen der Transportleitungen über die Schmelztemperatur des Natriumacetat-Trihydrats Abhilfe schaffen.

Für die Wärmeübertragung $\dot{Q}_{zu,23}$ und $\dot{Q}_{ab,23}$ wird eine Bauweise von zwei Hochleistungs-Peltier-Elementen (2QC-127-63-6.5MS der Firma QuickCool) zwischen drei eigens dafür hergestellte Durchströmungseinheiten verwendet (Abb. 3-21).

Durchströmungseinheit (SAT)

Hochleistungs-
Peltier-Elemente



Durchströmungseinheit
(Kühlwasser)

Abb. 3-21: Bauweise des Wärmeübertrager (Eigene Darstellung)

Angesteuert werden die Peltier-Elemente ebenso wie die Pumpe (Typ 570 EC-BL-LD von der Firma Schwarzer Precision [38]) einem BT-305 Netzgerät der Firma BASE-Tech. Der eigens konstruierte Wärmeübertrager konnten mithilfe der SLM Technologie (Selectiv Laser Melting) am Institut für Fertigungstechnik Additiv hergestellt werden (Abb. 3-22).

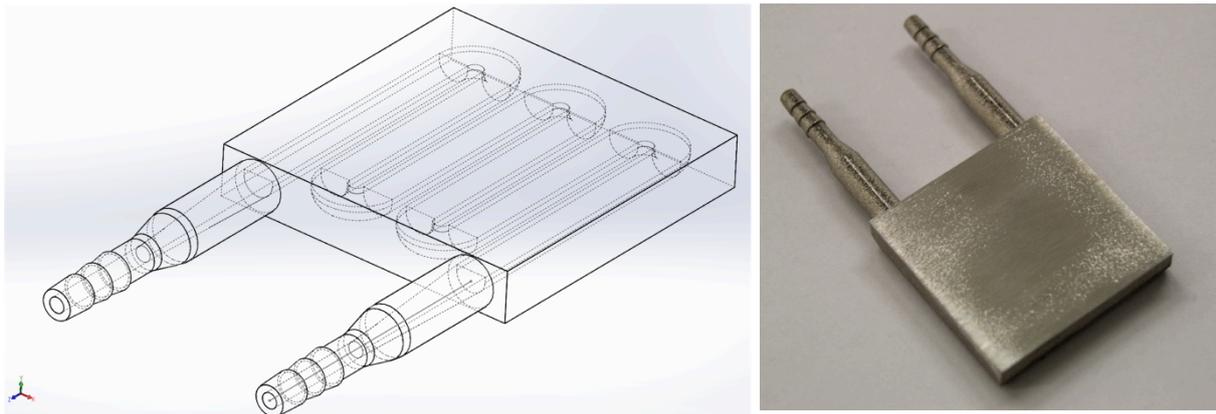


Abb. 3-22: Mithilfe der SLM-Technologie hergestellter Durchströmungseinheit (Eigene Darstellung)

Bei unvorhergesehener Kristallisation der Salzlösung muss das gesamte System über die Schmelztemperatur des Natriumacetat-Trihydrat erhitzt werden. Es muss mindestens die Löslichkeitstemperatur von 58°C [16] erreicht werden, besser sind aber mindestens 78°C [24] [25]. Eine Temperatur über 78°C ist dann gefordert, wenn Segregation im Prozess eintritt. Aus diesem Grund werden alle Bauteile auf eine Temperatur von mindestens 80°C ausgelegt.

3.1.7 Versuch Nr.5: Automatisierung des Prozesses

Dazu wird das Prozessschaubild physikalisch nachempfunden. Ziel des Versuches ist es das zuvor erstellte Prozessschaubild zu validieren und Teilsysteme zu automatisieren.

3.1.7.1 Versuchsdurchführung

In diesem Versuch wird die Düse sowohl von Hand als auch vom Roboter geführt. Die Konzentration der Natriumacetat-Trihydrat Lösung beträgt 43 gew% Wasser. Die Konzentrationsüberwachung mithilfe der elektrischen Leitfähigkeit wird nur beim erneuten Aufschmelzen von bereits gefertigten Objekten eingesetzt, um eine exakte Konzentration zu gewährleisten.

Erreicht das Natriumacetat-Trihydrat durch Erwärmen eine Temperatur von 80°C wird der Fördermechanismus gestartet. Dabei wird die Pumpe mit 0,04 A und 3,5 – 2,9 V angesteuert. Mittels der Spannung, die an der Pumpe anliegt, kann der geförderte Volumenstrom geregelt werden. Dadurch kann auf die Oberflächenstruktur der

erzeugten Objekte Einfluss genommen werden. Für den Wärmeübertrager $Q_{ab,23}$ werden die Peltier-Elemente mit 4,91 A und 11,8 V betrieben.

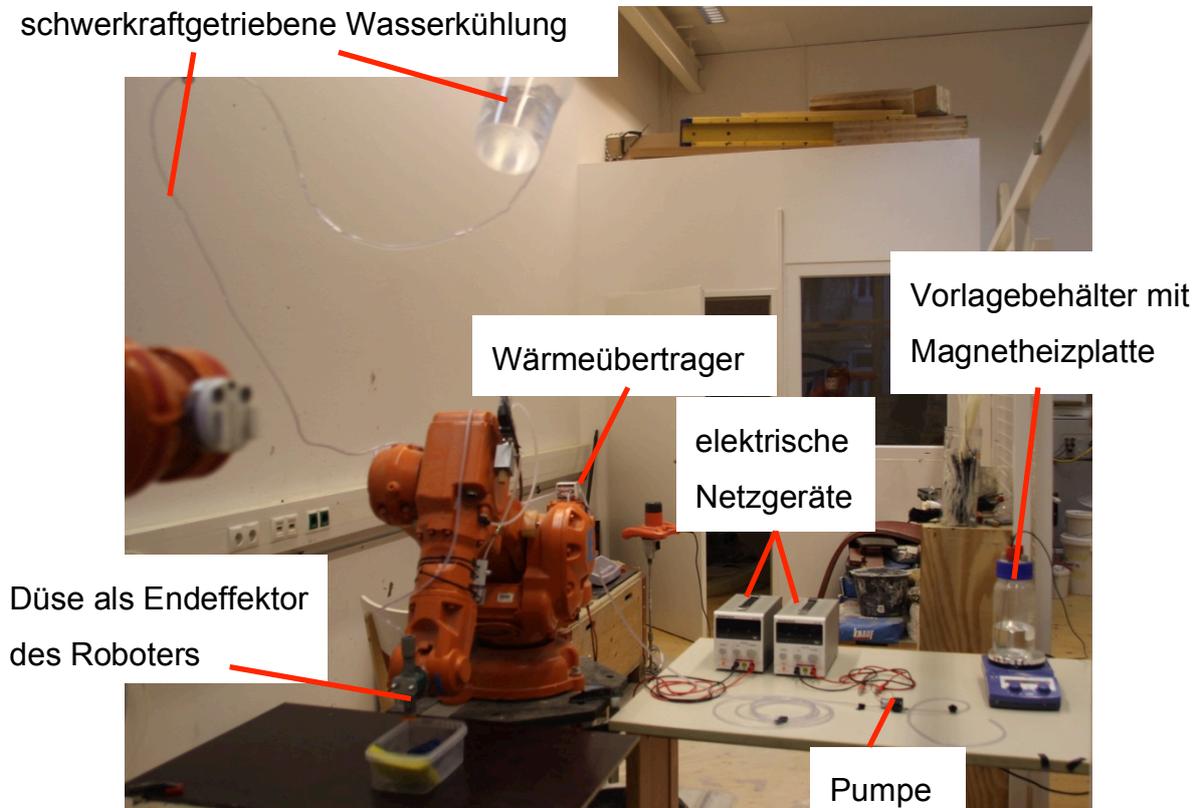


Abb. 3-23: Versuchsaufbau zur Automatisierung des Prozesses (Eigene Darstellung)

In Abb. 3-23 ist die Prozessführung mit dem Roboter abgebildet. Auf dem Tisch befinden sich die beiden Netzgeräte, die Pumpe und der Vorlagebehälter, der auf der Magnetheizplatte steht. Der Wärmeübertrager befindet sich auf der Schulter des Roboters. Als Endeffektor befindet sich die Düse mit einem Innendurchmesser von 1,3 mm am Roboter. Die Wärmeabfuhr ist mit einer schwerkraftgetriebenen Wasserkühlung realisiert.

3.1.7.2 Ergebnis

Obwohl keine Temperaturmessung an der Düse stattgefunden hat, können die Prozessführungstemperaturen empirisch rasch eingestellt werden, sodass ein gleichmäßiges Auftragen der Lösung möglich ist. Mittels Variation des Volumenstroms ist das Erzeugen von tropfen- und schichtenartigen Oberflächenstrukturen möglich. Der Wärmeübertrager bewirkt die notwendige Abkühlung der Lösung vor der Düse. Nachdem Auftreffen der Lösung auf das zu erzeugende Objekt tritt eine sofortige Kristallisation ein.

In Abb. 3-24 ist das erzeugte Objekt dargestellt. Im Rahmen dieses Versuches können erstmals stark überhängende Strukturen mit einer manuell geführten Düse realisiert werden. Natriumacetat-Trihydrat besitzt die notwendige Festigkeit, zur Herstellung solcher Strukturen.



Abb. 3-24: Überhängende Struktur aus Natriumacetat-Trihydrat durch manuell geführte Düse erzeugt. (Eigene Darstellung)

Mithilfe des Roboters (maschinell geführte Düse) wird ein unter 45° geneigter elliptischer Zylinder mit bahnenartiger Oberflächenstruktur additiv gefertigt (Abb. 3-25).

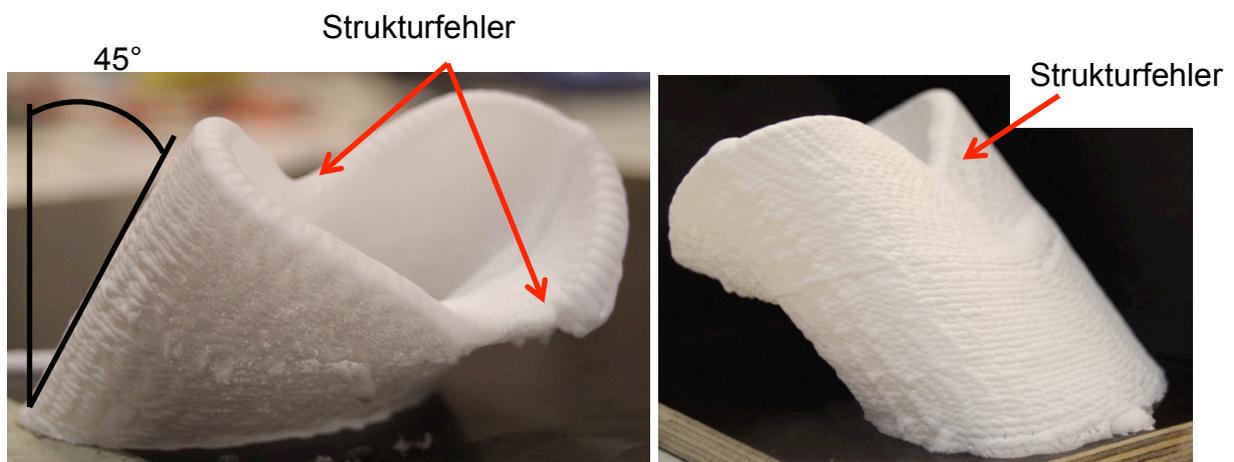


Abb. 3-25: Elliptischer Zylinder aus Natriumacetat-Trihydrat durch maschinell geführte Düse erzeugt. (Eigene Darstellung)

Nach einigen Schichten entstehen sogenannte Strukturfehler (Abweichungen von der Idealgestalt). Daher auch bei diesem Additiven Fertigungsverfahren existieren Einschränkungen bezüglich geometrischer Komplexität der zu erzeugenden Objekte.

3.1.7.3 Fazit

Die Prozessführung, wie im Prozessschaubild gezeigt, ist geeignet, um Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen additiv aufzutragen. Mit diesem Prozess ist es möglich, überhängende Strukturen zu realisieren, jedoch sind nicht alle geometrischen Strukturen problemlos herstellbar. Die gewählten Prozesstemperaturen ermöglichen eine prozesssichere Verarbeitung des Natriumacetat-Trihydrats. Noch ungeklärt ist die Frage, wie sich längere Unterbrechungen der kontinuierlichen Förderung auf eine Rückkristallisation auswirken. Dazu sind weitere Untersuchungen notwendig, welche in diesem Rahmen aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden können.

3.2 Variante 2: Natriumacetat-Trihydrat und Beton simultan auftragen

Die Materialien werden nicht simultan, sondern unmittelbar nacheinander aufgetragen. Beton wird nach Fertigstellung der Natriumacetat-Trihydrat-Objekte hinzugefügt. Ziel ist es, erste Aussagen über die Kontaktflächen der beiden in Berührung stehenden Flächen (Salzlösung mit Beton) zu gewinnen.

Die Hauptaufgabe von Natriumacetat-Trihydrat liegt in der Stützfunktion für den zu Beginn noch flüssigen Beton. Zuerst wird Natriumacetat-Trihydrat aufgetragen und anschließend mit einem wasserarmen flüssigen Beton ausgegossen.

Natriumacetat-Trihydrat ist eine gut in Wasser lösliche Substanz, wodurch der Wasseranteil im Beton bei der Herstellung so gering wie möglich sein soll, um beim Ausgießen des Stützmaterials so wenig Lösungsvorgänge wie möglich zu erhalten.

Die sich bei dem Auftragen nachteilig auswirkende Wasserlöslichkeit des Stützmaterials, kann bei der Ausschalung jedoch als Vorteil genutzt werden. Das Stützmaterial (Natriumacetat-Trihydrat) kann ohne Probleme mit Wasser ausgewaschen werden.

3.2.1 Versuch Nr.6: Kompatibilität der Materialien Natriumacetat-Trihydrat und Beton

Der Versuch soll Auskunft geben, ob eine Verwendung beider Materialien (Beton und Natriumacetat-Trihydrat) in einem Verfahren möglich ist. Wenn dies der Fall ist, muss geklärt werden, welche Schwierigkeiten dabei auftreten und wie diese zu beeinflussen sind.

3.2.1.1 Versuchsdurchführung

Ein Hohlzylinder aus ca. 80 ml Natriumacetat-Trihydrat-Lösung wird zu Beginn hergestellt (siehe Abb. 3-26). Die Konzentration ist nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung. Für diesen Versuch ist die genaue Konzentration jedoch nicht von Bedeutung.

Anschließend wird der Hohlzylinder mit Beton ausgefüllt (siehe Abb. 3-27).

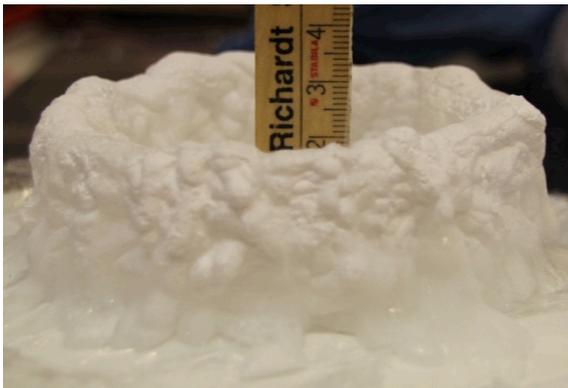


Abb. 3-26: Natriumacetat-Trihydrat Zylinder (Eigene Darstellung)



Abb. 3-27: ausgegossener Natriumacetat-Trihydrat Zylinder (Eigene Darstellung)

Nach Erstarren des Betons wird das Natriumacetat-Trihydrat durch Wärmezufuhr mittels Heißluftföns zum Schmelzen gebracht. Während des Schmelzvorgangs der Stützkonstruktion bleibt eine dünne Schicht des Materials an der Oberfläche im festen Zustand vorhanden (siehe Abb. 3-28). Das Natriumacetat-Trihydrat wird zuerst im Inneren des Hohlzylinders flüssig und behält gleichzeitig an der Oberfläche seine Struktur. Abb. 3-29 zeigt einen Teil der festen Schicht an der Oberfläche des Natriumacetat-Trihydrat.

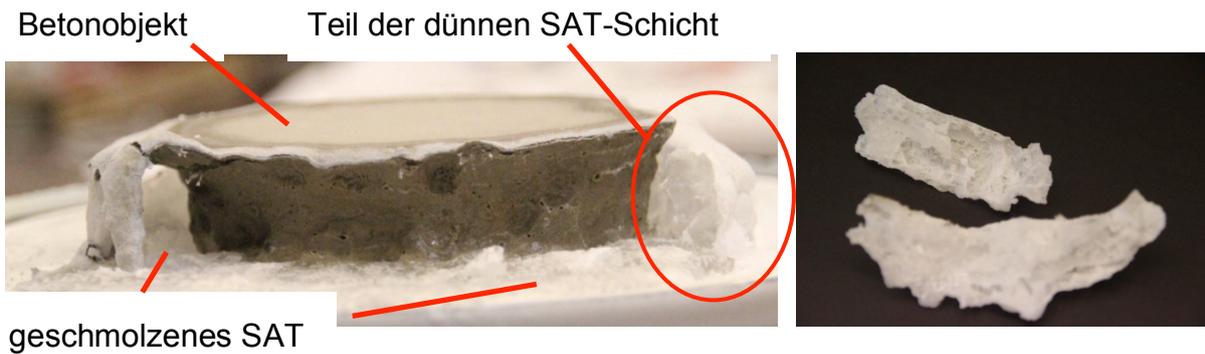


Abb. 3-28: teilweise entfernter Natriumacetat-Trihydrat Hohlzylinder (Eigene Darstellung)

Abb. 3-29: feste Schicht der Oberfläche des Hohlzylinders nach dem Schmelzen (Eigene Darstellung)

3.2.1.2 Ergebnisse

Während des Aushärteprozesses vom Beton kann beobachtet werden, dass sich die Färbung von Natriumacetat-Trihydrat von ursprünglich reinem Weiß zu einem milchigem Weiß verändert. Die Verfärbung kommt daher, dass festes Natriumacetat-Trihydrat dem flüssigen Beton Feuchtigkeit entzieht und dadurch die Farbe verändert. Ein Bruch des Hohlzylinders aus Natriumacetat-Trihydrat bzw. eines Auflös Vorgang des Materials kann nicht festgestellt werden

Weiters überträgt sich die Oberflächenstruktur des Hohlzylinders aus Natriumacetat-Trihydrat beim Aushärten auf den Beton. Folglich können jene in vorhergehenden Versuchen geschaffene Oberflächenstrukturen (bahnen- und tropfenartig) auf die Betonoberfläche übertragen werden.

An der Oberseite des ausgehärteten Objektes aus Beton sind farbliche Veränderungen in der Randzone ersichtlich (Abb. 3-30). Der Ritztest zeigt, dass die Härte in dieser Randzone geringer als im Kern des Betonobjekts ist.

an den Randzonen ist die Härte
geringer als im Kern

hohe Härte im Kern

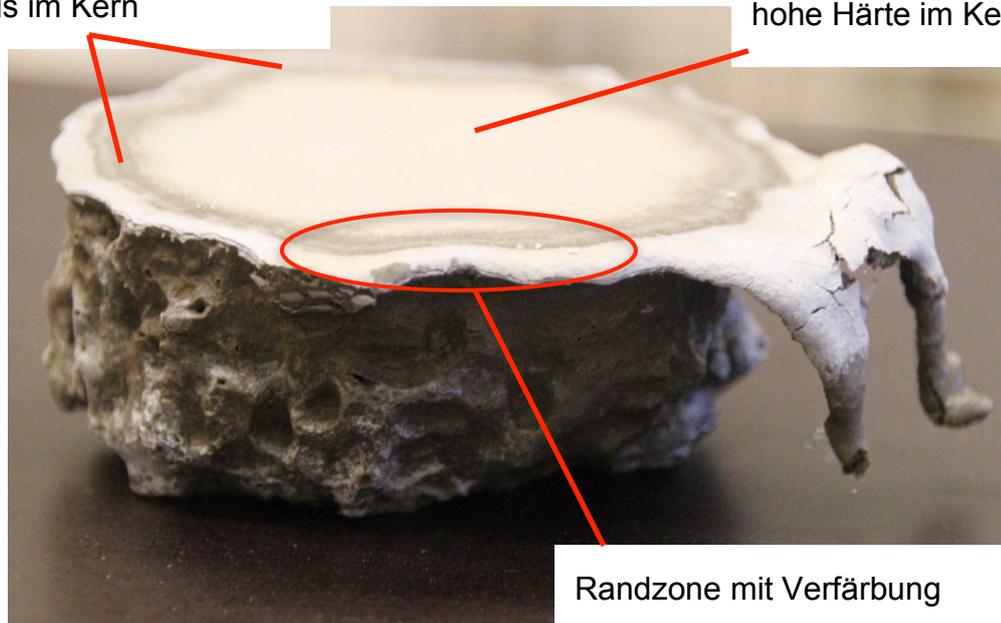


Abb. 3-30: entformtes Objekt aus Beton mit Randzonenverfärbung (Eigene Darstellung)

Nach Anfertigen eines Schnittmodells (Abb. 3-31) ist ersichtlich, dass diese farbliche Veränderungen alle vom Natriumacetat-Trihydrat benetzten Flächen erfasst.

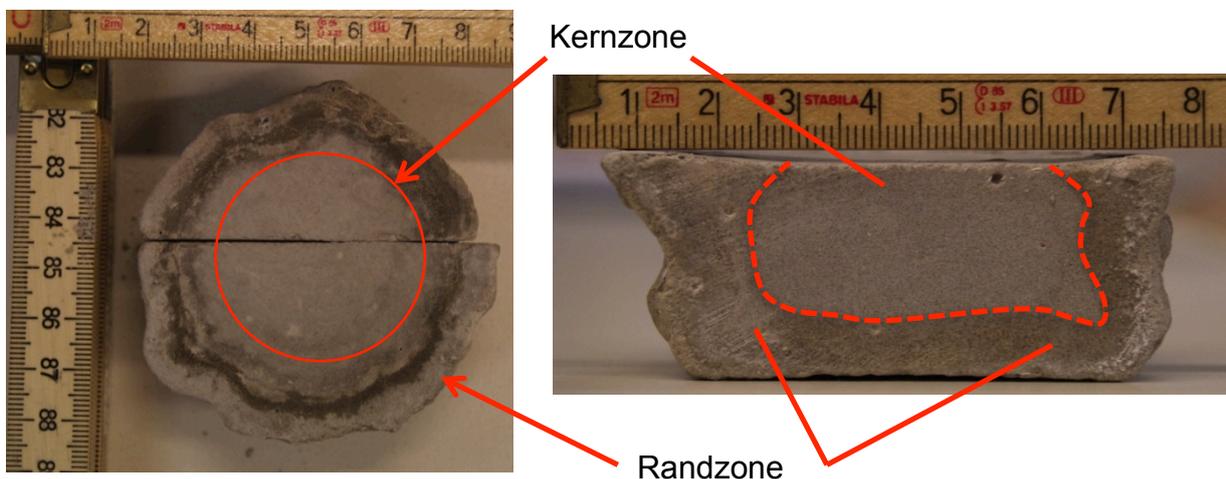


Abb. 3-31: Draufsicht und Seitenansicht des Schnittmodells (Betonobjekt) (Eigene Darstellung)

Diese farblichen Veränderungen sind die Folge einer chemischen Reaktion, die nicht bis in die Kernzone des Objektes fortschreitet. Die Folgen der chemischen Reaktionen sind sogenannte Ausblühungen.

Entstehung von Ausblühungen

Ausblühungen sind durch ihre weißen, schleierartigen bis fleckigen Beläge an der Betonoberfläche sichtbar. Die Schlüsselkomponenten zum Entstehen von Ausblühungen stellen dabei die Betonzusammensetzung und der Feuchtigkeitsgehalt der Umgebung dar. [2] [40]

Es wird zwischen Primärausblühungen und Sekundärausblühungen unterschieden: Primärausblühungen treten nur während des Abbindens (junger Beton) auf. Sekundärausblühungen treten hingegen im abgebindenen Beton auf. Zu Sekundärausblühungen kommt es in erster Linie beim Eintritt von Fremdwasser (Niederschlag, Staunässe,...), die in weiterer Folge zu Ausblühungen führen. [40]

Der Grund ist, dass sich Beton ähnlich wie ein poröser Schwamm verhält. Betonbauteile können somit auch nach dem Aushärten noch Wasser in ihren Poren aufnehmen. [2] [40]

Der chemische Vorgang, der zu Ausblühungen führt, wird in der nachfolgenden Abb. 3-32 verdeutlicht und lässt sich in drei Phasen unterteilen. Es ist schematisch eine mit Wasser gefüllte Pore vergrößert eingezeichnet, an welcher der chemische Vorgang erläutert werden soll.

In der ersten Phase findet ein reiner Diffusionsvorgang (1) des in der Luft vorhandenen Kohlendioxids CO_2 durch den Beton in die Pore statt. Simultan kommt es zu einer Dissoziation des im Wasser der Pore gelösten Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ (2). In der zweiten Phase wird das Lösen von CO_2 (3) im Porenwasser an der Porenoberfläche beschrieben, d.h. es kommt durch Reaktion mit H_2O zur Bildung von Kohlensäure H_2CO_3 (4). Die Kohlensäure dissoziiert im Porenwasser in Wasserstoff- und Carbonationen (5). In der dritten Phase wird die Neutralisation von Calciumhydroxid durch die Kohlensäure beschrieben, das ist die eigentliche Carbonatisierungsreaktion (6). [28] Hier entsteht Calciumcarbonat $CaCO_3$, welches in Wasser nur schwer löslich ist. Dieses lagert sich an der Oberfläche in Form von Kristallen ab, was als Ausblühung bezeichnet wird (7). [2]

tion einer ausreichenden Nachbehandlungsdauer verwendet werden, die eine deutliche Verringerung der Carbonatisierungsgeschwindigkeit bewirken kann. Ziel der Nachbehandlung ist es, die Verdunstungsrate von Wasser an der Oberfläche gering zu halten. Folgende Maßnahmen können zum Einsatz kommen: [28]

- Das Betonbauteil nicht ausschalen (zur Verringerung der Oberfläche, die mit CO_2 in Kontakt tritt)
- Dampfdichte Folien verwenden (Versiegelung der Oberfläche => es kann keine Reaktion zwischen dem CO_2 und dem Porenwasser eintreten)
- Ständiges feuchthalten der Oberfläche oder sichtbarer Wasserfilm an der Oberfläche (verhindert den Diffusionsvorgang von CO_2)
- Nachbehandlungsmittel mit nachweisbarer Wirkung und Eignung (verhindert den Diffusionsvorgang von CO_2 durch eine Imprägnierung)

Eine Kombination aus den genannten Maßnahmen ist auch möglich. [28]

In zahlreichen Anwendungen kann ein Trocknen und mehrfaches Abbürsten der Oberfläche ausreichen. Das Reinigen der Oberfläche mittels schwachen Säuren oder Abwaschen mit einem im Handel erhältlichen Reinigungsmittel kann ebenfalls zum Erfolg führen. Eine weitere Maßnahme kann eine Verschließung der Kapillarporen darstellen, um eine Diffusion zu verhindern. [40]

3.2.1.3 Fazit

Grundsätzlich können beide Materialien gleichzeitig in einem Prozess verwendet werden. Jedoch ist zu beobachten, dass die Salzlösung die Randzonen der Kontaktfläche des Betons beeinflusst und dadurch in Folge Ausblühungen entstehen. Ausblühungen sind nicht immer vollständig vermeidbar, aber es gibt Möglichkeiten diese zu limitieren [40].

3.2.2 Versuch Nr.7: Untersuchung der Randzonenphänomene (Ausblühungen)

In Versuch Nr.6 wurden Randschichtphänomene des Betons bei Kontakt mit Natriumacetat-Trihydrat festgestellt. Ziel dieses Versuches ist es, das

Randschichtphänomen (Ausblühungen) abhängig vom Aggregatzustand der beteiligten Materialien (Natriumacetat-Trihydrat und Beton) weiter zu ergründen.

3.2.2.1 Versuchsdurchführung

Dazu wird als erster Schritt (1) eine flüssige Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen (Konzentration nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung) in den in Abb. 3-33 dargestellten Würfel aus beschichteten Holzplatten gegossen.

Nach vollständiger Kristallisation und anschließender Abkühlung wird flüssiger Beton (2) eingegossen. Nach der Aushärtung des Betons erhält dieser seine vorläufige Festigkeit. Anhand dieser Kombination kann die Randzone des festen Natriumacetat-Trihydrats mit flüssigem Beton untersucht werden. Auf den Beton wird eine weitere Schicht aus Natriumacetat-Trihydrat (3) aufgegossen. Nach dem Auskristallisieren und Abkühlen des Natriumacetat-Trihydrat (3) wird erneuert flüssiger Beton (4) auf das feste Natriumacetat-Trihydrat gegossen. Dieser befindet sich mit drei Seiten im Kontakt zu Natriumacetat-Trihydrat.

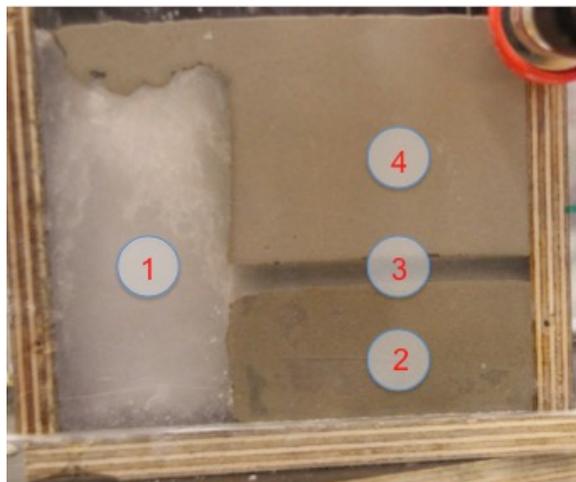


Abb. 3-33: Untersuchung der Randzonenphänomene zwischen Natriumacetat-Trihydrat und Beton (Eigene Darstellung)

3.2.2.2 Ergebnis

Bereits nach zwei Tagen Kontaktzeit zwischen den beteiligten Materialien kann eine farbliche Veränderung des Betons in den Randzonen festgestellt werden. Eine Woche nach dem Entfernen der Form sind die Ausblühungen bereits deutlich sichtbar (Abb. 3-34). Im Betonteil (2) traten mehr Ausblühungen auf als in (4). Die Schnittmodelle der Betonbauteilen (2) und (4) ergeben eine farbliche Veränderung in der ge-

samten Randschicht. Diese farblichen Veränderung sind an der Außenseite des Objektes besser erkennbar als im Kern des Betonobjekts (Abb. 3-34). Es resultiert eine nicht homogene Beeinflussung der Grenzfläche.

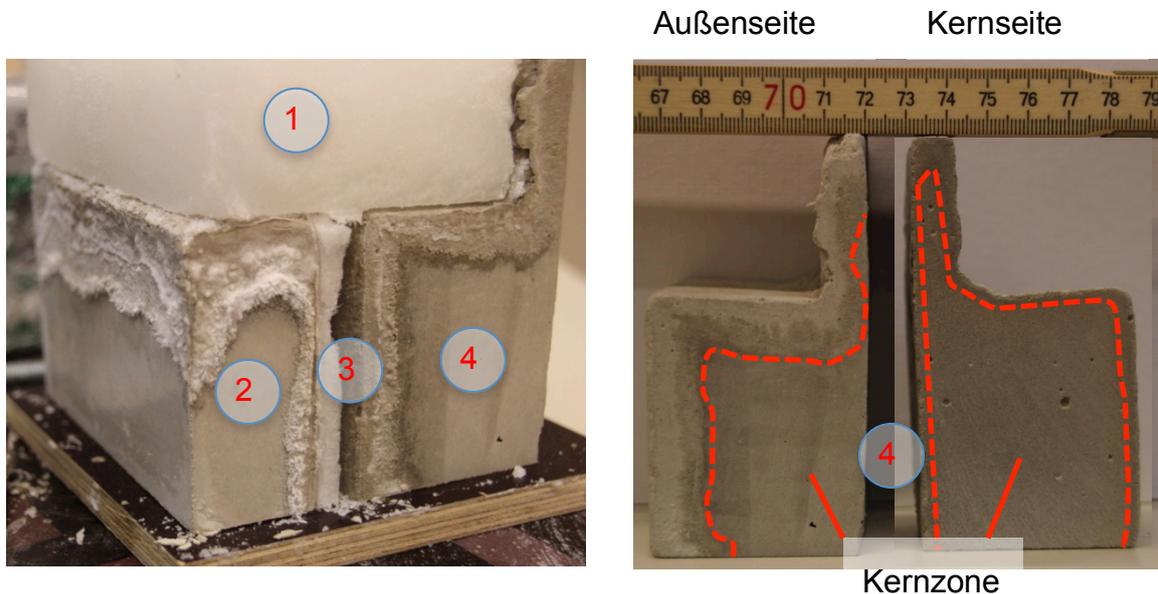


Abb. 3-34: Entformtes Objekt sowie Schnittmodelle von (4) (Außenseite und Kernseite) (Eigene Darstellung)

Weiters wird eine Betonmischung mit einer Natriumacetat-Trihydrat-Lösung angerichtet. Nach der Erstarrung kann festgestellt werden, dass sich die Festigkeit von Beton deutlich verringert. Das gesamte Betonteil weist eine poröse und rissige Oberfläche auf. Bereits geringste mechanische Beanspruchungen führen zur Beschädigung des Bauteils.

3.2.2.3 Fazit

Um eine langfristige Schädigung des Betons zu vermeiden, ist eine Trennschicht zwischen den Materialien (Natriumacetat-Trihydrat und Beton) zu verwenden. Diese Trennschicht stellt einen zusätzlichen Aufwand beim Recycling des Natriumacetat-Trihydrat dar.

3.3 Variante 3: Beton zu Beginn auftragen

Das alleinige Auftragen von Beton wird weltweit in vielen Forschungsprojekten untersucht und kann im Rahmen dieser Arbeit als machbar angesehen werden. Zudem scheidet diese Variante aus den auf Seite 28 genannten Gründen aus. Deshalb wird dieses Thema hier nicht behandelt.

4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines innovativen additiven Fertigungsverfahrens. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf das Natriumacetat-Trihydrat bzw. auf das Additive Auftragen von Natriumacetat-Trihydrat gelegt.

Aus den Versuchen konnten folgende Erkenntnisse gezogen werden:

Natriumacetat-Trihydrat eignet sich als Material für die Additive Fertigung. Die Salzlösungskonzentration von 43 gew% Wasser ermöglicht eine gute Handhabung.

Bei dieser Konzentration sind beachtliche Festigkeiten bis zu $1,4 \text{ N/mm}^2$ erreichbar.

Das Material besitzt eine rasche Kristallisationsgeschwindigkeit von ca. $0,5 - 1 \text{ cm/s}$, sodass eine hohe Auftragungsrate im Fertigungsprozess realisiert werden kann. Da geringe Druckausübungen keine Schwierigkeiten darstellen, ist die Beförderung der Lösung mittels einer Pumpe im Prozess ohne Probleme möglich.

Für eine kontinuierliche Prozessführung kann die Konzentration der Lösung mit Hilfe der Messung des elektrischen Leitwertes überwacht werden.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für die Prozessführung stellt die Temperatur dar: Die Bauteile in diesem Prozess müssen auf mind. 80°C ausgelegt sein. Für die Sicherstellung einer raschen Kristallisation ist eine Unterkühlung der Salzlösung unter die Schmelztemperatur von 58°C [16] d.h. auf ca. 40°C erforderlich.

Mithilfe des Natriumacetat-Trihydrat lassen sich erstmals additive Oberflächenstrukturen erzeugen. Durch eine gezielte Steuerung der Austrittsgeschwindigkeit der Lösung aus der Düse können zusätzlich zu den bereits bekannten bahnenartigen auch tropfenartige Strukturen gefertigt werden.

Die Kombination von Natriumacetat-Trihydrat und Beton, in einem additiven Verfahren ist möglich, jedoch konnte festgestellt werden, dass der Kontakt der beiden Materialien zu Beeinflussung der Betonobjekte führt.

5 Ausblick

Die Arbeit soll die Basis für die Entwicklung eines Prototyps darstellen. Die in Kapitel 4 zusammengefassten Fakten stellen dabei die Grundlage für weiterführende Arbeiten dar.

Über Prozessunterbrechungen wurden bislang keine Überlegungen durchgeführt. Beim Prototyp wird dieser Faktor jedoch eine entscheidende Rolle spielen.

Die Langzeitauswirkungen von Betonausblühungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Weitere Überlegungen und Versuche sollten hinsichtlich einer Trennschicht durchgeführt werden. Eventuell lässt sich die chemische Reaktion auch mittels Additiven verhindern.

6 Anhang

6.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m^2	Fläche
c	g/l	Konzentration
c_p	kJ/kg/K	spezifische Wärmekapazität
D	m	Durchmesser
Δh	kJ/kg	Schmelzenthalpie
ΔT	K	Temperaturdifferenz
f	-	Feuchtegehalt
F	N	Kraft
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
H	m	Förderhöhe
k	s^2/m^5	Systemwiderstandsbeiwert
m	kg	Masse
m_A	kg	Masse des Stoffes A
m_{H_2O}	kg	Masse Wasser
m_{Probe}	kg	Gesamtmasse Probe
m_{Salz}	kg	Masse Salz
$m_{Salz,feucht}$	kg	Masse Salz feucht
p	Pa	Druck
p_0	Pa	Umgebungsdruck
P_P	W	Pumpenförderleistung
\dot{Q}	W	Wärmeleistung
$\dot{Q}_{zu,01}$	W	zugeführte Wärmeleistung Vorlagebehälter
$\dot{Q}_{zu,12}$	W	zugeführte Wärmeleistung Förderleitung
$\dot{Q}_{ab,23}$	W	abgeführte Wärmeleistung Wärmeübertrager
$\dot{Q}_{zu,23}$	W	zugeführte Wärmeleistung Wärmeübertrager
T	$^{\circ}C$	Temperatur
t	s	Zeit
T_2	$^{\circ}C$	Prozesstemperatur
T_3	$^{\circ}C$	Düsenaustrittstemperatur
T_R	$^{\circ}C$	Raumtemperatur

\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
w_A	gew%	Massenanteil des Stoffes A
w_{H_2O}	gew%	Massenanteil Wasser

Griechische Symbole

α	-	Mischkristall
β	-	Mischkristall
ε	%	Dehnung
π	-	Kreiszahl
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	N/mm^2	Vertikalspannung
μ	mS/cm	elektrischer Leitwert

Chemische Formeln

Ca^{2+}	Calciumion
CO_3^{2-}	Carbonation
H^+	Wasserstoffion
H_2CO_3	Kohlensäure
H_2O	Wasser
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff
OH^-	Hydroxidion
CH_3COOH	Essigsäure
CH_3COONa	Natriumacetat
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Natriumacetat-Trihydrat
CO_2	Kohlendioxid
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid
CaCO_3	Calciumcarbonat
NaHCO_3	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natronlauge

6.2 Abkürzungsverzeichnis

SA	sodium acetate/ Natriumacetat
SAT	sodium acetate trihydrate/ Natriumacetat-Trihydrat
S	Schmelze

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Zustandsschaubild mit inkongruentem Schmelzverhalten in der intermediären Phase V [7]	3
Abb. 2-2: schematischer Ablauf der peritektischen Reaktion [7]	5
Abb. 2-3: Zustandsschaubild mit einem Peritektikum [7]	6
Abb. 2-4: Klassifizierung Additiver Fertigungsverfahren [12]	8
Abb. 2-5: Strukturformel von Natriumacetat-Trihydrat [14]	9
Abb. 2-6: Kreisprozess von Salzhydraten in Anlehnung an [8]	10
Abb. 2-7: Phasendiagramm von Natriumacetat-Trihydrat und Wasser in Anlehnung an [9] [15] [19] [24] [25]	13
Abb. 2-8: Ökologischer Fußabdruck in der Betonherstellung [32]	25
Abb. 3-1: Das Fertigungsverfahren als Bindeglied zwischen Rohmaterial und Endprodukt. (Eigene Darstellung)	26
Abb. 3-2: Das Fertigungsverfahren als Ableitung der Untersuchungen von Rohmaterial und Endprodukt. (Eigene Darstellung)	27
Abb. 3-3: Varianten zur Erzeugung von Bauteilen aus Natriumacetat-Trihydrat und Beton. (Eigene Darstellung)	27
Abb. 3-4: Messprinzip eines Biegeschwingers [35]	32
Abb. 3-5: Messaufbau zur Ermittlung des Leitwerts (Eigene Darstellung)	34
Abb. 3-6: Messergebnisse der Konduktometrie (Eigene Darstellung)	35
Abb. 3-7: Universelle Prüfpresse UL60 der Firma Wille Geotechnik (Eigene Darstellung)	37
Abb. 3-8: Festigkeit der 42,5 gew% H ₂ O, 43 gew% H ₂ O und 45 gew% H ₂ O Lösung (Eigene Darstellung)	39
Abb. 3-9: Vergleich der gemittelten Festigkeiten der drei Lösungen (Eigene Darstellung)	40
Abb. 3-10: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Prozessführung mittels Muskelkraft (Eigene Darstellung)	42
Abb. 3-11: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Prozessführung mittels Schwerkraft (Eigene Darstellung)	43
Abb. 3-12: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Prozessführung mittels Schwerkraft (Eigene Darstellung)	44
Abb. 3-13: Erzeugte elliptische Hohlkörper mit unterschiedlichen Neigungswinkeln, (0°, 10°, 25° und 45°) (Eigene Darstellung)	45
Abb. 3-14: Im linken Bild ist die tropfenartige Struktur und im rechten Bild schichtenartige Struktur dargestellt. (Eigene Darstellung)	45
Abb. 3-15: Natriumacetat-Trihydrat besitzt selbst reparierende Eigenschaften (Eigene Darstellung)	46
Abb. 3-16: Aus Natriumacetat-Trihydrat gefertigter Stab (Eigene Darstellung)	47

Abb. 3-17: Erforderliche Pumpleistung abhängig von der Auftragsrate (Eigene Darstellung).....	49
Abb. 3-18: Pumpenkennlinien der Pumpebaureihe SP 570 EC-BL-LD von Schwarzer Precision GmbH [38].....	50
Abb. 3-19: Erforderliche zu- und abgeführte Wärmeleistung abhängig von der Auftragsrate (Eigene Darstellung).....	52
Abb. 3-20: Prozessschaubild für die Additive Fertigung von Natriumacetat-Trihydrat (Eigene Darstellung).....	53
Abb. 3-21: Bauweise des Wärmeübertrager (Eigene Darstellung).....	54
Abb. 3-22: Mithilfe der SLM-Technologie hergestellter Durchströmungseinheit (Eigene Darstellung).....	55
Abb. 3-23: Versuchsaufbau zur Automatisierung des Prozesses (Eigene Darstellung).....	56
Abb. 3-24: Überhängende Struktur aus Natriumacetat-Trihydrat durch manuell geführte Düse erzeugt. (Eigene Darstellung).....	57
Abb. 3-25: Elliptischer Zylinder aus Natriumacetat-Trihydrat durch maschinell geführte Düse erzeugt. (Eigene Darstellung).....	57
Abb. 3-26: Natriumacetat-Trihydrat Zylinder (Eigene Darstellung).....	59
Abb. 3-27: ausgegossener Natrium-acetat-Trihydrat Zylinder (Eigene Darstellung).....	59
Abb. 3-28: teilweise entfernter Natriumacetat-Trihydrat Hohlzylinder (Eigene Darstellung).....	60
Abb. 3-29: feste Schicht der Oberfläche des Hohlzylinders nach dem Schmelzen (Eigene Darstellung).....	60
Abb. 3-30: entformtes Objekt aus Beton mit Randzonenverfärbung (Eigene Darstellung).....	61
Abb. 3-31: Draufsicht und Seitenansicht des Schnittmodells (Betonobjekt) (Eigene Darstellung).....	61
Abb. 3-32: Schematisch dargestellter chemischer Ablauf von Ausblühungen (Eigene Darstellung).....	63
Abb. 3-33: Untersuchung der Randzonenphänomene zwischen Natriumacetat-Trihydrat und Beton (Eigene Darstellung).....	65
Abb. 3-34: Entformtes Objekt sowie Schnittmodelle von (4) (Außenseite und Kernseite) (Eigene Darstellung).....	66

6.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Physikalische und chemische Eigenschaften von Natriumacetat-Trihydrat [11] [14] [15] [16] [17].....	11
Tab. 2-2: Phasen von Natriumacetat-Trihydrat und Wasser (Eigene Darstellung)....	14
Tab. 2-3: Massen für die Erstellung von 43 gew% Wasser in der Salzlösungen (Eigene Darstellung).....	18
Tab. 3-1: Arten der Temperatursensoren [33].....	30
Tab. 3-2: Anzahl der vermessenen Prüfkörper je Konzentration (Eigene Darstellung).....	38
Tab. 3-3: Ergebnisse der Systemwiderstandswerte (Eigene Darstellung).....	48

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] J. Breuninger, R. Becker, A. Wolf, S. Rommel und A. Verl, Generative Fertigung mit Kunststoffen: Konzeption und Konstruktion für Selektives Lasersintern, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2013, p. 257.
- [2] InformationsZentrum Beton GmbH, „Verein Deutscher Zementwerke e. V.,“ [Online]. Available: <http://www.beton.org/fileadmin/beton-org/media/Dokumente/PDF/Service/Zementmerkbblätter/B27.pdf>. [Zugriff am 11 August 2016].
- [3] Pohl und Dostal, Chemie, 6. Auflage Hrsg., Linz: Trauner Verlag + Buchservice GmbH, 2006.
- [4] N. Prof. Dr. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter & Co., 2007.
- [5] C. E. Mortimer, U. Prof. Dr. Müller und J. Prof. Dr. Beck, Chemie: Das Basiswissen der Chemie, 12. Auflage Hrsg., Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2015.
- [6] D. Prof. Dr.-Ing. Schmid Aalen, Industrielle Fertigung: Fertiungsverfahren, 2. Auflage Hrsg., Haan-Gruiten: Europa Lehrmittel Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 2006.
- [7] H. J. Prof. Dipl.-Ing. Bargel und G. Schulze, Werkstoffkunde, H. J. Prof. Dipl.-Ing. Bargel, Hrsg., Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2012.
- [8] H. Lindemann, S. Ritter und H. Schmidkunz, „Salzhydrate als Latentwärmespeicher,“ *CHEMKON*, Nr. 1, pp. 7-10, 20 Februar 1998.
- [9] W. K. R. Watson, „HEAT TRANSFER SYSTEM EMPLOYING SUPERCOOLED FLUIDS“. San Diego Patent 375,512, 27 Apr. 1976.
- [10] S. Kalinichenka, H. Weidmüller, T. Weißgräber und B. Kieback, „Neuartige Kupfer-PCM-Verbundwerkstoffe für Anwendungen im Bereich des thermischen Managments,“ *Metall: Wirtschaft-Technik-Wissenschaft*, August 2008.
- [11] B. Brandt und U. Stimming, „Untersuchungen des Korrosionsverhaltens ausgewählter Wärmeaustauscherwerkstoffe in Natriumacetat-Trihydrat-Schmelze für den Anwendungsfall Latentwärmespeichersysteme,“ *Materials and Corrosion*, Bd. 55, Nr. 6, pp. 457 - 463, 2004.
- [12] A. Dipl.-Ing. Gebhardt, Rapid Prototyping: Werkzeuge für die schnelle Produktenentstehung, 2. Hrsg., Wien: Carl Hanser Verlag München, 200.

- [13] E. Dipl.-Ing. Marquardt, D. Bauer, K. Dr. Borchers, T. Dipl.-Ing. Burkert, D. Ciric, F. Cooper, J. Prof. Dr. jur. habil. Dr. rer. pol. Ensthaler, H. Gaub, H.-J. Dipl.-Ing. Gittel, T. Dipl.-Ing. Grimm, M. Dipl.-Ing. Hillebrecht, P. J. Prof. Dr. Kluger, B. Dr. Klöden, D. Prof. Dr. sc. techn. Kochan, T. M.Sc. Kolb, L. Dr.-Ing. Löber, J. Lenz, M. Dipl.-Ing. Munsch, A.-K. RAin Müller, K. Dipl.-Ing. Müller-Lohmeier, M. RA Müller-ter Jung, F. Schaefflein, C. Dipl.-Ing. Seidel, H. Prof. Dr. Schwandt, R. van de Vrie, G. Prof. Dr.-Ing. habil. Witt und M. Prof. Dr.-Ing. Zäh, „Handlungsfelder-Additive Fertigungsverfahren,“ VDI, 2016.
- [14] Sigma-Aldrich Handels GmbH, „Sigma-Aldrich A Part of Merck,“ 2017. [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/>. [Zugriff am 10 Jänner 2017].
- [15] G. A. Ph. D. Lane, SOLAR HEAT STORAGE LATENT HEAT MATERIAL Volume II, 2 Hrsg., Boca Raton, Florida: CRC PRESS, Inc., 200, pp. 64-67.
- [16] CHEM LAB NV, „CHEM-LAB,“ 22 September 2016. [Online]. Available: <http://www.chemlab.be/cgi-bin/WebObjects/chemlab.woa/wa/MSDS?client=bartelt&lang=DE&prodnr=CL001430>. [Zugriff am 3 Jänner 2017].
- [17] MERCK GROUP, „MERCK GROUP,“ 29 Jänner 2016. [Online]. Available: <http://www.merckgroup.com/en/>. [Zugriff am 13 November 2016].
- [18] F. Bartelt, „Bartelt Labor-Komplettausstatter,“ [Online]. Available: http://shop.bartelt.at/info981558_SODIUM_ACETATE_TRIHYDRATE_NATRIUMACETAT-3-HYDRAT_lang_DE.htm?UID=5500586c17b2000000000000&OFS=32&sKey=. [Zugriff am 20 Oktober 2016].
- [19] M. Kenisarin und K. Mahkamov, „Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, pp. 255-286, 17 November 2015.
- [20] M. Wirsch, R. Dr. Freiherr von Leoprechting und J. Dr. Breuer, „GESTIS-Stoffdatenbank,“ Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), [Online]. Available: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0). [Zugriff am 3 November 2016].
- [21] D. Oriwol, „Natriumacetat als Latentwärmespeicher: Thermodynamische und kristallographische Betrachtungen zur Funktionsweise eines Wärmekissens,“ Freiberg, 2008.
- [22] N. Araki, M. Futamura, A. Makino und H. Shibata, „Measurements of Thermophysical Properties of Sodium Acetate Hydrate,“ *International Journal of Thermophysics*, Bd. 16, Nr. 6, pp. 1455-1466, 20 March 1995.
- [23] X. Jin, M. A. Medina, Z. Xiaosong und S. Zhang, „Phase-Change Characteristic Analysis of Partially Melted Sodium Acetate Trihydrate Using DSC,“ *International Journal of Thermophysics*, pp. 45-52, 25 January 2014.

- [24] T. Wada, F. Kimura und R. Yamamoto, „Studies on Salt Hydrate for Latent Heat Storage, II. Eutectic Mixture of Pseudo-binary System $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,“ *The Chemical Society of Japan*, pp. 1223-1226, April 1983.
- [25] T. Wada, F. Kimura und R. Yamamoto, „Studies on Salt Hydrate for Latent Heat Storage, II. Eutectic Mixture of Pseudo-binary System $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{HCONH}_2$,“ *The Chemical Society of Japan*, pp. 1575-1576, May 1983.
- [26] D. G. Wood, M. B. Brown, S. A. Jones und D. Murnane, „Characterization of Latent Heat-Releasing Phase Change Materials for Dermal Therapies,“ *dx.doi.org/10.1021/jp109518k*, pp. 8369-8375, 07 April 2011.
- [27] H. S. Müller, Beton im Hochbau Silos und Behälter, K. Prof. Dipl.-Ing. DDR. Dr.-Ing. Bergmeister, F. Prof. Dr.-Ing. Fingerloos und J. D. Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. mult. Wörner, Hrsg., Berlin: Ernst & Sohn A Wiley Brand, 2016, pp. 2-168.
- [28] J. Stark und B. Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton, 2. Hrsg., Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2013.
- [29] F. Dr. phil. Keil, Zement: Herstellung und Eigenschaften, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 1971.
- [30] J. Dipl. Ing. HTL Schlumpf, B. Dipl. Ing. Bicher und O. Dipl. Ing. Schwoon, Sika Beton Handbuch, S. S. AG, Hrsg., Zürich, 2013.
- [31] P. Grübler, H. Weigler und S. Karl, Beton: Arten, Herstellung und Eigenschaften, 2. Auflage Hrsg., Berlin: Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, 2001.
- [32] Götde-Beton 100% Beton - 0% CO₂, „Götde-Beton 100% Beton - 0% CO₂,“ GBL GÖDDE-BETON GMBH, [Online]. Available: <http://www.goedde-beton.de/>. [Zugriff am 08 November 2016].
- [33] R. Parthier, Messtechnik: Grundlagen und Anwendungen der elektrischen Messtechnik für alle technischen Fachrichtungen und Wirtschaftsingenieure, 4. Auflage Hrsg., Wiesbaden: Vieweg Verlag, 2008.
- [34] Anton Paar Germany GmbH, „Anton Paar Germany GmbH,“ Anton Paar, [Online]. Available: <http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=54845&L=0>. [Zugriff am 29 Dezember 2016].
- [35] Anton Paar GmbH, *DPRn(HT) (I), Dichte-Sensoren*, A. P. GmbH, Hrsg., Graz, Steiermark: Anton Paar GmbH, 2013.
- [36] M. Becke-Goehring, H. Hoffmann und K. C. Buschbeck, Komplexchemie, B. Margot, Hrsg., Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1970.

- [37] C. Prof. Dr. Schuster, „Fachhochschule Südwestfalen,“ [Online]. Available: https://www4.fh-swf.de/media/downloads/fbin/wissenschaftlichemitarbeiter/roloff/extern_7/grundlagen_der_messtechnik_/Grundlagen_zur_Leitfaehigkeitsmessung.pdf. [Zugriff am 19 Oktober 20016].
- [38] Schwarzer Precision GmbH + Co. KG, „Essentric Diaphargm Pumps for Liquids: 570 EC-LD,“ Schwarzer Precision GmbH + Co. KG, Essen, 2015.
- [39] K. A. Küpper und S. Koch, „Quick-Cool-Shop,“ Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH, 2014. [Online]. Available: <http://www.quick-cool-shop.de/>. [Zugriff am 12 12 2016].
- [40] Holcim Group Services Ltd / Holcim Technology Ltd, „Holcim Group Services Ltd / Holcim Technology Ltd,“ [Online]. Available: http://www.holcim.com/uploads/DE/HolcimDeutschland_Ausbluehungen_2005.pdf. [Zugriff am 24 November 2016].
- [41] P. Prof. Dr. sc. nat. Paufler, Phasendiagramme, Bd. 267, W. Prof. Dr. phil. habil. Holzmüller, A. Prof. Dr. phil. habil. Lösche, H. Prof. Dr. phil. habil. Reichart und H. J. Prof. Dr. rer. nat. habil. Treder, Hrsg., Altenburg: Akademie-Verlag, 1981.