



3D-Druck von Natriumacetat-Trihydrat als Ergebnis eines konsequenten Entwicklungsprozesses

DISSERTATION

ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Dr.techn.)

der Studienrichtung Maschinenbau
unter der Leitung von

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

eingereicht an der Technischen Universität Graz
Fakultät für Maschinenbau und Wirtschaftswissenschaften
von

Dipl.-Ing. Markus Brillinger
01030718

Graz, 25. Juli 2018

Gutachter:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Haas
Institut für Fertigungstechnik, Technische Universität Graz

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh
Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften, Technische Universität München

Innovation beruht auf Motivation.

Georg Wilhelm Exler

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche 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.

Graz, _____

Datum

Markus Brillinger

Unterschrift

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

Markus Brillinger

Signature

Vorwort

Wie im Leitspruch von Georg Wilhelm Exler angedeutet, ist die Motivation für Veränderung eine große Triebkraft der Innovation. In der vorliegenden Arbeit ist dies der Fall. Dabei lag die Motivation in der Entwicklung eines neuartigen Additiven Fertigungsverfahrens mit einem gänzlich neuen Prozess der Solidifikation des Materials und in der Nutzung der wirtschaftlichen und ökologischen Vorteile.

In dieser Arbeit wird ein Bogen über alle Entwicklungsstadien eines solchen Verfahrens gespannt. Sie ist daher ein Leitfaden zur Entwicklung von neuartigen Additiven Fertigungsverfahren. Die gefundene Methodik erhebt jedoch keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit. Vielmehr ist diese Arbeit als Grundlage für künftige Prozessentwicklungen in der Additiven Fertigung zu verstehen, die im Rahmen der Projektarbeit am Institut für Fertigungstechnik der Technischen Universität Graz entstand.

Ein besonderer Dank gilt meinen Arbeitskollegen am Institut für Fertigungstechnik der Technischen Universität Graz, besonders jedoch meinem Mentor Herrn Prof. Franz Haas.

Den an diesem Forschungsprojekt beteiligten Personen, Herrn Andreas Trummer, Herrn Christian Pichlkastner, Frau Anna Achatz, Herrn Peter Max Egger und Herrn Thomas Pfeifer sei für die respektvolle und konstruktive Zusammenarbeit herzlich gedankt.

Ebenfalls möchte ich mich an dieser Stelle bei Prof. Günter Brenn für die wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit bedanken.

Im Laufe meiner Ausbildung lernte ich viele hervorragende Technikerinnen kennen. Die vorwiegende Verwendung der männlichen Form in dieser Arbeit dient ausschließlich zur Vereinfachung der Lesbarkeit. Gemeint sind jedoch Personen beider Geschlechter.

Markus Brillinger
Graz, im Juli 2018

Kurzfassung

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird ein neuartiges Additives Fertigungsverfahren entwickelt. Dieses neuartige Fertigungsverfahren beruht auf der Tatsache, dass sich in Wasser gelöste Salzhydrate im flüssigen Zustand signifikant unter die Schmelztemperatur abkühlen lassen und dadurch in den metastabilen Zustand überführt werden. Dieser metastabile aber flüssige Zustand wird durch das Auslösen der Kristallisationsreaktion rasch in den stabilen und festen Zustand umgewandelt. Dadurch lassen sich signifikant höhere Auftragungsraten realisieren als durch konventionelle Additive Fertigungsverfahren. In dieser Arbeit wird erläutert, welche Salzhydrate für ein derartiges Verfahren in Frage kommen und wie der dazugehörige Additive Fertigungsprozess realisiert werden kann. Versuche mit einem gebauten Prototypen zeigen schließlich, dass durch die Wahl der Prozessparameter die Oberflächenstruktur der mit diesem Verfahren hergestellten Objekte grundlegend beeinflusst wird.

Abstract

In this work a novel additive manufacturing process is developed. This novel production method is based on the fact, that salt hydrates dissolved in water can be subcooled significantly below the melting temperature and thereby converted into the metastable state. This metastable but liquid state converts rapidly into to the stable and solid state by the initiation of the crystallization reaction. This allows significantly higher building-up-rates than conventional additive manufacturing processes. In this thesis it is explained, which salt hydrates are suitable for such a process and how the related additive manufacturing process can be realized. Finally, experiments with a constructed prototype show, that the adjustment of the process parameters fundamentally influences the surface structure of the produced objects.

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

Abkürzung	Bezeichnung	Einheit
A_1	Koeffizient	$J kg^{-1} K^{-1}$
A_2	Koeffizient	$J kg^{-1} K^{-2}$
A_D	Düseninnenquerschnittsfläche	m^2
B_1	Koeffizient	$J kg^{-1} K^{-1}$
B_2	Koeffizient	$J kg^{-1} K^{-2}$
B_3	Koeffizient	$J kg^{-1} K^{-3}$
Bo	Bond-Zahl	–
b	Schichtbreite	m
C_1	Koeffizient	$kg mol^{-1}$
C_2	Koeffizient	$kg mol^{-1} K^{-1}$
C_3	Koeffizient	$kg mol^{-1} K^{-2}$
C_4	Koeffizient	$kg m^{\frac{3}{2}} mol^{-\frac{3}{2}}$
C_5	Koeffizient	$kg m^{\frac{3}{2}} mol^{-\frac{3}{2}} K^{-1}$
Ca	Kapillar-Zahl	–
c	Konzentration	$mol m^{-3}$
$c_p \Big _{T_1}^{T_2}$	Spezifische Wärmekapazität zwischen T_1 und T_2	$J kg^{-1} K^{-1}$
c_{p,H_2O}	Spezifische Wärmekapazität Wasser	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c_{p,l}$	Spezifische Wärmekapazität Lösung	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c_{p,s}$	Spezifische Wärmekapazität kristallines Natriumacetat-Trihydrat	$J kg^{-1} K^{-1}$
d_D	Innendurchmesser Düse	m
$d_{K,a}$	Außendurchmesser Kapillare	m
$d_{K,i}$	Innendurchmesser Kapillare	m

F_g	Gewichtskraft	N
F_σ	Oberflächenspannungsbedingte Kraft	N
f	Grundfeuchte	—
g	Erdbeschleunigung ($g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$)	m s^{-2}
H_A	Anlagenhöhe	m
H_P	Förderhöhe Pumpe	m
h_1	Fallhöhe	m
h_2	Absoluthöhe	m
h_{latent}	Spezifische latente Wärmemenge	J kg^{-1}
$K_{Druckkopf}$	Investitionskosten Druckkopf	€
$K_{Material}$	Materialkosten	€ kg^{-1}
k	Kugelkonstante	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
k_A	Quadratischer Strömungswiderstand Anlage	$\text{s}^2 \text{m}^{-5}$
LD_{50}	Letale Dosis	mg kg^{-1}
l	Periodizitätslänge	m
l_D	Düsenlänge	m
M_{SA}	Molare Masse von Natriumacetat	kg mol^{-1}
M_{SAT}	Molare Masse von Natriumacetat-Trihydrat	kg mol^{-1}
m_{SAT}	Masse Salzhydrat	kg
m_{salz}	Zugegebene Menge an kristallinem Natriumacetat-Trihydrat	kg
m_{ges}	Gesamtmasse der Lösung/ des Gemischs	kg
m_{H_2O}	Masse Wasser	kg
n_{tr}	Anzahl Tropfen	—
n_R	Anzahl Tropfen der Referenzflüssigkeit	—
n_l	Anzahl Tropfen der Lösung	—
n	Drehzahl	min^{-1}
n_q	Spezifische Drehzahl	—
Oh	Ohnesorge-Zahl	—

P_P	Förderleistung Pumpe	W
p	Druck	Pa
p_0	Referenzdruck (1 <i>atm</i>)	Pa
p_P	Ausgangsdruck Pumpe	Pa
p_u	Umgebungsdruck	Pa
Q_{zu}	Zugeführte Wärmeleistung	W
Q_{ab}	Abgeführte Wärmeleistung	W
Q_P	Volumenstrom Pumpe	$m^3 s^{-1}$
$Q_{P,max}$	Max. möglicher Volumenstrom Pumpe	$m^3 s^{-1}$
q_{zu}	Zugeführte spezifische Wärmemenge	$J kg^{-1}$
R^2	Bestimmtheitsmaß	—
Re	Reynolds-Zahl	—
s	Schichthöhe	m
T	Temperatur	$^{\circ}C$
T_S	Schmelztemperatur	$^{\circ}C$
T_0	Raumtemperatur	$^{\circ}C$
T_1	Temperatur nach Erwärmung	$^{\circ}C$
T_2	Temperatur auf Grund von Wärmeverluste	$^{\circ}C$
T_3	Temperatur nach Kühlstrecke	$^{\circ}C$
t	Zeit	s
U_D	Düseninnenumfang	m
V_{tr}	Volumen Flüssigkeitstropfen	m^3
v_D	Geschwindigkeit Düsenaustritt	$m s^{-1}$
v_f	Vorschubgeschwindigkeit	$m s^{-1}$
v_r	Normalgeschwindigkeit relativ zum Substrat	$m s^{-1}$
w	Massengehalt	$gew\%$
w_{H_2O}	Massengehalt Wasser	$gew\%$
w_{SAT}	Massengehalt Natriumacetat-Trihydrat	$gew\%$
w_{SA}	Massengehalt Natriumacetat	$gew\%$

Griechische Formelzeichen

Abkürzung	Bezeichnung	Einheit
α	Geschwindigkeitsverhältnis	–
γ_l	Elektr. Leitfähigkeit der Lösung	$S\ m^{-1}$
Δw_{H_2O}	Ungenauigkeit Massengehalt Wasser	<i>gew%</i>
Δm_{salz}	Ungenauigkeit Masse Salzhydrat	<i>kg</i>
Δt	Zeitintervall	<i>s</i>
ΔT_u	Unterkühlungstemperatur	$^{\circ}C$
ΔE_{lat}	Latente Wärmemenge	$J\ kg^{-1}$
ΔE	Frei werdende Wärmemenge	$J\ kg^{-1}$
ε	Dehnung	–
η	Dynamische Viskosität Lösung	$Pa\ s$
η_{max}	Max. Pumpenwirkungsgrad	–
ν	Stöchiometrisches Verhältnis	–
ν_l	Kinematische Viskosität Lösung	$m^2\ s^{-1}$
π	Kreiszahl ($\pi = 3.1415\dots$)	–
ρ	Dichte	$kg\ m^{-3}$
ρ_{H_2O}	Dichte Wasser	$kg\ m^{-3}$
ρ_K	Dichte Kugel	$kg\ m^{-3}$
ρ_l	Dichte der Lösung	$kg\ m^{-3}$
ρ_R	Dichte der Referenzflüssigkeit	$kg\ m^{-3}$
σ	Oberflächenspannung	$N\ m^{-1}$
σ_l	Oberflächenspannung der Lösung gegen Luft	$N\ m^{-1}$
σ_R	Oberflächenspannung der Referenzflüssigkeit gegen Luft	$N\ m^{-1}$
σ_y	Druckspannung	$N\ m^{-2}$

Abkürzungen

α	Fester Anteil im Mischkristall
β	Fester Anteil im Mischkristall
<i>CES</i>	Cambridge Engineering Selector
<i>E</i>	Eutektikum
<i>IKT</i>	Informations- und Kommunikationstechnologie
<i>IT</i>	Informationstechnologie
<i>L</i>	Flüssiger Anteil im Gemisch
<i>P</i>	Peritektikum
<i>Ra</i>	Mittenrauwert
<i>Rm</i>	Zugfestigkeit
<i>SA</i>	Natriumacetat (engl. sodium acetate)
<i>SAT</i>	Natriumacetat-Trihydrat (engl. sodium acetate trihydrate)
<i>SLM</i>	Selektives Laserschmelzen (engl. selective lasermelting)
<i>SWOT</i>	Methode zur strategischen Planung (engl. strengths, weaknesses, opportunities, threats)
<i>UV</i>	Ultraviolettes Licht

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	II
Vorwort	III
Kurzfassung	IV
Nomenklatur	IX
1 Forschungsfrage und Zielsetzung	1
2 Vorgehensweise	2
3 Stand der Technik	5
3.1 Bedeutung der Additiven Fertigung	5
3.1.1 Historische Entwicklung	5
3.1.2 Allgemeine Definition	9
3.1.3 Systematik der Verfahren	10
3.1.4 Besonderheiten der Additiven Fertigung	11
3.1.5 Wirtschaftliche Bedeutung	12
3.2 Werkstoffe der Additiven Fertigung	16
3.2.1 Stoffsysteme	16
3.2.2 Technische Werkstoffe	21
3.2.3 Verwendete Werkstoffe der Additiven Fertigung	24
3.2.4 Mechanismen der Feststoffsynthese	25
3.3 Verfahren der Additiven Fertigung	27
3.3.1 Klassifikation der Verfahren nach dem Synthesemechanismus	27
3.3.2 Darstellung der Hauptgruppen	27
3.3.2.1 Chemische Flüssigphasenabscheidungsverfahren	27
3.3.2.2 Chemische Gasphasenabscheidungsverfahren	28
3.3.2.3 Photopolymerisationsverfahren	28
3.3.2.4 Physikalische Gasphasenabscheidungsverfahren	28
3.3.2.5 Pulverbettverfahren	28

3.3.2.6	Pulverstrahlverfahren	29
3.3.2.7	Schichtlaminatverfahren	29
3.3.2.8	Strangextrusionsverfahren	29
3.3.2.9	Tropfenaufbringungsverfahren	29
3.3.2.10	Strahlaufbringungsverfahren	29
3.3.2.11	Zementabbindungsverfahren	30
3.3.3	Ableitung der Systemkomponenten	33
4	Entwicklungsprozess für neuartige Additive Fertigungsverfahren	35
4.1	Ausgangssituation	37
4.1.1	Musskriterien	37
4.1.2	Sollkriterien	37
4.1.3	Neutrale Kriterien	38
4.2	Material - Vorselektion	40
4.3	Material - Detailanalyse	45
4.4	Bestimmung des Synthesemechanismus	51
4.5	Definition der Prozessparameter	55
4.5.1	Mischungsverhältnis	55
4.5.2	Temperaturführung	56
4.5.3	Kristallisationsreaktion	56
4.6	Festlegen des Verfahrensablaufs	59
4.6.1	Mischen	59
4.6.2	Erhitzen	60
4.6.3	Fördern	61
4.6.4	Kühlen	62
4.6.5	Auftragen	62
4.7	Prozessdarstellung	68
4.8	Ermittlung der benötigten Stoffdaten	71
4.8.1	Übersicht	71
4.8.2	Wärmekapazität	71
4.8.2.1	Flüssiges Wasser	71
4.8.2.2	Kristallines Natriumacetat-Trihydrat	71
4.8.2.3	Gelöstes Natriumacetat-Trihydrat in Wasser	73
4.8.3	Schmelzenthalpie	73
4.8.4	Dichte	74
4.8.5	Viskosität	75
4.8.6	Oberflächenspannung	76

4.9	Auswahl der Systemkomponenten	78
4.9.1	Mischen	78
4.9.2	Erhitzen	81
4.9.3	Fördern	82
4.9.4	Kühlen	84
4.9.5	Auftragen	85
4.9.6	Steuerung	92
4.9.7	Massengehaltmessung	94
4.9.8	Temperaturmessung	96
4.10	Integration der Systemkomponenten	97
4.10.1	Komponententest	98
4.10.2	Konstruktion	99
4.10.3	Montage	100
4.11	Inbetriebnahme	101
4.12	Prototyping	105
4.12.1	Klassifikation der Ergebnisse	105
4.12.2	Bestimmung der Einflussparameter	105
4.12.2.1	Einfluss auf die Schichtbreite b	106
4.12.2.2	Einfluss auf die Periodizitätslänge l	108
4.12.3	Zusammenfassung der Parameter zum dimensionslosen Geschwindigkeitsverhältnis α	109
4.12.4	Bestimmung der Prozessparameter	111
4.12.5	Materialkompatibilität mit Beton	117
4.13	Vorteile des entwickelten Verfahrens	118
4.14	Ankündigungspunkte für Weiterentwicklungen	120
5	Beantwortung der Forschungsfrage	122
	Literaturverzeichnis	130

1 Forschungsfrage und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Additiven Fertigung, in vielen Medien auch als 3D-Druck bezeichnet, einer Teildisziplin der Fertigungstechnik.

Die zentrale Forschungsfrage, deren Beantwortung das Ziel dieser Arbeit ist, lautet:
Unter welchen Voraussetzungen kann in einem Additiven Fertigungsverfahren aus einer Flüssigkeit ein formstabiles Objekt hergestellt werden?

Dazu wird untersucht, unter welchen Voraussetzungen eine Flüssigkeit für eine Schichtauftragung geeignet ist und welche Prozessschritte dafür nötig sind. Anhand eines ausgewählten Beispiels soll ein Additives Fertigungsverfahren für ein geeignetes flüssiges Material zum Herstellen von Gussformen für Betonbauteile entwickelt werden.

2 Vorgehensweise

Die Gesellschaft verlangt nach immer billigeren und schneller verfügbaren Gütern des täglichen Bedarfs. Der Produktion dieser Güter kommt daher eine Schlüsselrolle zu. Seit einigen Jahren sind Additive Fertigungsverfahren (populärwissenschaftlich auch als 3D-Druck bezeichnet) in aller Munde und werden als Allheilmittel für eine ressourcenschonende und damit kostengünstige Produktion angesehen. Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, dass an verschiedene Produkte unterschiedliche Anforderungen (Material, Geometrie, Gebrauchseigenschaften,...) gestellt werden. Bis dato gibt es kein Additives Fertigungsverfahren, das alle Anforderungen zur vollsten Zufriedenheit erfüllt. Daher existiert auch in der Additiven Fertigung eine große Bandbreite an zur Verfügung stehenden Technologien für die Herstellung von unterschiedlichsten Produkten.

Um ein auf die Anforderungen von Produkten speziell abgestimmtes Additives Fertigungsverfahren zu entwickeln, wird in Kapitel 3 zunächst der Stand der Technik in der Additiven Fertigung aufgezeigt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den für diese Fertigungsverfahren verwendeten Werkstoffen sowie den marktrelevanten Verfahren und Prozessen.

In Kapitel 4 wird der in Abbildung 2.1 dargestellte Ablauf zur Entwicklung eines Additiven Fertigungsverfahrens für ein geeignetes Material zum Herstellen von Gussformen für Betonbauteile verwendet. Dieser Entwicklungsprozess gliedert sich in mehrere Abschnitte, die in dieser Arbeit kapitelweise getrennt sind.

Kapitel 5 beantwortet, darauf aufbauend, die eingangs gestellte Forschungsfrage: Unter welchen Voraussetzungen kann in einem Additiven Fertigungsverfahren aus einer Flüssigkeit ein formstabiles Objekt hergestellt werden?

Je nach Reifegrad und Kenntnis bezüglich des zu entwickelnden Verfahrens können nach Bader unterschiedliche Methoden des Erkenntnisgewinns verwendet werden: die analytische Berechnung, die numerische Simulation und der Versuch.¹

¹vgl. Bader, 2014, S.20.

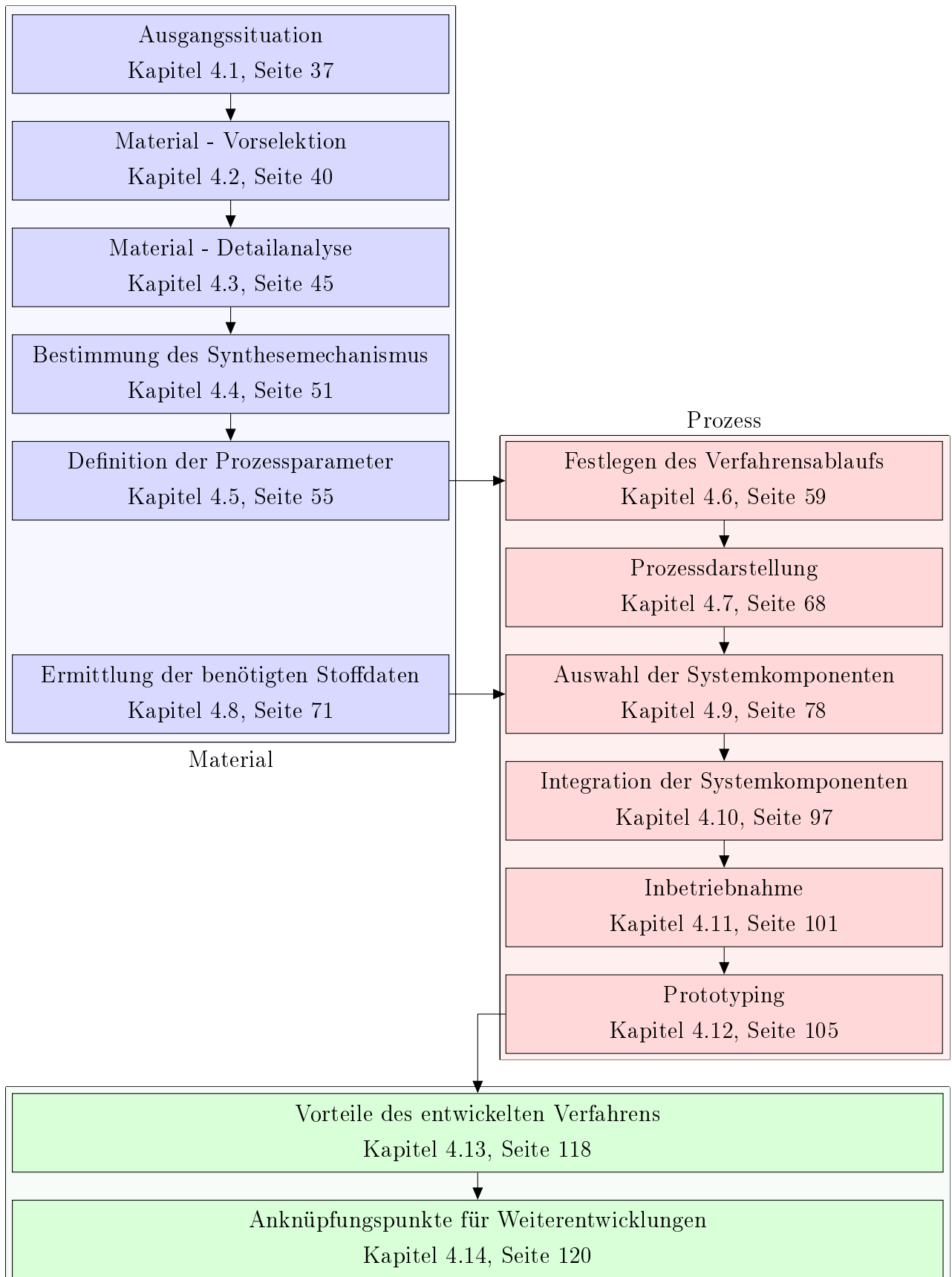


Abbildung 2.1: Vorgehen in Kapitel 4 (Quelle: Eigene Darstellung)

Die Wahl der Methodik wird von verschiedensten Kriterien beeinflusst und orientiert sich beispielsweise an²

- dem Aufwand und Nutzen.
- der zu erwartenden oder geforderten Güte der Ergebnisse.
- der Vorgabe durch Norm oder Auftraggeber.
- den aktuellen Projektphasen.
- den zur Verfügung stehenden Informationen und Eingangsgrößen.
- dem Zeitrahmen.
- der problemspezifischen Erfahrung.

Im Vergleich zu analytischen oder simulationsgestützten Untersuchungen sind Versuche meist deutlich aufwendiger, jedoch bei geringer Problem- bzw. Systemkenntnis häufig nötig. Gründe hierfür können sein, dass das prinzipielle Verhalten oder der Einfluss von Parametern nicht bzw. nicht hinreichend bekannt ist. Bei einer analytischen Berechnung bzw. einer numerischen Simulation erfolgt immer eine Modellbildung und somit eine Abstraktion des zu untersuchenden Objekts. Es besteht daher die Gefahr, dass die Abstraktion die Realität nicht hinreichend genau beschreibt, weil relevante Einflussgrößen und/oder das Untersuchungsobjekt selbst nicht befriedigend genau abgebildet wurden. Es besteht sogar die Gefahr, dass entscheidende Größen des Objekts (Funktionen, Eigenschaften) oder von außen wirkende Parameter gänzlich unberücksichtigt bleiben. Zwar erfolgt bei Versuchen, außer beim Feldversuch, auch immer eine Modellbildung, diese ist jedoch häufig unkritischer zu sehen.³

Die Methodik dieser Arbeit umfasst sowohl den Versuch als auch die analytische Berechnung, je nach Stadium des Entwicklungsprozesses.

²vgl. Bader, 2014, S.20.

³vgl. ebd., S.20.

3 Stand der Technik

3.1 Bedeutung der Additiven Fertigung

In diesem Kapitel wird erläutert, wie sich die Additive Fertigung innerhalb der Fertigungstechnologien historisch entwickelt hat, wie man sie definieren und die unterschiedlichen Verfahren innerhalb dieser Technologiegruppe klassifizieren kann. Abschließend werden die Besonderheiten dieser Technologiegruppe erläutert und es wird die daraus abgeleitete wirtschaftliche Bedeutung unterstrichen.

3.1.1 Historische Entwicklung

Die Erfindung von neuartigen Fertigungsverfahren sowie die Verwendung der zu jeder Zeit zur Verfügung stehenden Werkstoffe beeinflussten sich, historisch gesehen, gegenseitig sehr stark und hatten entscheidende Auswirkungen auf die Menschheitsgeschichte. Um zu verstehen, wie die Entwicklung neuartiger Fertigungsverfahren, beispielsweise die Additive Fertigung, Einfluss auf unser heutiges Leben und die zukünftige Menschheitsgeschichte nimmt, muss daher die Erfindung und Entwicklung von Materialien und Werkzeugen in der Vergangenheit betrachtet werden:

Die geplante Herstellung von Steinwerkzeugen mit Hilfe einfachster Techniken durch den Menschen ist seit der Urzeit historisch belegt. Dabei kann ein Werkzeug, wie folgt, definiert werden:

Unter Werkzeugen können ganz allgemein körperfremde Gegenstände verstanden werden, mit denen zielstrebig manipuliert wird oder die zur aktiven Veränderung der Umwelt zu gebrauchen sind.⁴

Nur durch den Einsatz von (Stein-)Werkzeugen gelang es den Menschen der Urzeit, die Erde nach und nach zu beherrschen. Die bedeutendste Leistung der Menschen der Urzeit stellte jedoch die Entdeckung des Feuers als nutzbare Naturkraft dar.⁵

⁴vgl. Narr, 1966.

⁵vgl. Lein et al., 1992, S. 5.

Durch das Sesshaftwerden der Menschen lösten Ackerbau und Viehzucht (produzierende Wirtschaftsform) die Jäger- und Sammlerkultur (aneignende Wirtschaftsform) ab. Durch das Brennen von Ton zu Keramik hatten die Menschen erstmals einen Werkstoff künstlich hergestellt. Diese erstmalige und gezielte Herstellung von Werkstoffen wie Keramik durch den Menschen wird als Neolithische Revolution bezeichnet.⁶

Später lernte der Mensch das Kupfer kennen. Dieses war jedoch zu weich, um Werkzeuge oder Waffen zu erzeugen. In den damaligen Schmelzöfen wurde noch nicht die notwendige hohe Schmelztemperatur erreicht, um Kupfer zu verflüssigen und zu gießen.⁷

Bald wurde entdeckt, dass verschiedene Metalle gemischt werden konnten, um bessere Materialeigenschaften zu erhalten. So entstand durch das Mischen von Zinn und Kupfer die Bronze, die auch einer Epoche der Urzeit ihren Namen verlieh. Der Bronzeguss wurde das wichtigste Fertigungsverfahren. Später setzte sich auch das Schmieden von Bronze durch. In dieser Zeit wurden auch Gold und Silber entdeckt.⁸

Im weiteren Verlauf entwickelten die Menschen das Schmelzen von Eisen. Dieses Material ist härter und langlebiger als Bronze und ist daher für die Herstellung von Gegenständen geeigneter.⁹

Eisen kommt allerdings nicht in elementarer Form vor. Die Reingewinnung (Eisenverhüttung) war daher mit erheblichem Aufwand verbunden. Das Erz musste in Öfen bei hohen Temperaturen geschmolzen werden, da erst bei dieser Temperatur das metallische Eisen aus dem Erz herausgelöst werden konnte.¹⁰

Die Eisenverhüttung bewirkte einen wirtschaftlichen Aufschwung, und weitreichende Handelsbeziehungen entstanden.¹¹ Durch dieses neue Material wurde die Gesellschaft dauerhaft verändert. Das Eisen war als Handelsware der Antike bei vielen Völkern zur Münzprägung sehr begehrt und bewirkte einen weiteren technischen Fortschritt.

Träger der Kultur und des Wissens waren später im Mittelalter vor allem die Klöster. Hier wurden die Kenntnisse über Werkzeuge für Rodungen und Verbesserungen im Ackerbau an die Bauern weitergegeben.¹²

⁶ vgl. Lein et al., 1992, S. 8.

⁷ vgl. ebd., S. 11.

⁸ vgl. Weissensteiner et al., 1994, S. 16.

⁹ vgl. ebd., S. 18.

¹⁰ vgl. Pokorny et al., 2000, S. 19.

¹¹ vgl. Lessing, 1980.

¹² vgl. Weissensteiner et al., 1994, S. 100.

Viele technische Innovationen entstanden, wodurch die Arbeitsproduktivität gesteigert werden konnte: Wind- und Wassermühlen nutzten natürliche Energiequellen. Die handwerkliche Produktion von Gebrauchsgütern galt als Garant für eine wirtschaftliche Absicherung der Menschen.

In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts begann für die Menschheit jene Geschichtsepoche, welche die Welt heute noch prägt: das Industriezeitalter. Menschliche und tierische Kraft wurde durch die mechanische Kraft, menschliche Geschicklichkeit sowie durch präzise arbeitende Maschinen ersetzt.¹³

Durch die Erfindung der Dampfmaschine im 19. Jahrhundert in England wurde das Zeitalter der ersten Industriellen Revolution eingeläutet. Die Dampfmaschine auf Rädern als Eisenbahn wurde das wichtigste Fortbewegungsmittel. Neue wirksamere Methoden der Stahlherstellung wurden erfunden, sodass der Stahl zu einem vernünftigen Preis hergestellt werden konnte. Die Dampfkraft löste nach und nach die Wind- und Wassermühlen ab, da die Erzeugung von Dampf nicht an das Wetter gebunden war. Anstelle der spezialisierten Manufaktur trat nun die Fabrik, welche mit Hilfe dieser Dampfkraft teilmechanisiert Gebrauchsgüter erzeugte. Der entscheidende Anstoß zum Bau von Werkzeugmaschinen kam vom Textilgewerbe, bei der der mechanische Webstuhl eine große Erleichterung war.¹⁴

Die Maschine allgemein war das zentrale Element der ersten Industriellen Revolution und des kapitalistischen Wachstums, der Verkehrsrevolution und der Informationsrevolution durch den Telegraphen. Diese Industrielle Revolution führte zu einem sozialen und ökonomischen Umbruch, der nur mit der Neolithischen Revolution verglichen werden kann.¹⁵

Ab 1900 bewirkte die Elektrizität eine tiefgreifende Veränderung, die als zweite Industrielle Revolution bezeichnet wird. Mit ihrer Hilfe konnte nun Aluminium im industriellen Maßstab hergestellt und als neuer Werkstoff benutzt werden. Genauere Fertigungsverfahren, neue Elektromotoren und elektrische Steuerungen verbesserten die Werkzeugmaschinen.¹⁶

Zu Beginn des 20. Jahrhundert waren die wichtigsten spanenden Fertigungsverfahren bekannt und hatten sich in den Industrieländern durchgesetzt.¹⁷

Typisch für die dritte Industrielle Revolution waren die Miteinbeziehung von Automatisierung und Flexibilisierung in die Herstellungsprozesse. Nur durch die Erfindung von elek-

¹³vgl. Scheucher et al., 1992, S. 5.

¹⁴vgl. ebd., S. 6.

¹⁵vgl. Butschek, 2002.

¹⁶vgl. Scheucher et al., 1992, S. 17.

¹⁷vgl. Mommertz, 1981, S. 130.

tronischen Steuerungselementen und dem daraus entwickelten Computer wurde es erstmals möglich, Fertigungsprozesse mit hoher Flexibilität zu automatisieren.

Die Entwicklung von Mikroprozessoren erlaubte es, auch komplizierteste Regelungsprozesse, wie z.B. mehrdimensionale Bahnsteuerungen, mit relativ geringem Aufwand zu realisieren.¹⁸

Der (vorerst) letzte weltwirtschaftliche Schub entstammt der Informations- und Kommunikationstechnologie (IKT). Die sich rasant entwickelnde IKT hat nicht nur zur Entstehung völlig neuer Wirtschaftszweige, Beschaffungs- und Fertigungsmethoden geführt, sondern auch in den gesellschaftlichen Bereichen der Arbeits-, Freizeit- und Konsumwelt bemerkenswerte Spuren hinterlassen.¹⁹

Begriffe wie die digitale Fabrik, das Internet der Dinge sowie Additive Fertigung und Smart Factory werden heute allgemein unter dem Schlagwort Industrie 4.0 zusammengefasst, mit dem angedeutet wird, dass auch diese Technologien eine weitere gesellschaftspolitische Revolution bewirkt haben, wie es in der Menschheitsgeschichte zum Beispiel das Brennen von Ton zu Keramik oder die Verarbeitung von Metallen getan haben.

Zu den wichtigen und bekannten Neuerungen der Fertigungstechnik des 20. und 21. Jahrhunderts zählen die Additiven Fertigungsverfahren.

Das erste derartige Fertigungsverfahren wurde bereits im Jahr 1986 von Charles W. Hull und Raymond S. Freed patentiert.²⁰ Es ermöglichte die direkte Herstellung gegenständlicher Objekte aus einem 3D-Computermodell. Als Werkstoff diente hierzu ein flüssiger Kunststoff, der durch Belichtung mittels UV-Licht zonenweise verfestigt werden konnte und durch Abfahren ebener Bahnkurven jeweils in übereinanderliegenden dünnen Schichten die Fertigung komplexester Teilegeometrien ermöglichte.²¹

Zahlreiche weitere Additive Fertigungsverfahren folgten:

1989 wurde das Aufschmelzen eines Kunststoffdrahtes und Aufbringen auf eine Bauplattform mittels Düse (Fused Deposition Melting) zum Patent angemeldet.²²

Die erste Anlage, welche Kunststoffpulverpartikel mittels eines Laserstrahls versintert (Selektives Lasersintern), wurde 1992 verkauft.²³

¹⁸vgl. Mommertz, 1981, S. 160.

¹⁹vgl. Vahs et al., 2013, S. 7.

²⁰vgl. Chua et al., 2015, S. 31.

²¹vgl. Berger et al., 2013, S. 7.

²²vgl. Chua et al., 2015, S. 31.

²³vgl. ebd., S. 192.

2000 entwickelte die Firma SLM schließlich ein Verfahren, das Metallpulverpartikel mit Hilfe eines Laserstrahls verschmilzt (Selektives Laserschmelzen).²⁴

Im Jahre 2011 wurde der erste Bioplotter, der lebende Zellen schichtweise aufträgt, der Öffentlichkeit präsentiert.²⁵

Die rasante Erfindung und Entwicklung von neuartigen Additiven Fertigungsverfahren wird wohl auch in der nächsten Zeit andauern.

Werkzeuge und Technologien haben seit jeher die Lebensweise der Menschen geprägt und werden das auch in Zukunft tun. Die Additive Fertigung birgt jedenfalls ein enormes Potenzial in sich, das eine Revolution in der Fertigung hervorrufen kann. Dies geschieht aktuell in der Luftfahrtindustrie:

Dabei können durch diese Technologien Vorteile im Bereich Leichtbau, Langlebigkeit und Komplexität gegenüber konventionellen Fertigungsverfahren erzielt werden. Einige so hergestellte Komponenten wie Verkleidungs- und Lüftungselemente sind bereits für die Anwendung in der Luftfahrt zugelassen.²⁶

Brennkammerelemente, die mittels Selektiven Laserschmelzens hergestellt werden, beweisen, dass einsatzfähige komplexe Maschinenteile unter Anwendung von derartigen Technologien angefertigt werden können.²⁷ Im Triebwerksbau der MTU Aero Engines werden bereits Boroskopaugen anstatt wie bisher gefräst oder gegossen mittels Selektiven Laserschmelzens für das Triebwerk des Flugzeugtyps A320 serienmäßig hergestellt.²⁸

3.1.2 Allgemeine Definition

Allgemein sind Additive Fertigungsverfahren neue Technologien zur automatisierten Herstellung von fast beliebigen 3D-Objekten aus einer dreidimensionalen Darstellung im Computer.²⁹

Trotz der Verschiedenheit der zu verarbeitenden Materialien und der Komplexität vieler Additiver Fertigungsverfahren haben alle Verfahren ein charakteristisches Merkmal, das die VDI 3405 wie folgt definiert:

²⁴vgl. Chua et al., 2015, S. 262.

²⁵vgl. ebd., S. 87.

²⁶vgl. ebd., S. 380ff.

²⁷vgl. Gebhardt, 2014, S. 84.

²⁸vgl. www.mtu.de, 2018/02/01.

²⁹vgl. Berger et al., 2013, S. 3.

Ein Additives Fertigungsverfahren ist ein Herstellungsprozess, bei dem das Werkstück element- oder schichtweise aufgebaut wird.³⁰

Kennzeichnend ist eine Formgebung durch Zusammenfügen (Addition) elementarer Volumenelemente, meist von vielen sehr dünnen Schichten. Die verwendeten Materialien sind vielfältig: Polymere, Keramiken, Papier und auch lebende Zellen. Ebenso vielfältig sind die Anwendungen: Bauteile, Werkzeuge, Modelle, museale Repliken, Skulpturen, Textilien und transplantierbare Gewebe.³¹

Neben der Additiven Fertigung werden häufig auch die Begriffe 3D-Druck, Rapid Prototyping und Generative Fertigung verwendet. Diese Begriffe sind zwar weitgehend synonym zu verstehen, lassen sich jedoch zumindest teilweise voneinander abgrenzen. Rapid Prototyping wird seit über 15 Jahren auch im deutschsprachigen Raum für die schnelle Fertigung von Anschauungs- und Funktionsprototypen verwendet und ist somit auf die Fertigung von Einzelstücken im frühen Stadium der Produktentwicklung begrenzt. Material und Funktionalität können hierbei noch vom Serienteil abweichen. Die Additive Fertigung ist als Begriff hingegen deutlich weiter gefasst und beinhaltet auch die (Additive) Serienfertigung von Bauteilen. Die Additive Fertigung von Serienteilen wird auch als Rapid Manufacturing bezeichnet. Hiervon ist der Begriff des Rapid Tooling abzugrenzen, der im Gegensatz zur Fertigung von Endprodukten die Additive Herstellung von Werkzeugen und Formen bezeichnet. Die Bezeichnung 3D-Druck wird seit einigen Jahren zunehmend insbesondere im öffentlichen Diskurs verwendet und umfasst neben industrieller Additiver Fertigung auch die zunehmend aufkommende Verfügbarkeit von kleinformatischen Anlagen für die Additive Fertigung von Kunststoffteilen, die vergleichsweise kostengünstig verfügbar sind und auch private Anwender adressieren.³²

3.1.3 Systematik der Verfahren

In der Literatur existieren unterschiedliche Darstellungen zur systematischen Einteilung der Additiven Fertigungsverfahren. Am besten gelingt eine Klassifizierung in Anlehnung an die Normung des Urformens (DIN 8581).³³ Entsprechend werden die Additiven Fertigungsverfahren in der ersten Gliederungsebene nach dem Aggregatzustand des Ausgangsmaterials und in der folgenden nach der Erscheinungsform im Sinne eines Halbzeugs klassifiziert. In der dritten Ebene wird der Mechanismus der Schichtbildung aufgezeigt, und die vierte enthält die generische Bezeichnung des Verfahrens, wie in Abbildung 3.1 dargestellt.³⁴

³⁰ vgl. VDI-Richtlinie:3405, 2014, S. 3.

³¹ vgl. Berger et al., 2013, S. 3.

³² vgl. Zimmermann et al., 2016, S. 4.

³³ vgl. Gebhardt, 2016, S. 93.

³⁴ vgl. Gebhardt, 2007, S. 68.

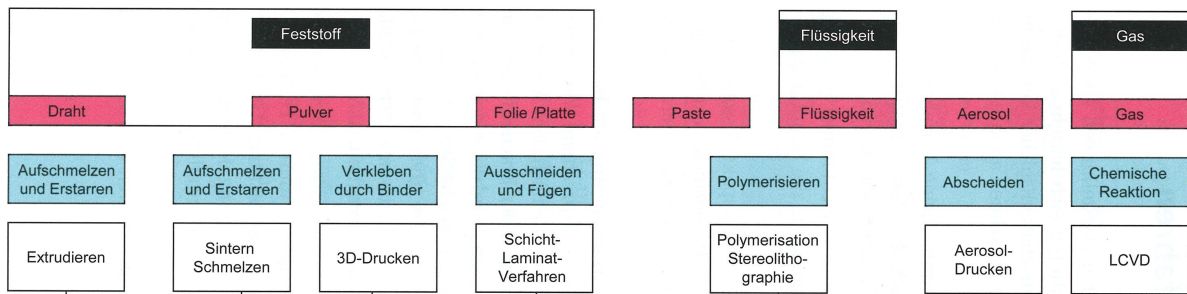


Abbildung 3.1: Systematik der Additiven Fertigung (Quelle: Gebhardt (2016), S. 94)

Momentan ist jedoch fraglich, ob sich die obige Einteilung in Anlehnung an die deutsche Normung des Urformens durchsetzen wird. Der aktuell (Juli 2018) fertiggestellte Entwurf der Norm DIN EN ISO/ASTM 52900 vereint unter dem Oberbegriff AM (Additive Manufacturing) die folgenden sieben Prozesskategorien:³⁵

- Freistrah-Bindemittelauftrag (binder jetting, BJT)
- Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung (directed energy deposition, DED)
- Materialextrusion (material extrusion, MEX)
- Freistrah-Materialauftrag (material jetting, MJT)
- Pulverbett-basiertes Schmelzen (powder bed fusion, PBF)
- Schichtlaminierung (sheet lamination, SHL)
- Bad-basierte Photopolymerisation (vat photopolymerization, VPP)

Ziel dieser Norm ist die internationale Vereinheitlichung von Begrifflichkeiten, da es für unterschiedliche Additive Fertigungsverfahren unterschiedliche (teilweise geschützte) Bezeichnungen gibt.³⁶

Die fertige Norm erscheint voraussichtlich im September 2020.³⁷

3.1.4 Besonderheiten der Additiven Fertigung

Buchmayr et al. führten eine SWOT-Analyse zum Selektiven Laserschmelzen (SLM), einem speziellen Additiven Fertigungsverfahren für Metall, durch und zeigten dadurch die Besonderheiten dieses Verfahrens auf.³⁸

³⁵vgl. Marquardt, 5/2018, S. 9.

³⁶vgl. ebd., S. 5.

³⁷vgl. Rüttinger, 2018.

³⁸vgl. Buchmayr et al., 2015, S. 15-20.

Eine SWOT-Analyse stellt die Stärken (Strengths), die Schwächen (Weaknesses), die Chancen (Opportunities) und die Risiken (Threats) eines Sachverhaltens dar. Diese Analyse kann auf andere Additive Fertigungsverfahren, wie in Tabelle 3.1 dargestellt, verallgemeinert werden. Dabei wurde vom Verfasser dieser Arbeit eine subjektive Bewertung von großer Bedeutung (●) absteigend hin zu niedriger Bedeutung (○) durchgeführt.

Eine Besonderheit aller Additiven Fertigungsverfahren ist die durch das schichtweise Auftragen von Material bedingte Anisotropie der Eigenschaften. So kann beispielsweise die Oberflächenrauigkeit von lasergeschmolzenem korrosionsbeständigem Stahl (Werkstoff Nr. 1.4542) von $Ra = 0.65 \mu m$ bis zu $Ra = 7.92 \mu m$ schwanken. Die Zugfestigkeit kann Schwankungen von $Rm = 916 MPa$ bis $Rm = 1126 MPa$ aufweisen.³⁹

Diese Anisotropie ist bei vielen Eigenschaften von additiv hergestellten Objekten zu beobachten und muss bei der Bauteilkonstruktion und Fertigungsplanung besonders berücksichtigt werden.

3.1.5 Wirtschaftliche Bedeutung

Für den wirtschaftlichen Einsatz von Additiven Fertigungsverfahren müssen einige technische Kriterien gleichzeitig erfüllt werden:⁴⁰

- Die Modelle müssen eine komplexe Geometrie aufweisen.
- Eine möglichst kurze Entwicklungszeit muss für die Frage der Marktposition eine große Rolle spielen.
- Eine große Variantenvielfalt ist für die Marktposition des Produktes vorteilhaft.
- Ein volumenorientiertes 3D-CAD-System muss routinemäßig angewendet werden.

Schon bei Nichterfüllung eines dieser Kriterien muss davon ausgegangen werden, dass der Einsatz von Additiven Fertigungsverfahren technisch und wirtschaftlich nicht sinnvoll ist.

In wirtschaftlicher Hinsicht haben alle Additiven Fertigungsverfahren vor allem den Vorteil, ein hohes Maß an Designfreiheit und Funktionsintegration zuzulassen. Das Herstellen kleiner Losgrößen zu angemessenen Stückkosten und eine starke Individualisierung von Produkten sind möglich.⁴¹

³⁹vgl. Brillinger, 2015, S. 45.

⁴⁰vgl. Gebhardt, 2016, S. 409.

⁴¹vgl. <https://www.eos.info>, 2017/11/20.

Tabelle 3.1: SWOT - Analyse der Additiven Fertigung (Quelle: In Anlehnung an Buchmayr et al. (2015), S. 15-20)

Stärken	Schwächen
<ul style="list-style-type: none"> ● Darstellung komplexer Geometrien ● Erhöhte Komplexität wird ohne zusätzliche Kosten erreicht ● Werkzeuglose Fertigung ◐ Mannlose Fertigung ◐ Hohe Materialeffizienz ◐ Rasche Prototypenfertigung ○ Direkte Herstellung von Werkzeugen ○ Geeignet für Kleinserien ○ Aufbau auf Grundkörper (Hybridbauweise) ◐ Einsparung von Fertigungsschritten ◐ Gute Prozesssteuerbarkeit 	<ul style="list-style-type: none"> ● Produktionskosten (Maschinen und Material) ● Geringe Produktionsgeschwindigkeit ● Begrenzte Bauteilgröße ● Nacharbeit für gute Oberfläche erforderlich ◐ Eigenspannung/Verzug/Toleranzen ○ Unterentwickeltes Prozess Monitoring ○ Prozessgerechtes Design ◐ Prozessbedingte Fehlerarten ○ Anisotropie der Eigenschaften ○ Unwirtschaftliche Großserienfertigung
Chancen	Gefahren
<ul style="list-style-type: none"> ◐ Senkung der Materialeinkaufkosten durch Multisourcing ◐ Trend zu 'Customization' ○ Wachsende Bedeutung von Materialeffizienz und Leichtbau ○ Steigerung der Funktionalität ○ Kombination mehrerer Bauteile ◐ Genderneutrale IT und CAD Arbeitsplätze ◐ Hohe Akzeptanz bei Jugendlichen ◐ On-Demand-Fertigung ○ Nachbau durch Reverse Engineering ○ Geringer Logistikaufwand/Transport ○ Prozessoptimierung durch Modellierung und Simulation 	<ul style="list-style-type: none"> ◐ Mangel an guten Konstrukteuren ◐ Unzureichende Schulung bzgl. Additiver Fertigung ◐ Wirtschaftlicher Druck durch günstigere Fertigungsverfahren ◐ Langsame Weiterentwicklung der Additiven Fertigung ◐ Zeitintensive Nacharbeit ◐ Schutzausrüstung für Arbeit erforderlich ○ Rasche Zunahme der Mitbewerber mit gleicher Technologie ○ Technologie-Wettbewerb aus Ausland ○ Überzogene Umweltauflagen ○ Sehr hohe Sicherheitsanforderungen

Sowohl private Nutzer als auch produzierende Unternehmen erkennen zunehmend die Vorteile, welche Additive Fertigungsverfahren mit sich bringen, sodass die Zahl der weltweit verkauften Additiven Fertigungsanlagen deutlich steigen wird, wie Prognosen in Abbildung 3.2 zeigen.⁴²

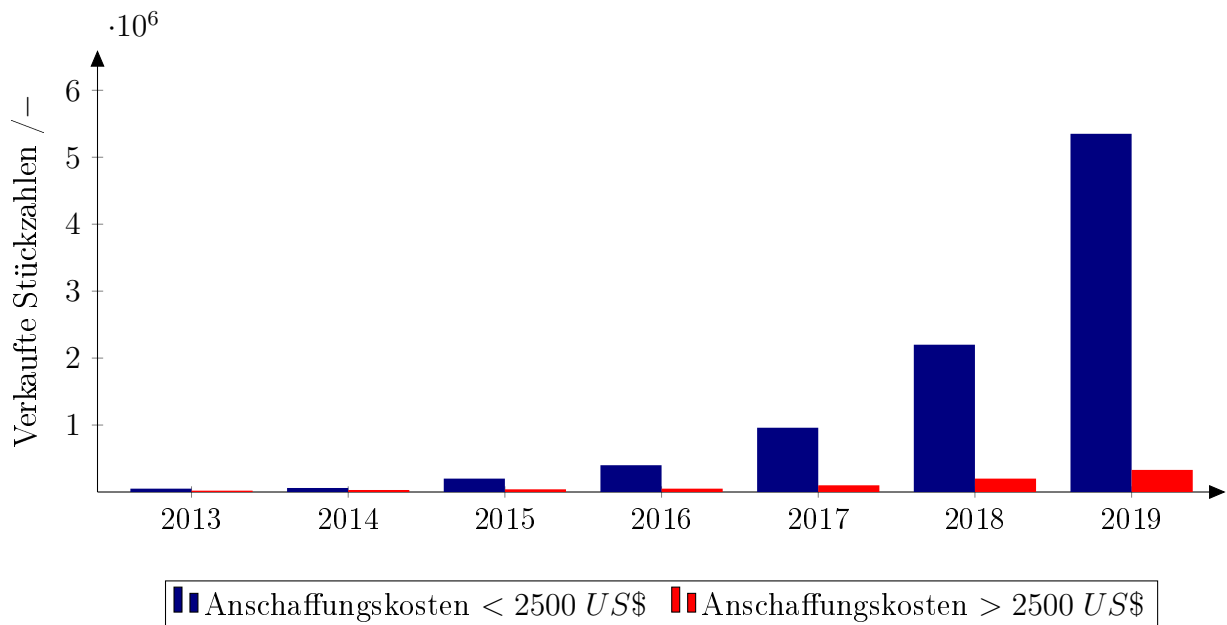


Abbildung 3.2: Weltweit verkaufte Stückzahlen von 3D Druckern (Quelle: Gartner (2017))

Der Additiven Fertigung wird in Zukunft ein deutliches Marktwachstum prognostiziert. Abbildung 3.3 zeigt, dass 2015 weltweit rd. 5,2 Mrd. US\$ im Bereich der Additiven Fertigung (Erlöse durch den Verkauf von neuen Anlagen, Verkauf und Handel mit derartig hergestellten Bauteilen) umgesetzt wurden. Prognosen vom renomierten Investmentunternehmen ARK gehen davon aus, dass sich dieser Wert bis zum Jahr 2025 auf das 8-fache erhöht. Laut dem namhaften Beratungsunternehmen McKinsey ist sogar eine Steigerung auf etwa das 100-fache möglich.⁴³

Diese prognostizierte Steigerung des globalen Marktvolumens basiert unter anderem auch auf der Tatsache, dass sowohl die Entwicklerunternehmen von Additiven Fertigungsanlagen als auch Universitäten zunehmend an diesen neuen Technologien forschen und diese verbessern. Das Resultat dieser Forschungs- und Verbesserungstätigkeit spiegelt sich in den weltweit erteilten Patenten wider. Deren Anzahl lässt wiederum auf die Marktgröße und das Potenzial dieser Technologien rückschließen (s. Abb. 3.4).⁴⁴

⁴²vgl. <https://www.gartner.com>, 2017/12/01.

⁴³vgl. <https://ark-invest.com>, 2017/12/01.

⁴⁴vgl. <https://www.gov.uk>, 2017/12/01.

3.1 Bedeutung der Additiven Fertigung

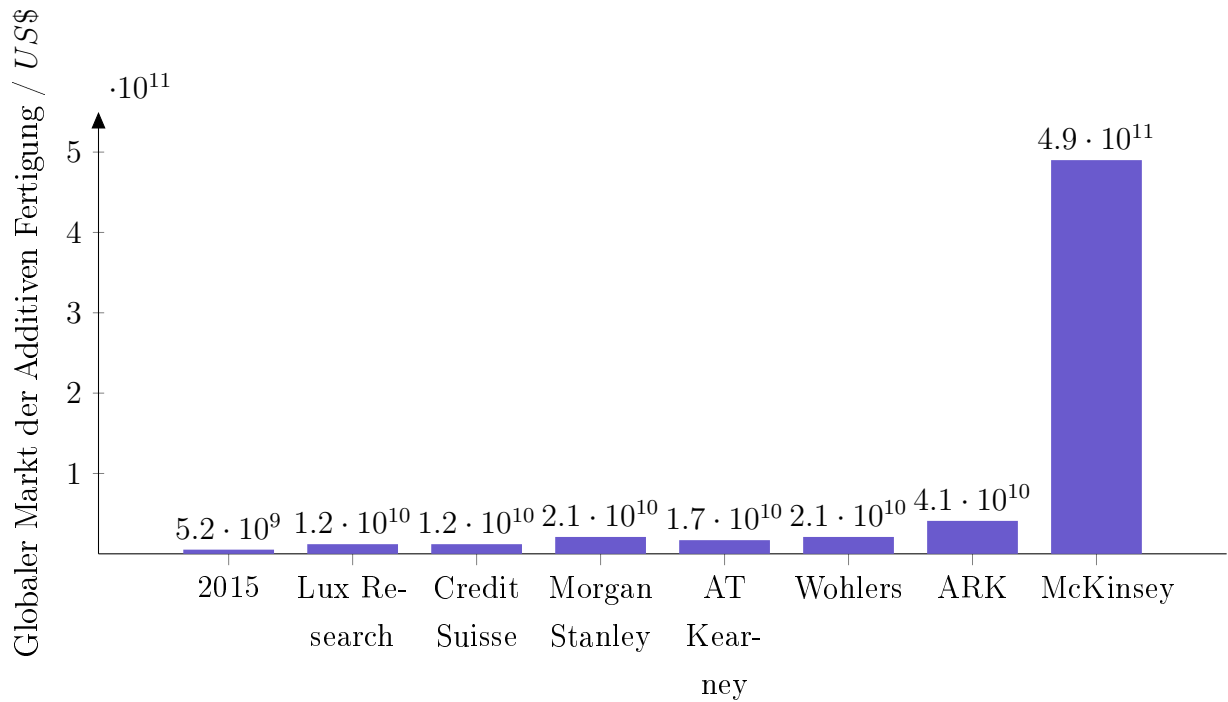


Abbildung 3.3: Marktwachstum der Additiven Fertigung bis zum Jahr 2025 (Quelle: Keeney (2017))

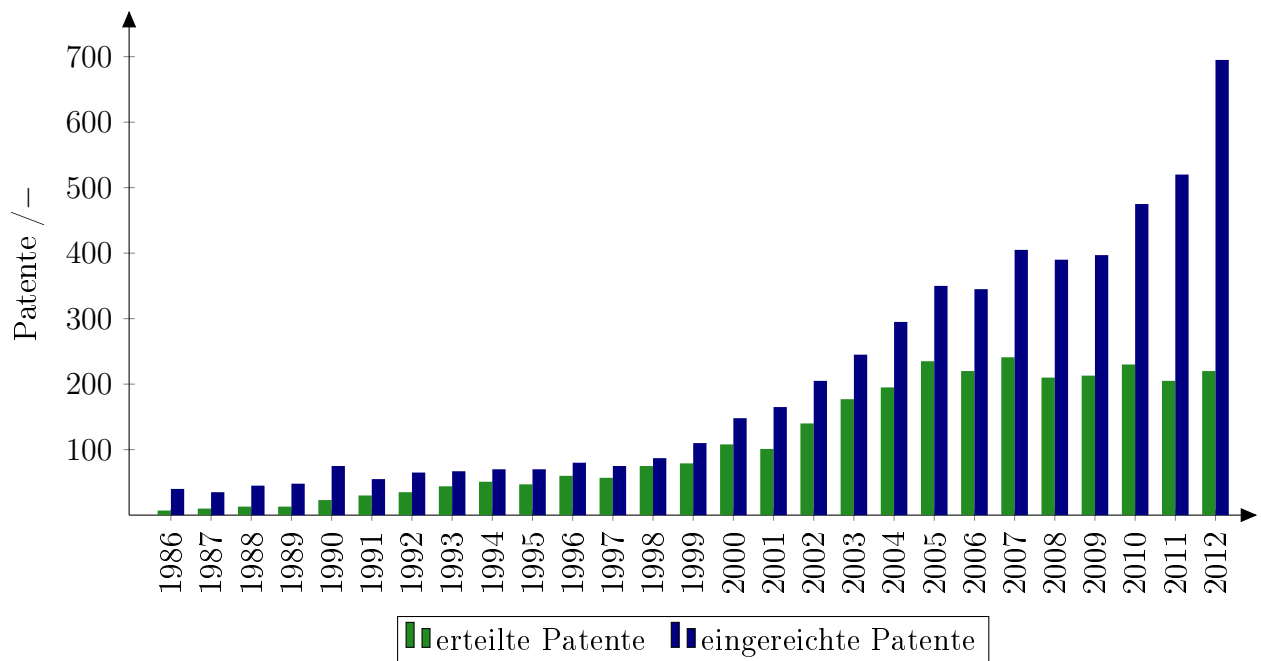


Abbildung 3.4: Patente in der Additiven Fertigung (Quelle: UK Patent Office (2017))

Additive Fertigungstechnologien werden daher auch in Zukunft einen großen Stellenwert in der Produktionslandschaft erhalten, wie in den Abbildungen 3.2 und 3.3 dargestellt.

3.2 Werkstoffe der Additiven Fertigung

In diesem Kapitel wird zunächst die Einteilung der Materie in Stoffsysteme umrissen, welche für den weiteren Verlauf dieser Arbeit von Bedeutung ist. Danach werden technische Werkstoffe näher betrachtet sowie die bereits verwendeten Werkstoffe der Additiven Fertigung aufgelistet. Abschließend erklärt das Unterkapitel Mechanismen der Feststoffsynthese die grundlegenden Prinzipien der Feststoffherstellung, welche für die Entwicklung neuartiger Additiver Fertigungsverfahren entscheidend sind.

3.2.1 Stoffsysteme

Abhängig von den Eigenschaften und den herrschenden Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur, . . .) kommt es zum Zusammenschluss einer Vielzahl von gleichartigen oder unterschiedlichen Molekülen über diverse Wechselwirkungen (statisch, Van der Waals, . . .). Für die Verarbeitung eines Materials ist von großer Bedeutung, welche Komponenten (d.h. Art von Atomen oder Molekülen) am Strukturaufbau (System) beteiligt sind. Bestehen die Strukturen (Systeme) nur aus einer Komponente (d.h. einer Art von Atomen oder Molekülen), dann spricht man von Einstoffsystemen. Entsprechend bezeichnet man die Gesamtheit aller Mischungen aus zwei, drei oder mehreren Elementen als Zwei-, Drei- oder Mehrstoffsysteme.⁴⁵

Einstoffsysteme: Einstoffsysteme bestehen lediglich aus einer einzigen Art von Atomen bzw. Molekülen. Daher werden diese Stoffe als Reinstoffe bezeichnet. Reinstoffe definieren sich als Zusammensetzung gleichartiger Atome (Elemente) oder gleichartiger Moleküle (Verbindungen).

Elemente (Atome) sind Grundbausteine, die nach Lavoisier mit chemischen Mitteln nicht weiter zerlegt werden können. Gegenwärtig sind 118 Elemente bekannt, wobei 90 davon natürlich vorkommen und der Rest durch Kernreaktionen hergestellt werden.⁴⁶

Verbindungen (Moleküle) sind Stoffe, die aus gleichartigen (z.B. Sauerstoff O_2) oder unterschiedlichen Elementen (z.B. Essigsäure CH_3COOH) in definierter Zusammensetzung bestehen.⁴⁷

Diese Elemente bzw. Verbindungen können je nach Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur, . . .) im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand vorliegen.

⁴⁵vgl. Schmid, 2006, S. 571.

⁴⁶vgl. Pohl et al., 2006.

⁴⁷vgl. Mortimer et al., 2010.

Die Umgebungsbedingungen (Zustandsgrößen), bei denen ein Reinstoffsystem in seinem jeweiligen Aggregatzustand vorliegt, kann anhand eines dreidimensionalen Phasendiagramms (Zustandsdiagramm) ermittelt werden.⁴⁸

Ist eine der Zustandsgrößen (Druck, Temperatur, Volumen) konstant, lässt sich das dreidimensionale Diagramm in ein zweidimensionales überführen, wie in Abbildung 3.5 gezeigt.

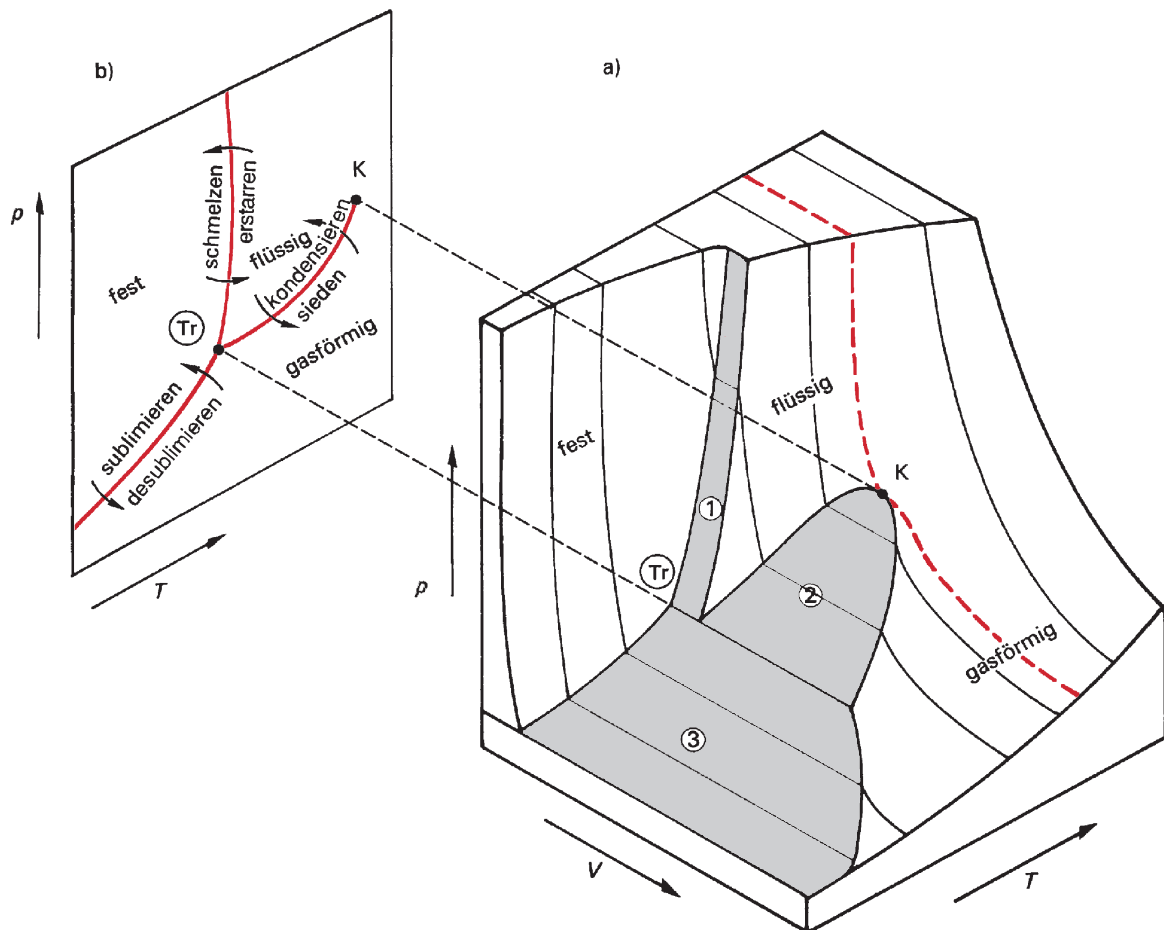


Abbildung 3.5: Überführung eines dreidimensionalen (a) in ein zweidimensionales (b) Phasendiagramm (Quelle: Hering et al. (2012), S. 243)

Zweistoffsysteme (binäre Systeme): Zweistoffsysteme setzen sich aus zwei Reinstoffen zusammen, die in einem bestimmten Mengenverhältnis nebeneinander in einem System vorliegen. Die Eigenschaften des Systems hängen von diesem Mengenverhältnis sowie den Eigenschaften der enthaltenen Stoffe ab.⁴⁹

⁴⁸vgl. Pohl et al., 2006.

⁴⁹vgl. ebd.

Dabei wird zwischen homogenem und heterogenem Gemisch unterschieden. Ein homogenes Gemisch liegt vor, wenn sich die einzelnen Bestandteile bis auf molekularer Ebene mischen. Es ist keine Abgrenzung der Stoffe mehr erkennbar. Heterogene Gemische bestehen aus erkennbar unterschiedlichen Bestandteilen, welche unabhängig vom Aggregatzustand der Einzelkomponenten mischbar sind.⁵⁰

In Tabelle 3.2 sind Beispiele für homogene und heterogene Gemische angeführt. Die Bestandteile des Gemisches können in den Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vorliegen.

Tabelle 3.2: Bezeichnung von Gemischen (Quelle: In Anlehnung an Pohl et al. (2006))

	fest	flüssig	gasförmig
fest	<u>homogen:</u> Legierung (z.B. Stahl) <u>heterogen:</u> Gemenge (z.B. Granit)	<u>homogen:</u> Lösung (z.B. Salzwasser) <u>heterogen:</u> Suspension (z.B. Schlamm)	<u>homogen:</u> - <u>heterogen:</u> Aerosol (z.B. Rauch)
flüssig	<u>homogen:</u> - <u>heterogen:</u> Suspension (z.B. Ton)	<u>homogen:</u> Lösung (z.B. Ethanol in Wasser) <u>heterogen:</u> Emulsion (z.B. Milch)	<u>homogen:</u> - <u>heterogen:</u> Aerosol (z.B. Nebel)
gasförmig	<u>homogen:</u> - <u>heterogen:</u> Poröse Stoffe (z.B. Schwamm)	<u>homogen:</u> Lösung (z.B. Sauerstoff in Wasser) <u>heterogen:</u> Schaum	<u>homogen:</u> Gasgemisch (z.B. Luft) <u>heterogen:</u> Gase mischen sich immer homogen

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff Lösung für die homogene Mischung aus einer festen und flüssigen Phase verwendet.

Lösungen im engeren Sinn sind homogene Gemenge aus einem flüssigen Lösungsmittel (Dispersionsmittel) und einem gelösten Stoff (disperse Phase), der fest, flüssig oder gasförmig

⁵⁰vgl. Pohl et al., 2006.

sein kann. Bei der Solvatation (Lösungsvorgang) in Wasser, Hydratation genannt, umhüllen Lösungsmittelmoleküle die freien Ionen der Oberfläche des zu lösenden Stoffes. Schritt für Schritt setzt sich der Lösungsvorgang von der Kristalloberfläche ins Kristallinnere fort. Dabei wird als Löslichkeit die in einem Lösungsmittel maximal lösliche Stoffmasse der dispersen Phase bezeichnet.⁵¹

Wird das Volumen konstant gehalten, tritt neben dem Druck p und der Temperatur T in Zweistoffsystemen die Zusammensetzung (Massengehalt w) als dritte Variable auf. Eine vollständige Beschreibung der Systeme (bei konstantem Volumen) ist daher nur durch ein dreidimensionales Zustandsdiagramm möglich. Wird auf eine Variable in der Darstellung verzichtet (d.h. es sind entweder der Druck oder die Temperatur konstant), ist das resultierende Zustandsdiagramm wieder zweidimensional.⁵²

Besondere Punkte, die in Phasendiagrammen auftreten können, sind unter anderem das Peritektikum und das Eutektikum.

Peritektikum:

Bei einem Peritektikum (P) entsteht - wie in Abbildung 3.6 dargestellt - beim Abkühlen eines Gemisches, bestehend aus flüssigen (L) und festen (β) Anteilen, nach der peritektischen Reaktion ein einziger fester Anteil (α).⁵³

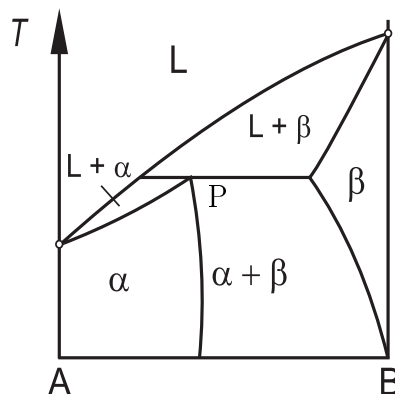


Abbildung 3.6: Peritektikum im binären Phasendiagramm (Quelle: Czichos et al. (2014), S. 14)

⁵¹vgl. Kurzweil, 2015, S. 171.

⁵²vgl. Job et al., 2011, S. 326.

⁵³vgl. Bargel et al., 2008, S. 45.

Dabei sind die festen Anteile vor und nach der peritektischen Reaktion nicht ident. Bei dieser Umwandlung entsteht im Allgemeinen ein Nichtgleichgewichtsgefüge.^{54,55}

Eutektikum:

In Abbildung 3.7 ist ein Eutektikum (E) dargestellt, wodurch beim Abkühlen eine eutektische Reaktion stattfindet. Die eutektische Reaktion beim Abkühlen einer flüssigen Phase (L) ergibt ein feinkörniges Gemenge aus Mischkristallen α und β .^{56,57}

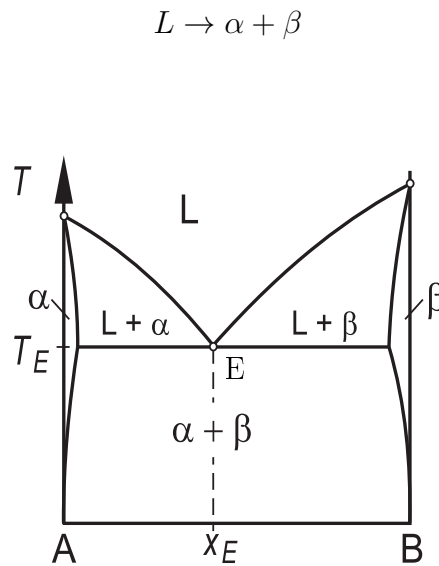


Abbildung 3.7: Eutektikum im binären Phasendiagramm (Quelle: Czichos et al. (2014), S. 14)

Dreistoffsysteme (ternäre Systeme): Das Dreistoffsystem (ternäre System) ermöglicht die exakte Darstellung von drei Legierungskomponenten.⁵⁸

Um das Phasendiagramm eines ternären Systems vollständig darzustellen, müssen neben Druck, Temperatur und Volumen auch zwei Mischungsverhältnisse, also fünf Variable, in Abhängigkeit gebracht werden. Daher wird die zweidimensionale Darstellung eines ternären Systems durch drei unabhängige Variablen festgelegt: die Temperatur und zwei Gehaltsangaben, wie Abbildung 3.8 zeigt.⁵⁹

⁵⁴vgl. Bargel et al., 2008, S. 45.

⁵⁵vgl. Czichos et al., 2014, S. 14.

⁵⁶vgl. Bargel et al., 2008, S. 44.

⁵⁷vgl. Czichos et al., 2014, S. 14.

⁵⁸vgl. Roos et al., 2008, S. 47.

⁵⁹vgl. Baker, 1992, S. 1-27.

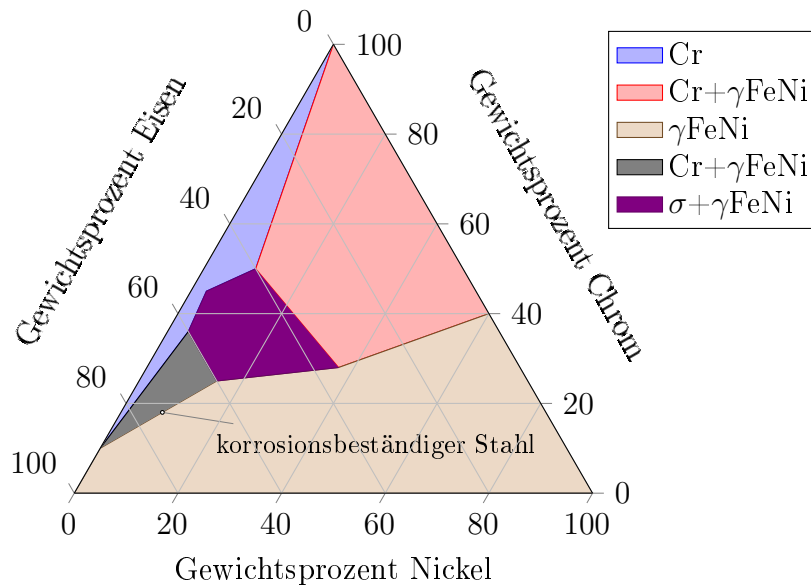


Abbildung 3.8: Darstellung des Dreistoffsystems Eisen-Nickel-Chrom bei $T = 900^\circ\text{C}$ (Quelle: Baker (1992), S.1-27)

Mehrstoffsysteme: Systeme mit mehr als drei Komponenten sind analog wie Zwei- und Dreistoffsysteme zu behandeln. Für die grafische Darstellung ist es vorteilhaft, jeweils nur drei Komponenten zu variieren und die anderen konstant zu halten. So kann wieder auf die Dreiecksdarstellung reduziert werden.⁶⁰

3.2.2 Technische Werkstoffe

Die Anzahl an sowohl natürlich vorkommenden als auch synthetisch hergestellten Stoffen und Stoffsystemen scheint auf den ersten Blick unbegrenzt. Ob ein Stoff oder Stoffsystem als Werkstoff zweckmäßig verwendet werden kann, bestimmen folgende Kriterien:⁶¹

Der Stoff/das Stoffsystem

- liegt bei Raumtemperatur (20°C) im festen Aggregatzustand vor.
- besitzt technisch verwertbare Eigenschaften.
- lässt sich gut ver- und bearbeiten.
- kann wirtschaftlich und umweltverträglich eingesetzt werden.

⁶⁰vgl. Salmang et al., 1968.

⁶¹vgl. Bozena, 2013, S. 16.

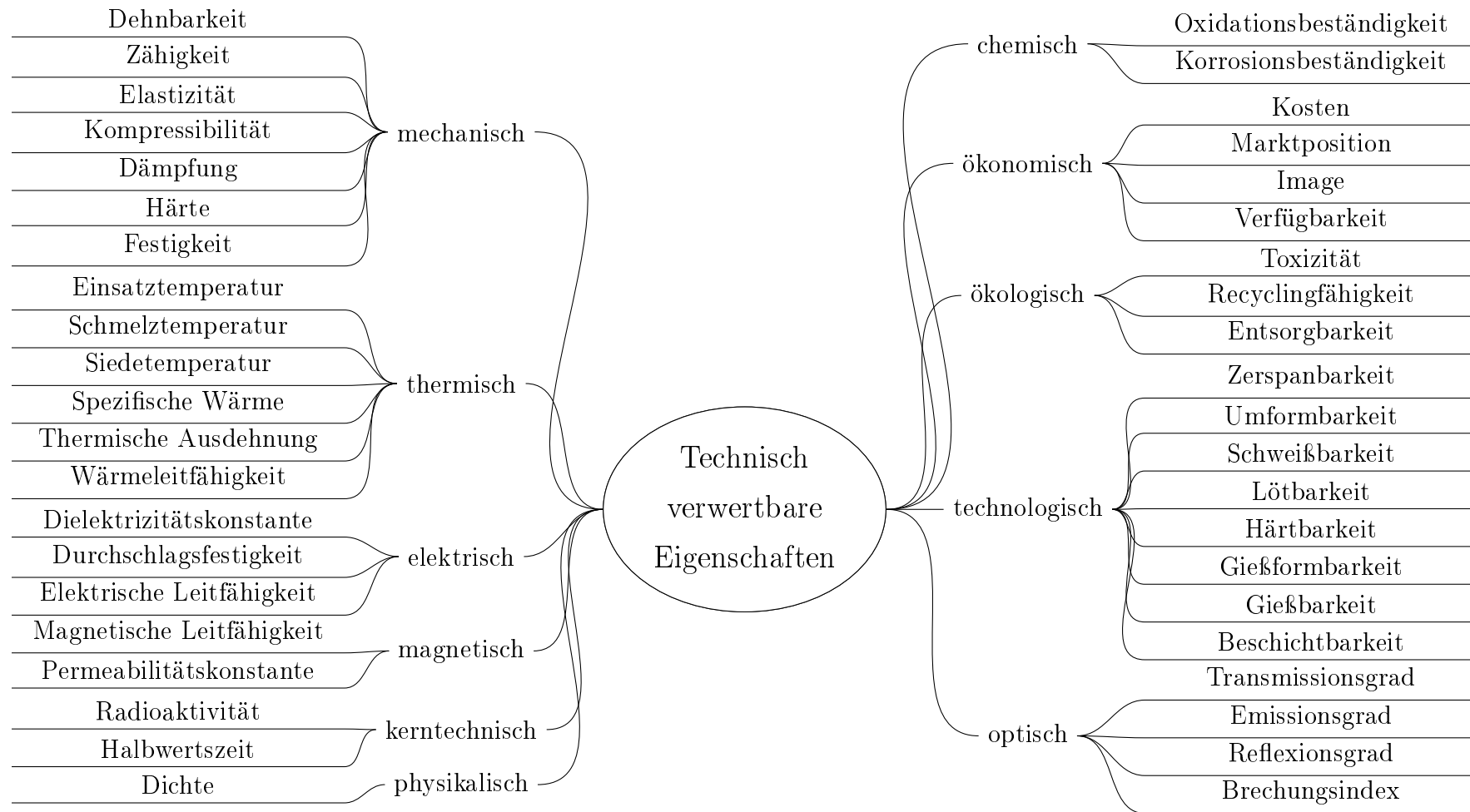


Abbildung 3.9: Technisch verwertbare Eigenschaften von Werkstoffen (Quelle: Eigene Darstellung)

Erfüllen die zuvor genannten Stoffsysteme die Kriterien, so gelten sie per Definition als Werkstoff. In Abbildung 3.9 werden exemplarisch einige technisch verwertbare Eigenschaften von Werkstoffen dargestellt.

Die technisch verwendeten Werkstoffe werden meist in die Hauptgruppen Metalle, Keramiken, Polymere und Verbundwerkstoffe klassifiziert.⁶²

Den ersten drei Hauptgruppen können je nach Bindungstyp (Atombindung, kovalente Bindung, Ionenbindung) spezielle Eigenschaften zugeordnet werden, die aber fallweise auch bei Vertretern anderer Werkstoffhauptgruppen auftreten.⁶³ Folglich können viele Werkstoffe den Werkstoffhauptgruppen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Beispielsweise unterscheiden sich Metalle von anderen Werkstoffgruppen (Polymere, Keramik) durch die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, die Reflektion von Licht an oxidfreien Flächen, die Festigkeit und Duktilität und die Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff, Säuren und Salzlösungen.⁶⁴

Verbundwerkstoffe bestehen aus mindestens zwei oder mehreren Werkstoffen, welche den anderen drei Werkstoffhauptgruppen zugeordnet sind. Durch die Kombination von Phasen, die metallisch, organisch oder anorganisch sein können, lassen sich die gewünschten Eigenschaften erzielen.⁶⁵

Oft wird auch die Gruppe der Naturstoffe als eigene Werkstoffgruppe ausgewiesen.

Dabei wird zwischen mineralischen Naturstoffen (z.B. Marmor, Granit, Sandstein, Glimmer, Saphir, Rubin, Diamant) und organischen Naturstoffen (z.B. Holz, Kautschuk, Naturfasern) unterschieden. Die organischen Naturstoffe weisen meist komplexe Strukturen mit richtungsabhängigen Eigenschaften auf.⁶⁶

Charakterisierend für die unterschiedlichen Werkstoffhauptgruppen ist auch die Bedeutung in den unterschiedlichen Epochen der Menschheitsgeschichte. So waren zu Beginn der Menschheitsgeschichte vor allem Polymere (Holz, Naturfaser, ...) und Keramiken (Stein, Ton der Neolithischen Revolution) von großer Bedeutung. Nach und nach wurde die Verarbeitung und Verwendung von Metallen (Münzprägung bei den Hochkulturen, Maschinen der Industriellen Revolution) wichtiger. Abbildung 3.10 zeigt, dass die Bedeutung von Polymeren, Keramiken

⁶²vgl. Hornbogen et al., 2008.

⁶³vgl. Schmid, 2006, S. 561.

⁶⁴vgl. Weißbach et al., 2015, S. 26.

⁶⁵vgl. Roos et al., 2008, S. 313.

⁶⁶vgl. Hornbogen et al., 2008.

und Verbundwerkstoffen in den letzten Jahrzehnten zugenommen hat. Diese Tendenz schlägt sich auch in der Entwicklung von Additiven Fertigungsverfahren für diese Werkstoffgruppen nieder.⁶⁷

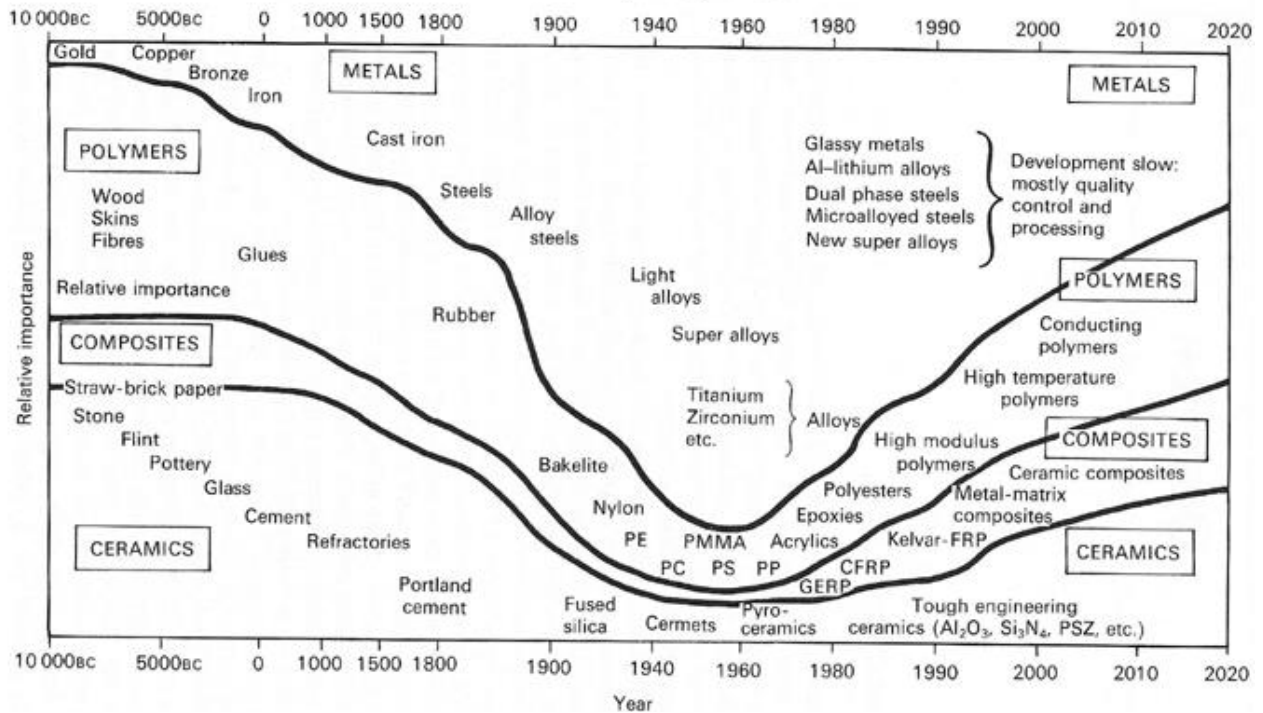


Abbildung 3.10: Historische Bedeutung der Werkstoffgruppen (Quelle: Ashby (2006))

3.2.3 Verwendete Werkstoffe der Additiven Fertigung

Nachfolgend ist eine Auswahl der aktuell am Markt erhältlichen bzw. der aktuell beforschten Materialien für die Additive Fertigung aufgelistet.^{68,69,70,71,72} Diese Auflistung erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da dies auf Grund der sich in den letzten Jahren entwickelten Material- und Prozessvielfalt als unmöglich erscheint.

Metalle:

Aluminium, Bronze, Cobalt, Edelstahl, Gold, Iridium, Kupfer, Messing, Nickel, Platin, Silber, Stahl, Titan, Zinn;

⁶⁷ vgl. Ashby, 2006.

⁶⁸ vgl. <https://www.shapeways.com>, 2017/11/21.

⁶⁹ vgl. <https://www.materialise.com>, 2017/11/21.

⁷⁰ vgl. Gartner et al., 2017/11/21.

⁷¹ vgl. <https://i.materialise.de>, 2017/11/21.

⁷² vgl. activation.de, 2017/11/21.

Keramiken:

Aluminiumoxid, Beton, Glas, Kalziumphosphat, Keramik, Mörtel, Porzellan, Zirkonoxid;

Kunststoffe:

Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Acrylglas, Harz, High Impact Polystyrene (HIPS), Nylon, Polyamid (PA), Polycarbonat (PC), Polyetheretherketon (PEEK), Polyethylenterephthalat (PET), Polylactide (PLA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyurethan (PUR), Polypropylen (PP), Polyvinylacetat (PVA), Silikon, Thermoplastische Copolyester (TPC), Thermoplastische Elastomere (TPE);

Naturstoffe:

Bienenwachs, Eis, Erde, Fleisch, Kaffeepulver, Kartoffelpüree, Kaugummi, Lebende Zellen, Lehm, Papier, Salz, Sandstein, Schokolade, Teig, Wüstensand, Zucker;

Verbundwerkstoffe:

Alumide, Aramide, Betonartiges Material, Glasfaserverstärkter Kunststoff, Gummiartiges Material, Holzartiges Material, Wachsartiges Material, Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff;

3.2.4 Mechanismen der Feststoffsynthese

Alle Werkstoffe weisen per Definition bei Raumtemperatur einen festen Aggregatzustand auf.⁷³

Zur Herstellung eines festen Aggregatzustandes (auch als Feststoffsynthese bezeichnet) werden physikalische und chemische Vorgänge unterschieden:

Physikalische Vorgänge führen zu Zustandsänderungen und/oder Energieänderungen, d.h. die äußere Form und/oder der Aggregatzustand werden verändert. Dabei treten keine bleibenden stofflichen Veränderungen auf.⁷⁴

Beispiel für einen physikalischen Vorgang ist die Änderung des Aggregatzustandes: Bei Reinstoffen (sowohl elementar als auch in Verbindung) gilt, dass durch Druck, Temperatur und Volumen der Aggregatzustand des Stoffes eindeutig festgelegt ist. Soll eine feste Struktur hergestellt werden, so kann dies daher beispielsweise aus dem flüssigen Zustand durch eine Temperaturerniedrigung und/oder Druckerhöhung erfolgen.

⁷³vgl. Bozena, 2013, S. 16.

⁷⁴vgl. Jungwirth, 2013, S. 6.

Chemische Vorgänge führen zu Stoffänderungen. Dabei werden chemische Bindungen gebrochen und neu geknüpft und/oder es geschieht ein Elektronenaustausch. Oder anders gesagt: Alle Prozesse, bei denen sich ein oder mehrere Ausgangsstoffe in andere Stoffe mit neuen Eigenschaften umwandeln, sind chemische Vorgänge.⁷⁵

Beispiele für chemische Vorgänge sind chemische Reaktionen, aber auch Ad- und Kohäsionsvorgänge werden in dieser Arbeit den chemische Vorgängen zugerechnet.

Chemische Reaktionen können von selbst (spontan) oder durch Energie von außen (externer Auslöser) aktiviert werden. Externe Auslöser sind beispielsweise thermischer (z.B. Wärme), photochemischer (z.B. Licht), elektrischer (z.B. Strom) oder oberflächeninduzierter (z.B. Reaktionskeime) Natur.

⁷⁵vgl. Jungwirth, 2013, S. 6.

3.3 Verfahren der Additiven Fertigung

In diesem Kapitel werden die relevantesten Verfahren nach dem Synthesemechanismus klassifiziert, die Übergruppen exemplarisch beschrieben und daraus die Systemkomponenten der einzelnen Verfahren für mögliche Neuentwicklungen abgeleitet.

3.3.1 Klassifikation der Verfahren nach dem Synthesemechanismus

Im Kapitel 3.1.3 wurde bereits nach Gebhardt eine mögliche Einteilung der Additiven Fertigungsverfahren vorgenommen.

Wird zusätzlich berücksichtigt, ob die Feststoffsynthese vorwiegend durch einen physikalischen oder chemischen Vorgang erfolgt, können die marktrelevanten Verfahren weiter unterteilt werden, wie in den Tabellen 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 und 3.7 dargestellt. Es ist jedoch anzumerken, dass in der Praxis chemische und physikalische Vorgänge oft gleichzeitig ablaufen können. Daher sind viele Additive Fertigungsverfahren nicht eindeutig einem physikalischen oder chemischen Vorgang zuordenbar. Beispielsweise ist beim Selective Laser Melting (SLM) von Metall der Synthesemechanismus ein physikalischer Vorgang (Änderung des Aggregatzustandes: Aufschmelzen – Erstarren). Auf Grund der hohen Temperatur läuft zudem ein chemischer Vorgang innerhalb der verschiedenen Legierungsbestandteile im Metall ab (chemische Reaktion: z.B. Karbidbildung).

Außerdem wird bei einigen Additiven Fertigungsverfahren ein Klebstoff (genannt Binder) zur Verfestigung eines Pulvers bzw. Verbindung von Platten/Folien genutzt. Dieser basiert auf Adhäsion und Kohäsion. Die Kohäsion ist ein chemischer Vorgang innerhalb eines Stoffes. Die Adhäsion von zwei Stoffen ist jedoch nicht eindeutig einem physikalischen oder chemischen Vorgang zuordenbar. Die Verwendung eines Klebstoffes zur Feststoffsynthese wird hier dennoch als chemischer Vorgang gewertet, da die Kohäsion eindeutig dieser Kategorie zugerechnet werden kann.

3.3.2 Darstellung der Hauptgruppen

3.3.2.1 Chemische Flüssigphasenabscheidungsverfahren

Bei diesen Verfahren wird die Bauplattform (als Substrat bezeichnet) in Kontakt mit einer gesättigten Lösung gebracht. Nach Einstellung eines chemischen bzw. thermodynamischen Gleichgewichts wird die Temperatur langsam erniedrigt, sodass sich Bestandteile der Lösung ausscheiden und an der Substratoberfläche anlagern.⁷⁶

⁷⁶vgl. Schröder-Oeynhaus, 1997, S. 28.

3.3.2.2 Chemische Gasphasenabscheidungsverfahren

Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, dass Schichtwerkstoffe aus der Gasphase abscheidbar sind. Der Schichtwerkstoff wird an der vorbehandelten und erwärmten Bauteiloberfläche (Grundwerkstoff) in einer chemischen Reaktion gebildet und abgeschieden. Nach Abscheidung einer ersten Schicht kommt es infolge der relativ hohen Temperaturen rasch zur Interdiffusion zwischen Grund- und Schichtwerkstoff. Die sich ergebenden Diffusionszonen steigern die Haftung des Schichtwerkstoffes am Grundwerkstoff erheblich.⁷⁷

3.3.2.3 Photopolymerisationsverfahren

Diese Gruppe vereint alle Verfahren, die ultraviolette Lichtstrahlung zur Verfestigung einzelner Bereiche und Schichten verwenden. Ausgangsmaterial ist ein flüssiger, lichtaushärtender Kunststoff, bei dem durch lokal induzierte Copolymerisation eine örtlich begrenzte Vernetzung und Aushärtung des flüssigen Photopolymers bewirkt wird.⁷⁸

3.3.2.4 Physikalische Gasphasenabscheidungsverfahren

Durch Verdampfen eines Schichtwerkstoffes und dem Aufbringen am Grundwerkstoff wird Schicht für Schicht generiert. Die Verdampfung und dadurch ermöglichte gezielte Aufbringung des Schichtwerkstoffes kann durch eine Widerstandsheizung, Hochfrequenzheizung, Elektronenstrahl, Laserstrahl oder mittels Glimmentladung erfolgen.⁷⁹

3.3.2.5 Pulverbettverfahren

Hierbei kann unterschieden werden, ob das Pulver mittels Binder verklebt (chemischer Mechanismus) wird, oder mittels thermischer Energie (physikalischer Mechanismus) verschmolzen wird. Allen Verfahren dieser Gruppe ist gemein, dass sie im Pulverbett arbeiten. Damit sind auch die Pulverzusammensetzung, Korngrößenverteilung, Oberflächenmorphologie und der chemische Oberflächenzustand variable Technologieparameter. Wird das pulverförmige Ausgangsmaterial mit einem Binder verklebt, erfolgt das selektive Einbringen eines Binders in die Pulverschicht mittels Druckkopf, der denen aus Tintenstrahldruckern ähnelt.⁸⁰ Die ausgelöste chemische Reaktion zwischen Binder und Pulver führt zu einer örtlichen Verfestigung der Schichten und ermöglicht so die Erzeugung eines Bauteils. Das pulverförmige Ausgangsmaterial kann mittels thermischer Energie verschmolzen werden. Dabei können Metall-, Kunststoff- oder Keramikpulver verarbeitet werden. Eine Verbindung der Pulver-

⁷⁷vgl. Schmid, 2006, S. 491.

⁷⁸vgl. Klocke, 2015, S. 131.

⁷⁹vgl. Schmid, 2006, S. 491.

⁸⁰vgl. Zäh, 2006, S. 73.

partikel wird durch die Bildung von Sinterhälsen und/oder durch partielle Schmelzvorgänge erreicht.⁸¹

3.3.2.6 Pulverstrahlverfahren

Das Wirkprinzip dieser Verfahren ist dem des Pulverbettverfahrens ähnlich. Sie arbeiten mit einem Pulverstrahl oder einer Drahtzufuhr, wobei der Werkstoff kontinuierlich in die Bearbeitungszone zugeführt wird. Die einzelnen Schichtdicken und Auftragsraten sind im Wesentlichen vom Laserstrahldurchmesser, von der Schmelzbadausbildung, der Energiedichte und der Schmelzbaddynamik abhängig.⁸²

3.3.2.7 Schichtlaminatverfahren

Bei den Laminatverfahren wird das Modell durch Verkleben aufeinander folgender Schichten (in den meisten Fällen Folien) erzeugt. Die Konturerzeugung jeder einzelnen Schicht kann mittels eines Lasers, eines Messers (Schneidplotter) oder eines Schichtfräasers realisiert werden. Durch Aufeinanderkleben der einzelnen Ebenen entsteht das gesamte 3D-Modell.⁸³

3.3.2.8 Strangextrusionsverfahren

Bei diesem Verfahrensprinzip werden Bauteile durch Extrusion generiert. Niedrigschmelzende Wachse und Kunststoffe werden durch eine oder auch mehrere Düsen extrudiert und zu Bauteillagen zusammengefügt.⁸⁴

3.3.2.9 Tropfenaufbringungsverfahren

Die Auftragung eines flüssigen Materials erfolgt mittels diskreter Tropfen. Diese werden beim Ausströmen der Flüssigkeit aus einer Düse/Kapillare erzeugt.

3.3.2.10 Strahlaufbringungsverfahren

Ähnlich zu den Tropfenaufbringungsverfahren wird hier an einer Düse/Kapillare ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrahl erzeugt, der auf die Bauplattform aufgetragen wird. Sowohl Tropfen- als auch Strahlaufbringungsverfahren sind für niedrigviskose Flüssigkeiten besonders geeignet.

⁸¹vgl. Klocke, 2015, S. 131.

⁸²vgl. ebd., S. 132.

⁸³vgl. al., 2010, S. 265.

⁸⁴vgl. Klocke, 2015, S. 131.

3.3.2.11 Zementabbindungsverfahren

Diese Fertigungsverfahren werden vor allem dort verwendet, wo eine bauliche Hülle aus Beton hergestellt werden muss. Das Bauwerk wird zunächst am Computer entworfen. Anschließend wird der Entwurf an eine Anlage (z.B. Roboter) übergeben. Diese spritzt schnell härtenden Beton entsprechend dem Entwurf auf eine Plattform und formt auf diese Weise die äußere Hülle.⁸⁵

Tabelle 3.3: Klassifikation der Verfahren für feste, pulverartige Ausgangsstoffe
(Quelle: Eigene Darstellung)

Pulverartige Ausgangsstoffe	
Physikalischer Vorgang	Chemischer Vorgang
<p>Wechsel des Aggregatzustandes:</p> <p><u>Pulverbettverfahren:</u></p> <p>Sinterverfahren:</p> <ul style="list-style-type: none"> Selektives Lasersintern (SLS) Direktes Metall Lasersintern (DMLS) Direktes Laserformen Elektronenstrahlsintern <p>Schmelzverfahren:</p> <ul style="list-style-type: none"> Selective Laser Melting (SLM) Electron Beam Melting (EBM) Laserauftragsschweißen Laser Cusing Selective Heat Sintering (SHS) Selective Mask Sintering (SMS) <p><u>Pulverstrahlverfahren:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Laser Engineered Net Shaping (LENS) Direct Metal Deposition (DMD) Laser Cladding 	<p>Adhäsions-/Kohäsionsvorgänge:</p> <p><u>Pulverbettverfahren:</u></p> <p>Three Dimensional Printing (3DP):</p> <ul style="list-style-type: none"> 3DP Printing Direct Metal Printing Direct Core and Mold Making Machine Direct Shell Production Casting (DSPC) Maskless Masoscale Material Deposition Color Jet Printing (CJP) Binder Jetting (BJ) Continuous 3D Printing

⁸⁵vgl. <http://glossar.item24.com>, 2017/12/12.

Tabelle 3.4: Klassifikation der Verfahren für feste, filamentartige Ausgangsstoffe
(Quelle: Eigene Darstellung)

Filamentartige Ausgangsstoffe	
Physikalischer Vorgang	Chemischer Vorgang
<p>Wechsel des Aggregatzustandes: <u>Strangextrusionsverfahren (FLM):</u> Fused Deposition Modeling (FDM) Stick Deposition Molding (SDM) Multiphase Jet Solidification (MJS) Multi-Jet Modeling (MJM) Wachsprinting</p> <p><u>Tropfenaufbringungsverfahren:</u> Ballistic Particle Manufacturing (BPM)</p>	

Tabelle 3.5: Klassifikation der Verfahren für feste, laminatartige Ausgangsstoffe
(Quelle: Eigene Darstellung)

Laminatartige Ausgangsstoffe	
Physikalischer Vorgang	Chemischer Vorgang
	<p>Adhäsions-/Kohäsionsvorgänge <u>Schichtlaminatverfahren (LLM):</u> Laminated Object Manufacturing (LOM) Rapid Prototyping System (RPS) Selective Adhesive and Hot Press Process Layer Milling Process (LMP) Stratified Object Manufacturing (SOM) Laminated Metal Prototyping Paper Lamination Technology (PLT) Plastic Lamination Technology Layer Milling Process (LMP) Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM) Selective Deposition Lamination (SDL)</p> <p>Chemische Reaktion: Solid Foil Polymerisation (SFP)</p>

Tabelle 3.6: Klassifikation der Verfahren für flüssige Ausgangsstoffe
(Quelle: Eigene Darstellung)

flüssige Ausgangsstoffe	
Physikalischer Vorgang	Chemischer Vorgang
<p>Wechsel des Aggregatzustandes:</p> <p><u>Tropfenaufbringungsverfahren:</u> Drop-on-Demand Verfahren (DOD)</p> <p><u>Strahlaufbringungsverfahren:</u> Continuous-Inkjet-Verfahren (CIJ)</p>	<p>Chemische Reaktion:</p> <p><u>Photopolymerisationsverfahren:</u> Stereolithographieverfahren (SLA) Mikrostereolithographie Solid Ground Curing (SGC) Digital Light Processing (DLP) Polymerprinting Multi-Jet Modeling (MJM) Digital Wax Printing Film Transfer Imaging (FTI) Scan-LED-Verfahren (SLT) Thermal Polymerisation (TP) Beam Interference Solidification (BIS) Holographic Interference Solidification (HIS) Photopolymer Jetting (PJ) PolyJet Modelling (PJM) Micro Light Switch (MLS) Lithography-based Ceramic Manufacturing</p> <p><u>Chem. Flüssigphasenabscheidungsverfahren:</u> Liquid phase epitaxy (LPE)</p> <p><u>Zementabbindungsverfahren:</u> Contour Crafting (CC)</p>

Tabelle 3.7: Klassifikation der Verfahren für gasförmige Ausgangsstoffe
(Quelle: Eigene Darstellung)

gasförmige Ausgangsstoffe	
Physikalischer Vorgang	Chemischer Vorgang
<p>Wechsel des Aggregatzustandes: <u>Phys. Gasphasenabscheidungsverf. (PVD):</u> Electron beam evaporation (EBV) Ionized cluster beam deposition (ICBD) Pulsed Laser Deposition (PLD)</p> <p>Strahlstrukturierungsverfahren (direkt): Molecular beam epitaxy (MBE)</p> <p>Maskenstrukturierungsverfahren (indirekt): Ion beam assisted deposition (IBAD) Lichtbogenverdampfen Thermisches Verdampfen Laserstrahlverdampfen Cathodic arc evaporation (Arc-PVD) Laser direct structuring (LDS)</p>	<p>Chemische Reaktion: <u>Chem. Gasphasenabscheidungsverf. (CVD):</u> Atmospheric Pressure Chem. Vapour Deposition Low Pressure Chem. Vapour Deposition Metal-Organic Chem. Vapour Deposition Plasma Assisted Chem. Vapour Deposition Plasma Enhanced Chem. Vapour Deposition Laser Chem. Vapour Deposition (LCVD) Photochem. Vapour Deposition (PCVD) Chem. Vapour Infiltration (CVI) Chem. Beam Epitaxy (CBE) Metal-Organic Chem. Vapour Deposition Chem. Gasphasenepitaxie (VPE) Hydridgasphasenepitaxie (HVPE) Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) Atomlagenepitaxie (ALE)</p>

3.3.3 Ableitung der Systemkomponenten

In Abbildung 3.11 sind die Systemkomponenten der zuvor beschriebenen Verfahren in den Kategorien

- Material speichern,
- Material fördern,
- Feststoff generieren/konturieren und
- Substrat

abstrahiert. Die Prozessüberwachung, die Anlagensteuerung sowie sonstige Aspekte sind von dieser Betrachtung gezielt ausgenommen.

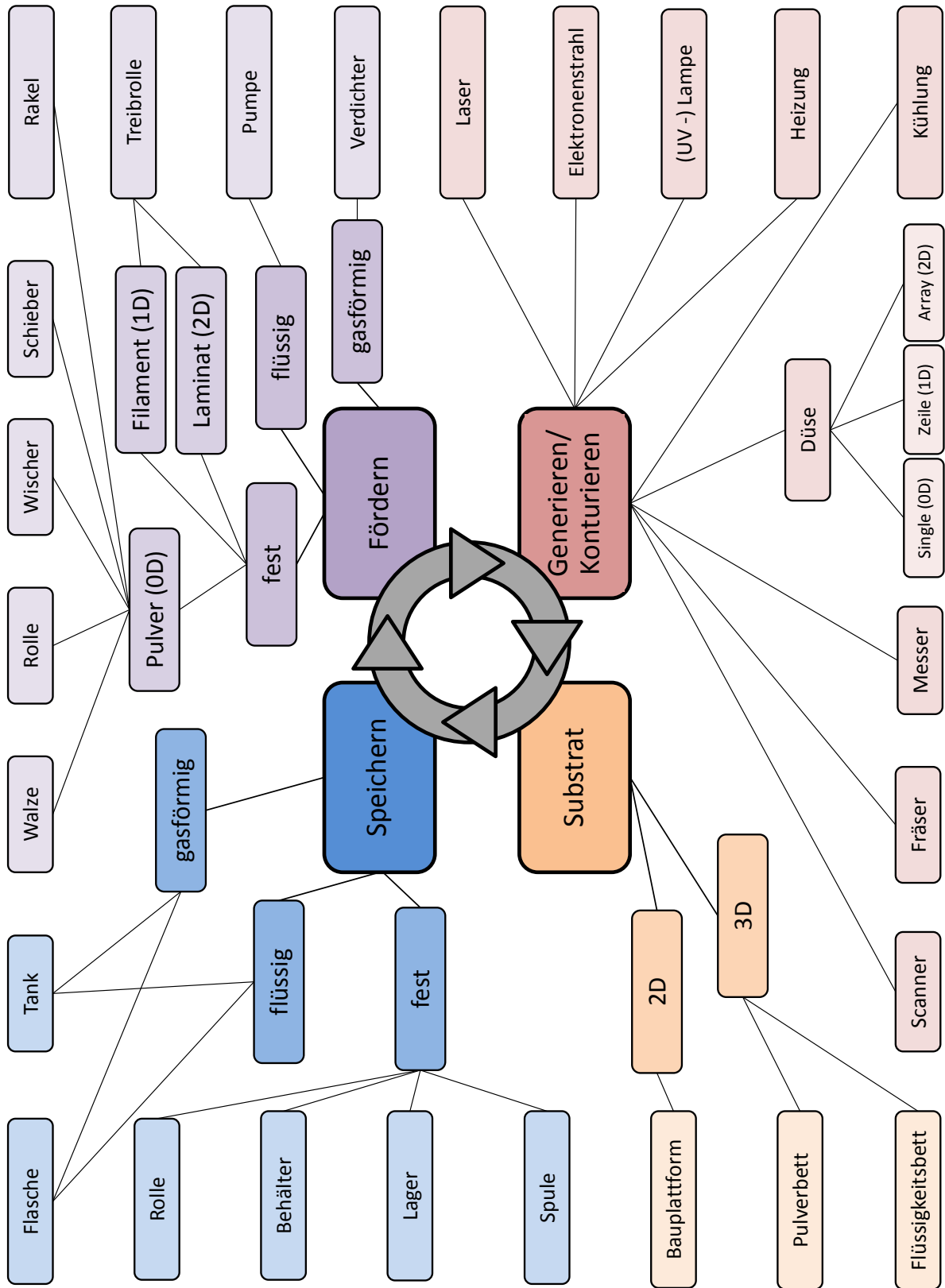


Abbildung 3.11: Ableitung der Systemkomponenten (Quelle: Eigene Darstellung)

4 Entwicklungsprozess für neuartige Additive Fertigungsverfahren

Ein wichtiges Teilziel der Arbeit ist - wie eingangs erwähnt - die Entwicklung eines Additiven Fertigungsverfahrens, welches speziell zum Herstellen von Gussformen für Betonbauteile geeignet ist. Hierfür wird der im Kapitel Vorgehensweise dargestellte Ablauf systematisch abgearbeitet.

Das Herstellen eines Gussobjektes aus Beton kann durch die in Abbildung 4.1 dargestellten Teilschritte erklärt werden.

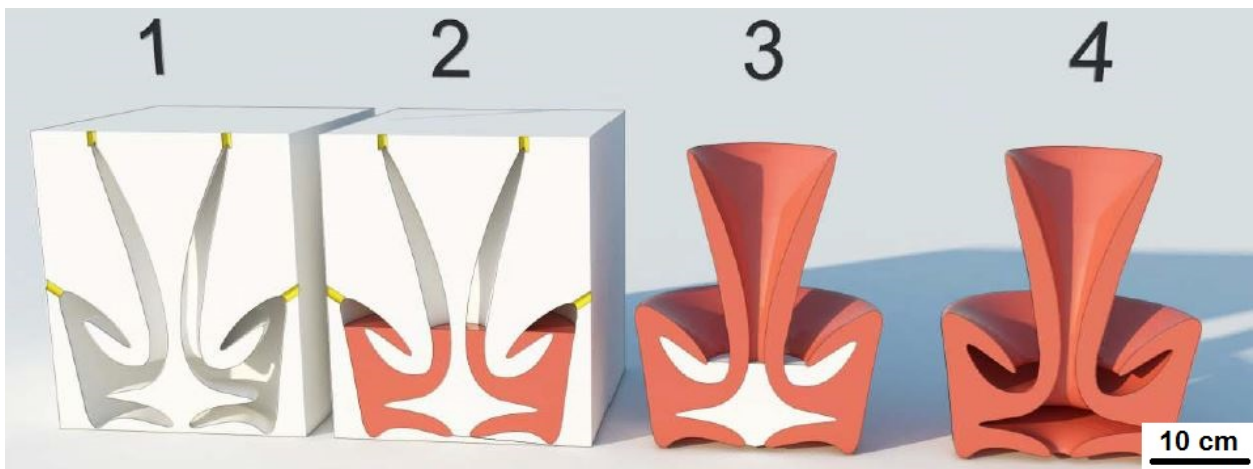


Abbildung 4.1: Schritte zur Herstellung eines Gussobjektes aus Beton (Quelle: Eigene Darstellung)

Schritt 1:

Im ersten Schritt wird die Gussform (in der Abbildung weiß dargestellt) mittels eines Additiven Fertigungsverfahrens hergestellt. Die Herstellung mittels eines Additiven Fertigungsverfahrens birgt vor allem bei der unabhängigen und mehrachsigen Ansteuerung von Auftrageinheit und Bauplattform ein großes Potenzial in Hinblick auf das Weglassen von Stützstrukturen.

Schritt 2:

Für das anschließende Abgießen der Gussform mit Beton (rot) braucht man Kanäle (gelb) zum vollständigen Ausgießen und zur Entgasung der Luft. Der flüssige Beton benötigt beim Abgießen in die Gussformen eine bestimmte Zeitspanne, um einen festen Aggregatzustand einzunehmen. Während dieser Zeitspanne muss die Gussform eine ausreichende Stabilität besitzen, um die Maßhaltigkeit des gegossenen Objektes zu gewährleisten. Beton erzeugt beim Abbinden auf Grund einer chemischen Reaktion eine Wärmemenge (Hydrationswärme). Diese bewirkt, dass die Temperatur des Betons ansteigt. Dieser Temperaturanstieg hängt von vielen Einflussfaktoren ab, wie beispielsweise von der verwendeten Zementart und dem Wasser-Zement-Verhältnis im Beton. Um den Temperaturanstieg zu ermitteln, werden Kenntnisse über die exakte Zusammensetzung der gewählten Betonart etc. benötigt. Um diese frühzeitige Festlegung der Betonart zu umgehen, wird deshalb der maximale Temperaturanstieg des Betons beim Abbinden auf 50°C an dieser Stelle definiert. Das Material, aus dem die Gussform besteht, muss dieser thermischen Belastung standhalten.

Schritt 3:

Liegt der Beton vollständig im festen Aggregatzustand vor, muss das Gussobjekt von der Gussform befreit werden. Dies kann beispielsweise mechanisch oder thermisch (Ausschmelzen) erfolgen.

Schritt 4:

Ist das Gussobjekt vollständig von der Gussform befreit, können Nachbearbeitungsprozesse stattfinden.

Von besonderer Bedeutung für das Herstellen der Gussform ist das Material und der damit verbundene additive Fertigungsprozess. Daher wird zu Beginn die Ausgangssituation dargestellt. Davon ausgehend erfolgt eine Vorselektion sowie die Detailanalyse geeigneter Materialien. Bei den geeigneten Materialien wird die Art der Feststoff-Synthese bestimmt, also jener physikalische und/oder chemische Vorgang, der zu einer formstabilen Materialkonfiguration führt. Darauf aufbauend können der Verfahrensablauf und die Prozessparameter festgelegt werden. Eine zusammenfassende Prozessdarstellung lässt auf die benötigten Stoffdaten für die Prozessbeschreibung schließen. Sind die benötigten Stoffdaten bekannt, wird der Prozess mathematisch beschrieben und die Systemkomponenten und die Messtechnik werden ausgewählt. Nach der Integration der Systemkomponenten sowie der Inbetriebnahme erfolgt das Prototyping. Hierbei werden Zusammenhänge zwischen Systemeinstellungen (Prozessparametern) und den hergestellten Gussformen gefunden. Abschließend werden die Vorteile des entwickelten Verfahrens unterstrichen sowie mögliche Anknüpfungspunkte für Weiterentwicklungen aufgezeigt.

4.1 Ausgangssituation

Um ein geeignetes Material für Gussformen zu finden, werden für das gesuchte Material Kriterien definiert, die in weiterer Folge eine systematische Materialsuche ermöglichen. Hierbei werden drei Arten von Kriterien unterschieden:

4.1.1 Musskriterien

Musskriterien sind Anforderungen, welche genau bekannt sind und sich durch Kennzahlen beschreiben lassen. Werden solche Anforderungen nicht erfüllt, ist dies ein Ausschlusskriterium für ein potenzielles Material. Folgende Musskriterien können definiert werden:

Die maximale Einsatztemperatur des potenziellen Materials ist durch die Hydrationswärme bestimmt und wird mit 50°C festgelegt. Schmelztemperatur und Siedetemperatur dürfen daher nicht niedriger sein, da sonst die Gussform der Hydrationswärme des Betons nicht stand hält.

Als weiteres Musskriterium kann die Wärmeleitfähigkeit definiert werden. Diese soll größer sein als jene des flüssigen Betons, damit beim Abbinden des Betons die Hydrationswärme rasch durch die Gussform an die Umgebung abgeführt werden kann und es zu keiner unnötigen Wartezeit bis zur Entformung kommt. Für die Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Beton können in der Literatur Werte von $0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bis $0.24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ gefunden werden.⁸⁶

Ein gleicher thermischer Ausdehnungskoeffizient bewirkt ein gleichmäßiges Schrumpfen von Gussform und Beton beim Abkühlen. Dies ist von Bedeutung, damit es zu keiner Spaltbildung und somit zu keinem Verzug zwischen Gussform und Betonobjekt während des Abbindens kommt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Beton kann gemäß der Norm DIN 1045-1 mit $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ angenommen werden.⁸⁷

4.1.2 Sollkriterien

Anforderungen, die sich zum momentanen Zeitpunkt nicht exakt als Wert von Kennzahlen beschreiben lassen, sondern lediglich in Adjektiven formuliert werden können, werden als Sollkriterien bezeichnet. Folgende Sollkriterien können definiert werden:

Eine geringe Dichte erleichtert die Handhabung und sorgt in Kombination mit einer hohen Festigkeit für eine leichte, aber robuste Gussform. Außerdem ist eine ausreichend hohe Festigkeit des gesuchten Materials nötig, um damit eine stabile Gussform herzustellen.

⁸⁶vgl. Brandt et al., 1995.

⁸⁷vgl. DIN-Norm:1045-1, 2008.

Eine ausreichende Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit der Gussform gegenüber dem Beton, aber auch umgekehrt, ist für den praktischen Einsatz erforderlich. Korrosion und Oxidation führen zu unerwünschten Materialschädigungen. Keine Toxizität bedeutet, dass Verarbeitung, Transport, Lagerung und Verwendung des Materials ohne zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen erfolgen kann. Die verursachten Kosten des gesuchten Materials im gesamten Wertstoffkreislauf sollen gering sein. Das bedeutet einen geringen Energiebedarf in der Materialherstellung, eine gute Recyclebarkeit sowie eine einfache und umweltverträgliche Entsorgbarkeit der Abfallprodukte. Eine gute Verfügbarkeit des gesuchten Materials sichert kurze Lieferzeiten und erfordert geringe Lagerbestände.

4.1.3 Neutrale Kriterien

Als neutrale Kriterien können Anforderungen bezeichnet werden, die keinen Einfluss auf die Auswahl des Materials haben bzw. zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abgeschätzt werden können.

Abbildung 3.9 auf Seite 22 kann als Anhaltspunkt zur systematischen Definition der Muss-, Soll- und neutralen Kriterien eines potenziellen Materials dienen. Tabelle 4.1 zeigt diese Kriterien bereits für das gesuchte Material, welches für Betongussformen verwendet werden soll.

Tabelle 4.1: Anforderungen an potenzielle Materialien (Quelle: Eigene Darstellung)

Eigenschaft	Kennzahl	Anforderung
Physikalische Eigenschaften	Dichte	gering
Chemische Eigenschaften	Korrosionsbeständigkeit	gut
	Oxidationsbeständigkeit	gut
Elektrische Eigenschaften	Dielektrizitätskonstante	-
	Durchschlagsfestigkeit	-
	Elektrische Leitfähigkeit	-
Kerntechnische Eigenschaften	Radioaktivität	keine
Magnetische Eigenschaften	Magnetische Leitfähigkeit	-
	Permeabilitätskonstante	-
Mechanische Eigenschaften	Dehnbarkeit	-
	Zähigkeit	-
	Dämpfung	-
	Härte	-
	Festigkeit	hoch
Optische Eigenschaften	Brechungsindex	-
	Reflexionsgrad	-
	Emissionsgrad	-
	Transmissionsgrad	-
Ökologische Eigenschaften	Entsorgbarkeit	gut
	Recyclingfähigkeit	gut
	Toxizität	keine
Ökonomische Eigenschaften	Verfügbarkeit	gut
	Kosten im Wertstoffkreislauf	gering
Technologische Eigenschaften	Gießbarkeit	-
	Beschichtbarkeit	-
	Zerspanbarkeit	-
	Umformbarkeit	-
Thermische Eigenschaften	Einsatztemperatur	$< 50^{\circ}\text{C}$
	Schmelztemperatur	$> 50^{\circ}\text{C}$
	Siedetemperatur	$> 50^{\circ}\text{C}$
	Wärmeleitfähigkeit	$> 0.24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
	Thermische Ausdehnung	$\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

4.2 Material - Vorselektion

Um geeignete Materialien für eine Gussform zu finden, können verschiedene Hilfsmittel und Methoden benutzt werden. Eine Möglichkeit, gezielt Materialien nach bestimmten Anforderungen zu suchen, bietet der Cambridge Engineering Selector (CES). In dieser Datenbank sind Materialeigenschaften unterschiedlichster Werkstoffe und Werkstoffgruppen hinterlegt. In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind Wärmeleitfähigkeit und thermische Ausdehnung der Werkstoffhauptgruppen dargestellt, die mit Hilfe des CES ermittelt wurden.

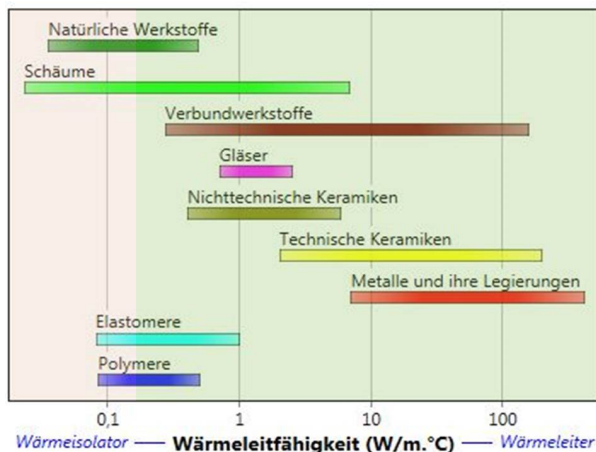


Abbildung 4.2: Wärmeleitfähigkeit
(Quelle: Eigene Darstellung)

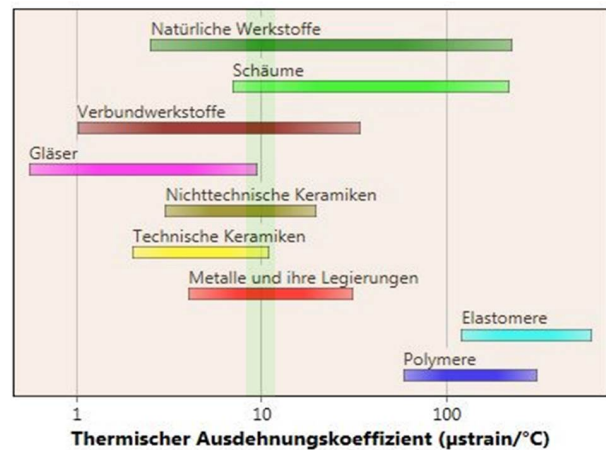


Abbildung 4.3: Thermische Ausdehnung
(Quelle: Eigene Darstellung)

Werden die Musskriterien (thermischer Ausdehnungskoeffizient ($\approx 1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$) sowie Wärmeleitfähigkeit ($> 0.24 Wm^{-1}K^{-1}$) betrachtet, ist ersichtlich, dass die Werkstoffhauptgruppen Elastomere und Polymere für ein potenzielles Material auf Grund des nicht übereinstimmenden thermischen Ausdehnungskoeffizientens nicht geeignet sind.

Zusätzlich bietet der Cambridge Engineering Selector die Möglichkeit, einzelne Werkstoffe hinsichtlich unterschiedlicher Eigenschaften miteinander in einem zweidimensionalen Diagramm zu vergleichen. In den Abbildungen 4.4 und 4.5 ist dies exemplarisch mit den Eigenschaften Dichte und Druckfestigkeit bzw. der Kosten im Wertstoffkreislauf und Anschaffungskosten gezeigt.

In diesen Abbildungen sind die Elastomere und Polymere, sowie alle anderen Materialien, die auf Grund der Musskriterien (Einsatz-, Schmelz- und Siedetemperatur, Wärmeleitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient) ausscheiden, nicht angezeigt.

4.2 Material - Vorselektion

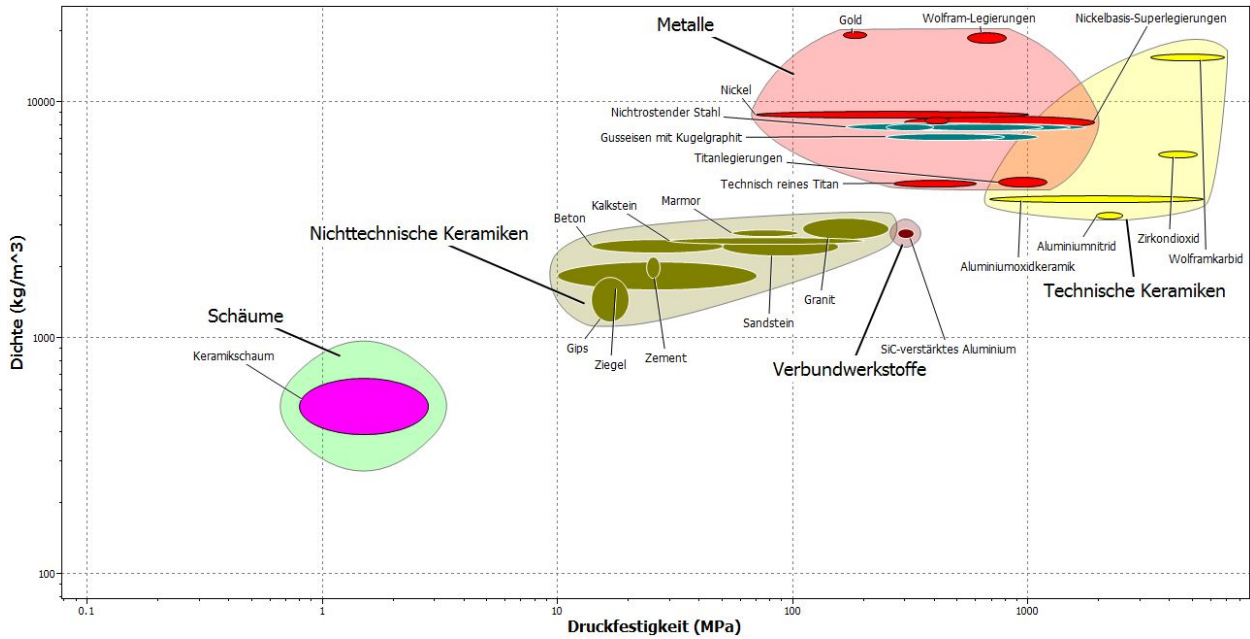


Abbildung 4.4: Vergleich der Sollkriterien Dichte und Druckfestigkeit (Quelle: Eigene Darstellung)

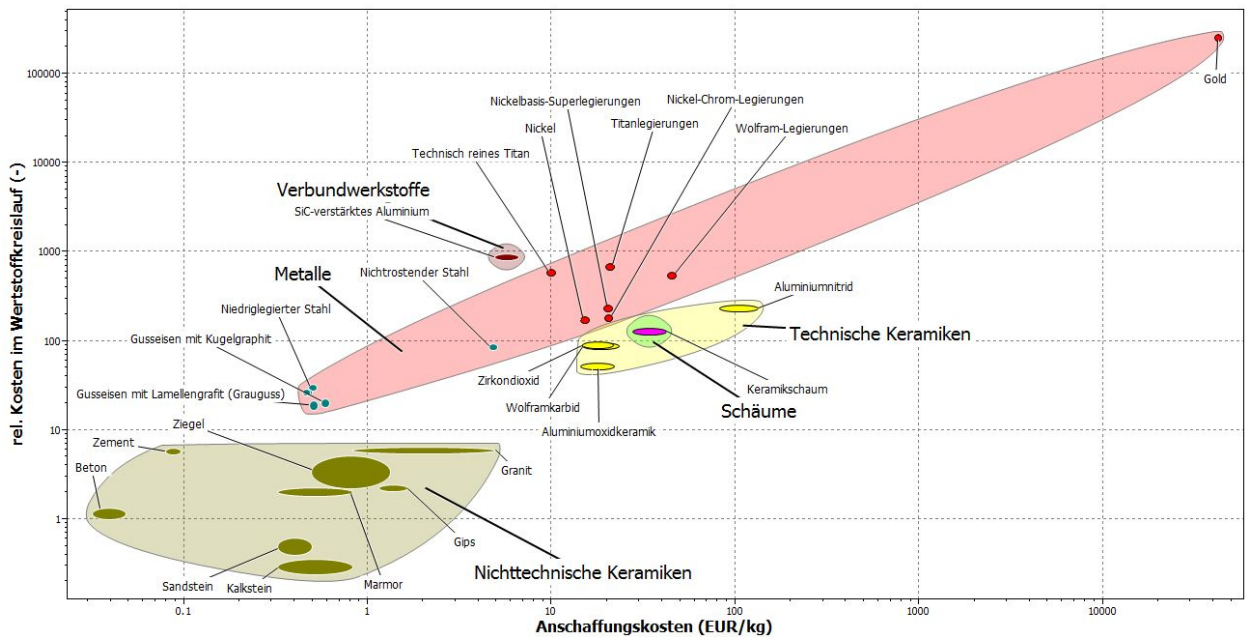


Abbildung 4.5: Vergleich der Sollkriterien Kosten im Wertstoffkreislauf und Anschaffungskosten (Quelle: Eigene Darstellung)

Tabelle 4.2 zeigt eine Bewertung der Sollkriterien, die sich aus den vorherigen zwei Abbildungen ableiten lässt. Dabei werden die Werkstoffhauptgruppen hinsichtlich der Sollkriterien Dichte, Druckfestigkeit, Kosten im Wertstoffkreislauf und Anschaffungskosten, verglichen. Dieser Vergleich erfolgt durch die subjektive Vergabe von 1 (wenig geeignet), 2 (durchschnitt-

lich geeignet) oder 3 (sehr geeignet) Punkten. Dieses Verfahren ist der Nutzwertanalyse ähnlich, mit dem Unterschied, dass hier auf eine Gewichtung der unterschiedlichen Eigenschaften verzichtet wird.

Tabelle 4.2: Bewertung der Sollkriterien (Quelle: Eigene Darstellung)

	Dichte	Druckfestigkeit	Anschaffungskosten	Kosten im Wertstoffkreislauf	Σ
Nichttechn. Keramiken	2	2	3	3	10
Techn. Keramiken	1	3	2	2	8
Metalle	1	3	2	2	8
Verbundwerkstoffe	2	2	2	1	7
Schäume	3	1	1	2	7

Die höchsten Punktezahlen erhalten dabei die Keramiken, weshalb in weiterer Folge der Auswahlprozess auf diese Gruppe eingeschränkt wird.

Keramiken werden, je nach Literaturangabe, verschiedenartig eingeteilt. Eine häufig verwendete Einteilung orientiert sich an den chemischen Elementen, die in Tabelle 4.3 dargestellt sind.⁸⁸

Einige Keramiken werden bereits teilweise für Additive Fertigungsverfahren verwendet, wie beispielsweise Siliziumoxid (SiO_2)⁸⁹, Aluminiumoxid (Al_2O_3)⁹⁰ und Zirkonoxid (ZrO_2)^{91,92}. In Tabelle 4.3 sind jedoch Salze und deren Salzhydrate nicht aufgelistet, die ebenfalls zu den Keramiken gezählt werden können.

Nach intensiver Recherche konnte festgestellt werden, dass noch kein Additives Fertigungsverfahren existiert, welches ein Salzhydrat verarbeitet. Deshalb wird das Hauptaugenmerk der Materialauswahl auf diese Salzhydrate gelegt.

Salzhydrate werden, wie nachstehend beschrieben, vor allem in der Energietechnik wegen ihrer großen Latentwärme immer bedeutender.

⁸⁸vgl. Hülsenberg, 2014, S.25.

⁸⁹vgl. Agarwala et al., 1999.

⁹⁰vgl. ebd.

⁹¹vgl. Agarwala et al., 2012, S.409 – 419.

⁹²vgl. Liu et al., 2007, S.351 – 354.

Tabelle 4.3: Einteilung von Keramiken (Quelle: Hülsenberg (2014), S. 25)

Gruppe	Chem. Bestandteile	Anwendung
Silikatkeramik	Silikate (inkl. Tonkeramik): SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaO	Isolatoren, Chemieanlagen, Hochtemperaturwerkstoffe
Oxidkeramik	Oxide (außer SiO_2): Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , MgO , La_2O_3 , V_2O_5	Hochtemperaturwerkstoffe, Ferroelektrika, Ferromagnetika, Implantate, Katalysatoren, optoelektrische Wandler
Nichtoxidkeramik	Karbide: SiC , TiC , TaC Nitride: Si_3N_4 , AlN , BN Silizide: $MoSi_2$ Boride: TiB_2 , ZrB_2	Verschleißmaterial, Feuerfestkeramik, Heizleiter, optoelektrische Bauelemente, Substrate, Tiegel, Schutzrohre
Verbundkeramik	Al_2O_3 -Partikel in Glas WC -Partikel in Co TiC -Partikel in Nb	Schleifscheiben, Hart"metalle", Faserverbunde, Cermets, Hochtemperaturwerkstoffe

Bei (wasserfreien) Salzen, wie Chloriden, Karbonaten oder Fluoriden, erfolgt durch Energiezufuhr der Wechsel des Aggregatzustands von fest nach flüssig. Die flüssige Phase wird als Salzschmelze bezeichnet.⁹³

Als Salzhydrat werden Salze bezeichnet, die Wasser in stöchiometrisch festen Anteilen an die Kristallstruktur gebunden haben.⁹⁴

Viele Salzhydrate besitzen die Eigenschaft, dass die Erstarrungstemperatur von der Schmelztemperatur abweicht. Diese in Abb. 4.6 schematisch dargestellte Eigenschaft wird als Unterkühlung bezeichnet: die Schmelze kann um eine Temperatur ΔT_u unter die Schmelztemperatur T_S abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Setzt die Kristallisation ein, steigt die Temperatur durch die frei werdende Latentwärme („Kristallisationswärme“) ΔE_{lat} rasch wieder auf die Schmelztemperatur T_S an. Dieser Unterkühlungseffekt kann durch das Zusetzen von Keimbildnern (Kristallisationskeimen) reduziert oder ganz vermieden werden. Zahlreiche Praxiserfahrungen deuten darauf hin, dass Salzhydrate eine extreme Form der Unterkühlung zeigen: aufgeschmolzene Flüssigkeiten kühlen oftmals bis auf Umgebungstemperatur ohne Phasenwechsel ab.⁹⁵

⁹³vgl. Wesselak et al., 2013, S.694.

⁹⁴vgl. Sterner et al., 2014, S.559.

⁹⁵vgl. Wesselak et al., 2013, S.694.

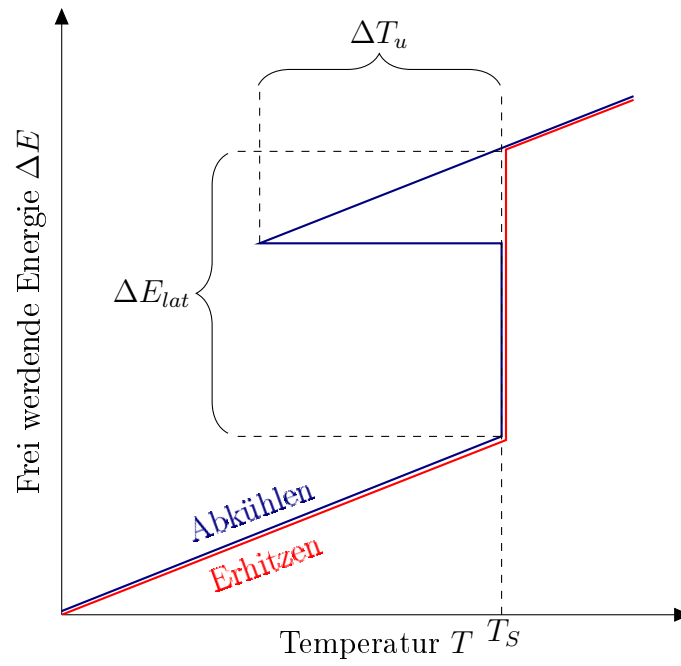


Abbildung 4.6: Phasenübergang mit Unterkühlung (Quelle: Wesselak et al. (2013), S. 695)

4.3 Material - Detailanalyse

Es existieren zahlreiche Salzhhydrate. Für die Verarbeitung in einem Additiven Fertigungsverfahren sind jedoch einige sicherheitstechnische Eigenschaften von besonderer Bedeutung, wie die Toxizität und die dadurch ausgehenden Gefährdungen.

Die Toxizität wird als letale Dosis (LD) angegeben. Das ist jene Menge, bei der ein Stoff tödlich wirkt. LD_{50} bedeutet, dass die tödliche Wirkung bei 50 % der Personen eintritt. Die Angabe erfolgt in Milligramm (mg) pro Kilogramm Körpergewicht.⁹⁶

Gefährdungen in der Handhabung, die von einem Stoff ausgehen, werden durch H-Sätze (engl. 'hazard') beschrieben. Jeder H-Satz besteht aus einer Kombination aus einem Buchstaben und drei Zahlen. Zweck ist es, ein hohes Schutzniveau für die menschliche Gesundheit und für die Umwelt sowie den freien Verkehr von Stoffen, Gemischen und Erzeugnissen zu gewährleisten.⁹⁷

In Tabelle 4.4 sind ausgewählte Salzhhydrate samt deren Summenformel, Schmelztemperatur T_S , Toxizität LD_{50} , pH-Wert (als wässrige Lösung) und H-Satz aufgelistet.

Den in Tabelle 4.4 angeführten H-Sätzen können folgende Gefährdungen zugeordnet werden⁹⁸:

H272: Kann Brand verstärken, Oxidationsmittel

H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken

H311: Giftig bei Hautkontakt

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden

H315: Verursacht Hautreizungen

H319: Verursacht schwere Augenreizung

H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen

H335: Kann die Atemwege reizen

H400: Sehr giftig für Wasserorganismen

⁹⁶vgl. Gressner et al., 2007, S.1275.

⁹⁷vgl. EU-Verordnung:1272/2008, 2017.

⁹⁸vgl. ebd.

Tabelle 4.4: Eigenschaften ausgewählter Salzhydrate - tabellarische Darstellung
(Quelle: In Anlehnung an Wesselak et al. (2013), S. 690-693)

Nr.	Salzhydrat	Summenformel	$T_S / ^\circ C$	$LD_{50} / mg\ kg^{-1}$	pH-Wert	H-Sätze
1	Aluminiumammoniumsulfat Dodecahydrat	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	93	2000	2.6	H315, H319, H335
2	Aluminiumkaliumsulfat Dodecahydrat	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	92	6207	3-3.5	keine
3	Bariumhydroxid Oktahydrat	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78	550	12.5	H332, H302, H314
4	Calciumchlorid Hexahydrat	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	30	1000	5.0-7.0	H319
5	Lithiumperchlorat Trihydrat	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	95	k.A.	6.0-7.5	H272, H315, H319, H335
6	Magnesiumchlorid Hexahydrat	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	117	8100	5.0-6.5	keine
7	Magnesiumnitrat Hexahydrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	89	5440	5.0-7.0	H272, H315, H319, H335
8	Natriumacetat Trihydrat	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	58	3530	7.5-9.5	keine
9	Natriumhydroxid Monohydrat	$NaOH \cdot H_2O$	64	3000	14	H290
10	Natriumsulfid Nonahydrat	$Na_2S \cdot 9H_2O$	47	208	12.0	H302, H311, H314, H400
11	Natriumsulfid Pentahydrat	$Na_2S \cdot 5H_2O$	96	254	12.7	H302, H311, H314, H400

Die in Tabelle 4.4 aufgelisteten Salzhydrate können grafisch im Diagramm 4.7 dargestellt werden. Dabei stellt die Abszisse die Schmelztemperatur T_S dar. Diese muss bei dem gesuchtem Material auf Grund der Hydrationswärme beim Abbinden von Beton über einer Temperatur von 50°C liegen. Auf der Ordinate ist der pH-Wert des Salzhydrates in einer wässrigen Lösung aufgetragen. Ein neutraler pH-Wert von 7 ermöglicht eine vereinfachte Entsorgung von nicht recyclefähigem Salzhydrat. Die Größe der Kreise entspricht dem LD_{50} -Wert. Je größer dieser Kreis ist, desto größer ist der LD_{50} -Wert und desto ungiftiger ist das Salzhydrat. Gehen von dem Salzhydrat in der Handhabung und Verarbeitung Gefahren aus (H-Sätze), so werden die Kreise mit entsprechender Farbe (rot = H-Sätze vorhanden, dh. Gefahr; grün = keine H-Sätze vorhanden, dh. keine Gefahr) gekennzeichnet.

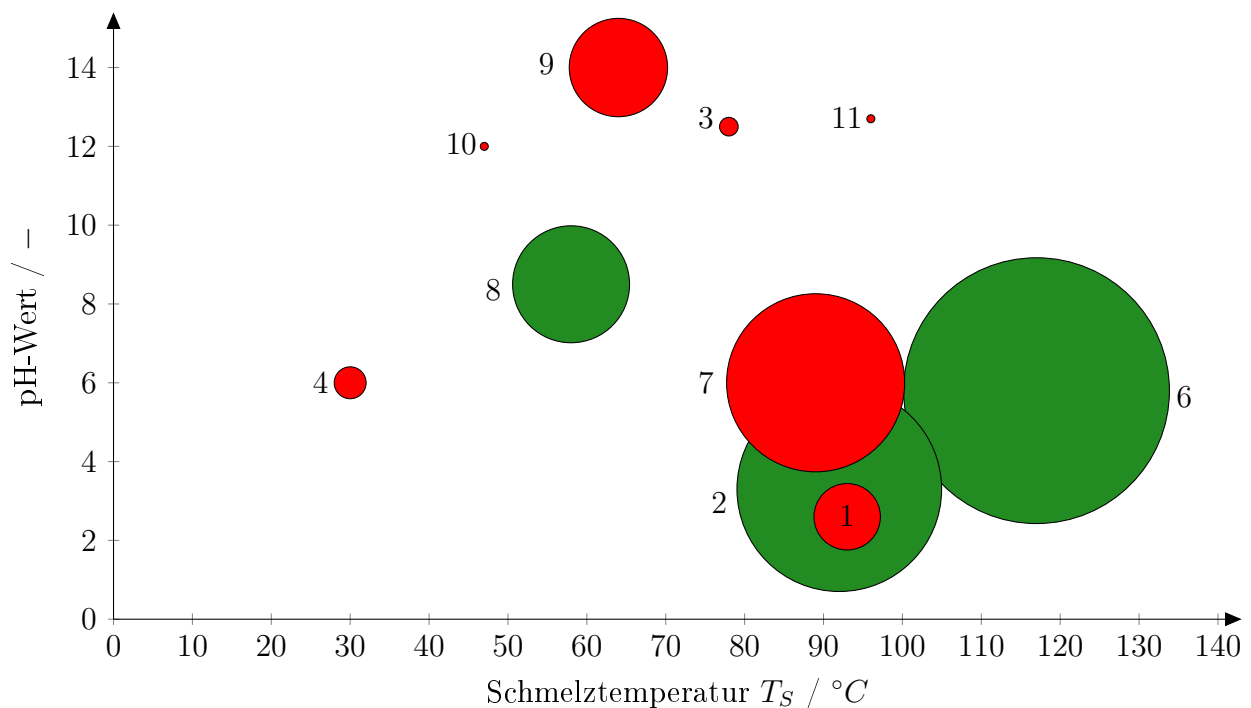


Abbildung 4.7: Eigenschaften ausgewählter Salzhydrate - grafische Darstellung
(Quelle: Eigene Darstellung)

Aus diesen Gesichtspunkten ergeben sich drei mögliche Salzhydrate für eine Verwendung als Gussform:

- Nr. 2: Aluminiumkaliumsulfat-Dodecahydrat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
- Nr. 6: Magnesiumchlorid-Hexahydrat $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
- Nr. 8: Natriumacetat-Trihydrat $CH_3COONa \cdot 3H_2O$

Natriumacetat-Trihydrat besitzt mit 58°C die geringste Schmelztemperatur von den dargestellten Salzhydraten. Weil sie höher ist als 50°C, wird dieses Material für die Verwendung in einem Additiven Fertigungsverfahren genauer untersucht:

Natriumacetat-Trihydrat ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) ist das Natriumsalz der Essigsäure und kann durch die Strukturformel in Abbildung 4.8 dargestellt werden. Es ist ersichtlich, dass in der chemischen Struktur drei Wassermoleküle ($\cdot 3H_2O$) als Kristallwasser gebunden sind.⁹⁹

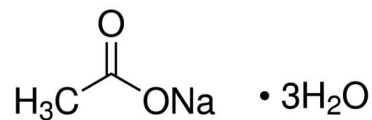


Abbildung 4.8: Strukturformel von Natriumacetat-Trihydrat (Quelle: Sigmaaldrich (2017))

Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die in der Literatur angegebenen Eigenschaften von Natriumacetat (Salz) und Natriumacetat-Trihydrat (Salzhydrat).

Tabelle 4.5: Eigenschaften von Natriumacetat-Trihydrat und Natriumacetat (Quelle: Eigene Darstellung)

Eigenschaft	Einheit	Natriumacetat-Trihydrat $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	Natriumacetat CH_3COONa
Molare Masse	$[g \text{ mol}^{-1}]$	136.08	82.03
Dichte (bei 20°C)	$[kg \text{ m}^{-3}]$	1420 – 1450	1500 – 1530
pH - Wert (bei 20°C, 50g/l)	[-]	7.5 – 9.2	8.0 – 9.5
Wasserlöslichkeit (bei 20°C)	$[g \text{ l}^{-1}]$	613 – 1250	365 – 565
Schmelztemperatur	$[^\circ\text{C}]$	58	324 – 328
Wärmekapazität (bei 25°C)	$[J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	229.0	100.83
Toxizität	$[mg \text{ kg}^{-1}]$	3530	2700

Die Bereiche für einige Eigenschaften sind in den unterschiedlichen Literaturangaben begründet. Während für die Dichte von Natriumacetat-Trihydrat geringe Unterschiede der Angaben von 1420 kg m^{-3} bis 1450 kg m^{-3} zu finden sind^{100,101}, sind für die Wasserlöslichkeit stark

⁹⁹vgl. <https://www.sigmaaldrich.com>, 2017/11/08.

¹⁰⁰vgl. <https://gestis.itrust.de>, 2017/11/08.

¹⁰¹vgl. <https://www.jostchemical.com>, 2017/11/21.

unterschiedliche Werte von 613 g l^{-1} über 762 g l^{-1} bis hin zu 1250 g l^{-1} angegeben.^{102,103,104} Diese unterschiedlichen Angaben können sowohl bei Natriumacetat-Trihydrat als auch beim wasserfreien Natriumacetat gefunden werden. So ist beispielsweise die Dichte von Natriumacetat mit 1500 kg m^{-3} bis 1528 kg m^{-3} in der Literatur zu finden.^{105,106} Allgemein lassen sich zu vielen Eigenschaften (pH-Wert, Schmelztemperatur,...) divergierende Angaben in der Literatur ermitteln.^{107,108,109}

Eine weitere Eigenschaft der Salzhydrate ist, dass sich durch Zufuhr von Wärme (endotherme Reaktion) die eingeschlossenen Wassermoleküle aus dem Salzhydrat lösen und verdampfen. Damit wird das Salzhydrat in ein wasserfreies Salz überführt, wie in Abbildung 4.9 gezeigt. Eine Wasserzufuhr bewirkt unter Wärmeentwicklung (exotherme Reaktion) die Rückkehr des wasserfreien Salzes zum ursprünglichen Salzhydrat. Dieser Vorgang (Kreisprozess) ist theoretisch beliebig oft reversibel.¹¹⁰

Diese Eigenschaft kann gezielt zum Wiederverwerten und somit ressourcenschonenden Einsatz des Materials genutzt werden.

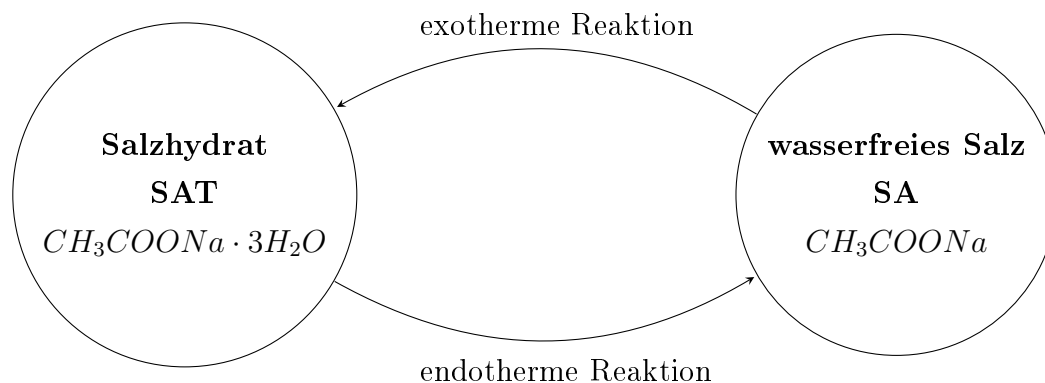


Abbildung 4.9: Kreisprozess von Natriumacetat und Natriumacetat-Trihydrat
(Quelle: In Anlehnung an Lindemann et al. (1998), S. 7-10)

¹⁰²vgl. <https://www.merck.at>, 2018/01/31.

¹⁰³vgl. <https://www.chemicalbook.com>, 2018/01/31.

¹⁰⁴vgl. <https://www.applichem.com>, 2017/11/21.

¹⁰⁵vgl. <https://www.ilo.org>, 2017/11/21.

¹⁰⁶vgl. Lide, 1992, 4|96.

¹⁰⁷vgl. Franzosini et al., 1983, S. 445-456.

¹⁰⁸vgl. Sturley, 1932, S. 271-273.

¹⁰⁹vgl. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, 2017/11/21.

¹¹⁰vgl. Lindemann et al., 1998, S. 7-10.

In englischsprachiger Literatur sind die Bezeichnungen „Sodiumacetate-Trihydrate (SAT)“ für das Salzhydrat und „Sodiumacetate (SA)“ für das wasserfreie Salz bzw. deren Abkürzungen geläufig, welche auch in dieser Arbeit in weiterer Folge verwendet werden.

Praktische Bedeutung hat Natriumacetat-Trihydrat in der Färberei, Gerberei, Galvanisierung, in der Kautschuk-Fabrikation, in der analytischen Chemie zur Neutralisation von Mineralsäuren bis hin zur Medizin.¹¹¹ In der Lebensmittelindustrie dient es als Konservierungsmittel und Säureregulator E262.¹¹² Wegen der hohen Unterkühlbarkeit und der hohen frei werdenden latenten Wärme bei der Kristallisation wird an mit Natriumacetat-Trihydrat betriebenen Latent-Wärmespeichern geforscht.^{113,114}

¹¹¹vgl. Pohl et al., 2006, S. 7-10.

¹¹²vgl. <https://gestis.itrust.de>, 2017/11/08.

¹¹³vgl. Lane, 2016, S. 64-67.

¹¹⁴vgl. Araki et al., 1995, S. 1455–1466.

4.4 Bestimmung des Synthesemechanismus

Da in der chemischen Struktur von Natriumacetat-Trihydrat drei Wassermoleküle als Kristallwasser pro Salzion gebunden sind, muss für die Bestimmung des Synthesemechanismus das binäre Phasendiagramm dieses Salzhydrats mit Wasser betrachtet werden.

Die Mischung von Natriumacetat-Trihydrat mit Wasser ist im binären Phasendiagramm (Abbildung 4.10) dargestellt. Es gibt Auskunft über den vorliegenden Aggregatzustand bei einem definierten Mischungsverhältnis und einer bestimmten Temperatur.

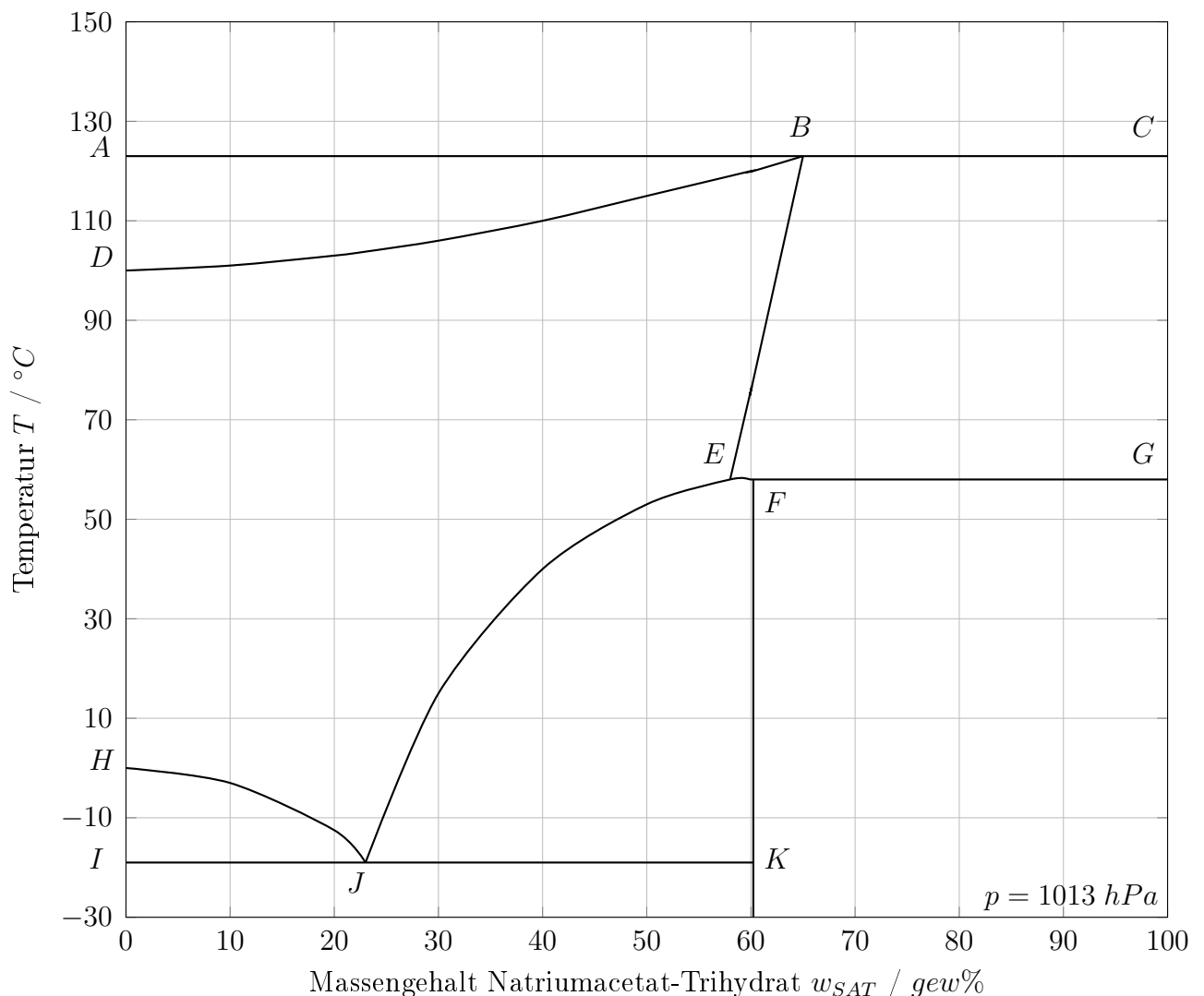


Abbildung 4.10: Binäres Phasendiagramm von Wasser und Natriumacetat-Trihydrat
(Quelle: In Anlehnung an Watson (1976))

¹¹⁴vgl. Watson, 1976.

Auf der Abszisse ist der Massengehalt w_{SAT} von Natriumacetat-Trihydrat in der Lösung angegeben, der nach Gleichung 4.1 ermittelt wird.

$$w_{SAT} = \frac{m_{SAT}}{m_{ges}} \quad (4.1)$$

Dabei versteht man unter dem Massengehalt den Quotienten aus der Masse für den betrachteten Stoff (hier: Natriumacetat-Trihydrat) und der Summe der Masse aller Stoffe in der betrachteten Mischung/Lösung (hier: Natriumacetat-Trihydrat und Wasser). Unter Konzentration hingegen versteht man den Quotienten aus Masse, Stoffmenge oder Volumen für den betrachteten Stoff und dem Gesamtvolumen der Mischung/Lösung.¹¹⁵

In dieser Arbeit wird ausschließlich der Massengehalt als Gehaltsangabe verwendet.

Der Massengehalt von Wasser w_{H_2O} in der Lösung kann mit Hilfe des Massenverhältnisses von Wasser m_{H_2O} zur Gesamtmasse der Mischung m_{ges} nach Gleichung 4.2 ermittelt werden.

$$w_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{ges}} \quad (4.2)$$

Alternativ kann dies auch nach Gleichung 4.3 erfolgen.

$$w_{H_2O} = 1 - w_{SAT} \quad (4.3)$$

Auf der linken und rechten Seite des Phasendiagramms (Abbildung 4.10) liegen Wasser und das Salzhydrat jeweils als Reinstoffe vor. Die Temperatur T wird durch die Ordinate beschrieben. Jeder Fläche innerhalb eines Linienzugs im Diagramm kann ein bestimmter Aggregatzustand des Zweistoffsystems zugewiesen werden, wie in Tabelle 4.6 angeführt.¹¹⁶

Besondere Linienzüge sind in Diagramm 4.10 unter anderem die Taulinie (ABC), die Liquiduslinie (HJEG), die Soliduslinie (IJK) und die Löslichkeitskurve von Wasser in Natriumacetat-Trihydrat (EB). Reines Wasser besitzt einen Schmelzpunkt bei $0^\circ C$ und einen Siedepunkt bei $100^\circ C$ bei einem Druck von 1013 hPa . Wird Natriumacetat-Trihydrat in reinem Wasser gelöst, sinkt der Schmelzpunkt und der Siedepunkt steigt.

¹¹⁵vgl. Ruge et al., 2013, S. 62.

¹¹⁶vgl. Achatz, 2017, S. 14.

Tabelle 4.6: Aggregatzustand von Wasser, Natriumacetat-Trihydrat und Natriumacetat (Quelle: Achatz (2017), S. 14)

Fläche innerhalb des Linienzugs	Aggregatzustand Wasser H_2O	Aggregatzustand Natriumacetat- Trihydrat $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	Aggregatzustand Natriumacetat CH_3COONa
oberhalb ABC	gasförmig	gasförmig	-
ABD	gasförmig	flüssig	-
DBEHJ	flüssig	flüssig	-
HIJ	flüssig	flüssig	-
unterhalb IJK	fest	fest	-
EFJK	flüssig (metastabil) fest (stabil)	flüssig (metastabil) fest (stabil)	-
FGK	-	fest	fest
BCEFG	-	flüssig	flüssig

Wird der Anteil von Natriumacetat-Trihydrat in der Lösung auf 58 *gew%* erhöht, zeigt sich bei einer Temperatur von 58°C eine peritektische Reaktion. Dieser besondere Punkt (E) wird als Peritektikum bezeichnet.¹¹⁷

Bei dem stöchiometrischen Verhältnis ν kann das Salzhydrat Natriumacetat-Trihydrat in das wasserfreie Salz Natriumacetat nach Gleichung 4.4 überführt werden.

$$\nu = \frac{M_{SA}}{M_{SAT}} \quad (4.4)$$

Mit den molaren Massen von $M_{SA} = 82.03 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{SAT} = 136.08 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich dieses Verhältnis zu $\nu = 60.28 \text{ gew}\%$. Bei diesem Massengehalt (Linienzug FK) sind alle Wassermoleküle in Form von Kristallwasser innerhalb der Natriumacetatmoleküle gebunden. Ist der Massengehalt geringer, befindet sich das Natriumacetat-Trihydrat in einer wässrigen Lösung.

Dieses binäre System zeichnet sich durch die Besonderheit aus, dass innerhalb des Linienzugs EFJK zwei Aggregatzustände möglich sind: Hier kann Wasser und Natriumacetat-Trihydrat

¹¹⁷vgl. Lane, 2016, S. 64-67.

sowohl in flüssigem, metastabilem Aggregatzustand (Lösung) als auch im festen, stabilen Aggregatzustand (Kristall) vorliegen.¹¹⁸

Dies bedeutet, dass eine stabile Lösung durch Abkühlen unterhalb der Liquiduslinie in einen unterkühlten (metastabilen), aber flüssigen Zustand überführt wird. Durch eine Störung (z.B. Reaktionskeim) wird die Kristallisationsreaktion ausgelöst und der flüssige metastabile Zustand wechselt in den festen stabilen Aggregatzustand. Dieser physikalische Mechanismus kann gezielt zur Feststoffsynthese und somit für ein Additives Fertigungsverfahren genutzt werden. Erste Versuche mit einer Lösung ($w_{H_2O} \approx 45 \text{ gew}\%$) bestätigen den zuvor aufgezeigten Erstarrungsmechanismus, wie in Abb. 4.11 dargestellt. Zudem zeigt das rasche Kristallisationsverhalten der unterkühlten Lösung das enorme Potenzial hinsichtlich der Auftragungsgeschwindigkeit, weshalb ein Additives Fertigungsverfahren mit diesem Material entwickelt wird.

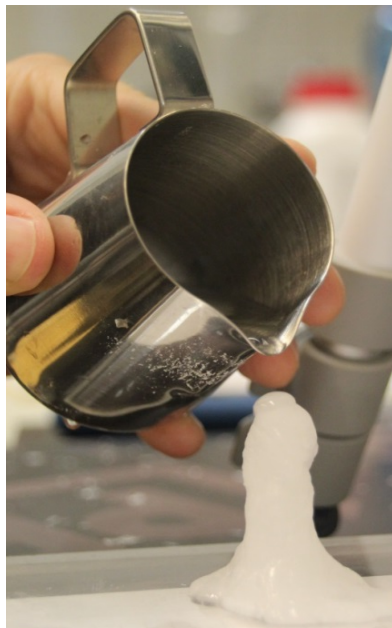


Abbildung 4.11: Bestätigung des Erstarrungsmechanismus (Quelle: Eigene Darstellung)

¹¹⁸vgl. Watson, 1976.

4.5 Definition der Prozessparameter

Für die Prozessführung gibt es demnach drei entscheidende Parameter: Das Mischungsverhältnis der Lösung, die Temperaturführung während des Auftrageprozesses und das Auslösen der Kristallisationsreaktion.

4.5.1 Mischungsverhältnis

Die Auswahl des passenden Mischungsverhältnisses kann in einem Bereich innerhalb von zwei Grenzwerten erfolgen, welcher in Abbildung 4.12 farblich gekennzeichnet ist.

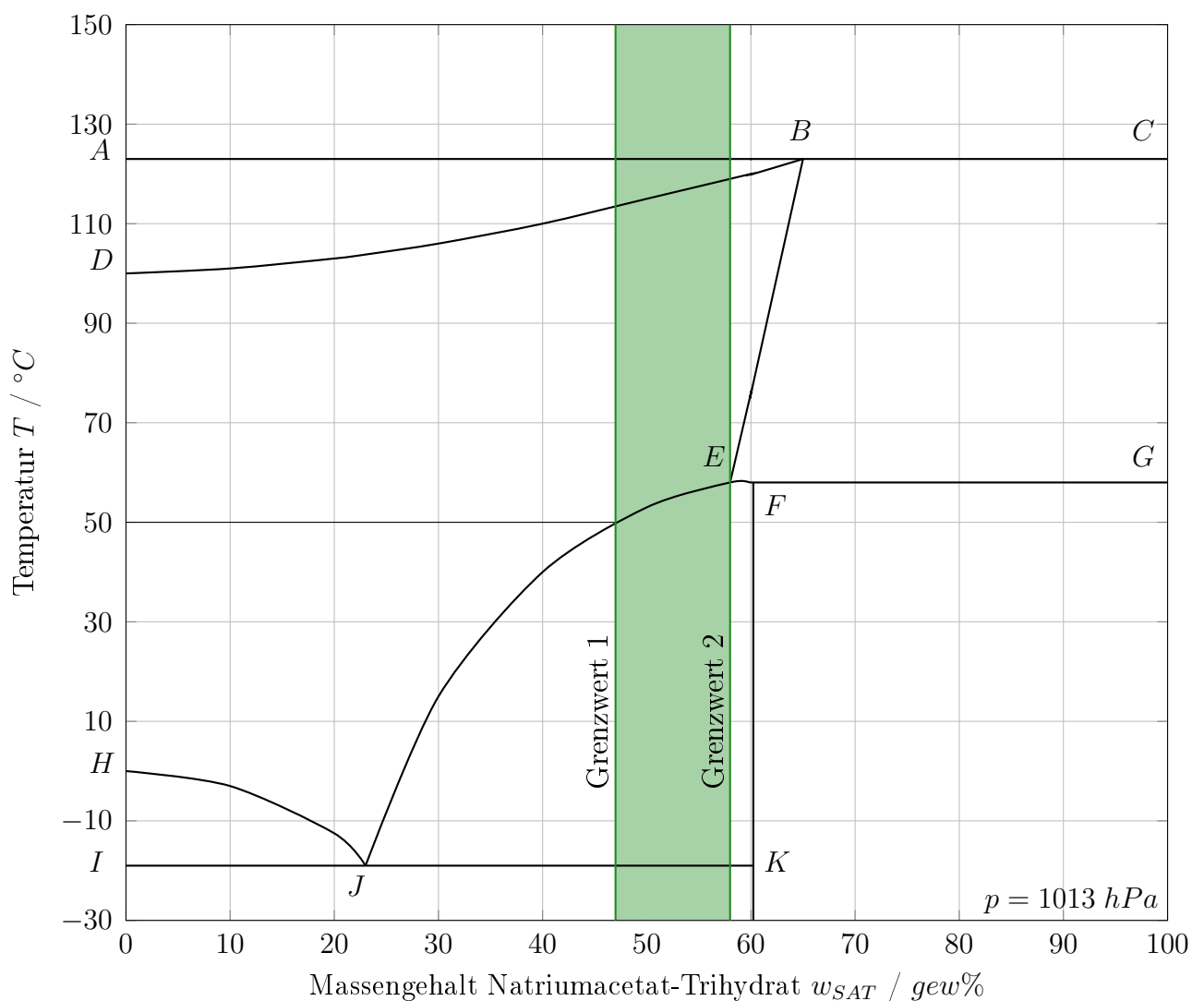


Abbildung 4.12: Darstellung der Grenzwerte im binären Phasendiagramm
(Quelle: Eigene Darstellung)

Grenzwert 1: Auf Grund der Hydrationswärme von Beton darf es bis zu einer Temperatur von 50°C zu keiner Verflüssigung der festen Struktur kommen. Dieser Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand wird im Diagramm durch die Liquiduslinie (Linienzug HJEG) gekennzeichnet. Dadurch ergibt sich ein Grenzwert von min. 47 *gew%* Natriumacetat-Trihydrat in der Lösung, bzw. max. $w_{\text{H}_2\text{O}} = 53 \text{ gew}\%$.

Grenzwert 2: Der zweite Grenzwert ist durch den Punkt E (Peritektikum) mit max. 58 *gew%* Natriumacetat-Trihydrat ($w_{\text{H}_2\text{O}} = 42 \text{ gew}\%$) in der Lösung gekennzeichnet. Bis zu dieser Konzentration findet beim Abkühlen aus der flüssigen Lösung keine peritektische Reaktion statt, die ein unerwünschtes Nichtgleichgewichtsgefüge ergibt.

Gemäß dieser Grenzwerte ergibt sich ein Minimalanteil von 42 *gew%* und ein Maximalanteil von 53 *gew%* Wasser innerhalb der Lösung.

Wie eingangs gefordert, müssen aus der Lösung hergestellte Objekte eine ausreichende Druckfestigkeit σ_y besitzen, um diese als Gussform für Beton verwenden zu können. Diese Druckfestigkeit ist von den Wasseranteilen in der Lösung abhängig, wie in Abb. 4.13 mittels Druckversuch experimentell gezeigt.

In Abbildung 4.13 ist ersichtlich, dass geringere Massenanteile an Wasser in der Lösung eine erhöhte Druckfestigkeit zur Folge haben. Es soll daher ein möglichst geringer Wasseranteil in der Lösung angestrebt werden. Ein optimaler Massengehalt des Wassers von $w_{\text{H}_2\text{O}} = 43 \text{ gew}\%$ in der Lösung wird daher an dieser Stelle festgelegt.

4.5.2 Temperaturführung

Das binäre Phasendiagramm kann dazu benutzt werden, um die Bereiche zwischen den Phasenumwandlungspunkten bei einem Massengehalt von 43 *gew%* zu bestimmen, wie in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Aus Tabelle 4.7 geht hervor, dass eine Temperatur von über 58°C notwendig ist, wenn es zu keiner unkontrollierbaren Kristallisation während des Verarbeitungsprozesses auf Grund des metastabilen Zustandes der Lösung bei einer Temperatur von unter 58°C kommen soll.

4.5.3 Kristallisationsreaktion

Über das Initiieren der Kristallisationsreaktion bei einer unterkühlten Salzhydratlösung gibt die Literatur unzulänglich Auskunft. Geringste Störungen des flüssigen, metastabilen Ag-

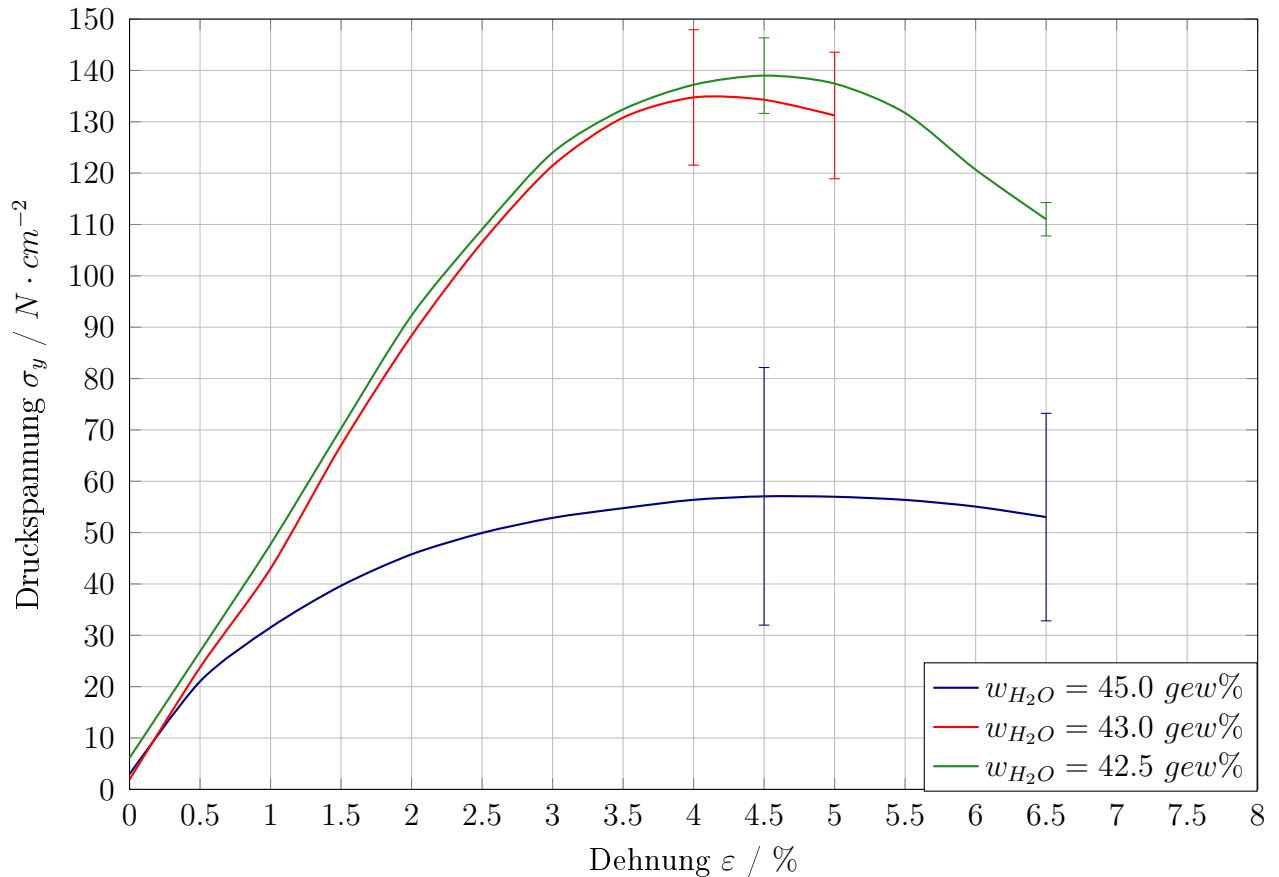


Abbildung 4.13: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für verschiedene Massengehalte
(Quelle: In Anlehnung an Achatz (2017), S. 39)

gregatzustands führen den flüssigen in einen festen (stabilen) Aggregatzustand über.¹¹⁹ Konkretere Angaben diesbezüglich lassen sich nicht ausfindig machen.

Es wird daher ein Versuch durchgeführt, der in Abbildung 4.14 dargestellt ist. Bei diesem werden medizinische Utensilien verwendet, da diese einfach und preiswert in der Beschaffung sowie praktisch im Umgang sind. Der Versuchsaufbau besteht aus einer aufziehbaren Spritze (150 ml Flüssigkeitsvolumen), die als Vorratsbehälter und zur Aufbringung des Förderdruckes innerhalb des Systems dient. Die Infusionsleitung (2 m Länge und 4 mm Innendurchmesser) ist durch einen Behälter mit kaltem Leitungswasser zur Ab- und Unterkühlung der Lösung geführt. Zur gezielten Aufbringung der unterkühlten Lösung auf eine Bauplattform wird eine Injektionsnadel (0.8 mm Innendurchmesser) verwendet, die mittels Roboter auf kontrollierten Bahnen geführt wird.

Durch diesen Versuch kann empirisch festgestellt werden, dass auch ein Überdruck an der Spritze zu keiner Kristallisation im System führt. Das Initiieren der Kristallisationsreaktion

¹¹⁹vgl. Lindemann et al., 1998, S. 7-10.

Tabelle 4.7: Phasenumwandlungspunkte einer 43 gew% Natriumacetat-Trihydrat-Lösung
(Quelle: Eigene Darstellung)

Temperaturbereich	Aggregatzustand Wasser H_2O	Aggregatzustand Natriumacetat-Trihydrat $CH_3COONa \cdot 3H_2O$
$T > 123^\circ C$	gasförmig	gasförmig
$123^\circ C > T > 118^\circ C$	gasförmig	flüssig
$118^\circ C > T > 58^\circ C$	flüssig	flüssig
$58^\circ C > T > -18^\circ C$	flüssig (metastabil) fest (stabil)	flüssig (metastabil) fest (stabil)
$T < -18^\circ C$	fest	fest

der unterkühlten Lösung erfolgt auf der Bauplattform durch eine Oberflächenaktivierung. Der Versuch zeigt, dass dies bei der ersten aufgetragenen Schicht entweder durch eine natürlich vorhandene Rauigkeit oder bei glatten Oberflächen durch zuvor aufgetragene Reaktionskeime (Salzhydratkristalle) erfolgen kann. Bei mehreren übereinanderliegenden Schichten dient die jeweils zuvor aufgetragene auskristallisierte Schicht als Kristallisationsinitiator.



Abbildung 4.14: Versuch zur Empfindlichkeit von unterkühlten Lösungen
(Quelle: Eigene Darstellung)

4.6 Festlegen des Verfahrensablaufs

Der Verfahrensablauf zur Verarbeitung von Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen kann in die Verfahrensschritte Mischen, Erhitzen, Fördern, Kühlen und Auftragen unterteilt werden. Diese sind in Abb. 4.15 im binären Phasendiagramm dargestellt und auf den folgenden Seiten beschrieben.

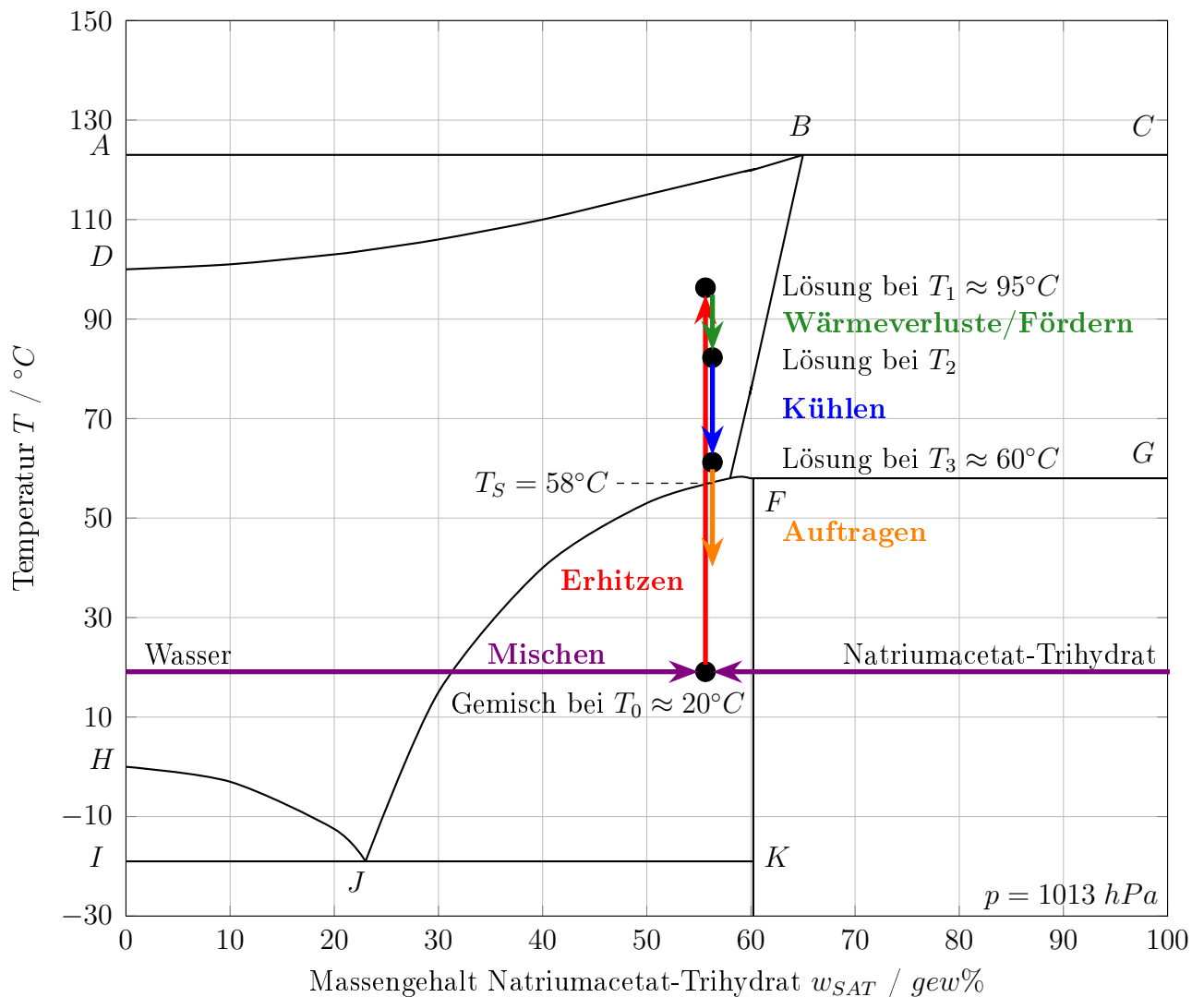


Abbildung 4.15: Darstellung der Verfahrensschritte im binären Phasendiagramm
(Quelle: Eigene Darstellung)

4.6.1 Mischen

Zu Beginn wird Wasser (flüssig) und Natriumacetat-Trihydrat (kristallines weißes Pulver) in einem Behälter bei Raumtemperatur ($T_0 \approx 20^{\circ}\text{C}$) zu einem Gemisch vermengt. Die

Einstellung der exakten Mischung erfolgt gravimetrisch, bestehend aus

$$\begin{aligned}w_{SAT} &= 57 \text{ gew\% Natriumacetat-Trihydrat} \\w_{H_2O} &= 43 \text{ gew\% Wasser}\end{aligned}$$

Um eine Gesamtmasse des Gemisches m_{ges} herzustellen, können in Abhängigkeit von der Grundfeuchte f des Natriumacetat-Trihydrat-Pulvers die benötigten Massenanteile des zuzugebenden Salzhydrates m_{salz} nach Gleichung 4.5 berechnet werden.

$$m_{salz} = m_{ges} \cdot \frac{1 - w_{H_2O}}{1 - f} \quad (4.5)$$

Der Massengehalt des Wassers w_{H_2O} wurde bereits auf Grund der verhältnismäßig hohen Festigkeit im Vergleich zu anderen Massengehalten mit 43 gew% festgelegt. Am Ende des Mischvorganges liegt ein Gemisch bei Raumtemperatur vor. In diesem heterogenen Gemisch sind sowohl feste Natriumacetat-Trihydrat-Kristalle, als auch das flüssige Wasser mit freiem Auge erkennbar.

4.6.2 Erhitzen

Im Anschluss wird das Gemisch auf etwa $T_1 \approx 95^\circ C$ erhitzt. Dabei liegt zu Beginn des Erwärmungsvorgangs im heterogenen Gemisch bis zu der Schmelztemperatur von $T_S = 58^\circ C$ Wasser in flüssiger und Natriumacetat-Trihydrat in fester Form vor. Ist die Temperatur von $58^\circ C$ erreicht, erhöht sich die Temperatur des Gemisches trotz Wärmezufuhr nicht. Diese zugeführte Wärmemenge wird als latente Wärme bezeichnet. Während dieses Vorganges löst sich das feste Natriumacetat-Trihydrat vollständig im Wasser auf. Das heterogene Gemisch wird zur homogenen Lösung. Ist das Natriumacetat-Trihydrat vollkommen in Lösung, bewirkt die Zufuhr von Wärme eine weitere Erhöhung der Temperatur. Am Ende des Erhitzens befindet sich die Lösung in einem stabilen flüssigen Zustand. Gleichung 4.6 beschreibt diesen Vorgang hinreichend genau. In der Theorie würde eine geringfügige Überhitzung über $T_S = 58^\circ C$ ausreichen, um die Lösung in den stabilen flüssigen Zustand überzuführen. Praktisch treten jedoch Wärmeverluste im gesamten Prozess auf, die maßgeblich von der physischen Realisierung des Systems abhängen. Diese Überhitzung muss am physischen System ermittelt werden. Zu diesem Zeitpunkt wird dies mit einer ausreichenden Überhitzung auf $T_1 \approx 95^\circ C$ berücksichtigt.

$$\begin{aligned}
 Q_{zu} = & \underbrace{m_{SAT} \cdot \left(c_{p,s} \Big|_{T_0=20^\circ C}^{T_S=58^\circ C} \cdot (T_S - T_0) + h_{latent} \right)}_{\text{Erhitzen von Natriumacetat-Trihydrat auf } 58^\circ C} + \\
 & + \underbrace{m_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \Big|_{T_0=20^\circ C}^{T_S=58^\circ C} \cdot (T_S - T_0)}_{\text{Erhitzen von Wasser auf } 58^\circ C} + \\
 & + \underbrace{m_{ges} \cdot c_{p,l} \Big|_{T_S=58^\circ C}^{T_1=95^\circ C} \cdot (T_1 - T_S)}_{\text{Erhitzen der Lösung auf } 95^\circ C}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Gleichung 4.6 kann mit Hilfe der Definition des Massengehalts zu Glg. 4.7 angeschrieben werden.

$$\begin{aligned}
 Q_{zu} = & m_{ges} \cdot \left[(1 - w_{H_2O}) \cdot \left(c_{p,s} \Big|_{T_0=20^\circ C}^{T_S=58^\circ C} \cdot (T_S - T_0) + h_{latent} \right) + \right. \\
 & + w_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \Big|_{T_0=20^\circ C}^{T_S=58^\circ C} \cdot (T_S - T_0) + \\
 & \left. + c_{p,l} \Big|_{T_S=58^\circ C}^{T_1=95^\circ C} \cdot (T_1 - T_S) \right]
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

4.6.3 Fördern

Im Anschluss erfolgt die Förderung der stabilen flüssigen Lösung von dem Behältnis mit einer Pumpe über Förderleitungen durch eine Kühlstrecke und schließlich zur Auftrageposition auf der Bauplatzform. Die für die Pumpe benötigte Förderleistung P_P errechnet sich wie folgt:

Die Anlagenhöhe H_A des Systems berechnet sich aus dem quadratischen Strömungswiderstand der Anlage k_A und dem Volumenstrom der Pumpe Q_P nach Gleichung 4.8, wenn ein geodätischer Höhenunterschied sowie lineare Widerstandsanteile vernachlässigt werden können.

$$H_A = k_A \cdot Q_P^2 \tag{4.8}$$

Die Förderhöhe der Pumpe H_P ist bauartspezifisch und ist in Kennfeldern hinterlegt. Allgemein angeschrieben ist diese Förderhöhe vom Volumenstrom abhängig.

$$H_P = f(Q_P) \quad (4.9)$$

Für den sich daraus ergebenden Betriebspunkt gilt, dass $H_A = H_P$ ist. Die erforderliche Pumpenleistung für den Betriebspunkt errechnet sich daher nach Gleichung 4.10 aus dem Produkt der Dichte der Lösung ρ_l , der Erdbeschleunigung ($g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$), des konstruktiv bedingten quadratischen Strömungswiderstands der Anlage k_A (in $\text{s}^2 \text{ m}^{-5}$) und dem Volumenstrom der Pumpe Q_P .

$$P_P = \rho_l \cdot g \cdot H_P \cdot Q_P = \rho_l \cdot g \cdot k_A \cdot Q_P^3 \quad (4.10)$$

4.6.4 Kühlen

Der Zweck der Kühlstrecke ist, der flüssigen stabilen Lösung während der Förderung zur Düse Wärme zu entziehen. Die Abkühlung der Lösung soll von $T_1 = 95^\circ\text{C}$ auf etwa jene Temperatur erfolgen, bei der die Lösung in den metastabilen Zustand übergeht. Diese Temperatur liegt bei $T_S = 58^\circ\text{C}$. Die Abkühlung soll daher auf etwa $T_3 \approx 60^\circ\text{C}$ erfolgen, um keine unerwünschte Kristallisation im System zu erhalten. Jener der Lösung zu entziehende Wärmemenge Q_{ab} kann nach Gleichung 4.11 ermittelt werden, wenn Wärmeverluste und somit eine verringerte Kühlleistung unberücksichtigt bleiben.

$$Q_{ab} = \rho_l \cdot Q_P \cdot c_{p,l} \Big|_{T_3=60^\circ\text{C}}^{T_1=95^\circ\text{C}} \cdot (T_1 - T_3) \quad (4.11)$$

Am Ende des Kühlprozesses befindet sich die Lösung nach wie vor im stabilen Aggregatzustand, jedoch ist die Temperatur nur geringfügig höher als die Übergangstemperatur zum metastabilen Zustand (T_S).

4.6.5 Auftragen

Erst unmittelbar nach dem Austritt der Lösung aus der Düse wird die Flüssigkeit auf Grund der niedrigeren Umgebungstemperatur unter diese Übergangstemperatur abgekühlt. Die Lösung geht in den metastabilen (unterkühlten) Zustand über, trifft auf der Bauplatzform oder der zuletzt aufgetragenen Schicht auf und kristallisiert aus, wie in Abbildung 4.16 dargestellt.

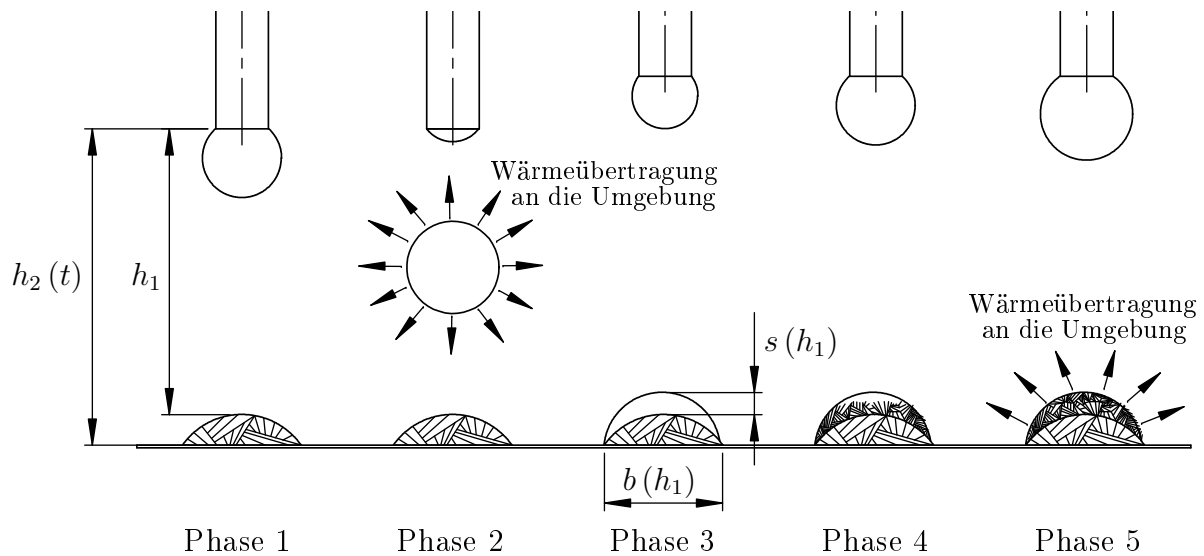


Abbildung 4.16: Phasen im Auftragprozess (Quelle: Eigene Darstellung)

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet, die in vorheriger Abbildung dargestellt sind:

Fallhöhe h_1 :

Damit wird jener vertikale Abstand zwischen Düsenöffnung und Auftreffpunkt der Lösung auf der zuletzt aufgetragenen Schicht bezeichnet, den die Flüssigkeit im (annähernd) freien Fall zurücklegt und dadurch unterkühlt.

Absoluthöhe h_2 :

Der vertikale Abstand zwischen Düsenöffnung und Bauplattform wird als Absoluthöhe bezeichnet. Diese ist auf Grund des vertikalen Auftragprozesses zeitlich veränderlich.

Schichtbreite b :

Als Schichtbreite wird die horizontale Ausdehnung einer bereits aufgetragenen Schicht normal zur Vorschubrichtung definiert. Diese wird durch die kinetische Energie der Flüssigkeit beim Auftreffen maßgeblich beeinflusst und hängt dadurch von der Fallhöhe h_1 ab.

Schichthöhe s :

Die Schichthöhe ist die durch das Auftragen der Flüssigkeit bedingte inkrementelle Zunahme des herzustellenden Objekts in vertikaler Orientierung. Diese wird ebenfalls erheblich von der Fallhöhe h_1 bestimmt.

Damit können die 5 Phasen im Detail beschrieben werden:

Phase 1:

Zu Beginn strömt die flüssige stabile Lösung aus einer Düse aus. Die Querschnittsform der Düse wird auf Grund des sich dadurch vereinfachenden mathematischen Formalismus als kreisrund festgelegt. Das Stabilitätsverhalten der Flüssigkeit nach dem Austritt aus einer Düse kann, wie in Abbildung 4.17 dargestellt, in sogenannte Zerfallsregime eingeteilt werden. Die Klassifizierung erfolgt in die Zerfallsregime Abtropfen, Zertropfen, Zerwellen und Zerstäuben, welche auf die Arbeiten von Von Ohnesorge¹²⁰ zurückgehen und in Abbildung 4.17 dargestellt sind.¹²¹

Zerfallart	Beschreibung des Vorganges	
Abtropfen	Flüssigkeit tropft ohne Strahlbildung, z. B. von einer Pipette, ab.	
Zertropfen mit und ohne Lufteinfluß Gebiet I	Steigende Relativgeschwindigkeit bzw. Ausflußgeschwindigkeit ↓	Flüssigkeit bildet einen Strahl und zerfällt infolge von - durch Anfangsstörungen in der Düse hervorgerufenen - rotationssymmetrischen Schwingungen in Tropfen. Luftkräfte wirken amplitudenvergrößernd.
Zerwellen Gebiet II		Der Flüssigkeitsstrahl führt wellenförmige Schwingungen aus, die ihn zum Zerfall bringen.
Zerstäuben Gebiet III		Der aus einer Düse mit hoher Geschwindigkeit austretende Flüssigkeitsstrahl zerfällt, scheinbar ohne jegliche Gesetzmäßigkeit.

Abbildung 4.17: Zerfallsregime an einer Düse (Quelle: Troesch (1954), S. 311)

Welches Zerfallsregime sich am Düsenaustritt bildet, hängt von der Reynolds- und der Ohnesorge-Zahl ab.

Reynolds-Zahl:

Die nach Osborne Reynolds benannte Kennzahl dient zur Beurteilung des Strömungsverhaltens als Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften innerhalb eines Fluids. Sie wird mit

¹²⁰vgl. Von Ohnesorge, 1937.

¹²¹vgl. Troesch, 1954, S. 311.

der Dichte ρ_l und der dynamischen Viskosität η_l der Lösung sowie der Austrittsgeschwindigkeit an der Düsenöffnung v_D und dem Düseninnendurchmesser d_D nach Gleichung 4.12 berechnet.

$$Re = \frac{\rho_l \cdot v_D \cdot d_D}{\eta_l} \quad (4.12)$$

Die in der Reynolds-Zahl auftretende Austrittsgeschwindigkeit an der Düsenöffnung v_D ist abhängig vom Volumenstrom der Pumpe Q_P und dem Düseninnendurchmesser d_D , wie in Glg. 4.13 dargestellt.

$$v_D = \frac{4 \cdot Q_P}{d_D^2 \cdot \pi} \quad (4.13)$$

Ohnesorge-Zahl:

Wolfgang von Ohnesorge führte eine Kennzahl zur Charakterisierung der Tropfendeformationen und des Zerfallsverhaltens flüssiger Strahlen ein. Sie setzt die viskose Kraft und die Oberflächenkraft in Relation zueinander. Zusätzlich zu den in der Reynolds-Zahl vorkommenden Faktoren bezieht die Ohnesorge-Zahl in Gleichung 4.14 die Oberflächenspannung σ_l der Lösung gegen Luft mit ein.

$$Oh = \frac{\eta_l}{\sqrt{\rho_l \cdot \sigma_l \cdot d_D}} \quad (4.14)$$

Der Übergang zwischen den Zerfallsregimen wird bei gegebener Reynolds-Zahl durch das Überschreiten einer bestimmten Ohnesorge-Zahl beschrieben. Dies wird zur späteren Stelle detaillierter beschreiben.

Phase 2:

Nach dem Austritt der stabilen Flüssigkeit mit etwa $T_3 \approx 60^\circ C$ aus der Düse erfolgt die Abkühlung der Flüssigkeitstropfen oder des Flüssigkeitsstrahls im freien Fall durch Wärmeübertragung an die Umgebung. Durch diese Abkühlung unter die Übergangstemperatur von $T_S = 59^\circ C$ wird die Lösung metastabil. Wesentlicher Einflussparameter ist hierbei die Fallhöhe h_1 .

Phase 3:

Die unterkühlte Lösung trifft auf die Bauplattform bzw. auf die zuletzt aufgetragene Schicht auf und erzeugt eine Struktur. Die Breite dieser Struktur b hängt von der kinetischen Energie

der Lösung zum Zeitpunkt des Auftreffens ab und wird damit entscheidend von der Fallhöhe h_1 beeinflusst.

Um eine gleichmäßige Dicke und Oberflächenstruktur des zu erzeugenden Objektes zu erhalten, muss folglich die Fallhöhe während des gesamten Prozesses konstant sein. Werden mehrere Schichten in Fallrichtung der Flüssigkeit gestapelt und soll sich die Fallhöhe nicht ändern, muss sich daher die Absoluthöhe h_2 um die Höhe der bereits aufgetragenen Schichten vergrößern. Dieser Abstand h_2 ist somit zeitabhängig und muss von der Prozesssteuerung geometrieabhängig ermittelt werden.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass eine erhöhte Auftreffgeschwindigkeit des Tropfens auf die Bauplattform zum Splashing führen kann. Darunter wird ein Aufplatzen des auftreffenden Flüssigkeitstropfens, wie in Abbildung 4.18 dargestellt, verstanden.

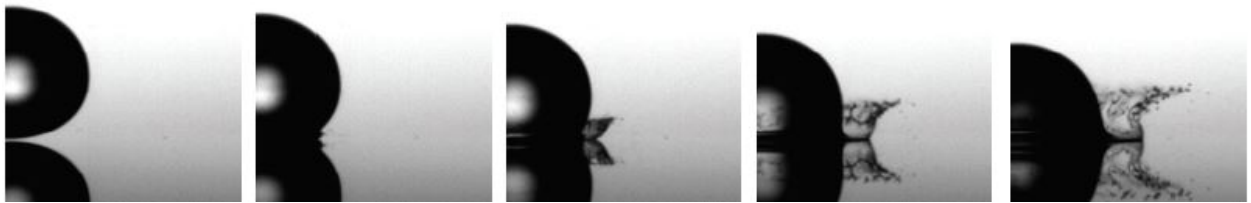


Abbildung 4.18: Splashing (Quelle: Liu et al. (2010), S. 302)

Liu et al.¹²² fanden abhängig vom Verhältnis von Umgebungsdruck p_u zum Referenzdruck p_0 (1 atm) und der Kapillar-Zahl Ca folgende Stabilitätsgrenze für das Auftreten von Splashing:

$$2.84 \cdot Ca^{0.5} \cdot \left(\frac{p_u}{p_0}\right)^{0.42} = 1 \quad (4.15)$$

Die Kapillar-Zahl ist das Verhältnis einer viskosen zu einer kapillaren Spannung. Sie wird aus der Normalgeschwindigkeit der Tropfen relativ zum Substrat v_r , der dynamischen Viskosität η_l und der Oberflächenspannung σ_l der Tropfenflüssigkeit gegen die Umgebungsluft gebildet, wie Gleichung 4.16 zeigt.

$$Ca = \frac{v_r \cdot \eta_l}{\sigma_l} \quad (4.16)$$

Alternativ kann die Kapillar-Zahl durch die zuvor angeführte Reynolds-Zahl und die Ohnesorge-Zahl ausgedrückt werden:

¹²²vgl. Lui et al., 2010, S.297–310.

$$Ca = Oh^2 \cdot Re \quad (4.17)$$

Phase 4:

Die unterkühlte Lösung kristallisiert unmittelbar nach dem Auftreffen auf die Bauplattform bzw. auf die zuletzt aufgetragene Schicht aus. Dabei wird die latente Wärmemenge frei, die zu einer Temperaturerhöhung der Bauplattform bzw. der zuletzt aufgetragenen Schichten führt.

Phase 5:

Diese Wärmemenge muss in weiterer Folge an die Umgebung abgeführt werden. Durch die Abfuhr dieser Latentwärme an die Umgebung und durch Wärmeleitung in das Innere der Bauplattform erfolgt eine Abkühlung der aufgetragenen kristallinen Struktur auf Raumtemperatur. Die nächste Schicht kann aufgebracht werden.

4.7 Prozessdarstellung

Der im Kapitel 4.6 beschriebene Prozess wird im Folgenden zusammengefasst. Die verwendeten Nummern im Text beziehen sich auf die in den Patentskizzen 4.19 und 4.20 dargestellten Nummerierungen.¹²³

Natriumacetat-Trihydrat und Wasser werden im definierten Mischungsverhältnis (43 *gew%* Wasser) in einem externen Vorlagebehälter (23) zu einem Gemisch (8) vermengt. Eine Wärmezufuhr (Q_{zu}) bewirkt ein Erhitzen des Gemisches, wobei das Natriumacetat-Trihydrat in Lösung (2) übergeht. Während dieses Vorganges wird sowohl die Temperatur (T) als auch die Konzentration (c) oder der Massengehalt (w) der Lösung gemessen. Dadurch kann bei längeren Druckprozessen die Veränderung der Lösung bestimmt werden und ggf. Wasser, welches durch den Erhitzungsprozess verdunstet, wieder hinzugefügt werden. In diesem externen Vorlagebehälter wird das Gemisch von der Raumtemperatur ($T_0 \approx 20^\circ C$) auf eine Solltemperatur ($T_1 \approx 95^\circ C$) erhitzt.

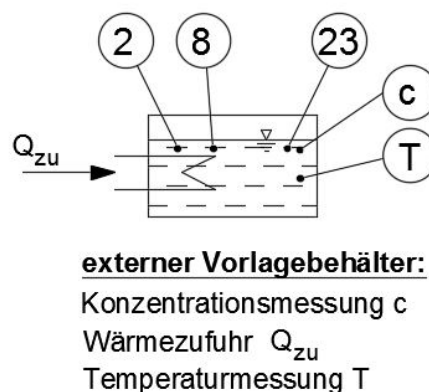


Abbildung 4.19: Patentskizze: externer Vorlagebehälter (Quelle: Brillinger et al. (2017))

Im Anschluss wird die erhitzte Lösung (2) in einen Behälter (3) mit thermischer Isolation (20) umgefüllt, der in den Prozess integriert ist. Dabei werden die Temperatur (T) und/oder die Konzentration (c) oder der Massengehalt (w) der Lösung mittels Sensoren (14) gemessen. Die Wärmeverluste an die Umgebung werden durch eine Wärmezufuhr (Q_{zu}) mittels einer Heizvorrichtung (11) im Behälter ausgeglichen, sodass die Lösung auf einer stabilen Temperatur T_1 gehalten wird.

¹²³vgl. Brillinger et al., 2017.

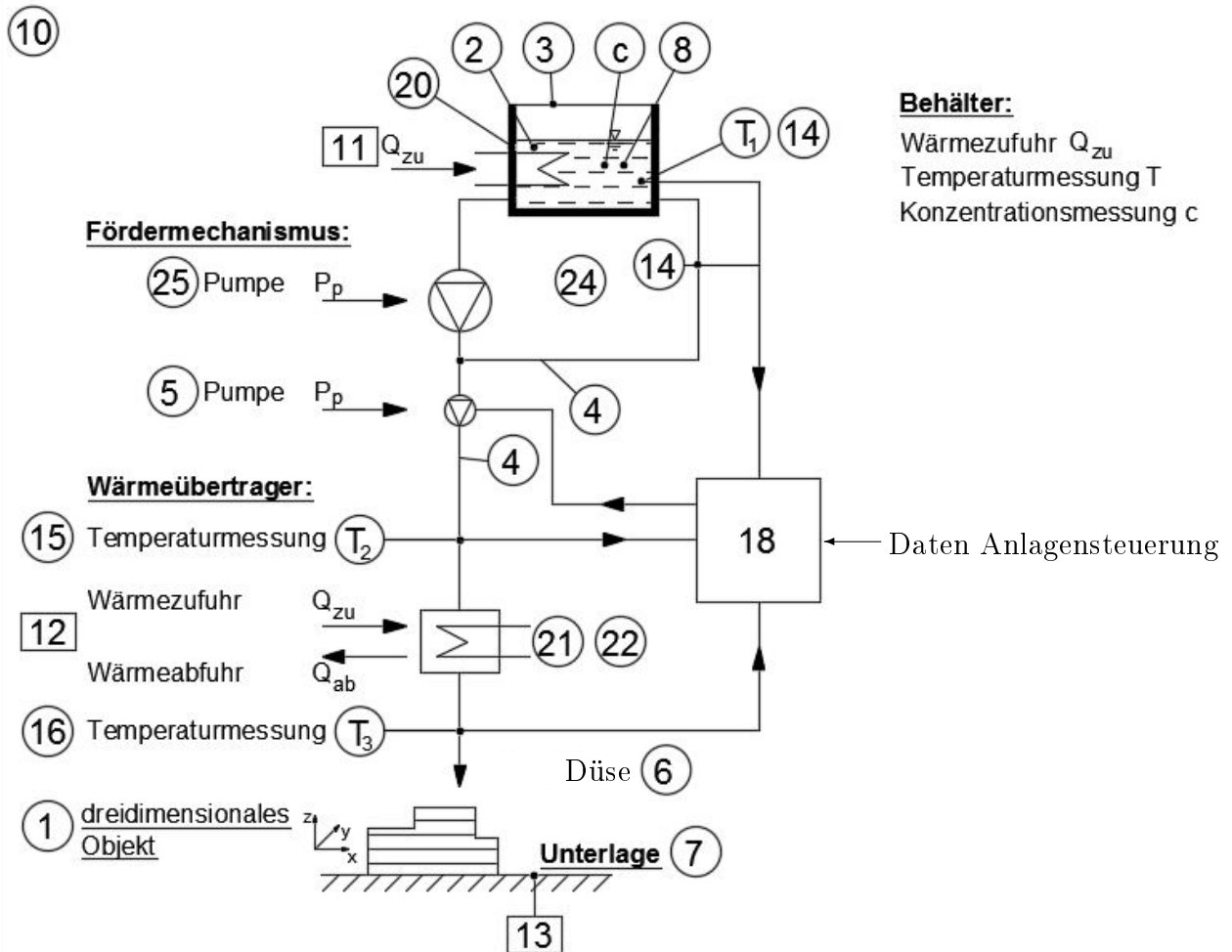


Abbildung 4.20: Patentskizze: Behälter, Fördermechanismus, Wärmeübertrager, Düse und Bauplatzform (Quelle: In Anlehnung an Brillinger et al. (2017))

Bei großen Maschinenabmessungen und der dadurch verbundenen Abkühlung der Lösung auf Grund von Wärmeverlusten in den Förderleitungen kann die Lösung mittels einer Pumpe (25) in einem Umlaufsystem (24) mit permanenter Temperaturüberwachung (14) zirkulierend geführt werden. Das bedeutet, dass die Lösung mit konstanter Förderleistung der Pumpe in einer Ringleitung (4) möglichst nahe zur Düse (6) gefördert wird.

Vor der Düse erfolgt mittels einer Abzweigeinheit die Abnahme der tatsächlich für den Auftrageprozess benötigten Menge, die mit der Pumpe (5) eingestellt wird. Nachgeschaltet an die Pumpe erfolgt eine Messung der Temperatur T_2 mittels Temperatursensor (15). Eine anschließende Kühlstrecke (12), bestehend aus Peltier-Elementen (21) und Wärmeübertragereinheiten (22), sorgt für das Kühlen der Lösung auf eine Temperatur von $T_3 \approx 60^\circ C$, die mittels Temperatursensor (16) überwacht wird. Eine Regelungseinrichtung (18) wertet die Daten der Temperatursensoren im System aus und steuert die Förderleistung (P_p) der

Pumpe (5) in Abhängigkeit von den an sie übermittelten Daten der Anlagensteuerung (z.B. Vorschub,...).

Die Lösung tritt abschließend mit einer Temperatur von $T_3 \approx 60^\circ C$ an der Düse (6) aus und wird Schicht für Schicht auf die Bauplattform/Unterlage (7) aufgetragen. – Ein dreidimensionales Objekt (1) entsteht.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass ein umfassendes Patent bezüglich dieses Verfahrens eingereicht wurde, mit der Bezeichnung: 3D-DRUCK VON NATRIUMACETAT-TRIHYDRAT - Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts. Trotz intensiver Recherche konnte kein ähnliches Fertigungsverfahren ermittelt werden, welches das beschriebene physikalische Prinzip der Feststoffsynthese benutzt. Daher kann der in dieser Arbeit entwickelte und beschriebene Prozess als ein neuartiges Verfahren bezeichnet werden.

4.8 Ermittlung der benötigten Stoffdaten

4.8.1 Übersicht

Ausgehend von den einzelnen Verfahrensschritten werden in weiterer Folge die Kenngrößen für jeden Einzelschritt sowie die dazugehörige Berechnungsvorschrift mit ihren Variablen und Stoffdaten in Abb. 4.8 dargestellt. Über manche Stoffdaten gibt die Literatur nur unzureichend Auskunft, sodass ein Versuch unabdingbar ist.

In dieser Arbeit wurden bereits einige Kenngrößen ermittelt bzw. recherchiert. Der Massenanteil von Wasser in der Lösung bzw. im Gemisch soll aus Gründen der Festigkeit bei $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$ liegen. Der Feuchtegehalt des Natriumacetat-Trihydrat-Pulvers kann mit $f = 0.3972$ angenommen werden.¹²⁴ Der quadratische Strömungswiderstand der Anlage wurde in ersten Versuchen zu $k_A = 3.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^2 \text{ m}^{-5}$ errechnet, wobei als Fördervolumenstrom der Pumpe $Q_P > 5 \text{ ml min}^{-1}$ zugrunde gelegt wird.¹²⁵

4.8.2 Wärmekapazität

4.8.2.1 Flüssiges Wasser

Stoffdaten von flüssigem Wasser sind in der Literatur ausreichend vorhanden, die in zahlreichen Nachschlagewerken zusammengefasst sind. Umfangreiche Untersuchungen diesbezüglich wurden von Sato¹²⁶ im Jahre 1990 durchgeführt.

4.8.2.2 Kristallines Natriumacetat-Trihydrat

In der Literatur sind unterschiedliche Angaben zur spezifischen Wärmekapazität von kristallinem Natriumacetat-Trihydrat zu finden:

$$c_{p,s} = 1.68 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ bei } T = 20^\circ\text{C}^{127,128}$$

$$c_{p,s} = 2.37 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ bei } T = 52^\circ\text{C}^{129}$$

$$c_{p,s} = 2.79 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ jedoch ohne Temperaturangabe}^{130,131,132}$$

¹²⁴vgl. Araki et al., 1995, S. 1455–1466.

¹²⁵vgl. Achatz, 2017, S. 48.

¹²⁶vgl. Sato, 1990, S. 48–55.

¹²⁷vgl. Meisingset et al., 1984, S. 523–536.

¹²⁸vgl. <https://www.nist.gov>, 2017/11/11.

¹²⁹vgl. ebd.

¹³⁰vgl. Lane, 2016, S. 64–67.

¹³¹vgl. Graue et al., 1981, S. 467.

¹³²vgl. Güemez et al., 2005, S. 25–31.

Tabelle 4.8: Übersicht über die benötigten Kenngrößen der einzelnen Verfahrensschritten (Quelle: Eigene Darstellung)

	Kenngröße	Berechnungsvorschrift	Variable	Wert
Mischen	Massenanteil von Salzhydrat m_{salz}	$m_{salz} = m_{ges} \cdot \frac{1-w_{H_2O}}{1-f}$	Gesamtmasse Lösung m_{ges} Wasseranteil Lösung w_{H_2O} Feuchtegehalt Salzhydrat f	variabel $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$ $f = 0.3972$
Erhitzen	Zugeführte Wärmemenge Q_{zu}	$Q_{zu} = m_{ges} \cdot \left[(1 - w_{H_2O}) \cdot \left(c_{p,s} \Big _{T_0=20^\circ C}^{T_S=58^\circ C} \cdot (T_S - T_0) + h_{latent} \right) + w_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \Big _{T_0=20^\circ C}^{T_S=58^\circ C} \cdot (T_S - T_0) + c_{p,l} \Big _{T_S=58^\circ C}^{T_1=95^\circ C} \cdot (T_1 - T_S) \right]$	Gesamtmasse Lösung m_{ges} Wasseranteil Lösung w_{H_2O} Wärmekapazität $c_{p,s}$ Latentwärme h_{latent} Wärmekapazität Wasser c_{p,H_2O} Wärmekapazität Lösung $c_{p,l}$	variabel $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$? ? ? ?
Fördern	Förderleistung der Pumpe P_P	$P_P = \rho_l \cdot g \cdot k_A \cdot Q_P^3$	Dichte Lösung ρ_l Erdbeschleunigung g Anlagenwiderstand k_A Fördervolumenstrom Pumpe Q_P	? $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ $k_A = 3.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^2 \text{ m}^{-5}$ $Q_P > 5 \text{ ml min}^{-1}$
Kühlen	Abgeführte Wärmemenge Q_{ab}	$Q_{ab} = \rho_l \cdot Q_P \cdot c_{p,l} \Big _{T_3=50^\circ C}^{T_1=95^\circ C} \cdot (T_1 - T_3)$	Dichte Lösung ρ_l Fördervolumenstrom Pumpe Q_P Wärmekapazität Lösung $c_{p,l}$? $Q_P > 5 \text{ ml min}^{-1}$?
Auftragen	Zerfallsregime am Düsenaustritt	$Re = \frac{\rho_l \cdot v_D \cdot d_D}{\eta_l}$ $Oh = \frac{\eta_l}{\sqrt{\rho_l \cdot \sigma_l \cdot d_D}}$	Dichte Lösung ρ_l Geschwindigkeit Düsenaustritt v_D Oberflächenspannung Lösung σ_l Düseninnendurchmesser d_D Viskosität Lösung η_l	? ? ? ? ?

Araki et al.¹³³ führten hierzu umfangreiche Versuche durch. Hierbei wurde folgender Zusammenhang zwischen der Temperatur T (in $^{\circ}C$) und der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,s}$ nach Gleichung 4.18 gefunden.

$$c_{p,s} = A_1 + A_2 \cdot T \quad (4.18)$$

Diese Gleichung hat im Temperaturbereich von $30^{\circ}C$ bis $55^{\circ}C$ mit den Koeffizienten

$$A_1 = 1919.989 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ und}$$

$$A_2 = 4.06 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

ihre Gültigkeit.

4.8.2.3 Gelöstes Natriumacetat-Trihydrat in Wasser

Die Literatur beschreibt die spezifische Wärmekapazität dieser Salzhydrat-Lösungen nahe dem Sättigungszustand von gelöstem Salzhydrat in Wasser mit $c_{p,l} = 3450 \pm 150 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.¹³⁴

Araki et al.¹³⁵ formulierten einen Zusammenhang für die spezifische Wärmekapazität $c_{p,l}$ in Abhängigkeit vom Massengehalt w_{H_2O} des Wassers in der Lösung. Als Gültigkeitsbereich der Gleichung 4.19 werden eine Temperatur von $30^{\circ}C$ bis $80^{\circ}C$ sowie Massengehalte von $w_{H_2O} = 39.7 \text{ gew}\%$ bis $w_{H_2O} = 100 \text{ gew}\%$ angegeben.

$$c_{p,l} = c_{p,H_2O} + (1 - w_{H_2O}) \cdot (B_1 + B_2 \cdot T + B_3 \cdot T^2) \quad (4.19)$$

Die Koeffizienten gibt Araki mit

$$B_1 = -2424.316 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$B_2 = 8.38833 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ und}$$

$$B_3 = -0.01456 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-3}$$

an.

4.8.3 Schmelzenthalpie

Für die Schmelzenthalpie von festem Natriumacetat-Trihydrat können in der Literatur Angaben von $h_{latent} = 226 \text{ kJ kg}^{-1}$ nach Lane¹³⁶ und Graue et al.¹³⁷ bzw. $h_{latent} = 278 \text{ kJ kg}^{-1}$ nach Meisingset et al.¹³⁸ herangezogen werden.

¹³³vgl. Araki et al., 1995, S. 1455–1466.

¹³⁴vgl. Güemez et al., 2005, S. 28.

¹³⁵vgl. Araki et al., 1995, S. 1455–1466.

¹³⁶vgl. Lane, 1980, S. 155–168.

¹³⁷vgl. Graue et al., 1981, S. 467.

¹³⁸vgl. Meisingset et al., 1984, S. 523–536.

4.8.4 Dichte

Novotny et al.¹³⁹ geben abhängig von der Temperatur T (in $^{\circ}\text{C}$) und dem Massengehalt $w_{\text{H}_2\text{O}}$ die implizite Gleichung 4.20 für die Berechnung der Dichte der Lösung ρ_l an, die im Diagramm 4.21 für ausgewählte Massenkonzentrationen dargestellt ist.

$$\rho_l = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + C_1 \cdot \frac{(1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \rho_l}{1000 \cdot M_{\text{SA}}} + C_2 \cdot \frac{(1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \rho_l}{1000 \cdot M_{\text{SA}}} \cdot T + C_3 \cdot \frac{(1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \rho_l}{1000 \cdot M_{\text{SA}}} \cdot T^2 + C_4 \cdot \left(\frac{(1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \rho_l}{1000 \cdot M_{\text{SA}}} \right)^{\frac{3}{2}} + C_5 \cdot \left(\frac{(1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \rho_l}{1000 \cdot M_{\text{SA}}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot T \quad (4.20)$$

Die Koeffizienten sind folgendermaßen gegeben:

$$C_1 = 43.64 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$C_2 = -0.0674 \text{ kg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_3 = 0.0006482 \text{ kg mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

$$C_4 = -2.113 \text{ kg m}^{\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{3}{2}}$$

$$C_5 = -0.009843 \text{ kg m}^{\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{3}{2}} \text{ K}^{-1}$$

Die molare Masse des wasserfreien Salzes ist dabei $M_{\text{SA}} = 0.082034 \text{ kg mol}^{-1}$.

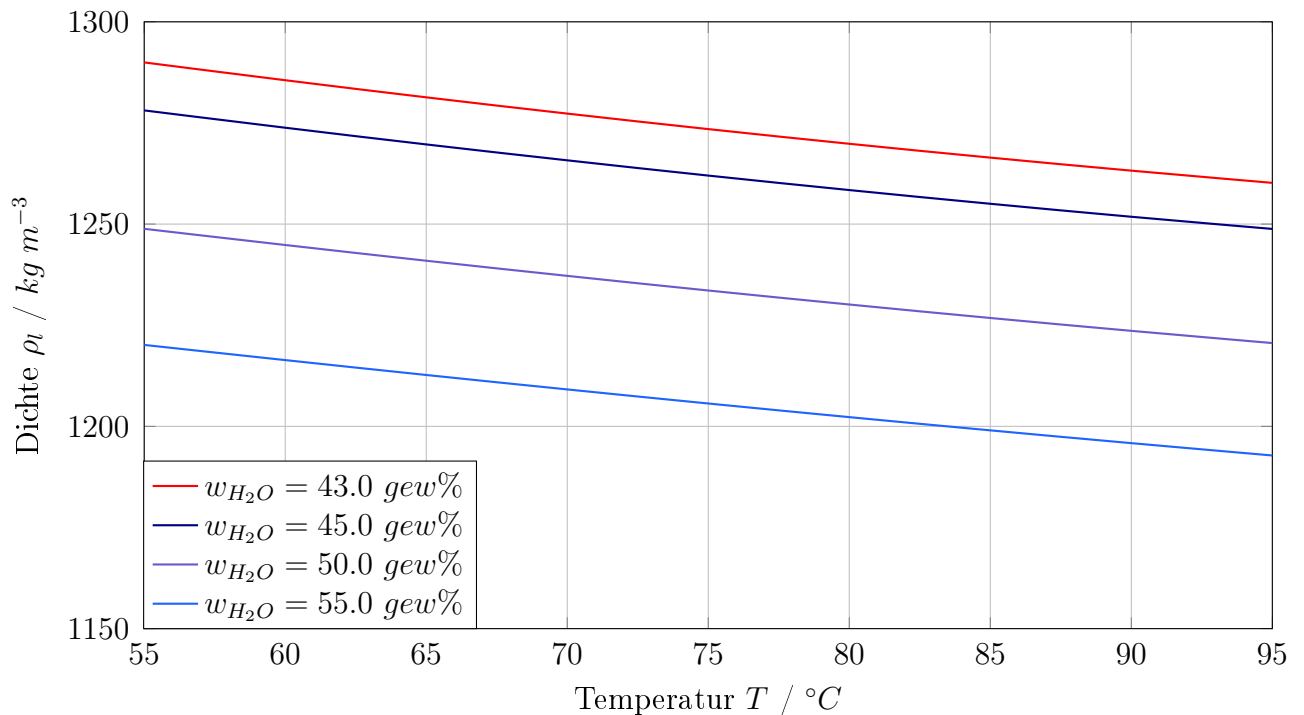


Abbildung 4.21: Berechnete Dichten von Lösungen (Quelle: Eigene Darstellung)

¹³⁹vgl. Novotny et al., 1988, S. 49-55.

4.8.5 Viskosität

Daten bezüglich der dynamischen Viskosität von Natriumacetat-Trihydrat-Lösungen sind in der Literatur nicht auffindbar. Es wird daher die dynamische Viskosität mittels Kugelfallviskosimeters in eigenen Versuchen bestimmt. Als Messgröße wird die Laufzeit einer Kugel durch die zu untersuchende Flüssigkeit innerhalb einer definierten Fallstrecke herangezogen. Diese Laufzeit beschreibt die Bewegung der Kugel durch die zu prüfende Flüssigkeit in einem geneigten zylindrischen Fallrohr. Werden die gemessene Laufzeit t (in s), die Dichte von Kugel ρ_K und Flüssigkeit ρ_l (beide in $kg\ m^{-3}$) sowie die Kugelkonstante k (in $m^2\ s^{-2}$) in Gleichung 4.21 eingesetzt, kann daraus die dynamische Viskosität η_l (in $Pa\ s$) ermittelt werden. Die Genauigkeit des Kugelfallviskosimeters ist besonders hoch. Mit dem Kugelfallviskosimeter kann sogar der Zähigkeitsunterschied zwischen destilliertem Wasser und Leitungswasser festgestellt werden.¹⁴⁰

$$\eta_l = t \cdot (\rho_K - \rho_l) \cdot k \quad (4.21)$$

Das Ergebnis der Messung der dynamischen Viskosität einer Lösung η_l mit einem Massengehalt von 43 *gew%* Wasser abhängig von der Temperatur T ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Die gemessene Abweichung vom dargestellten Mittelwert beträgt max. +0.85 % -1.70 %.

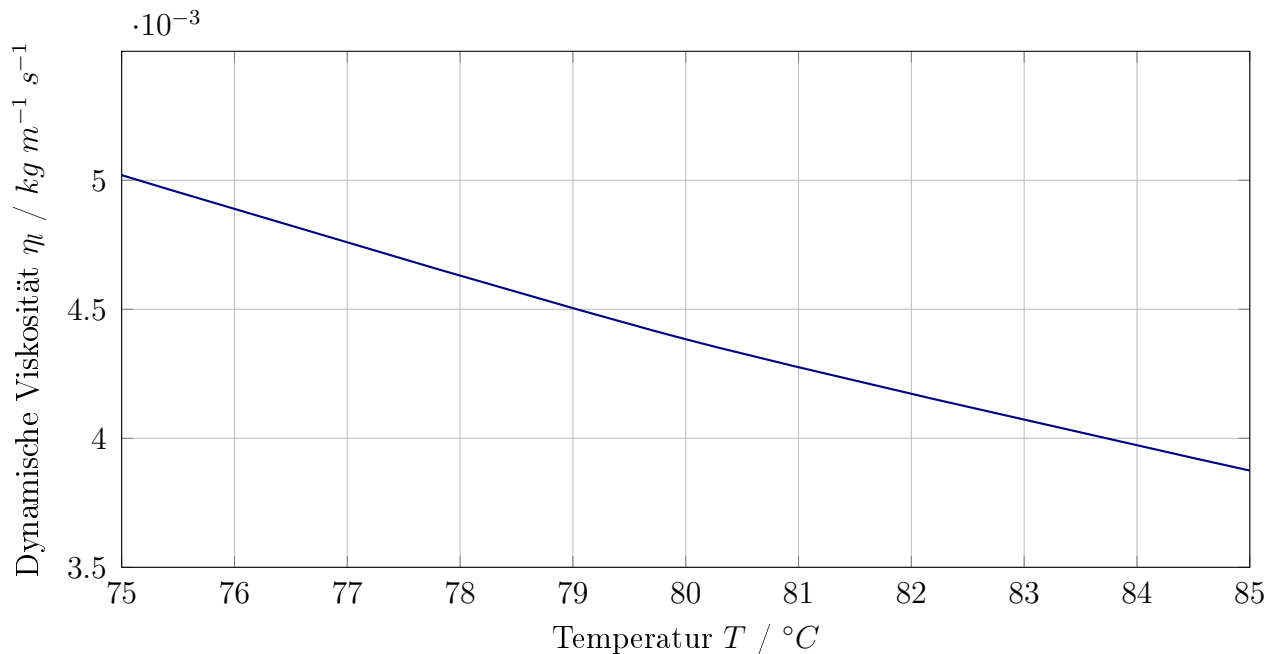


Abbildung 4.22: Dynamische Viskosität einer Lösung mit $w_{H_2O} = 43\ gew\%$ (Quelle: Eigene Darstellung)

¹⁴⁰vgl. Höppler, 1933, S. 165.

4.8.6 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung kann experimentell durch verschiedene Methoden ermittelt werden. In dieser Arbeit erfolgt dies nach dem Prinzip eines Stalagmometers. Hierbei wird eine beidseitig offene Kapillare mit Kreisquerschnitt (Innendurchmesser $d_{K,i}$) einmal mit einer Referenzflüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung σ_R und einmal mit der zu untersuchenden Flüssigkeit mit unbekannter Oberflächenspannung σ_l befüllt. Durch die vertikale Anordnung der Kapillare tropft das definierte Volumen (V) am unteren offenen Ende heraus, wie in Abbildung 4.23 dargestellt.

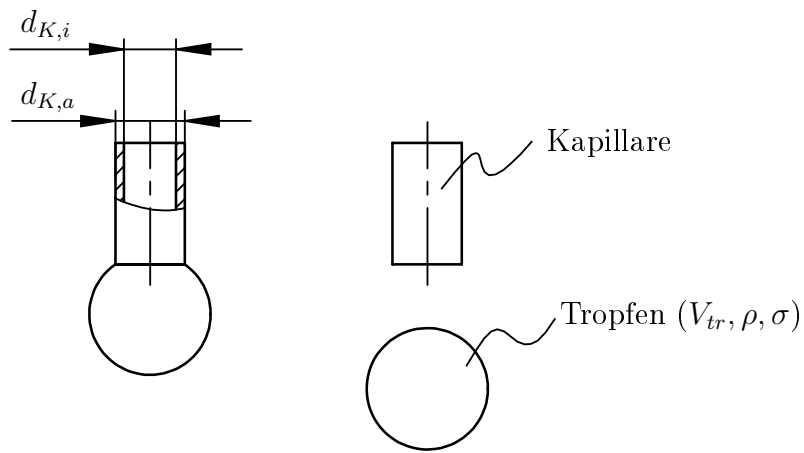


Abbildung 4.23: Prinzip des Stalagmometers (Quelle: Eigene Darstellung)

Im Moment des Abreißen eines Flüssigkeitstropfens von der kreisförmigen Abtropffläche ist die Gewichtskraft (F_g) des Tropfens gleich der auf die kreisförmige Abtropffläche wirkenden oberflächenspannungsbedingten Kraft F_σ (Gleichung 4.22).

$$\underbrace{\rho \cdot g \cdot V_{tr}}_{F_g} = \underbrace{\sigma \cdot d_{K,a} \cdot \pi}_{F_\sigma} \quad (4.22)$$

Da jedoch $d_{K,a} \approx d_{K,i}$ ist, kann die oberflächenspannungsbedingte Kraft F_σ auf den Innendurchmesser der Kapillare bezogen werden. Durch die Zählung der Anzahl der abgelösten Tropfen n_{tr} an der Kapillaröffnung kann das Volumen eines Flüssigkeitstropfens V_{tr} ermittelt werden. Mit $V_{tr} = \frac{V}{n_{tr}}$ ergibt sich Gleichung 4.22 nach σ umgeformt zu Glg. 4.23.

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot V}{d_{K,i} \cdot \pi \cdot n_{tr}} \quad (4.23)$$

Werden nun beim Versuch gleiche Volumina ($V_R = V_l$) und dieselbe Kapillare verwendet, so kann die Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit (Index l) anhand der Oberflächenspannung einer bekannten Referenzflüssigkeit (Index R) nach Gleichung 4.24 ermittelt werden.

$$\sigma_l = \sigma_R \cdot \frac{\rho_l}{\rho_R} \cdot \frac{n_R}{n_l} \quad (4.24)$$

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte somit durch die Zählung der Anzahl der Tropfenbildungen an der Kapillaröffnung und mit Hilfe von bekannten Stoffdaten. Als Referenzflüssigkeit wurde Wasser verwendet, da die Stoffdaten von Wasser gut bekannt, die Handhabung einfach und die Beschaffung günstig ist. In Abbildung 4.24 ist die so ermittelte Oberflächenspannung einer Lösung mit $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$ im Vergleich zu Wasser¹⁴¹ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

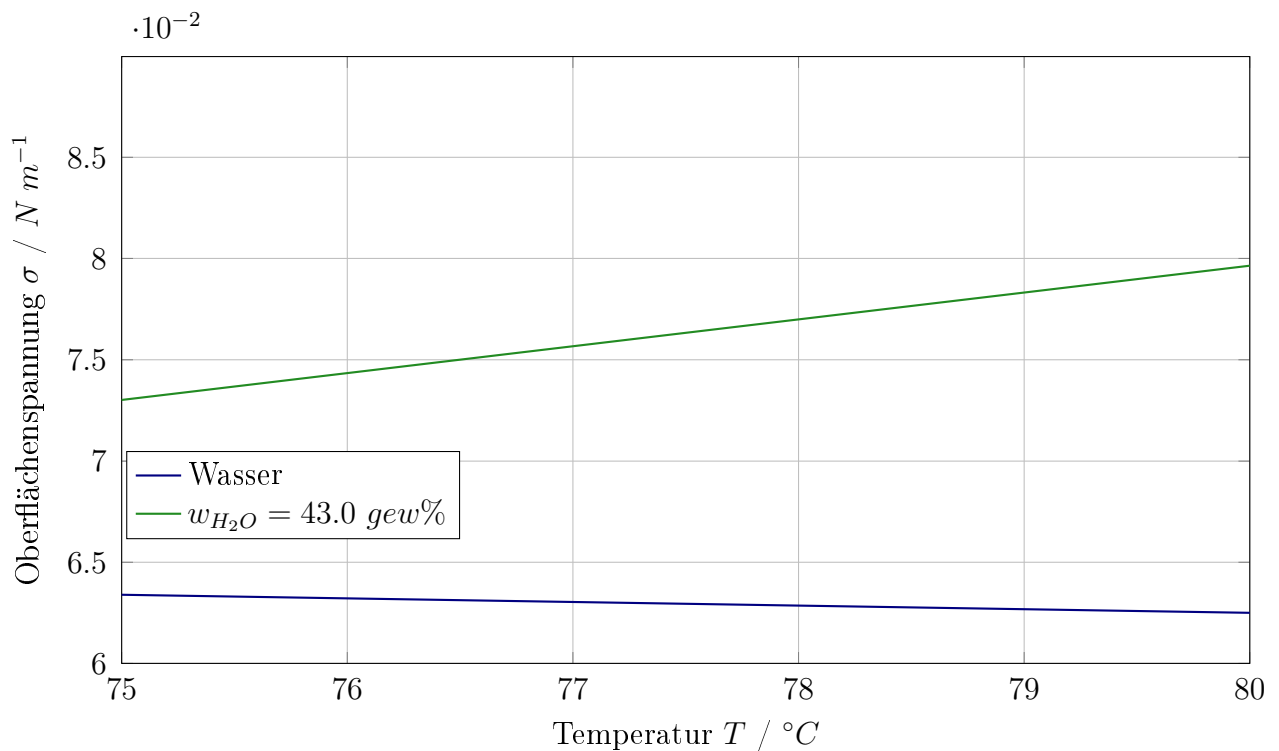


Abbildung 4.24: Oberflächenspannung von Wasser und einer Lösung mit $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$
(Quelle: Eigene Darstellung)

¹⁴¹vgl. Dans et al., 1943, S. 1002.

4.9 Auswahl der Systemkomponenten

Dieses Kapitel ist der Auswahl der Systemkomponenten und damit der Umsetzung des neuen Verfahrens als Funktions-Prototyp gewidmet. Aus einer Fülle an Komponenten und Messverfahren sollen die besten ausgewählt werden. Zwei zentrale Kriterien für die Auswahl sind die chemische und thermische Beständigkeit der eingesetzten Materialien und Funktionsteile:

- Wässrige Säurelösungen lösen Metalle unter Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff ohne Bildung fester Korrosionsprodukte auf.¹⁴² Betroffen sind vor allem Aluminium und Kupfer.¹⁴³ Die Literatur gibt jedoch keine Auskunft darüber, wieviel Wasserstoff gebildet wird und welche Auswirkungen dieser auf die chemische Zusammensetzung der Lösung hat.
- Weiters müssen die Komponenten und die Messtechnik bis zu einer Temperatur von 95°C sowohl zuverlässig arbeiten als auch einer derartigen thermischen Langzeitbeanspruchung standhalten.

4.9.1 Mischen

Das Mischen von Natriumacetat-Trihydrat und destilliertem Wasser erfolgt manuell. Dabei hat sich ein Wasseranteil von 43 *gew%* in der Lösung als geeignet erwiesen. Dieser Wasseranteil wird gravimetrisch dem Salzhydrat beigemischt. Mit Hilfe von Gleichung 4.5 kann die zugegebene Menge an Wasser und Natriumacetat-Trihydrat berechnet werden. Tabelle 4.9 gibt exemplarisch das Ergebnis von zwei durchgeführten Rechnungen wieder.

Tabelle 4.9: Massenverhältnis für das Einwiegen einer $w_{\text{H}_2\text{O}} = 43 \text{ gew}\%$ Natriumacetat-Trihydrat-Lösung (Quelle: Eigene Darstellung)

Gesamtmasse m_{ges}	Masse Natriumacetat-Trihydrat m_{salz}	Masse Wasser $m_{\text{H}_2\text{O}}$
50	47.3	2.7
200	189.1	10.9

Gleichung 4.5 kann analog mit relativen Abweichungen der beigefügten Masse Natriumacetat-Trihydrat (Genauigkeit der Waage: Δm_{salz}) und der damit verbundenen Änderung des Masseanteils ($\Delta w_{\text{H}_2\text{O}}$) zu Glg. 4.25 angeschrieben werden.

¹⁴²vgl. Kaesche, 1966, S. 5.

¹⁴³vgl. Wiberg et al., 2007.

$$\Delta m_{\text{salz}} = m_{\text{ges}} \cdot \frac{1 - \Delta w_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - f} \quad (4.25)$$

In Abbildung 4.25 ist die Gleichung 4.25 grafisch dargestellt.

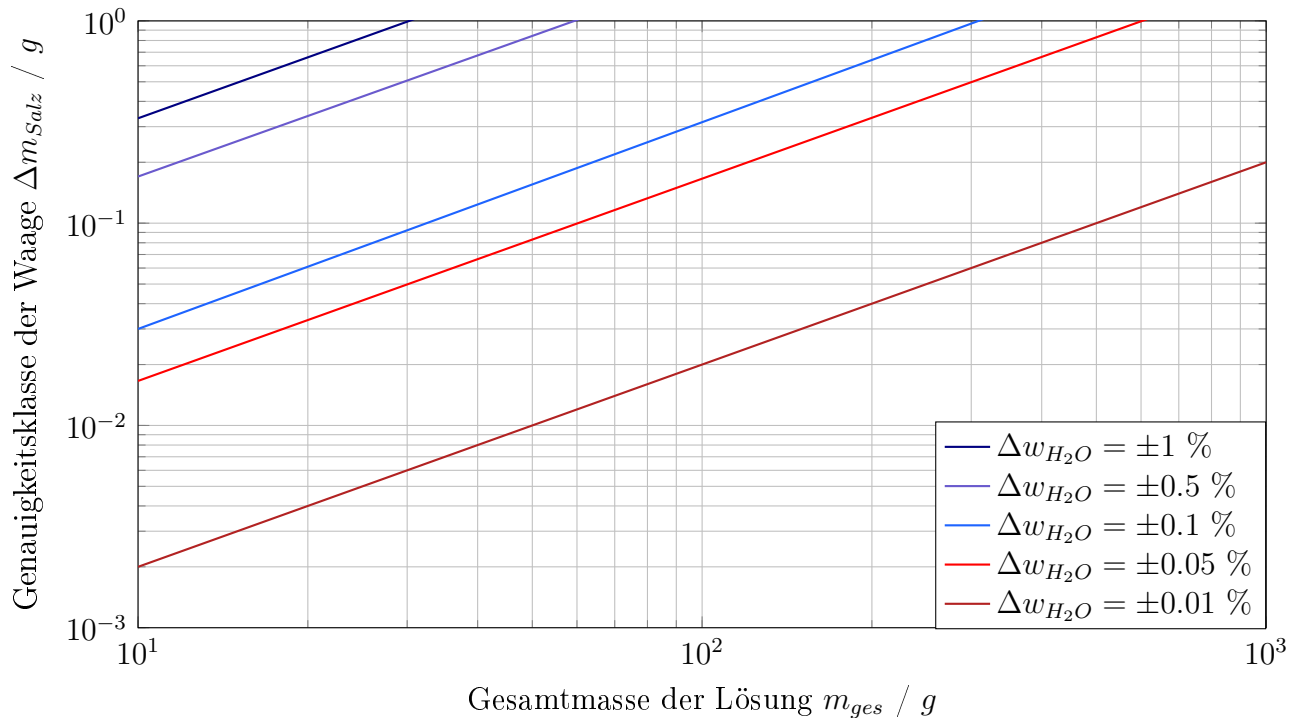


Abbildung 4.25: Abhängigkeit zwischen Genauigkeit des Massegehalts und Genauigkeitsklasse der Waage (Quelle: Eigene Darstellung)

Wird beispielsweise eine Lösung bestehend aus Natriumacetat-Trihydrat und Wasser mit einer Gesamtmasse von $m_{\text{ges}} = 300 \text{ g}$ mit einer Waage der Toleranzbreite von $\Delta m_{\text{salz}} = 1 \text{ g}$ hergestellt, ist die sich daraus ergebende Genauigkeit des Massegehalts $\Delta w_{\text{H}_2\text{O}} = \pm 0.1 \%$. Die benötigte Genauigkeitsklasse der Wägeeinrichtung hängt somit entscheidend von der damit hergestellten Gesamtmasse und der geforderten Genauigkeit des Massegehalts der Lösung ab. Die am Institut für Fertigungstechnik vorhandene Präzisionswaage PCB 1000-2 der Firma Kern (siehe Abbildung 4.26) weist eine ausreichende Genauigkeit von 0.1 g auf.¹⁴⁴ Für das Herstellen von beispielsweise $m_{\text{ges}} = 50 \text{ g}$ sind $m_{\text{salz}} = 47.3 \text{ g}$ Natriumacetat-Trihydrat nötig, das mit einer Genauigkeit von $\Delta m_{\text{salz}} = 0.1 \text{ g}$ eingewogen werden kann. Die somit hergestellte Lösung hat gemäß Diagramm 4.25 einen Massegehalt von $w_{\text{H}_2\text{O}} = 43 \pm 0.12 \text{ gew}\%$.

¹⁴⁴vgl. <https://www.kern-sohn.com>, 2017/11/13.



Abbildung 4.26: Präzisionswaage PCB 1000-2 (Quelle: Fa. Kern und Sohn GmbH (2017))

Das Mischen des Salzhydrates und des Wassers muss in einem Behältnis erfolgen, welches weder chemisch mit dem Gemisch reagiert noch beim Erwärmen des Gemisches defekt wird. Als Behältnis zum Mischen und Erhitzen wird eine Weithalslaborflasche GLS 80 von der Firma Bartelt (siehe Abbildung 4.27) verwendet. Dieses aus Glas hergestellte Behältnis weist eine Temperaturbeständigkeit von deutlich mehr als 100°C auf. Zudem kann die Flasche mit dem Verschluss wasserdicht verschlossen werden, sodass beim Erhitzen der Lösung kein Wasser verdunstet.¹⁴⁵ Durch die transparente Weithalslaborflasche kann eine visuelle Überwachung des Zustandes der Lösung erfolgen.



Abbildung 4.27: Weithalslaborflasche GLS 80 (Quelle: Fa. Bartelt GmbH (2017))

¹⁴⁵vgl. <https://shop.bartelt.at>, 2017/11/13.

4.9.2 Erhitzen

Die zuzuführende Wärmemenge, die das Gemisch aus festem Natriumacetat-Trihydrat und flüssigem Wasser von $T_0 = 20^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur) auf $T_1 = 95^\circ\text{C}$ erhitzt, kann gemäß Gleichung 4.7 ermittelt werden. Werden hierbei die Stoffdaten

- spezifische Wärmekapazität

$$\text{kristallines Natriumacetat-Trihydrat } c_{p,s}|_{T_0=20^\circ\text{C}}^{T_S=58^\circ\text{C}} = 2.79 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(nach Lane¹⁴⁶, Graue et al.¹⁴⁷ und Güemez et al.¹⁴⁸)

$$\text{Wasser } c_{p,H_2O}|_{T_0=20^\circ\text{C}}^{T_S=58^\circ\text{C}} = 4.21 \text{ kJ kg}^{-1}$$

(nach Sato¹⁴⁹)

$$\text{Lösung } c_{p,l}|_{T_S=58^\circ\text{C}}^{T_1=95^\circ\text{C}} = 3.45 \text{ kJ kg}^{-1}$$

(nach Araki et al.¹⁵⁰)

- spezifische latente Wärme $h_{latent} = 278 \text{ kJ kg}^{-1}$

(nach Meisingset et al.¹⁵¹)

- Massengehalt $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$

(nach Achatz¹⁵²)

eingesetzt, ergibt sich die zuzuführende Wärmemenge pro Kilogramm q_{zu} mit $415.46 \text{ kJ kg}^{-1}$. Die gesamte zugeführte Wärmemenge hängt von der Gesamtmasse m_{ges} gemäß Glg. 4.26 ab.

$$Q_{zu} = m_{ges} \cdot q_{zu} \quad (4.26)$$

Die für Versuche erhitzte Menge ist durch das Behältnis, in dem das Gemisch eingewogen und erhitzt wird, limitiert (Weithalslaborflasche GLS 80 fasst 1 l). Für die Berechnung der Heizleistung wird die zu erheizende Gesamtmasse mit $m_{ges} = 1 \text{ kg}$ sowie ein adiabates System (keine Wärmeverluste an die Umgebung) angenommen. Eine am Institut für Fertigungstechnik vorhandene Heizeinrichtung mit Magnetrührer¹⁵³ der Firma Bartelt (Heizleistung von 600 W), wie in Abbildung 4.28 dargestellt, erweist sich als passend.

¹⁴⁶vgl. Lane, 2016, S. 64-67.

¹⁴⁷vgl. Graue et al., 1981, S. 467.

¹⁴⁸vgl. Güemez et al., 2005, S. 25-31.

¹⁴⁹vgl. Sato, 1990, S. 48-55.

¹⁵⁰vgl. Araki et al., 1995, S. 1455-1466.

¹⁵¹vgl. Meisingset et al., 1984, S. 523-536.

¹⁵²vgl. Achatz, 2017, S. 39.

¹⁵³vgl. <https://shop.bartelt.at>, 2017/11/13.



Abbildung 4.28: Heizeinrichtung mit Magnetrührer (Quelle: Fa. Bartelt GmbH (2017))

Wird mehr als $m_{ges} = 1 \text{ kg}$ Gemisch erhitzt, muss eine höhere Heizleistung bereit gestellt werden, um das Gemisch in einer wirtschaftlichen Zeit zu erhitzen. Für die Anwendung im Herstellungsprozess von großen Objekten wird jedoch deutlich mehr Menge als zuvor erwähnt benötigt. Dementsprechend empfiehlt es sich, eine stärkere Heizeinrichtung mit höherer Heizleistung einzusetzen. Für den in dieser Arbeit entwickelten Prozess und die ersten Versuche mit einer geringen Menge der Lösung von maximal 1 kg ist jedoch die zuvor dargestellte Heizeinrichtung ausreichend.

4.9.3 Fördern

Das Fördern von Flüssigkeiten erfolgt mittels einer Pumpe und Förderleitungen. Pumpen können prinzipiell in Verdrängerpumpen und Strömungspumpen eingeteilt werden. Verdrängerpumpen fördern das Medium durch in sich geschlossene Volumina, während hingegen bei Strömungspumpen die Energieübertragung durch strömungsmechanische Vorgänge bewirkt wird. Für die Auslegung von Pumpen ist die spezifische Drehzahl n_q gemäß Gleichung 4.27 von Bedeutung. Dabei ist n die Drehzahl des angetriebenen Schaufelrades, Q_P der geförderte Volumenstrom und H_P die Förderhöhe der Pumpe.

$$n_q = n \cdot \frac{Q_P^{\frac{1}{2}}}{H_P^{\frac{3}{4}}} \quad (4.27)$$

Um einen passenden Pumpentyp auszuwählen, können die in Gleichung 4.27 vorhandenen Variablen abgeschätzt werden. Der Volumenstrom Q_P der Pumpe ist beispielsweise im Vergleich zu Kreiselpumpen relativ gering. In ersten Vorversuchen wurden Volumenströme von $< 5 \text{ ml min}^{-1}$ realisiert. Die Förderhöhe H_P muss verhältnismäßig groß sein, da mögliche Düsen einen relativ geringen Durchmesser und somit einen hohen quadratischen Strömungs-

widerstand k_A aufweisen. Je nach Düsendurchmesser wurde in Achatz experimentell ein Systemwiderstand von $k_A = 3.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^2 \text{ m}^{-5}$ (Düseninnendurchmesser: $d_D = 0.5 \text{ mm}$) bzw. $k_A = 1.6 \cdot 10^{11} \text{ s}^2 \text{ m}^{-5}$ (Düseninnendurchmesser: $d_D = 1.3 \text{ mm}$) ermittelt.¹⁵⁴

Folglich ergeben sich für die spezifische Drehzahl n_q in Gleichung 4.27 tendenziell geringe Werte. Abhängig von der spezifischen Drehzahl können in Diagramm 4.29 jene Pumpentypen mit der größten Effizienz (bester Wirkungsgrad η_{max}) gefunden werden.¹⁵⁵

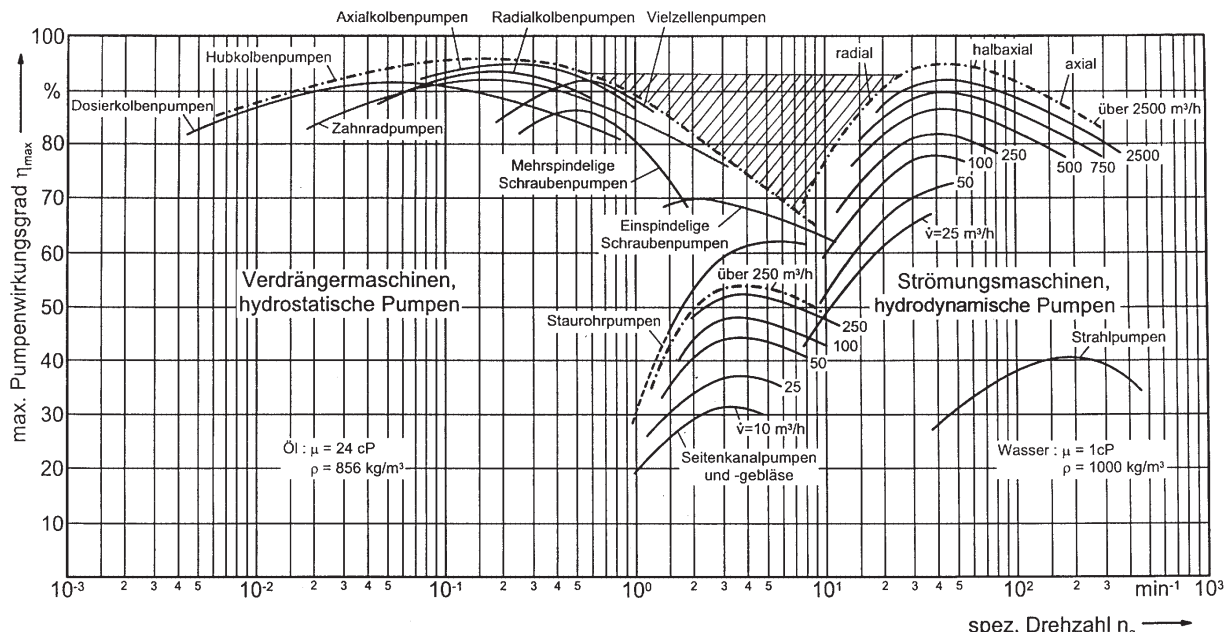


Abbildung 4.29: Auswahl von Pumpentypen (Quelle: Grabow (2002), S. 101)

Die Bauformen Kolbenpumpen, Zahnradpumpen und Schraubepumpen sind für eine Verwendung bei geringen spezifischen Drehzahlen zweckmäßig.

Je größer die Auftragungsrate eines Additiven Fertigungsverfahrens ist, desto wirtschaftlicher kann dieses Verfahren eingesetzt werden. Deshalb muss bei der Pumpenauslegung eine eventuelle Steigerung der Auftragungsrate und somit eine Erhöhung des Volumenstroms der Pumpe berücksichtigt werden. An dieser Stelle wird eine Erhöhung des Volumenstroms der Pumpe auf mindestens das Dreifache (15 ml min^{-1}) angestrebt.

Aufgrund der verhältnismäßig geringen Anschaffungskosten von Kolbenpumpen im Vergleich zu Zahnrad- und Schraubepumpen wird eine preiswerte Membrankolbenpumpe der Firma

¹⁵⁴vgl. Achatz, 2017, S. 48.

¹⁵⁵vgl. Grabow, 2002, S. 100-106.

Schwarzer Precision, Typ SP 570 EC-LD (Volumenstrom zwischen $Q_P = 1.5 - 15 \text{ ml min}^{-1}$ einstellbar), wie in Abbildung 4.30 dargestellt, gewählt. Die Regelung des Volumenstroms erfolgt mit der an der Pumpe angelegten Gleichspannung von $U_P = 2 \text{ V}$ bis $U_P = 8 \text{ V}$. Die Förderhöhe H_P beträgt $30 \text{ mH}_2\text{O}$, was einem Pumpenausgangsdruck von $p_P = 294300 \text{ Pa}$ entspricht.¹⁵⁶



Abbildung 4.30: Membrankolbenpumpe Typ SP 570 EC-LD (Quelle: Fa. Schwarzer Precision GmbH (2017))

Für die Auswahl der Förderleitungen kann zusätzlich zu den bereits definierten Kriterien die Anforderung gestellt werden, dass das Material eine gute Biegeelastizität aufweisen soll. Dies ist nötig, damit die Förderleitungen mögliche Bewegungen/Vibrationen des Prozesses ohne Schädigung ertragen und sich die Montage einfach gestaltet.

Diese Kriterien erfüllen die meisten handelsüblichen Kunststoffschläuche. Für die Verwendung als Förderleitung wird eine Kunststoffleitung der Firma Norres, Typ 401 MHF (Innendurchmesser: 4 mm , Wandstärke: 1 mm , Material: Polyurethan) gewählt. Dieser ist bis zu einer Temperatur von 125°C beständig.¹⁵⁷

4.9.4 Kühlen

Das Kühlen der Lösung in der Kühleinheit erfolgt von $T_1 \approx 95^\circ\text{C}$ auf $T_3 \approx 60^\circ\text{C}$. Die dafür benötigte Wärmemenge kann nach Gleichung 4.11 berechnet werden. Die für diese Gleichung benötigte Dichte der Lösung wird durch eine Mittelwertbildung nach folgender Gleichung 4.28 bestimmt.

$$\rho_l \Big|_{T_3=60^\circ\text{C}}^{T_1=95^\circ\text{C}} = \frac{\rho_l \Big|_{T_3=60^\circ\text{C}}^{T_3=60^\circ\text{C}} + \rho_l \Big|_{T_1=95^\circ\text{C}}^{T_1=95^\circ\text{C}}}{2} \quad (4.28)$$

¹⁵⁶vgl. <https://www.schwarzer.com>, 2017/11/13.

¹⁵⁷vgl. <https://www.norres.com>, 2017/11/13.

Mit den Werten aus Gleichung 4.20 ($\rho_l \Big|_{T_3=60^\circ C}^{T_1=95^\circ C} = 1285 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_l \Big|_{T_1=95^\circ C}^{T_3=60^\circ C} = 1260 \text{ kg m}^{-3}$) ergibt sich damit eine mittlere Dichte der Lösung zu $\rho_l \Big|_{T_3=60^\circ C}^{T_1=95^\circ C} = 1273 \text{ kg m}^{-3}$.

Die spezifische Wärmekapazität kann wegen des in Gleichung 4.19 explizit vorliegenden analytischen Zusammenhanges nach Gleichung 4.29 berechnet werden.

$$c_{p,l} \Big|_{T_3=60^\circ C}^{T_1=95^\circ C} = \frac{1}{T_1 - T_3} \cdot \int_{T_3}^{T_1} c_{p,l}(T) \, dT \quad (4.29)$$

Wird für Wasser mit einer mittleren spezifischen Wärmekapazität von $c_{p,H_2O} = 4196 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gerechnet, ergibt sich die spezifische Wärmekapazität der Lösung zu

$$c_{p,l} \Big|_{T_3=60^\circ C}^{T_1=95^\circ C} = 2785 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Der zu fördernde Volumenstrom wurde bereits zuvor mit der ausgewählten Pumpe (Membrankolbenpumpe: $1.5 - 15 \text{ ml min}^{-1}$) festgelegt.

Die maximale Kühlleistung errechnet sich mit der maximalen Förderleistung der Pumpe von 15 ml min^{-1} zu $Q_{ab} \approx 40 \text{ W}$. Eine Realisierung der Kühlstrecke kann auf unterschiedlichste Weise erfolgen. Auf Grund der geringen Masse und der guten Regelbarkeit im Vergleich zu anderen Kühlmechanismen wird ein auf dem Peltier-Effekt basierendes Kühlsystem gewählt.

Ein Vorteil ist bei diesem Effekt, dass durch eine Umkehr der Stromrichtung ein Heizbetrieb möglich ist. Die in den Leitungen nahe dem Peltier-Element auskristallisierte Lösung kann durch Wärmezufuhr somit wieder verflüssigt werden. Die Kombinationen von Peltier-Elementen mit Durchströmeinheiten für Flüssigkeiten werden als Direkt-Flüssigkeitskühlgeräte bezeichnet. Der Vorteil von solchen kompakten Einheiten ist, dass diese bereits fertig zusammengebaut und betriebsbereit geliefert werden. In Abbildung 4.31 ist das gewählte Direkt-Flüssigkeitskühlgerät der Fa. Telemeter GmbH dargestellt.

Die Kühlleistung beträgt bei dem gewählten Direkt-Flüssigkeitskühlgerät $Q_{ab} = 59 \text{ W}$ bei einer Gleichstromversorgung von $I = 4.2 \text{ A}$ und $U = 12 \text{ V}$. Die Masse des Bauteils beträgt lediglich $m = 0.4 \text{ kg}$.¹⁵⁸

4.9.5 Auftragen

Das Auftragen der Lösung auf die Bauplattform wurde bereits in fünf unterschiedliche Phasen eingeteilt. Phase 1 (Ausströmen der stabilen flüssigen Lösung aus der Düse) entscheidet

¹⁵⁸vgl. <https://telemeter.info>, 2017/11/20.



Abbildung 4.31: Direkt-Flüssigkeitskühlgerät Nr. 31137 (Quelle: Fa. Telemeter GmbH (2017))

über einen strahl- oder tropfenartigen Austritt (Zerfallsregime) der Lösung aus der Düse und somit über Prozessparameter und Düsenabmessungen. Die Düsenabmessungen können nach folgenden limitierenden Kriterien bestimmt werden:

Kriterium I: minimaler Volumenstrom der Pumpe

Abhängig von der Reynolds-Zahl Re kann der Düseninnendurchmesser d_D mit dem Volumenstrom der Pumpe Q_P wie in Gleichung 4.30 verknüpft werden.

$$d_D = \frac{4 \cdot Q_P}{Re \cdot \nu_l \cdot \pi} \quad (4.30)$$

Wird der in Gleichung 4.30 dargestellte Düseninnendurchmesser d_D in die Definition der Ohnesorge-Zahl Oh substituiert, so ergibt sich Gleichung 4.31.

$$Oh_I = \underbrace{\sqrt{Re}}_{\text{Strömung}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{Q_P}}}_{\text{Pumpe}} \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{\pi}}{2}}_{\text{Geometrie}} \cdot \underbrace{\frac{\eta_l^{\frac{3}{2}}}{\rho_l \cdot \sqrt{\sigma_l}}}_{\text{Stoffdaten}} \quad (4.31)$$

Abhängig von den in erster Näherung auf eine Temperatur von $75^\circ C$ bezogenen Stoffwerten (Dichte der Lösung $\rho_{l,75^\circ C} = 1265.76 \text{ kg m}^{-3}$, dynamische Viskosität der Lösung $\eta_{l,75^\circ C} = 0.00502 \text{ Pa s}$ und Oberflächenspannung der Lösung gegen Luft $\sigma_{l,75^\circ C} = 0.07302 \text{ N m}^{-1}$) ergibt sich Gleichung 4.32 für den minimalen Volumenstrom der Pumpe $Q_{P,min} = 1.5 \text{ ml min}^{-1}$.

$$Oh_I = 0.005829 \cdot \sqrt{Re} \quad (4.32)$$

Kriterium II: maximaler Volumenstrom der Pumpe

Analog kann dazu Gleichung 4.33 für den maximalen Volumenstrom der Pumpe $Q_{P,max} = 15 \text{ ml min}^{-1}$ angeschrieben werden.

$$Oh_{II} = 0.001843 \cdot \sqrt{Re} \quad (4.33)$$

Kriterium III: maximaler Förderdruck der Pumpe

Der maximale Förderdruck der Pumpe limitiert den minimalen Düseninnendurchmesser nach unten. Bei sehr kleinen Düseninnendurchmessern ist die resultierende Kraft aus der Oberflächenspannung zwischen Lösung und Düse größer als die flächenbezogene Druckkraft der Pumpe. Dies hat zur Folge, dass ein Fördern der Lösung durch die Düse mit dem zur Verfügung stehenden Pumpenausgangsdruck nicht möglich ist. Dieser Grenzfall kann, ausgehend vom Kräftegleichgewicht, mit Gleichung 4.34 berechnet werden.

$$p_P \cdot A_D = \sigma_l \cdot U_D \quad (4.34)$$

Werden Düseninnenumfang ($U_D = d_D \cdot \pi$) und Düseninnenquerschnittsfläche ($A_D = \frac{d_D^2 \cdot \pi}{4}$) in Gleichung 4.34 substituiert, kann Glg. 4.34 zu Glg. 4.35 angeschrieben werden.

$$d_D = \frac{4 \cdot \sigma_l}{p_P} \quad (4.35)$$

Damit kann die Ohnesorge-Zahl wie in Gleichung 4.36, abhängig vom Pumpenausgangsdruck p_P , dargestellt werden.

$$Oh_{III} = \underbrace{\sqrt{p_P}}_{\text{Pumpe}} \cdot \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{Geometrie}} \cdot \underbrace{\frac{\eta}{\sigma_l \cdot \sqrt{\rho_l}}}_{\text{Stoffdaten}} \quad (4.36)$$

Werden in Gleichung 4.36 die auf $75^\circ C$ gemittelten Stoffwerte wie zuvor und mit $p_P = 294300 \text{ Pa}$ der maximal mögliche Pumpenausgangsdruck eingesetzt, ergibt sich für die Ohnesorge-Zahl der Wert in Gleichung 4.37.

$$Oh_{III} = 0.524164 \quad (4.37)$$

Kriterium IV: selbstständiges Auslaufen aus der Düse

Bei sehr großen Düsendurchmessern tritt auf Grund der Gewichtskraft im Erdschwerefeld ein selbstständiges Auslaufen von Flüssigkeiten aus vertikalen Kapillaren auf. Dieses Verhalten wird mit der Bond-Zahl Bo (Gleichung 4.38) beschrieben. Die Bond-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl und bildet das Verhältnis von Schwerkraft zu Kapillarkraft ab.

$$Bo = \frac{d_D^2 \cdot \rho_l \cdot g}{\sigma_l} \quad (4.38)$$

Abhängig von der Bond-Zahl kann die Ohnesorge-Zahl gemäß Glg. 4.39 dargestellt werden.

$$Oh_{IV} = \underbrace{\frac{1}{Bo^{\frac{1}{4}}}}_{\text{selbst. Ausl.}} \cdot \underbrace{g^{\frac{1}{4}}}_{\text{Erdschwerefeld}} \cdot \underbrace{\frac{\eta_l}{\rho_l^{\frac{1}{4}} \cdot \sigma_l^{\frac{3}{4}}}}_{\text{Stoffdaten}} \quad (4.39)$$

Für $Bo > 28$ wird die Flüssigkeitsoberfläche an der Kapillaröffnung instabil, und die Flüssigkeit läuft aus.¹⁵⁹

Werden die Stoffdaten, die Erdbeschleunigung und der zuvor erwähnte Grenzwert für die Bond-Zahl in Gleichung 4.39 eingesetzt, errechnet sich der in Glg. 4.40 dargestellte Wert.

$$Oh_{IV} = 0.004609 \quad (4.40)$$

Kriterium V: Zerfallsregime an der Düse

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl der Düsenabmessungen ist das Zerfallsregime der Flüssigkeit nach dem Düsenaustritt (Abtropfen - Zertropfen - Zerwellen - Zerstäuben). Bode¹⁶⁰ beschrieb die Übergangsschwellen zwischen den Zerfallsregimen durch folgende Gleichungen:

Zertropfen - Zerwellen:

$$Oh_V = 132.3 \cdot Re^{-1.259} \quad (4.41)$$

Zerwellen - Zerstäuben:

$$Oh_V = 792.5 \cdot Re^{-1.229} \quad (4.42)$$

¹⁵⁹vgl. Schmidt et al., 1980, S. 304 –311.

¹⁶⁰vgl. Bode, 1991.

Das Zerfallsregime des Zerwellens soll durch Wahl des Düseninnendurchmessers d_D vermieden werden. Hier erfolgt die Auflösung des Flüssigkeitsstrahls durch sinusförmige Verformungen der Strahlmasse.¹⁶¹ Dieses Verhalten ist nicht kontrollierbar. Deshalb stellt der Übergang Zertropfen - Zerwellen die Grenze dar.

McCarthy et al.¹⁶² zeigten zudem, dass das Zerfallsregime wesentlich vom Aspektverhältnis (Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis) der Düse beeinflusst wird. Die von Von Ohnesorge gefundenen Übergänge der Zerfallsregime sind nur für ein Aspektverhältnis von Düsenlänge l_D zu Düseninnendurchmesser d_D von 10 gültig. Um die von Von Ohnesorge gefundenen Zusammenhänge anwenden zu können, ist daher mit der Wahl des Düseninnendurchmessers auch die Düsenlänge definiert.

Kriterium VI: Splashing-Stabilität

Erfolgt das Auftragen der Tropfen unter Standardbedingungen (1 atm) vereinfacht sich die bereits in dieser Arbeit angeführte Stabilitätsgrenze zu

$$Oh_{VI} = 0.35 \cdot Re^{-0.5} \quad (4.43)$$

welche durch Vander Wal et al.¹⁶³ experimentell bestätigt wurde. Diese Stabilitätsgrenze ist ein wichtiges Kriterium für die Bestimmung der Prozessparameter. Die durch Gleichung 4.43 bestimmte Grenze hängt allerdings von der Oberflächenbeschaffenheit der Bauplatzform ab, so dass sie eher als ein Richtwert angesehen werden muss, ab dem Splashing auftreten kann.

Zusammengefasste Darstellung

Die zuvor hergeleiteten und errechneten Kriterien können in einem doppellogarithmischen Nomogramm, wie in Abbildung 4.32 dargestellt, eingetragen werden. Jener Bereich, in dem die Düse gewählt werden kann, ist darin farbig markiert.

Für die Wahl des Düseninnendurchmessers können demnach die in Gleichung 4.44 dargestellten Grenzwerte der Ohnesorge-Zahl abgelesen werden.

$$0.004609 < Oh < 0.100870 \quad (4.44)$$

¹⁶¹vgl. Von Ohnesorge, 1936, S. 355-358.

¹⁶²vgl. McCarthy et al., 1974, S. 1-20.

¹⁶³vgl. Vander Wal et al., 2006, S.53-59.

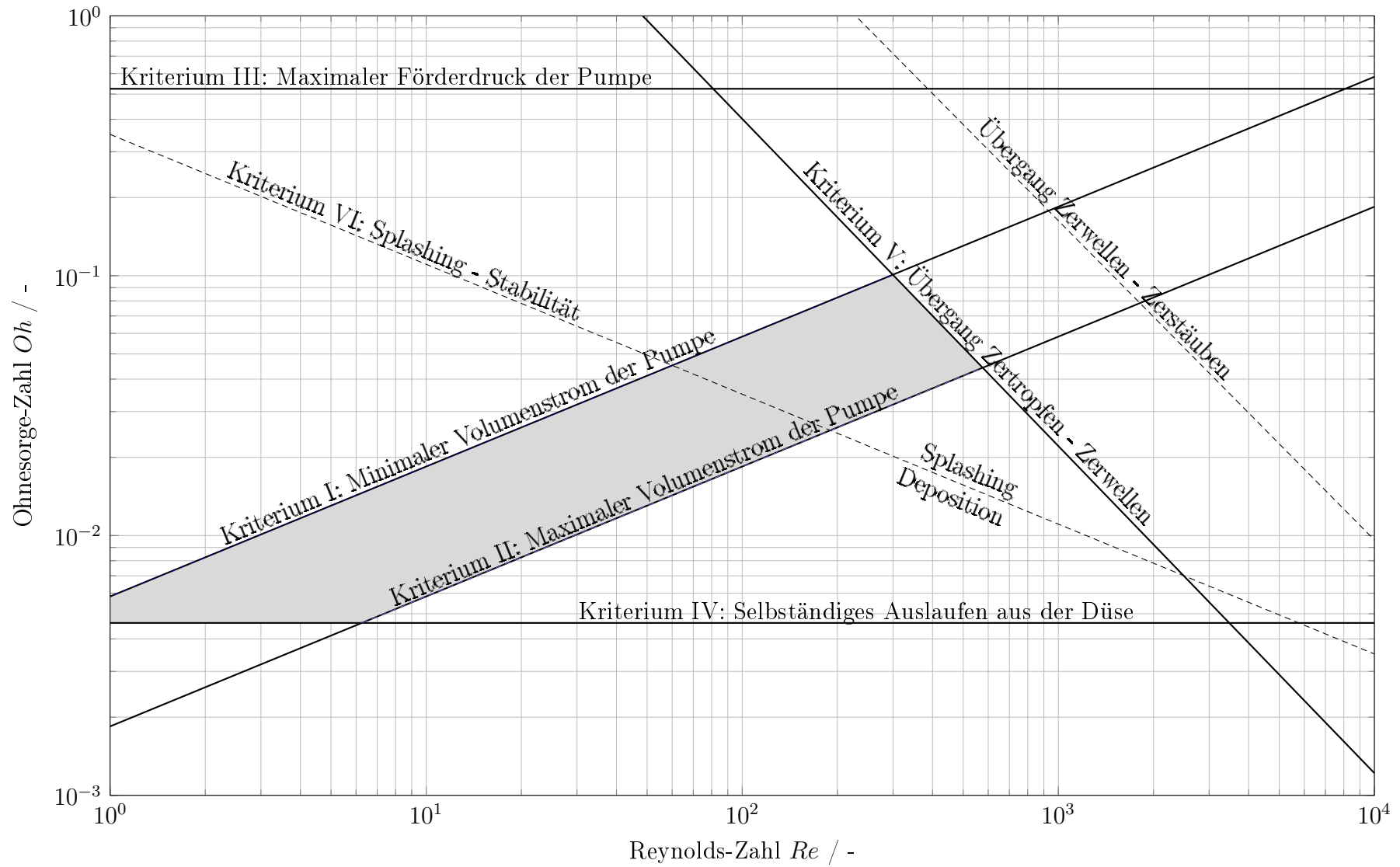


Abbildung 4.32: Ohnesorge-Reynolds-Nomogramm (Quelle: Eigene Darstellung)

Dieser Bereich lässt sich mit Hilfe der Definition der Ohnesorge-Zahl in einen Düseninnendurchmesser umrechnen. Wird hierbei mit den auf $75^\circ C$ bezogenen Stoffwerten der Lösung gerechnet ($\eta_l = 0.005020 \text{ Pa s}$, $\rho_l = 1273 \text{ kg m}^{-3}$ und $\sigma_l = 0.07302 \text{ N m}^{-1}$), ergibt sich folgender theoretischer Bereich, in dem der Düseninnendurchmesser gewählt werden kann.

$$0.03 \text{ mm} < d_D < 12.84 \text{ mm} \quad (4.45)$$

Praktikabel ist jedoch die Wahl des Düsendurchmessers d_D im unteren des in Gleichung 4.45 dargestellten Bereichs. Dies lässt sich mit folgenden Tatsachen begründen:

- Bei großen Durchmessern bewirken geringste Vibrationen Instabilitäten der Flüssigkeitssäule in der Düse. Diese können zum unkontrollierten Auslaufen der Flüssigkeit aus der Düse führen.
- Sehr kleine Durchmesser hingegen sind auf Grund des aufwändigeren Herstellungsprozesses teurer und bedingen zudem eine extrem kurze Düsenlänge ($l_D = 10 \cdot d_D$), wodurch die Fixierung an der Anlage erschwert wird.

Die Wahl des Düsendurchmessers d_D im unteren Bereich bewirkt eine geringe Düsenlänge und somit eine kurze Bauweise der Düse. Tabelle 4.10 zeigt die Daten der gewählten Düsen.

Tabelle 4.10: Geometriedaten der gewählten Düsen (Quelle: Eigene Darstellung)

Düse Nr.	Düseninnendurchmesser $d_D \text{ [mm]}$	Düsenlänge $l_D \text{ [mm]}$
1	0.6	6
2	0.9	9
3	1.0	10
4	1.5	15

In Abbildung 4.33 ist die Düsengeometrie dargestellt. Wichtige Geometriedaten der Düse sind der Düseninnendurchmessers d_D und die Düsenlänge l_D .

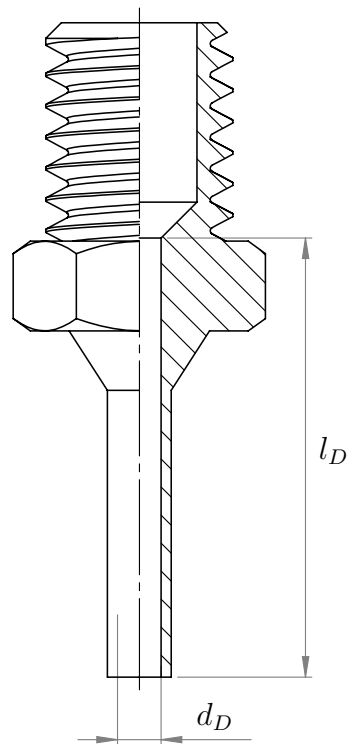


Abbildung 4.33: Düse im Halbschnitt (Quelle: Eigene Darstellung)

4.9.6 Steuerung

Für die Regelung des Direkt-Flüssigkeitskühlgerätes empfiehlt dessen Hersteller das in Abbildung 4.34 dargestellte zugehörige Regelelement.

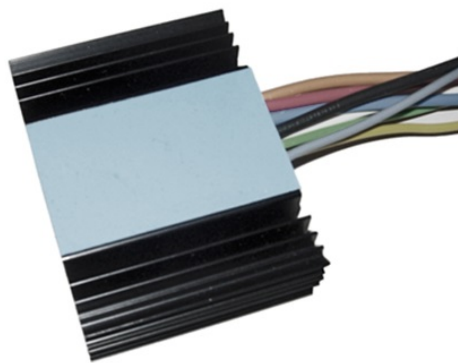


Abbildung 4.34: Regler Typ QC-PC-CO-CH1 (Quelle: Fa. Quickcool GmbH (2017))

Dieses wird mit einer Versorgungsspannung von 12 V bis 24 V betrieben und ist temperaturbeständig von -40°C bis $+100^{\circ}\text{C}$.¹⁶⁴ Am Regler befindet sich ein Signaleingang für das

¹⁶⁴vgl. <https://www.quick-cool-shop.de>, 2017/12/05.

ebenfalls enthaltene Thermoelement. Mit diesem Thermoelement wird die Temperatur auf der Messspitze gemessen. Diese Messspitze wird in einer Bohrung an der Düse angebracht und so platziert, dass diese von der Lösung umströmt wird. Dadurch erfolgt die Temperaturmessung der Lösung unmittelbar vor dem Austritt an der Düsennadelspitze.

Um die Temperatur am Regler einzustellen, wird ein Display benötigt, welches ebenfalls vom Hersteller des Direkt-Flüssigkeitskühlgerätes empfohlen wird. Das gewählte und in Abbildung 4.35 dargestellte Display zeigt zudem die am Temperatursensor gemessene und am Regler eingestellte Temperatur an.



Abbildung 4.35: Display Typ QC-PC-D-CH1 (Quelle: Fa. Quickcool GmbH (2017))

Damit die Membrankolbenpumpe gesteuert werden kann, wird ein Microcontroller der Marke myAVR nach Abbildung 4.36 angeschafft. Dieser kann mit einer externen Spannungsversorgung zwischen 6 V und 12 V betrieben werden und besitzt zur Kommunikation mit externen Einheiten (mit bspw. einem Computer) eine USB Schnittstelle.¹⁶⁵



Abbildung 4.36: Microcontroller Typ mySmartControl MK3 (Quelle: Fa. myAVR GmbH (2017))

¹⁶⁵vgl. <https://www.myavr.de>, 2017/12/05.

4.9.7 Massengehaltmessung

In Tabelle 4.11 sind ausgewählte Möglichkeiten angeführt, um den Massengehalt der Lösung zu ermitteln.

Tabelle 4.11: Möglichkeiten zur Ermittlung des Massengehalts einer Lösung (Quelle: Eigene Darstellung)

Prinzip	Bezeichnung	beeinflusste phys. Größe	Messapparatur
Optisch	Refraktometrie	Brechungsindex	Refraktometer
Gravimetrisch	Gravimetrie	Dichte	Kugelfallviskosimeter, Biegeschwinger
Elektrisch	Konduktometrie	Leitwert	Leitwertsonde

Refraktometrie: Die Refraktometrie ist ein optisches Analyseverfahren, das vom Brechungsindex auf den Massengehalt einer Lösung rückschließen lässt. Diese Art der Messung ist sehr empfindlich gegenüber einer Verschmutzung in der Lösung, wodurch dieses Messprinzip nicht weiter in Betracht gezogen wird.

Gravimetrie: Bei der Gravimetrie wird die Dichte, eine stoffspezifische Kenngröße, zur Charakterisierung der Lösung verwendet. Bei vielen Lösungen ist die Dichte dem Massengehalt proportional. Diese kann mittels eines Kugelfallviskosimeters, Biegeschwingers, etc. ermittelt werden. Die Messung mittels eines Kugelfallviskosimeters ist jedoch relativ zeitaufwändig, wodurch eine ‚inline‘-Messung nicht möglich ist. Diese Möglichkeit bietet der Biegeschwinger, jedoch mit dem Nachteil, dass die Kosten im Vergleich zu anderen Systemkomponenten um mehrere Zehnerpotenzen höher sind. Dadurch scheidet Kugelfallviskosimeter und Biegeschwinger als Messapparatur aus.

Konduktometrie: In Lösungen befindet sich auf Grund von Dissoziationsprozessen eine konzentrationsabhängige Anzahl an Ionen. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung ist ein Maß für diese Anzahl der Ionen. Dazu wird an ein Elektrodenpaar in der Lösung eine Spannung angelegt und der fließende Strom gemessen. Dieser ist dem Leitwert proportional. Da der Leitwert temperaturabhängig ist, muss neben dem Leitwert auch die Temperatur der Lösung gemessen werden. Die Messung mittels eines Leitfähigkeitssensors ist ein preiswertes und rasches Messprinzip, weshalb es in diesem Prozess Anwendung findet.

Abbildung 4.37 zeigt den gewählten Leitfähigkeitssensor GLF100 der Firma Greisinger. Dieser besitzt einen Messbereich von 0 mS cm^{-1} bis 100 mS cm^{-1} bzw. von -5°C bis 80°C bei einer Genauigkeit von $\pm 0.5 \%$.¹⁶⁶



Abbildung 4.37: Leitfähigkeitssensor Typ GLF100 (Quelle: Fa. Greisinger GmbH (2017))

Durchgeführte Versuche mit dem in Abbildung 4.37 dargestellten Leitfähigkeitssensor mit unterschiedlichen Massengehalten bei verschiedenen Temperaturen zeigen, dass es möglich ist, auf Grund von Temperatur T und gemessenem Leitwert γ_l nach Diagramm 4.38 auf den Massengehalt der Lösung rückzuschließen.¹⁶⁷

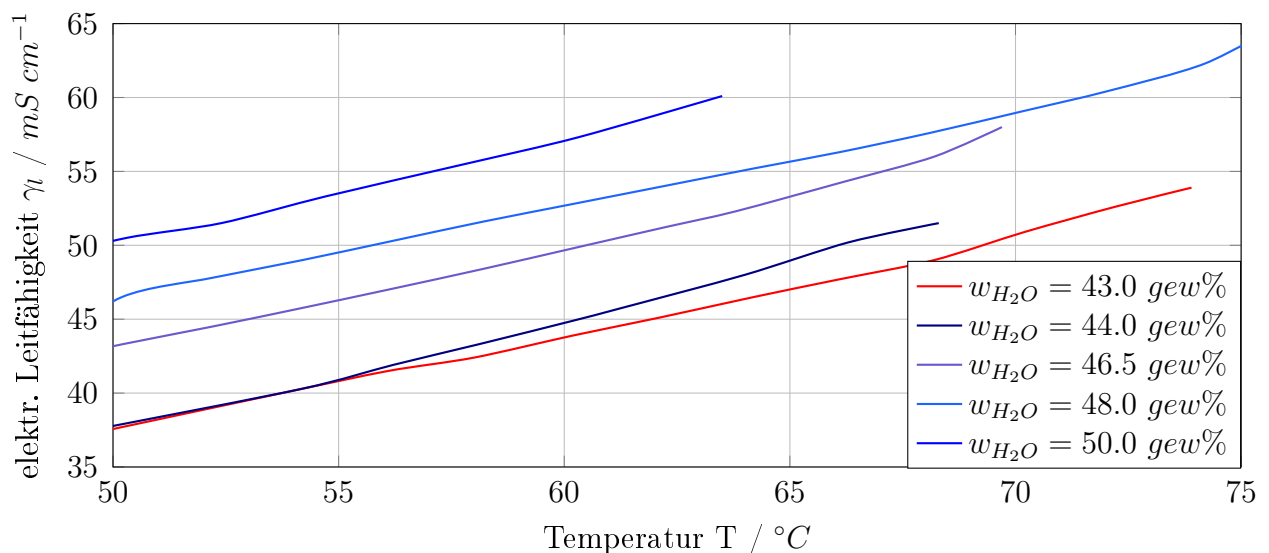


Abbildung 4.38: Gemessene Leitfähigkeiten von Lösungen unterschiedlicher Konzentration (Quelle: In Anlehnung an Achatz (2017), S. 35)

¹⁶⁶vgl. <https://www.greisinger.de>, 2017/11/28.

¹⁶⁷vgl. Achatz, 2017, S. 35.

4.9.8 Temperaturmessung

Tabelle 4.12 zeigt einige mögliche Messprinzipien zur Ermittlung der Temperatur.¹⁶⁸

Da bereits im Regler des Direkt-Füssigkeitskühlgerätes ein Thermoelement integriert ist, wird keine eigene Komponente zur Erfassung der Temperatur benötigt.

Tabelle 4.12: Möglichkeiten zur Temperaturmessung (Quelle: Parthier (2008), S. 161-169)

Prinzip	beeinflusste phys. Größe	Messapparatur
Elektrisch	Widerstand	Widerstandssensor
Elektrisch	Spannung	Thermoelement
Elektrisch	Sperrstrom an Halbleiterübergängen	Halbleiter
Optisch	Strahlungsintensität	Strahlungspyrometer
Motorisch	Frequenz	Schwingquarz mit definiertem Temperaturverhalten

¹⁶⁸vgl. Parthier, 2008, S. 161-169.

4.10 Integration der Systemkomponenten

Um die ausgewählten Systemkomponenten konstruktiv zu vernetzen, gibt es zwei grundlegende Möglichkeiten:

Möglichkeit 1: Entwurf und Gestaltung einer kompletten Anlage, beginnend bei den Linearführungen der angetriebenen Achsen bis hin zur Implementierung spezieller Programme, die den Auftragsprozess mit Hilfe von Sensoren und Aktuatoren regeln.

Möglichkeit 2: Entwurf und Gestaltung einer flexiblen Einheit, die wahlweise an verschiedenen Werkzeugmaschinen aufgenommen werden kann. Die Kommunikation erfolgt über die Maschinensteuerung und einem auf der flexiblen Einheit montierten Microcontroller, der alle auf der Einheit befindlichen Systemkomponenten innerhalb eines abgeschlossenen Regelkreises regelt.

Möglichkeit 2 bietet folgende Vorteile im Vergleich zu Möglichkeit 1:

- Flexibler Einsatz an unterschiedlichen Werkzeugmaschinen.
- Geringer Aufwand in der Planung und Konstruktion des Fertigungsverfahrens.
- Geringer Invest bei der Beschaffung der Systemkomponenten.
- Raschere Montage des Druckkopfs.
- Unkomplizierte Instandhaltung des Fertigungsverfahrens.
- Limitierendes Element für die Größe der zu erzeugenden Bauteile ist nicht die flexible Einheit, sondern die Größe der Werkzeugmaschine.
- Einfacher Transport.

Aus den oben genannten Gründen wird eine flexible Einheit anstatt einer kompletten Anlage entwickelt. Diese flexible Einheit wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Druckkopf bezeichnet, womit angedeutet werden soll, dass es sich um ein auf Werkzeugmaschinen montiertes Werkzeug handelt, mit dem schichtweise Material aufgetragen werden kann.

4.10.1 Komponententest

Bevor mit der Konstruktion des Druckkopfs begonnen werden kann, wird vorab der Prozess mit den gewählten Systemkomponenten aufgebaut und getestet, wie in Abbildung 4.39 dargestellt. Die Ansteuerung von Direkt-Flüssigkeitskühlgerät und Pumpe erfolgt in diesem Versuch mittels Labornetzgerät und manuell eingestellten elektrischen Größen.

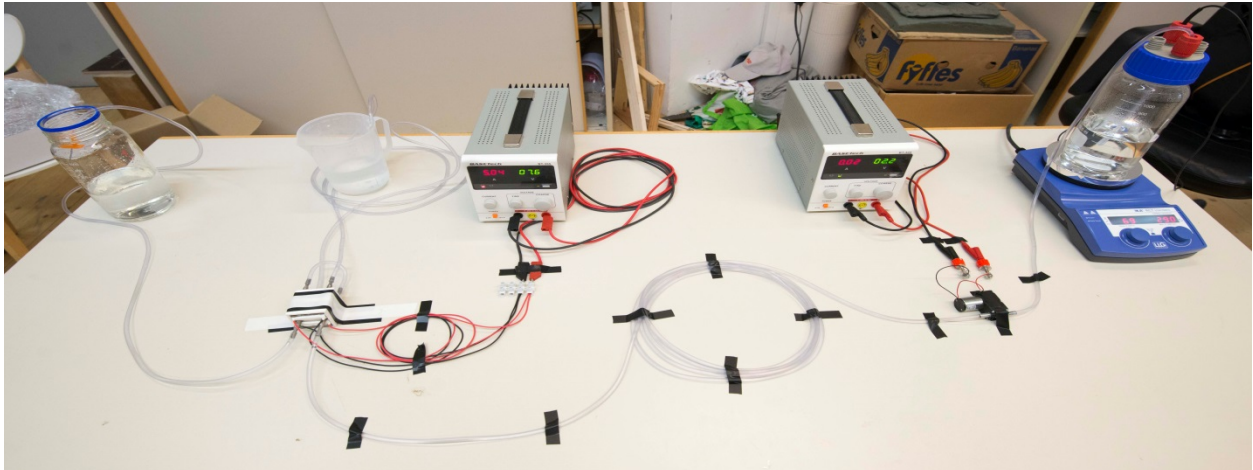


Abbildung 4.39: Versuchsaufbau mit ausgewählten Systemkomponenten (Quelle: Eigene Darstellung)

Es stellt sich heraus, dass die gewählten Systemkomponenten die an sie gestellten Anforderungen erfüllen und im Betrieb zuverlässig arbeiten.

Besondere Aufmerksamkeit muss dem Kaltstart des Auftrageprozesses entgegengebracht werden. Hier sind die Wärmeverluste der sich bei etwa 95°C befindlichen Lösung und der sich bei Raumtemperatur befindlichen Systemkomponenten besonders groß. Dies führt zu einer Kristallisation der Lösung, bevor diese die Düse erreicht und schichtweise aufgetragen werden kann. Dadurch ist es zweckmäßig, das System mit ihren Komponenten mit heißem Wasser ähnlicher Temperatur zu erwärmen und nach Erreichen einer stationären Betriebstemperatur das Wasser durch die Lösung zu ersetzen.

Weiter ist die Reinigung nach Beendigung des Druckprozesses besonders aufwändig, wenn die Lösung in den Systemkomponenten auf Grund der fallenden Temperatur beim Auskühlen kristallisiert. In diesem Fall muss die Membrankolbenpumpe zerlegt und jedes Einzelteil separat gereinigt werden. Um dies zu verhindern, muss das Beenden des Auftrageprozesses ebenfalls mit (heißem oder kaltem) Wasser erfolgen. Die Lösung wird jetzt durch das Wasser ersetzt und das System damit gespült und gereinigt.

4.10.2 Konstruktion

Nach erfolgtem Komponententest wird der Druckkopf geplant und konstruiert, wie Abbildung 4.40 zeigt. Alle Systemkomponenten werden auf einem abgekanteten Aluminiumblech montiert. Die im richtigen Massenverhältnis hergestellte und auf Temperatur (95°C vor Eintritt in die Förderleitung) erhitzte Lösung wird in der Förderleitung von der Membrankolbenpumpe angesaugt. Diese fördert die Lösung in das Direkt-Flüssigkeitskühlgerät, wo die Abkühlung auf etwa 60°C stattfindet. Unmittelbar angeschlossen ist die Düse (inkl. Temperatursensor), wo die Lösung auf die Bauplattform aufgebracht wird. Die Regelung des Direkt-Flüssigkeitskühlgerätes erfolgt über den vom Hersteller angebotenen Peltier-Regler, auf dem Display kann die zu erreichende Solltemperatur eingestellt werden. Die Steuerung der Membrankolbenpumpe und die Kommunikation zur Anlage erfolgt mittels Microcontroller.

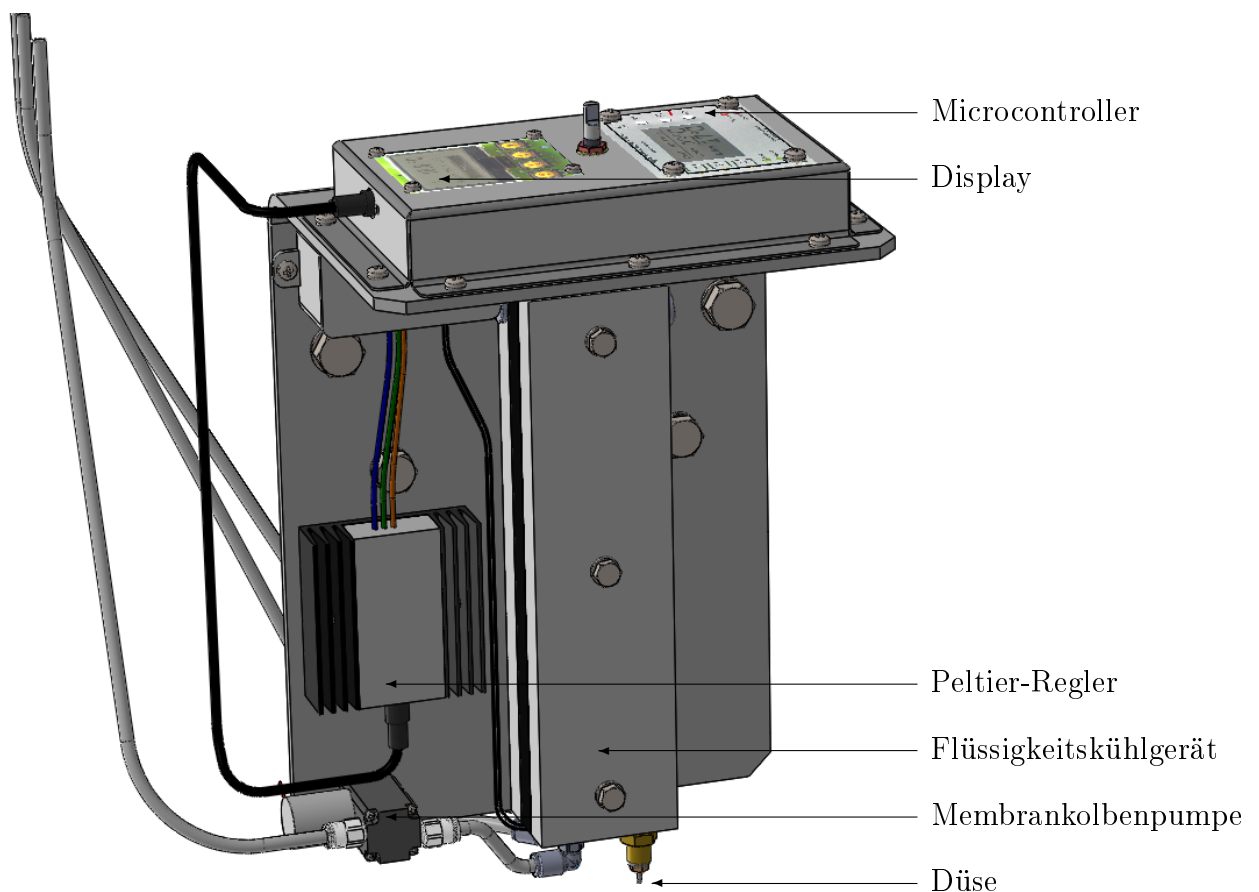


Abbildung 4.40: Konstruierter Druckkopf (Quelle: Eigene Darstellung)

4.10.3 Montage

In Abbildung 4.41 ist der zusammengebaute Druckkopf dargestellt. Die Montage sowie alle weiteren in dieser Arbeit beschriebenen Versuche erfolgen auf einem an der Technischen Universität Graz vorhandenen Roboter des Herstellers ABB.



Abbildung 4.41: Montierter Druckkopf (Quelle: Eigene Darstellung)

4.11 Inbetriebnahme

Bei Versuchen sind hohe Wärmeverluste der Lösung trotz hoher Oberflächentemperatur des Zulaufs zu lokalisieren. Die Infrarotaufnahme in Abbildung 4.42 zeigt, dass trotz hoher Oberflächentemperatur des Zulaufs (Messpunkt 1: 70.3°C) und abgeschaltetem Direkt-Flüssigkeitskühlgerät die Oberflächentemperatur der Düse signifikant (Messpunkt 3: 31.1°C) niedriger ist. Der größte thermische Verlust entsteht beim Durchströmen der Lösung durch das Direkt-Flüssigkeitskühlgerät. Auf Grund der einfacheren Handhabung wird der in der folgenden Abbildung dargestellte Versuch mit Wasser durchgeführt.

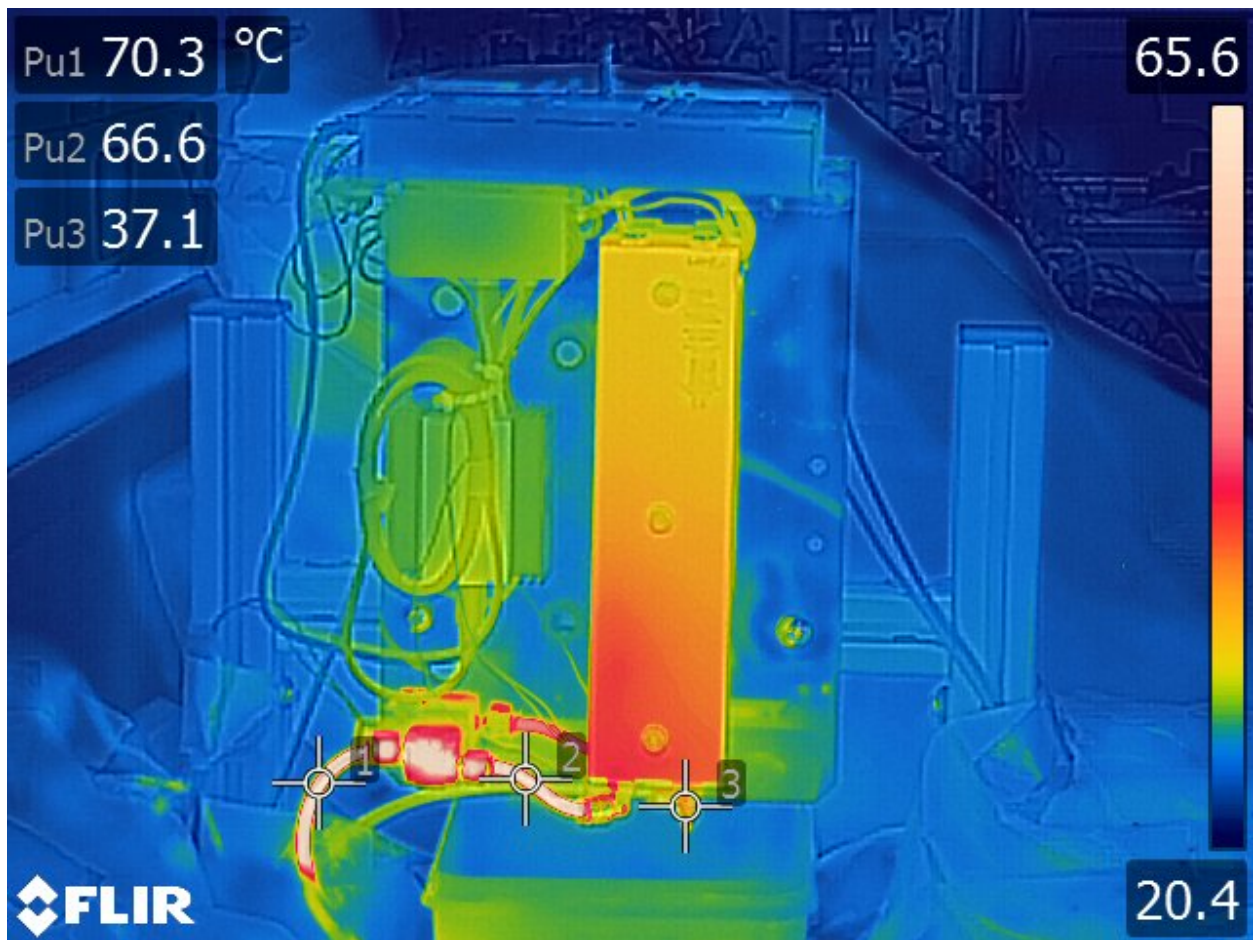


Abbildung 4.42: Natürliche thermische Verluste (Quelle: Eigene Darstellung)

Abbildung 4.43 zeigt den Einfluss der Fördermenge der Pumpe auf das Temperaturverhalten des Prototypen. Die dargestellten Kurven machen deutlich, dass bei einem erhöhten Volumenstrom ebenfalls größere thermische Verluste zu beobachten sind. Diese Temperaturabhängigkeit ist annähernd linear (Messpunkt 1: $R^2 = 0.95$, Messpunkt 2: $R^2 = 0.64$, Messpunkt 3: $R^2 = 0.66$).

Daher muss bei geringen Fördermengen der Membrankolbenpumpe die Vorlauftemperatur (Messpunkt 1) erhöht werden. Umgekehrt kann durch eine Erhöhung der Vorlauftemperatur eine geringere Fördermenge realisiert werden.

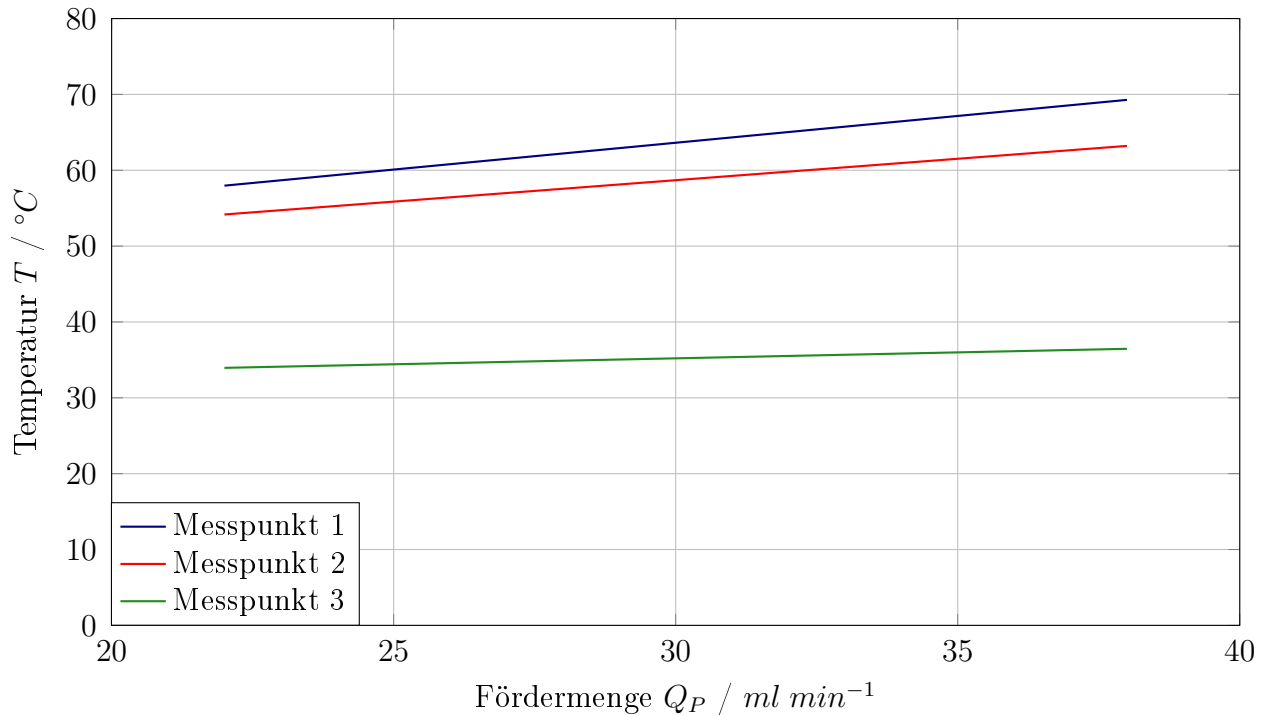


Abbildung 4.43: Einfluss der Förderleistung auf das Temperaturverhalten des Prototypen (Quelle: Eigene Darstellung)

Anstatt der Kühlung der Lösung mittels Direkt-Flüssigkeitskühlgeräts muss daher der Lösung Wärme zugeführt werden, um die zuvor gezeigten thermischen Verluste auszugleichen. Bei einer niedrigen Zulaufstemperatur (jedoch über T_S) ist zudem zu beachten, dass es bereits durch die thermischen Verluste in der Membrankolbenpumpe zu Kristallisationsreaktionen kommen kann. In dem in Abbildung 4.44 gezeigten Versuch findet trotz einer niedrigeren Oberflächentemperatur des Zulaufs im Prozess keine vorzeitige Kristallisationsreaktion statt, da mittels Direkt-Flüssigkeitskühlgerät ausreichend Wärme zugeführt wird. Die Oberflächentemperatur des Zulaufs (Messpunkt 1) und jene nach der Membrankolbenpumpe (Messpunkt 2) in dieser Abbildung liegt zwar unterhalb der Kristallisationstemperatur, auf Grund der Messung an der Oberfläche kann dennoch von einer deutlich höheren Fluidtemperatur im Inneren des Zulaufs und nach der Membrankolbenpumpe ausgegangen werden.

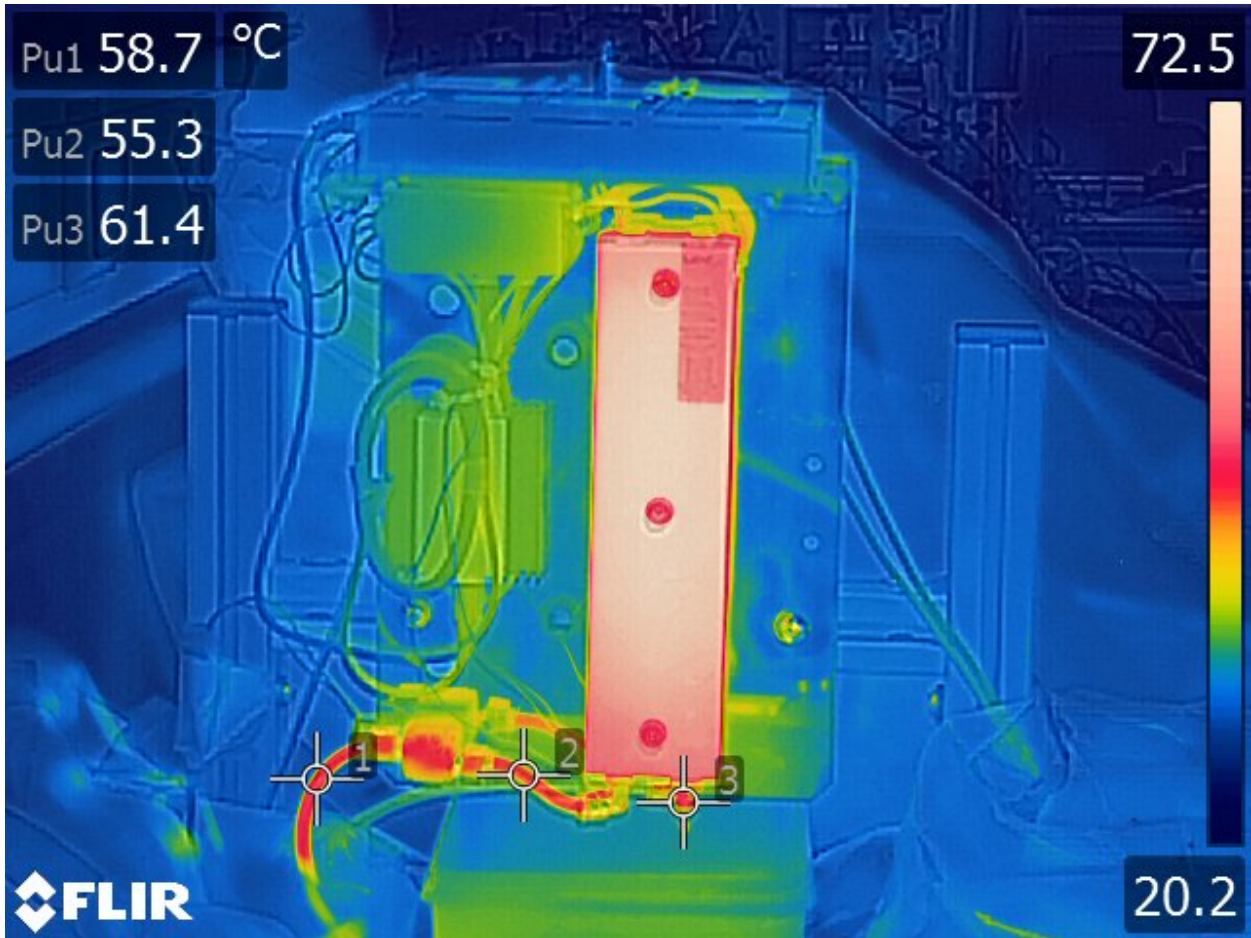


Abbildung 4.44: Thermische Verluste bei Wärmezufuhr (Quelle: Eigene Darstellung)

Als eine Herausforderung erweist sich die Abfuhr der bei der Kristallisation der Lösung auf der Bauplattform entstehenden Wärmemenge (latente Wärme), die zu einer Temperaturerhöhung des herzustellenden Objektes führt, wie Abb. 4.45 zeigt.

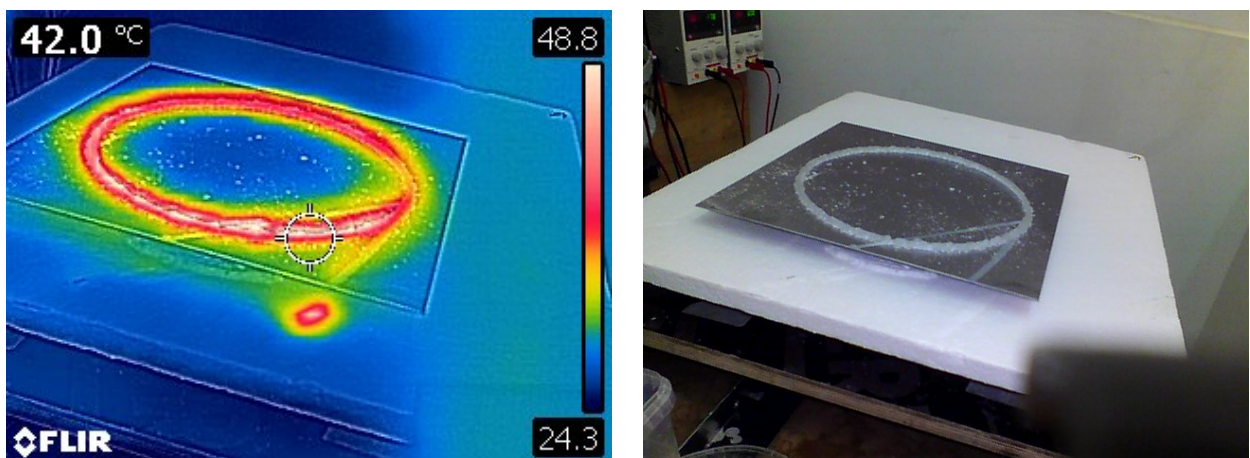


Abbildung 4.45: Wärmebild- (links) und Realbildaufnahme (rechts) der entstehenden Wärmemenge (Quelle: Eigene Darstellung)

Um die entstehende Wärmemenge abzuführen, eignet sich eine Metallplatte als Bauplattform besonders gut, da sich Metalle durch hohe Wärmeleitfähigkeiten auszeichnen. In den ersten Schichten kann durch eine metallische Bauplattform die latente Wärmemenge deshalb gut nach unten abgeleitet werden.

Bei mehrlagigen Objekten findet diese Wärmeleitung in die unteren Schichten in dieser Intensität nicht statt, da das auskristallisierte Natriumacetat-Trihydrat eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Es muss daher sichergestellt werden, dass die latente Wärmemenge an die Umgebung durch Strahlung und/oder Konvektion abgeführt werden kann.

4.12 Prototyping

4.12.1 Klassifikation der Ergebnisse

Die geometrischen Eigenschaften der mit diesem Additiven Fertigungsverfahren aufgetragenen Schichten lassen sich durch die Dimensionen Schichtbreite b und Periodizitätslänge l beschreiben, die, wie folgt, definiert sind: Die Schichtbreite b ist die größte Ausdehnung einer Schicht in der Ebene normal zur Vorschubrichtung v_f . Die Periodizitätslänge l beschreibt jenes Längenintervall in Vorschubrichtung v_f , nach dem sich ein geometrisches Muster der Schicht zu wiederholen beginnt, wie in Abbildung 4.46 dargestellt. Dabei kann in separate Tropfen (links), eine tropfenartige (mittig) und eine strahlartige (rechts) Struktur unterschieden werden.

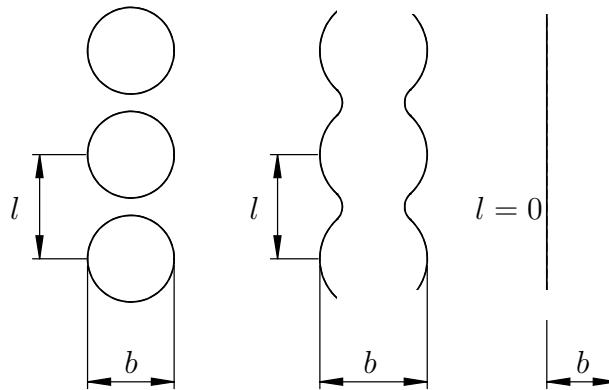


Abbildung 4.46: Definition von Schichtbreite b und Periodizitätslänge l (Quelle: Eigene Darstellung)

4.12.2 Bestimmung der Einflussparameter

Folgende Parameter haben Einfluss auf die Schichtbreite b und die Periodizitätslänge l der hergestellten Bauteile:

An der Fördereinheit (Pumpe) wird der Volumenstrom Q_P eingestellt, der auch am Düsenadelende austritt. Die Vorschubgeschwindigkeit v_f ist jene Geschwindigkeit, mit der sich die Düse bzw. der Druckkopf relativ zur Bauplatzform bzw. dem zu erzeugenden Objekt bewegt. Der Düseninnendurchmesser d_D hat eine Auswirkung auf das Ausströmverhalten und somit auf das Zerfallsregime der Lösung aus der Düse (Abtropfen - Zertropfen). Die Fallhöhe h_1 wurde in dieser Arbeit bereits definiert. Im Folgenden werden diese Parameter und deren Einfluss auf die Schichtbreite b und die Periodizitätslänge l der hergestellten Bauteile untersucht.

4.12.2.1 Einfluss auf die Schichtbreite b

Volumenstrom Q_P

Eine Erhöhung des Volumenstroms führt zu einer Erhöhung der Schichtbreite, wie in Abbildung 4.47 zu beobachten ist.

Versuchsdaten:

Volumenstrom der Pumpe:

$$Q_P = 4 - 18 \text{ ml min}^{-1}$$

Vorschubgeschwindigkeit:

$$v_f = 30 \text{ mm s}^{-1}$$

Innendurchmesser der Düse:

$$d_D = 0.6 \text{ mm}$$

Fallhöhe:

$$h_1 = 5 \text{ mm}$$

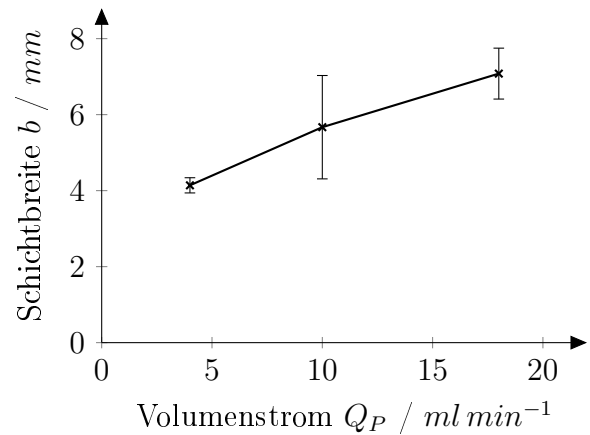


Abbildung 4.47: Einfluss des Volumenstroms Q_P

Vorschubgeschwindigkeit v_f

Eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit v_f bewirkt eine Verringerung der Schichtbreite b , wie in Abb. 4.48 dargestellt. Dieses Verhalten ist jedoch nur beim Zerfallsregime Zertropfen zu beobachten. Beim Abtropfen der Lösung an der Düse ist kein Zusammenhang zwischen Vorschubgeschwindigkeit und Schichtbreite feststellbar.

Versuchsdaten:

Volumenstrom der Pumpe:

$$Q_P = 10 \text{ ml min}^{-1}$$

Vorschubgeschwindigkeit:

$$v_f = 30 - 75 \text{ mm s}^{-1}$$

Innendurchmesser der Düse:

$$d_D = 0.6 \text{ mm}$$

Fallhöhe:

$$h_1 = 5 \text{ mm}$$

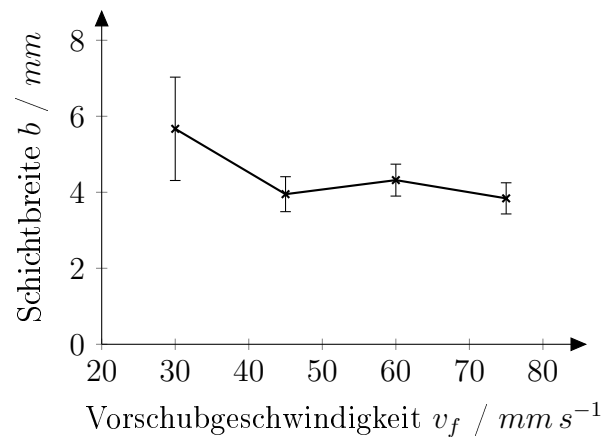


Abbildung 4.48: Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit v_f

Düseninnendurchmesser d_D

Darstellung 4.49 zeigt den Zusammenhang zwischen Düseninnendurchmesser d_D und deren Einfluss auf die Schichtbreite b . Mit größer werdendem Düseninnendurchmesser steigt die Schichtbreite an. Dieses Verhalten ist bei den Zerfallsregimen Ab- und Zertropfen gleichermaßen festzustellen. Je geringer die Fallhöhe h_1 desto linearer der Zusammenhang und geringer die Streuung.

Versuchsdaten:

Volumenstrom der Pumpe:

$$Q_P = 10 \text{ ml min}^{-1}$$

Vorschubgeschwindigkeit:

$$v_f = 30 \text{ mm s}^{-1}$$

Innendurchmesser der Düse:

$$d_D = 0.6 - 1.5 \text{ mm}$$

Fallhöhe:

$$h_1 = 5 \text{ mm}$$

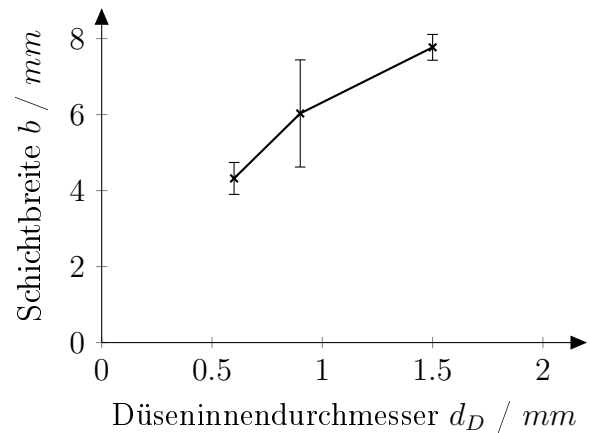


Abbildung 4.49: Einfluss des Düseninnendurchmessers d_D

Fallhöhe h_1

Eine Vergrößerung der Fallhöhe h_1 hat eine Vergrößerung der Schichtbreite zur Folge, wie in Abb 4.50 ersichtlich. Gleichzeitig wird jedoch die aufgetragene Schicht unregelmäßiger und ungleichförmiger.

Versuchsdaten:

Volumenstrom der Pumpe:

$$Q_P = 10 \text{ ml min}^{-1}$$

Vorschubgeschwindigkeit:

$$v_f = 30 \text{ mm s}^{-1}$$

Innendurchmesser der Düse:

$$d_D = 1 \text{ mm}$$

Fallhöhe:

$$h_1 = 5 - 50 \text{ mm}$$

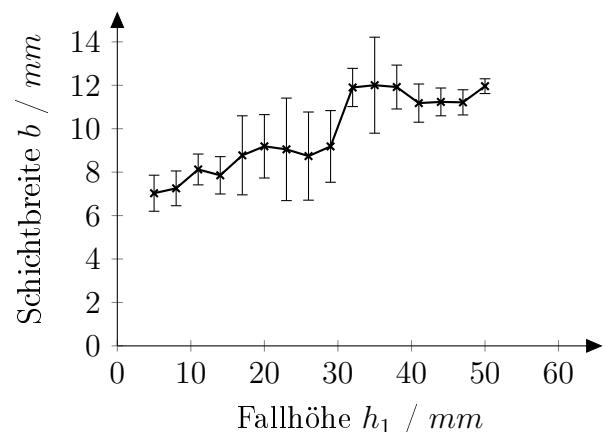


Abbildung 4.50: Einfluss der Fallhöhe h_1

4.12.2.2 Einfluss auf die Periodizitätslänge l

Die Periodizitätslänge l lässt sich aus theoretischen Überlegungen beim Zerfallsregime Abtropfen, wie folgt, ableiten: Die Periodizitätslänge entspricht dem von der Düse zurückgelegten Weg l zwischen zwei sich von der Düse abgelösten Flüssigkeitstropfen im Zeitintervall Δt . Dieses Zeitintervall lässt sich abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v_f nach Gleichung 4.46 anschreiben.

$$l = v_f \cdot \Delta t \quad (4.46)$$

Das Zeitintervall Δt kann abhängig vom Tropfenvolumen V_{tr} und dem Volumenstrom der Pumpe Q_P angeschrieben werden zu

$$\Delta t = \frac{V_{tr}}{Q_P} \quad (4.47)$$

Das bereits in Gleichung 4.22 auf Seite 76 angeschriebene Kräftegleichgewicht bei der Tropfenbildung durch Abtropfen von einer Kapillare lässt sich zu Gleichung 4.48 umschreiben.

$$V_{tr} = \frac{\sigma_l \cdot d_D \cdot \pi}{\rho_l \cdot g} \quad (4.48)$$

Der Volumenstrom der Pumpe Q_P in Gleichung 4.47 kann abhängig vom Düseninnendurchmesser d_D und der Düsenaustrittsgeschwindigkeit v_D , wie folgt, angeschrieben werden:

$$Q_P = v_D \cdot \frac{d_D^2 \cdot \pi}{4} \quad (4.49)$$

Durch Substitution der Gleichungen 4.47, 4.48 und 4.49 in Glg. 4.46 ergibt sich die in Gleichung 4.50 dargestellte theoretische Periodizitätslänge l .

$$l = \underbrace{\frac{v_f}{v_D} \cdot \frac{1}{d_D}}_{\text{Prozessparameter}} \cdot \underbrace{\frac{\sigma_l}{\rho_l}}_{\text{Stoffwerte}} \cdot \underbrace{4}_{\text{Geometrie}} \cdot \underbrace{\frac{1}{g}}_{\text{Erdschwerefeld}} \quad (4.50)$$

Abbildung 4.51 stellt die zuvor theoretisch abgeleitete der gemessenen Periodizitätslänge gegenüber.

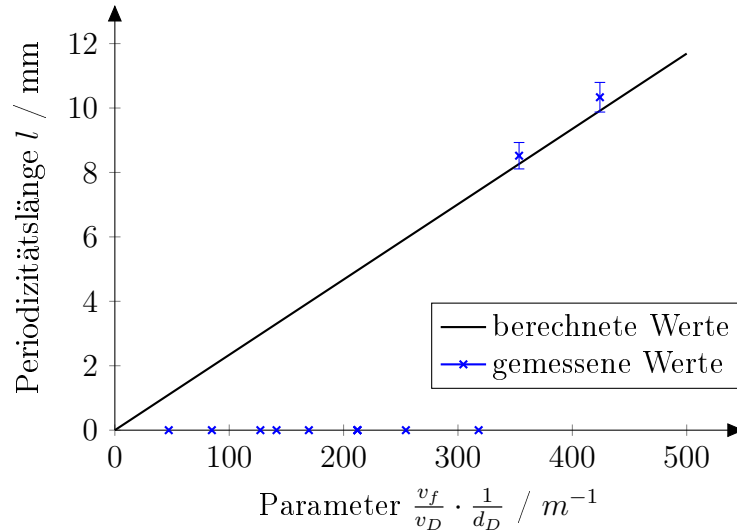


Abbildung 4.51: Theoretisch berechnete und gemessene Periodizitätslänge l (Quelle: Eigene Darstellung)

In Abbildung 4.51 ist ersichtlich, dass bei etwa $\frac{v_f}{v_D} \cdot \frac{1}{d_D} < 340 \text{ m}^{-1}$ keine Periodizität der aufgetragenen Schicht vorhanden ist, wo hingegen die Periodizitätslänge l ab $\frac{v_f}{v_D} \cdot \frac{1}{d_D} > 340 \text{ m}^{-1}$ deutlich ausgeprägt ist. In Gleichung 4.51 ist diese Fallunterscheidung abgebildet.

$$l = \begin{cases} 0 & \text{für } \frac{v_f}{v_D} \cdot \frac{1}{d_D} < 340 \text{ m}^{-1} \text{ (Zertropfen)} \\ \frac{v_f}{v_D} \cdot \frac{1}{d_D} \cdot \frac{\sigma_l}{\rho_l} \cdot 4 \cdot \frac{1}{g} & \text{für } \frac{v_f}{v_D} \cdot \frac{1}{d_D} > 340 \text{ m}^{-1} \text{ (Abtropfen)} \end{cases} \quad (4.51)$$

4.12.3 Zusammenfassung der Parameter zum dimensionslosen Geschwindigkeitsverhältnis α

Das in der Gleichung 4.51 vorhandene Geschwindigkeitsverhältnis $\frac{v_f}{v_D}$ wird an dieser Stelle mit α bezeichnet und ist ein Maß für das Verhältnis der Vorschubgeschwindigkeit v_f zu der an der Düsenöffnung vorherrschenden Austrittsgeschwindigkeit v_D der Lösung, wie in Gleichung 4.52 dargestellt.

$$\alpha = \frac{v_f}{v_D} \quad (4.52)$$

Das Geschwindigkeitsverhältnis kann durch die zuvor genannten Parameter (Volumenstrom Q_P , Vorschubgeschwindigkeit v_f und Düseninnendurchmesser d_D) nach Gleichung 4.53 angeschrieben werden.

$$\alpha = \frac{v_f \cdot d_D^2 \cdot \pi}{4 \cdot Q_P} \quad (4.53)$$

Die Form und Oberfläche eines erzeugten Objekts hängt maßgebend von diesem Geschwindigkeitsverhältnis α sowie der Fallhöhe h_1 ab, wie in Tabelle 4.13 dargestellt.

Tabelle 4.13: Einfluss des Geschwindigkeitsverhältnisses α und der Fallhöhe h_1 auf das Ergebnis (Quelle: Eigene Darstellung)

	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.15$	$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.35$	$\alpha = 0.45$
$h_1 = 5 \text{ mm}$					
$h_1 = 20 \text{ mm}$					
$h_1 = 50 \text{ mm}$					

In Tabelle 4.13 ist ersichtlich, dass eine größere Fallhöhe h_1 zu einer höheren kinetischen Energie der Lösung beim Auftreffen auf die Bauplattform führt und dadurch in Folge unregelmäßige Strukturen entstehen. Die erste Zeile zeigt, dass bei einer Fallhöhe von $h_1 = 5 \text{ mm}$ regelmäßige Strukturen entstehen können. Geschwindigkeitsverhältnisse von $\alpha = 0.15$ sowie $\alpha = 0.35$ führen zu strahlartigen bzw. tropfenartigen Strukturen. Bei $\alpha = 0.45$ entsteht zwar ebenfalls eine regelmäßige, aber nicht zusammenhängende Struktur (separate Tropfen), die für das Herstellen eines durchgängigen Objektes daher ungeeignet ist. Alle anderen Geschwindigkeitsverhältnisse führen zu unregelmäßigen Strukturen und wirken sich daher negativ auf die Maßhaltigkeit des herzustellenden Objektes aus.

Zusammenfassend kann daher eine Fallhöhe von $h_1 = 5 \text{ mm}$ als am geeignetsten angesehen werden, um die größtmögliche Maßhaltigkeit der erzeugten Strukturen zu erzielen. Durch die Wahl des Geschwindigkeitsverhältnisses α kann die Oberflächenstruktur der hergestellten Gussformen gezielt beeinflusst werden, wie später in dieser Arbeit dargestellt. Für das

Erzeugen von tropfenartigen und strahlartigen Strukturen erweisen sich folgende Geschwindigkeitsverhältnisse als günstig:

tropfenartige Oberflächenstruktur: $\alpha = 0.35$

strahlartige Oberflächenstruktur: $\alpha = 0.15$

4.12.4 Bestimmung der Prozessparameter

Die zuvor behandelten Ergebnisse und Kennzahlen können in Diagrammen zusammengefasst dargestellt werden. Diese Diagramme wiederum helfen bei der Bestimmung der Prozessparameter für dieses Additive Fertigungsverfahren.

Grundvoraussetzung für die Gültigkeit der unten dargestellten Diagramme und Berechnungen ist eine konstante Fallhöhe zwischen Düse und Bauplattform, bzw. Düse und der zuletzt aufgetragenen Schicht von $h_1 = 5 \text{ mm}$.

Ausgehend von einer frei gewählten Schichtbreite b kann mit Hilfe von Diagramm 4.52 der Düsendurchmesser d_D bestimmt werden.

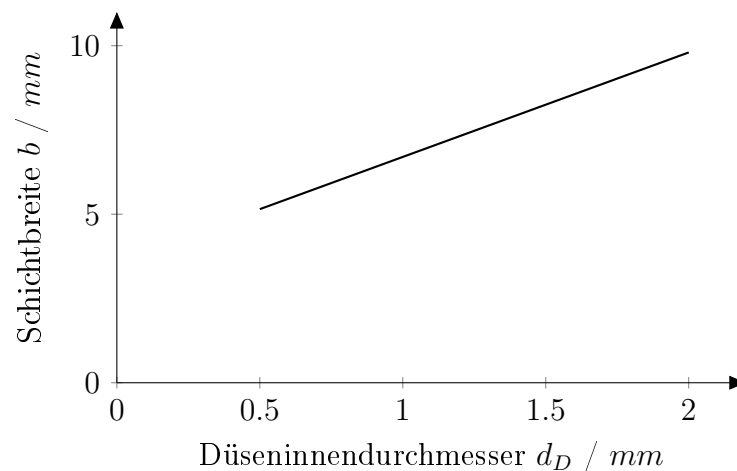


Abbildung 4.52: Bestimmung des Düsendurchmessers d_D (Quelle: Eigene Darstellung)

Gleichung 4.54 beschreibt diesen experimentell gefundenen Zusammenhang für die Schichtbreite b mit einer Toleranz von $\pm 2.5 \text{ mm}$ und einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.94$ innerhalb der Grenzen $0.5 \text{ mm} < d_D < 2 \text{ mm}$ hinreichend genau.

$$b = 3.1 \cdot d_D + 3.6 \quad (4.54)$$

Nach der erfolgten Festlegung des Düsendurchmessers d_D können einerseits die Düsenadel-
länge l_D zu

$$l_D = 10 \cdot d_D \quad (4.55)$$

und die Periodizitätslänge l nach Diagramm 4.53 bestimmt werden. Hierbei muss zwischen
tropfenartiger ($\alpha = 0.35$) und strahlartiger Oberflächenstruktur ($\alpha = 0.15$) unterschieden
werden, wodurch der Parameter $\alpha \cdot \frac{1}{d_D}$ berechnet werden kann.

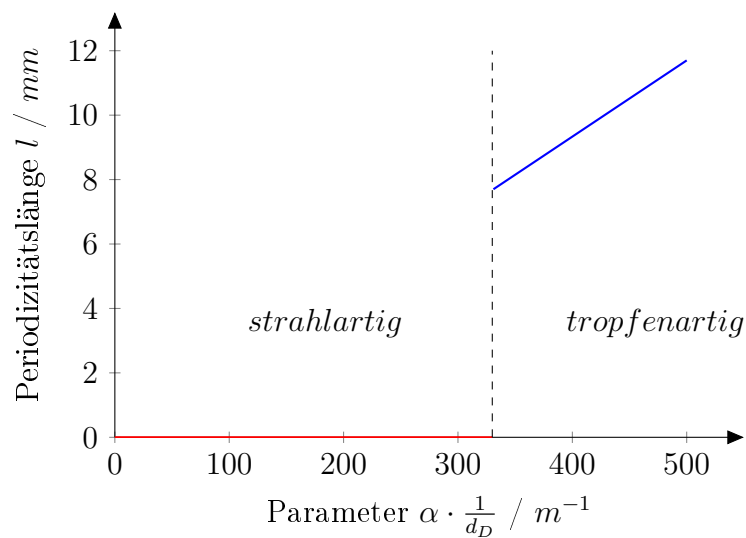


Abbildung 4.53: Bestimmung der Periodizitätslänge l (Quelle: Eigene Darstellung)

Für eine strahlartige Oberflächenstruktur (Zertropfen: $\alpha \cdot \frac{1}{d_D} < 340 m^{-1}$) ist die Periodi-
zitätslänge $l = 0 mm$. Die Periodizitätslänge l einer tropfenartigen Oberflächenstruktur
(Abtropfen: $\alpha \cdot \frac{1}{d_D} > 340 m^{-1}$) kann nach Gleichung 4.56 mit einer Genauigkeit von etwa ± 4
% ermittelt werden.

$$l = \alpha \cdot \frac{1}{d_D} \cdot \frac{\sigma_l}{\rho_l} \cdot 4 \cdot \frac{1}{g} \quad (4.56)$$

Die Vorschubgeschwindigkeit v_f kann frei gewählt werden. Sie sollte auf die technischen
Gegebenheiten der Anlage, auf dem der Druckkopf angebracht ist, abgestimmt sein.

Aus der Definition des Geschwindigkeitsverhältnisses α in Gleichung 4.52 und dem in Glg.
4.49 dargestellten Zusammenhang zwischen der Düsenaustrittsgeschwindigkeit v_D und dem

Volumenstrom der Pumpe Q_P kann abschließend der Volumenstrom der Pumpe nach Gleichung 4.57 ermittelt werden.

$$Q_P = v_f \cdot d_D^2 \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\pi}{4} \quad (4.57)$$

Hierbei ist eine Abhängigkeit des Volumenstroms der Pumpe Q_P von Vorschubgeschwindigkeit v_f , Düseninnendurchmesser d_D und Oberflächenstruktur α gegeben. Für eine gewählte Oberflächenstruktur (z.B. tropfenartig mit $\alpha = 0.35$) lässt sich somit eine dreidimensionale Grafik wie Abbildung 4.54 erstellen.

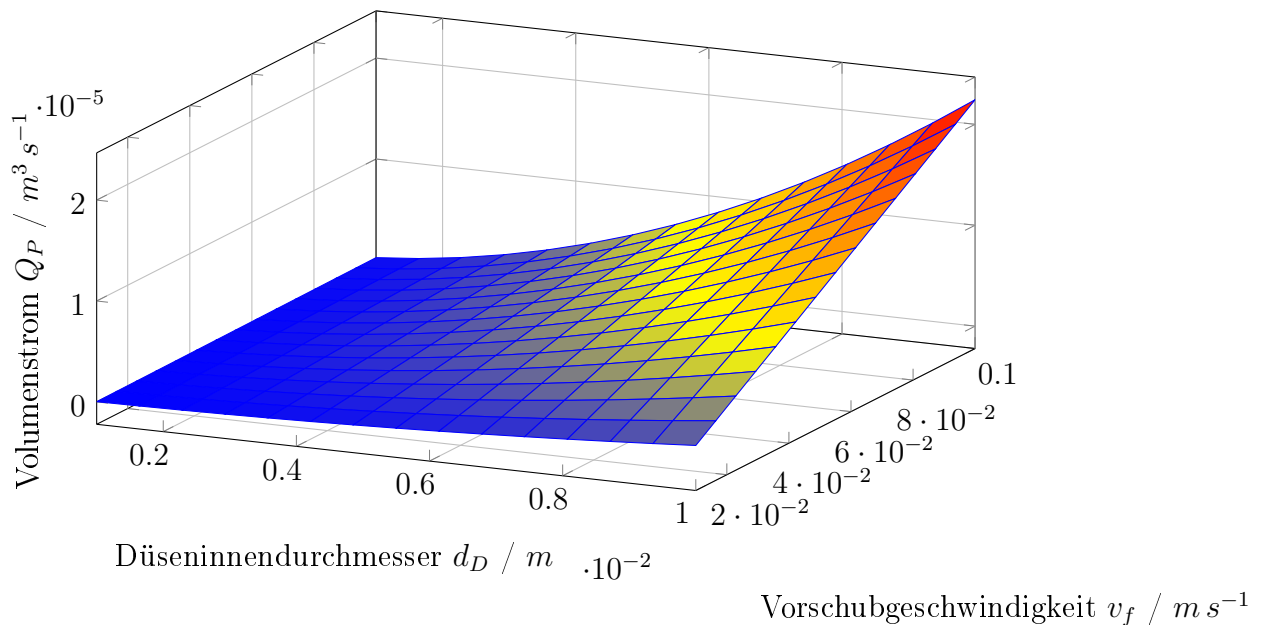


Abbildung 4.54: Grafische Darstellung von Gleichung 4.57 (Quelle: Eigene Darstellung)

Abbildungen 4.55 und 4.56 zeigen das dreidimensionale Diagramm 4.54 als zweidimensionale Projektion jeweils für eine strahlartige ($\alpha = 0.35$) und für eine tropfenartige ($\alpha = 0.15$) Oberflächenstruktur. Entlang der dargestellten Linien ist der Volumenstrom der Pumpe Q_P konstant. Zwischen diesen kann bei Bedarf der benötigte Volumenstrom interpoliert werden. Eine grafische Ermittlung des Volumenstroms Q_P ist somit möglich.

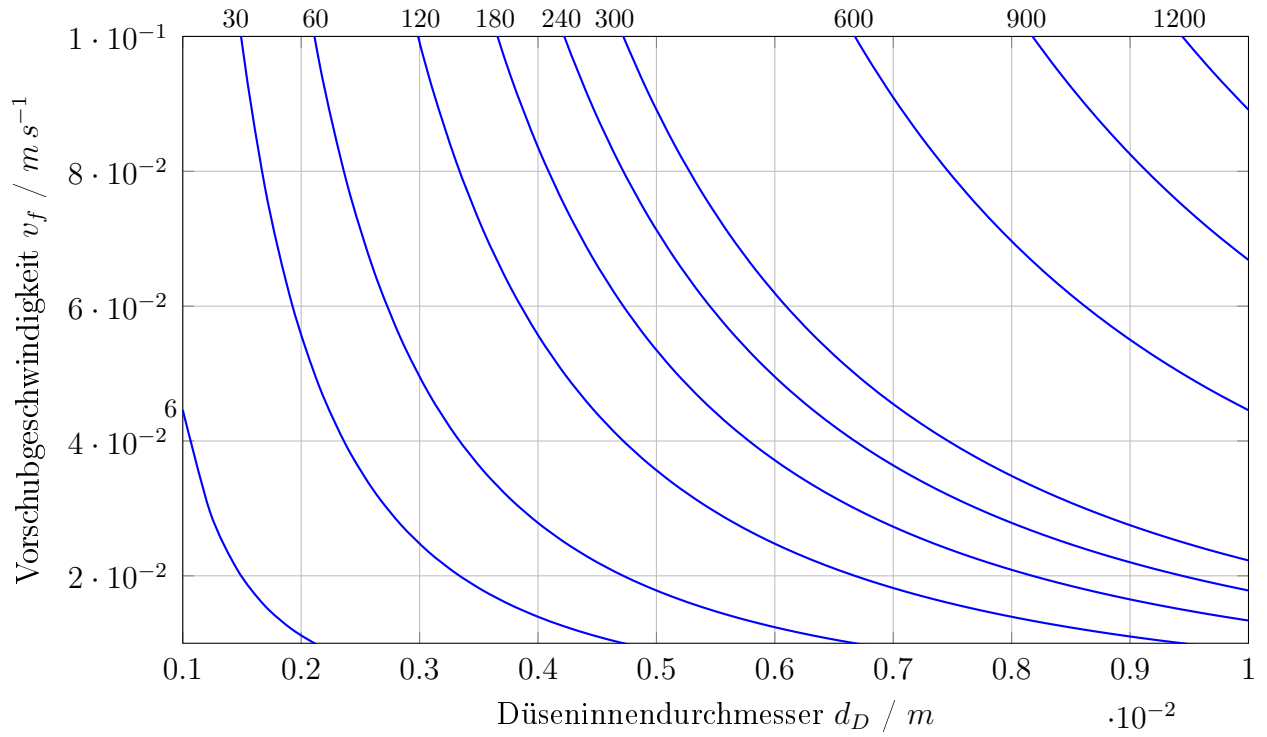


Abbildung 4.55: Bestimmung des Volumenstrom Q_P in $ml min^{-1}$ bei tropfenartiger Oberflächenstruktur (Quelle: Eigene Darstellung)

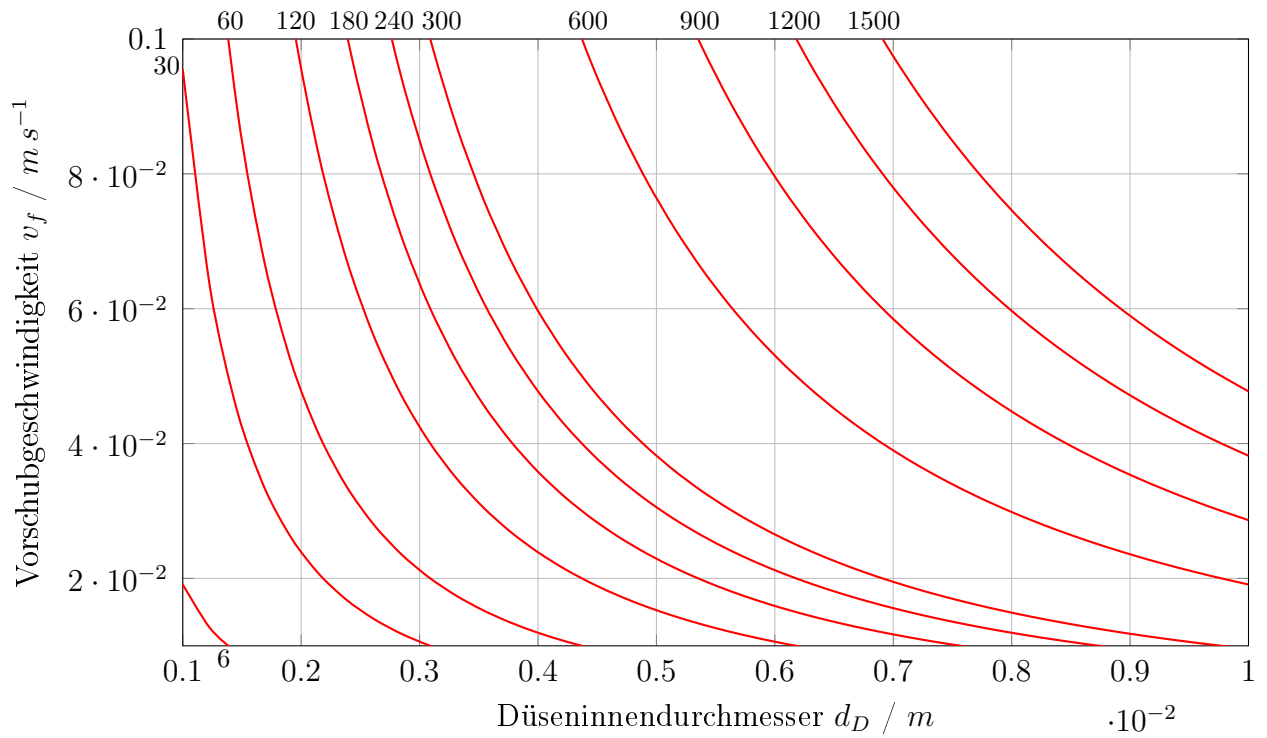


Abbildung 4.56: Bestimmung des Volumenstroms Q_P in $ml min^{-1}$ bei strahlartiger Oberflächenstruktur (Quelle: Eigene Darstellung)

Folgende Tabelle 4.14 gibt zusammengefasst die Vorgehensweise zur Bestimmung der Prozessparameter wieder.

Tabelle 4.14: Bestimmung der Prozessparameter (Quelle: Eigene Darstellung)

Prozessparameter	strahlartige Oberflächenstruktur	tropfenartige Oberflächenstruktur
Geschwindigkeitsverhältnis α	$\alpha_S = 0.15$	$\alpha_T = 0.35$
Schichtbreite b	frei wählbar ($5.2 \text{ mm} < b < 9.8 \text{ mm}$)	
Düseninnendurchmesser d_D	$d_D = \frac{b-3.6}{3.1}$ (mit d_D und b in mm)	
Düsenlänge l_D	$l_D = 10 \cdot d_D$	
Periodizitätslänge l	$l = 0$	$l = \alpha_T \cdot \frac{1}{d_D} \cdot \frac{\sigma_i}{\rho_i} \cdot 4 \cdot \frac{1}{g}$
Fallhöhe h_1	$h_1 = 5 \text{ mm}$	
Vorschubgeschwindigkeit v_f	frei wählbar	
Volumenstrom Pumpe Q_P	$Q_P = v_f \cdot d_D^2 \cdot \frac{1}{\alpha_S} \cdot \frac{\pi}{4}$	$Q_P = v_f \cdot d_D^2 \cdot \frac{1}{\alpha_T} \cdot \frac{\pi}{4}$

Exemplarisch wird die Bestimmung der Prozessparameter anhand zweier Beispiele erläutert: Das zu erzeugende Objekt soll eine Schichtbreite von $b = 6.7 \text{ mm}$ aufweisen. Die Vorschubgeschwindigkeit wird mit $v_f = 0.05 \text{ m s}^{-1}$ fixiert.

Damit ergeben sich folgende Prozessparameter:

Düsensdurchmesser $d_D = 1 \text{ mm}$,

Düsenlänge $l_D = 10 \text{ mm}$,

Fallhöhe $h_1 = 5 \text{ mm}$;

Für eine strahlartige Oberflächenstruktur ist die Periodizitätslänge $l = 0 \text{ mm}$. Der Volumenstrom der Pumpe errechnet sich zu $Q_P = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (16 ml min^{-1}). Abbildung

4.57 zeigt einen mit diesen Prozessparametern hergestellten elliptischen Hohlzylinder (große Halbachse 75 mm , Neigungswinkel 0° und 30° übereinander aufgetragene Schichten).



Abbildung 4.57: Hergestellter elliptischer Hohlzylinder - strahlartige Oberflächenstruktur (Quelle: Eigene Darstellung)

Die Herstellung einer tropfenartigen Oberflächenstruktur erfordert hingegen einen Volumenstrom von $Q_P = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (7 ml min^{-1}). Dies hat eine Periodizitätslänge von $l = 8.3 \text{ mm}$ zur Folge. Ein hergestelltes Bauteil mit diesen Prozessparametern ist in Abbildung 4.58 dargestellt. Das hergestellte Objekt ist ein elliptischer Hohlzylinder mit einer großen Halbachse von 75 mm , einem Neigungswinkel von 20° und mit 30 übereinander aufgetragenen Schichten. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen einer tropfenartigen (Abb. 4.58) und einer strahlartigen Oberflächenstruktur (Abb. 4.57) zu erkennen.



Abbildung 4.58: Hergestellter elliptischer Hohlzylinder - tropfenartige Oberflächenstruktur (Quelle: Eigene Darstellung)

4.12.5 Materialkompatibilität mit Beton

Wie zu Beginn dieser Arbeit erwähnt, soll Natriumacetat-Trihydrat für die Herstellung von Betongussformen verwendet werden. Versuche geben darüber Auskunft, welche Herausforderungen dabei auftreten können. Abbildung 4.59 zeigt eine einfache, mit flüssigem Beton ausgegossene, Gussform aus dem Salzhydrat. Durch den Wasseranteil im Beton findet im Bereich der randnahen Zone im Beton ein Lösungsprozess des Salzhydrates statt (durch einen roten Pfeil gekennzeichnet), welches sich durch eine geringere Festigkeit sowie eine Veränderung des optischen Erscheinungsbildes dieser Zone äußert.



Abbildung 4.59: Gussform aus Natriumacetat-Trihydrat mit erstarrtem Beton (Quelle: Eigene Darstellung)

Durch das Aufbringen einer Trennschicht zwischen dem Salzhydrat und dem Beton aus dem Trennmittel CSH.hydro oder CSH.protect kann kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden.

4.13 Vorteile des entwickelten Verfahrens

Folgende Vorteile bietet das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren gegenüber konventionellen Additiven Fertigungsverfahren:

Geringe Produktionskosten

Da Standardkomponenten für die physische Realisierung dieses Verfahrens als Druckkopf verwendet werden, ergeben sich bei der Herstellung und Montage des Druckkopfes geringe Investitionskosten $K_{Druckkopf}$. Die Produktionskosten von Bauteilen aus Natriumacetat-Trihydrat sind relativ gering, da die Materialkosten $K_{Material}$ verhältnismäßig günstig und die Auftragungsgeschwindigkeit vergleichsweise hoch sind.

$$K_{Druckkopf} < 2000 \text{ €}$$
$$K_{Material} < 20 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$$

Hohe Produktionsgeschwindigkeiten

Die Kristallisationsreaktion von unterkühlten Flüssigkeiten läuft rasch ab, sodass große Auftragungsraten und somit verhältnismäßig hohe Produktionsgeschwindigkeiten realisiert werden können.

$$\text{Auftragungsrate} > 1 \frac{\ell}{h}$$

Unbegrenzte Bauteilgrößen

Durch die Ausführung des Prozesses als Druckkopf ist die erzeugbare Bauteilgröße $V_{Bauteil}$ lediglich durch die geometrischen Abmessungen jener Maschine limitiert, an welcher der Druckkopf angebracht wird.

$$V_{Bauteil} \uparrow\uparrow\uparrow$$

Steuerbare Oberflächenstrukturen

Mittels der bestimmten Kombination aus Prozessparametern kann eine tropfen- bzw. strahlartige Oberflächenstruktur des herzustellenden Objektes gezielt gefertigt werden.

$$\text{Oberflächenstruktur} = f(\text{Prozessparameter})$$

Möglichkeit zur Fehlerkorrektur

Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die durch diesen Prozess mögliche selbstständige Fehlerkorrektur: Dies bedeutet, dass kleinere Strukturfehler (Leerstellen) innerhalb einer Schicht, wie sie in Abbildung 4.60 ersichtlich sind, bereits durch das Auftragen der nächsten Schicht bis zu einem bestimmten Grad repariert werden können. Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, dass der flüssige Tropfen / der flüssige Strahl sich nahtlos in diesen Strukturfehler einfügt und dort kristallisiert.

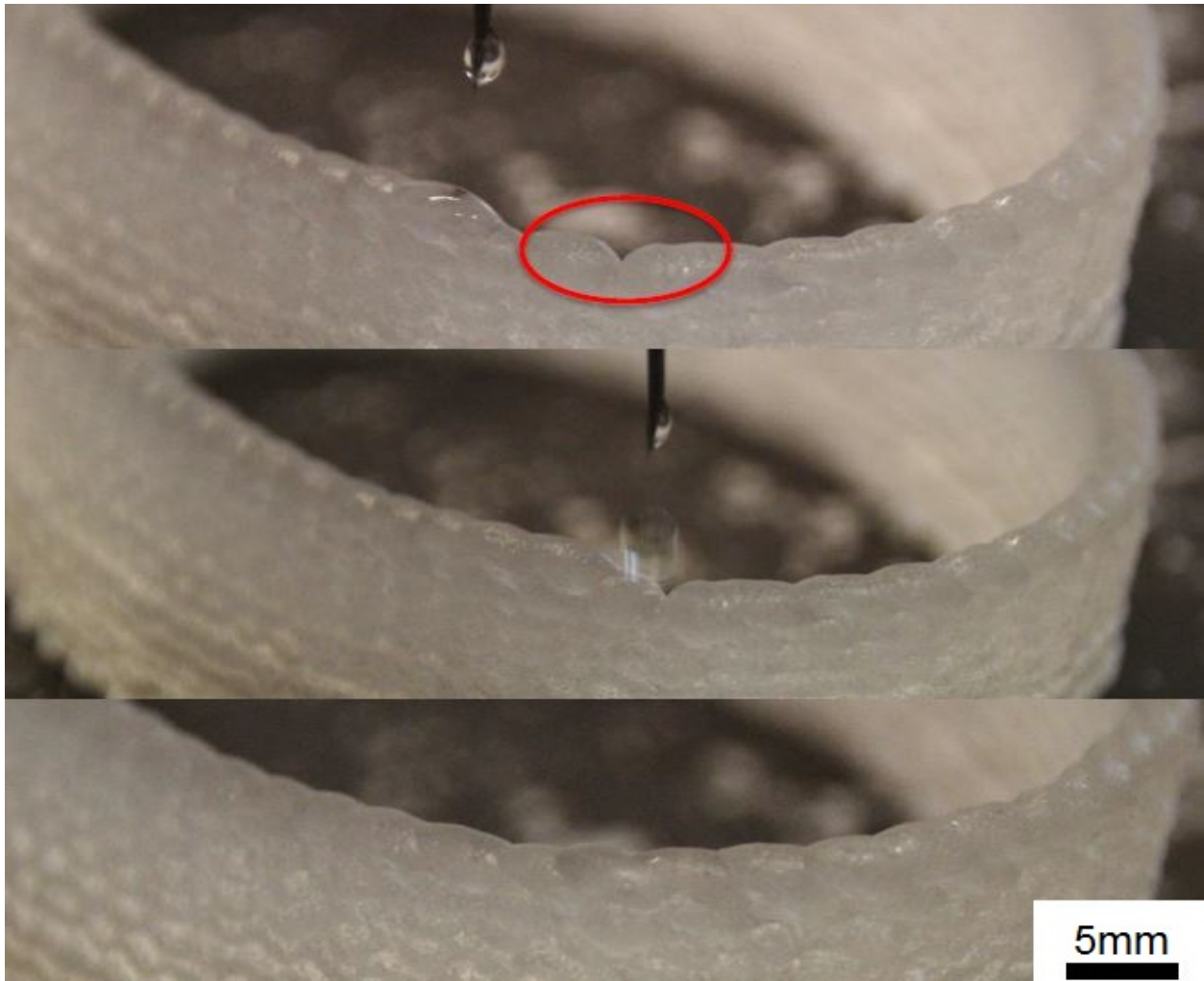


Abbildung 4.60: Fehlerkorrektur durch das Auftragen nachfolgender Schichten (Quelle: Eigene Darstellung)

Keine Toxizität

Natriumacetat-Trihydrat erweist sich sowohl in diesem Additiven Fertigungsprozess als auch im Einsatz als Material für Gussformen für Beton hinsichtlich der Toxizität als unproblematisch. Es müssen daher für die Umgebung keine Schutzvorkehrungen getroffen werden. Die unproblematische Toxizität spiegelt sich auch in den geringen Umwelt- und Sicherheitsanforderungen im Umgang mit diesem Material wider.

4.14 Anknüpfungspunkte für Weiterentwicklungen

Zugleich wirft dieses neu entwickelte Verfahren Anknüpfungspunkte für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu dieser Technologie auf:

Die **Eigenspannungen/Verzug/Toleranzen** der aus dem Material erzeugten Bauteile sind noch unbekannt. Vor allem die geometrischen Toleranzen sind unter anderem entscheidend für die Art der Nachbearbeitung der so hergestellten Objekte und den somit wirtschaftlichen Einsatz dieses Verfahrens.

Das Thema **Prozessmonitoring und Echtzeitüberwachung** muss für eine Weiterentwicklung von diesem Herstellungsprozess zwingend betrachtet werden. Ein erhöhter Einsatz von Sensoren (z.B. optische Schichtbreitenerkennung) kann eine gezieltere Optimierung und somit eine bessere Abstimmung der Prozessparameter untereinander ermöglichen. Dadurch ist eine Korrektur der Geometrie beim Auftreten von Fehlern (z.B. Maßabweichungen) während des Prozesses möglich.

Eng verknüpft mit dem Prozessmonitoring sind **prozessbedingte Fehlerarten**. Durch die Kenntnis der bei diesem Verfahren auftretenden Fehlerarten (z.B. Zerrinnen von aufgetragenem Material) und deren Ursachen können diese gezielt vermieden werden.

Die **Anisotropie der Eigenschaften** von hergestellten Objekten ist bei Additiven Fertigungsverfahren besonders ausgeprägt. Merkmal eines ausgereiften Additiven Fertigungsverfahrens ist, dass diese Anisotropie durch Maßnahmen während des Herstellungsprozesses (z.B. geringerer thermischer Energieeintrag) oder durch einen nachfolgenden Bearbeitungsschritt (z.B. Wärmebehandlung) wesentlich verringert werden kann. Unter diesem Aspekt soll auch das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren eingehend untersucht werden.

Jedes Fertigungsverfahren ist einzigartig und weist typische Prozessmerkmale auf, die bei der Konstruktion und Planung von den mit diesem Verfahren zu fertigenden Bauteilen zu berücksichtigen sind. Dies ist auch in der Additiven Fertigung der Fall. Die Literatursammlung bezüglich **Konstruktionsrichtlinien** in der Additiven Fertigung hält sich jedoch in Grenzen. Eine Konstruktionsempfehlung für additiv gefertigte Bauteile aus Natriumacetat-Trihydrat existiert bis dato verständlicherweise nicht.

Um die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens weiter zu erhöhen und es somit für Großserien zu qualifizieren, ist eine **Steigerung der Aufbaugeschwindigkeit** der Schlüsselfaktor. Diesbezüglich sollte daher an Strategien zur Erhöhung der Materialausbringungsrates (z.B. Mehrdüsensysteme, ...) geforscht werden.

Weitere Forschungsarbeiten sollten die **Materialkompatibilität** zwischen Natriumacetat-Trihydrat und Beton behandeln. Folglich müssen der Einfluss unterschiedlicher Trennschichten und/oder modifizierte Betonmischungen beforscht werden.

5 Beantwortung der Forschungsfrage

Die Forschungsfrage dieser Arbeit lautet, wie zu Beginn definiert:

Unter welchen Voraussetzungen kann in einem Additiven Fertigungsverfahren aus einer Flüssigkeit ein formstabiles Objekt hergestellt werden?

Gemäß der Definition nach VDI Richtlinie sind Additive Fertigungsverfahren Herstellungsprozesse, bei denen das Werkstück element- oder schichtweise aufgebaut wird. Um dieses element- oder schichtweise Aufbauen zu ermöglichen, ist es notwendig, dass das in Schichten aufgetragene Material eine bestimmte Formstabilität besitzt.

Dies ist oft nicht gegeben. Beispielsweise ist Wasser bei Standardbedingungen (1 bar , 20°C) ein Fluid und zerfließt sofort nach dem Auftragen und besitzt daher keine brauchbare Formstabilität. Wasser wird jedoch beim Gefrierpunkt (1 bar , $T < 0^\circ\text{C}$) zu Eis und wechselt vom flüssigen in den festen Aggregatzustand. Dieser feste Aggregatzustand besitzt eine bestimmte Formstabilität.

Bei ausreichend niedriger Temperatur lässt sich daher eine Flüssigkeit in einen formstabilen Feststoff überführen (physikalischer Mechanismus).

Ebenso kann auch durch chemische Vorgänge ein formstabiler Feststoff aus Flüssigkeiten erzeugt werden, indem die Molekülstruktur verändert wird. Dies geschieht beispielsweise beim Stereolithographieprozess (SLA). Hierbei wird ein flüssiges Photomonomer mittels einer Energiequelle selektiv polymerisiert. Die polymerisierte Struktur weist eine der Flüssigkeit verhältnismäßig hohe Formstabilität auf.

Sowohl für chemische als auch für physikalische Mechanismen werden je nach Material bestimmte Prozessschritte benötigt, um einen formstabilen Aggregatzustand herzustellen. Wie und in welcher Form diese Prozessschritte technisch realisiert werden können, hängt nicht zuletzt von den Rahmenbedingungen des Verfahrens und den zur Verfügung stehenden technischen Bauelementen ab.

Daher kann folgende These formuliert werden:

Für die Verwendung einer Flüssigkeit in einem Additiven Fertigungsverfahren müssen drei Voraussetzungen erfüllt werden.

- Erstens müssen sich durch die Verwendung der Flüssigkeit oder ihre Verarbeitung in einem Additiven Fertigungsprozess strategische und/oder operative Vorteile ergeben. Diese können das Marketing, die Produktion, die Materiallogistik, den Arbeitsschutz oder die technisch verwertbaren Produkte betreffen (siehe dazu Kapitel 3.2.2 auf Seite 22).
- Zweitens muss für die Verwendung einer Flüssigkeit in einem Additiven Fertigungsverfahren ein passender Synthesemechanismus gefunden werden. Dieser kann physikalischer Natur sein (z.B. der Wechsel des Aggregatzustandes,...) oder auf chemischen Mechanismen (z.B. Polymerisation, Abscheidung, Abbindung,...) basieren (siehe dazu Kapitel 3.2.4 auf Seite 25).
- Drittens muss dieser Synthesemechanismus in einem Verfahren/Prozess umsetzbar sein. Dazu kann auf bestehende Systemkomponenten zurückgegriffen werden, oder es müssen ggf. neue entwickelt werden (siehe Kapitel 3.3.3 auf Seite 33).

Bisher gibt es noch nicht für jede Flüssigkeit ein passendes Additives Fertigungsverfahren, da die oben erwähnten Voraussetzungen nicht für alle Flüssigkeiten erfüllt sind. Das in dieser Arbeit entwickelte innovative Additive Fertigungsverfahren liefert jedoch einen Beitrag, um eine weitere Flüssigkeit für die Additive Fertigung zu qualifizieren. Insbesondere in der Biochemie, im Zusammenhang mit dem Arzneimitteldruck oder für verwandte Aufgabenstellungen wird der 3D-Druck von Flüssigkeiten künftig eine größere Rolle spielen als heute (z.B. die tägliche und individuelle Zusammenstellung von Arzneiformen im Homeprinter).

Hauschildt et al.¹⁶⁹ definieren Innovationen als qualitativ neuartige Produkte oder Verfahren, die sich von einem Vergleichszustand merklich unterscheiden. Innovationen können dabei sowohl auf dem Einsatz neuen Wissens oder neuer Technologien, als auch auf der neuen Verwendung oder Kombination von bereits bestehendem Wissen oder bestehenden Technologien basieren.¹⁷⁰

Für das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren werden bestehende Technologien rekombiniert: Weder ein neuartiges Material muss erforscht, noch die Komponenten für den Verarbeitungsprozess müssen entwickelt werden.

¹⁶⁹vgl. Hauschildt et al., 2011, S. 4.

¹⁷⁰vgl. OECD, 2005, S. 46.

Wie zu Beginn dieser Arbeit erwähnt, hat jedes neu entwickelte Werkzeug und jedes innovative Fertigungsverfahren einen Fortschritt in der Menschheitsgeschichte bewirkt. Daher wird auch jedes neu entwickelte Additive Fertigungsverfahren Auswirkungen auf die Gesellschaft haben, wie das seit jeher der Fall war.

Literatur

- 3D Activation GmbH (2017/11/21). <https://www.3d-activation.de>.
- Achatz, A. (2017). „Prozessentwicklung zur Verarbeitung von Natriumacetat-Trihydrat für den 3D-Druck“. Masterarbeit. Technische Universität Graz.
- Agarwala, M. u. a. (1999). *Hard metal tooling via SFF of ceramics and powder metallurgy*. SFF Symposium, Texas.
- AppliChem GmbH (2017/11/21). <https://www.applichem.com>.
- Araki, N. u. a. (1995). „Measurements of thermophysical properties of sodium acetate hydrate“. In: *International Journal of Thermophysics*. Bd. 16.
- Ashby, M. F. (2006). *Materials Selection in Mechanical Design*. 1. Aufl. Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, ISBN 978-3-8274-1762-6.
- Bader, M. (2014). „Der versuchsgestützte technische Entwicklungsprozess“. Habilitationsschrift. Technische Universität Graz.
- Baker, H. (1992). *ASM Handbook. Volume 3: Alloy Phase Diagrams*. 3. Aufl. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, ISBN 0-871 70-377-7.
- Bargel, H.-J. und G. Schulze (2008). *Werkstoffkunde*. 10. Aufl. Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-79296-3.
- BARTELT GmbH (2017/11/13). <https://shop.bartelt.at>.
- Berger, U., A. Hartmann und D. Schmid (2013). *Additive Fertigungsverfahren: RAPID PROTOTYPING - RAPID TOOLING - RAPID MANUFACTURING*. 1. Aufl. Europa-Lehrmittel Verlag Haan-Gruiten, ISBN 978-3-8085-5033-5.
- Bode, J. (1991). „Zum Kavitationseinfluss auf den Zerfall von Flüssigkeitsfreistrahlen“. Dissertation. Georg-August-Universität Göttingen.
- Bozena, A. (2013). *Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure*. 1. Aufl. Springer Vieweg Verlag Berlin - Heidelberg, ISBN 978-3-642-36590-4.
- Brandt, J. und H. Moritz (1995). *Bauphysik nach Maß: Planungshilfen für Hochbauten aus Beton*. Beton-Verlag Düsseldorf, ISBN 3-7640-0345-6.
- Brillinger, M. (2015). „Charakterisierung von metallischen Lasersinterstrukturen“. Diplomarbeit. Technische Universität Graz.
- Brillinger, M. u. a. (2017). „3D-DRUCK VON NATRIUMACETAT-TRIHYDRAT: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts“. Patent PCT/EP2017/066892 (Wien, Österreich).

- Buchmayr, B. und G. Panzl (2015). „Eine SWOT-Analyse zum Einsatz der Additiven Fertigung für metallische Bauteile“. In: *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*. Bd. 160(1).
- Butschek, F. (2002). *Europa und die industrielle Revolution*. Böhlau Verlag Wien, ISBN 978-3-2057-7006-0.
- Chemical Book Inc. (2018/01/31). <https://www.chemicalbook.com>.
- Chua, C. K. und K. F. Leng (2015). *3D Printing and Additive Manufacturing. Principles and Applications*. 4. Aufl. Word Scientific Publishing, ISBN 978-9814571401.
- Czichos, H., B. Skrotzki und F.-G. Simon (2014). *Das Ingenieurwissen: Werkstoffe*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-41125-0.
- Dans, J. und E. Lax (1943). *Taschenbuch für Physiker und Chemiker*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-662-22464-9.
- Deckers, J. u. a. (2012). *Isostatic pressing assisted indirect selective laser sintering of alumina components*. 18. Aufl. Rapid Prototyping Journal.
- DIN-Norm:1045-1 (2008). „Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton“. Norm DIN 1045-1: 2008-08.
- EOS GmbH (2017/11/20). <https://www.eos.info>.
- EU-Verordnung:1272/2008 (2017). „Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlament und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen vom 16. Dezember 2008“. Verordnung 1272/2008.
- Franzosini, P., W. A. Plautz und E. F. Westrum (1983). „Thermophysics of metal alkanoates.- Heat capacities and thermodynamic properties of sodium methanoate and ethanoate“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Bd. 15.
- Gartner Inc. (2017/12/01). *Die Zahl der weltweit verkauften 3D-Drucker von 2013 bis 2019*. https://www.cio.de/i/detail/artikel/3249823/1/2602200/EL_mediaN10074/.
- Gartner, J. and Sowka, D. (2017/11/21). <https://3druck.com>.
- Gebhardt, A. (2007). *Generative Fertigungsverfahren: Rapid Prototyping - Rapid Tooling - Rapid Manufacturing*. 3. Aufl. Carl Hanser Verlag München, ISBN 978-3-446-22666-1.
- (2014). *3D-Drucken: Grundlagen und Anwendungen des Additive Manufacturing*. Carl Hanser Verlag München, ISBN 978-3-446-44238-2.
- (2016). *Additive Fertigungsverfahren*. Carl Hanser Verlag München, ISBN 978-3-446-44401-0.
- Güemez, J., C. Fiolhais und M. Fiolhais (2005). „Quantitative experiments on supersaturated solutions for the undergraduate thermodynamics laboratory“. In: *European Journal of Physics*. Bd. 26.
- GHM Messtechnik GmbH (2017/11/28). <https://www.greisinger.de>.
- Grabow, G. (2002). „Optimalbereiche von Fluidenergiemaschinen-Pumpen und Verdichter“. In: *Forschung im Ingenieurwesen*. Bd. 67.
- Graue, R. und J. Bumenberg (1981). „Klima Kälte - Heizung“. In: Bd. 10.

- Gressner, A. M. und T. Arndt (2007). *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik. Band 1 - Klinische Chemie*. Springer Medizin Verlag Heidelberg, ISBN 978-3-540-23660-3.
- Hauschildt, J. und S. Salomo (2011). *Innovationsmanagement*. 5. Aufl. Franz Vahlen Verlag München, ISBN 978-3-8006-4353-0.
- Helmut, K. (1966). *Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-662-11505-3.
- Hülseberg, D. (2014). *Keramik – Wie ein alter Werkstoff hochmodern wird*. Springer Vieweg Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-53882-7.
- Hornbogen, E., G. Eggeler und E. Werner (2008). *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. 9. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-71857-4.
- Höppler, F. (1933). „Der exzentrische Fall von Kugeln in Hohlzylindern mit Flüssigkeiten oder Gasen“. In: *Zeitschrift für technische Physik*. Bd. 14.
- i.materialise (2017/11/21). <https://i.materialise.de>.
- Institut für Arbeiterschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (2017/11/08). <https://gestis.itrust.de>.
- (2017/11/21). <https://www.ilo.org>.
- item Industrietechnik GmbH (2017/12/12). <http://glossar.item24.com>.
- Job, G. und R. Rüffler (2011). *Physikalische Chemie*. Vieweg Teubner Verlag Wiesbaden, ISBN 978-3-8348-9834-0.
- Jost Chemical Europe SPRL (2017/11/21). <https://www.jostchemical.com>.
- Jungwirth, H. (2013). *Naturwissenschaften - Grundlagen der Chemie*. 2. Aufl. Hölder-Pichler-Tempsky Verlag Wien, ISBN 978-3-230-03501-1.
- Keeney, T. (2017/12/01). *3D Printing Market: Analysts Are Underestimating the Future*. <https://ark-invest.com/research/3d-printing-market>.
- KERN und SOHN GmbH (2017/11/13). <https://www.kern-sohn.com>.
- Klocke, F. (2015). *Fertigungsverfahren 5*. 4. Aufl. Springer Vieweg Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-23453-1.
- Kurzweil, P. (2015). *Chemie*. 10. Aufl. Springer Fachmedien Wiesbaden, ISBN 978-3-658-08659-6.
- Lane, G. A. (1980). „Low temperature heat storage with phase change materials“. In: *International Journal of Ambient Energy*. Bd. 1.
- (2016). „Solar heat storage latent heat material“. In: *CRS Press*. Bd. 2.
- Lein, H. u. a. (1992). *Zeitbilder 5*. 1. Aufl. Österreichischer Bundesverlag Wien, ISBN 3-215-10068-1.
- Lessing, E. (1980). *Hallstatt - Bilder aus der Frühzeit Europas*. Jugend und Volk Verlag Wien, ISBN 978-371-416797-9.

- Lide, J. R. (1992). *Handbook of Chemistry and Physics*. 73. Aufl. CRC Press, ISBN 978-0849304736.
- Lindemann, H., S. Ritter und H. Schmidkunz (1998). „Salzhydrate als Latentwärmespeicher“. In: *CHEMKON*. Bd. 1.
- Liu, J. u. a. (2010). „SPLASHING PHENOMENA DURING LIQUID DROPLET IMPACT“. In: *Atomization and Sprays*. Bd. 20(4).
- Liu, Z.H . u. a. (2007). *Selective laser sintering of high density alumina ceramic parts*. Proceedings of the 35th MATADOR conference, Taipei.
- Marquardt, E. (05/2018). *Additive Fertigung. Ausgabe 2*. x-technik.
- Materialise Inc (2017/11/21). <https://www.materialise.com>.
- McCarthy, M. J. und N. A. Molloy (1974). „Review of Stability of Liquid Jets and the Influence of Nozzle Design“. In: *The Chemical Engineering Journal*. Bd. 7. Elsevier Sequoia S.A. Lausanne.
- Meisingset, K. K. und F. Gronvold (1984). „Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400K“. In: *Journal of Chemical Thermodynamik*. Bd. 16.
- Merck KGaA (2017/11/08). <https://www.sigmaaldrich.com>.
- Merck KGaA (2018/01/31). <https://www.merck.at>.
- Mommertz, K. H. (1981). *Bohren, Drehen und Fräsen. Geschichte der Werkzeugmaschinen*. Rowohlt Taschenbuchverlag Hamburg, ISBN 980-3-499-17704-8.
- Mortimer, C. E. und U. Müller (2010). *Chemie*. 10. Aufl. Georg Thieme Verlag Stuttgart, ISBN 978-3-13-484310-1.
- MTU (2018/02/01). *MTU Aero Engines Backgrounder*. www.mtu.de.
- myAVR (2017/12/05). <https://www.myavr.de>.
- Narr, K. J. (1966). *Handbuch der Urgeschichte - Ältere und mittlere Steinzeit, Jäger- und Sammlerkulturen*. 1. Aufl. Buchdruckerei Ott Thun Bern.
- National Center for Biotechnology Information (2017/11/21). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
- NIST: National Institute of Standards and Technology (2017/11/11). <https://www.nist.gov>.
- NORRES Schlauchtechnik GmbH (2017/11/13). <https://www.norres.com>.
- Novotny, P. und O. Sohnel (1988). „Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances“. In: *Journal of Chemical Engineering Data*. Bd. 33.
- OECD und Eurostat (2005). *GUIDELINES FOR COLLECTING AND INTERPRETING INNOVATION DATA*. 3. Aufl. OECD Publishing, ISBN 978-9-2640-1308-7.
- Ohnesorge, W. v. (1937). „Anwendung eines kinematographischen Hochfrequenzapparates mit mechanischer Regelung der Belichtung zur Aufnahme der Tropfenbildung und des Zerfalls flüssiger Strahlen“. Dissertation. Technische Hochschule Berlin.
- Ohnesorge, W. v. (1936). „Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen“. In: *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*. Bd. 16/6.

- Parthier, R. (2008). *Messtechnik: Grundlagen und Anwendungen der elektrischen Messtechnik für alle technischen Fachrichtungen und Wirtschaftsingenieure*. 4. Aufl. Vieweg Verlag Wiesbaden, ISBN 978-3-8348-0336-8.
- Pohl, W. G. und H. Dostal (2006). *Chemie*. 6. Aufl. Trauner Verlag Linz, ISBN 978-3-854-87870-4.
- Pokorny, A., M. Lemberger und G. Lobner (2000). *Durch die Vergangenheit zur Gegenwart* 5. 2. Aufl. Veritas Verlag Linz, ISBN 3-7058-5484-4.
- Quickcool (2017/12/05). <https://www.quick-cool-shop.de>.
- Roos, E. und K. Maile (2008). *Werkstoffkunde für Ingenieure*. 3. Aufl. Springer Verlage Berlin - Heidelberg, ISBN 978-3-540-68398-8.
- Rüttinger, R. (2018). *Emailauskunft am 13.06.2018*. <https://www.din.de>.
- Ruge, J. und H. Wohlfahrt (2013). *Technologie der Werkstoffe. Herstellung, Verarbeitung, Einsatz*. 9. Aufl. Springer Fachmedien Wiesbaden, ISBN 978-3-658-01880-1.
- Salmang, H. und H. Scholze (1968). *Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik*. 5. Aufl. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Sato, H. (1990). „An equation of State for the Thermodynamic Properties of Water in the Liquid Phase including the Metastable State“. In: *Properties of Water and Steam*. Bd. 11.
- Scheucher, A. u. a. (1992). *Zeitbilder* 7. 1. Aufl. Österreichischer Bundesverlag Wien, ISBN 3-215-10078-9.
- Schmid, D. (2006). *Industrielle Fertigung*. 2. Aufl. Europa- Lehrmittel Verlag Haan-Gruiten, ISBN 978-3-8085-5352-7.
- Schmidt, P. und P. Walzel (1980). „Zerstäuben von Flüssigkeiten“. In: *Chemie Ingenieur Technik*. Bd. 52/4.
- Schröder-Oeynhaus, F. (1997). *Oberflächenanalytische Charakterisierung von metallischen Verunreinigungen auf Oxiden und GaAs*. Deutscher Universitätsverlag Wiesbaden, ISBN 978-3-8244-2091-9.
- Schwarzer Precision GmbH (2017/11/13). <https://www.schwarzer.com>.
- Shapeways Inc (2017/11/21). <https://www.shapeways.com>.
- Sterner, M. und I. Stadler (2014). *Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration*. 1. Aufl. Springer Vieweg Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-37379-4.
- Sturley, K. R. (1932). „Fresh data on the latent heats and heat conductivities of some aquacrystalline compounds“. In: *Journal of the Chemical Society, Transactions*. Bd. 51.
- Telemeter Electronic GmbH (2017/11/20). <https://telemeter.info>.
- Troesch, H. A. (1954). „Die Zerstäubung von Flüssigkeiten“. In: *Chemie Ingenieur Technik*. Bd. 26/6.
- UK Intellectual Property Office Patent Informatics Team (2017/12/01). *3D Printing. A patent overview*. <https://www.gov.uk>.

- Vahs, D. und A. Brem (2013). *Innovationsmanagement*. 4. Aufl. Schäffe Poeschel Verlag Stuttgart, ISBN 978-3-7910-2857-6.
- Vander Wal, R. L., G. M. Berger und S. D. Mozes (2006). „The splash/non-splash boundary upon a dry surface and thin fluid film“. In: *Exp. Fluids*. Bd. 40/1.
- VDI-Richtlinie:3405 (2014). „Additive Fertigungsverfahren - Grundlagen, Begriffe, Verfahrensbeschreibungen“. Richtlinie VDI 3405: 2014-12.
- Watson, W. K. R. (1976). „HEAT TRANSFER SYSTEM EMPLOYING SUPERCOOLED FLUIDS“. Patent US 375.512 (San Diego, USA).
- Weißbach, W., M. Dahms und C. Jaroschek (2015). *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. 19. Aufl. Springer Vieweg Verlag Wiesbaden, ISBN 978-3-658-03918-9.
- Weissensteiner, F., F. Rettinger und L. Haiker (1994). *Zeitbilder 2*. 2. Aufl. ÖBV Pädagogischer Verlag Wien, ISBN 3-215-11250-7.
- Wesselak, V. u. a. (2013). *Regenerative Energietechnik*. 2. Aufl. Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-24164-2.
- Westkämper, E. und Warnecke H.-J. (2010). *Einführung in die Fertigungstechnik*. 8. Aufl. Springer Verlag Wiesbaden, ISBN 978-3-8348-0835-6.
- Wiberg, E. und N. Wiberg (2007). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Aufl. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, ISBN 978-3-11-017770-1.
- Zäh, M. F. (2006). *Wirtschaftliche Fertigung mit Rapid-Technologien. Anwender-Leitfaden zur Auswahl geeigneter Verfahren*. Carl Hanser Verlag München Wien, ISBN 978-3-446-22854-2.
- Zimmermann T. and Jepsen D. (2016). *ADDITIVE FERTIGUNG, 3D-DRUCK, RAPID PROTOTYPING, ADDITIVE MANUFACTURING. Informationspapier*. Institut für Ökologie und Politik.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vorgehen in Kapitel 4	3
3.1	Systematik der Additiven Fertigung	11
3.2	Weltweit verkaufte Stückzahlen von 3D Druckern	14
3.3	Marktwachstum der Additiven Fertigung bis zum Jahr 2025	15
3.4	Patente in der Additiven Fertigung	15
3.5	Überführung eines dreidimensionalen in ein zweidimensionales Phasendiagramm	17
3.6	Peritektikum im binären Phasendiagramm	19
3.7	Eutektikum im binären Phasendiagramm	20
3.8	Darstellung des Dreistoffsystems Eisen-Nickel-Chrom bei $T = 900^{\circ}C$	21
3.9	Technisch verwertbare Eigenschaften von Werkstoffen	22
3.10	Historische Bedeutung der Werkstoffgruppen	24
3.11	Ableitung der Systemkomponenten	34
4.1	Schritte zur Herstellung eines Gussobjektes aus Beton	35
4.2	Wärmeleitfähigkeit	40
4.3	Thermische Ausdehnung	40
4.4	Vergleich der Sollkriterien Dichte und Druckfestigkeit	41
4.5	Vergleich der Sollkriterien Kosten im Wertstoffkreislauf und Anschaffungskosten	41
4.6	Phasenübergang mit Unterkühlung	44
4.7	Eigenschaften ausgewählter Salzhydrate - grafische Darstellung	47
4.8	Strukturformel von Natriumacetat-Trihydrat	48
4.9	Kreisprozess von Natriumacetat und Natriumacetat-Trihydrat	49
4.10	Binäres Phasendiagramm von Wasser und Natriumacetat-Trihydrat	51
4.11	Bestätigung des Erstarrungsmechanismus	54
4.12	Darstellung der Grenzwerte im binären Phasendiagramm	55
4.13	Spannungs-Dehnungs-Diagramm für verschiedene Massengehalte	57
4.14	Versuch zur Empfindlichkeit von unterkühlten Lösungen	58
4.15	Darstellung der Verfahrensschritte im binären Phasendiagramm	59
4.16	Phasen im Auftrageprozess	63
4.17	Zerfallsregime an einer Düse	64

4.18 Splashing	66
4.19 Patentskizze: externer Vorlagebehälter	68
4.20 Patentskizze: Behälter, Fördermechanismus, Wärmeübertrager, Düse und Bauplattform	69
4.21 Berechnete Dichten von Lösungen	74
4.22 Dynamische Viskosität einer Lösung mit $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$	75
4.23 Prinzip des Stalagmometers	76
4.24 Oberflächenspannung von Wasser und einer Lösung mit $w_{H_2O} = 43 \text{ gew}\%$. .	77
4.25 Abhängigkeit zwischen Genauigkeit des Massegehalts und Genauigkeitsklas- se der Waage	79
4.26 Präzisionswaage PCB 1000-2	80
4.27 Weithalslaborflasche GLS 80	80
4.28 Heizeinrichtung mit Magnetprüher	82
4.29 Auswahl von Pumpentypen	83
4.30 Membrankolbenpumpe Typ SP 570 EC-LD	84
4.31 Direkt-Flüssigkeitskühlgerät Nr. 31137	86
4.32 Ohnesorge-Reynolds-Nomogramm	90
4.33 Düse im Halbschnitt	92
4.34 Regler Typ QC-PC-CO-CH1	92
4.35 Display Typ QC-PC-D-CH1	93
4.36 Microcontroller Typ mySmartControl MK3	93
4.37 Leitfähigkeitssensor Typ GLF100	95
4.38 Gemessene Leitfähigkeiten von Lösungen unterschiedlicher Konzentration . .	95
4.39 Versuchsaufbau mit ausgewählten Systemkomponenten	98
4.40 Konstruierter Druckkopf	99
4.41 Montierter Druckkopf	100
4.42 Natürliche thermische Verluste	101
4.43 Einfluss der Förderleistung auf das Temperaturverhalten des Prototypen . . .	102
4.44 Thermische Verluste bei Wärmezufuhr	103
4.45 Wärmebild- und Realbildaufnahme der entstehenden Wärmemenge	103
4.46 Definition von Schichtbreite b und Periodizitätslänge l	105
4.47 Einfluss des Volumenstroms Q_P	106
4.48 Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit v_f	106
4.49 Einfluss des Düseninnendurchmessers d_D	107
4.50 Einfluss der Fallhöhe h_1	107
4.51 Theoretisch berechnete und gemessene Periodizitätslänge l	109
4.52 Bestimmung des Düsendurchmessers d_D	111
4.53 Bestimmung der Periodizitätslänge l	112

4.54 Grafische Darstellung von Gleichung 4.57	113
4.55 Bestimmung des Volumenstroms Q_P in $ml\ min^{-1}$ bei tropfenartiger Oberflächenstruktur	114
4.56 Bestimmung des Volumenstroms Q_P in $ml\ min^{-1}$ bei strahlartiger Oberflächenstruktur	114
4.57 Hergestellter elliptischer Hohlzylinder - strahlartige Oberflächenstruktur . . .	116
4.58 Hergestellter elliptischer Hohlzylinder - tropfenartige Oberflächenstruktur . .	116
4.59 Gussform aus Natriumacetat-Trihydrat mit erstarrtem Beton	117
4.60 Fehlerkorrektur durch das Auftragen nachfolgender Schichten	119

Tabellenverzeichnis

3.1	SWOT - Analyse der Additiven Fertigung	13
3.2	Bezeichnung von Gemischen	18
3.3	Klassifikation der Verfahren für feste, pulverartige Ausgangsstoffe	30
3.4	Klassifikation der Verfahren für feste, filamentartige Ausgangsstoffe	31
3.5	Klassifikation der Verfahren für feste, laminatartige Ausgangsstoffe	31
3.6	Klassifikation der Verfahren für flüssige Ausgangsstoffe	32
3.7	Klassifikation der Verfahren für gasförmige Ausgangsstoffe	33
4.1	Anforderungen an potenzielle Materialien	39
4.2	Bewertung der Sollkriterien	42
4.3	Einteilung von Keramiken	43
4.4	Eigenschaften ausgewählter Salzhydrate - tabellarische Darstellung	46
4.5	Eigenschaften von Natriumacetat-Trihydrat und Natriumacetat	48
4.6	Aggregatzustand von Wasser, Natriumacetat-Trihydrat und Natriumacetat	53
4.7	Phasenumwandlungspunkte einer 43 <i>gew%</i> Natriumacetat-Trihydrat-Lösung	58
4.8	Übersicht über die benötigten Kenngrößen der einzelnen Verfahrensschritten	72
4.9	Massenverhältnis für das Einwiegen	78
4.10	Geometriedaten der gewählten Düsen	91
4.11	Möglichkeiten zur Ermittlung des Massegehalts einer Lösung	94
4.12	Möglichkeiten zur Temperaturmessung	96
4.13	Einfluss des Geschwindigkeitsverhältnisses α und der Fallhöhe h_1 auf das Ergebnis	110
4.14	Bestimmung der Prozessparameter	115