

# **Untersuchung der Mikrostruktureinflüsse auf die mechanischen Eigenschaften von Nano- und Mikroarchitekturen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

**DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN**

**(DR.-ING.)**

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

**DISSERTATION**

von

M.Sc. Chantal Miriam Kurpiers

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 2023

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Peter Gumbsch

Korreferentin: Prof. Dr. rer. nat. Ruth Schwaiger



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit am Institut für Angewandte Materialien (IAM-MMI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Im Rahmen des Exzellenzclusters *3D Matter Made to Order* konnte ich als Doktorandin in Projekten zur Entwicklung und Analyse von mechanischen Metamaterialien mitwirken und die vorliegende Arbeit erstellen. Auf diesem Weg habe ich große Unterstützung erfahren, für die ich im Folgenden meinen Dank aussprechen möchte.

Bei Prof. Peter Gumbsch möchte ich mich oftmals für die wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen bedanken. Seine freundliche und unterstützende Art und sein stets offenes Ohr für meine Anliegen haben mir bei der Erstellung dieser Arbeit sehr geholfen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Ruth Schwaiger für die Unterstützung und Betreuung, die den Weg zu dieser Dissertation geebnet haben. Vielen Dank für die hervorragende fachliche, aber auch persönliche Betreuung und die mir gewährten Freiräume. Ihr Vertrauen in meine Person und meine Fähigkeiten hat es mir ermöglicht, mich weiterzuentwickeln und diesen Weg erfolgreich zu gehen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Christoph Kirchlechner, Jana Herzog und Dr. Patric Gruber für die organisatorische und fachliche Unterstützung, durch die ich mich am Institut stets gut aufgehoben gefühlt habe.

Ein spezieller Dank gilt Stefan Hengsbach für die Einarbeitung im Reinraum, die vielen konstruktiven Ideen für meine Arbeit und die persönlichen Gespräche in Kaffeepausen. Auch Dr. Rafaela Debastiani, Dr. Patrick Ziemke und Qing Sun möchte ich für die freundschaftliche und positive Zusammenarbeit danken.

Für die wunderbare Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des IAM-MMI. Ein besonderer Dank gilt Antje Dollmann, Alexandra Wahn, Johanna Naumann, Felix Sutter und Dr. Oleg Birkholz, die meine Promotionszeit für mich unvergesslich gemacht haben.

## *Danksagung*

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für die stetige Ermutigung und Ablenkung in stressigen Phasen danken, die mir immer wieder neue Kraft gegeben haben. Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, meiner Großmutter und meiner Schwester für ihre Unterstützung und ihr Vertrauen in mich. Nur dank euch konnte ich diesen Weg erfolgreich schaffen.

Zuletzt möchte ich meinem Freund Max von ganzem Herzen für seine großartige Unterstützung und unendliche Geduld in allen Phasen der Dissertation danken. Danke für dein unermüdliches Vertrauen und deine liebevolle Art mir zu zeigen, wie sehr du an mich glaubst.

Karlsruhe, im Oktober 2023

Chantal Kurpiers

# Kurzfassung

Mechanische Metamaterialien weisen herausragende Eigenschaften auf, die sich auf ihre Mikrostruktur zurückführen lassen. Dies wird neben dem Basismaterial durch eine spezifische Architektur und Strukturelemente auf Mikro- und Nanometerebene erreicht, wodurch mechanische Größeneffekte ausgenutzt werden können. Änderungen der mechanischen Eigenschaften können somit durch eine Anpassung des Basismaterials, wie zum Beispiel durch thermische Behandlung, als auch durch eine geometrische Variation erreicht werden. Hierbei sind unter anderem belastungsoptimierte Architekturen oder Formänderungen der Strukturelemente relevant. Herstellungsbedingt können Defekte in Mikroarchitekturen auftreten. Deren Einfluss auf das Verformungs- und Schädigungsverhalten wird zunehmend untersucht und bietet Potenzial die mechanischen Eigenschaften gezielt zu steuern und verändertes Verformungsverhalten zu generieren.

In dieser Arbeit wurden die Mikrostruktureinflüsse auf die mechanischen Eigenschaften von Nano- und Mikroarchitekturen, am Beispiel von Tetraederstrukturen, untersucht. Hierbei wurde die Änderung der Mikrostruktur anhand der Prozessparameter Laserleistung und Pyrolysetemperatur analysiert sowie gezielt eingebrachte Defekte betrachtet. Für eine detaillierte Charakterisierung der Gitterstrukturen wurden dazu Druckversuche im Nanoindenter durch *in situ* Versuche im Nano-Röntgentomograph ergänzt. Es konnte gezeigt werden, dass Formanpassungen im Nanometerbereich durch eine variable Laserleistung im Druckprozess möglich sind und damit effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit der Tetraederstrukturen erhöht werden können. Durch eine nachfolgende Pyrolyse wurde Schrumpfung gezeigt, die in Kombination mit einer variablen Laserleistung Formanpassungen der Glaskohlenstoffstrukturen im Nanometerbereich ermöglicht. Zusammen mit Änderungen der Glaskohlenstoffmorphologie über die Pyrolysetemperatur wird damit eine Möglichkeit gezeigt, den Eigenschaftsraum hochfester Nanoarchitekturen zu erweitern. Zudem konnte inhomogene Verformung im Umkreis eines Defekts durch eine dreidimensionale Bildgebung analysiert werden, wobei lokales Knicken der Balken und Knotenrotation als Verformungsmechanismen identifiziert wurden.



# Abstract

Mechanical metamaterials exhibit outstanding properties that can be attributed to their microstructure. In addition to the base material, this is achieved through a specific architecture and structural elements at the micro- and nanometer scale, allowing the exploitation of mechanical size effects. Thus, changes in mechanical properties can be achieved by adapting the base material, such as by thermal treatments, and by geometric variations. These include load-optimized architectures or changes in the shape of structural elements. Due to the manufacturing process, defects can occur in these architected materials. Their influence on the deformation and damage behavior is increasingly investigated and offers potential of controlling the mechanical properties and generating modified deformation behavior.

In this work, the influence of microstructure on the mechanical properties of nano- and microarchitectures was investigated, using tetrahedral lattice structures as an example. Here, the change in microstructure was analyzed based on the process parameters of laser power and pyrolysis temperature. In addition, specifically introduced defects were considered regarding their influence on the deformation behavior. For a detailed characterization of the lattice structures, compression tests in a nanoindenter were combined with *in situ* experiments using nano-X-ray tomography. It was shown that by varying the laser power in the printing process, shape modifications of structural elements in the nanometer range could be achieved. Thus, the effective stiffness and compressive strength of tetrahedral lattice structures were increased. Subsequent pyrolysis demonstrated shrinkage of the lattice structures, which in combination with a variable laser power enables nanometer scale shape modifications of the glassy carbon structures. In combination with changes in glassy carbon morphology via pyrolysis temperature, a way to extend the material-property space of high-strength nanoarchitectures is demonstrated. Furthermore, inhomogeneous deformation around a defect could be analyzed by three-dimensional imaging in a nano-X-ray tomograph. Here, local buckling of beams and nodal rotation in the vicinity of the defect were identified.





# Veröffentlichungen

Kurpiers, C. M.; Hengsbach, S.; Schwaiger R. Architectural tunability of mechanical metamaterials in the nanometer range. MRS Advances 2021, 6.

Garcia-Taormina, A. R.; Kurpiers, C. M.; Schwaiger, R.; Hodge, A. M. Coatings for Core-Shell Composite Micro-Lattice Structures: Varying Sputtering Parameters. Advanced Engineering Materials 2021, 2101264.

Sun, Q.; Dolle, C.; Kurpiers, C.; Schwaiger, R.; Gumbsch, P.; Eggeler, Y. M. In Situ Pyrolysis of 3D Printed Microstructures - an ESEM Study. Microscopy and Microanalysis 2022, 28.

Kurpiers, C. M.; Hengsbach, S.; Schwaiger, R.; In Situ Pyrolysis of 3D Printed Microstructures - Beam on spring designs. Zenodo 2022. <https://zenodo.org/record/7405219>.

Kuzina, M. A.; Kurpiers, C. M.; Tsai, Y.; Schwaiger, R.; Chang, S.; Levkin, P. 3D-Printed Inherently Porous Structures with Tetrahedral Lattice Architecture: Experimental and Computational Study of Their Mechanical Behavior. Macromolecular Materials and Engineering 2023, 2300041.

Sun, Q.; Dolle, C.; Kurpiers, C.; Kraft, K.; Islam, M.; Schwaiger, R.; Gumbsch, P.; Eggeler, Y. M. In Situ Pyrolysis of 3D Printed Building Blocks for Functional Nanoscale Metamaterials. Advanced Functional Materials 2023.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>i</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>vii</b>
<b>1. Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1. Metamaterialien . . . . .	5
2.2. Mechanisches Verhalten von Gitterstrukturen . . . . .	7
2.2.1. Variation der mechanischen Eigenschaften . . . . .	10
2.2.2. Einfluss von Defekten . . . . .	12
2.3. Pyrolyse von Polymeren . . . . .	16
2.4. Zielsetzung und Aufbau . . . . .	19
<b>3. Methoden</b>	<b>21</b>
3.1. 3D direktes Laserschreiben . . . . .	21
3.1.1. Tetraederstrukturen . . . . .	23
3.1.2. Variation der Laserleistung . . . . .	24
3.2. Pyrolyse . . . . .	26
3.3. Mikrostrukturanalyse . . . . .	27
3.4. Mechanische Charakterisierung . . . . .	29
3.5. Nano-Röntgentomographie . . . . .	31
<b>4. Polymere Tetraederstrukturen</b>	<b>37</b>
4.1. Variation der Laserleistung in Strukturelementen . . . . .	37
4.2. Defekteinfluss auf das mechanische Verhalten . . . . .	51

4.3. Diskussion . . . . .	56
4.3.1. Variation der Laserleistung in Strukturelementen . . . . .	56
4.3.2. Defekteinfluss auf das mechanische Verhalten . . . . .	67
<b>5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff</b>	<b>73</b>
5.1. Einfluss der Pyrolysetemperatur . . . . .	73
5.2. Einfluss einer variablen Laserleistung im Druckprozess . . . . .	77
5.3. Diskussion . . . . .	84
5.3.1. Einfluss der Pyrolysetemperatur . . . . .	84
5.3.2. Einfluss einer variablen Laserleistung im Druckprozess . . . . .	88
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>97</b>
A.1. Laserleistungsmessung der verwendeten Nanoscribe-Anlage . . . . .	97
A.2. Polymere Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung . . . . .	97
A.3. Polymere Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt . . . . .	105
A.4. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff . . . . .	109
<b>B. Abkürzungen</b>	<b>115</b>
<b>Literatur</b>	<b>119</b>

# 1. Motivation

Im Laufe der Geschichte erweiterte sich die Materialpalette von Naturmaterialien wie Holz und Stein auf die heutigen Materialklassen der Metalle, Keramiken, Gläser und Polymere [1]. Angetrieben durch die technischen Herausforderungen der Luft- und Raumfahrt folgte im letzten Jahrhundert die Entwicklung hochfester und zugleich leichter Materialien, welche auf Basis der herkömmlichen Materialklassen nicht erreicht werden konnten. Dies wurde durch Verbundwerkstoffe realisiert, die die vorteilhaften Eigenschaften der einzelnen Materialien kombinieren [2]. Aktuelle Forschung und Entwicklung legt das Augenmerk zudem auf energie- und ressourcenschonende Systeme, die durch Emissionsreduktion und Recycling auf die zunehmenden Probleme des Klimawandels ausgerichtet sind [3]. Gleichzeitig wachsen die Anforderungen in Bereichen wie Nanotechnologie, Mikrosystemtechnik oder Medizintechnik durch immer komplexere und leistungsfähigere Systeme bei kleiner werdender Baugröße. Materialeigenschaften, die über die Chemie und Mikrostruktur der zur Verfügung stehenden Materialklassen variiert werden können, wurden bereits in großen Teilen systematisch erschlossen. Die Eigenschaftsvielfalt ist daher nur noch begrenzt erweiterbar. [1, 2]

Neue Perspektiven für die Erweiterung des Material-Eigenschaftsraums erschlossen sich in der Materialforschung durch die Entwicklung neuartiger additiver Fertigungsverfahren. Durch lichtbasierte Technologien, wie der Projektions-Mikro-Stereolithographie oder dem 3D direkten Laserschreiben, wurde die dreidimensionale Formgebung bis in den Submikrometerbereich erschlossen [4–6]. Diese Technologien ermöglichen die Herstellung komplexer Architekturen, die Strukturabmessungen im Mikro- und Nanometerbereich aufweisen. Im Gegensatz zu makroskopischen 3D-Druckverfahren sind die erreichbaren Strukturgrößen limitiert und aktuell noch keine makroskopischen Bauteile realisierbar [7, 8]. Diese Entwicklung eröffnete eine neue Klasse von Materialien, deren Eigenschaften primär durch die Architektur und nicht durch die Eigenschaften des zugrundeliegenden Materials gegeben sind, sogenannte Metamaterialien. Durch gezielte Anordnung von Strukturelementen können mechanische, optische, magnetische und elektrische Eigen-

## 1. Motivation

schaften erzeugt werden, die über herkömmliche Materialien hinausgehen und bisher unerreichte Eigenschaften ermöglichen [8–10]. Orientiert an zellularen Strukturen biologischer Materialien, erhalten Metamaterialien durch gezielt eingebrachte Hohlräume eine geringe Dichte. Die spezifische, belastungsoptimierte Struktur und die Ausnutzung mechanischer Größeneffekte ermöglichen herausragende mechanische Eigenschaften [11–16]. Größeneffekte können auftreten, wenn die Probengröße die Größenordnung der Mikrostruktur des Materials annimmt. Dies ist beispielsweise in der hierarchischen Struktur von Knochen oder Glasschwämmen zu finden. Die Defektgröße wird dabei durch die Probenabmessung beschränkt, wodurch die Festigkeit dieser spröden Materialien mit abnehmender Probengröße ansteigt. So wird in Knochen trotz sprödem mineralischem Basismaterial duktiler Verhalten gemessen, das aufgrund der nanometergroßen Strukturen herbeigeführt wird [17–19]. Nachbehandlungen, wie Beschichtungen, thermische Behandlungen und Ätzprozesse, ermöglichen zusätzliche Variationen der Eigenschaften von Metamaterialien [20, 21]. Ebenfalls sind geometrische Anpassungen möglich, die durch topologieoptimierte Architekturen und Formänderungen der Strukturelemente umgesetzt werden [22, 23]. Limitierender Faktor bleibt die Skalierbarkeit der Mikro- und Nanostrukturen zu makroskopischen Bauteilen, um die auf Nanometerebene vorhandenen Effekte beizubehalten und dabei eine zuverlässige Herstellung zu garantieren [7, 24].

Ein detailliertes Verständnis des Verformungs- und Versagensverhaltens von mechanischen Metamaterialien ist für zukünftige Anwendungen entscheidend, jedoch bisher noch nicht vollständig erschlossen [8]. Neben den Einflussfaktoren Architektur und Material, kommen herstellungsbedingte Defekte hinzu, die das mechanische Verhalten entscheidend verändern können. Diese äußern sich beispielsweise in Geometrieabweichungen durch Drucken an der Auflösungsgrenze der Fertigungsverfahren oder Materialinhomogenitäten durch richtungsabhängige Druckprozesse [25]. Aus diesem Grund konzentriert sich die Forschung vermehrt auf die Untersuchung von Gitterstrukturen, die den Realzustand abbilden und Defekte und prozessbedingte Abweichungen zur Idealstruktur beinhalten [25–28]. Verschiedene Studien greifen dies auf und setzen gezielten Defekteinbau zur Erweiterung der mechanischen Eigenschaften von Gitterstrukturen ein [29, 30]. Dabei kommen oftmals Finite-Elemente-Simulationen zum Einsatz, wodurch eine isolierte Betrachtung von Defekten möglich ist, ohne durch limitierende Faktoren von realen Fertigungs- und Analyseverfahren eingeschränkt zu werden [26, 31]. Vereinfachte Annahmen von Material und Geometrie führen jedoch zu Abweichungen gegenüber den

tatsächlichen Materialeigenschaften. Experimentelle Arbeiten geben Aufschluss über die effektiven Eigenschaften der zellularen Materialien, wofür *ex situ* Techniken zum Einsatz kommen [11, 30, 32, 33]. Mithilfe von *in situ* Versuchstechniken wird das Wissen über das Verformungs- und Versagensverhalten der Gitterstrukturen erweitert und ermöglicht die Untersuchung lokaler Mechanismen der komplexen Architekturen [20, 23, 34–36]. Diese, häufig oberflächensensitiven Methoden, wie Druckversuche im Rasterelektronenmikroskop, lassen jedoch keine Aussagen über den Verformungszustand im Inneren der Architekturen oder im Material zu. Die vorliegende Arbeit setzt an diesem Punkt an und untersucht den Einfluss der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften von Gitterstrukturen. Dabei wird eine Kombination aus *ex situ* und *in situ* Techniken angewendet, um eine umfassende geometrische und mechanische Charakterisierung zu ermöglichen.





## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und der Stand der Forschung zu mechanischen Metamaterialien und zu Einflüssen auf die mechanischen Eigenschaften dargestellt. Dabei werden die Auswirkungen von Nachbehandlungen, wie thermische Behandlung oder Beschichtung, und Anpassungen der Geometrie auf die mechanischen Eigenschaften beschrieben. In Abschnitt 2.1 werden Metamaterialien vorgestellt und in Abschnitt 2.2 das mechanische Verhalten von Mikroarchitekturen beschrieben. Dabei wird auf die Variation der mechanischen Eigenschaften eingegangen und der Einfluss von Defekten auf das Verformungsverhalten dargestellt. Abschnitt 2.3 erläutert die Pyrolyse von Polymeren, die als thermische Nachbehandlung zur Erzeugung hochfester und zugleich leichter Gitterstrukturen aus Glaskohlenstoff eingesetzt wird. In Abschnitt 2.4 wird die Zielsetzung dieser Arbeit beschrieben.

### 2.1. Metamaterialien

Metamaterialien stellen eine junge Klasse von Materialien dar, die herausragende effektive Eigenschaften durch eine spezifische Architektur erhalten. Eine gebräuchliche Definition fasst Metamaterialien als rational gestaltete Werkstoffe zusammen, die aufgrund ihrer spezifischen Architektur die Eigenschaften des zugrunde liegenden Basismaterials erweitern oder übertreffen [1, 10, 37]. Das bedeutet, dass neben einer Änderung der Chemie oder Mikrostruktur, die Materialeigenschaften maßgeblich durch eine spezifische Geometrie verändert werden können [1]. Dadurch bietet sich die Möglichkeit bisher unerreichte, in der Natur nicht auffindbare effektive Eigenschaften, wie beispielsweise eine negative Querkontraktionszahl (auxetische Materialien) zu erzielen [38, 39]. Weitere Beispiele umfassen chirale Metamaterialien, die eine Kopplung von Translation und Rotation ermöglichen [40], Materialien mit sehr kleinem Schermodul bei gleichzeitig großem Kompressionsmodul (englische Bezeichnung: pentamode materials) [41] und poroelasti-

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

sche Materialien mit negativer effektiver Kompressibilität [42, 43]. Neben mechanischen Metamaterialien, die in dieser Arbeit untersucht werden, sind zudem thermische [44], optische [45] und akustische Metamaterialien [46] bekannt.

Metamaterialien können durch eine periodische Anordnung von Einheitszellen spezifischer Architektur aufgebaut werden, wobei durch Translation der Einheitszelle eine räumliche Struktur erzeugt wird. Auch nicht-periodische Anordnungen oder Anordnungen mit Gradient sind möglich, diese werden jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet [24]. Die Materialentwicklung orientiert sich dabei an hochleistungsfähigen Naturmaterialien, die Porosität und hierarchischen Strukturaufbau vorweisen [47]. Realisierbare Geometrien reichen von Balken- und Plattenelementen [48], über periodische Strukturen mit minimaler Oberfläche, sogenannte TPMS-Strukturen (englisch: Triply periodic minimal surfaces) [49], bis hin zu hierarchisch aufgebauten Architekturen, die biologischen Strukturen nachempfunden sind [36]. Zudem ist die Topologieoptimierung als wichtiger Faktor zu nennen, um den möglichen Eigenschaftsraum von Mikro- und Nanoarchitekturen zu erweitern [25, 50, 51]. Oft verwendet werden Bezeichnungen wie *architected materials* oder *lattice structures*, die in dieser Arbeit als *Mikro- und Nanoarchitekturen* und *Gitterstrukturen* übernommen werden und auf Basis von Balkenelementen aufgebaut sind [1, 10, 52]. Dabei bezieht sich der Begriff Gitterstruktur auf eine finite Anzahl von Einheitszellen und beschreibt das zugrunde liegende Metamaterial auf mikro- oder mesoskopischer Ebene. Gitterstrukturen besitzen demnach effektive Eigenschaften, die sich auf die Gesamtstruktur beziehen und die Eigenschaften eines kontinuierlichen Materials beschreiben [24].

Der Weiterentwicklung von 3D additiven Fertigungstechniken, wie der Projektions-Mikro-Stereolithographie (P $\mu$ SL) [5, 53] und dem 3D direkten Laserschreiben (3D-DLW) [4, 54] kommt eine entscheidende Rolle für den Fortschritt im Bereich der Metamaterialien zu [55]. Neben der geometrischen Gestaltungsfreiheit besteht dadurch die Möglichkeit Strukturelemente im Nanometerbereich herzustellen und damit mechanische Größeneffekte des Materials zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften auszunutzen [14]. So wurden hochfeste metallische Mikroarchitekturen hergestellt, die aufgrund von Strukturelementen im Submikrometerbereich die Eigenschaften des Vollmaterials übertreffen [56]. Zudem wurden Gitterstrukturen aus Glaskohlenstoff und Hohlstrukturen aus Aluminiumoxid mit nanometergroßen Strukturelementen getestet [11, 12, 36]. Trotz des spröden Basismaterials wurde duktileres Verformungsverhalten und Rückverformung nach Druck-

belastungen bis 80 % Dehnung gemessen. Aufgrund der vielseitigen Gestaltungsmöglichkeiten und unterschiedlichen Materialien werden Metamaterialien in verschiedenen Bereichen, wie Luft- und Raumfahrttechnik [44, 46], Medizintechnik [39, 57] und Mikrosystemtechnik [58] eingesetzt und weiterentwickelt. Als herausfordernd stellt sich weiterhin die Skalierbarkeit dieser Materialien dar, um in technischen Anwendungen die im Nanometerbereich vorhandenen Vorteile beizubehalten [7, 24].

## 2.2. Mechanisches Verhalten von Gitterstrukturen

Durch den Einbau einer definierten Porosität mittels geordneter, periodischer Architektur und der Ausnutzung von mechanischen Größeneffekten durch Strukturelemente im Submikrometerbereich übertreffen Nano- und Mikroarchitekturen viele der bekannten Leichtbaumaterialien [7]. Mit einer Dichte unter  $1 \text{ g cm}^{-3}$  und damit leichter als Wasser sowie einer effektiven Festigkeit über 1 GPa, die nahe der theoretischen Festigkeit von Glaskohlenstoff liegt, weisen Nanoarchitekturen aus Glaskohlenstoff spezifische Festigkeiten am theoretischen Limit auf [12, 20]. Durch Plattenarchitekturen aus Glaskohlenstoff sind außerdem extreme Festigkeits- und Steifigkeitssteigerungen erreicht worden, die im Bereich der spezifischen Eigenschaften von Diamant liegen [48].

Das mechanische Verhalten dieser zellularen Materialien ist von den zugrundeliegenden Materialeigenschaften, der Geometrie sowie der relativen Dichte abhängig [8, 59]. Die relative Dichte von zellularen Materialien  $\rho_{rel}$  ergibt sich aus dem Quotient der Dichte der Gitterstruktur  $\rho^*$  und der Dichte des Vollmaterials  $\rho_S$ . Gitterstrukturen sind aus verbundenen Balkenelementen aufgebaut und werden in Abhängigkeit von der Konnektivität von Balken an Knotenpunkten in zugdominiertes und biegedominiertes Verhalten unterteilt. Notwendige und hinreichende Bedingung für zugdominiertes Verhalten ist durch eine Konnektivität  $Z$  an den Knotenpunkten von  $Z=6$  in 2D und  $Z=12$  in 3D gegeben, die von Maxwell erstmals aufgeführt wurde [60–62]. In zugdominierten Gitterstrukturen werden Balken auf Zug und Druck belastet und Steifigkeit und Festigkeit folgen einem linearen Skalierungsverhalten mit  $\rho^*/\rho_S$  [52]. Dabei ist die geringste Festigkeit ausschlaggebend und das Skalierungsverhalten abhängig vom Versagensfall. Sprödbruch als stochastischer Prozess lässt somit keine eindeutige Zuordnung des Skalierungsverhaltens zu [63]. Geringere Konnektivität resultiert in biegedominiertem Verhalten, wobei durch Biegung der Balkenelemente eine inhomogene Spannungsverteilung

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

und damit reduzierte mechanische Eigenschaften entstehen. Dies ist beispielsweise in herkömmlichen Schäumen gegeben. Die Steifigkeit skaliert dabei mit  $(\rho^*/\rho_S)^{3/2}$  und die Festigkeit mit  $(\rho^*/\rho_S)^2$ . Durch Biegung und Verdichtung nach eintretender Instabilität zeigen biegedominierte Strukturen eine hohe Energieabsorption und werden bevorzugt in Dämpfungsanwendungen eingesetzt [52]. Abweichungen vom Skalierungsverhalten nach dieser Klassifikation wurden jedoch durch Geometrievariationen, wie Hohlstrukturen und veränderter Knotengeometrie nachgewiesen [64, 65].

Lokal ist die Verformung von Gitterstrukturen abhängig von der geringsten Festigkeit und kann auf Materialversagen oder Instabilitäten in Balkenelementen zurückgeführt werden [8]. Je nach Verhältnis von Balkendurchmesser zu Balkenlänge dominieren unterschiedliche versagensinitiierende Mechanismen. Daher wird zur Einteilung der Gitterstrukturen ein Schlankheitsgrad  $\lambda$  mit

$$\lambda = \sqrt{\frac{AL^2}{I}} \quad (2.1)$$

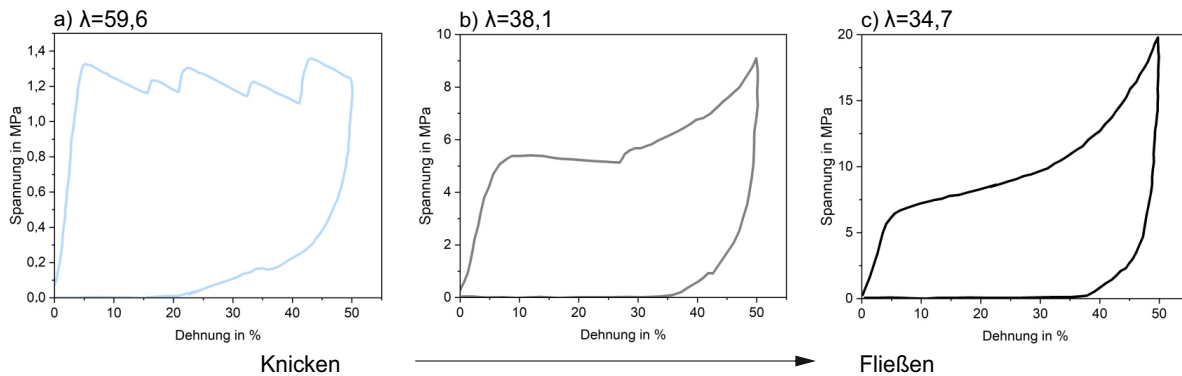
verwendet, wobei  $A$  die Querschnittsfläche des Balkens,  $L$  die Balkenlänge und  $I$  das Flächenträgheitsmoment ist. Für einen runden Balkenquerschnitt mit Radius  $r$  ist  $I$  über  $I = (\pi r^4)/4$  gegeben [8, 66]. Sind schlanke Balken in den Gitterstrukturen vorhanden, tritt Instabilität auf bevor Materialversagen dominiert. Nach Euler tritt der Fall des Knickens ab einer kritischen Spannung  $\sigma_{krit}$

$$\sigma_{krit} = \frac{\pi^2 EI}{A(kL)^2} \quad (2.2)$$

auf, wobei  $E$  der Elastizitätsmodul und  $k$  ein Faktor ist, der verschiedene Randbedingungen miteinbezieht. Im Fall gelenkig gelagerter Enden ist  $k = 1$ , während  $k = 0,5$  beidseitig eingespannte Enden definiert [61, 67]. In Gitterstrukturen mit erhöhter relativer Dichte, das heißt reduzierten Werten von  $\lambda$ , tritt hingegen kaum Biegung von Balkenelementen auf, da Knoten als lasttragende Elemente das Verformungsverhalten bestimmen. Die Spannungsverteilung ändert sich und Versagen kann durch Spannungskonzentrationen an Knotenpunkten initiiert werden [12, 20, 21]. Materialversagen durch plastisches Fließen und Bruch wird für Nano- und Mikroarchitekturen mit erhöhter relativer Dichte dominant. Dabei werden die Verformungsmechanismen durch das zugrunde liegende Material und dessen physikalische Beschaffenheit bestimmt. Plastisches Fließen duktiler Materialien wird durch Versetzungsbewegung oder Umlagerung von Polymer-

ketten möglich, während spröde Materialien katastrophales Versagen bei Erreichen der kritischen Spannung an Defekten aufweisen. [7, 8]

Das globale Verformungs- und Versagensverhalten von Gitterstrukturen ist von der Architektur, dem Belastungszustand und der Verteilung und Anzahl von Defekten bestimmt [8, 31]. Dabei hat der Schlankheitsgrad der Balkenelemente Einfluss auf das globale Verformungsverhalten unter Druckbelastung und ist in Abbildung 2.1 für polymere Oktet-Gitterstrukturen gezeigt [68]. Besitzen die Architekturen schlanke Balken,



**Abbildung 2.1.:** Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Druckversuchen an Oktet-Gitterstrukturen mit Schlankheitsgrad a)  $\lambda = 59,6$ , b)  $\lambda = 38,1$  und c)  $\lambda = 34,7$ . Die Diagramme zeigen den Übergang des Verformungsverhaltens von Instabilität zu Materialversagen mit der Dichte der Gitterstrukturen auf. Für  $\lambda = 59,6$  ist Knicken als versagensinitiierender Mechanismus und mit abnehmendem  $\lambda$  plastisches Fließen und Verdichtung dominant. Nach [68].

in diesem Beispiel  $\lambda = 59,6$ , so ist ihr Verformungsverhalten durch Knicken der Balkenelemente bestimmt, das anhand der negativen tangentialen Steifigkeit im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 2.1a verdeutlicht wird. Hierbei ist das Verhalten unabhängig vom zugrundeliegenden Material, die Gitterstrukturen zeigen Metamaterialverhalten. Für schlanke Gitterstrukturen ist mehr Rückverformung nach Entlastung messbar, wodurch zyklische Belastung möglich ist [69]. Mit zunehmendem Durchmesser der Balken, hier  $\lambda = 38,1$ , ist ebenfalls Instabilität der Gitterstrukturen anhand der negativen tangentialen Steifigkeit zu sehen, woraufhin eine zunehmende tangentielle Steifigkeit Verdichtung der Gitterstrukturen aufzeigt (vgl. Abb. 2.1b). Durch weitere Zunahme des Balkendurchmessers, hier  $\lambda = 34,7$ , wird das Verformungs- und Versagensverhalten vom zugrunde liegende Material bestimmt (vgl. Abb. 2.1c). Hierbei tritt plastisches Fließen auf, das sich durch eine reduzierte tangentielle Steifigkeit im Vergleich zum linear-elastischen Bereich äußert. Anschließende Verdichtung der Gitterstrukturen wird eben-

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

falls durch den Anstieg der Spannung verdeutlicht. Im Gegensatz zu duktilen Materialien, die plastisches Fließen zeigen, tritt in spröden Materialien katastrophales Versagen als statistischer Prozess in Abhängigkeit von Defektverteilung und Probengröße auf [63]. Die mechanischen Eigenschaften von Materialien können zudem durch Größeneffekte verändert werden und ermöglichen Festigkeitssteigerungen sowie erhöhte Verformbarkeit in Mikro- und Nanoarchitekturen. Größeneffekte treten in Materialien auf, wenn die Probengröße die Größenordnung der Mikrostruktur des Materials annimmt. Durch das geringe Volumen nimmt der Einfluss der Oberfläche zu, und Verformungs- und Versagensmechanismen werden entscheidend beeinflusst [11, 15, 16]. In spröden Materialien ist das Versagensverhalten von der Defektgröße und -verteilung abhängig [70]. Wird die Probengröße reduziert ist auch die maximal erreichbare Defektgröße limitiert, wodurch die Festigkeit ansteigt. Beispielsweise zeigen keramische Nanostrukturen im hierarchischen Aufbau von Knochen eine hohe Festigkeit und sogar duktile Verformung, die auf der Begrenzung der Defektgröße durch die Strukturgröße beruht [19, 47]. Als Beispiel im Bereich mechanischer Metamaterialien zeigen keramische Hohlstrukturen durch reduzierte Wandstärken eine erhöhte Verformbarkeit und selbst Rückverformung bei Entlastung, wobei sprödes Versagen unterdrückt wird [12, 36].

Die mechanische Charakterisierung von Metamaterialien wird hauptsächlich durch Druckversuche durchgeführt, da die Materialien oft spröde auf eine Zugbeanspruchung reagieren [24, 34]. Dominiert werden Versuche durch quasi-statische Belastungen, während das dynamische Verhalten weniger untersucht ist [24]. Hierbei sind vor allem Studien mit zyklischer Belastung bekannt, die auf Mechanismen der Energiedissipation und Rückverformung von Metamaterialien eingehen [23, 71]. Abhängig von der Materialbeschaffenheit sind zeitabhängige Prozesse vorhanden, die durch verschiedene Belastungsgeschwindigkeiten evaluiert werden können [72, 73]. Relaxation und Kriechen sind in Metamaterialien noch wenig untersucht [24, 74, 75].

### 2.2.1. Variation der mechanischen Eigenschaften

Das mechanische Verhalten von Nano- und Mikroarchitekturen kann durch Anpassung von Material und Geometrie beeinflusst werden. Die häufig aus polymeren Materialien bestehenden 3D-gedruckten Gitterstrukturen sind durch verschiedene Nachbehandlungen in ihren mechanischen Eigenschaften veränderbar. Dazu werden Beschichtungen [21, 76, 77], thermische Prozesse [20, 23, 32] und Ätzen [64, 78] eingesetzt. Beschichtungen mit keramischen oder metallischen Materialien können die Steifigkeit und Druckfestigkeit

gegenüber polymeren Gitterstrukturen erhöhen sowie Formanpassungen durch Abrundungen an spitzen Knotenverbindungen erzeugen [21]. Auch im Herstellungsverfahren sind Möglichkeiten zur Variation der Materialeigenschaften gegeben. Im Druckprozess des 3D-DLW sind beispielsweise Änderungen der Materialeigenschaften durch verschiedene Druckparameter möglich. Dabei wird der Einfluss des Polymerisationsgrads auf E-Modul und Festigkeit der polymeren Materialien ausgenutzt [72, 79]. Gezielt variierende Steifigkeit wurde in 3D-gedruckten Strukturen gezeigt. Dies wurde durch Vorbelichten und anschließende Variation der Laserleistung im 3D-DLW Prozess erreicht [80]. Durch den lokal variierenden Polymerisationsgrad wurden damit lokal unterschiedliche Materialeigenschaften eingestellt ohne eine Formänderung zu induzieren. Auch Multimaterial-Konzepte zeigten Erfolge in der gezielten Anpassung der mechanischen Eigenschaften. Das Beimischen von Kohlenstofffasern in Polymere wurde im 3D-Druck zur Variation der mechanischen Eigenschaften angewandt und zeigte eine Erhöhung des E-Moduls im Vergleich zu rein polymeren Strukturen [81]. Temperaturabhängiges, schaltbares Verformungsverhalten wurde anhand von Gitterstrukturen aus zwei Polymeren mit unterschiedlicher Glasübergangtemperatur erreicht [82]. Dabei wiesen die Polymere bei niedrigen Temperaturen die gleiche Steifigkeit auf, während für erhöhte Temperaturen die Steifigkeit eines Polymers anstieg und dadurch das Verformungsverhalten der Gitterstrukturen beeinflusst wurde. Um Gitterstrukturen bezüglich bestimmter Belastungszustände zu optimieren sind weitere Lösungen auf Basis mehrerer Materialien bekannt. So wurden in 2D Gitterstrukturen Balken unter Druckbelastung aus steifem, festem Material und horizontale Balken unter Zugbelastung aus nachgiebigem Material gefertigt [83].

Auch geometrische Anpassungen werden zur Variation der mechanischen Eigenschaften von Gitterstrukturen eingesetzt. Hierbei spielt neben der Architektur, die Verformungs- und Versagenseigenschaften über biege- und zugdominiertes Verhalten regelt, auch die geometrische Gestaltung der einzelnen Strukturelemente eine Rolle [22, 65, 71, 84, 85]. An porösen Gitterstrukturen wurde das Knickverhalten in Abhängigkeit vom Durchmesser der Balken in verschiedener Ausrichtung zur Belastungsrichtung untersucht [86]. Dabei wurde eine erhöhte Knicksteifigkeit durch größere Balkendurchmesser in Belastungsrichtung erreicht. Die Integration von Balken mit reduzierter Knicksteifigkeit wurde wiederum für eine gezielte Einstellung des Verformungsverhaltens von polymeren Gitterstrukturen ausgenutzt und zeigte erhöhte Energieabsorption der Gitterstrukturen [71]. Der Einfluss von Knoten auf die mechanischen Eigenschaften von Gitterstrukturen

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

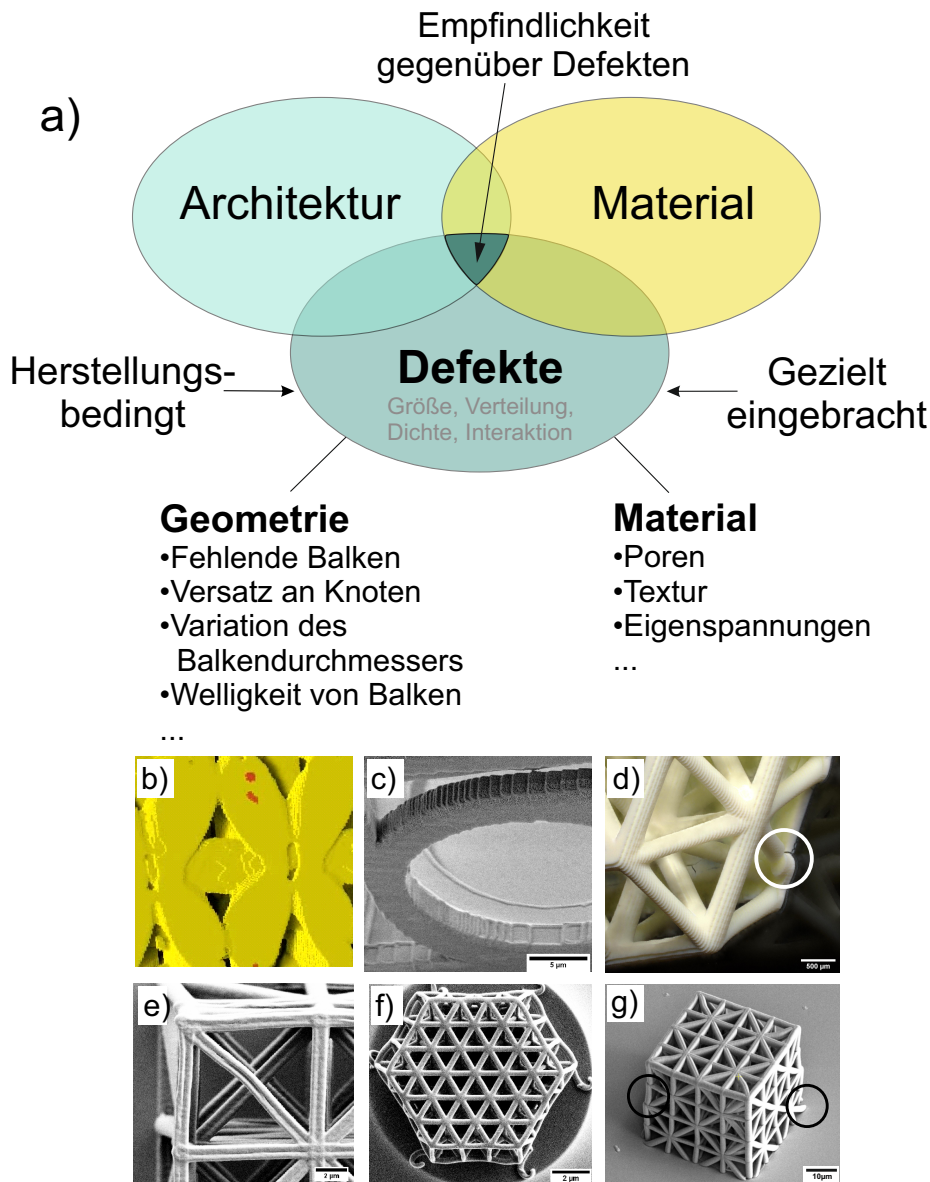
wurde anhand von unterschiedlichen Knotengeometrien untersucht [65]. Hierbei wurde ein minimaler Einfluss der Knotengeometrie für Gitterstrukturen mit geringer Dichte ermittelt, der jedoch mit zunehmender Dichte anstieg und besonders für biegedominierte Architekturen messbar war. Die Grundprinzipien der Gestaltung orientieren sich dabei oftmals an den geometrischen Besonderheiten von Naturmaterialien, wie der Ausrichtung von Strukturen in Belastungsrichtung oder hierarchischem Strukturaufbau zur Ausnutzung mechanischer Größeneffekte [17, 47]. Durch einen hierarchischen Aufbau von polymeren Gitterstrukturen wurden erhöhte effektive Steifigkeit und Festigkeit erzielt und für hohle Keramikstrukturen mit hierarchischem Aufbau wurde Rückverformung nach Belastung über 50 % Dehnung gezeigt [36]. Orientiert an der Struktur von Bambus wurden Gitterstrukturen mit nicht kontinuierlichem Balkendurchmesser hinsichtlich der Steifigkeit unter Druck- und Scherbelastung untersucht [51]. Dabei zeigte sich die Verlagerung von Spannungen an Knotenpunkten hin zur Balkenmitte für bestimmte Durchmessererzählungen in Balkenmitte und dadurch erhöhte effektive Steifigkeit der Gitterstrukturen.

### 2.2.2. Einfluss von Defekten

Defekte haben einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Gitterstrukturen und können sich in unterschiedlichem Verformungs- und Schädigungsverhalten äußern [25, 31, 87, 88]. Die Auswirkungen von herstellungsbedingten Defekten und Abweichungen zum Modell werden durch Unterschiede zwischen experimentellen und simulativen Ergebnissen deutlich. Materialinhomogenitäten oder komplexe Spannungszustände durch Versatz an Knoten sind Beispiele, die diese Diskrepanz herbeiführen [88]. Aus diesem Grund wurde vermehrt der Einfluss von Defekten auf das mechanische Verhalten untersucht, wobei experimentelle und simulative Ansätze verwendet wurden. Hierbei wurden auch gezielt eingebrachte Defekte eingesetzt um das Verformungsverhalten zu steuern und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. [25, 30, 31, 87]

Die Empfindlichkeit gegenüber Defekten ist in Gitterstrukturen durch die Architektur und das Material gegeben, wie in Abbildung 2.2a veranschaulicht ist. Dabei haben Defekte in Abhängigkeit von der Konnektivität an den Knoten und der physikalischen Beschaffenheit des Basismaterials unterschiedliche Auswirkungen auf das mechanische Verhalten [7, 16, 31, 70, 89]. Defekte können vielseitig auftreten und in Materialdefekte und geometrische Defekte unterteilt werden (vgl. Abb. 2.2a). Materialdefekte sind Inhomogenitäten im Basismaterial, die sich zum Beispiel durch Poren (vgl. Abb. 2.2b),





**Abbildung 2.2.:** a) Übersicht über die Defektempfindlichkeit in Gitterstrukturen und Klassifizierung von Defekten mit Beispielen, angelehnt an [25]. b)-g) Beispiele von Defekten in Gitterstrukturen. b) Poren (rot) in einer Polymerstruktur, aufgenommen mittels Nano-Röntgentomographie. c) Stufige Strukturelemente in einer chiralen Polymerstruktur durch stufenweises Drucken mittels 3D-DLW. d) Gebrochener Balken in tetraedrischer Polymerstruktur, der aufgrund von Spannungen am Substrat entsteht. Die Gitterstruktur wurde durch polymerisationsinduzierte Phasentrennung hergestellt. e) Gebogener Balken in kubischer Polymerstruktur, hergestellt durch 3D-DLW. f) Verzogene, wellige Balkenelemente durch pyrolyseinduzierten Verzug und Eigenspannungen in einer Tetraederstruktur. g) Eine kubisch verspannte Gitterstruktur aus Polymer mit Ti6Al4V-Beschichtung zeigt Versatz an Knoten.

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

Textur, innere Spannungen oder anisotrope Materialeigenschaften äußern. So wurden mittels Finite-Elemente-Simulation für elastische, zugdominierte Gitterstrukturen eine reduzierte effektive Festigkeit und Steifigkeit durch Spannungskonzentration an inneren Poren im Material gezeigt [90]. Biegedominierte Strukturen hingegen zeigten eine geringe Zunahme der effektiven Eigenschaften durch größere Poren, die auf die erhöhte Biegesteifigkeit von Hohlstrukturen zurückgeführt wurde. Geometrische Defekte resultieren aus den Beschränkungen der additiven Fertigungsverfahren und Nachbehandlungen, wie in Abbildung 2.2c-g anhand von Beispielen veranschaulicht. Diese umfassen stufige Strukturelemente (c), nicht intakte oder fehlende Balkenelemente (d), gebogene Balkenelemente (e und f), Versatz an Knoten (g) sowie Variation des Balkendurchmessers oder richtungsabhängige Größenunterschiede von Strukturelementen. Experimentelle und simulative Arbeiten untersuchten den Einfluss geometrischer Defekte und zeigten reduzierte effektive Festigkeit und Steifigkeit mit zunehmender Anzahl fehlender Balken in Gitterstrukturen mit verschiedener Architektur [31, 91]. Dabei wiesen zugdominierte Architekturen, aufgrund der erhöhten Konnektivität an Knoten, geringere Auswirkungen auf die effektiven mechanischen Eigenschaften auf, während biegedominierte Strukturen bei erhöhten Dehnungen, Verformung durch Biegung von Knoten aufwiesen und dadurch anfälliger für Defekte waren [33]. Auch ein Übergang von zug- zu biegedominiertem Verhalten wurde durch fehlende Balkenelemente in Abhängigkeit von der Architektur beobachtet [62].

Weiterhin kann zwischen herstellungsbedingten und gezielt eingebrachten Defekten unterschieden werden (siehe Abb.2.2a). Herstellungsbedingte Defekte können sich in Material- und Geometriedefekten äußern. Sie sind abhängig vom verwendeten Materialsystem und additivem Fertigungsverfahren und den dadurch gegebenen Einschränkungen [25, 92]. So kommen Abweichungen beim Drucken im Mikro- und Nanometerbereich durch Erreichen der Auflösungsgrenze der additiven Fertigungsverfahren zustande [25, 92, 93]. Im Herstellungsprozess können unstetige Druckparameter, Verzug durch Entwicklung und Trocknung, Richtungsabhängigkeit im Druckprozess, Rauheit und Stufen durch schichtweises Drucken, Unstetigkeiten durch nachfolgende Pyrolyse oder Beschichtung für Defekte und Abweichungen zur Idealstruktur verantwortlich sein [92, 94–96]. In Oktet-Gitterstrukturen, hergestellt mittels selektivem Laserschmelzen, wurden eine Reduktion von effektivem E-Modul und Druckfestigkeit durch Welligkeit von Balken und Variationen des Balkendurchmessers gezeigt [92]. Auch die Auswirkungen von pyrolyseinduzierter Biegung von Balken auf die Druckfestigkeit wurde an Gitterstrukturen un-

tersucht [96]. Dabei wurde eine reduzierte effektive Druckfestigkeit von Gitterstrukturen mit gebogenen Balken gemessen, die besonders für schlanke Balkenelemente beobachtet wurde. In biegedominierten Strukturen aus Stahl wurde wiederum erhöhte Verformbarkeit durch Welligkeit der Balken gemessen [29]. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass unter Zugbelastung zunächst die Welligkeit der Balken beseitigt wird und daraufhin Dehnung und Einschnürung auftreten.

Gezielt eingebrachte Defekte können neuartige Eigenschaften der Gitterstrukturen erzeugen [97] oder ermöglichen die Untersuchung der Defektsensitivität von verschiedenen Mikro- und Nanoarchitekturen [31, 91]. Ein kontrolliertes Materialverhalten ist durch Defekteinbau einstellbar, das vorteilhaftes mechanisches Verhalten implizieren kann [98]. So wurde durch gezielte Anordnung von fehlenden Balkenelementen eine Erhöhung der Energieabsorption während der Verformung von Oktet-Gitterstrukturen erreicht [30]. Zudem spielen die Verteilung von Defekten, deren Größe und Dichte sowie der Interaktion zwischen ihnen eine wichtige Rolle. Der Einfluss von Defektverteilung und -dichte auf die elastischen Eigenschaften von zug- und biegedominierten Gitterstrukturen wurde simulativ und experimentell untersucht [31]. Dabei zeigte die Defektdichte einen größeren Einfluss auf den effektiven E-Modul als die Ausrichtung der Defekte in den Gitterstrukturen. Gezielt eingebrachte Materialinhomogenität wurde ebenfalls zur Änderung und Steuerung des mechanischen Verhaltens eingesetzt. Anhand von lokaler laserinduzierter Pyrolyse an polymeren Gitterstrukturen konnte gezeigt werden, dass es durch die Umwandlung des Polymermaterials zu Glaskohlenstoff zur Schrumpfung und damit zu Verzerrungen in der Gitterstruktur kommt [99]. Diese Verzerrungen können die mechanischen Eigenschaften und das Verformungsverhalten beeinflussen.

Eine Herausforderung stellt die experimentelle Defektanalyse dar, da in Gitterstrukturen mit Strukturabmessungen im Submikrometerbereich nanometergroße Defekte auftreten können [87]. Eine wichtige Rolle in der Charakterisierung spielen daher hochauflösende Methoden wie Nano-Röntgentomographie, Heliumionen- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Nanoindentation zur mechanischen Analyse. Neben der Weiterentwicklung und Optimierung dieser Analysetechnologien werden weitere Ansätze verfolgt um Defekte auf Submikrometerebene zu charakterisieren und deren Einfluss auf das Verformungsverhalten von Mikro- und Nanoarchitekturen untersuchen zu können. So wurde beispielsweise die Polymerchemie in fotosensitiven Lacken für den 3D-Druck angepasst, um einen verbesserten Kontrast in der Nano-Röntgentomographie zu erzielen [100]. Dies bietet besonders im Bereich der Metamaterialien großes Potenzial zur detaillierten Aufklärung des

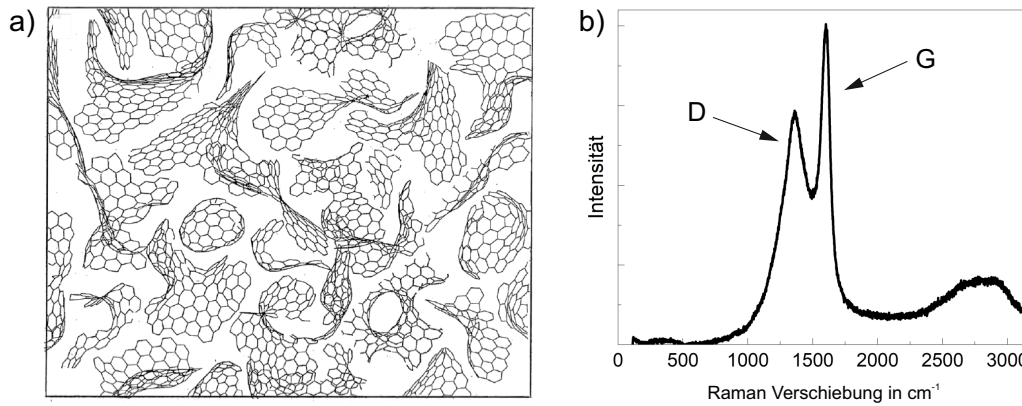
Verformungs- und Versagensverhaltens. Zudem sind simulative Ansätze von Bedeutung, um einer systematischen Untersuchung von Fehlereinflüssen nachzukommen und Defekte, im Gegensatz zu experimentellen Untersuchungen, definiert und gesondert voneinander betrachten zu können [31, 90]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können zur Topologieoptimierung genutzt werden, um Metamaterialien unempfindlicher gegenüber Defekten zu gestalten und Materialeigenschaften gezielt einzustellen [25, 50].

### 2.3. Pyrolyse von Polymeren

Als Pyrolyse wird die thermische Zersetzung organischen Materials in inerter oder reduzierender Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen bezeichnet [101, 102]. Die Pyrolyse polymerer Ausgangsstoffe zu Glaskohlenstoff wurde erstmals durch R. Franklin [103] und später unter anderem von Jenkins et al. [104, 105], Noda und Inagaki [106] und Rothwell [107] untersucht. Dabei wurde neben unterschiedlichen Ausgangspolymeren auch der Einfluss der Pyrolyseparameter, wie maximaler Pyrolysetemperatur, Heizrate und Atmosphäre, auf die Mikrostruktur und auf die Materialeigenschaften gezeigt. Der Pyrolyseprozess stellt eine komplexe Abfolge von temperaturabhängiger Verdampfung von flüchtigen Bestandteilen und Umordnung von Kohlenstoffatomen dar, der mit einer Volumenschrumpfung einhergeht und in zahlreichen Arbeiten experimentell und simulativ untersucht wurde. [108–111]

An einer vollständigen Strukturaufklärung von Glaskohlenstoff wird seit den 1950er Jahren geforscht, wobei Röntgendiffraktometrie (XRD), Raman-Spektroskopie und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zum Einsatz kommen [103, 112]. Hierbei ist die gültige Definition der Struktur, im Gegensatz zu amorphem Kohlenstoff, eine überwiegend  $sp^2$ -hybridisierte Bindungsstruktur [108, 112, 113]. Die hohe Porosität wird auf die zugrundeliegende Struktur des Ausgangspolymeres zurückgeführt, da die Umordnung langer Polymerketten die Bildung einer graphitischen Schichtanordnung während der Pyrolyse hemmt [103]. Daraus ergibt sich eine turbostratische Struktur aus querverbundenen Graphenlagen und -stapeln, wie in Abbildung 2.3a durch Harris [113] aufgezeigt. Die Anwesenheit von Defekten, wie nicht-sechsgliedrigen Ringen, ergibt die gebogenen und fullerenähnlichen Strukturen, die Poren einschließen und die geringe Dichte des Kohlenstoffallotrops erklären [108, 112–114].

Die Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur wurde für verschiedene Basispolymere unter anderem an SU-8 und alkoholbasiertem Polyfurfuryl



**Abbildung 2.3.:** a) Vorgeschlagenes Glaskohlenstoffstrukturmodell im Niedrigtemperaturbereich nach Harris [113]. Dabei sind defektreiche, gewundene Graphenlagen über Querverbindungen miteinander verbunden. b) Raman-Spektrum von Glaskohlenstoff mit charakteristischer G- und D-Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Der untersuchte Glaskohlenstoff wurde aus fotosensitivem Polymer (IP-Dip) durch Pyrolyse bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt.

im Temperaturbereich zwischen  $600\text{ }^\circ\text{C}$  und  $2500\text{ }^\circ\text{C}$  mittels XRD und TEM gezeigt [108, 111]. Gewundene Schichten aus defekthaltigen Graphenlagen sind in einer homogenen Struktur bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  vorhanden. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur bis  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  nimmt die Ausdehnung der Graphenlagen in der Basalebene  $L_a$  zu, während durch Defekte aus nicht sechsgliedrigen Ringen eine ungeordnete Struktur entsteht und zunehmend große Poren einschließt. Im oberen Temperaturbereich bis  $2500\text{ }^\circ\text{C}$  sind vermehrt fullerenartige Strukturen und Poren sowie größere Graphitkristallite vorhanden [113, 114]. Auch die Raman-Spektroskopie stellt eine verbreitete Technik zur Strukturaufklärung von Glaskohlenstoff dar, wobei diese zerstörungsfreie Methode auf der inelastischen Streuung von Licht an Festkörpern beruht [115]. Das Raman-Spektrum von Glaskohlenstoff ist in Abbildung 2.3b dargestellt. Dabei ist die charakteristische G-Bande des Graphits bei  $1600\text{ cm}^{-1}$   $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff zugeordnet. Die D-Bande bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  ist in einer idealen Graphitstruktur nicht zu finden und wird erst mit auftretender Unordnung messbar [116]. Eine Korrelation der Glaskohlenstoffstruktur zum Intensitätsverhältnis von D- und G-Bande  $I_D/I_G$  wurde für ideale Graphitstrukturen nach Tuinstra und Koenig [116] aufgestellt, wobei  $L_a$  invers proportional zu  $I_D/I_G$  ist. Für amorphe und nicht ideal graphitische Kohlenstoffallotrope wurde hingegen eine proportionale Abhängigkeit mit

$$\frac{I_D}{I_G} \sim L_a^2 \quad (2.3)$$

## 2. Grundlagen und Stand der Forschung

beobachtet, die für  $L_a$  bis zu 25 nm Gültigkeit zeigt [111, 117].

Aus der Mikrostruktur und Bindungsstruktur von Glaskohlenstoff resultieren vorteilhafte mechanische Eigenschaften, wie eine hohe Festigkeit durch kovalente Querverbindungen zwischen Graphenlagen und -stapeln und zugleich eine geringe Dichte durch eingeschlossene Poren [118]. Mittels Nanoindentation wurde eine zunehmende Härte mit steigender Pyrolysetemperatur bis 1500 °C gemessen [119]. Diese wurde durch ein reduziertes Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff mit steigender Pyrolysetemperatur und einer Zunahme der Querverbindungen zwischen gewundenen Graphenlagen im Glaskohlenstoff begründet. Weitere Arbeiten bestätigen diese Ergebnisse und zeigten maximale Härte und E-Modul bei einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C, die mit dem Verhältnis der nicht planaren  $sp^2$ -Bindungen zum Gesamtanteil der  $sp^2$ -Bindungen im Glaskohlenstoff verknüpft wurden [111, 118, 120]. Bei höheren Pyrolysetemperaturen wurde wiederum eine Abnahme der Härte und des E-Moduls gemessen, die auf eine Verringerung der Querverbindungen mit hoher Bindungsstärke und eine Zunahme parallel ausgerichteter Graphitstrukturen zurückgeführt wurde. Die resultierende Mikrostruktur und einhergehende Eigenschaften des Glaskohlenstoffs sind neben den Pyrolyseparametern und der Chemie des Ausgangspolymers auch von Geometrie beziehungsweise Volumen der Polymerprobe abhängig [111].

Die aus der Mikrostruktur des Glaskohlenstoffs resultierenden Eigenschaften ermöglichen eine vielseitige Anwendung in verschiedenen technischen Bereichen. Es besitzt eine hohe Festigkeit und Härte sowie einen E-Modul von 15-30 GPa [20] bei gleichzeitig geringer Dichte von 1,3-1,5 g cm<sup>-3</sup> [114, 121]. Glaskohlenstoff zeichnet sich zudem durch chemische Inertheit, Korrosionsbeständigkeit und Impermeabilität für Gase aus, die aus einer geschlossenzelligen Porosität resultieren [108, 114, 121]. In Kombination mit einer guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit ist es als Elektrodenmaterial oder in Mikro- beziehungsweise Nanosystemen (MEMS, NEMS, englisch: micro-/nano-electromechanical system) interessant [101, 122]. Zudem werden die Bereiche Mikrostrukturtechnik und Medizintechnik mit pyrolysierten Komponenten ergänzt, die die vorteilhaftesten Eigenschaften mechanischer Stabilität und Biokompatibilität ausnutzen [121, 123]. Durch dreidimensionale Herstellungstechniken, wie dem 3D-DLW, sind polymeren Materialien in ihrer geometrischen Gestaltung kaum Grenzen gesetzt. Dies in Kombination mit einer thermischen Nachbehandlung, wie der Pyrolyse, ermöglicht den Zugang zu bisher unerreichten, komplexen Geometrien im Submikrometerbereich und damit herausragenden Eigenschaften [20, 109, 124]. Dabei wird vor allem der Bereich mechanischer

Metamaterialien durch Glaskohlenstoffstrukturen mit sehr hohen spezifischen Festigkeiten am theoretischen Limit dominiert [20, 48]. Eine größenabhängige Schrumpfung wurde an Säulen und 3D-gedruckten Mikroarchitekturen gemessen, wodurch vorteilhafte mechanische Eigenschaften durch Größeneffekte ausgenutzt werden können [11, 109, 125]. Das reduzierte Volumen ist hierbei limitierender Faktor für die Defektgröße, die in spröden Materialien die kritische Festigkeit bestimmt [89]. Durch nanometergroße Strukturabmessungen spröder Architekturen aus Glaskohlenstoff können so erhöhte effektive Festigkeit und elastisch-plastisches Verformungsverhalten gezeigt werden [11, 120, 126]. Weitere Forschungsthemen umfassen hier die Untersuchung von Eigenschaftsgradienten durch laserinduzierte Pyrolyse [99], von Auswirkungen der Atmosphäre auf Form und chemische Zusammensetzung von Nanostrukturen [127] und des Einflusses von Druckparametern auf Schrumpfung und resultierende Glaskohlenstoffmikrostruktur [128].

## 2.4. Zielsetzung und Aufbau

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Mikrostruktureinflüsse auf die mechanischen Eigenschaften von Nano- und Mikroarchitekturen. Die Mikrostruktur ist in diesem Zusammenhang sowohl über das Material als auch über die Geometrie definiert. Besonderes Augenmerk wird auf Variationen der Balken- und Knotengeometrie in polymeren Tetraederstrukturen gelegt, die durch eine variable Laserleistung im Druckprozess erzeugt werden. Zudem wird der Einfluss von Defekten auf die mechanischen Eigenschaften, anhand von fehlenden Balken, untersucht. Dabei werden *ex situ* Druckversuche im Nanoindenter durch *in situ* Druckversuche mittels Nano-Röntgentomographie ergänzt und eine dreidimensionale Charakterisierung der Gitterstrukturen vorgenommen. Weiterhin wird die Pyrolyse polymerer Tetraederstrukturen untersucht, wobei der Einfluss von Laserleistung und Pyrolysetemperatur auf die Geometrie der Gitterstrukturen und die Materialeigenschaften des Glaskohlenstoffs bestimmt wird.

In Kapitel 3 werden dazu die verwendeten Methoden und Prozesse der Materialherstellung und -analyse gezeigt. Die Untersuchung polymerer Tetraederstrukturen wird in Kapitel 4 dargestellt und Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff in Kapitel 5 beschrieben. In Kapitel 6 werden die Erkenntnisse zusammengetragen und ein Ausblick für folgende Forschungsarbeiten präsentiert.





## 3. Methoden

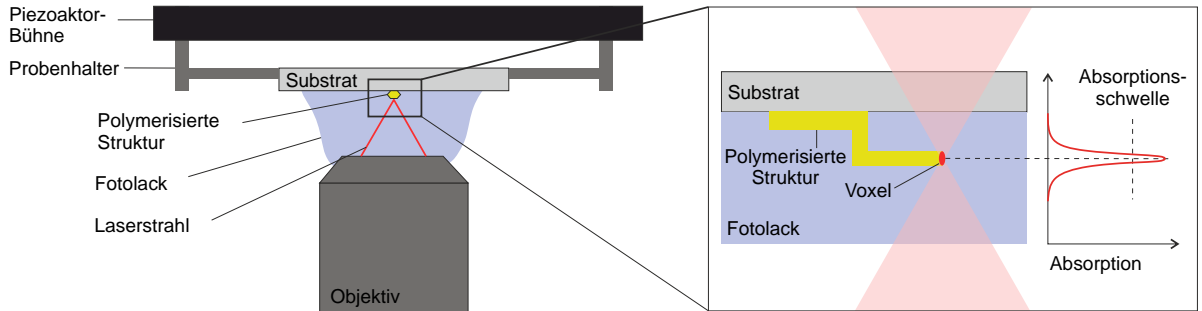
In diesem Kapitel wird die Methodik zur Herstellung und Analyse von 3D gedruckten Mikroarchitekturen aufgezeigt. Dabei wurden alle Untersuchungen an Tetraederstrukturen durchgeführt, die zugdominiertes Verhalten aufgrund der hohen Konnektivität an den Knoten aufweisen. In Abschnitt 3.1 wird der Druckprozess von Tetraederstrukturen durch 3D direktes Laserschreiben und die Variation der Laserleistung dargestellt. Abschnitt 3.2 zeigt die Nachbehandlung der polymeren Mikroarchitekturen zu Glaskohlenstoffstrukturen durch den thermischen Prozess der Pyrolyse. Abschnitt 3.3 beschreibt die Mikrostrukturanalyse mittels Heliumionen- und Rasterelektronenmikroskopie sowie thermogravimetrischer Analyse,  $\mu$ -Raman-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie. In Abschnitt 3.4 wird die mechanische Charakterisierung mittels Druckversuchen in einem Nanoindenter dargestellt. *In situ* Druckversuche und Strukturaufklärung der Mikroarchitekturen mittels Nano-Röntgentomographie werden in Abschnitt 3.5 präsentiert.

### 3.1. 3D direktes Laserschreiben

Für die Herstellung der polymeren Mikroarchitekturen wurde im Rahmen dieser Arbeit das System Photonic Professional PPGT2 (Nanoscribe GmbH, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland) verwendet [129]. Das Verfahren des 3D direkten Laserschreibens (3D-DLW, englisch: 3D direct laser writing) basiert auf dem nichtlinearen, optischen Prozess der Zwei-Photonen-Absorption [129, 130]. Dabei wird ein ultrakurzgepulster Laserstrahl in einem fotosensitiven, monomeren Lack fokussiert und der Lack durch ausreichend hohe Intensitäten im Fokuspunkt zur Polymerisation gebracht. Beim eingesetzten Laser handelt es sich um einen Erbium dotierten gepulsten Femtosekundenlaser mit einer Wellenlänge von 780 nm. Im Gegensatz zur linearen Absorption, ist die Zwei-Photonen-Absorption vom Quadrat der Intensität des Laserlichts abhängig. Daher sind sehr hohe Intensitäten notwendig um eine simultane Absorption zweier Photonen am selben Ort zu erreichen und die Vernetzung des Lacks zu initiieren. Aufgrund der quadrati-

### 3. Methoden

schen Abhängigkeit wird lediglich ein sehr kleines Volumen im Fokuspunkt polymerisiert, während mit zunehmendem Abstand zum Fokuspunkt die Photonendichte unter die Absorptionsschwelle fällt und somit keine Polymerisation mehr möglich ist. Das polymerisierte Volumen wird als Voxel bezeichnet. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 3.1 im vergrößerten Bildausschnitt dargestellt [130, 131].



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung des 3D direkten Laserschreibens in *Dip-in Laserlithographie* Konfiguration (DiLL) für das Nanoscribe Photonic Professional System. Der vergrößerte Bildausschnitt veranschaulicht den Prozess der Zwei-Photonen-Polymerisation, auf der 3D-DLW basiert. Polymerisation durch den Laserstrahl findet beim Überschreiten der Absorptionsschwelle im Fokuspunkt statt. Durch Bewegung des Laserstrahls oder des Substrats sind dreidimensionale Strukturen druckbar. Nach [129, 131].

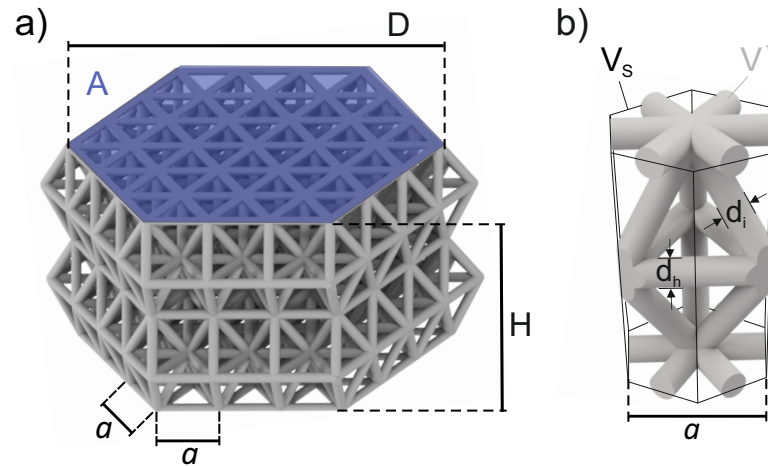
Der Prozess der Dip-in Laserlithographie (DiLL) ist in Abbildung 3.1 zu sehen. In dieser Konfiguration wird das Objektiv eines Lichtmikroskops direkt in den flüssigen fotosensitiven Lack getaucht, welcher sich auf einem Substrat aus Silizium oder Quarzglas befindet. Der Fokuspunkt des Lasers muss zum Erstellen dreidimensionaler Strukturen durch den flüssigen Lack bewegt werden. Dies kann durch Bewegen des Substrats mittels piezoelektrischer Bühne bei feststehendem Laserstrahl (Piezo-Scan-Modus) oder durch Ablenken des Laserstrahls mit Galvanometerantrieb bewegten Spiegeln bei gleichzeitig feststehendem Substrat erreicht werden (Galvo-Scan-Modus). Im Galvo-Scan-Modus, der in dieser Arbeit verwendet wird, wird der Laserstrahl in x- und y-Richtung abgelenkt, während die Bewegung in z-Richtung mittels piezoelektrischer Bühne durchgeführt wird. Dies resultiert in schichtweisem Drucken von Strukturen, das stufige Strukturelemente in vertikaler und angewinkelter Richtung ergeben kann. Mit diesem Aufbau können Druckgeschwindigkeiten von 100 mm/s erreicht werden und ermöglichen damit die Herstellung vielzähliger und großflächigerer Strukturen im Gegensatz zum Piezo-Scan-Modus [129]. Als Grundmaterial wurde der kommerzielle Fotolack IP-Dip [132] verwendet. Dieser Negativlack basiert auf einem Epoxidharz mit Acrylat und weist eine geringe Schrumpfung

und Unempfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit auf [55]. Die erreichbare laterale Linienbreite wird vom Hersteller bei Verwendung eines 63-fachen Objektivs mit einer numerischen Apertur (NA) von 1,4 mit 200 nm angegeben und die Druckfeldgröße beträgt im Durchmesser 200  $\mu\text{m}$  [129].

Die Modelle aller Strukturen wurden mit der Software Matlab (Version R2019b, MathWorks Inc., Natick, USA) erstellt und als stl-Datei (Standard Tessellation Language) erst an ein proprietäres Konvertierungsprogramm (Describe, Nanoscribe GmbH, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland) und weiter als gwl-Datei (Nanoscribe General Writing Language) an den 3D-DLW Drucker übergeben. Hierbei sind neben den Strukturkoordinaten weitere Parameter wie Laserleistung LP (englisch: laser power) und Druckgeschwindigkeit  $v$  sowie Abstände der Voxellinien in vertikaler und horizontaler Richtung zu definieren. Abschließend wurden die Strukturen entwickelt. Hierbei wird der flüssige Fotolack entfernt, sodass nur noch die belichteten Polymerstrukturen auf dem Substrat verbleiben. Dieser Schritt wurde in einem Entwicklerbad aus Propylen-glycolmonomethyletheracetat (PGMEA) für 20 Minuten durchgeführt. Zur Entfernung von PGMEA-Rückständen wurde das Substrat weitere fünf Minuten in Isopropanol gereinigt [129]. Trocknungsverzug kann durch hohe Kapillarkräfte zu Deformationen bis hin zum Kollabieren der filigranen Strukturen führen. Alle Proben wurden daher im Kritisch-Punkt-Trockner (EM CPD300; Leica Mikrosysteme GmbH, Wetzlar, Deutschland) durch das Durchqueren des kritischen Punktes von Kohlenstoffdioxid verzugsfrei getrocknet [133].

#### 3.1.1. Tetraederstrukturen

Mittels des zuvor beschriebenen Druckprinzips wurden polymere Tetraederstrukturen hergestellt. Dabei wurden für die Mikroarchitekturen in dieser Arbeit standardmäßig eine Druckgeschwindigkeit von  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  und ein vertikaler und horizontaler Voxel-linienabstand von 200 nm bei unterschiedlichen Laserleistungen verwendet. Anhand von Abbildung 3.2a sind die Fläche  $A$  der oberen Ebene, der Durchmesser  $D$  und die Höhe  $H$  der Tetraederstruktur veranschaulicht. Die Elementarzelle der Tetraederstruktur ist als CAD-Modell, erstellt mit Inventor (Autodesk Inventor Professional 2020, Autodesk Inc., San Rafael, USA), in Abbildung 3.2b zu sehen. Hierbei sind Balkenlänge  $a$  sowie Durchmesser der Horizontalbalken  $d_h$  und angewinkelten Balken  $d_i$  (englisch: inclined) definiert. Die Balkenlänge  $a$  beträgt für alle Tetraederstrukturen 10  $\mu\text{m}$ . Im Modell wurde der Schlankheitsgrad der Balken  $\lambda_M$  vorgegeben und über die Modellabmessungen  $d_i$



**Abbildung 3.2.:** a) Modell einer Tetraederstruktur mit eingezeichneter Fläche  $A$  der oberen Ebene, Durchmesser  $D$ , Höhe  $H$  und Balkenlänge  $a$ . b) CAD-Modell einer Elementarzelle der Tetraederstruktur mit Balkenlänge  $a$ , Durchmesser von Horizontalbalken  $d_h$  und angewinkelten Balken  $d_i$  und Strukturvolumen  $V^*$  und Vollvolumen der Elementarzelle  $V_S$ .

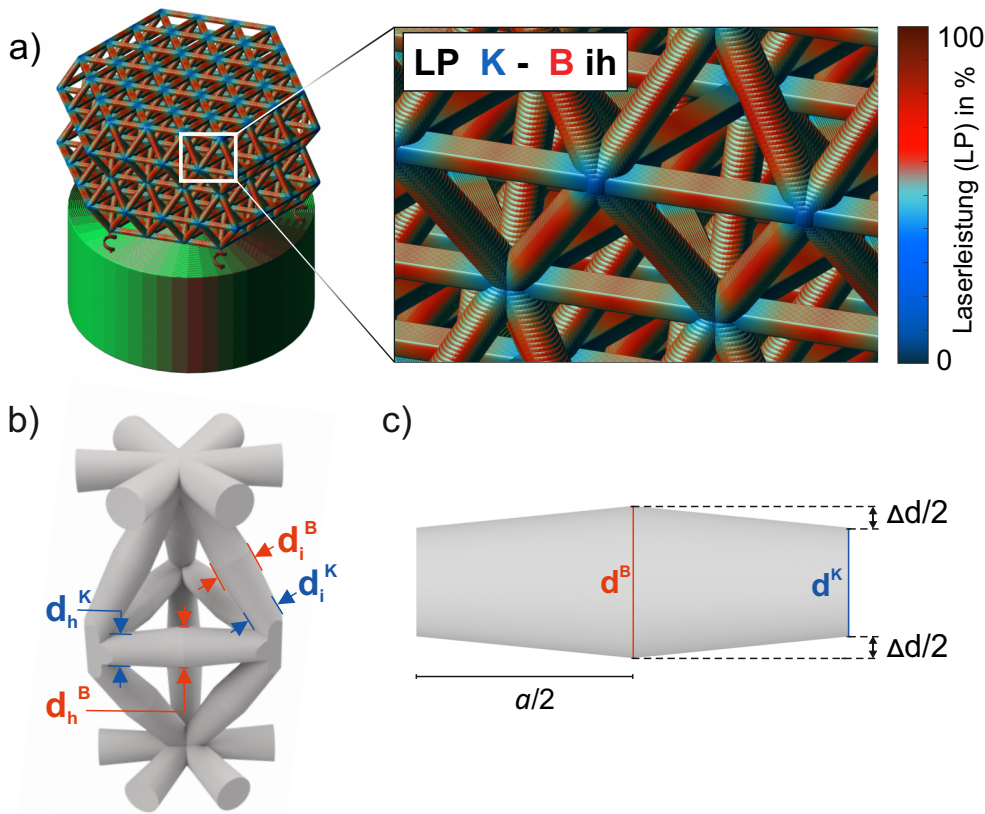
und  $a$  des Balkens definiert. Um die relative Dichte der Gitterstrukturen  $\rho_{rel}$  zu ermitteln, wird der Quotient  $\rho^*/\rho_S$  über das Gitterstrukturvolumen  $V^*$  und das Vollvolumen der Elementarzelle  $V_S$  mit dem in Abbildung 3.2a gezeigten CAD-Modell bestimmt. Die Dichte der Mikro- und Nanoarchitekturen  $\rho_{Architektur}$  wird schließlich mit der Dichte von IP-Dip<sup>1</sup> von  $1,17 \text{ g cm}^{-3}$  [132] beziehungsweise von Glaskohlenstoff von  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  [121] berechnet. Hierfür wurden im Rasterelektronenmikroskop jeweils drei Messungen der entsprechenden Strukturabmessung vorgenommen und der Mittelwert in das CAD-Modell übertragen. Abweichungen ergeben sich durch die Annahme ideal runder Balken im CAD-Modell, die sich von der realen Gitterstruktur unterscheiden. Dies ergibt sich durch die ovale Form des Voxels. Darüber hinaus variiert die Dichte des polymerisierten IP-Dip je nach Wahl der Druckparameter im 3D-DLW Prozess. Dies wird in der Berechnung der Dichte nicht berücksichtigt.

### 3.1.2. Variation der Laserleistung

Eine zusätzliche Anpassung der Strukturgeometrie erfolgte über eine Variation der Laserleistung entlang von Balkenelementen, die in den 3D-DLW Prozess integriert wurde.

<sup>1</sup>Vom Hersteller Nanoscribe [132, 134] wird die Dichte von flüssigem IP-Dip mit  $1,17 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben. Für den polymerisierten Zustand von IP-Dip wird  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben [135, 136], wobei hier auf Nanoscribe verwiesen wird. Diesem Dichtewert ist somit keine Quelle zuzuordnen. Eine Abschätzung der Dichte von polymerisierten IP-Dip wird mit  $1,19 - 1,37 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben [77].

Dabei kann die Voxellinienbreite durch die eingesetzte Laserleistung variiert werden, da so die Photonendichte und damit das Volumen über der Absorptionsschwelle angepasst werden kann [137]. Hierfür wurde die Laserleistung von Knotenpunkt zu Knotenpunkt über eine quadratische Funktion variiert [129]. Abbildung 3.3a veranschaulicht dies anhand einer Tetraederstruktur. Die Probenbezeichnung folgt dabei dem Schema LP  $K-B$ , wobei  $K$  für Knoten und  $B$  für Balken steht. Für den abgebildeten Fall einer Laserleistung von 20% in den Knoten und 80% in den Balken ergibt sich die Variation LP20-80.



**Abbildung 3.3.:** a) Modell einer Tetraederstruktur mit Variation der Laserleistung entlang der Balken und Vergrößerung eines ausgewählten Bereichs mit Schema der Probenbezeichnung LP  $K-B$  ih. Hierbei zeigen Knotenpunkte  $K$  eine Laserleistung von 20% (blau) und Balkenmitten  $B$  von 80% (rot). b) Modell der Elementarzelle einer Tetraederstruktur mit Variation der Laserleistung, die eine Änderung der Strukturbreite hervorruft. Definition der Durchmesser horizontaler Balken an Knoten  $d_h^K$  und in Balkenmitten  $d_h^B$  sowie angewinkelter Balken an Knoten  $d_i^K$  und in Balkenmitten  $d_i^B$ . c) Balkenmodell mit Differenz des Balkendurchmessers  $\Delta d$  zwischen den Durchmessern  $d^B$  und  $d^K$ . Grafik in Anlehnung an [138].

### 3. Methoden

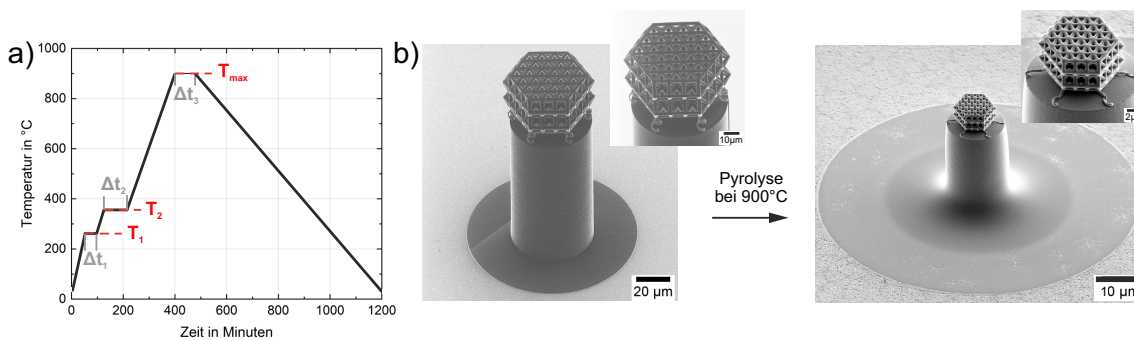
Die Leistungsangaben entsprechen dabei dem Nanoscribe-System und werden in Prozent angegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Laserleistungen von 10 % bis 50 % entsprechen einer Ausgangsleistung von 2,7 mW bis 13,3 mW der verwendeten Nanoscribe-Anlage und sind im Anhang in Tabelle A.1 aufgeführt. Weiterhin wurde eine Variation der Laserleistung in angewinkelten Balken mit  $i$  und in horizontalen Balken mit  $h$  gekennzeichnet. Tetraederstrukturen, die nur in angewinkelten Balken eine Variation der Laserleistung aufweisen, wurden mit einer konstanten Laserleistung von 40 % in horizontalen Balken gedruckt. Die Variation der Laserleistungen resultiert in einer Änderung der Strukturbreite, die anhand einer Elementarzelle mit Variation der Laserleistung in Abbildung 3.3b gezeigt ist. Balkendurchmesser in horizontaler und angewinkelter Ausrichtung sind in Balkenmitten als  $d_h^B$ ,  $d_i^B$  und an den Verbindungsstellen der Knoten als  $d_h^K$ ,  $d_i^K$  definiert. Anhand dieses angepassten CAD-Modells wurde die relative Dichte äquivalent zu konstant gedruckten Gitterstrukturen berechnet (vgl. Abb.3.2b). Fehler in der Berechnung der relativen Dichte ergeben sich dadurch, dass Balkendurchmesser  $d_h^K$  und  $d_i^K$  in Aufnahmen durch Rasterelektronen- und Heliumionenmikroskopie kurz vor dem Knoten gemessen werden (vgl. Abb. 3.3b), während das CAD-Modell diesen Wert am Ende des Balkens, das bedeutet direkt im Knotenpunkt, ansetzt. Abbildung 3.2c veranschaulicht die Differenz zwischen den Durchmessern in Balkenmitte und am Knoten durch  $\Delta d$ . Nach dem Drucken wurden die Proben ebenfalls entwickelt und überkritisch getrocknet.

## 3.2. Pyrolyse

Um die Materialeigenschaften der polymeren Mikroarchitekturen zu verändern, wurden die Proben in einem 1-Zonen-Glasrohrföfen (Heraeus Group, Hanau, Deutschland) im Vakuum ( $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  mbar) zu Nanoarchitekturen aus Glaskohlenstoff pyrolysiert. Dafür wurden die polymeren Gitterstrukturen auf Siliziumsubstrate gedruckt. Die Pyrolyse erfolgte in einem mehrstufigen Prozess, welcher in Abbildung 3.4a zu sehen ist [122]. Die Proben wurden zunächst auf die Temperatur  $T_1 = 250$  °C geheizt und für 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, gekennzeichnet durch die Haltezeit  $\Delta t_1$ . Eine weitere Heizstufe erfolgte auf  $T_2 = 350$  °C mit einer Haltedauer von  $\Delta t_2 = 60$  Minuten. Daraufhin erfolgte der letzte Prozessschritt zur Maximaltemperatur  $T_{max}$  von 600 °C bzw. 900 °C, bei der die Proben ebenfalls für 60 Minuten gehalten wurden ( $\Delta t_3$ ). Die Aufheizraten betragen jeweils rund 3 °C/min. Anschließend wurden die Proben im Ofen auf Raumtemperatur mit maximal -4 °C/min abgekühlt. Der Prozessschritt bei 250 °C nach Albiez

[125] wurde hinzugefügt, da hier bereits eine verzugsfreie Wärmebehandlung von IP-Dip ermittelt werden konnte. Die Degradationstemperatur von IP-Dip wird vom Hersteller mit  $371\text{ °C}$  und ein Materialverlust von  $95\%$  bei  $585\text{ °C}$  angegeben [132].

In Abhängigkeit von Strukturgröße und Maximaltemperatur wurde eine Schrumpfung von bis zu  $90\%$  durch den Pyrolyseprozess hervorgerufen und ist für eine Tetraederstruktur mit  $a = 7,5\text{ }\mu\text{m}$  durch eine Pyrolyse bei  $T_{max} = 900\text{ °C}$  in Abbildung 3.4b zu sehen. Um das Ablösen der Gitterstrukturen vom Substrat durch die starke Schrumpfung zu verhindern, wurde ein Sockel unter die Tetraederstrukturen gedruckt. Federn zwischen Gitterstruktur und Sockel ermöglichen zudem eine homogene Schrumpfung unabhängig vom Sockel [20].



**Abbildung 3.4.:** a) Mehrstufiger Pyrolyseprozess bis zu einer Maximaltemperatur von  $900\text{ °C}$ . Im Temperatur-Zeit-Diagramm sind Temperaturen  $T_x$  und Haltezeiten  $t_x$  markiert. Diese betragen  $T_1 = 250\text{ °C}$  und  $\Delta t_1 = 10$  Minuten,  $T_2 = 350\text{ °C}$  und  $\Delta t_2 = 60$  Minuten sowie  $T_{max} = 900\text{ °C}$  und  $\Delta t_3 = 60$  Minuten. b) Die Schrumpfung während der Pyrolyse ist anhand einer polymeren Tetraederstruktur mit einer Balkenlänge von  $7,5\text{ }\mu\text{m}$  auf Federn und Sockel veranschaulicht. Nach einer Pyrolyse bei  $900\text{ °C}$  ist die Tetraederstruktur aus Glaskohlenstoff mit reduziertem Volumen zu sehen. Aufgrund des Sockels und der Federn ist eine homogene Schrumpfung der Gitterstruktur ohne Ablösen vom Substrat oder Verzug möglich.

### 3.3. Mikrostrukturanalyse

Mikro- und Nanoarchitekturen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Heliumionenmikroskopie (HIM) hinsichtlich Geometrie, Abmessungen und Stellen von Struktur- und Materialversagen untersucht. Neben dem REM SUPRA 60-VP (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) wurde das HIM ORION NanoFab (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) verwendet. Das HIM wurde vor allem für hochauflösende Aufnahmen und polymere Proben verwendet, da sowohl eine

### 3. Methoden

höhere Auflösung und Tiefenschärfe als auch eine aufladungsfreie Abbildung von nicht leitfähigen Proben möglich ist [139]. Das Ausmessen der Probengeometrie erfolgte mit der Software ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, USA) [140]. Die Strukturabmessungen wurden in das CAD-Modell übertragen, um die jeweilige Parameterauswahl des Druckprozesses zu berücksichtigen und die relative Dichte, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, zu berechnen. Eine präzise Charakterisierung der Geometrie ist in Kapitel 3.5 durch Messungen mittels Nano-Röntgentomographie gezeigt.

Der Pyrolyseprozess von IP-Dip wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA)<sup>2</sup> untersucht, wofür das STA 449 F3 Jupiter (Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Selb, Deutschland) verwendet wurde. Hierbei wurde die Masseänderung von polymerisiertem IP-Dip in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und die in Abschnitt 3.2 definierten Temperaturprofile bis 600 °C und 900 °C Maximaltemperatur abgefahren. Die Versuche wurden in Argonatmosphäre durchgeführt. IP-Dip Tropfen mit einem Volumen von rund 1 mm<sup>3</sup> wurden zuvor durch UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 385 nm und einer Leistung von 297,69 mW/cm<sup>2</sup> für fünf Minuten ausgehärtet.

Die chemische Zusammensetzung und Morphologie von pyrolysierten Nanoarchitekturen wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, englisch: X-ray photoelectron spectroscopy) und  $\mu$ -Raman-Spektroskopie untersucht. Um die hierfür benötigte Auflösung zu erreichen, wurden Messungen durch Raster-XPS<sup>3</sup>, auch als SPEM bezeichnet (englisch: Scanning photoelectron microscopy), mit der ESCA Microscopy Beamline des Elletra Synchrotron Light Laboratory in Triest, Italien durchgeführt. Dafür wurde die MgK $\alpha$ -Linie mit einer Photonenenergie von 1253,6 eV (ungefiltert) verwendet. SPEM-Messungen wurden durch Subtraktion des Shirley-Hintergrunds und Fitten der Kurven mittels Doniach-Šunjić Funktion ausgewertet. Die  $\mu$ -Raman-Spektroskopie<sup>3</sup> wurde mit dem konfokalen Spektrometer inVia (Renishaw plc., Wotton-under-Edge, Großbritannien) mit einer Laserwellenlänge von 532 nm durchgeführt. Die laterale Auflösung beträgt weniger als 500 nm (100x Objektiv, NA = 0,85). Um Reaktionen in Anwesenheit der Umgebungsluft zu verhindern, wurde die Lichtintensität auf 0,2 mW reduziert. Die Raman-Banden wurden mit dem Voigt-Profil gefittet. Alle Messungen der SPEM und Raman-Spektroskopie wurden auf der oberen Ebene der Tetraederstrukturen durchgeführt.

---

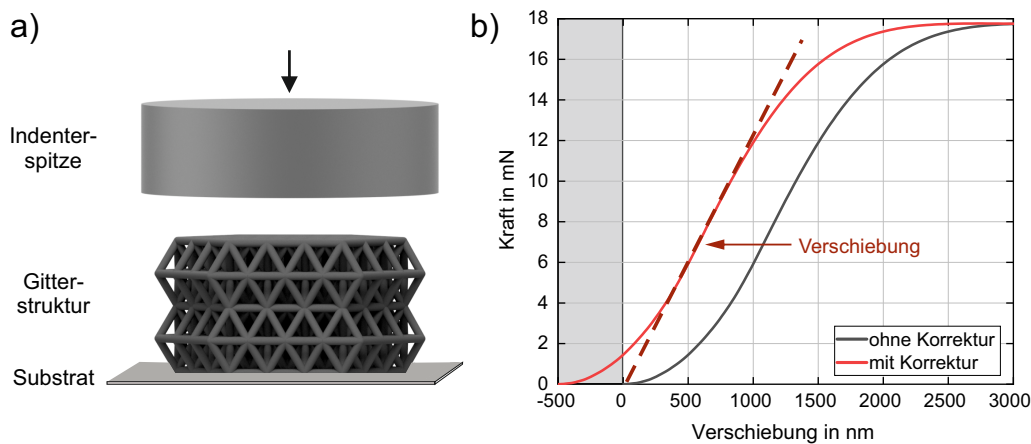
<sup>2</sup>Die TGA-Messungen wurden von Dr. Taegeon Kim (FZ Jülich - IEK2) durchgeführt.

<sup>3</sup>Die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung und Morphologie von Glaskohlenstoff wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt.



### 3.4. Mechanische Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung der Mikro- und Nanoarchitekturen wurde mit dem Nanoindenter G200 XP (KLA-Tencor Corporation, Milpitas, USA) [141] durchgeführt. Dieser ist ein lastgesteuerter Nanoindenter, wobei die Last durch eine elektromagnetische Spule aufgebracht und die resultierende Verschiebung durch eine Kapazitätsänderung eines Kondensators gemessen wird [141]. Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Gitterstrukturen wurden Druckversuche mit einer abgeflachten Diamantspitze durchgeführt. Der Versuchsaufbau aus Substrat, Gitterstruktur und Indenterspitze ist in Abbildung 3.5a schematisch dargestellt. Je nach Strukturgröße wurden Indenterspitzen mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  oder 200  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Druckversuche



**Abbildung 3.5.:** a) Schematischer Aufbau der Druckversuche im Nanoindenter mit abgeflachter Diamantspitze und Gitterstruktur auf Substrat. b) Kraft-Verschiebungs-Kurve einer polymeren Tetraederstruktur ohne Korrektur, die aufgrund von Ausrichtungsungenauigkeit zwischen Probe und Indenterspitze zu Beginn des Versuchs einen nichtlinearen Bereich aufweist. Die Kurve wird auf der x-Achse so verschoben, dass der linear-elastische Bereich durch 0% Dehnung verläuft. Dies entspricht der Kraft-Verschiebungs-Kurve mit Korrektur.

erfolgten indirekt weggesteuert mit einer konstanten Verschiebungsrate von 100 nm/s bis zum Versagen der Gitterstrukturen. Durch die indirekte Wegsteuerung kommt es beim Versagen der Strukturen zum abrupten Anstieg der Verschiebung, wodurch eine kontrollierte Verformung nach Versagen nicht möglich ist. Eine Messung der thermisch induzierten Verschiebung wurde durch ein Haltesegment bei 10 % der Maximallast während der Entlastung erreicht. Die Kraft-Verschiebungs-Kurven wurden daraufhin auf die ther-

### 3. Methoden

misch induzierte Verschiebung und die Nachgiebigkeit des Aufbaus korrigiert [141, 142]. Zu Beginn des Druckversuchs kann durch einen unvollständigen Kontakt zwischen Indenterspitze und Struktur ein nichtlinearer Bereich gemessen werden, der in Abbildung 3.5b anhand der schwarzen Kurve dargestellt ist. Dieser Bereich kann durch Rauheit oder Ungenauigkeiten in der Ausrichtung zwischen Indenterspitze und Struktur entstehen. Zudem ist eine schräge Ausrichtung der Strukturen aus Glaskohlenstoff auf den Sockeln möglich, die durch den Pyrolyseprozess und die damit einhergehende Schrumpfung resultiert. Erst bei Vollkontakt zwischen Indenterspitze und Struktur geht die Kurve in den linearen Bereich über. Um diese Ausrichtungsungenauigkeit in den Messungen zu korrigieren, wurden alle Kurven in dieser Arbeit auf der x-Achse verschoben, sodass der linear-elastische Bereich durch den Nullpunkt verläuft. Die korrigierte Kraft-Verschiebungs-Kurve ist in Abbildung 3.5b in Rot dargestellt. Die gestrichelte Linie verlängert dabei den linear-elastischen Bereich zu 0% Dehnung. Aus den korrigierten Werten der Kraft  $F$  und der Verschiebung  $u$  wurden mittels der Strukturgrößen  $A$  und  $H$  der Tetraederstruktur (vgl. Abb. 3.2a) die Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\varepsilon$  berechnet über

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad \varepsilon = \frac{u}{H}. \quad (3.1)$$

Hierfür wurden  $A$  und  $H$  der entsprechenden Gitterstruktur mit gleichen Druckparametern verwendet, die in HIM und REM bestimmt wurden. Ungenauigkeiten in der Berechnung sind dabei durch Werte von  $H$  möglich, da besonders pyrolysierte Tetraederstrukturen eine schräge Ausrichtung auf den Sockeln durch die Pyrolyse aufweisen können. Dadurch können die berechneten Werte der Dehnung fehlerbehaftet sein. Die Druckfestigkeit wird als maximale Spannung vor Versagen und der E-Modul über die Steigung des linear-elastischen Bereichs ermittelt. Die spezifische Druckfestigkeit und der spezifische E-Modul sind als Spannung beziehungsweise E-Modul dividiert durch die Dichte  $\rho_{Architektur}$  der Tetraederstruktur definiert.

Die mechanischen Eigenschaften des Glaskohlenstoffs wurden durch Druckversuche an Säulen ermittelt, wobei unterschiedliche Druckparameter zur Herstellung verwendet wurden. Dafür wurden polymere Säulen mit verschiedenen Durchmessern von 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  und einem Aspektverhältnis von Höhe zu Durchmesser von 3 gedruckt und anschließend pyrolysiert. Druckversuche der Glaskohlenstoffsäulen wurden ebenfalls mit einer abgeflachten Diamantspitze mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Dabei wurden die Säulen mit einer Verschiebungsrate von 15 nm/s in einem Versuch aus

zwei Zyklen getestet. Die Verschiebung des ersten Zyklus wurde auf ein Drittel der Verschiebung des zweiten Zyklus gesetzt. Nach dem ersten Belastungszyklus wurden die Säulen zu 10 % der Maximallast entlastet. Durch diesen Testablauf konnte aufgrund der rein elastischen Verformung des ersten Zyklus die Bestimmung des E-Moduls anhand der Entlastungskurve durchgeführt werden. Dabei wurde der Bereich von 5-25 % der Entlastungskurve verwendet. Die gemessene Verschiebung wurde mit der thermisch induzierten Verschiebung und der Zeitdauer des Versuchs korrigiert [141]. Diese korrigierten Verschiebungswerte  $u_{gesamt}$  stellen die Summe aus der Verschiebung der Säule  $u_{Säule}$  sowie der Verschiebung der Indenterspitze  $u_{Indenter}$  und des Substrats  $u_{Substrat}$  dar und berechnen sich zu [143]

$$u_{gesamt} = u_{Säule} + u_{Indenter} + u_{Substrat}. \quad (3.2)$$

Aufgrund der hohen Steifigkeit der Indenterspitze aus Diamant ( $E = 1141 \text{ GPa}$  [142, 143]) kann  $u_{Indenter}$  vernachlässigt werden. Bei der Berechnung von  $u_{Säule}$  wird die Nachgiebigkeit des Substrats berücksichtigt [144].  $u_{Säule}$  wird berechnet durch

$$u_{Säule} = u_{gesamt} - \frac{(1 - \nu_{Substrat}^2) \cdot F}{E_{Substrat} \cdot d_{Säule}} \quad (3.3)$$

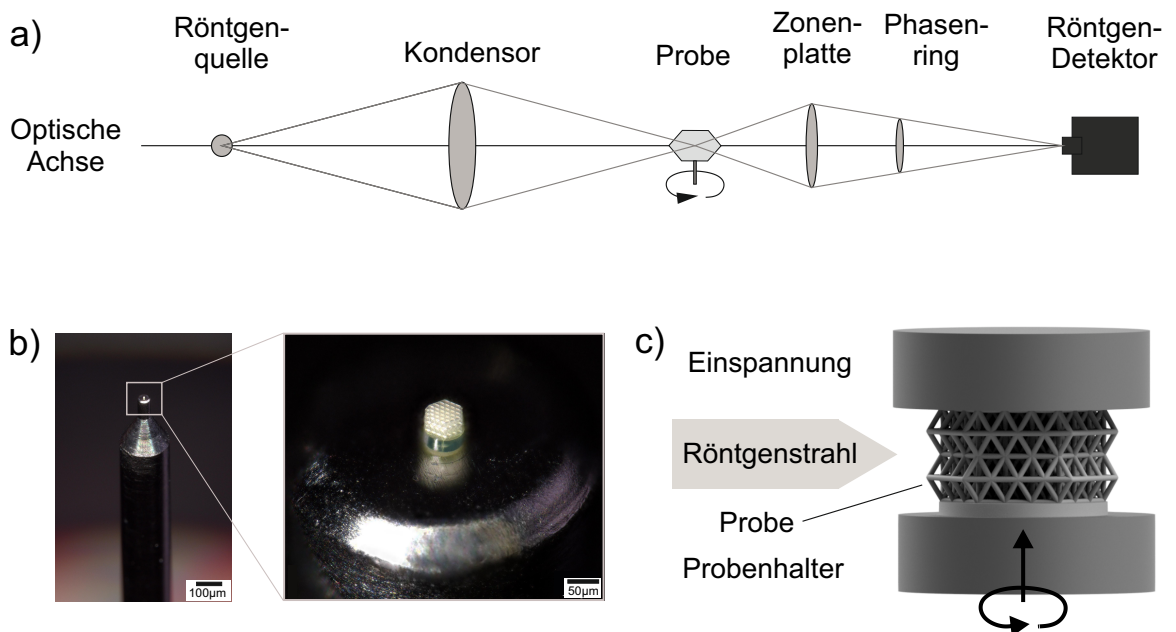
mit  $\nu_{Substrat}$  der Querkontraktionszahl und  $E_{Substrat}$  dem E-Modul des Substrats sowie  $d_{Säule}$  dem Durchmesser der Säulen [143, 144]. In dieser Arbeit wurde ein Siliziumsubstrat mit  $\nu_{Silizium} = 0,28$  und  $E_{Silizium} = 130 \text{ GPa}$  [145] verwendet. Aus den korrigierten Werten von Kraft und Verschiebung wurden nach den Gleichungen 3.1 Spannung und Dehnung berechnet.

## 3.5. Nano-Röntgentomographie

Eine detaillierte Strukturaufklärung von Mikro- und Nanoarchitekturen ist mittels Nano-Röntgentomographie möglich, von hier an als NanoCT bezeichnet (Abkürzung für Nano-Computertomograph). Zur Untersuchung der Tetraederstrukturen wurde das Xradia 810 Ultra (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) [146] verwendet. Das NanoCT ermöglicht eine zerstörungsfreie Messung dreidimensionaler Strukturen mit einer räumlichen Auflösung von 50 nm bei einer Voxelgröße von 16 nm. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.6a veranschaulicht. Es sind zwei verschiedene Abbildungsmodi vorhanden, wobei im Absorptionskontrast Dichteunterschiede der Proben detektiert

### 3. Methoden

werden, während der Zernike Phasenkontrast Grenzflächen abbildet. Dabei werden durch einen Phasenring im Strahlengang ungebeugte Röntgenstrahlen um  $3\pi/2$  in ihrer Phase verschoben, während gebeugte Röntgenstrahlen den Phasenring ohne eine Phasenverschiebung passieren. Die gebeugten und ungebeugten Röntgenstrahlen interferieren und ein Kantenkontrast der Probe wird erzeugt [147, 148]. Die Mikroarchitekturen wurden für die Messung auf einen Probenhalter aus Titan mit einem Durchmesser von  $500\ \mu\text{m}$  gedruckt (siehe Abb. 3.6b). Die Messungen polymerer Mikroarchitekturen<sup>4</sup> wurden mit einer Röntgenenergie von  $5,4\ \text{keV}$  durchgeführt, wobei ein Sichtfeld von  $65\ \mu\text{m}$  mit einer Pixelgröße von  $128\ \text{nm}$  aufgenommen wurde. Eine Aufnahme über  $180^\circ$  hinweg ist durch Rotation des Probenhalters möglich (vgl. Abb. 3.6c) und besteht aus 901 Einzelprojektionen, die mit einer Aufnahmezeit von jeweils 20-30 Sekunden gemessen wurden. Die Bildrekonstruktion erfolgte durch gefilterte Rückprojektion [149].



**Abbildung 3.6.:** a) Schematischer Röntgenstrahlengang im NanoCT. Für Messungen im Zernike-Phasenkontrast wird ein Phasenring in den Strahlengang eingeschoben. b) Probenhalter aus Titan bedruckt mit einer polymeren Tetraederstruktur und Vergrößerung der Probenhalterspitze mit einem Durchmesser von  $500\ \mu\text{m}$ . c) Schematischer Aufbau der Druckbühne im NanoCT. Der Probenhalter fungiert als untere Einspannung und komprimiert die Probe in Richtung einer oberen feststehenden Einspannung [150].

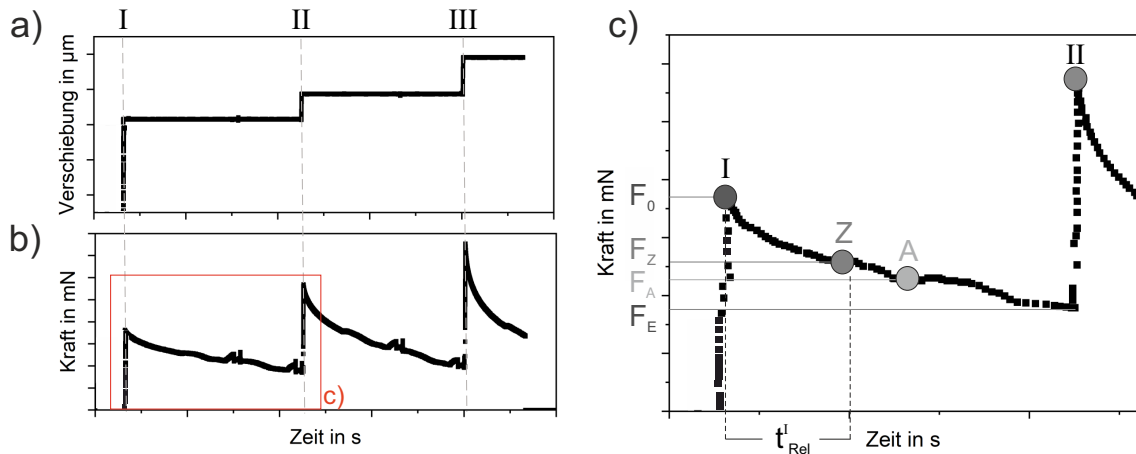
<sup>4</sup>Die röntgentomographischen Messungen wurden von Dr. Rafaela Debastiani (KIT - INT) durchgeführt.

Bildanalyse, -darstellung und Segmentierung der Proben wurde mittels der Software ORS Dragonfly (Object Research Systems, Montreal, Canada) durchgeführt. Hierbei erfolgte eine Segmentierung über ein künstliches neuronales Netzwerk mit dem *UNet*-Algorithmus auf Basis einer manuellen Analyse. Als Segmentierung wird die Zuordnung von Pixeln zu Materialgruppen verstanden, die anhand ihres Grauwertes vorgenommen wird [151]. Aufgrund des geringen Kontrasts der polymeren Proben konnte diese Zuordnung nicht automatisch durchgeführt werden. Daher wurde eine manuelle Segmentierung als Eingangsmodell für die Segmentierung mittels *UNet*-Algorithmus verwendet und abschließend erneut eine manuelle Korrektur vorgenommen. Dabei kann zum einen die manuelle Ausführung als auch das Zusammenspiel aus Auflösung der Tomogramme und gewähltem Algorithmus zur automatisierten Segmentierung Einfluss auf das Ergebnis haben. Zur Berechnung der relativen Dichte wurden die segmentierten Daten aus dem Absorptionsmodus verwendet, die den genannten Fehlereinflüssen unterliegen. Der Phasenkontrast hingegen wurde für eine zuverlässige Analyse von Poren und Defekten im Material verwendet.

Durch Integration einer Druckbühne in das NanoCT ist es möglich das Verformungsverhalten von Proben während einer schrittweisen uniaxialen Druckbelastung zu untersuchen. Der schematische Aufbau aus oberer Einspannung und Probenhalter, mit Möglichkeit der Rotation und axialer Verschiebung, ist in Abbildung 3.6c zu sehen. Dabei besteht die obere Einspannung aus einem feststehenden Metallpin, der die Verschiebung der Proben im Druckversuch verhindert. Die Oberfläche der Einspannung besteht aus Diamant und stellt die Kontaktfläche zur Probe dar. Druckversuche erfolgten verschiebungsgesteuert, wobei der Probenhalter in Richtung der oberen Einspannung verfahren wurde und die Kraft kontinuierlich gemessen wurde. Aufgrund des Versuchsaufbaus der Druckbühne konnten während der Druckversuche lediglich Aufnahmen über  $140^\circ$  hinweg aufgenommen werden. Diese Einschränkung resultiert in Regionen mit geringem Informationsgehalt und kann durch eine angepasste Ausrichtung der Gitterstrukturen verhindert werden. Details hierzu sind in [152] aufgeführt.

Der zeitliche Versuchsablauf ist in Abbildung 3.7a dargestellt. Die Verschiebung zu den Verschiebungsschritten I, II und III ist über die Zeit gezeigt. Zwischen den Verschiebungsschritten wird die Verschiebung konstant gehalten. Die Kraft  $F$  wird kontinuierlich, ebenfalls am Probenhalter, gemessen und ist im Diagramm in 3.7b aufgetragen. Abbildung 3.7c veranschaulicht den Messvorgang anhand eines Verschiebungsschrittes. Hierbei ist der Zeitpunkt der Aufnahme von Tomogrammen im Zernike Phasenkontrast  $Z$

### 3. Methoden

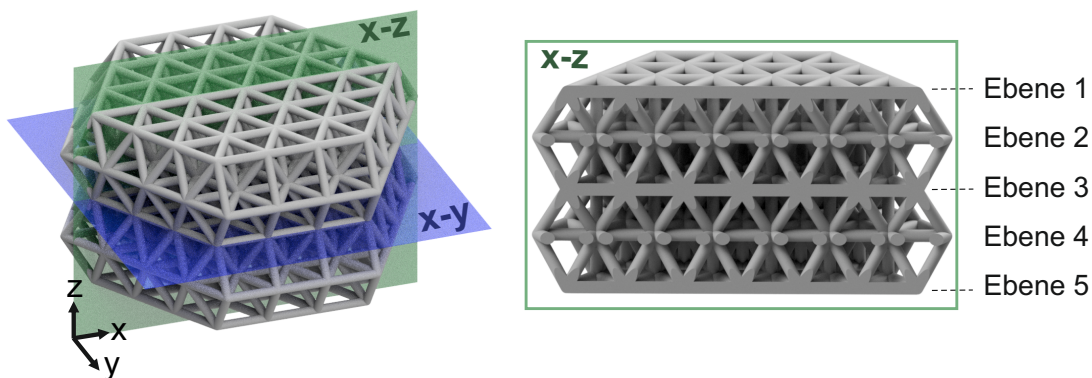


**Abbildung 3.7.:** a) Versuchsablauf der *in situ* Druckversuche an polymeren Tetraederstrukturen anhand des Verschiebungs-Zeit-Diagramms. Hierbei ist die Verschiebung des Probenhalters zu den Verschiebungen I, II und III über die Zeit aufgetragen. b) Kraft-Zeit-Diagramm des Druckversuchs, wobei die Kraft an den Verschiebungsschritten maximal ist und über die Haltezeit des Probenhalters abfällt. c) Ausschnitt des Kraft-Verschiebungs-Diagramms von Verschiebungsschritt I. Nach Erreichen der Kraft  $F_0$  bei Verschiebung I findet Spannungsrelaxation in den polymeren Proben statt, wodurch die gemessene Kraft abnimmt. Nach einer Relaxationszeit  $t_{Rel}$  kann die Messung der Tomogramme im Phasenkontrast Z und Absorptionskontrast A stattfinden.  $F_E$  ist die Kraft am Ende eines Verschiebungsschritts. Nach den Messungen erfolgt der zweite Verschiebungsschritt II mit dem gleichen Messablauf.

und im Absorptionskontrast  $A$  sowie das Haltesegment, die sogenannte Relaxationszeit  $t_{Rel}$ , dargestellt. Polymerproben zeigen Spannungsrelaxation, die eine scharfe Aufnahme von Tomogrammen verhindert. Beim Erreichen des ersten Verschiebungsschrittes I wird die Kraft  $F_0$  gemessen und über die Zeit  $t_{Rel}$  Bewegung der Proben durch Relaxation zugelassen [153]. Für die untersuchten Polymerproben umfasste die Relaxationszeit neun Stunden. Nach dem Haltesegment werden Tomogramme der polymeren Tetraederstrukturen im Phasenkontrast und Absorptionkontrast aufgenommen und mit der gemessenen Kraft  $F_Z$  und  $F_A$  zu Beginn der Aufnahmen vervollständigt. Relaxation tritt weiterhin auf, was an der abfallenden Kraft an den Punkten Z und A und weiter bis zu  $F_E$  zu sehen ist. Verschwommene Tomogramme können jedoch aufgrund der Relaxationszeit zu Beginn vermieden werden. Daraufhin erfolgt Verschiebungsschritt II mit der gleichen Vorgehensweise. Die Röntgenstrahlung wurde während der Dauer des Druckversuchs nur nach Beendigung der Aufnahme der letzten Tomogramme bis zum manuellen Start des nächsten Verschiebungsschritts ausgeschaltet. Dieser Versuchsablauf stellt einen unterbrochenen *in situ* Druckversuch dar, da keine kontinuierliche Messung der Tetraederstrukturen während der Verschiebung möglich ist. Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit jedoch der Begriff *in situ* verwendet und bezieht sich auf den

beschriebenen Versuchsablauf. [150, 153, 154]

Die Analyse der Proben erfolgte anhand von 2D-Tomogrammen, die Ebenen der Gitterstruktur entsprechen. Die  $x$ - $z$ - und  $x$ - $y$ -Ebenen, die in dieser Arbeit näher betrachtet wurden, sind in Abbildung 3.8 veranschaulicht. Ein Querschnitt durch die Tetraederstruktur ist anhand der  $x$ - $z$ -Ebene gezeigt, wobei die horizontalen  $x$ - $y$ -Ebenen mit Nummerierung zu sehen sind. Die eingestellte Verschiebung des Probenhalters erzeugte unterschiedliche Verschiebungen der Proben. Aus diesem Grund wurde die Probenhöhe in den Tomogrammen in der  $x$ - $z$ -Ebene vermessen und somit die tatsächliche Verschiebung der Polymerstrukturen erfasst.



**Abbildung 3.8.:** Modell einer Tetraederstruktur mit Darstellung der  $x$ - $y$ -Ebene und  $x$ - $z$ -Ebene. Die gezeigte  $x$ - $y$ -Ebene schneidet die Tetraederstruktur in der dritten Horizontalebene. Die gezeigte vertikale  $x$ - $z$ -Ebene entspricht dem Querschnitt der Tetraederstruktur. Im Querschnitt der Tetraederstruktur ( $x$ - $z$ ) ist die Nummerierung der horizontalen Ebenen zu sehen.





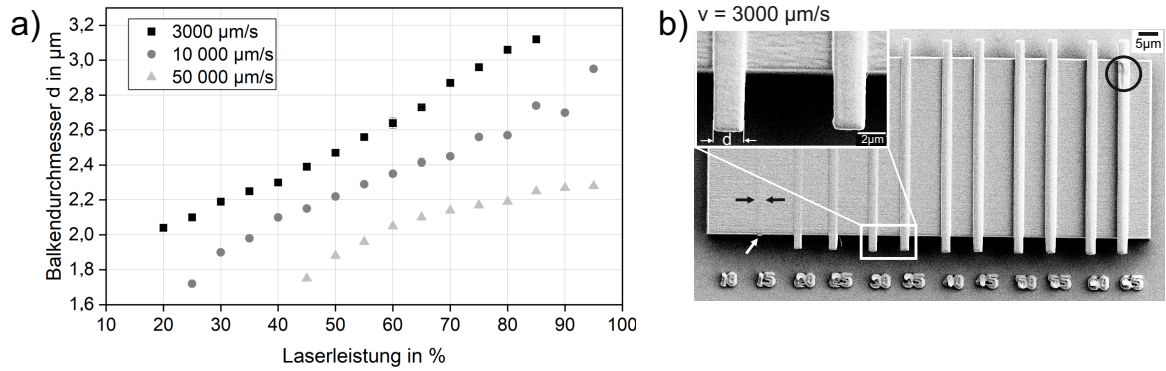
## 4. Polymere Tetraederstrukturen

In diesem Kapitel werden die mechanischen Eigenschaften polymerer Tetraederstrukturen in Abhängigkeit von Druckparametern und Defekten untersucht. Dabei wurden *ex situ* Druckversuche im Nanoindenter und *in situ* Druckversuche im NanoCT an Tetraederstrukturen mit einer Balkenlänge von  $10\ \mu\text{m}$  vorgenommen. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die Auswirkungen von Variationen im Druckprozess auf die Geometrie und damit auf die effektive Steifigkeit und Festigkeit. Zudem wird der Einfluss von Defekten auf das Verformungsverhalten polymerer Tetraederstrukturen untersucht. *Ex situ* Druckversuche zeigen dabei die effektiven Eigenschaften und *in situ* Druckversuche den lokalen Verformungszustand im Inneren der Gitterstrukturen auf. Die nachfolgenden Ergebnisse sind teilweise bereits in Fachartikeln veröffentlicht [138, 152]. Alle Messungen im NanoCT wurden von Dr. Rafaela Debastiani (INT - KIT) in einem gemeinsamen Projekt im Rahmen des Exzellenzclusters *3D Matter Made to Order* durchgeführt.

### 4.1. Variation der Laserleistung in Strukturelementen

Eine Variation der Größe von 3D-gedruckten Strukturen ist über die Prozessparameter im 3D-DLW Prozess möglich [72, 79]. Abbildung 4.1 zeigt experimentell ermittelte Balkendurchmesser  $d$ , wobei verschiedene Druckgeschwindigkeiten von  $v = 3000\ \mu\text{m/s}$ ,  $v = 10000\ \mu\text{m/s}$  und  $v = 50000\ \mu\text{m/s}$  sowie verschiedene Laserleistungen in Schritten von 5 % zur Herstellung verwendet wurden (vgl. Abb. 4.1a). Die Messung ergibt für  $v = 3000\ \mu\text{m/s}$  einen linearen Verlauf von  $d$  mit der eingesetzten Laserleistung. Allgemein sind geringere Strukturabmessungen durch eine erhöhte Druckgeschwindigkeit bei gleicher Laserleistung zu messen. Für höhere Druckgeschwindigkeiten ist im Bereich geringer Laserleistungswerte eine Abweichung vom linearen Verlauf im Diagramm zu sehen. Das REM-Bild eines Parameterfeldes mit  $v = 3000\ \mu\text{m/s}$  und Laserleistungen zwischen  $LP = 10\ \%$  und  $LP = 65\ \%$  ist in Abbildung 4.1b abgebildet. Dabei ist das Drucken freistehender Balken erst ab  $LP = 20\ \%$  möglich. Für eine Laserleistung von 15 % ist auf dem Sockel jedoch ein Balken zu erkennen, der mit schwarzen Pfeilen markiert ist. Ebenfalls

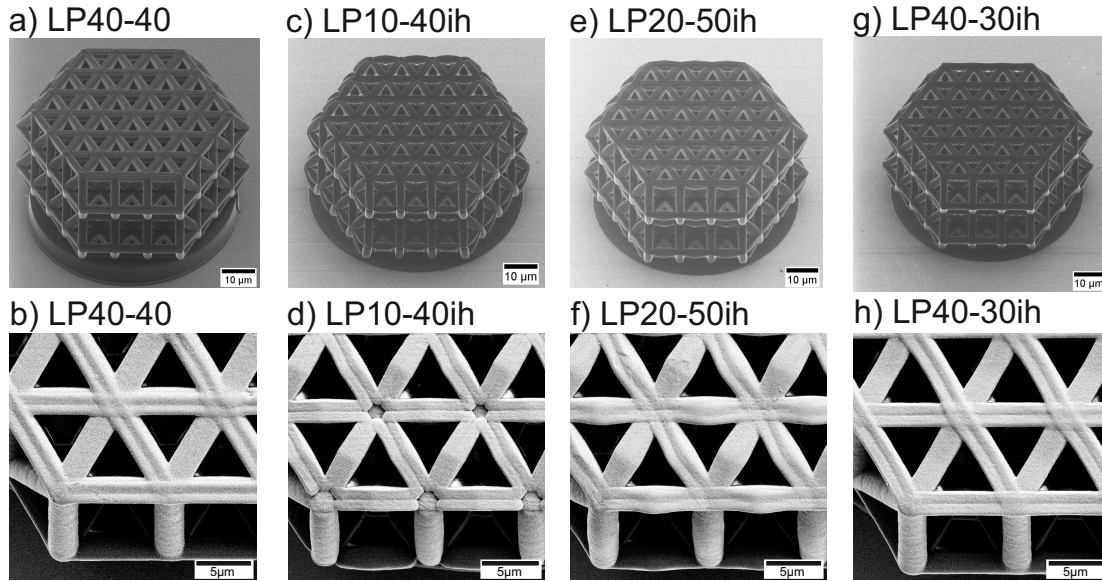
#### 4. Polymere Tetraederstrukturen



**Abbildung 4.1.:** a) Experimentell ermittelte Strukturbreite  $d$  von Balkenelementen in Abhängigkeit von der Laserleistung für verschiedene Druckgeschwindigkeiten von  $v = 3000 \mu\text{m/s}$ ,  $v = 10000 \mu\text{m/s}$  und  $v = 50000 \mu\text{m/s}$ . Die Strukturbreite zeigt für  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  einen linearen Verlauf mit der Laserleistung. Für höhere Druckgeschwindigkeiten ist eine Abweichung zum linearen Verlauf bei geringen Laserleistungen messbar. b) REM-Bild einer Teststruktur mit freistehenden Balkenelementen. Diese wurden mit  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  und verschiedenen Laserleistungen von  $LP = 10\%$  bis  $LP = 65\%$  gedruckt. Dabei ist bis  $LP = 20\%$  das Drucken freistehender Balken nicht möglich (Pfeile), während für  $LP = 65\%$  Fehlstellen auf dem Balken zu sehen sind (Kreis).

ist eine Auswölbung an der Kante des Sockels, durch einen weißen Pfeil markiert, zu sehen. Ab  $LP = 65\%$  tritt bereits Schädigung der polymeren Balken auf. Die Fehlstelle befindet sich auf dem Sockel und ist mit einem Kreis markiert. Für  $v = 10000 \mu\text{m/s}$  ist eine Laserleistung von  $25\%$  und für  $v = 50000 \mu\text{m/s}$  eine Laserleistung von  $45\%$  als Schwellwert zum Drucken von freistehenden Balken nötig, wie anhand des Diagramms in Abbildung 4.1a deutlich wird.

Durch die Integration einer variablen Laserleistung in den Druckprozess wird dem 3D-DLW Prozess ein zusätzlicher Parameter hinzugefügt. Die Variation der Laserleistung folgt, wie im Abschnitt 3.1.2 beschrieben, dem Schema  $LPK-B$  mit  $LP(K)$  der Laserleistung an Knotenpunkten und  $LP(B)$  der Laserleistung in der Mitte der Balkenelemente. Dabei wurden die Tetraederstrukturen mit einer konstanten Druckgeschwindigkeit von  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  hergestellt. Die Laserleistung in den Tetraederstrukturen wurde anhand der Parameter gewählt, die eine defektfreie Herstellung gewährleisten. Diese Tetraederstrukturen mit verschiedener Variation der Laserleistung und Schlankheitsgrad der Modellstruktur von  $\lambda_M = 14,8$  sind in Abbildung 4.2 neben der konstant gedruckten Gitterstruktur  $LP40-40$  zu sehen. So weisen  $LP10-40ih$  (vgl. Abb. 4.2c, d) und  $LP20-50ih$  (vgl. Abb. 4.2e, f) konvexe Balkenformen mit reduziertem Knotenvolumen und spitz zulauenden Verbindungsstellen an den Knoten auf, während  $LP40-30ih$  (vgl. Abb. 4.2g, h)



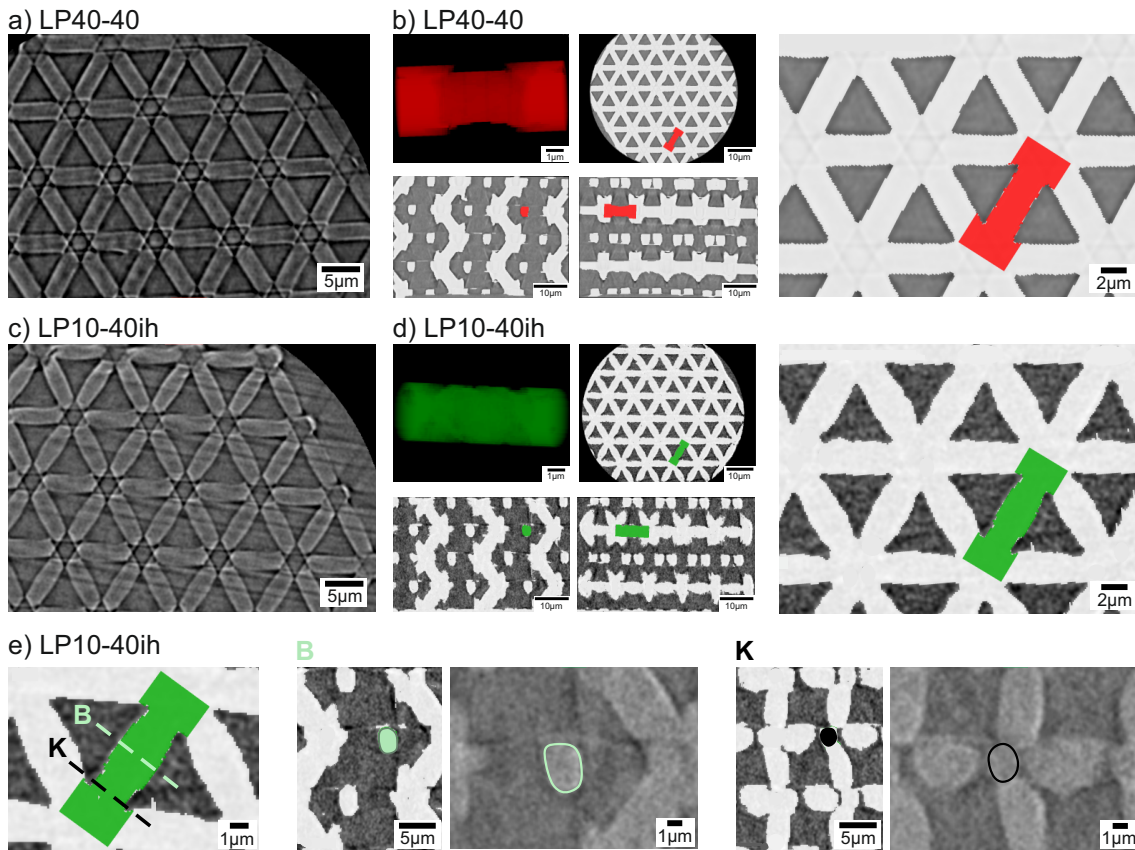
**Abbildung 4.2.:** a) Polymere Tetraederstruktur LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  und b) Vergrößerung der oberen horizontalen Ebene. c) und d) Tetraederstruktur LP10-40ih, e) und f) LP20-50ih und g) und h) LP40-30ih in gleicher Darstellung. Hierbei sind für LP10-40ih und LP20-50ih konvexe Balken und reduziertes Knotenvolumen zu sehen, während LP40-30ih eine konkave Balkenform aufweist. Die Gesamtstrukturen (a, c, e, g) wurden im HIM mit einem Verkippungswinkel von  $45^\circ$  aufgenommen. Die Detailaufnahmen (b, d, f, h) wurden im REM ohne Verkippung aufgenommen und mit einer Silberschicht von 5 nm beschichtet, um die Aufladung der polymeren Tetraederstrukturen zu verhindern.

konkave Balken mit vergleichsweise erhöhtem Knotenvolumen aufweist. Nicht polymerisierte Bereiche sind im Zentrum der Knoten in LP10-40ih für LP = 10 % auf der oberen Ebene in Abbildung 4.2d zu sehen. Von Balkenmitte zum Knoten weist LP10-40ih eine Differenz des Balkendurchmessers von  $\Delta d_i = 257 \pm 24$  nm und  $\Delta d_h = 367 \pm 9$  nm auf. Die Werte sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus drei Messungen an verschiedenen Balken der Gitterstruktur. In LP20-50ih zeigen die Balken eine Differenz des Balkendurchmessers von  $\Delta d_i = 150 \pm 8$  nm und  $\Delta d_h = 380 \pm 29$  nm. Im Vergleich zu LP40-40 weist LP20-50ih erhöhte Balkendurchmesser  $d_h^B$  und  $d_i^B$  auf. Die Differenz zwischen den beiden Tetraederstrukturen beträgt  $\Delta d_h^B = 150$  nm und  $\Delta d_i^B = 100$  nm. Für LP40-30ih sind von Balkenmitte zur Verbindungsstelle an den Knoten  $\Delta d_i = 197 \pm 9$  nm und  $\Delta d_h = 30 \pm 22$  nm zu messen. Außerhalb des gezeigten Laserleistungsbereichs von 10 % bis 50 % wurden weitere Tetraederstrukturen mit verschiedenen Schlankheitsgraden gedruckt. Abbildung A.2 im Anhang zeigt diese Variationen mit vorhandenen Defekten. Alle Abmessungen und HIM-Bilder der Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in angewinkelten Balken und  $\lambda_M = 14,8$  sind in Anhang A.2 zu finden.

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

Der Einfluss einer variablen Laserleistung entlang der Balkenelemente ist anhand von röntgentomographischen Untersuchungen der Tetraederstrukturen LP40-40 und LP10-40ih verdeutlicht. Abbildung 4.3a und c zeigen Tomogramme im Phasenkontrast der dritten horizontalen Ebene und ermöglichen die Betrachtung des Knotenbereichs der Gitterstrukturen. Hier wird ein Überlapp erzeugt, der auch für eine geringere Laserleistung von 10 % in LP10-40ih an den Knotenpunkten zu erkennen ist. Trotz dieser reduzierten Laserleistung und der nicht polymerisierten Bereiche in den REM-Bildern (vgl. Abb. 4.2d) sind in den Tomogrammen keine Hohlräume in den Knoten der Gitterstrukturen zu sehen. Abbildung 4.3b und d verdeutlichen die Auswirkungen der variablen Laserleistung auf die Balkenform. Hier ist jeweils ein Balken farblich hinterlegt und in drei verschiedenen Schnitten durch die Gitterstruktur veranschaulicht. Zudem ist der farblich hervorgehobene Balken dreidimensional dargestellt. In LP40-40 ist ein homogener Balkenquerschnitt zu sehen, während LP10-40ih eine konvexe Balkenform mit minimalem Durchmesser an den Verbindungsstellen der Knoten ( $d^K$ ) zeigt. Der Querschnitt eines horizontalen Balkens in LP10-40ih ist für die Balkenmitte  $B$  und für die Verbindungsstelle am Knoten  $K$  in Abbildung 4.3e gezeigt. Hierbei ist in  $B$  eine ovale Form des Balkens zu erkennen, wobei das Verhältnis von Breite zu Höhe 0,88 beträgt. In  $K$  erscheint der Balkenquerschnitt runder, hier beträgt das Verhältnis von Breite zu Höhe 0,91.

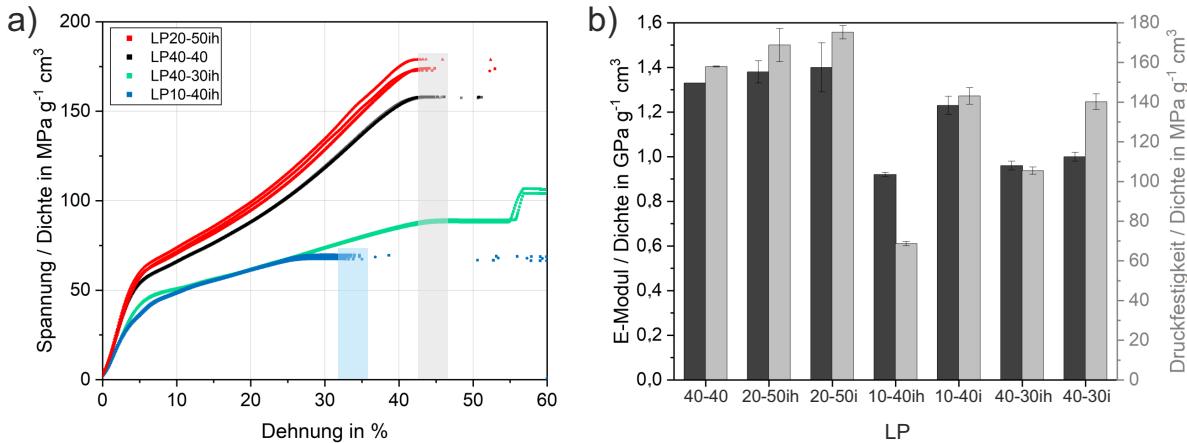
Polymere Tetraederstrukturen wurden durch Druckversuche im Nanoindenter mechanisch charakterisiert. Die spezifischen Spannungs-Dehnungs-Kurven der Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in horizontalen und angewinkelten Balken (ih) sind neben der konstant gedruckten Gitterstruktur LP40-40 in Abbildung 4.4a zu sehen. Für jede Variation der Laserleistung wurden jeweils drei Gitterstrukturen getestet. Die Kurven zeigen zunächst linear-elastisches Verhalten und daraufhin Verformung mit reduzierter tangentialer Steifigkeit. Bei Erreichen der maximalen Spannung erfolgt Versagen, was an den wenigen Datenpunkte zu erkennen ist und durch eingefärbte Bereiche, für LP10-40ih in blau und für LP40-40 und LP20-50ih in grau, verdeutlicht ist. Hier kann der Indenter die indirekte Wegsteuerung beim Versagen der Strukturen nicht mehr aufrecht erhalten [125]. Im Vergleich zur konstant gedruckten Tetraederstruktur LP40-40 ist ein unterschiedliches mechanisches Verhalten der Tetraederstrukturen in Abhängigkeit von der Variation der Laserleistung zu beobachten. LP20-50ih weist erhöhte spezifische effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit gegenüber LP40-40 auf. Beide Strukturvarianten zeigen keinen monotonen Bereich nach dem linear-elastischen Bereich, jedoch



**Abbildung 4.3.:** a) Zernike Phasenkontrast-Tomogramm der polymeren Tetraederstruktur LP40-40. Ansicht der x-y-Ebene in der dritten horizontalen Ebenen, die Kreuzungspunkte der Balken an den Knoten zeigt. b) 3D- und 2D-Ansichten der Tetraederstruktur LP40-40 mit hervorgehobenem Horizontalbalken. In der Detailansicht der x-y-Ebene ist der konstante Querschnitt der Balken verdeutlicht. c) Zernike Phasenkontrast-Tomogramm der polymeren Tetraederstruktur LP10-40ih mit gleicher Ansicht wie in a). Es sind keine Hohlräume in den Knoten der Tetraederstruktur zu sehen. d) 3D- und 2D-Ansichten der Tetraederstruktur LP10-40ih mit hervorgehobenem Horizontalbalken analog zu b). Die Detailansicht der x-y-Ebene zeigt einen konvexen Balken mit maximalem Durchmesser in Balkenmitte und minimalem Durchmesser am Verbindungspunkt an den Knoten. e) Querschnitte durch einen Horizontalbalken in LP10-40ih in Balkenmitte *B* und an der Verbindungsstelle am Knoten *K*. Der Balkenquerschnitt zeigt eine ovale Form, die zum Knoten hin runder erscheint.

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

zunehmende tangentiale Steifigkeit ab 20 % Dehnung. Dies ist für LP10-40ih und LP40-30ih nicht zu beobachten. Die Tetraederstrukturen zeigen einen geringeren spezifischen effektiven E-Modul und eine geringere spezifische effektive Druckfestigkeit als LP40-40. LP10-40ih, mit reduziertem Knotenvolumen, weist eine geringere Dehnung bei Versagen als LP40-40 auf, wohingegen LP40-30ih Verformung bis 60 % Dehnung zeigt und damit die Maximalverschiebung des Versuchs erreicht wird. Hierbei ist nach einem Platteubereich mit tangentialer Steifigkeit von Null ein erneuter Anstieg der Spannung zu sehen. Abbildung 4.4b zeigt die spezifischen Werte von effektivem E-Modul und effektiver Druckfestigkeit für verschiedene Variationen der Laserleistung. Dabei sind ebenfalls Variationen der Laserleistung in angewinkelten Balken (i) aufgeführt. LP20-50i weist die höchsten Werte von spezifischem effektivem E-Modul und spezifischer effektiver Druckfestigkeit von  $1,4 \pm 0,1 \text{ GPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  und  $175,2 \pm 3,3 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  und LP10-40ih die geringsten Werte von  $0,9 \pm 0,0 \text{ GPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  und  $68,7 \pm 1,1 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  auf. Allgemein weisen Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in angewinkelten und horizontalen Balken geringere spezifische effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit gegenüber Tetraederstrukturen mit Variationen der Laserleistung in angewinkelten Balken allein auf. Die spezifischen Spannungs-Dehnungs-Kurven aller Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung sind im Anhang A.3 zu finden.



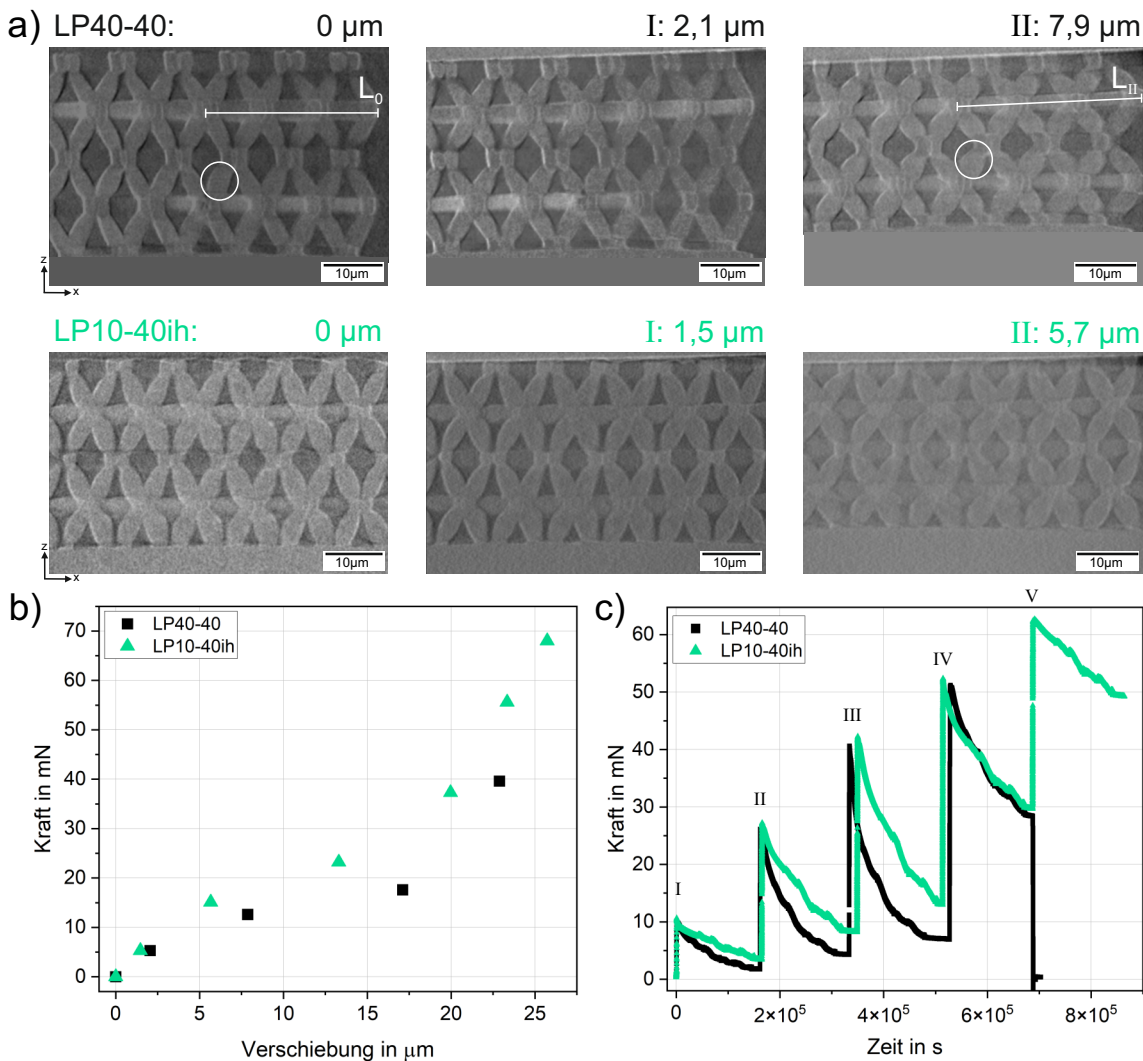
**Abbildung 4.4.:** a) Spezifisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm der polymeren Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in angewinkelten und horizontalen Balken (ih). Für jede Variation der Laserleistung wurden drei Tetraederstrukturen getestet. Die Kurven weisen in Abhängigkeit von der eingesetzten Laserleistung Unterschiede in der effektiven Steifigkeit und Festigkeit auf. Die unterschiedliche Dehnung bei Versagen ist jeweils durch farbige Bereiche markiert. b) Spezifischer effektiver E-Modul und spezifische effektive Druckfestigkeit der verschiedenen Tetraederstrukturen mit Schlankheitsgrad  $\lambda_M=14,8$  und Variation der Laserleistung in angewinkelten Balken (i) und in angewinkelten und horizontalen Balken (ih). Die spezifischen effektiven Kennwerte der Gitterstrukturen LP20-50i und -ih übersteigen die der konstant gedruckten Gitterstruktur LP40-40. Allgemein weisen Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in allen Balken (ih) geringere Werte als Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in angewinkelten Balken allein (i) auf.

Die Ergebnisse der *in situ* Druckversuche der Tetraederstrukturen LP40-40 und LP10-40ih sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Absorptionskontrast-Tomogramme der x-z-Ebene der Tetraederstrukturen sind in Abbildung 4.5a für die zwei ersten Verschiebungsschritte I und II zu sehen. Die Höhendifferenz zur unverformten Probe ist über den Tomogrammen angegeben und wird als Datenpunkt der Verschiebung im Kraft-Verschiebungs-Diagramm in b) übernommen. Die Tomogramme weisen keine erkennbaren Unterschiede zwischen den Proben LP40-40 und LP10-40ih auf. Knicken der Balken kann nicht beobachtet werden, jedoch eine Formänderung der angewinkelten Balken in beiden Proben, die für LP40-40 mit Kreisen markiert ist. Hierbei erscheint die Balkenlänge verkürzt, während der Balkendurchmesser zunimmt. Eine Ausdehnung der Tetraederstrukturen orthogonal zur Belastungsrichtung ist anhand des Verschiebungsschritts II der Tetraederstruktur LP40-40 zu erkennen. Hierbei nimmt die Distanz von mittlerem Knoten zu äußerem Knoten von  $L_0 = 30,05 \pm 0,17 \mu\text{m}$  zu  $L_{II} = 31,25 \pm 0,09 \mu\text{m}$  zu. Diese Verschiebung der Knoten in x-Richtung ist ebenfalls in LP10-40ih zu messen. Die zugehörigen Kraft-Verschiebungs-Kurven beider Druckversuche sind in Abbildung 4.5b zu sehen und beruhen auf den im Absorptionskontrast gemessenen Tomogrammen. Für

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

beide Tetraederstrukturen ist im Kraft-Verschiebungs-Diagramm ein Anstieg der Kraft mit der Verschiebung in Verschiebungsschritt I zu sehen, wobei eine geringere Steigung zu den Verschiebungsschritten II und III zu sehen ist. Ab Verschiebungsschritt IV, bei einer Verschiebung von rund  $20\ \mu\text{m}$ , ist ein Anstieg der Kraft bis zum Ende des Druckversuchs zu sehen. Die gemessene Kraft der Druckversuche ist über die Zeit in Abbildung 4.5c aufgetragen. Nach Erreichen der Maximalkraft in den Verschiebungsschritten I bis V verringert sich die Kraft über die Haltezeit der Verschiebung  $t_{Rel}$ . Die Differenz der Kraft in einem Verschiebungsschritt von  $F_0$  bis  $F_{End}$  beträgt für LP40-40  $\Delta F_I = 8,3\ \text{mN}$ ,  $\Delta F_{II} = 21,7\ \text{mN}$  und  $\Delta F_{III} = 33,6\ \text{mN}$ . Für LP10-40ih wurden entsprechend  $\Delta F_I = 7,1\ \text{mN}$ ,  $\Delta F_{II} = 18,7\ \text{mN}$  und  $\Delta F_{III} = 29,1\ \text{mN}$  gemessen. Eine ausführliche Darstellung der Verschiebung in den Tetraederstrukturen ist in Abbildung A.4 im Anhang zu finden. Dabei sind Tomogramme für den unverformten Zustand und die ersten drei Verschiebungsschritte in den Ebenen x-y, x-z und y-z dargestellt.

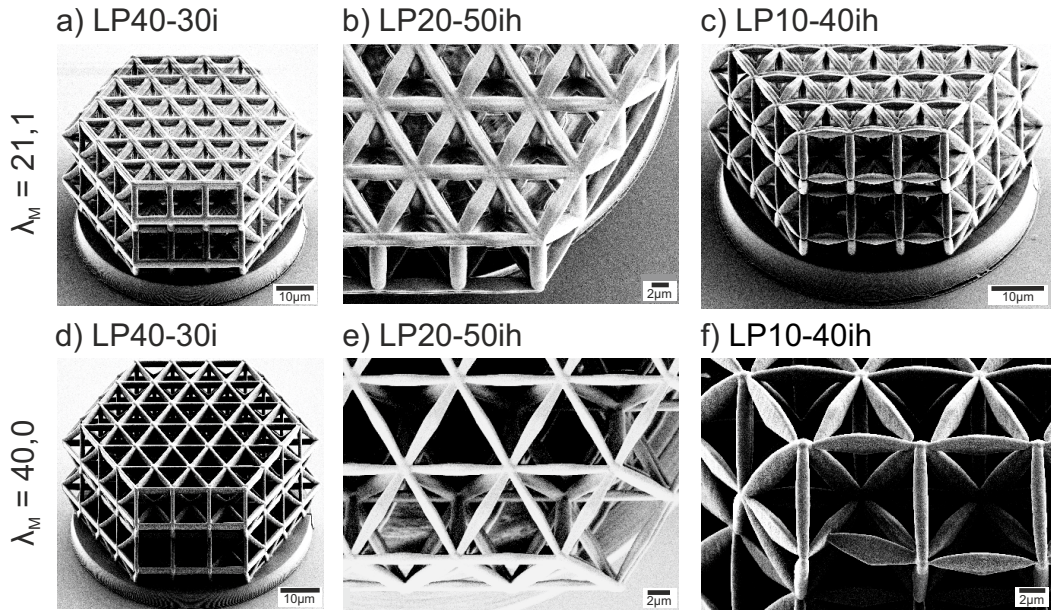




**Abbildung 4.5.:** a) Absorptionskontrast-Tomogramme der Tetraederstrukturen LP40-40 und LP10-40ih im Querschnitt. Die Aufnahmen zeigen jeweils den unverformten Zustand sowie die ersten zwei Verschiebungsschritte I und II, die mit entsprechender Verschiebung der Tetraederstruktur in  $\mu\text{m}$  gekennzeichnet sind. Die Tetraederstrukturen weisen keine Biegung von Balken auf, jedoch eine Formänderung der Balken mit zunehmender Verschiebung, die durch Kreise für LP40-40 markiert ist. Eine Längenänderung orthogonal zur Belastungsrichtung (x-Richtung) ist von  $L_0$  zu  $L_{II}$  messbar. b) Kraft-Verschiebungs-Kurven der *in situ* Druckversuche der Tetraederstrukturen LP40-40 und LP10-40ih. Die Werte von Kraft und Verschiebung beziehen sich auf den Beginn der Aufnahme der Absorptionskontrast-Tomogramme in a). Die Messpunkte zeigen für beide Proben einen Bereich reduzierter Steigung und für Verschiebungen über 20  $\mu\text{m}$  einen Anstieg der Kraft. c) Kraft-Zeit-Kurven der beiden Proben LP40-40 und LP10-40ih, die Spannungsrelaxation in allen Verschiebungsschritten aufweisen.

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

Zudem wurden Tetraederstrukturen mit schlanken Balken in Hinblick auf das Verformungsverhalten durch Variation der Laserleistung untersucht. Dazu wurden Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$  hergestellt und das Verformungs- und Versagensverhalten anhand von Druckversuchen im Nanoindenter analysiert. Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft die Tetraederstrukturen LP40-30i, LP20-50ih und LP10-40ih mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$ . Die Tetraederstrukturen LP40-30i mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$



**Abbildung 4.6.:** REM-Bilder der Tetraederstrukturen a) LP40-30i, b) LP20-50ih und c) LP10-40ih mit  $\lambda_M = 21,1$  sowie d) LP40-30i, e) LP20-50ih und f) LP10-40ih mit  $\lambda_M = 40,0$ . In Abhängigkeit von der Variation der Laserleistung sind verschiedene Balkenformen und Knotenvolumen zu sehen. Die Tetraederstruktur LP10-40ih mit  $\lambda_M = 40,0$  zeigt aufgrund der schlanken Balken und der geringen Laserleistung an den Knotenpunkten von LP = 10 % nicht überall eine Verbindung der Balken an den Knoten. Um die Aufladung des polymeren Materials im REM zu verhindern, wurden alle Tetraederstrukturen mit einer Silberschicht von 5 nm beschichtet. a), c), d) und f) wurden mit einem Verkippungswinkel von  $45^\circ$  aufgenommen.

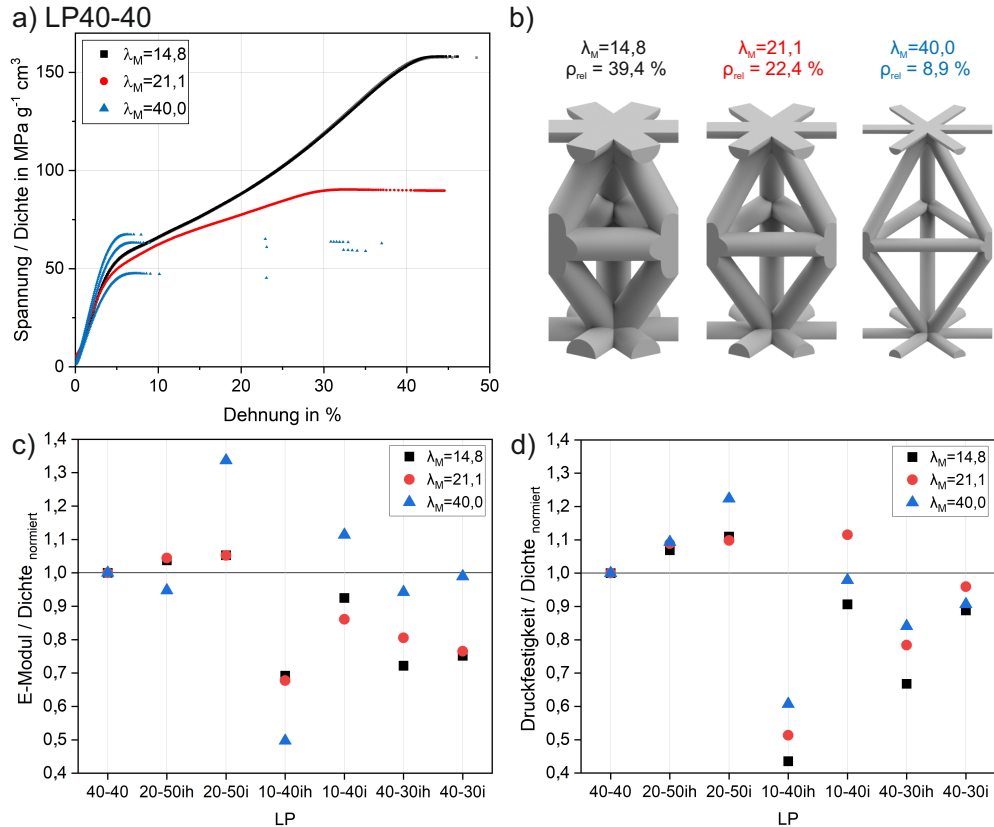
(a und d) veranschaulichen den Unterschied der relativen Dichte durch den gewählten Schlankheitsgrad. Der Unterschied der relativen Dichte beträgt hierbei 15,4 Prozentpunkte. Anhand von LP20-50ih (b und e) wird die konvexe Balkenform deutlich. Entlang angewinkelter Balken ist in LP20-50ih mit  $\lambda_M = 21,1$  eine Differenz des Balkendurchmessers von Balkenmitte zu Knoten von  $\Delta d_i = 180 \pm 41$  nm und mit  $\lambda_M = 40,0$  von  $\Delta d_i = 205 \pm 25$  nm zu messen. Für LP10-40ih ist mit einem Schlankheitsgrad von  $\lambda_M = 21,1$  (c) bereits ein sehr geringes Knotenvolumen zu sehen. Für  $\lambda_M = 40,0$  (f) wird dieses weiter reduziert, wodurch teilweise keine Verbindungen der Balken an den Kno-

ten vorhanden sind. Es entstehen freie Balkenenden in der Gitterstruktur. An intakten Verbindungsstellen an den Knoten betragen die Durchmesser der Horizontalbalken nur wenige Nanometer. Horizontale Balken zeigen besonders in schlanken Balken einen ovalen Querschnitt.

Um die effektiven mechanischen Eigenschaften der Tetraederstrukturen mit verschiedenen Schlankheitsgraden zu ermitteln, wurden *ex situ* Druckversuche im Nanoindenter durchgeführt. Die spezifischen Spannungs-Dehnungs-Kurven der Tetraederstrukturen LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$ ,  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$  sind in Abbildung 4.7a zu sehen. Die Modelle der entsprechenden Einheitszellen sind in Abbildung 4.7b dargestellt. Im Diagramm ist der Bereich bis zum Erreichen der maximalen Druckspannung gezeigt. Die Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$  zeigen nach dem linear-elastischen Bereich einen Bereich mit reduzierter tangentialer Steifigkeit. Daraufhin ist ein Plateau im Spannungs-Dehnungs-Diagramm zu sehen, und Versagen kann anhand der fehlenden Datenpunkte beobachtet werden. Zusätzlich ist zunehmende tangentielle Steifigkeit ab 20 % Dehnung für  $\lambda_M = 14,8$  zu sehen, welche für  $\lambda_M = 21,1$  nicht vorhanden ist. Schlanke Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 40,0$  weisen nach dem linear-elastischen Bereich stabile, nicht lineare Verformung durch abnehmende tangentielle Steifigkeit auf und zeigen daraufhin Versagen, das anhand der wenigen Datenpunkte zu erkennen ist. Dabei zeigen die drei Spannungs-Dehnungs-Kurven eine größere Streuung der Steifigkeit und maximalen Druckspannung im Vergleich zu Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 14,8$  und  $\lambda_M = 21,1$ . Weiterhin wurden Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung betrachtet. Spezifischer effektiver E-Modul und spezifische effektive Druckfestigkeit normiert auf die entsprechenden Werte der konstant gedruckten Tetraederstruktur LP40-40 sind in Abbildung 4.7c und d dargestellt. LP20-50i und LP10-40i mit  $\lambda_M = 40,0$  zeigen einen um den Faktor 1,34 und 1,11 erhöhten spezifischen effektiven E-Modul in Bezug auf LP40-40. LP10-40ih hingegen weist einen um den Faktor 0,5 geringeren spezifischen effektiven E-Modul auf. Auch Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$  zeigen eine Variation des spezifischen effektiven E-Moduls, wobei LP20-50ih und LP20-50i den Wert von LP40-40 um den Faktor 1,05 übertreffen. Alle weiteren Variationen der Laserleistung ergeben geringere Werte des spezifischen effektiven E-Moduls als LP40-40. Die geringsten Werte zeigt LP10-40ih, wobei die Werte um den Faktor 0,69 für  $\lambda_M = 14,8$  und 0,68 für  $\lambda_M = 21,1$  geringer als LP40-40 ausfallen. Abbildung 4.7d zeigt für LP20-50ih und LP20-50i mit  $\lambda_M = 40,0$  erhöhte spezifische effektive Druckfestigkeit in Bezug auf LP40-40. Alle weiteren Variationen der Laserleistung weisen spezifische Werte unterhalb der konstant

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

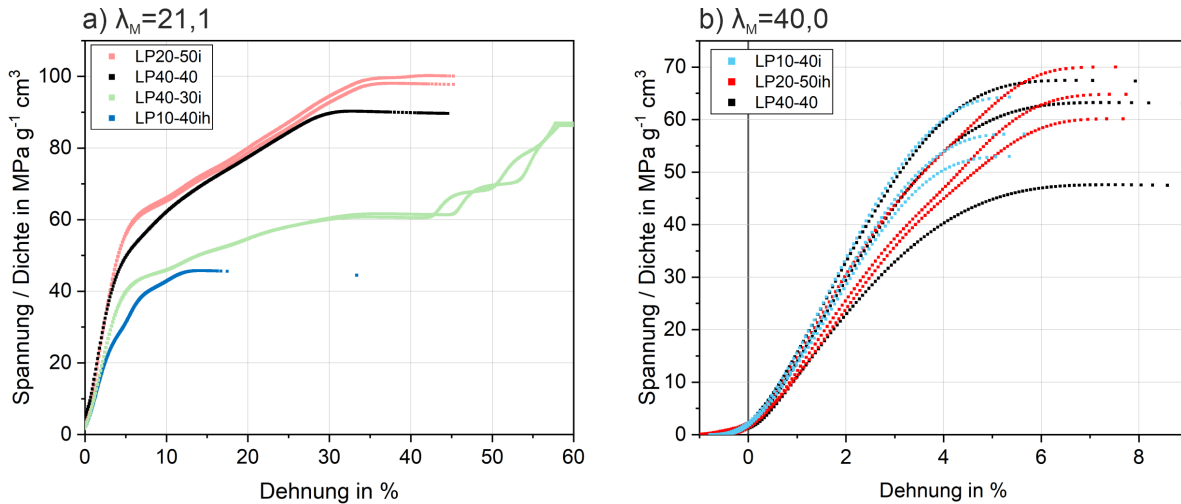
gedruckten Gitterstruktur auf. Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$  zeigen einen vergleichbaren Trend. Auch für diese Gitterstrukturen zeigen LP20-50i und -ih eine erhöhte spezifische effektive Druckfestigkeit im Vergleich zu LP40-40. Für  $\lambda_M = 21,1$  liegt der spezifische effektive E-Modul von LP10-40i um den Faktor 1,12 über dem entsprechenden Wert der konstant gedruckten Tetraederstruktur LP40-40.



**Abbildung 4.7.:** a) Spezifisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Tetraederstrukturen LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$ ,  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$  bis zum Erreichen der maximalen Druckspannung. LP40-40 mit  $\lambda_M = 40,0$  zeigt Instabilität nach dem linear-elastischen Bereich im Gegensatz zu  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$ , die einen Bereich mit reduzierter tangentialer Steifigkeit bis zum Versagen aufweisen. b) Modelle der Einheitszelle mit verschiedenen Schlankheitsgraden und daraus resultierender relativer Dichte  $\rho_{rel}$ . c) Spezifischer effektiver E-Modul und d) spezifische effektive Druckfestigkeit der Tetraederstrukturen normiert auf den entsprechenden Wert der Gitterstruktur LP40-40. Es sind verschiedene Variationen der Laserleistung mit  $\lambda_M = 14,8$ ,  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$  eingetragen. Dabei zeigen einzelne Variationen der Laserleistung eine Erhöhung der effektiven Eigenschaften im Gegensatz zu den Werten der konstant gedruckten Tetraederstruktur LP40-40, wie anhand der Werte oberhalb der Linie bei 1,0 zu sehen ist. In Abhängigkeit vom Schlankheitsgrad unterscheidet sich der Einfluss der variablen Laserleistung auf das mechanische Verhalten.

#### 4.1. Variation der Laserleistung in Strukturelementen

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung und Schlankheitsgrad  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$  sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Dabei zeigt LP20-50i in Abbildung 4.8a erhöhte spezifische effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit im Vergleich zu LP40-40 (vgl. Abb. 4.7c und d). Im Bereich reduzierter tangentialer Steifigkeit nach dem linear-elastischen Bereich zeigt LP40-40 einen



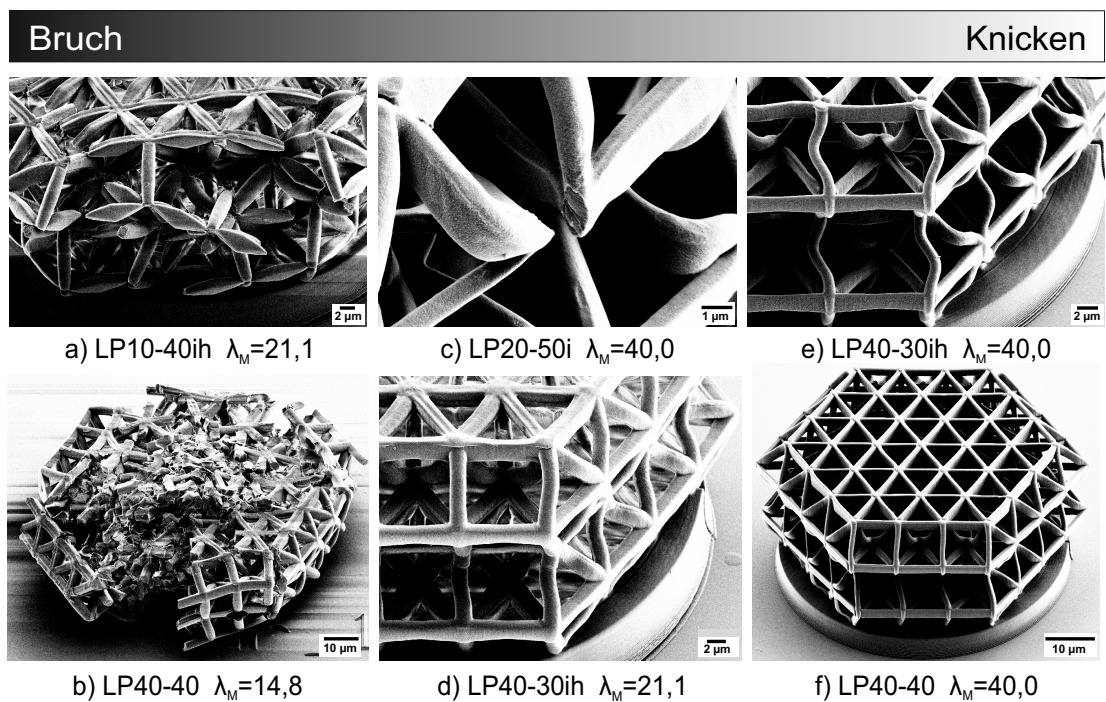
**Abbildung 4.8.:** a) Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$ . Tetraederstrukturen LP20-50i zeigen erhöhte spezifische effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit gegenüber LP40-40, während LP10-40ih Versagen bereits unter 20% Dehnung aufweist. LP40-30i zeigt einen Anstieg der Spannung bis 60% Dehnung. b) Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 40,0$  bis zum Erreichen der Druckfestigkeit. Für jede Variation der Laserleistung wurden drei Tetraederstrukturen getestet. Die Kurven weisen Instabilität unter 8% Dehnung auf. Zwischen den drei Spannungs-Dehnungs-Kurven einer Variation der Laserleistung ist eine große Streuung zu sehen.

monotonen Verlauf, während für LP20-50i ab 20% Dehnung die tangentiale Steifigkeit zunimmt. LP10-40ih weist eine geringere spezifische effektive Steifigkeit als LP40-40 und Versagen unter 20% Dehnung auf. LP40-30i zeigt wie LP40-40 einen Plateaubereich bis über 40% Dehnung, jedoch ist für LP40-30i daraufhin kein Versagen zu sehen. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven weisen einen erneuten Anstieg der Spannung und einen nachfolgenden Plateaubereich auf. Dies ist bis 60% Dehnung zu erkennen. Hierbei wird die maximale Verschiebung des Druckversuchs erreicht. Die spezifischen Spannungs-Dehnungs-Kurven der Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 40,0$  sind in Abbildung 4.8b bis zum Erreichen der Druckfestigkeit gezeigt. Hierbei ist Instabilität aller Tetraederstrukturen nach dem linear-elastischen Bereich unter 8% Dehnung zu sehen. Zwischen den drei Spannungs-Dehnungs-Kurven einer Variation der Laserleistung zeigt sich

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

eine große Streuung (vgl. Tab. A.7). Für LP40-40 beispielsweise beträgt die spezifische effektive Druckfestigkeit  $59,4 \pm 10,5 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ . Abmessungen, Spannungs-Dehnungs-Diagramme und spezifische Werte von effektivem E-Modul und effektiver Druckfestigkeit aller Variationen der Laserleistung sind im Anhang ab Tabelle A.4 dargestellt.

Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung und verschiedenem Schlankheitsgrad sind nach Druckversuchen im Nanoindenter in Abbildung 4.9 zu sehen. Dabei ist der Übergang des versagensinitiierenden Mechanismus von Materialversagen (Bruch) zu Instabilität (Knicken) anhand von Beispielen gezeigt. Die Tetraederstrukturen LP10-40ih mit  $\lambda_M = 21,1$  (a) und LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  (b) zeigen Materialversagen, das anhand von Brüchen an den Verbindungsstellen der Knoten zu sehen ist.



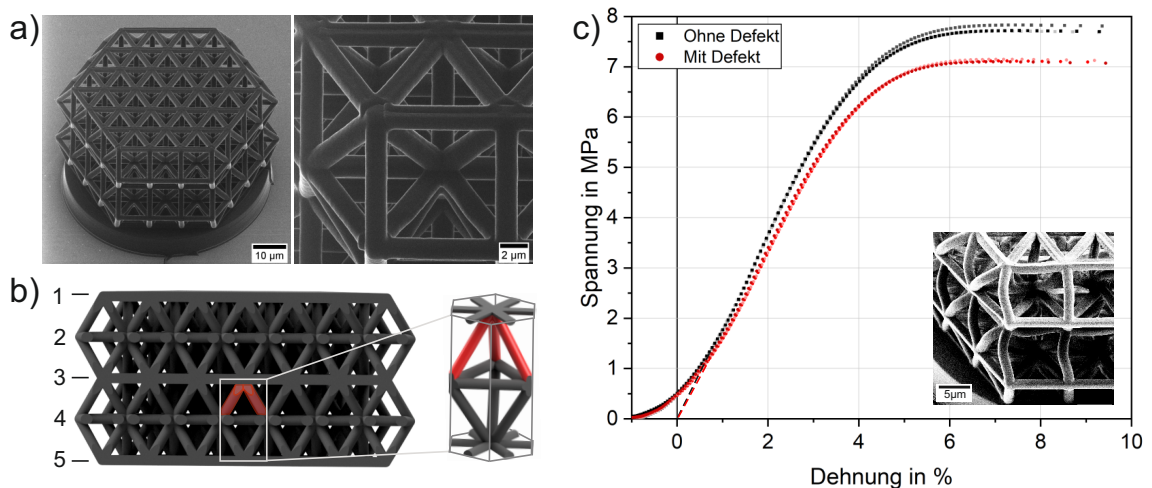
**Abbildung 4.9.:** Übersicht verschiedener Tetraederstrukturen nach Druckversuchen im Nanoindenter. In Abhängigkeit vom Schlankheitsgrad und von der Variation der Laserleistung ist ein Übergang des versagensinitiierenden Mechanismus von Materialversagen zu Instabilität zu sehen. Dabei sind die Tetraederstrukturen a) LP10-40ih mit  $\lambda_M = 21,1$  und b) LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  mit Bruch an den Knoten gezeigt. Aufgrund des Materialversagens ist keine Rückverformung nach Entlastung zu sehen. c) LP20-50i mit  $\lambda_M = 40,0$  und d) LP40-30ih mit  $\lambda_M = 21,1$  weisen gebogene Balken und Bruch an Knoten und in Balkenmitten auf. Die Tetraederstrukturen e) LP40-30ih und f) LP40-40 mit  $\lambda_M = 40,0$  zeigen gebogene Balken nach dem Druckversuch und kein Materialversagen.

Die Gitterstrukturen weisen aufgrund zahlreicher Brüche keine Rückverformung nach Entlastung auf. LP20-50i mit  $\lambda_M = 40,0$  (c) und LP40-30ih mit  $\lambda_M = 21,1$  (d) weisen gebogene Balken und gebrochene Strukturelemente auf. Dabei sind die Bruchstellen in LP20-50i an den Knoten und in LP40-30ih in den Balkenmitten zu finden. Die Tetraederstrukturen zeigen im Vergleich zu a) und b) kein katastrophales Versagen. LP40-30ih (e) und LP40-40 mit  $\lambda_M = 40,0$  (f) weisen hingegen gebogene Balken und kein Materialversagen auf. Nach Entlastung ist Rückverformung möglich, die jedoch nicht vollständig bis in den Ausgangszustand erfolgt.

## 4.2. Defekteinfluss auf das mechanische Verhalten

Die Auswirkungen geometrischer Variationen auf das Verformungs- und Versagensverhalten wurden zuvor beschrieben. Im Folgenden wird der Einfluss von Defekten auf das mechanische Verhalten untersucht, wobei ein geometrischer Defekt anhand gezielt eingebrachter fehlender Balken betrachtet wird. HIM-Aufnahmen einer polymeren Tetraederstruktur sind in Abbildung 4.10a zu sehen. Diese wurde auf Basis eines Schlankheitsgrades von  $\lambda_M = 21,1$  und einer konstanten Laserleistung von 25 % gedruckt. Die Gesamtabmessungen der polymeren Tetraederstruktur betragen  $D = 56,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$  und  $H = 33,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Die Gitterstruktur weist eine relative Dichte von 17,4 % auf und wurde, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, mittels HIM-Abmessungen und CAD-Modell berechnet. Um den Defekteinfluss zu untersuchen, wurde die gleiche Tetraederstruktur mit eingefügtem Defekt hergestellt, wie in Abbildung 4.10b veranschaulicht. Die Abbildung zeigt ein CAD-Modell der Tetraederstruktur im Querschnitt und eine Einheitszelle, wobei fehlende Balken rot eingefärbt sind. Die drei angewinkelten Balken zwischen den Ebenen 3 und 4 wurden im Herstellungsprozess nicht gedruckt. Abbildung 4.10c zeigt jeweils drei Spannungs-Dehnungs-Kurven der zwei Gitterstrukturvarianten ohne und mit eingefügtem Defekt. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigt dabei den Bereich bis zur Druckfestigkeit. Die Kurven weisen nach einem Anfangsbereich der Ausrichtung zwischen Tetraederstruktur und Indenterspitze einen linear-elastischen Bereich auf. Effektiver E-Modul und Streckgrenze betragen  $181,0 \pm 0,6 \text{ MPa}$  und  $5,8 \pm 0,1 \text{ MPa}$  ohne und  $165,4 \pm 1,5 \text{ MPa}$  und  $5,5 \pm 0,1 \text{ MPa}$  mit Defekt. Daraufhin ist stabile, nicht lineare Verformung mit abnehmender tangentialer Steifigkeit im Diagramm zu sehen. Auf diesen Bereich folgt Versagen, das ab einer Dehnung von 8 % anhand weniger Datenpunkte zu erkennen ist. Die effektive Druckfestigkeit der Tetraederstrukturen beträgt

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen



**Abbildung 4.10.:** a) HIM-Aufnahmen der Tetraederstruktur ohne Defekt mit  $\lambda = 21,1$ . Die HIM-Bilder wurden mit einem Verkippungswinkel von  $45^\circ$  aufgenommen. b) Modell der Tetraederstruktur im Querschnitt ( $x$ - $z$ -Ebene) mit Horizontalebene 1 bis 5. Die fehlenden, rot markierten Balken befinden sich zwischen den Ebenen 3 und 4. Das Modell der Einheitszelle veranschaulicht die fehlenden Balken durch die rote Markierung. c) Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt bis zum Erreichen der Druckfestigkeit. Die Tetraederstrukturen ohne Defekt zeigen eine erhöhte effektive Steifigkeit und Festigkeit im Vergleich zu den Tetraederstrukturen mit Defekt. REM-Bild im Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigt eine Tetraederstruktur mit Defekt nach dem Druckversuch im Nanoindenter und weist gebogene Balken auf.

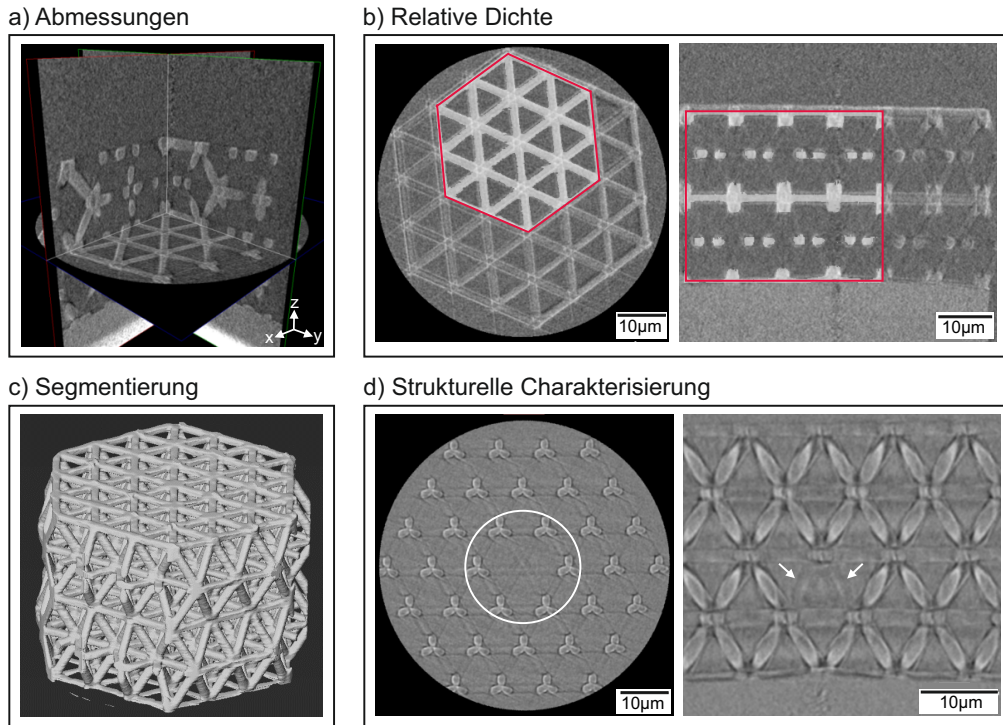
$7,8 \pm 0,1$  MPa ohne und  $7,1 \pm 0,0$  MPa mit Defekt. Das REM-Bild einer getesteten Tetraederstruktur mit Defekt ist im Diagramm zu sehen und zeigt gebogene Balken nach Entlastung. Dieses Verhalten wurde ebenso für die Tetraederstrukturen ohne Defekt beobachtet. Strukturabmessungen und mechanische Messwerte sind im Anhang ab Tabelle A.8 aufgelistet.

Für eine detaillierte geometrische Analyse wurde jeweils eine Tetraederstruktur ohne und mit Defekt im NanoCT untersucht. Durch die dreidimensionale Bildgebung konnte eine präzise Charakterisierung der Geometrie erreicht werden. Verschiedene Ansichten der zwei Proben sind in Abbildung 4.11 zu sehen. Schnitte der Gitterstruktur in  $x$ - $y$ -,  $x$ - $z$ - und  $y$ - $z$ -Richtung (a), die schematische Darstellung der Berechnung der relativen Dichte (b), das segmentierte Modell der Tetraederstruktur für weitere Berechnungen (c) und die Charakterisierung von Defekten am Beispiel fehlender Balken (d) sind hierbei dargestellt. Balkenform und -abmessungen können anhand der Tomogramme ermittelt



## 4.2. Defekteinfluss auf das mechanische Verhalten

werden und ergeben eine ovale Balkenform. Die Durchmesser betragen in der Breite dabei  $d_h = 1,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$  und  $d_i = 2,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$  und in der Höhe  $d_h = 2,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$  und  $d_i = 2,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Die relative Dichte wird über das Verhältnis des Strukturvolumens (hellgrau) zum Gesamtvolumen (rot) berechnet und beträgt  $19,8 \pm 0,07\%$  (vgl. Abb. 4.11b).



**Abbildung 4.11.:** Charakterisierung der Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt im NanoCT. a) Die Bestimmung der Balken- und Strukturabmessungen sind anhand verschiedener Schnitte durch die Gitterstruktur möglich. b) Darstellung der Berechnung der relativen Dichte, die auf Grundlage der segmentierten Modelle berechnet wird. Hierbei wird das Verhältnis des Volumens der Gitterstruktur (hellgrau) und des Vollvolumens (rot) gebildet. c) Segmentiertes 3D-Modell auf Basis der Phasenkontrast-Tomogramme. d) Strukturelle Charakterisierung anhand der Tetraederstruktur mit Defekt, die die Position fehlender Balken in verschiedenen Ansichten zeigt.

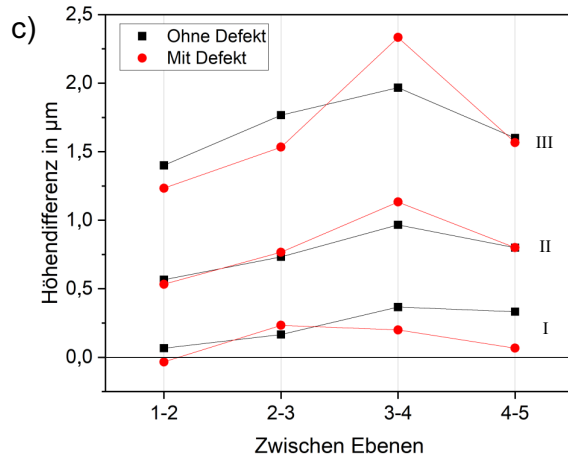
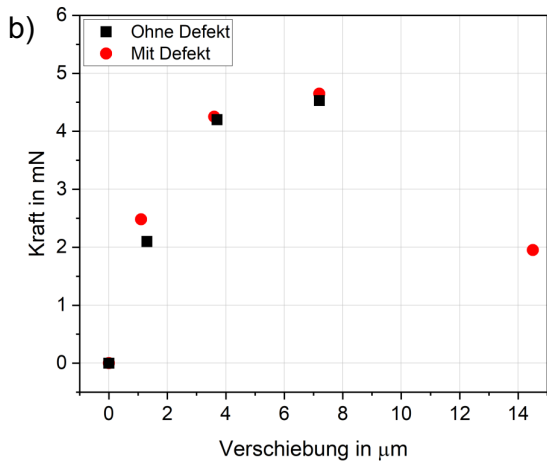
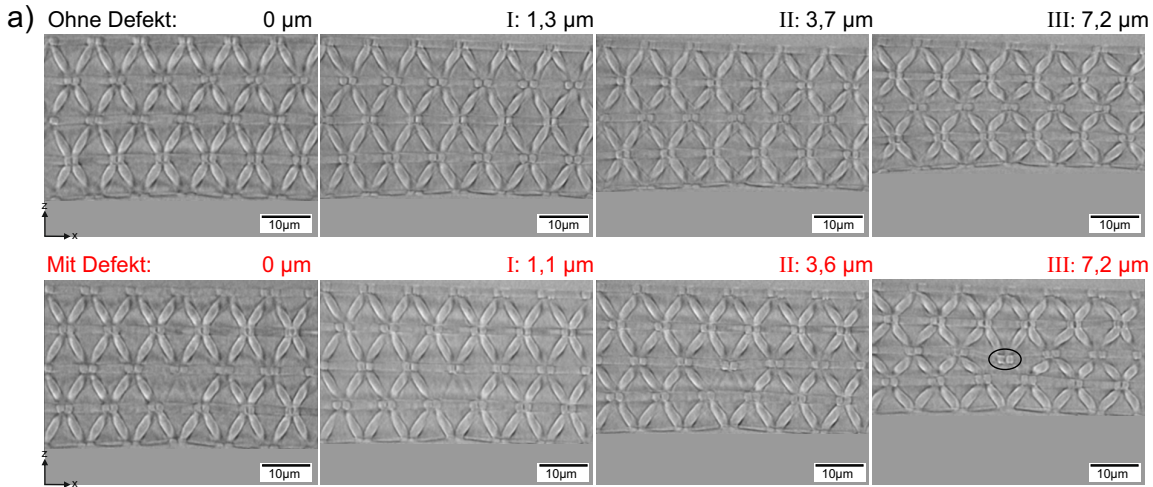
Um die lokale Verformung der Balken um den Defekt zu analysieren, wurden zusätzlich zu den Druckversuchen im Nanoindenter Druckversuche im NanoCT durchgeführt. Die Ergebnisse dieser *in situ* Druckversuche sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Abbildung 4.12a zeigt Phasenkontrast-Tomogramme des Querschnitts der Tetraederstrukturen im unverformten Zustand und in den Verschiebungsschritten I, II und III. Der Unterschied der Gesamthöhe zur unverformten Gitterstruktur ist für alle Verschiebungsschritte über den Tomogrammen angegeben und wird als Verschiebung der Kraft-Verschiebungs-

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

Kurven übernommen. Die Kraft-Verschiebungs-Kurven der beiden Proben sind in Abbildung 4.12b dargestellt. Die Werte der Kraft wurden zu Beginn der Aufnahme der Phasenkontrast-Tomogramme in a) gemessen. Hierbei weist die Tetraederstruktur mit Defekt eine um 0,4 mN höhere Kraft in Verschiebungsschritt I gegenüber der Struktur ohne Defekt auf. Die zugehörigen Tomogramme weisen dabei keine erkennbaren Unterschiede zwischen den beiden Tetraederstrukturen auf. In Verschiebungsschritt III ist für die Tetraederstruktur mit Defekt eine maximale Kraft von 4,65 mN zu messen, die in Verschiebungsschritt IV auf 1,95 mN abfällt. In den Tomogrammen spiegelt sich die Verformung anhand von gebogenen Balken und Rotation der Knoten wider, die besonders zwischen Ebene 3 und 4 stattfindet. Der Knoten über dem Defekt bewegt sich aus der Bildebene heraus und ist durch einen Kreis markiert. Für die Gitterstruktur ohne Defekt ist die Maximalkraft von 4,53 mN in Verschiebungsschritt III zu messen<sup>5</sup>. Hierbei ist eine homogene Verformung über alle Ebenen hinweg sichtbar. Die Verformung der angewinkelten Balken in den verschiedenen Ebenen ist in Abbildung 4.12c aufgetragen. Dabei ist die Höhendifferenz zur unverformten Gitterstruktur für die Verschiebungsschritte I, II und III zu sehen. Die Tetraederstruktur ohne Defekt zeigt in allen Verschiebungsschritten die größte Differenz zwischen den Ebenen 3 und 4. In der Tetraederstruktur mit Defekt hingegen ist die größte Höhendifferenz in Verschiebungsschritt I zwischen den Ebenen 2 und 3 zu messen. In Verschiebungsschritt II ist die größte Differenz ebenfalls zwischen den Ebenen 3 und 4 lokalisiert und der Höhenunterschied bereits um 0,16  $\mu\text{m}$  größer als in der Tetraederstruktur ohne Defekt. In Verschiebungsschritt III lokalisiert die Verformung für die Probe mit Defekt zwischen den Ebenen 3 und 4 weiter und zeigt einen um 0,36  $\mu\text{m}$  höheren Wert als die Probe ohne Defekt. Für die Ebenen 1 bis 3 wiederum, ergibt sich eine um bis zu 0,24  $\mu\text{m}$  (2-3) geringere Höhendifferenz im Vergleich zur Probe ohne Defekt. Tomogramme der x-y-, x-z- und y-z-Ebene sind für die Verschiebungsschritte I, II und III im Anhang in Abbildung A.8 dargestellt.

---

<sup>5</sup>Die Druckversuche wurden bis zum Versagen der Tetraederstrukturen durchgeführt. Für die Tetraederstruktur mit Defekt sind in Abbildung A.7 im Anhang Tomogramme von Verschiebungsschritt IV gezeigt. Für die Tetraederstruktur ohne Defekt konnte kein weiterer Verschiebungsschritt aufgenommen werden, da aufgrund technischer Probleme ein Neustart der Druckbühne erforderlich war.



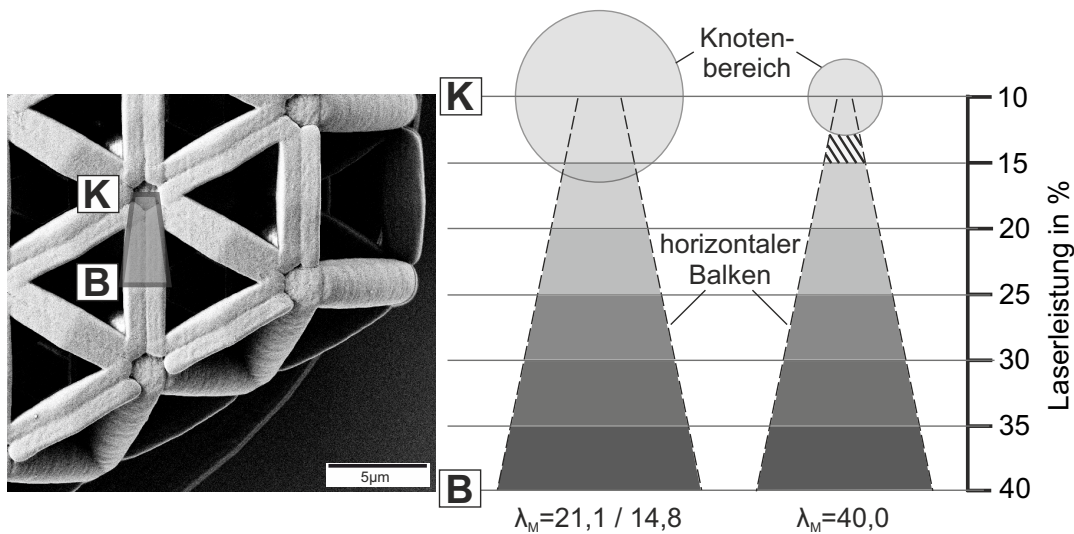
**Abbildung 4.12.:** a) Zernike Phasenkontrast-Tomogramme der Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt im unverformten Zustand sowie in den Verschiebungsschritten I, II und III. Die Tomogramme zeigen den Querschnitt ( $x$ - $z$ -Ebene) der Gitterstrukturen zur Veranschaulichung der fehlenden Balken. Die Verschiebung der Tetraederstrukturen ist in  $\mu\text{m}$  über den Tomogrammen angegeben. Es ist Biegung von Balken und Verschiebung der Knoten aus der Bildebene heraus (Kreismarkierung) um den Defekt zu sehen. b) Kraft-Verschiebungs-Kurven aus *in situ* Druckversuchen der Tetraederstrukturen in a). c) Gemessene Höhendifferenz zwischen den einzelnen Ebenen zur unverformten Gitterstruktur für die Verschiebungsschritte I, II und III. Die Werte wurden anhand von drei Messungen über die Breite der Gitterstruktur ermittelt.

## 4.3. Diskussion

### 4.3.1. Variation der Laserleistung in Strukturelementen

Durch den Druckparameter Laserleistung kann die Linienbreite im 3D-DLW Prozess variiert werden [137]. Die Integration einer variablen Laserleistung in den Druckprozess wurde in dieser Arbeit anhand von Tetraederstrukturen gezeigt. Dadurch konnten Änderung der Balkenform im Nanometerbereich ermöglicht werden. Eine geeignete Parameterauswahl aus Laserleistung und Druckgeschwindigkeit zur Herstellung der Tetraederstrukturen wurde dazu anhand der Strukturbreite von Balkenelementen bestimmt (vgl. Abb. 4.1). Eine Druckgeschwindigkeit von  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  wurde aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen Laserleistung und Balkendurchmesser gewählt. Zudem stellt diese Druckgeschwindigkeit einen Kompromiss aus hoher Genauigkeit und akzeptabler Druckdauer dar. Die Grenzen zwischen Minimalleistung und Maximalleistung wurden zum einen durch Überschreiten des Schwellwerts zur Polymerisation und im Maximalleistungsbereich durch zu hohen Energieeintrag und dadurch verursachte Fehlstellen gesetzt [79, 131, 155–157]. Die gezeigten Tetraederstrukturen wurden anhand dieses Bereiches ausgewählt und zeigen gute Übereinstimmung der Breite der Horizontalbalken in den Tetraederstrukturen mit der Balkenbreite freistehender Balken in Abhängigkeit von der Laserleistung (vgl. Abb. 4.2). Da es für  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  unterhalb von  $LP = 15\%$  nicht zur Polymerisation kommt, ist mit der Tetraederstruktur LP10-40ih eine Grenze gezeigt (vgl. Abb. 4.2d). Im Zentrum der Knoten ist auf der obersten Ebene der Gitterstrukturen kein polymerisiertes Material vorhanden. Durch die variierende Laserleistung entlang der Balken ist jedoch eine Laserleistung von  $LP > 10\%$  an den Verbindungsstellen der Balken anzunehmen, was in Abbildung 4.13 schematisch skizziert ist. Hinzu kommt der sogenannte Memory Effekt, der die Auflösung von Strukturen beschränkt. Liegen Voxel­linien nah beieinander, können belichtete Bereiche unterhalb der Absorptionsschwelle in polymerisiertem Material resultieren, da sich die Belichtungen der benachbarten Voxel­linien akkumulieren [79, 137, 158]. Dieser Effekt wird zudem von Diffusionsprozessen überlagert [159]. Im Knotenbereich, der anhand des Überlapps von angewinkelten und horizontalen Balken in Abbildung 4.13 veranschaulicht ist, kann es daher zu Polymerisation kommen, auch wenn der Schwellwert zur Polymerisation lokal nicht überschritten wird. Dies kann auch polymerisierte Bereiche für eine Laserleistung von  $15\%$  auf und am Rand des Sockels in Abbildung 4.1b erklären. Mit zunehmendem Schlankheitsgrad  $\lambda$  wird der Knotenbereich der Gitterstrukturen reduziert. Im Fall der Tetraederstruktur LP10-40ih mit  $\lambda_M = 40,0$  reicht die Laserleistung an den Enden der Balken nicht zur

Polymerisation aus, und es kann aufgrund der fehlenden Überlappung keine Verbindung an den Knotenpunkten erzeugt werden. Dies ist anhand des schraffierten Bereichs in Abbildung 4.13 gezeigt.



**Abbildung 4.13.:** Schematische Darstellung der abnehmenden Laserleistung von der Balkenmitte *B* zum Knotenpunkt *K* für verschieden schlanke Balken. Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$  weisen einen großen Überlappungsbereich an den Knotenpunkten auf. Schlanke Balken mit  $\lambda_M = 40,0$  weisen einen kleineren Knotenbereich auf, der für eine Laserleistung unter 15% zu möglichen Fehlstellen durch unzureichende Polymerisation führen kann. Dies ist anhand des schraffierten Bereichs verdeutlicht.

Eine zusätzliche geometrische Charakterisierung der polymeren Gitterstrukturen wurde durch Messungen im NanoCT vorgenommen. Ergänzend zur oberflächensensitiven Charakterisierung mittels HIM und REM konnten dadurch die ovale Form der Balken und die Auswirkungen der variierenden Laserleistung durch die dreidimensionale Bildgebung gezeigt werden. Die Querschnittsform der Balken ist anhand der Horizontalbalken im NanoCT gezeigt und weist eine ovale Form auf (vgl. Abb. 4.3). Diese ist durch die Voxelform zu erklären, die der Lichtintensitätsverteilung im Fokuspunkt entspricht [93]. Ein Einfluss der Laserleistung auf die Querschnittsform ist durch ein zunehmendes Verhältnis von Breite zu Höhe der Balken in Richtung der Knoten festzustellen. Dies ist nicht anhand der theoretischen Mechanismen zu erklären [131], kann jedoch durch verschiedene Faktoren in den untersuchten Tetraederstrukturen beeinflusst werden. Aufgrund der Anordnung der Balken in Tetraederstrukturen mit hoher Konnektivität, ist ein Einfluss des Knotenbereichs denkbar. Zudem ist eine unterschiedliche Schrumpfung bei der Entwicklung möglich, die vom Vernetzungsgrad abhängt [160]. Weitere Untersu-

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

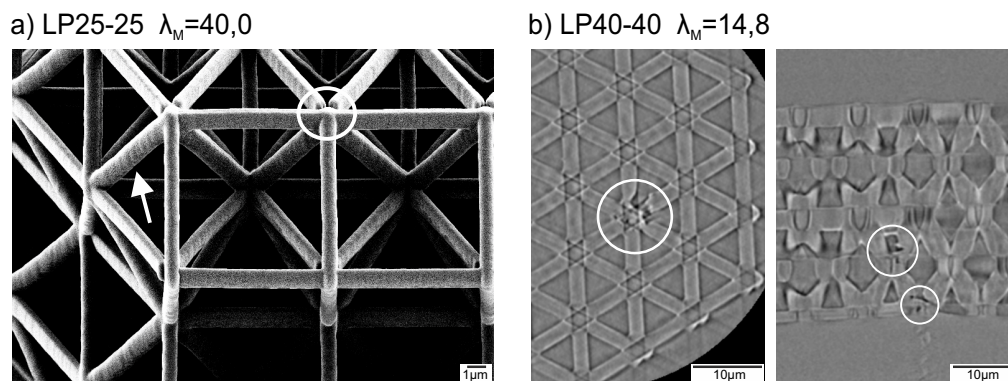
chungen sind in dieser Frage nötig, die beispielsweise anhand einzelner Balkenelemente erarbeitet werden können [127, 161].

Im klassischen 3D-DLW Prozess ist eine laterale Linienbreite von rund 200 nm gegeben [129]. Durch die Reduktion der Laserleistung im 3D-DLW Prozess in Richtung der Absorptionsschwelle kann die laterale Linienbreite verringert werden [131, 137]. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad in der Gestaltungsmöglichkeit von Mikro- und Nanoarchitekturen bietet somit großes Potenzial und kann Beschränkungen der Formgebung umgehen. Der Einsatz einer variablen Laserleistung im 3D-DLW Prozess zeigt eine leicht integrierende Möglichkeit zur Formanpassung von Gitterstrukturen im Nanometerbereich. Für eine Differenz der Laserleistung von 30 Prozentpunkten sind in angewinkelten Balken der Tetraederstruktur LP20-50ih mit  $\lambda_M = 14,8$  dadurch Variationen der Strukturbreite von  $\Delta d_i = 150 \pm 8$  nm möglich (vgl. Abb. 4.2e, f). Für schlankere Balken ( $\lambda_M = 40,0$ ) wird hierbei eine Variation der Strukturbreite von  $\Delta d_i = 205 \pm 25$  nm erreicht (vgl. Abb. 4.6e). Dieser Unterschied kann auf den reduzierten Knotenbereich und damit auf einen Messpunkt von  $d_i^K$  näher am Balkenende zurückgeführt werden. Für eine Differenz der Laserleistung von 10 Prozentpunkten in horizontalen Balken der Tetraederstruktur LP40-30ih mit  $\lambda_M = 14,8$  sind Variationen der Strukturbreite von  $\Delta d_h < 50$  nm realisierbar. Ein linearer Zusammenhang zwischen Laserleistung und Variation der Strukturbreite von Balken der Tetraederstrukturen ist nicht zu beobachten. Hierbei spielen die Anordnung und Konnektivität der Balken sowie die absolute Laserleistung eine Rolle und beeinflussen die resultierenden Strukturabmessungen. Die absolute Laserleistung hat einen entscheidenden Einfluss, da je nach Polymerisationsgrad die Schrumpfung während der Entwicklung beeinflusst wird [131, 137].

Das mechanische Verhalten der Tetraederstrukturen wurde in Abhängigkeit vom Schlankheitsgrad untersucht (vgl. Abb. 4.7a). Dafür wurden die Tetraederstrukturen LP40-40 mit konstantem Balkenquerschnitt betrachtet und in Druckversuchen mechanisch charakterisiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die relative Dichte das Verformungs- und Versagensverhalten der Gitterstrukturen beeinflusst und mit zunehmender Dichte Instabilität durch Knicken zu plastischem Fließen und Bruch übergehen. Knoten verkürzen die effektive Balkenlänge mit zunehmender relativer Dichte, wie in Abbildung 4.7b verdeutlicht. Dies führt in Tetraederstrukturen mit dicken Balken, wie für  $\lambda_M = 14,8$ , zu einer gleichmäßigen Verteilung der Last und damit geringeren lokalen Spannungsüberhöhungen [33, 65, 74, 162]. Plastisches Fließen und Materialversagen do-

minieren das mechanische Verhalten und gehen mit zunehmend schlanken Balken, wie für  $\lambda_M = 40,0$ , zu Strukturversagen durch Knicken über [65, 68, 163]. Dieser Übergang ist auch anhand des Versagensbilds der Tetraederstrukturen nach den Druckversuchen in Abbildung 4.9 gezeigt, die gebrochene Balkenelemente für  $\lambda_M = 14,8$  und  $\lambda_M = 21,1$  sowie zunehmend gebogene Balken für  $\lambda_M = 40,0$  aufweisen. In Gitterstrukturen mit schlanken Balken ist ein ovaler Balkenquerschnitt erkennbar (vgl. Abb 4.9e und f). Hier kann aufgrund weniger Voxellinien kein runder Balkenquerschnitt erzeugt werden und das Aspektverhältnis des Voxels ist sichtbar. Das mechanische Verhalten kann durch einen ovalen Balkenquerschnitt im Gegensatz zu einem ideal runden Balkenquerschnitt abweichen. Durch Gross et al. [31] wurde anhand von Gitterstrukturen mit verschiedener Architektur und einem Schlankheitsgrad von  $\lambda = 19,17$  ein Einfluss der Querschnittsform auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die analytischen und numerischen Untersuchungen wiesen dabei einen Einfluss auf die elastischen Eigenschaften der Gitterstrukturen auf, wobei besonders Architekturen mit geringer Konnektivität sensitiv auf eine Änderung der Querschnittsform reagieren. In den vorliegenden Druckversuchen zeigen Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 40,0$  im Gegensatz zu Tetraederstrukturen mit dickeren Balken eine größere Streuung. Dies kann auf zunehmende Defekte durch das Drucken schlanker Strukturelemente zurückgeführt werden [65]. Dabei sind Versatz an Knoten, fehlende Verbindungen an Knoten oder Welligkeit der schlanken Balken denkbar. Darüber hinaus nimmt der Einfluss stufiger Balken mit abnehmendem Balkendurchmesser zu und kann durch die Kerbwirkung Einfluss auf das mechanische Verhalten haben [95]. Stufen entstehen durch die Richtungsabhängigkeit im Druckprozess des 3D-DLW. Hierbei wird im Galvo-Scan-Modus die Bewegung in z-Richtung mittels piezoelektrischer Bühne durchgeführt, wodurch Strukturen schichtweise gedruckt werden. Die genannten Effekte von Versatz an Knoten (markiert durch Kreis) und stufigen Balken in vertikaler Richtung (markiert durch Pfeil) sind in Abbildung 4.14a anhand einer Tetraederstruktur mit schlanken Balken zu sehen. Analog dazu sind in Gitterstrukturen mit hoher Dichte ebenfalls Defekte möglich. Diese können sich in Form von Poren oder fehlerhaften Strukturelementen äußern, wie in Abbildung 4.14b anhand von Zernike Phasenkontrast-Tomogrammen einer Tetraederstruktur LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  zu sehen ist. Dabei kann eine Temperaturüberhöhung durch zu hohen Energieeintrag aufgrund der gewählten Druckparameter in einem großen Volumen verantwortlich sein [155, 160].

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen



**Abbildung 4.14.:** a) REM-Bild einer Tetraederstruktur mit  $\lambda_M = 40,0$ , gedruckt mit einer konstanten Laserleistung von 25 %. Der Detailausschnitt zeigt Versatz an Knotenpunkten (markiert durch Kreis) und eine stufige Form angewinkelter Balken (markiert durch Pfeil). Das REM-Bild wurde mit einem Verkipfungswinkel von  $45^\circ$  aufgenommen. Die Tetraederstruktur wurde mit einer Silberschicht von 5 nm beschichtet, um die Aufladung des polymeren Materials zu verhindern. b) Zernike Phasenkontrast-Tomogramme der Tetraederstruktur LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  in x-y- und x-z-Ansicht. Dabei sind Poren und Fehlstellen durch zu hohen Energieeintrag im Inneren der Struktur zu sehen und durch Kreise markiert.

Das mechanische Verhalten der Gitterstrukturen mit  $\lambda_M = 14,8$  und  $\lambda_M = 21,1$  ist zudem durch eine reduzierte tangentielle Steifigkeit nach dem linear-elastischen Bereich charakterisiert (vgl. Abb. 4.7a). Hierbei wird plastische Verformung der Gitterstrukturen vermutet, die durch den zunehmenden Knotenbereich erklärt werden kann. Der erneute Anstieg der Spannung ab 20 % Dehnung für  $\lambda_M = 14,8$  im Vergleich zu  $\lambda_M = 21,1$  ist möglicherweise auf zusätzliche Plastizität in Balken und auf lokale Komprimierung in Kontakt gebrachter Balken zurückzuführen [163]. Als versagensinitiierender Mechanismus kann, aufgrund der REM-Bilder von Tetraederstrukturen nach Druckversuchen im Nanoindenter (vgl. Abb. 4.9a und b), Materialversagen durch Bruch angenommen werden. Dabei wird Bruch an den Knoten durch Zugbelastung in horizontalen Balken vermutet [22, 77]. Das Verformungsverhalten kann aus den *ex situ* Versuchen nicht vollständig aufgeklärt werden. Verformungsmechanismen sind jedoch mit numerischen Untersuchungen durch Hammett et al. [163] vergleichbar, in denen in Gitterstrukturen mit  $\rho_{rel} = 0,25$  plastische Verformung im Knotenbereich durch Druckbelastung auftritt. Plastische Verformung der Balken hingegen wird dort mit erhöhtem Balkendurchmesser und vergrößertem Knotenbereich beschrieben, der sich aufgrund eines geringeren Winkels zwischen horizontalen und angewinkelten Balken ergibt. Dies äußert sich in der Spannungs-Dehnungs-Kurve als Plateaubereich. In den *in situ* Druckversuchen der vorliegenden Arbeit wird für LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  Vergleichbares beobachtet (vgl. Abb. 4.5a). Mit zunehmender Verschiebung ist eine Formänderung der Balken zu sehen,



die auf Plastizität der Balken hindeutet und zu einem Plateaubereich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 4.5b führt. Die *in situ* Versuche weisen neben plastischer Verformung auch Verdichtung der Tetraederstrukturen auf, was im Gegensatz zu Materialversagen der *ex situ* Versuche steht. Aufgrund der zeitlichen Versuchsbedingungen ist Relaxation zu beobachten, die mit zunehmender Verschiebung ansteigt (vgl. Abb. 4.5c). Da die Relaxations- und Messzeit eines Verschiebungsschritts zusammen über 40 Stunden beträgt, kann die Gitterstruktur nah an den Gleichgewichtszustand relaxieren und die Kraftverteilung entscheidend verändern [74, 164]. Dadurch können die Verformungsmechanismen nicht auf das Verhalten der Gitterstrukturen in *ex situ* Versuchen übertragen werden. In diesen Gitterstrukturen mit einer relativen Dichte von rund 40 % dominiert somit das Materialverhalten über das Strukturverhalten. Es sind jedoch, wie von Hammetter et al. [163] durch Simulationen untersucht, grundlegende Verformungsmechanismen von Gitterstrukturen mit erhöhter relativer Dichte zu beobachten.

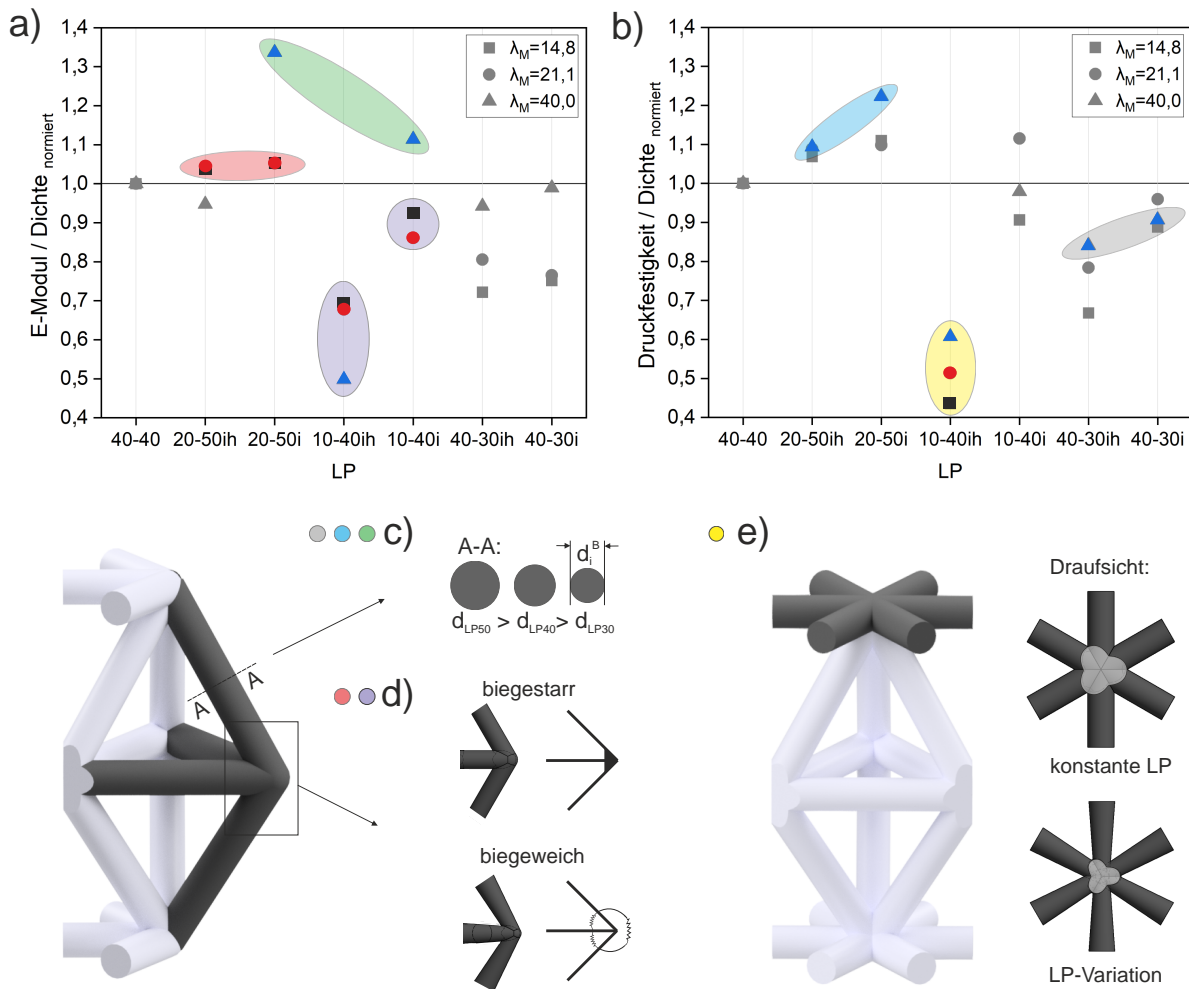
Zudem wurden die Auswirkungen einer variablen Laserleistung auf das mechanische Verhalten anhand der Tetraederstrukturen mit verschiedenen Schlankheitsgraden untersucht. Hierbei wurden spezifischer effektiver E-Modul und spezifische effektive Druckfestigkeit der Gitterstrukturen gemessen und mit den geometrischen Formanpassungen korreliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass nanometergroße Änderungen des Balkendurchmessers zu einer erheblichen Variation des Verformungs- und Versagensverhaltens der Tetraederstrukturen führen. Zur Veranschaulichung der geometrischen Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften sind in Abbildung 4.15a und b ausgewählte Messwerte des spezifischen effektiven E-Moduls und der spezifischen effektiven Druckfestigkeit hervorgehoben. Zudem sind die geometrischen Änderungen durch Variation der Laserleistung schematisch in Abbildung 4.15c bis e dargestellt. Aufgrund der Formanpassung von Knoten und Balken sind oftmals überlagerte Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Diese werden im Folgenden genauer betrachtet.

Die Variation des spezifischen effektiven E-Moduls kann auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden. Zu diesen zählen die Verteilung des Materials in Belastungsrichtung und die Formgebung von Knoten und Balken. Die Tetraederstrukturen LP20-50i und LP10-40i mit  $\lambda_M = 40,0$  weisen einen erhöhten spezifischen effektiven E-Modul im Vergleich zu LP40-40 auf und sind in Abbildung 4.15a grün hinterlegt. In schlanken Tetraederstrukturen werden die Balken idealerweise auf Zug und Druck belastet. Da Spannungen in Richtung der Balkenmitte verlagert werden [65], wirkt sich die konvexe Form angewinkelter Balken mit vergrößertem Durchmesser  $d_i^B$  vorteilhaft aus (vgl. Abb. 4.15c).

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

Diese Formanpassung ist an den Momentenverlauf angepasst, wodurch die Knicklast erhöht wird [165]. Dies steht im Kontrast zu den Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$ , die für LP10-40i einen reduzierten spezifischen effektiven E-Modul im Vergleich zu LP40-40 aufweisen. Für LP10-40ih ist der spezifische effektive E-Modul noch weiter reduziert, wie die Messwerte in Abbildung 4.15a im violetten Bereich verdeutlichen. In diesen Tetraederstrukturen mit erhöhter relativer Dichte nimmt der Einfluss der Knoten zu [33, 65]. Aufgrund der geringen Laserleistung an den Knoten in LP10-40i und -ih, entsteht in den Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$  ein reduziertes Knotenvolumen und verjüngte Verbindungsstellen. Dadurch ist ein Übergang von einer biegestarren Verbindung für ein großes Knotenvolumen, zu einer biegeweichen Verbindung für ein reduziertes Knotenvolumen anzunehmen, wie in Abbildung 4.15d veranschaulicht [20, 22, 166]. Für LP10-40ih mit  $\lambda_M = 40,0$  ist die größte Reduktion des spezifischen effektiven E-Moduls zu messen (vgl. violetter Bereich in Abb. 4.15a). Dies kann auf die defektbehaftete Gitterstruktur mit zahlreichen losen Balken zurückgeführt werden, die in Abbildung 4.6f zu sehen ist. Ist keine Verbindung an den Knoten vorhanden, können Balken als fehlende Balken betrachtet werden, und die Gitterstruktur zeigt reduzierte Steifigkeit in Abhängigkeit vom Defektanteil [31, 91, 125]. Die Knotengeometrie hat in Gitterstrukturen mit erhöhter relativer Dichte somit entscheidenden Einfluss auf die effektive Steifigkeit. In Gitterstrukturen mit schlanken Balken wird die Knotengeometrie erst bei Unterschreiten der Polymerisationsschwelle und dadurch eingebrachten Defekten ausschlaggebend für die effektive Steifigkeit, während die Balkenform die effektive Steifigkeit in weiten Bereichen beeinflussen kann. Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in allen Balken (ih) weisen somit aufgrund eines stark reduzierten Knotenvolumens im Vergleich zu den äquivalenten Gitterstrukturen mit Variation in angewinkelten Balken (i) einen reduzierten spezifischen effektiven E-Modul auf.

Von der Laserleistung abhängige Materialeigenschaften sind in diesem Zusammenhang ebenfalls als Einflussfaktoren zu nennen. Durch die Druckparameter im 3D-DLW Prozess, wie der Laserleistung, kann ein unterschiedlicher Vernetzungsgrad im Polymer erzeugt werden. Ein erhöhter Vernetzungsgrad resultiert in einem zunehmenden Anteil kovalenter Bindungen gegenüber intermolekularen Kräften und dadurch reduzierten Freiheitsgraden der Polymerketten [167]. Dies beeinflusst die Steifigkeit, Festigkeit und Härte, wie mehrfach an IP-Dip [72, 79] und anderen fotosensitiven Polymeren [156] gezeigt wurde. So wird in LP10-40ih durch eine geringe Laserleistung zu den Knoten hin der Vernetzungsgrad der Polymerketten reduziert und ein geringerer E-Modul des



**Abbildung 4.15.:** a) Spezifischer effektiver E-Modul und b) spezifische effektive Druckfestigkeit der Tetraederstrukturen normiert auf den entsprechenden Wert von LP40-40. Es sind verschiedene Variationen der Laserleistung mit  $\lambda_M = 14,8$ ,  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 40,0$  eingetragen. Anhand von ausgewählten, farblich hinterlegten Messwerten werden die zugrunde liegenden Mechanismen dargestellt, die effektiven E-Modul und effektive Druckfestigkeit beeinflussen. Modell einer Einheitszelle mit c) Schnitt A-A durch die Balkenmitte. Schematische Darstellung von  $d_i^B$  in Abhängigkeit von der Laserleistung. d) Vergrößerte Darstellung des Knotenbereichs zeigt einen biegestarren Knotenbereich für hohe Laserleistungen und einen biegeweichen Knotenbereich für reduzierte Laserleistung an den Knoten. e) Modell einer Einheitszelle mit Draufsicht auf die Horizontalebene. Dabei wird der Knotenbereich in Abhängigkeit von der Laserleistung variiert und zeigt für eine reduzierte Laserleistung an den Knoten spitz zulaufende Verbindungsstellen. Die in a) und b) hervorgehobenen Messwerte werden den Struktureigenschaften in c), d) und e) durch farbige Markierungen zugeordnet.

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

Materials erwartet. Umgekehrt ist stärker vernetztes Polymer in den Knoten von LP40-40 zu erwarten, das in Verbindung mit einem erhöhten Knotenvolumen das mechanische Verhalten beeinflussen kann [168]. Eine direkte Übertragung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der eingesetzten Laserleistung auf die Tetraederstrukturen ist aus mehreren Gründen jedoch nicht sinnvoll und bedarf weiterer Untersuchungen. Zum einen können mehrfach überlappende Voxellinien an Knotenpunkten Einfluss auf den Vernetzungsgrad haben und zudem wird unabhängig von der eingesetzten Laserleistung ein maximaler Vernetzungsgrad beschrieben [79, 169]. Ein linearer Zusammenhang aus Laserleistung und Materialeigenschaften kann somit nicht angenommen werden [156]. Weiterhin wurde innerhalb von polymerisierten Bereichen durch konstante Druckparameter eine heterogene Vernetzung im 3D-DLW Prozess gezeigt, die auf die grundlegenden Polymerisationsmechanismen zurückzuführen ist [170]. Eine orts aufgelöste Materialcharakterisierung kann hierbei Aufschluss über den Einfluss der lokalen Materialeigenschaften auf das mechanische Verhalten geben. Eine detaillierte Untersuchung hierzu liegt jedoch außerhalb des Umfangs dieser Arbeit.

Eine Erhöhung des spezifischen E-Moduls ist für  $\lambda_M = 14,8$  und  $\lambda_M = 21,1$  nur für die Tetraederstrukturen LP20-50i und -ih im Vergleich zu LP40-40 zu messen, was durch rot hinterlegte Messwerte in Abbildung 4.15a verdeutlicht ist. Hierbei kann eine Verstärkung der Strukturelemente und damit eine erhöhte Dichte in Belastungsrichtung für den zunehmenden effektiven E-Modul als Erklärung herangezogen werden [86]. Dies überlagert mit dem zuvor beschriebenen Einfluss eines reduzierten Knotenvolumens. Für Tetraederstrukturen mit LP20-50 ( $\lambda_M = 14,8$ ,  $\lambda_M = 21,1$ ) zeigt sich das Knotenvolumen durch eine Laserleistung von  $LP \geq 20\%$  jedoch als ausreichend groß dar und die Erhöhung der Dichte dominiert im Hinblick auf die effektive Steifigkeit der Gitterstrukturen. Dadurch kann in Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung von LP20-50 eine Erhöhung des spezifischen effektiven E-Moduls um den Faktor 1,05 gegenüber LP40-40 erreicht werden.

Ergänzend zur Analyse der Steifigkeit der Gitterstrukturen, wurde das Verformungs- und Versagensverhalten durch *ex situ* und *in situ* Druckversuche sowie anhand von REM- und HIM-Bildern untersucht. Die Auswirkungen einer variablen Laserleistung werden dazu anhand ausgewählter Messwerte der spezifischen effektiven Druckfestigkeit in Abbildung 4.15b diskutiert. Dabei kann ein zunehmender Einfluss der Knotengeometrie auf die Druckfestigkeit von Tetraederstrukturen mit zunehmender Balkendicke gezeigt werden. Die Balkenform kann wiederum entscheidend zur Festigkeitssteigerung von Tetraederstrukturen mit schlanken Balken beitragen.

Versagen der Tetraederstrukturen erfolgt durch Instabilität oder bei Erreichen der Festigkeitsgrenze des Materials. Dabei haben Spannungskonzentrationen einen entscheidenden Einfluss, wobei lokal erhöhte Spannungen die Druckfestigkeit der gesamten Struktur herabsetzen können [33, 171]. Für Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 40,0$  ist die effektive Druckfestigkeit durch die kritische Spannung durch Knicken  $\sigma_{krit}$  nach Euler gegeben (vgl. Gleichung 2.2). Es gilt  $\sigma_{krit} \sim d^2$ , wodurch in den Tetraederstrukturen LP20-50i und -ih mit größerem Balkendurchmesser  $d_i^B$  durch LP = 50 % eine höhere kritische Spannung gegenüber LP40-40 resultiert. Die Messpunkte sind in Abbildung 4.15b blau hinterlegt. Für LP40-30i und -ih wird durch eine konkave Balkenform bei gleichzeitig großem Knotenvolumen ein beidseitig eingespannter Balken, gemäß des vierten Eulerschen Knickfalls, erzeugt. Instabilität durch Knicken ist dadurch in Balkenmitte gegeben, wie anhand des REM-Bilds in Abbildung 4.9e zu sehen ist. Aufgrund des geringeren Balkendurchmessers  $d_i^B$  durch LP = 30 % in LP40-30i resultiert nach Gleichung 2.2 somit eine reduzierte effektive Druckfestigkeit im Vergleich zu LP40-40 (vgl. grauer Bereich in Abb. 4.15b). Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 40,0$  weisen allgemein eine erhöhte Streuung auf, was in Abbildung 4.8b zu sehen ist. Dies kann auf lokale Instabilität im Gegensatz zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Last in dichteren Gitterstrukturen zurückgeführt werden und zudem durch eine variable Laserleistung und damit eingebrachte Fehlstellen beeinflusst werden (vgl. Abb. 4.14a) [33, 65].

Für geringere Schlankheitsgrade von  $\lambda_M = 21,1$  und  $\lambda_M = 14,8$  ist die Verformung durch die Knoten als lasttragende Elemente bestimmt und, wie zuvor ausführlich beschrieben, plastische Verformung der Knoten und Balken angenommen [65, 163]. LP10-40ih weist ein reduziertes Knotenvolumen und spitz zulaufende Verbindungen an den Knoten auf. Hierbei wird Spannungsüberhöhung durch Kerbwirkung an den Knoten vermutet [12, 21, 32, 34]. Die Messpunkte sind in Abbildung 4.15b gelb hinterlegt und zeigen um den Faktor 0,5 reduzierte spezifische effektive Druckfestigkeiten bezogen auf LP40-40. In den Spannungs-Dehnungs-Kurven der verschiedenen Tetraederstrukturen weisen LP10-40ih mit  $\lambda_M = 14,8$  einen geringen bzw. mit  $\lambda_M = 21,1$  keinen plastischen Fließbereich auf (vgl. Abb. 4.4a und 4.8a). Dies kann neben Spannungskonzentrationen auch durch das reduzierte Knotenvolumen und damit weniger Plastizität erklärt werden. Daraufhin führt Bruch an den Knoten zum Versagen der Gitterstrukturen, wie anhand von REM-Bildern nach mechanischen Tests bestätigt wird (vgl. Abb. 4.9a) [163]. *In situ* Druckversuche von LP10-40ih mit  $\lambda_M = 14,8$  zeigen den versagensinitiierenden Mechanismus der *ex situ* Versuche nicht, da Spannungsrelaxation das Verformungsverhalten entscheidend beein-

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

flusst [74]. Hier ist nach plastischer Verformung der Strukturelemente eine Verdichtung der Tetraederstruktur zu beobachten, wie zuvor anhand von LP40-40 beschrieben. Ein dazu abweichendes Verformungsverhalten kann durch Verjüngung des Balkendurchmessers zur Balkenmitte hin erzeugt werden. Die Tetraederstrukturen LP40-30i und -ih mit  $\lambda_M = 14,8$  und  $\lambda_M = 21,1$  zeigen nach linear-elastischer Verformung den Bereich mit reduzierter tangentialer Steifigkeit und einen Plateaubereich (vgl. Abb. 4.4a und 4.8a). Hierbei tritt vermutlich plastische Verformung der Knoten und daraufhin Instabilität der Balken auf, wie in Abbildung 4.9d anhand von gebogenen Balken und einzelnen Brüchen in Balkenmitte zu sehen ist. Aufgrund des reduzierten Balkendurchmessers wird Knicken initiiert, wobei Materialversagen an den Knoten unterdrückt wird [163]. Auffällig ist hier ebenfalls, dass Balkenbrüche nur in den unteren Ebenen zu sehen sind, während die obere Ebene lediglich gebogenen Balken aufweist. Daraufhin ist ein Anstieg der Spannung und ein nachfolgender Plateaubereich für  $\lambda_M = 14,8$  und für  $\lambda_M = 21,1$  bis über 50 % Dehnung zu sehen. In beiden Messungen wird die gesetzte Maximalverschiebung der Druckversuche erreicht. Dieser stufenweise Anstieg der Spannung resultiert möglicherweise durch lokalen Kontakt der Balken untereinander und Verdichtung aufgrund der Instabilitäten [23]. Eine konkave Formanpassung der Balken zeigt somit eine veränderte Spannungsverteilung in den Gitterstrukturen [51]. Dadurch kann ein mehrstufiger Versagensprozess der Gitterstrukturen erreicht werden und katastrophales Versagen bis über 60 % Dehnungen verhindert werden [12, 23, 71]. Die Mechanismen der Energiedissipation werden somit durch geringe Formanpassungen verändert und beeinflussen das Verformungs- und Versagensverhalten der Gitterstrukturen.

Nach dem linear-elastischen Bereich ist in den Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Tetraederstrukturen ein Bereich mit reduzierter tangentialer Steifigkeit zu sehen (vgl. Abb. 4.4a und 4.8a). Dieser Bereich zeigt für LP20-50ih und LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  sowie LP20-50i mit  $\lambda_M = 21,1$  einen nicht monotonen Verlauf und weist zunehmende tangentiale Steifigkeit ab ca. 20 % Dehnung auf. Dies ist für LP40-40 mit  $\lambda_M = 21,1$  nicht zu beobachten. Ein Zusammenhang dieses Anstiegs kann mit zunehmendem Balkendurchmesser angewinkelter Balken hergestellt werden. Hierbei wird Plastizität in Knoten für schlankere Balken vermutet, während Plastizität in Knoten und Balken mit zunehmenden Balkendurchmesser auftritt [163]. Ebenfalls ist hier Kontakt der Balken untereinander möglich. Anhaltspunkte für diese Erklärung stellen Beobachtungen durch die gezeigten *in situ* Druckversuche (vgl. Abb. 4.5a) und Vergleiche mit Untersuchungen von Hammett et al. [163] dar, wie zuvor beschrieben. Versagensinitiierender Mechanismus bleibt in den hier untersuchten Gitterstrukturen mit hoher relativer Dichte (LP20-50ih

und LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$ , LP20-50i mit  $\lambda_M = 21,1$ ) jedoch Bruch von Balken an Knoten (vgl. Abb. 4.9b).

Allgemein sind überlagernde Faktoren auf das Verformungsverhalten zu betrachten, die besonders an der Tetraederstruktur LP20-50 zu sehen sind. In der vorliegenden Arbeit wurde eine quadratische Funktion zur Variation der Laserleistung angewendet. Das hat bei einer Variation der Laserleistung sowohl Auswirkungen auf die Geometrie der Knoten als auch der Balken. Spannungskonzentrationen durch eine Kerbform an den Knoten und erhöhte Dichte in angewinkelten Balken beeinflussen dabei die effektive Steifigkeit und effektive Druckfestigkeit von LP20-50i und -ih. Die Auswirkungen auf das mechanische Verhalten können somit nicht vollständig getrennt voneinander analysiert werden, wodurch ein Trend nicht aufgezeigt werden kann. Abgesehen von den hier betrachteten geometrischen Einflussmöglichkeiten auf das Verformungs- und Versagensverhalten von polymeren Gitterstrukturen, bleibt ein lokaler Materialeinfluss offen. Die Auswirkungen einer unterschiedlichen Vernetzung des Polymers in Abhängigkeit von der eingesetzten Laserleistung sind im Hinblick auf das Verformungs- und Schädigungsverhalten jedoch nicht zu vernachlässigen [83, 166, 168]. Eine getrennte Betrachtung des Geometrie- bzw. Materialeinflusses bedarf weiterer Untersuchungen.

Eine variable Laserleistung im Druckprozess bietet die Möglichkeit, die Voxelgröße und damit die Linienbreite zu verändern und stellt eine Methode dar, mit der 3D-gedruckte Strukturen gezielt angepasst werden können. Die Geometrie und die Abmessungen von Strukturelementen können so im Nanometerbereich gesteuert werden, ohne neue Modellgeometrien zu erzeugen. Dabei sind neben der gezeigten quadratischen Funktion, vielfältige Funktionen über die Balkenlänge denkbar, die unterschiedliche geometrische Formen erzeugen können. Einhergehend mit einer Formanpassung der Strukturelemente ändert sich das Verformungs- und Versagensverhalten der Gitterstrukturen. Dabei ist neben dem Geometrieinfluss von Balken und Knoten, die relative Dichte ein ausschlaggebender Einflussfaktor.

### 4.3.2. Defekteinfluss auf das mechanische Verhalten

Effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit der polymeren Gitterstrukturen sind sensitiv auf geometrische Variationen der Strukturelemente, wie anhand der zuvor beschriebenen Variation der Laserleistung in Abschnitt 4.3.1 verdeutlicht. Polymere Tetraederstrukturen wurden deshalb auf den Einfluss eines speziellen Defekts untersucht, welcher

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

durch fehlende Balken realisiert wurde. Dazu wurde eine geometrische und mechanische Charakterisierung der polymeren Mikroarchitekturen im NanoCT durchgeführt, die eine dreidimensionale Analyse ermöglicht und damit das Innere der Gitterstruktur um den Defekt zugänglich macht. Anhand der dreidimensionalen Bildgebung im NanoCT wird ein ovaler Balkenquerschnitt ersichtlich, der besonders horizontale Balken charakterisiert (vgl. Abb. 4.3). Dies kann neben der Modellprogrammierung, auf die ovale Voxelform im 3D-DLW zurückgeführt werden, die durch eine dreifach geringere Auflösung in vertikaler Richtung im Vergleich zur horizontalen Richtung resultiert [131]. Diese herstellungsbedingte Abweichung der Geometrie zu ideal runden Balken schlägt sich in der Berechnung der relativen Dichte der Tetraederstruktur nieder. Dabei unterscheidet sich die relative Dichte um 2,4 Prozentpunkte zwischen den Berechnungen mit HIM und CAD-Modell und den Berechnungen durch das NanoCT. Zudem wurden durch die präzise geometrische Charakterisierung im NanoCT unterschiedliche Werte von  $H$  und  $D$  im Vergleich zu Messungen im HIM und REM ermittelt. Dadurch wird die Berechnung der Spannung und Dehnung beeinflusst (vgl. Gleichungen 3.1). Der spezifische effektive E-Modul ergibt durch die Berechnung mit dem NanoCT einen um 7,9 % reduzierten Wert und die spezifische effektive Druckfestigkeit ergibt einen um 12,4 % reduzierten Wert im Vergleich zu den Werten, die mittels HIM-Charakterisierung berechnet wurden. Es kann somit angenommen werden, dass in der Literatur oftmals ein oberer Grenzwert der spezifischen Steifigkeit und Festigkeit von Gitterstrukturen angegeben wird, der auf oberflächensensitiven Charakterisierungsmethoden beruht [23, 64, 77, 125].

Die geometrische Charakterisierung schlanker Gitterstrukturen auf Basis polymeren Materials stellt sich jedoch als herausfordernde Aufgabe mittels NanoCT dar. Polymere im Allgemeinen sowie der verwendete Fotolack IP-Dip, zeigen nur eine sehr geringe Abschwächung der Röntgenstrahlung, wodurch die Bildgebung eingeschränkt ist [100]. Dies ist auf die geringe Ordnungszahl der Polymerkomponenten, allen voran Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, zurückzuführen [147]. Hinzu kommen Strukturelemente im Mikrometer- und Submikrometerbereich, die aufgrund des geringen Polymer Volumens zu einer reduzierten Strahlungsabsorption führen. Aus diesem Grund wurden Phasenkontrast-Tomogramme zur Analyse der Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt verwendet und mit Daten aus dem Absorptionskontrast abgeglichen (vgl. Abb. 4.11).

Die geometrische Charakterisierung mittels NanoCT zeigt eine Erweiterung der Analysemöglichkeiten von polymeren Mikroarchitekturen auf. Sie steht in Abgrenzung zu bisherigen Studien, die Metalle, Knochen oder anderen Materialien mit hoher Ordnungszahl sowie Vollmaterialien und Strukturdimensionen im Bereich Mikrometer bis Zentimeter



durch Röntgentomographie untersuchten [153, 172–174]. Weiterführend kann diese detaillierte, dreidimensionale Analyse der Geometrie genutzt werden, um als Modell für Berechnungen mittels Finite-Elemente-Methode verwendet zu werden. Dadurch können Aussagen getroffen werden, die Abweichungen und Defekte berücksichtigen und dadurch erzeugte lokale Effekte miteinschließen.

Durch *ex situ* Druckversuche sind die effektiven mechanischen Eigenschaften und das Verformungsverhalten der Gitterstrukturen messbar. Hierbei wurden reduzierte effektive Steifigkeit und Festigkeit der Tetraederstrukturen mit fehlenden Balken im Gegensatz zur Gitterstruktur ohne Defekt gemessen. Versagen der Gitterstrukturen ist anhand der wenigen Datenpunkte bei einer tangentialen Steifigkeit von Null im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 4.10c zu beobachten. Dies kann auf Knicken der Balken zurückgeführt werden [23] und wird durch die gebogenen Balken der Tetraederstrukturen nach Entlastung im Druckversuch verdeutlicht, die keine Bruchstellen aufweisen (vgl. REM-Bild in Abb. 4.10c). Durch den eingefügten Defekt fehlender Balken in die Gitterstruktur resultieren ein reduzierter effektiver E-Modul und eine reduzierte effektive Druckfestigkeit gegenüber Tetraederstrukturen ohne Defekt. Dies stimmt mit verschiedenen Studien überein und ist auf die reduzierte Dichte durch fehlende Balkenelemente zurückzuführen [31, 33, 86, 91]. Dabei ist bei gleicher Last weniger Material, in diesem Fall angewinkelte Balken in Belastungsrichtung, vorhanden und die Last muss auf die umgebenden Balkenelemente verteilt werden. In der vorliegenden Arbeit ist eine Verringerung des effektiven E-Moduls um 8,8 % im Vergleich zur Gitterstruktur ohne Defekt zu messen. Durch die fehlenden Balken in der Tetraederstruktur reduziert sich die Dichte  $\rho_{Architektur}$  um 0,5 Prozentpunkte. Im Vergleich dazu wurde von Wallach et al. [91] simulativ ein 17 % geringerer effektiver E-Modul durch eine Reduktion der Dichte um 10 % berechnet. Diese unterschiedlichen Ergebnisse können auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von drei fehlenden benachbarten Balken auf die mechanischen Eigenschaften untersucht, während in der Studie von Wallach et al. der effektive E-Modul in Abhängigkeit von zufällig verteilten fehlenden Balken betrachtet wurde. Zufällig verteilte fehlende Balken weisen einen geringeren Einfluss auf die effektive Steifigkeit und Festigkeit von Gitterstrukturen mit hoher Konnektivität ( $Z \geq 12$ ) auf [31]. Dies kann als Erklärung für die Unterschiede herangezogen werden. Außerdem fehlen in den Tetraederstrukturen der vorliegenden Arbeit drei angewinkelte Balken, die entlang der Belastungsrichtung einen größeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ergeben als horizontale Balken [31, 91]. Die vorliegen-

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen

den Tetraederstrukturen weisen zudem eine geringe Anzahl von Einheitszellen auf, die durch Randzellen begrenzt werden. Im Vergleich zu größeren Strukturen mit hoher Anzahl von Einheitszellen sind deshalb Einflüsse durch Randeffekte zu erwarten [34, 175]. Dabei wird aufgrund der reduzierten Konnektivität der Randzellen ein negativer Einfluss auf die effektive Steifigkeit und Festigkeit angenommen. Ausmaß und Interaktion von Defekt und Randzellen können anhand der vorgenommenen Analyse nicht bewertet werden und sollen zukünftig mithilfe eines simulativen Ansatzes erarbeitet werden.

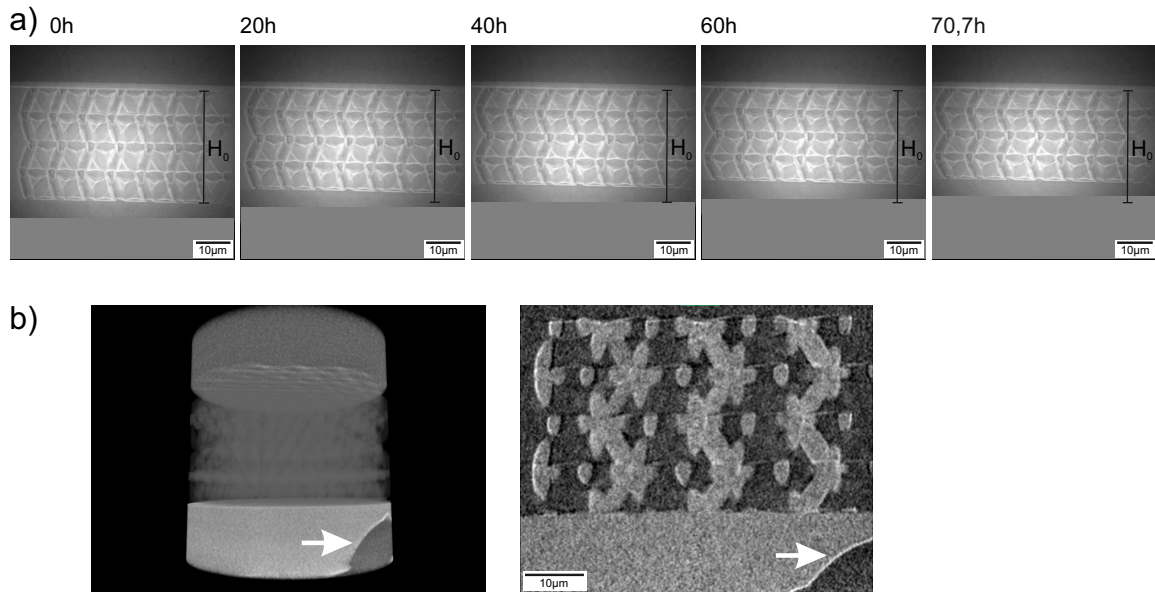
Ergänzend zu den effektiven Eigenschaften der Tetraederstrukturen aus *ex situ* Druckversuchen, ist eine Untersuchung einzelner Balken und Knoten in den Gitterstrukturen mittels *in situ* Druckversuchen im NanoCT möglich. Hierbei konnte lokale Verformung der Balken um den eingebrachten Defekt fehlender Balken gezeigt werden und in Zusammenhang mit den Ergebnissen der *ex situ* Druckversuche gebracht werden. Die Ergebnisse aus Querschnitten durch die Tetraederstruktur in Abbildung 4.12a bestätigen mit zunehmender Verschiebung Knicken angewinkelter Balken, wie durch *ex situ* Versuche angenommen. Daraufhin erfolgt entfestigendes Verhalten, das sich anhand der Kraft-Verschiebungs-Kurve des *in situ* Druckversuchs zeigt und zugdominiertes Verhalten von Gitterstrukturen mit hoher Konnektivität bestätigt (vgl. Abb. 4.12b) [52]. Anhand von Tomogrammen des Probenquerschnitts sind lokale Unterschiede der Tetraederstruktur ohne und mit Defekt zugänglich. Bevorzugtes, lokales Knicken ist im Umkreis des Defekts in den Tomogrammen zu sehen, was auch anhand von simulativen Studien gezeigt wurde [30]. Dabei wird aufgrund der erhöhten Verschiebung in der Ebene mit Defekt eine geringere Verschiebung in den übrigen Ebenen initiiert (vgl. Abb. 4.12c). Zudem kann Knotenrotation in direkter Umgebung des Defekts anhand der Schnitte beobachtet werden und ist mit Untersuchungen von Schroer et al. [23] vergleichbar. Dort wurde durch Druckversuche im REM die Rotation intakter Knoten nach Brüchen in der Gitterstruktur beobachtet. Die vorliegende Untersuchung ermöglicht eine Erweiterung dieser Beobachtung, indem der Verformungszustand im Inneren der Gitterstrukturen erschlossen wird. Daraus können im Gegensatz zu Randzellen, die oftmals abweichende Dehnungszustände aufgrund unterschiedlicher Konnektivität und Randbedingungen aufweisen, zusätzliche Informationen erhalten werden [125, 175].

Einschränkungen des vorliegenden Versuchsaufbaus können jedoch Einfluss auf das mechanische Verhalten haben und sind in der Auswertung zu beachten. Die zeitlichen Rahmenbedingungen des *in situ* Versuchsaufbaus spielen für das mechanische Verhalten der polymeren Tetraederstrukturen eine entscheidende Rolle. Relaxation der polymeren Pro-

ben beeinflusst die Kraftverteilung und Verschiebung in den Gitterstrukturen, wodurch Unterschiede zu *ex situ* Druckversuchen entstehen [74, 164]. Das entfestigende Verhalten der Kraft-Verschiebungs-Kurven bestätigt jedoch, dass trotz Relaxation der grundlegende Verformungsmechanismus abgebildet werden kann. Das Strukturverhalten dominiert somit über das Materialverhalten und steht im Kontrast zu Tetraederstrukturen mit erhöhter relativer Dichte aus Abschnitt 4.1. Der polymere Sockel unterhalb der Gitterstrukturen muss in diesem Kontext ebenfalls als Einflussfaktor genannt werden. Wird der Probenhalter zu einer definierten Verschiebung verfahren und die Verschiebung konstant gehalten, können kontinuierlich 2D Röntgenbilder der Tetraederstruktur während des Haltesegments aufgenommen werden, wie anhand von Abbildung 4.16a veranschaulicht ist. Aufgrund von Relaxation im gezeigten Haltesegment erfahren polymerer Sockel und Gitterstruktur eine weitere Verschiebung [74]. Diese ist anhand der abnehmenden Höhe der Gitterstruktur im Vergleich zur Höhe der unverformten Gitterstruktur  $H_0$  erkennbar. Die Gitterstrukturen weisen im Gegensatz zum Sockel Hohlräume auf, wodurch es zu einer erhöhten Verschiebung in den Gitterstrukturen kommt. Die Verschiebung wird somit durch den steiferen Sockel beeinflusst. Ein Sockel ist jedoch notwendig, um Tomogramme der gesamten Gitterstrukturen zu ermöglichen und Abschattungen durch den Probenhalter zu vermeiden. Weiterhin können durch die Beschaffenheit des NanoCT-Probenhalters Fehlstellen beim Drucken des Sockels im 3D-DLW Prozess auftreten. An der Titanoberfläche des Probenhalters kann es aufgrund von Reflexionen zu Interferenz der Laserstrahlung kommen [176]. Durch einen zu hohen Energieeintrag in den flüssigen Fotolack kann dadurch Schädigung an der Grenzfläche entstehen. Dies ist in Abbildung 4.16b anhand von einer Blase zu erkennen. Je nach Größe und Position der Blasen, kann die Verformung der Gitterstrukturen davon beeinträchtigt werden. Durch den Polymersockel kann jedoch sichergestellt werden, dass die genannten Defekte nicht in der Gitterstrukturen selbst auftreten.

Neben diesen Einflussfaktoren auf das mechanische Verhalten der Gitterstrukturen sind Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit dem polymeren Material zu nennen. So ist neben einer Schädigung des Materials auch zusätzliche Polymerisation durch Röntgenstrahlung bekannt [177]. Eine zunehmende Vernetzung der Polymerketten führt zu erhöhter effektiver Steifigkeit und Druckfestigkeit von polymeren Gitterstrukturen [23, 32]. Diese zunehmende Polymerverkettung wurde dort jedoch durch thermische Behandlung bei Temperaturen um 250 °C erreicht. Eine quantitative Analyse des Strahlungseinflusses auf IP-Dip und dessen Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen.

#### 4. Polymere Tetraederstrukturen



**Abbildung 4.16.:** a) 2D Röntgenbilder im Zernike Phasenkontrast der Tetraederstruktur LP10-40ih. Die Bildreihe zeigt die Tetraederstruktur nach einem Verschiebungsschritt zum Zeitpunkt 0h. Daraufhin werden bei konstant gehaltener Verschiebung über einen Zeitraum von über 70 Stunden kontinuierlich Röntgenbilder aufgenommen. Die kontinuierliche Messung zeigt die Verschiebung der Tetraederstrukturen anhand der abnehmenden Höhe  $H_0$  der Gitterstruktur initiiert durch Spannungsrelaxation. b) Blase im polymeren Sockel unterhalb der Gitterstruktur in 3D und 2D (y-z-Ebene), die mit einem Pfeil angedeutet ist. Blasen können beim Drucken entstehen und einen Einfluss auf das mechanische Verhalten der Gitterstrukturen haben.

In Betracht der genannten Einflussfaktoren sind Vergleiche mit Proben außerhalb dieses Messaufbaus nicht vollständig möglich. Ein Vergleich der Proben untereinander (Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt) kann jedoch zur Aufklärung des Verformungs- und Schädigungsverhaltens durch Defekte beitragen und bietet durch die dreidimensionale Bildgebung großes Potenzial im Bereich der Metamaterialien. Auf Basis der Ergebnisse aus Tomogrammen und daraus bestimmten segmentierten Modellen ist analog zur zweidimensionalen digitalen Bildkorrelation eine dreidimensionale Verformungsanalyse möglich [178, 179]. Diese bietet eine vollständige Charakterisierung der Verschiebungs- und Dehnungsverteilung und der Auswirkungen von Defekten in diesen komplexen Gitterstrukturen.

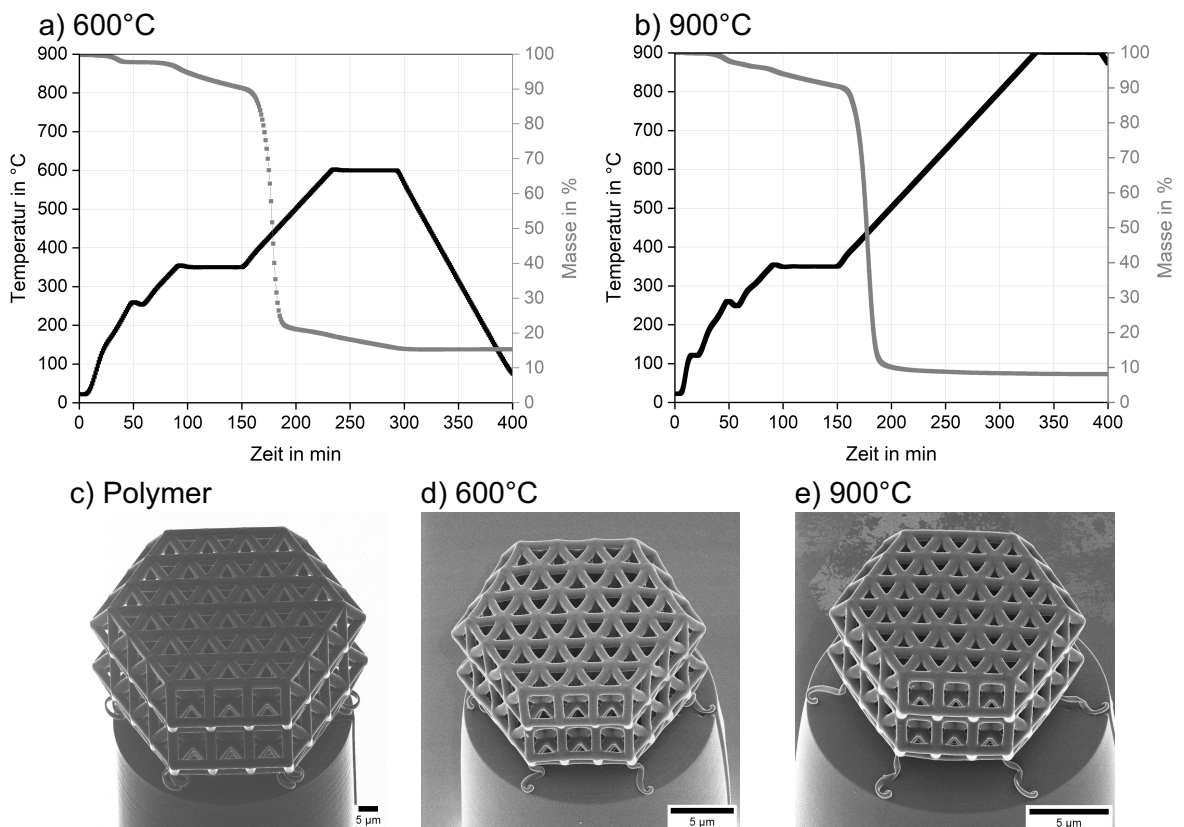
# 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

In diesem Kapitel wird die Pyrolyse von polymeren Tetraederstrukturen zu Glaskohlenstoffstrukturen untersucht. Dabei wird der Einfluss der Herstellungsparameter auf die mechanischen Eigenschaften näher betrachtet. Die Schrumpfung während der Pyrolyse wurde dazu mittels TGA und HIM untersucht.  $\mu$ -Raman-Spektroskopie und SPEM geben Aufschluss über die Kohlenstoffmorphologie und -chemie in Abhängigkeit von Pyrolysetemperatur und Laserleistung. Eine mechanische Charakterisierung der Strukturen aus Glaskohlenstoff wurde durch Druckversuche im Nanoindenter durchgeführt. Die in diesem Kapitel vorliegenden Ergebnisse sind teilweise bereits in Fachartikeln veröffentlicht [127, 128, 138]. Die spektroskopischen Messungen wurden von Dr. Artur Böttcher (IPC - KIT) an der ESCA Beamline des Elettra Synchrotron Light Laboratory in Triest, Italien in Zusammenarbeit mit Dr. Luca Gregoratti und Dr. Matteo Amati durchgeführt. Thermogravimetrische Messungen wurden von Dr. Taegeon Kim (IEK) am Forschungszentrum Jülich vorgenommen.

## 5.1. Einfluss der Pyrolysetemperatur

Als Nachbehandlung polymerer Mikroarchitekturen kann die Pyrolyse eingesetzt werden [20]. Der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Strukturdimensionen der Tetraederstrukturen wurde mittels TGA und HIM untersucht. Der Masseverlust von polymerisiertem IP-Dip über die Pyrolyseprozesse mit Maximaltemperatur 600 °C und 900 °C wurde mittels TGA analysiert. Die Messkurven sind in Abbildung 5.1a und b für 600 °C und 900 °C zu sehen. Die schwarze Kurve zeigt dabei den Temperaturverlauf und die graue Kurve die Masseänderung in Prozent. Hierbei ist in beiden Pyrolyseprozessen eine Reduktion der Masse ab 250 °C zu erkennen, die bei 350 °C rund 10 % beträgt. Die Pyrolyse mit  $T_{max} = 600^\circ\text{C}$  zeigt den größten Masseverlust zwischen 390 °C und 470 °C. Dabei ist eine Änderung der Masse von 88 % auf 22 % messbar. Nach der einstündigen Haltezeit

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff



**Abbildung 5.1.:** TGA-Messung von polymerisiertem IP-Dip für einen Pyrolyseprozess mit  $T_{max}$  von a) 600 °C und b) 900 °C. Die Temperatur folgt einem mehrstufigen Profil auf 250 °C und 350 °C bis zur Maximaltemperatur (schwarze Kurve). Der ermittelte Masseverlust ist als graue Kurve im Diagramm zu sehen. Der größte Massenverlust auf rund 20 % bzw. 10 % der ursprünglichen Masse ist im Temperaturbereich zwischen 390 °C und 480 °C für  $T_{max} = 600$  °C und  $T_{max} = 900$  °C erkennbar. Die Messungen wurden von Dr. Taegeon Kim (FZ Jülich - IEK) durchgeführt. HIM-Abbildungen c) der polymeren Tetraederstruktur LP40-40, d) der entsprechenden Glaskohlenstoff-Tetraederstruktur pyrolysiert bei 600 °C und e) 900 °C. Durch die Federn unterhalb der Tetraederstrukturen ist eine homogene Schrumpfung während der Pyrolyse möglich. Die Tetraederstrukturen zeigen eine erhöhte Schrumpfung bei erhöhter Pyrolysetemperatur. Grafik in Anlehnung an [128].

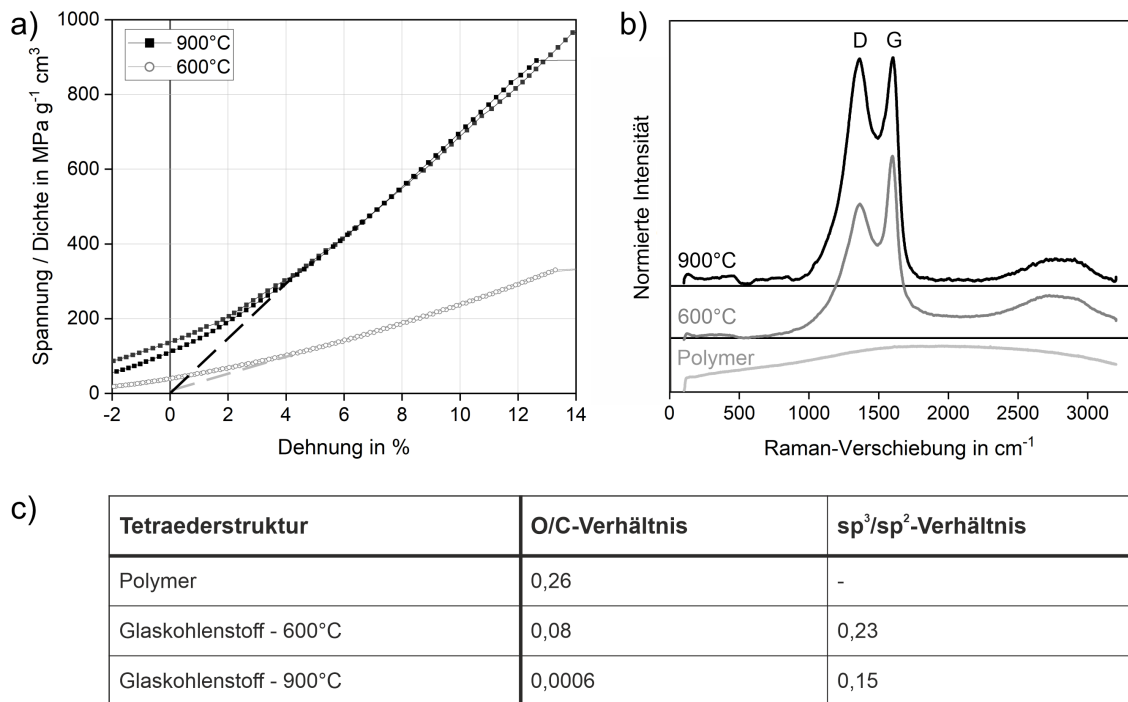
reduziert sich die Masse weiter auf 15 % der ursprünglichen Masse. Für den Pyrolyseprozess mit  $T_{max} = 900$  °C ist der höchste Masseverlust zwischen 390 °C und 480 °C messbar. Hierbei reduziert sich die Masse von 10 % auf 90 %. Nach Abschluss des Pyrolyseprozesses ist schließlich eine Reduktion auf 92 % der anfänglichen Masse messbar. Auffällig zwischen den beiden Messungen in Abbildung 5.1a und b sind die unterschiedlichen Werte der Masse nach dem Bereich des größten Masseverlusts bei 500 °C. Hierbei wird trotz des gleichen Temperaturprofils bis zur Temperatur von 600 °C ein unterschiedlicher Mas-

seververlust gemessen. Der Masseverlust für die Messung von  $T_{max} = 900\text{ °C}$  liegt dabei um 11 Prozentpunkte über dem Masseverlust der Messung mit  $T_{max} = 600\text{ °C}$ . Die Schrumpfung der Tetraederstrukturen aufgrund des Pyrolyseprozesses ist in Abbildung 5.1c-e anhand von HIM-Bildern von LP40-40 ersichtlich. Dabei ist die polymere Tetraederstruktur auf Federn gedruckt, die während der Pyrolyse zur homogenen Schrumpfung beitragen. Bei  $600\text{ °C}$  pyrolysierte Gitterstrukturen schrumpfen  $71,8 \pm 0,3\%$  in  $D$  und  $76,4 \pm 0,3\%$  in  $H$ , und bei  $900\text{ °C}$  pyrolysierte Gitterstrukturen schrumpfen  $77,4 \pm 0,3\%$  in  $D$  und  $79,0 \pm 0,3\%$  in  $H$  in Bezug auf die programmierten Modellabmessungen. Die Strukturabmessungen der Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff sind im Anhang in Tabelle A.10 aufgelistet.

Die Gitterstrukturen wurden in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur in Druckversuchen im Nanoindenter mechanisch charakterisiert. Die spezifischen Spannungs-Dehnungs-Kurven der bei  $600\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$  pyrolysierten Tetraederstrukturen sind in Abbildung 5.2a zu sehen. Alle Kurven wurden bezüglich der Ausrichtung zwischen Gitterstruktur und Indenterspitze korrigiert und entlang des linear-elastischen Bereichs zu 0% Dehnung verlängert. Dieser Bereich erstreckt sich für die Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff bis über 3% Dehnung und unterscheidet sich für die beiden Pyrolysetemperaturen. Bei  $600\text{ °C}$  pyrolysierte Gitterstrukturen weisen eine spezifische effektive Druckfestigkeit von  $327,8 \pm 2,4\text{ MPa g}^{-1}\text{ cm}^3$  und bei  $900\text{ °C}$  von  $934,3 \pm 43,5\text{ MPa g}^{-1}\text{ cm}^3$  auf. Der spezifische effektive E-Modul erhöht sich von  $2,7 \pm 0,0\text{ GPa g}^{-1}\text{ cm}^3$  für  $600\text{ °C}$  pyrolysierte Tetraederstrukturen auf  $7,1 \pm 0,2\text{ GPa g}^{-1}\text{ cm}^3$  für  $900\text{ °C}$  pyrolysierte Tetraederstrukturen. Diese Werte entsprechen einer Zunahme der spezifischen effektiven Druckfestigkeit und Steifigkeit um den Faktor 2,9 und 2,6 für eine Erhöhung von  $T_{max}$  von  $600\text{ °C}$  auf  $900\text{ °C}$ .

Um den Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die resultierende Glaskohlenstoffmorphologie und -chemie zu ermitteln, wurden  $\mu$ -Raman-Spektroskopie und SPEM verwendet. Abbildung 5.2b zeigt die normierten Raman-Spektren der polymeren und der pyrolysierten Tetraederstrukturen. Die Messung der polymeren Gitterstruktur weist keine charakteristischen Banden auf, da sie durch die verwendete Laserwellenlänge von  $532\text{ nm}$  von Lumineszenz dominiert wird. Die pyrolysierten Proben zeigen je zwei Banden bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  und eine Bande mit geringerer Intensität bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  [180]. Die Banden bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  werden der D- und G-Bande des Kohlenstoffs zugeordnet. Die Spektren weisen eine zunehmende Intensität der D-Bande mit

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff



**Abbildung 5.2.:** a) Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Tetraederstrukturen LP40-40 nach einer Pyrolyse bei 600 °C und 900 °C. Die Kurven zeigen eine Zunahme der effektiven Steifigkeit und Druckfestigkeit um den Faktor 2,6 und 2,9 durch die Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 600 °C auf 900 °C. Es wurden jeweils zwei Druckversuche für die verschiedenen Pyrolysetemperaturen durchgeführt. b) Raman-Spektren der polymeren und der bei 600 °C und 900 °C pyrolysierten Gitterstrukturen. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur ist hierbei die Zunahme der Intensität der D-Bande zu sehen. c) Ergebnisse der SP-EM-Messungen von polymeren und bei 600 °C und 900 °C pyrolysierten Gitterstrukturen. Dabei sind das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C-Verhältnis) und das Verhältnis sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>-hybridisierter Bindungen aufgetragen. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur ist eine Abnahme des O/C-Verhältnisses und des sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>-Verhältnisses messbar. Messungen in b) und c) wurden von Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt. Grafik in Anlehnung an [128].

zunehmender Pyrolysetemperatur und damit die Erhöhung des Verhältnisses von  $I_D/I_G$  von 2,3 bei 600 °C zu 4,0 bei 900 °C auf. Ausgehend von der polymeren Probe nimmt außerdem der Hintergrund mit zunehmender Pyrolysetemperatur ab. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde mittels SP-EM vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2c zusammengefasst. Diese oberflächensensitive Messung bildet die oberflächenschicht der Tetraederstrukturen mit einer Eindringtiefe von rund einem Nanometer ab [181]. Aus den Spektren wurde das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C-Verhältnis) bestimmt. Das O/C-Verhältnis weist im flüssigen Fotolack einen Wert von 0,34 [135], im polymerisierten Zustand von 0,26 und für pyrolysierte Gitterstrukturen bei 600°C einen Wert von weniger als 0,08 auf. Für eine Pyrolysetemperatur von 900°C

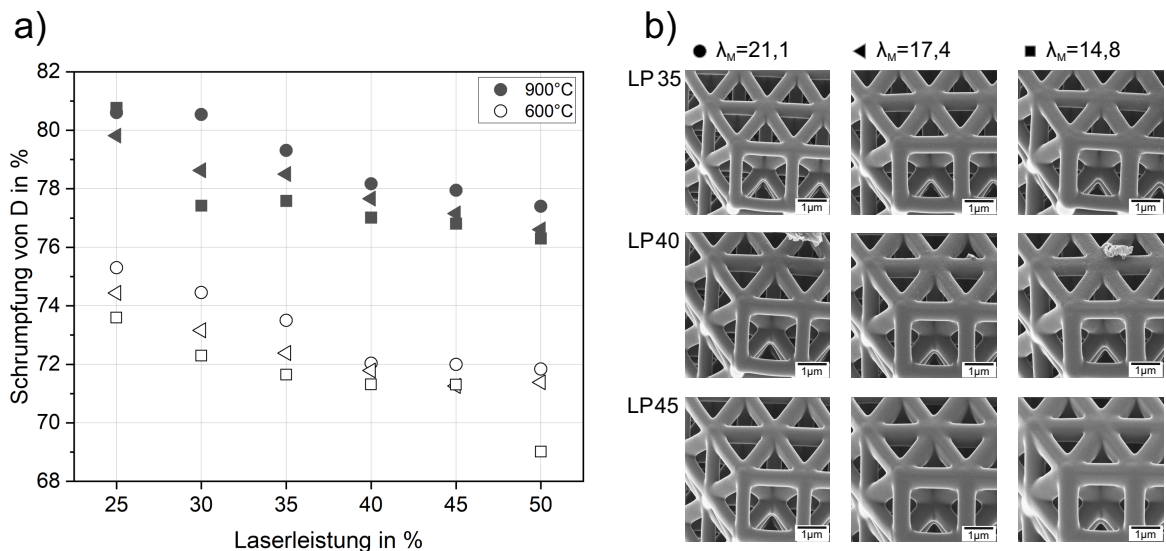


reduziert sich der Wert weiter zu 0,0006. Für  $T_{max} = 600\text{ °C}$  ist ein  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis von 0,23 zu messen, welches für  $T_{max} = 900\text{ °C}$  auf 0,15 absinkt. Die Spektren der Raman-Spektroskopie und SPEM sind mit einer Auflistung der Positionen und Intensitäten im Anhang ab Abbildung A.9 zu finden.

## 5.2. Einfluss einer variablen Laserleistung im Druckprozess

In Abhängigkeit von der Laserleistung sind, wie in Abschnitt 4.1 für polymere Strukturen gezeigt, Variationen der Strukturbreite möglich. Der Einfluss des Druckparameters Laserleistung in Kombination mit einer darauffolgenden Pyrolyse wird im Folgenden anhand von Nanoarchitekturen aus Glaskohlenstoff untersucht. Dazu sind in Abbildung 5.3 Tetraederstrukturen mit konstanter Laserleistung gezeigt, wobei die Schrumpfung durch eine Pyrolyse bei  $900\text{ °C}$  analysiert wurde. In Abbildung 5.3a ist die Schrumpfung von  $D$  durch die Pyrolyse ausgehend von den Abmessungen der polymeren Gitterstruktur zu sehen. Bei  $900\text{ °C}$  pyrolysierte Tetraederstrukturen weisen eine Schrumpfung von 76,3 % bis 80,8 % auf, bei  $600\text{ °C}$  pyrolysierte Tetraederstrukturen von 69,0 % bis 75,3 %. Abhängig von der verwendeten Laserleistung ist ebenfalls ein Unterschied der Schrumpfung sichtbar, wobei eine zunehmende Schrumpfung mit abnehmender Laserleistung von  $LP = 50\%$  zu  $LP = 25\%$  zu sehen ist. Zudem ist eine erhöhte Schrumpfung für schlanke Balken mit  $\lambda_M = 21,1$  im Vergleich zu  $\lambda_M = 17,4$  und  $\lambda_M = 14,8$  bei gleicher Laserleistung zu erkennen. Abbildung 5.3b zeigt Ausschnitte von Tetraederstrukturen nach der Pyrolyse bei  $900\text{ °C}$ . Es wurden unterschiedliche Laserleistungen von 35 %, 40 % und 45 % und verschiedene Schlankheitsgrade  $\lambda_M$  zur Herstellung eingesetzt. Mit zunehmendem Schlankheitsgrad und abnehmender Laserleistung ergeben sich schlankere Balkendurchmesser. Umgekehrt sind dickere Balken für eine erhöhte Laserleistung und einen abnehmenden Schlankheitsgrad zu sehen.

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

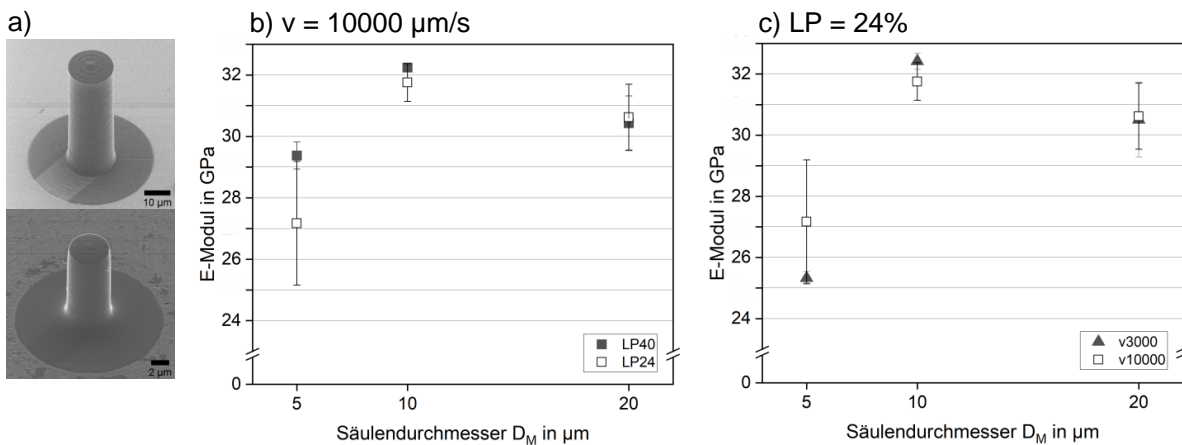


**Abbildung 5.3.:** a) Schrumpfung des Durchmessers  $D$  von Tetraederstrukturen durch eine Pyrolyse bei 600 °C und 900 °C. Dabei ist die Schrumpfung in Abhängigkeit von verschiedenen Laserleistungen im Druckprozess von LP = 25 % bis LP = 50 % und von verschiedenen Schlankheitsgraden von  $\lambda_M = 21,1$ ,  $\lambda_M = 17,4$  und  $\lambda_M = 14,8$  aufgetragen. Die Schrumpfung bezieht sich auf die Abmessungen der polymeren Tetraederstrukturen, die ebenfalls im HIM vermessen wurden. Erhöhte Schrumpfung ist mit höherer Pyrolysetemperatur, geringerer Laserleistung und höherem Schlankheitsgrad zu messen. b) HIM-Bilder von Tetraederstrukturen nach der Pyrolyse bei 900 °C, basierend auf verschiedenen Schlankheitsgraden  $\lambda_M$  und hergestellt mit verschiedenen Laserleistungen.

Um den Einfluss unterschiedlicher Druckparameter im 3D-DLW Prozess auf den E-Modul des Glaskohlenstoffs zu untersuchen, wurden Druckversuche an Säulen durchgeführt. Hierbei konnten homogene Druckparameter über das gesamte Säulenvolumen ausgenutzt werden und der Einfluss einer komplexen Architektur vermieden werden. Die Säulen wurden im Modell mit einem Aspektverhältnis von 3 erstellt und besitzen die Modellmaße  $D_M$  und  $H_M$  für den Durchmesser und die Höhe der Säule. Abbildung 5.4a zeigt eine polymere Säule und darunter die Säule aus Glaskohlenstoff nach einer Pyrolyse bei 900 °C. Die Mikrodrucksäule besitzt die Modellmaße  $D_M = 20 \mu\text{m}$  und  $H_M = 60 \mu\text{m}$ . Aufgrund von Schrumpfung während der Entwicklung der Strukturen können sich die resultierenden Abmessungen der polymeren Säulen in Abhängigkeit von den verwendeten Druckparametern unterscheiden. Daraus ergeben sich wiederum unterschiedliche Abmessungen der Glaskohlenstoffsäulen nach der Pyrolyse, die durch größenabhängige Schrumpfung entstehen. Es wurden verschiedene Säulengrößen getestet. Die Durchmesser des Modells  $D_M$  wurden auf 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  festgelegt. Der gemessene E-Modul dieser unterschiedlich großen Säulen nach einer Pyrolyse bei 900 °C

## 5.2. Einfluss einer variablen Laserleistung im Druckprozess

ist in Abbildung 5.4b und c zu sehen. Dabei wird zum einen bei konstanter Druckgeschwindigkeit von  $v = 10000 \mu\text{m/s}$  eine Laserleistung von  $LP = 24\%$  und  $LP = 40\%$  verwendet. Zum anderen werden bei konstanter Laserleistung von  $LP = 24\%$  verschiedene Druckgeschwindigkeiten von  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  und  $v = 10000 \mu\text{m/s}$  verwendet. Die Graphen zeigen überlappende Werte des E-Moduls für die verschiedenen Laserleistungen und Druckgeschwindigkeiten. Es ist kein Trend in Abhängigkeit von den untersuchten Druckparametern auszumachen. Abmessungen und mechanische Werte der Säulen sind im Anhang in Tabelle A.16 aufgelistet.



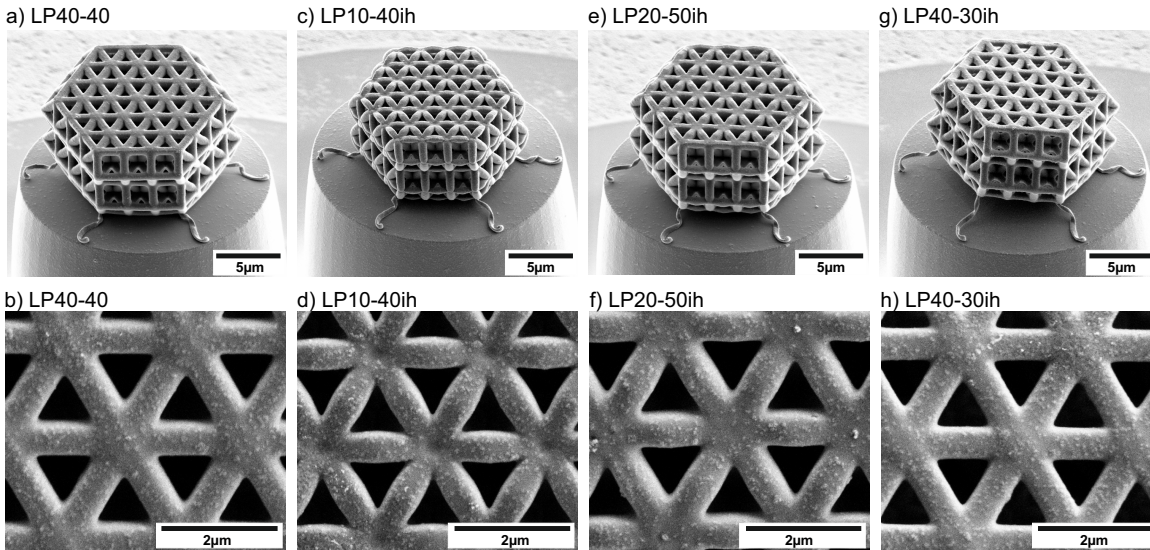
**Abbildung 5.4.:** a) Polymere Säule und darunter Glaskohlenstoffsäule nach einer Pyrolyse bei  $900^\circ\text{C}$  Maximaltemperatur. Die Säule basiert auf einem Modell mit Durchmesser  $D_M = 20 \mu\text{m}$  und Höhe  $H_M = 60 \mu\text{m}$ . Sie wurde mit einer Laserleistung von  $LP = 24\%$  und einer Druckgeschwindigkeit von  $v = 10000 \mu\text{m/s}$  gedruckt. b) E-Modul von Glaskohlenstoffsäulen ( $T_{max} = 900^\circ\text{C}$ ) in verschiedener Größe, gedruckt mit  $v = 10000 \mu\text{m/s}$  und  $LP = 24\%$  und  $LP = 40\%$ . c) E-Modul für Glaskohlenstoffsäulen ( $T_{max} = 900^\circ\text{C}$ ) in verschiedener Größe, gedruckt mit  $LP = 24\%$  und  $v = 3000 \mu\text{m/s}$  und  $v = 10000 \mu\text{m/s}$ . Unabhängig von den eingesetzten Druckparametern zeigt die Messung übereinstimmende Werte des E-Moduls. Grafik in Anlehnung an [128].

Durch eine variable Laserleistung im Druckprozess der Tetraederstrukturen können konvexe und konkave Balkenformen hergestellt werden, wie in Abschnitt 4.1 für polymere Tetraederstrukturen gezeigt wurde. Durch eine darauffolgende Pyrolyse der polymeren Mikroarchitekturen kommt es zur Schrumpfung von über  $90\%$  (vgl. Abb. 5.1). Die Kombination aus Variation der Laserleistung und Pyrolyse ermöglicht somit nanometergroße Änderungen der Strukturweite in Gitterstrukturen aus Glaskohlenstoff. Abbildung 5.5 zeigt Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff mit verschiedenen Variationen der Laserleistung, die bei  $900^\circ\text{C}$  pyrolysiert wurden. Die Tetraederstrukturen basieren auf einer Modellstruktur mit  $\lambda_M = 14,8$ . Die Abbildungen 5.5a und b zeigen eine Tetraederstruk-

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

tur mit konstanter Laserleistung LP40-40 in der Gesamtansicht und einen vergrößerten Ausschnitt der oberen horizontalen Ebene. Zudem sind die Variationen LP10-40ih (in c und d), LP20-50ih (in e und f) und LP40-30ih (in g und h) zu sehen. Die Tetraederstrukturen weisen Unterschiede der Knoten- und Balkenform auf und zeigen verschiedene Dimensionen der Gesamtstruktur und der Strukturelemente. So weist LP10-40ih eine Differenz des Balkendurchmessers von Balkenmitte zu Knoten von  $\Delta d_i = 27 \pm 13$  nm und  $\Delta d_h = 70 \pm 16$  nm auf. Daraus resultieren konvexe Balken mit spitz zulaufenden Verbindungsstellen an den Knoten der Gitterstruktur. Die Gitterstruktur als Ganzes erfährt eine Schrumpfung von  $77,9 \pm 0,2\%$  in  $D$  in Bezug auf die polymeren Abmessungen. Der Balkendurchmesser von LP40-30ih resultiert durch einen Unterschied der Laserleistung von 10 Prozentpunkten in einer Differenz von Balkenmitte zu Knoten von  $\Delta d_i = 53 \pm 6$  nm und  $\Delta d_h = 43 \pm 16$  nm und ergibt eine konkave Balkenform. Wird der Balkendurchmesser  $d_i^B$  zwischen den Tetraederstrukturen verglichen, so ist kein linearer Zusammenhang mit der eingesetzten Laserleistung zu erkennen. Im Vergleich zu LP40-40 wird  $d_i^B$  für LP40-30ih um 20 nm reduziert. Für LP20-50ih wiederum weist  $d_i^B$  einen um 50 nm größeren Wert als LP40-40 auf. Beide Tetraederstrukturen weisen jedoch einen Unterschied der Laserleistung in  $d_i^B$  von 10 Prozentpunkten zu LP40-40 auf. Eine detaillierte Übersicht der Abmessungen ist für alle Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung im Anhang in Tabelle A.10 zu finden.

## 5.2. Einfluss einer variablen Laserleistung im Druckprozess

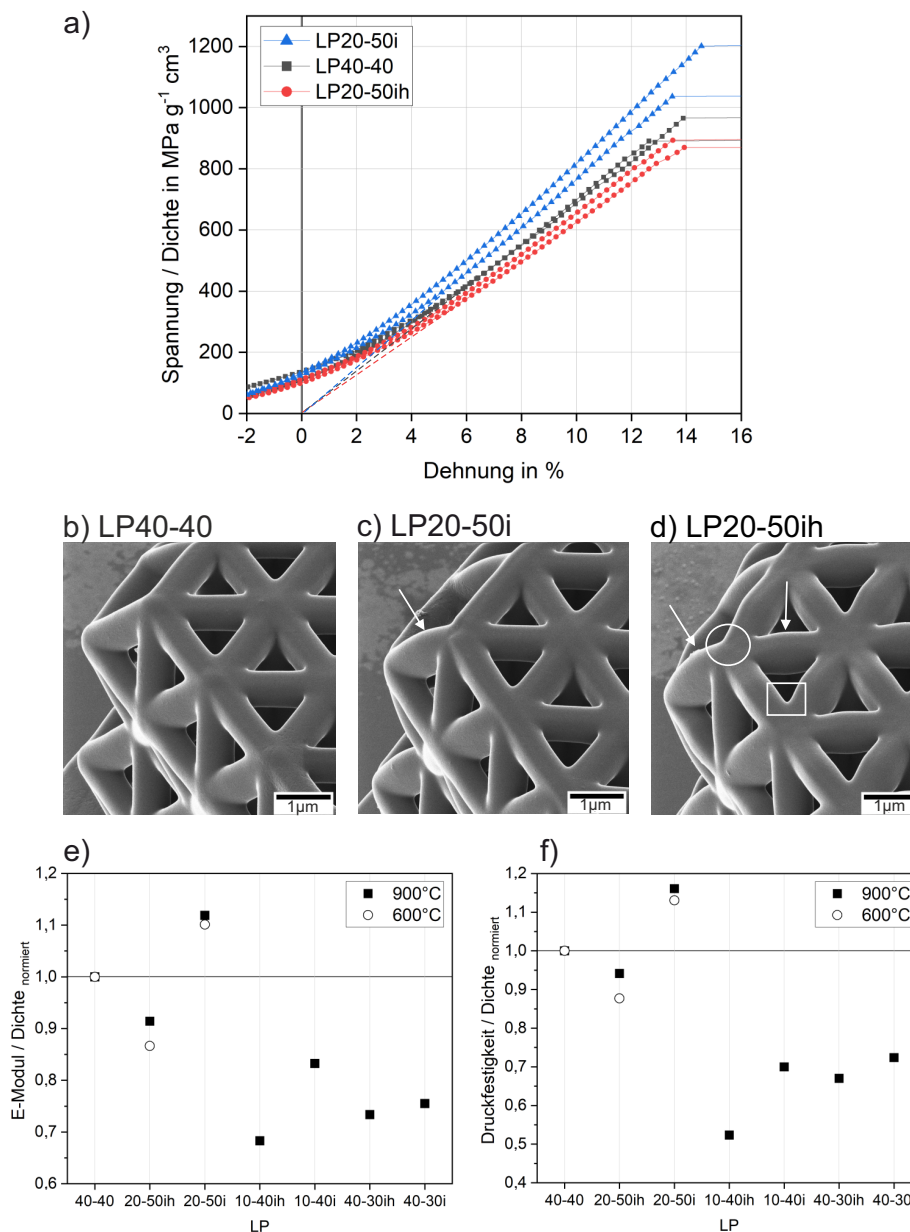


**Abbildung 5.5.:** REM-Bilder von Tetraederstrukturen pyrolysiert bei 900 °C mit verschiedenen Variationen der Laserleistung. a) und b) LP40-40, c) und d) LP10-40ih, e) und f) LP20-50ih und g) und h) LP40-30ih. Die REM-Bilder der oberen Reihe (a, c, e, g) wurden bei einem Verkipfungswinkel von 45° aufgenommen. Die untere Reihe (b, d, f, h) zeigt Detailausschnitte der oberen Ebene bei einem Verkipfungswinkel von 0°. Grafik in Anlehnung an [138].

Die *ex situ* Druckversuche der Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff mit Variation der Laserleistung sind in Abbildung 5.6 anhand der Variationen von LP20-50 zu sehen. Die spezifischen Spannungs-Dehnungs-Kurven von LP20-50i, LP40-40 und LP20-50ih sind in Abbildung 5.6a bis zum Erreichen der Druckfestigkeit gezeigt. Die Kurven zeigen nach dem linear-elastischen Bereich abruptes Versagen, das anhand der fehlenden Datenpunkte zu erkennen ist. LP40-40 weist eine spezifische effektive Druckfestigkeit von  $934 \pm 43 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  und einen spezifischen effektiven E-Modul von  $7,1 \pm 0,2 \text{ GPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  auf. Erhöhte spezifische Werte von effektiver Druckfestigkeit und Steifigkeit sind für LP20-50i zu sehen und betragen  $1085 \pm 83 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  und  $7,9 \pm 0,2 \text{ GPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ . LP20-50ih zeigt einen um 8,6 % geringeren spezifischen E-Modul und eine um 5,9 % geringere spezifische Druckfestigkeit als LP40-40.

Die verschiedenen Tetraederstrukturen sind in Abbildung 5.6b - d im Detail dargestellt. LP20-50i und -ih weisen im Gegensatz zu LP40-40 konvexe Balkenformen in Balken mit Variation der Laserleistung auf. Diese sind durch Pfeile markiert. Die geringere Laserleistung an den Knoten führt zu einem reduzierten Knotenvolumen, das für LP20-50ih ausgeprägt ist und durch einen Kreis markiert ist. LP20-50i weist aufgrund konstant gedruckter Horizontalbalken eine weniger ausgeprägte Formänderung der Knoten auf. Die

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff



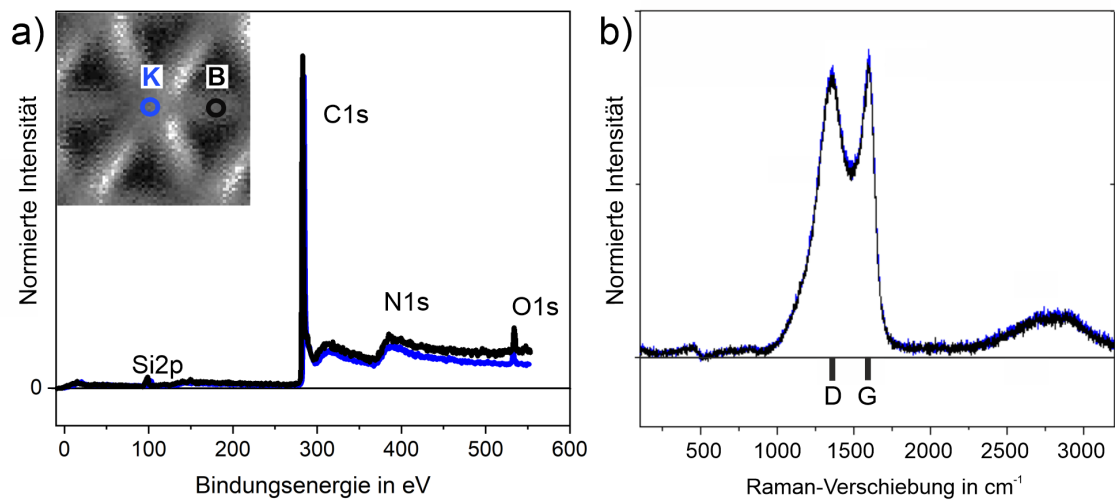
**Abbildung 5.6.:** a) Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven der Tetraederstrukturen LP40-40, LP20-50i und LP20-50ih nach einer Pyrolyse bei 900 °C. Es sind je zwei Druckversuche pro Parametereinstellung gezeigt. Die Kurven zeigen Versagen nach dem linear-elastischen Bereich. Dabei weist LP20-50i erhöhte Steifigkeit und Festigkeit gegenüber LP40-40 und LP20-50ih auf. HIM-Bilder der Tetraederstrukturen b) LP40-40, c) LP20-50i und d) LP20-50ih nach einer Pyrolyse bei 900 °C. Aufgrund der Variation der Laserleistung sind konvex geformte Balken (durch Pfeile markiert), spitz zulaufende Verbindungsstellen an den Knoten (durch Rechteck markiert) und eine Vertiefung an Knotenpunkten (durch Kreis markiert) zu sehen. e) Spezifischer effektiver E-Modul verschiedener Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff normiert auf den entsprechenden Wert der konstant gedruckten Tetraederstruktur LP40-40. f) Spezifische effektive Druckfestigkeit verschiedener Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff normiert auf den entsprechenden Wert der konstant gedruckten Tetraederstruktur LP40-40. Lediglich LP20-50i zeigt erhöhte effektive Steifigkeit und Festigkeit im Gegensatz zu LP40-40. Dies ist auch für Tetraederstrukturen nach einer Pyrolyse bei 600 °C zu messen. Grafik in Anlehnung an [128].

## 5.2. Einfluss einer variablen Laserleistung im Druckprozess

konvexe Balkenform in LP20-50ih ergibt zudem spitz zulaufende Verbindungsstellen an den Knoten. Dies ist durch ein Rechteck hervorgehoben. Die Änderung der spezifischen effektiven Steifigkeit und Druckfestigkeit durch eine Variation der Laserleistung ist anhand von Abbildung 5.6e und f gezeigt. Hierbei sind der spezifische effektive E-Modul und die spezifische effektive Druckfestigkeit von Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung normiert auf den entsprechenden Wert der Tetraederstruktur LP40-40 aufgetragen. Die Gitterstrukturen wurden bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C pyrolysiert. Zusätzlich sind die Werte der Variationen von LP20-50 für die Pyrolysetemperatur 600 °C zu sehen. Dabei wird ersichtlich, dass lediglich LP20-50i erhöhte spezifische effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit im Vergleich zu LP40-40 aufweist. LP10-40ih, pyrolysiert bei 900 °C, zeigt die geringsten spezifischen Werte von effektivem E-Modul und Druckfestigkeit von  $4,9 \pm 0,1 \text{ GPa g}^{-1} \text{ cm}^3$  und  $489 \pm 26 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^3$ . Eine erhöhte spezifische effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit für LP20-50i gegenüber LP40-40 ist auch für Tetraederstrukturen mit einer Pyrolysetemperatur von 600 °C zu sehen. Die mechanischen Kennwerte der Gitterstrukturen sind neben den spezifischen Spannungs-Dehnungs-Kurven für alle Variationen der Laserleistung und für 600 °C pyrolysierte Proben im Anhang ab Abbildung A.10 aufgeführt.

Um einen Einfluss der Laserleistung im Druckprozess auf die Glaskohlenstoffmikrostruktur nach der Pyrolyse zu untersuchen, wurden Messungen mit SPEM und  $\mu$ -Raman-Spektroskopie an Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind anhand der Tetraederstruktur LP40-30ih in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Gitterstruktur wurde bei 900 °C pyrolysiert. Die Spektren der SPEM-Messung weisen neben Silizium, Stickstoff und Sauerstoff in der Oberflächenschicht hauptsächlich Kohlenstoff auf (vgl. Abb. 5.7a). Die Spektren der Punkte *B* und *K* stimmen in den Positionen der Linien überein. Lediglich die Intensität unterscheidet sich für die N1s und O1s Linien in Abhängigkeit von der Messposition.

Die Messungen der Raman-Spektroskopie an den Punkten *B* und *K* auf der Tetraederstruktur sind in Abbildung 5.7b dargestellt. Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, sind die für Glaskohlenstoff charakteristischen D- und G-Banden bei  $1350 \text{ cm}^{-1}$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die Spektren stimmen für die beiden Messpunkte *B* und *K* in Position und Intensität der Banden überein.



**Abbildung 5.7.:** a) Spektren der SPEM-Messung an den Punkten *B* und *K* auf der Tetraederstruktur LP40-30ih, die bei 900 °C pyrolysiert wurde. Es sind keine Unterschiede in der Linienposition, jedoch in der Intensität der Linien im Bereich der N1s und O1s Linien zwischen *K* und *B* zu messen. b) Raman-Spektren von LP40-30ih, die ebenfalls an *K* und *B* gemessen wurden. Die Spektren weisen die charakteristischen D- und G-Banden von Glaskohlenstoff auf und zeigen Übereinstimmung der Spektren unabhängig von der Messposition. Die Messungen wurden von Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt. Grafik in Anlehnung an [128].

## 5.3. Diskussion

### 5.3.1. Einfluss der Pyrolysetemperatur

Durch den thermischen Prozess der Pyrolyse erfahren Mikroarchitekturen eine Volumenschrumpfung von 70-80 %, die bereits mehrfach an IP-Dip Material untersucht wurde [11, 20, 45, 127]. Dabei hat die Pyrolysetemperatur sowohl Einfluss auf die Schrumpfung als auch auf die resultierende Glaskohlenstoffmorphologie. Der Einfluss der Pyrolysetemperatur wurde in dieser Arbeit anhand von zwei verschiedenen Pyrolysetemperaturen an Tetraederstrukturen untersucht. Dabei wurde eine Schrumpfung von 69 % bis 80,8 % gemessen, die mit den Werten aus der Literatur übereinstimmt (vgl. Abb. 5.1c-e). Die Schrumpfung beruht bei niedrigen Temperaturen auf der Verdampfung von flüchtigen Bestandteilen und Monomeren des polymeren Materials. Bei höheren Temperaturen gasen vermehrt Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff unter anderem in Form von H<sub>2</sub>O,



CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> aus und eine Umordnung der Kohlenstoffstruktur findet statt [108, 111, 127, 182]. Die Raman-Spektren untermauern diese Vorgänge durch die Reduktion des Hintergrundsignals (vgl. Abb. 5.2b). Das gemessene Hintergrundsignal deutet auf eine Abnahme von Bestandteilen hin, die durch den Laserstrahl angeregt werden, wie beispielsweise Lösungsmittel aus der Entwicklung der Gitterstrukturen. Die im niedrigen Temperaturbereich stattfindenden Prozesse können mit den Ergebnissen der TGA aus Abbildung 5.1a und b verknüpft werden. Dabei wird die Reduktion der Masse von weniger als 10 % bis 250 °C durch die Verdampfung flüchtiger Bestandteile angenommen. Mit erhöhter Temperatur können vermehrt Wasserstoff und Sauerstoff verdampfen [119, 124, 183], wodurch der Kohlenstoffanteil in den Proben weiter ansteigt und der Prozess in einer vollständigeren Pyrolyse mit reduziertem Volumen resultiert [184]. Die vorliegenden Messungen zeigen diese Prozesse anhand des Sauerstoffanteils im Material. Dieses wird durch das O/C-Verhältnis der SPEM-Messung verdeutlicht, das von 8 % bei 600 °C auf 0,06 % bei 900 °C absinkt (vgl. Abb. 5.2c).

Unterschiede zwischen den TGA-Kurven mit Pyrolysetemperaturen von 600 °C und 900 °C sind in Abbildung 5.1a und b bei einer Temperatur von 500 °C ersichtlich. Trotz gleicher Versuchseinstellungen wird für die Masse bei 500 °C für  $T_{max} = 600$  °C ein Wert von 21,1 % der ursprünglichen Masse und für  $T_{max} = 900$  °C ein Wert von 10,1 % der ursprünglichen Masse gemessen. Mögliche Gründe dafür können ein unterschiedliches Startvolumen der Polymerproben sowie dadurch entstandene Unterschiede in der Vernetzung des Polymers während der UV-Belichtung sein. Daraus ist ebenfalls ein Einfluss auf das Temperaturprofil denkbar, wobei anhand der Temperaturkurve zu Beginn der Versuche bis 350 °C Unterschiede zwischen den beiden TGA-Kurven zu sehen sind. Die TGA-Messungen zeigen jedoch in beiden Messungen übereinstimmend den Bereich des größten Masseverlust zwischen 390 °C und 480 °C und weisen damit auf die zuvor genannten Prozesse während der Pyrolyse hin.

In Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur wurde die Morphologie des Glaskohlenstoffs mittels Raman-Spektroskopie untersucht, während die Oberflächenschicht der Tetraederstrukturen durch SPEM-Messungen charakterisiert wurde. Hierbei wurde für eine Pyrolysetemperatur von 600 °C eine amorphe Kohlenstoffstruktur ermittelt, die für eine erhöhte Pyrolysetemperatur von 900 °C eine zunehmende Ausdehnung der Graphenlagen zeigt, die durch sp<sup>3</sup>-hybridisierte Bindungen miteinander verbunden sind.

Neben den Ausdampfungsprozessen findet zwischen 600 °C und 900 °C eine Umordnung

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

im Kohlenstoffmaterial statt. Dies ist anhand der Entwicklung der charakteristischen D- und G-Banden in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur im Raman-Spektrum in Abbildung 5.2b ersichtlich [116, 180, 185, 186]. Von 600 °C zu 900 °C nimmt das  $I_D/I_G$ -Verhältnis zu, was auf einen zunehmenden Anteil von  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen hindeutet. Die Zunahme der D-Bande mit zunehmender Pyrolysetemperatur wurde für verschiedene Polymere und Pyrolysetemperaturen zwischen 400 °C und 2500 °C in zahlreichen Arbeiten gemessen [111, 118, 187–189]. Dabei wird das  $I_D/I_G$ -Verhältnis nach Gleichung 2.3 genutzt, um die Morphologie des Glaskohlenstoffs zu beschreiben [108, 111]. Die gemessene Kohlenstoffstruktur der vorliegenden Nanoarchitekturen deutet durch die Zunahme der D-Bande mit steigender Pyrolysetemperatur damit auf eine zunehmende Ausdehnung von Graphenlagen und -stapeln hin. Diese gemessene Entwicklung der Kohlenstoffstruktur ist mit verschiedenen Untersuchungen vergleichbar [108, 111], wobei für Pyrolysetemperaturen unter 700 °C eine vorwiegend amorphe Kohlenstoffstruktur gemessen wurde. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur wurde dort eine Glaskohlenstoffstruktur mit defektreichem, nicht sechsgliedrigem Kohlenstoff ( $sp^2$ ) gezeigt, wodurch gekrümmte Graphenlagen entstehen. Der enthaltene Anteil von  $sp^3$ -Bindungen verbindet diese durch Querverbindungen. Anhand von Mikrobalken aus IP-Dip konnte diese Entwicklung ebenfalls bestätigt werden, wobei die Mikrobalken mit den hier untersuchten Tetraederstrukturen in Bezug auf Material, Größe und Herstellungsprozess übereinstimmen [127]. Dies konnte durch EELS-Messungen an 3D-DLW gefertigten Strukturen gezeigt werden, die eine amorphe Kohlenstoffstruktur bei Pyrolysetemperaturen unter 550 °C bestätigen.

Im Inneren der Balkenelemente ist die Mikrostruktur des Glaskohlenstoff somit durch einen messbaren Anteil von  $sp^3$ -Bindungen charakterisiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Moleküle im Inneren der Balkenelemente aufgrund des umliegenden Volumens einen längeren Diffusionsweg haben und bevorzugt mit umgebenden Graphenlagen und freien Bindungen reagieren. Die oberflächennahe Schicht ist aufgrund von Desorption von Molekülen durch  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff charakterisiert [35, 127, 182]. Die Oberfläche der Tetraederstrukturen wurde mittels SPEM untersucht. Die Informationstiefe der Messungen beträgt 1 nm und bildet damit die Oberfläche der Tetraederstrukturen ab [181]. Die SPEM-Messungen der Tetraederstrukturen in Abbildung 5.2c weisen Unterschiede im  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis zwischen den beiden Pyrolysetemperaturen auf. Für  $T_{max} = 600^\circ\text{C}$  fällt der  $sp^3$ -Bindungsanteil höher aus und kann auf vermehrt funktionalisierte Bindungen (-O, -H,..) zurückgeführt werden. Im Vergleich dazu wird durch die erhöhte thermische Energie bei  $T_{max} = 900^\circ\text{C}$  die Desorption von Molekülen begünstigt,

wodurch vermehrt  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoff entsteht [127].

Die variierenden mechanischen Eigenschaften der Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff können durch die unterschiedliche Kohlenstoffmorphologie und -chemie erklärt werden (vgl. Abb. 5.2a) [111]. Für eine höhere Pyrolysetemperatur von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  wurden erhöhte spezifische effektive Steifigkeit und Festigkeit der Tetraederstrukturen gemessen. Dies wurde auf einen zunehmenden Anteil von Kohlenstoff und von  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen zurückgeführt.

Von Kawamura et al. [119] wurden die Eigenschaften von pyrolysiertem Phenolharz untersucht. Dabei wurde ein reduziertes Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff im Glaskohlenstoff mit einer erhöhten Härte korreliert. Dies kann auf die vorliegenden Tetraederstrukturen mit den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie übertragen werden (vgl. Abb. 5.2b). Das reduzierte Hintergrundsignal mit zunehmender Pyrolysetemperatur deutet auf einen zunehmenden Kohlenstoffanteil hin, der für erhöhte effektive Steifigkeit und Festigkeit verantwortlich sein kann. Zudem zeigen verschiedene Studien eine zunehmende Härte und einen zunehmenden E-Modul mit einem erhöhten Anteil kovalenter Querverbindungen zwischen Graphenlagen im Glaskohlenstoff [111, 118, 119]. Hierbei wird weniger Gleitung und Scherung benachbarter Graphenlagen ( $sp^2$ ) ermöglicht, da zunehmend kovalente  $sp^3$ -hybridisierte Bindungen den Glaskohlenstoff ausmachen [126]. Die in dieser Arbeit gemessene Zunahme des Anteils  $sp^3$ -hybridisierter Bindungen für eine Pyrolysetemperatur von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  gegenüber  $600\text{ }^\circ\text{C}$  spiegelt diese Quervernetzung des Glaskohlenstoffs wider und kann als Erklärung für die Erhöhung der effektiven Steifigkeit und Festigkeit der Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff herangezogen werden (vgl. Abb. 5.2).

Die unterschiedliche Schrumpfung der Tetraederstrukturen aufgrund der Prozessparameter zeigt sich auch in der mechanischen Charakterisierung. Hierbei weist der nicht lineare Anfangsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 5.2a Unterschiede in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur auf. Dies kann auf die Federn unterhalb der Tetraederstrukturen zurückgeführt werden (vgl. Abb. 5.1d und e). So wird in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur eine unterschiedliche Schrumpfung induziert, die wiederum die Federgröße und die Ausrichtung der Federn beeinflusst. Die unterschiedliche Neigung der Tetraederstrukturen führt dadurch zu Unterschieden im Ausrichtungsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurven. Im Größenbereich der untersuchten Gitterstrukturen haben Größeneffekte ebenfalls einen Einfluss auf das mechanische Verhalten [11]. Die Festigkeit des spröden Glaskohlenstoffs ist durch statistisches Versagen in

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

Abhängigkeit von Defektgröße und -verteilung charakterisiert [63]. Die maximale Defektgröße ist dabei durch die Probengröße limitiert, wodurch mit abnehmender Probengröße die kritische Festigkeit ansteigt [14]. Tetraederstrukturen mit Pyrolysetemperaturen von 600 °C und 900 °C weisen einen Unterschied der Strukturabmessung von  $\Delta d_i = 100$  nm auf. Dies macht in 760 nm dicken Balken bei  $T_{max} = 600$  °C einen Anteil von 13 % aus und kann somit einen Einfluss auf die Defektgröße und dadurch auf die Festigkeit bedeuten.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen die Einflussmöglichkeiten auf Mikroarchitekturen durch Variationen im Herstellungsprozess. Dabei können über die Pyrolysetemperatur sowohl die Glaskohlenstoffmorphologie und -chemie als auch die Strukturabmessungen variiert werden. Hiermit sind effektive Steifigkeit und Festigkeit der Gitterstrukturen über einen großen Bereich veränderbar. Die Auswirkungen des Druckparameters Laserleistung werden nachfolgend weiter betrachtet.

### 5.3.2. Einfluss einer variablen Laserleistung im Druckprozess

Neben der Pyrolysetemperatur wurde der Einfluss der Druckparameter des 3D-DLW Prozesses auf die resultierenden Nanoarchitekturen untersucht. Die Schrumpfung durch die Pyrolyse wurde dazu abhängig vom Schlankheitsgrad und von der Laserleistung analysiert (vgl. Abb. 5.3). Hierbei zeigt sich, dass sowohl ein erhöhter Schlankheitsgrad der Modellstruktur als auch eine reduzierte Laserleistung zu einer erhöhten Schrumpfung der Gitterstrukturen führt. Als Konsequenz schlanker Balken der Modellstruktur entsteht ein reduziertes Polymervolumen mit erhöhtem Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis, wie in Abschnitt 4.1 näher betrachtet wurde. Mit vergrößerter Oberfläche zeigt sich erhöhte Schrumpfung, die auf bevorzugtes Entgasen an der Oberfläche zurückgeführt werden kann und hebt damit die Abhängigkeit des Pyrolyseprozesses von der Größe der Strukturen hervor [11, 138, 182]. Die Laserleistung im 3D-DLW Prozess hat ebenfalls Einfluss auf das polymerisierte Volumen der Strukturen. Dies wurde zuvor anhand der Balkenbreite in Abhängigkeit von der Laserleistung gezeigt (vgl. Abb. 4.1) [79, 93, 156]. Somit ist auch über die Laserleistung eine unterschiedliche Schrumpfung während der Pyrolyse zu erreichen. Bezogen auf Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung kann dies zu höherer Schrumpfung in Bereichen führen, die mit reduzierter Laserleistung gedruckt wurden und daher ein reduziertes Volumen aufweisen. Anhand des Durchmessers  $D$  der Tetraederstruktur LP10-40ih wird die erhöhte Schrumpfung im Vergleich

zur Schrumpfung von  $D$  der Tetraederstruktur LP40-40 gezeigt. Eine unterschiedliche Laserleistung bewirkt in den Strukturen neben einer Veränderung des polymerisierten Volumens auch eine unterschiedliche Polymerverkettung [79]. Dieser durch unterschiedliche Laserleistungen erzeugte Polymerisationsgrad ist somit ebenfalls in Zusammenhang mit der Schrumpfung von Polymeren während der Pyrolyse zu nennen [109, 190]. Aufgrund der Auswirkungen der Laserleistung auf das Volumen der Strukturen, kann der Einfluss des Polymerisationsgrads auf die Schrumpfung allein nicht analysiert werden.

Durch die Pyrolyse der Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung können Änderungen der Knoten- und Balkengeometrie im Nanometerbereich realisiert werden (vgl. Abb. 5.5). Die vorgestellte Methode einer variablen Laserleistung und anschließender Pyrolyse erweitert somit den Gestaltungsfreiraum für komplexe 3D Mikro- und Nanoarchitekturen aus Glaskohlenstoff. Für eine Reduktion der Laserleistung um 30 Prozentpunkte in LP10-40ih wurden hierdurch Unterschiede des Balkendurchmessers  $\Delta d_i$  von Knoten zu Balkenmitte von rund 30 nm erreicht. Aufgrund von größenabhängiger Schrumpfung während der Pyrolyse reduziert sich sowohl das Aspektverhältnis des Balkens als auch das Verhältnis  $\Delta d_i/d_i^B$  vom polymeren Zustand zum pyrolysierten Zustand. Dies kann auf das zuvor genannte unterschiedliche Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis zurückgeführt werden [11, 138, 182]. Ein möglicher Einfluss auf die Schrumpfung ist zudem durch einen unterschiedlichen Vernetzungsgrad des Polymers denkbar. Die gezielte Anpassung der resultierenden Abmessungen in Gitterstrukturen aus Glaskohlenstoff durch eine variable Laserleistung im Druckprozess und anschließende Pyrolyse ist daher nicht trivial. Es bietet jedoch die Möglichkeit zur Strukturoptimierung, die beispielsweise Abrundungen von Verbindungsstellen an Knoten zur Reduktion von Spannungskonzentrationen denkbar machen, jedoch aufgrund der Strukturabmessungen im Submikrometerbereich bisher schwer realisierbar waren [34]. Zudem kann die größenabhängige Schrumpfung mithilfe einer lokal eingestellten Laserleistung ausgenutzt werden, um geometrische Gradienten einzustellen und neuartige Eigenschaften oder verändertes Verformungsverhalten zu initiieren [99].

Anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurven der *ex situ* Druckversuche der Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung sind Unterschiede der spezifischen effektiven Steifigkeit und Druckfestigkeit zu sehen (vgl. Abb. 5.6). Naheliegende Gründe, die diese effektiven Eigenschaften beeinflussen können, sind zum einen lokal unterschiedliche Materialeigenschaften und zum anderen geometrische Formänderungen durch eine variable

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

Laserleistung. Durch Raman-Spektroskopie und SPEM wurde eine homogene Glaskohlenstoffmorphologie unabhängig von der eingesetzten Laserleistung gemessen. Damit ist ein rein geometrischen Einfluss auf die effektive Steifigkeit und Festigkeit der Gitterstrukturen anzunehmen.

In 3D-gedruckten, polymeren Strukturen wurde eine Variation der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von den Druckparametern nachgewiesen [72, 79, 156]. Dabei haben die Druckparameter einen entscheidenden Einfluss auf den Vernetzungsgrad des Polymers und die damit einhergehenden mechanischen Eigenschaften. Auch die Glaskohlenstoffmorphologie ist, neben den Pyrolysebedingungen und der Polymerchemie, vom Vernetzungsgrad des Ausgangspolymers abhängig [108, 191]. Die lokale Glaskohlenstoffchemie und -morphologie der untersuchten Tetraederstrukturen kann anhand der SPEM-Messungen und Raman-Spektroskopie an Balken- und Knotenpunkten jedoch als identisch betrachtet werden (vgl. Abb. 5.7). Die Spektren der SPEM-Messung der Balken- und Knotenpunkte überlappen und weisen damit auf dieselbe chemische Zusammensetzung im Glaskohlenstoff hin. Unterschiede der Intensität können auf Höhenunterschiede der Knoten und Balkenmitten zurückgeführt werden. Auch die Messung der  $\mu$ -Raman-Spektroskopie bestätigt eine homogene Glaskohlenstoffmorphologie, die unabhängig von der lokalen Laserleistung des Druckprozesses ist. Ein Einfluss der Druckparameter im 3D-DLW Prozess auf die resultierende Glaskohlenstoffmorphologie wurde von Serles et al. [192] an 3D-gedruckten und pyrolysierten Mikrosäulen untersucht. Hierbei wurde ein geringer Unterschied des E-Moduls des Glaskohlenstoffs von 500 MPa mit einer Änderung des Druckparameters Laserleistung von 17,5 mW auf 30 mW ermittelt. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Mikrosäulen wurden mit Laserleistungen von  $LP = 24\%$  und  $LP = 40\%$ , entsprechend 6,5 mW und 10,6 mW, gedruckt. Sie weisen im Vergleich zu Serles et al. einen geringeren Unterschied in der Laserleistung auf und eine Änderung des E-Moduls konnte nicht gemessen werden (vgl. Abb. 5.4). Zudem wurde in der Studie von Serles et al. eine konstante Laserleistung zur Herstellung der Mikrodrucksäulen verwendet. E-Modul und Druckfestigkeit wurden anhand dieser Mikrodrucksäulen bestimmt. Dies unterscheidet sich zu den vorliegenden Tetraederstrukturen durch einen Übergang der Laserleistung entlang eines Balkens von Balkenmitte zu Knotenpunkt und die relativ geringen Unterschiede der Laserleistung und kann somit als Erklärung für eine homogene Glaskohlenstoffmorphologie in den Tetraederstrukturen herangezogen werden (vgl. Abb. 5.7). Diese Ergebnisse aus spektroskopischen Messungen und Druckversuchen an Mikrosäulen verdeutlichen die geringen Auswirkungen des Druckparameters Laserleistung auf die Glaskohlenstoffmorphologie im Rahmen der vorliegenden Versuchsparameter. Lo-

kal unterschiedliche Materialeigenschaften können als Einflussfaktor auf die Steifigkeit von Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff mit Variation der Laserleistung somit ausgeschlossen werden.

Diese Ergebnisse rücken die Geometrie als Einflussfaktor auf die effektive Steifigkeit und Festigkeit der Gitterstrukturen in den Fokus. Die Änderung des effektiven E-Moduls der Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung kann auf die Verteilung des Materials in den Gitterstrukturen zurückgeführt werden (vgl. Abb. 5.6) [86]. So wird angenommen, dass eine Verdichtung in Belastungsrichtung den effektiven E-Modul im Vergleich zu einem konstanten Balkenquerschnitt erhöht. Dies wird durch den vergrößerten Balkendurchmesser in LP20-50i im Vergleich zu LP40-40 gezeigt. Die Festigkeit der spröden Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff ist durch statistisches Versagen gegeben und resultiert aus Risswachstum, ausgehend von Poren und anderen Defekten im Material sowie Oberflächendefekten [63]. Die untersuchten Tetraederstrukturen weisen zwar vergleichbare Strukturdimensionen auf, zeigen jedoch aufgrund der Variation der Laserleistung lokale Unterschiede der Balkendurchmesser. Hierbei wurde in der Tetraederstruktur LP20-50ih beispielsweise für  $d_h^B$  ein 70 nm höherer Wert gemessen als in der Tetraederstruktur LP40-40. Eine unterschiedliche Fehleranfälligkeit aufgrund unterschiedlicher Volumina und damit unterschiedlicher Defektgrößen im Material kann daher nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der hohen relativen Dichte der Tetraederstrukturen wird weiterhin von geometrischer Instabilität wie Knicken abgesehen und Materialversagen als versagensinitiierender Mechanismus vermutet [96]. Versagen kann dabei durch Spannungskonzentrationen an den Verbindungsstellen der Knoten auftreten, was durch Simulationen gezeigt wurde [20, 193]. Die reduzierte spezifische effektive Druckfestigkeit der Tetraederstrukturen LP20-50ih wird darauf zurückgeführt. Hier wird die kerbähnliche Formgebung an den Knoten für Spannungsüberhöhungen unter Last verantwortlich gemacht und kann zu Versagen bei reduzierter Spannung der Gitterstrukturen im Vergleich zu LP40-40 führen (vgl. Abb.5.6a und d) [32, 34].

Für weitere Variationen der Laserleistung wurden reduzierte mechanische Eigenschaften, genauer spezifischer effektiver E-Modul und spezifische effektive Druckfestigkeit, im Vergleich zu den Werten von LP40-40 gemessen (vgl. Abb. 5.6e und f). Zudem wird deutlich, dass Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in angewinkelten und horizontalen Balken (ih) reduzierte Werte im Gegensatz zu Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung in angewinkelten Balken allein (i) aufweisen. Auch hier werden die genannten Einflussfaktoren von Materialverteilung in Belastungsrichtung und Span-

## 5. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

nungskonzentrationen durch die Formgebung auf die effektive Steifigkeit und Festigkeit vermutet. Dadurch sind im Vergleich zur Tetraederstruktur LP40-40 ein geringer spezifischer E-Modul für LP40-30i und -ih und um die Hälfte reduzierte spezifische Druckfestigkeit für LP10-40ih messbar. Auf Basis dieser Ergebnisse sind weitere Untersuchungen der Auswirkung geometrischer Variationen auf die untersuchten mechanischen Eigenschaften nötig. Dabei sind *in situ* Druckversuche der pyrolysierten Nanoarchitekturen im NanoCT möglich. Durch eine dreidimensionale Verformungsanalyse der Gitterstrukturen kann so die Dehnungsverteilung berechnet und die Auswirkungen der geometrischen Anpassungen analysiert werden [178, 179]. Diese Analyse wird aktuell im Rahmen des Exzellenzclusters *3D Matter Made to Order* durchgeführt.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen eine Methodik zur Formanpassung und Variation der Strukturbreite im Bereich von wenigen Nanometern auf. Dies erweitert den Gestaltungsfreiraum von Nanoarchitekturen aus Glaskohlenstoff und kann vorteilhaftes mechanisches Verhalten initiieren. Die homogene Glaskohlenstoffchemie und -morphologie bestätigt dabei einen rein geometrischen Einflussfaktor auf die effektive Steifigkeit und Druckfestigkeit der Gitterstrukturen.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Einflüsse der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften von 3D-gedruckten Nano- und Mikroarchitekturen untersucht. Dabei wurden anhand von Tetraederstrukturen mit Strukturabmessungen im Submikrometerbereich insbesondere die Auswirkungen von Prozessparametern auf die Mikrostruktur analysiert. Eine geometrische und mechanische Charakterisierung wurde durch eine Kombination aus *ex situ* Druckversuchen im Nanoindenter und *in situ* Messungen im Nano-Röntgentomograph durchgeführt. Ergänzend wurden spektroskopische Messungen und eine thermogravimetrische Analyse zur Materialcharakterisierung von pyrolysierten Gitterstrukturen verwendet.

Das mechanische Verhalten von polymeren Tetraederstrukturen wurde in Abhängigkeit vom Schlankheitsgrad der Balken untersucht. Dabei wurde plastische Verformung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit zunehmendem Balkendurchmesser gezeigt, die auf den steigenden Einfluss der Knotenbereiche zurückgeführt werden konnte [163]. Mithilfe von *in situ* Druckversuchen konnte Plastizität der Strukturelemente gezeigt werden. Hierbei wurde Relaxation als zeitabhängiger Prozess des polymeren Materials gemessen. Dadurch sind die Ergebnisse nicht direkt mit Ergebnissen der *ex situ* Druckversuche vergleichbar.

Zudem wurde eine variable Laserleistung in den Prozess des 3D direkten Laserschreibens integriert, die die Variation der Strukturbreite im Nanometerbereich ohne zusätzliche Prozessschritte ermöglicht [138]. In polymeren Tetraederstrukturen wurden so Unterschiede des Balkendurchmessers von weniger als 50 nm erreicht. Dies wurde durch einen Unterschied in der Laserleistung von 10 Prozentpunkten ermöglicht. Durch diese Formanpassung der Balken und Knoten konnte unterschiedliches Verformungs- und Schädigungsverhalten erzeugt werden. In schlanken Tetraederstrukturen ( $\lambda_M = 40,0$ ) konnte der spezifische effektive E-Modul durch eine konvexe Balkenform im Vergleich zu einer Tetraederstruktur mit konstantem Balkenquerschnitt erhöht werden. Mit zunehmendem Balkendurchmesser ( $\lambda_M = 21,1$ , und  $\lambda_M = 14,8$ ) wurde ein zunehmender Einfluss der

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Knotenform auf das mechanische Verhalten ermittelt, wodurch in Abhängigkeit vom Knotenvolumen der plastische Bereich variiert werden konnte [163]. Durch eine konkave Balkenform konnte die Spannungsverteilung verändert werden und damit Verformung bis über 50% Dehnung aufrecht erhalten werden [51]. Eine orts aufgelöste Analyse des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der Laserleistung innerhalb der Gitterstrukturen ist hier notwendig, um einen möglichen Materialeinfluss auf das Verformungsverhalten zu untersuchen. Dies ist beispielsweise durch spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie möglich [170]. Zukünftig soll diese Untersuchung vorgenommen werden, um ein vollständiges Bild der Einflussfaktoren auf das mechanische Verhalten der Gitterstrukturen durch eine variable Laserleistung zu erlangen. Über Berechnungen mittels Finite-Elemente-Methode sind lokale Materialunterschiede ohne Variation der Geometrie realisierbar. Dies ermöglicht eine gesonderte Untersuchung des Materialeinflusses auf das mechanische Verhalten [166]. Um wiederum den rein geometrischen Aspekt zu untersuchen und parameterabhängige Gradienten im Material zu beseitigen, sind beispielsweise thermische Nachbehandlungen einsetzbar [194]. Zudem sind gezielte Anpassungen der Balken- oder Knotenform allein möglich, die durch eine geeignete Variation der Laserleistung eingestellt werden können [22, 85]. Diese Ergebnisse erweitern den möglichen Gestaltungsfreiraum komplexer Mikroarchitekturen und zeigen das Potenzial der gezielten Einstellung der mechanischen Eigenschaften über die Prozessparameter auf.

Anhand eines gezielt eingebrachten Defekts in Form fehlender Balken wurde durch *in situ* Druckversuche im Nano-Röntgentomograph das Verformungsverhalten untersucht. Dabei wurde Knicken der Balken als versagensinitiierender Mechanismus beobachtet und eine erhöhte Verschiebung in der Ebene des Defekts gezeigt, die von Knotenrotationen begleitet wird. Trotz Relaxation der Proben konnte das Verformungsverhalten von *ex situ* Versuchen nachgewiesen werden und damit die Dominanz des Strukturverhaltens über das Materialverhalten gezeigt werden. Einschränkungen der vorliegenden Versuche sind durch mögliche Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit polymerem Material und durch zeitabhängige Prozesse gegeben, wodurch ein direkter Vergleich mit anderen Messmethoden nicht möglich ist [154, 177]. In diesem Zusammenhang sind quantitative Untersuchungen des Strahlungseinflusses auf polymere Mikroarchitekturen notwendig, um die Auswirkungen auf das Material und dessen mechanische Eigenschaften zu ermitteln. Die gezeigten Ergebnisse auf Grundlage von laborbasierter Nano-Röntgentomographie stellen die Basis für ein verbessertes Verständnis des mechanischen Verhaltens komplexer Gitterstrukturen dar, indem das Verformungsverhalten im Inneren analysiert wer-

den kann. Anhand von segmentierten Daten der Tetraederstrukturen soll zukünftig eine dreidimensionale Verformungsanalyse durch digitale Volumenkorrelation durchgeführt werden. Durch die berechnete Verschiebungs- und Dehnungsverteilung können damit lokale Verformungsmechanismen dargestellt werden und Auswirkungen von Defekten und Randeffekten quantifiziert werden. Diese Analyse wird aktuell im Rahmen des Exzellenzclusters *3D Matter Made to Order* durchgeführt.

Durch die Pyrolyse polymerer Mikroarchitekturen ist die Umwandlung zu hochfesten Gitterstrukturen aus Glaskohlenstoff möglich [128]. Dabei wurde eine von der Pyrolysetemperatur abhängige Glaskohlenstoffmorphologie- und chemie ermittelt, die Einfluss auf die effektive Steifigkeit und Festigkeit der Gitterstrukturen zeigt. Mit zunehmendem Anteil von Kohlenstoff und  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen wurden erhöhte effektive Steifigkeit und Festigkeit der Nanoarchitekturen gemessen. Zudem wurde eine Geometrie-Anpassung auf Nanometerebene durch eine variable Laserleistung im Druckprozess und anschließende Pyrolyse gezeigt [138]. Die mechanischen Eigenschaften wurden durch diese Formanpassung variiert, wobei eine Erhöhung des spezifischen effektiven E-Moduls um 12% durch eine konvexe Balkenform in angewinkelten Balken erreicht wurde. Hierbei wurde eine homogene Glaskohlenstoffmorphologie unabhängig von der eingesetzten Laserleistung bestimmt und damit eine rein geometrische Einflussnahme auf die mechanischen Eigenschaften ermittelt [128]. Schrumpfung der Tetraederstrukturen wurde als größenabhängiger Prozess identifiziert, wobei eine Abhängigkeit von der lokalen Laserleistung festgestellt werden konnte. Fortführend können hierbei induzierte Spannungen aufgrund des Schrumpfungsgradienten untersucht werden. Diese können Einfluss auf das mechanische Verhalten haben und gesteigerte Steifigkeit und Festigkeit von Mikroarchitekturen ermöglichen [99]. Weitere Untersuchungen des Verformungsverhaltens sind durch *in situ* Druckversuche im Nano-Röntgentomograph möglich. Hierbei kann, analog zu polymeren Gitterstrukturen, eine 3D Verschiebungs- und Dehnungsanalyse vorgenommen werden, die Aufschluss über den Einfluss geometrischer Anpassungen ermöglicht. Die vorgestellten Ergebnisse stellen eine Erweiterung des bisher erreichten Gestaltungsfreiraums von hochfesten Nanoarchitekturen aus Glaskohlenstoff dar. Damit bietet sich die Möglichkeit durch nanometergroße Strukturvariationen die mechanischen Eigenschaften gezielt zu verändern und den gegebenen Anforderungen anzupassen.

Zusammenfassend konnte mit dieser Arbeit ein erweitertes Verständnis der Einflussfaktoren auf das mechanische Verhalten von Mikro- und Nanoarchitekturen erarbeitet wer-

## *6. Zusammenfassung und Ausblick*

den. Die Ergebnisse eröffnen zusätzliche Gestaltungsmöglichkeiten von Gitterstrukturen im Mikro- und Nanometerbereich und ermöglichen damit Verbesserungen der effektiven Steifigkeit und Druckfestigkeit.

# A. Anhang

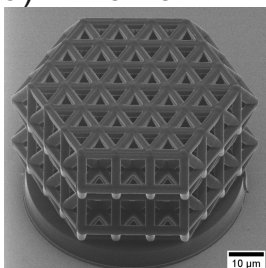
## A.1. Laserleistungsmessung der verwendeten Nanoscribe-Anlage

Tabelle A.1.: Übersicht der Laserleistung der verwendeten Nanoscribe-Anlage Photonic Professional PPGT2 (Nanoscribe GmbH, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland) in % und entsprechender Ausgangsleistung in mW. Die Werte wurden mit dem Thorlabs Photodiode-Leistungssensor S170C und dem 63er-Objektiv ( $NA = 1,4$ ) gemessen.

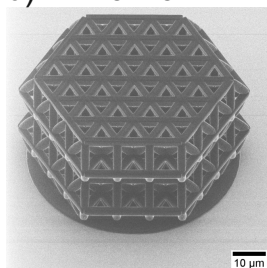
Laserleistung in %	10	20	25	30	40	45	50
Laserleistung in mW	2,7	5,4	6,7	8,0	10,6	11,9	13,3

## A.2. Polymere Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung

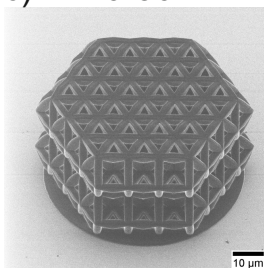
a) LP40-40



b) LP10-40i



c) LP20-50i



d) LP40-30i

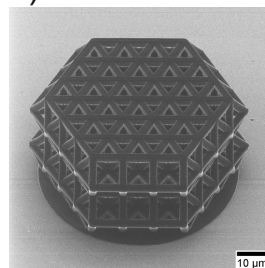
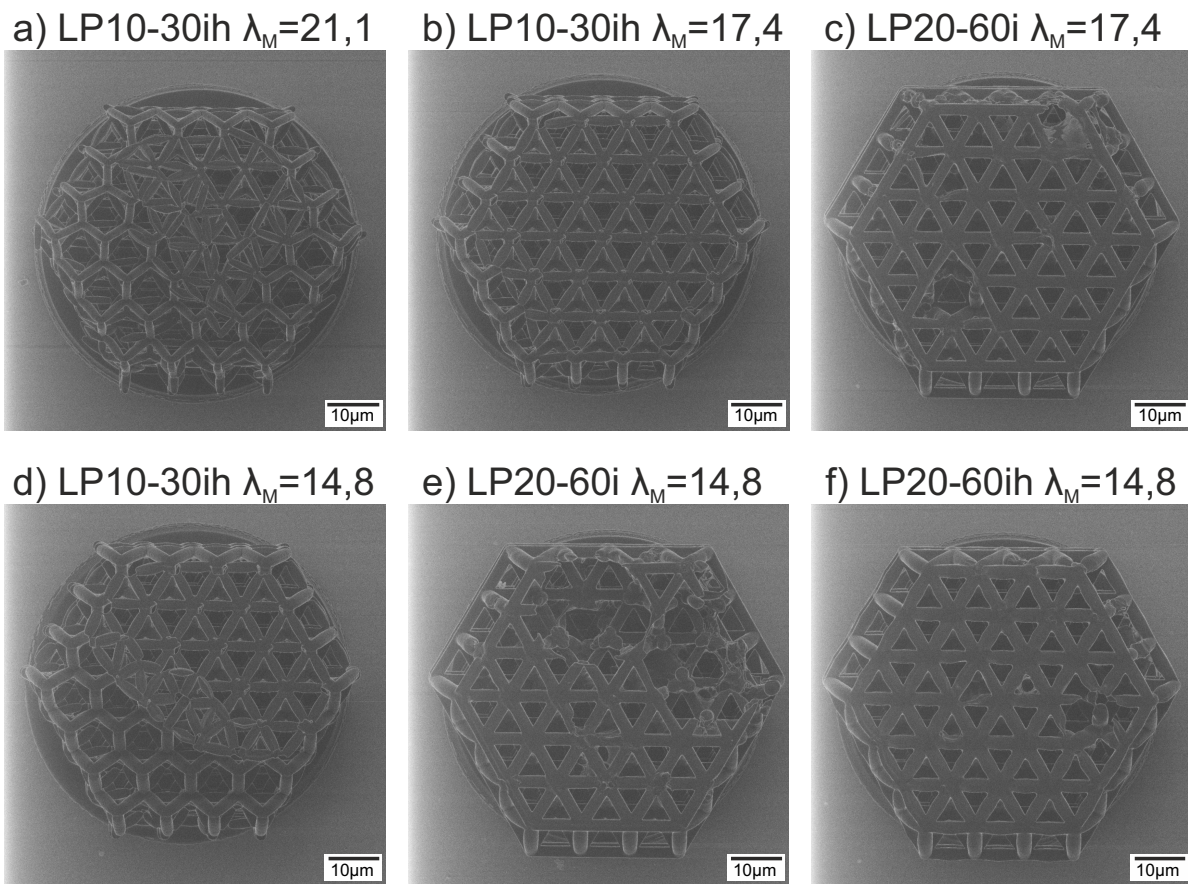


Abbildung A.1.: HIM-Aufnahmen der polymeren Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung in angewinkelten Balken, aufgenommen mit einem Verkippungswinkel von  $45^\circ$ . a) LP40-40, b) LP10-40i, c) LP20-50i, d) LP40-30i.

Tabelle A.2.: Polymere Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 14,8$  und verschiedenen Variationen der Laserleistungen in horizontalen und angewinkelten Balken. Die geometrische Charakterisierung wurde mittels HIM und REM durchgeführt. Messwerte aus dem NanoCT sind in der Tabelle gekennzeichnet. Es sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus jeweils drei Messwerten des Durchmessers  $D$ , der Höhe  $H$  und der Balkendurchmesser  $d_h^B$ ,  $d_h^K$ ,  $d_i^B$  und  $d_i^K$  aufgelistet. Zudem sind die relative Dichte  $\rho_{rel}$  und die Dichte  $\rho_{Architektur}$  in  $\text{g cm}^{-3}$ , die mit einer Dichte von  $1,17 \text{ g cm}^{-3}$  für IP-Dip berechnet wurde, angegeben [132].

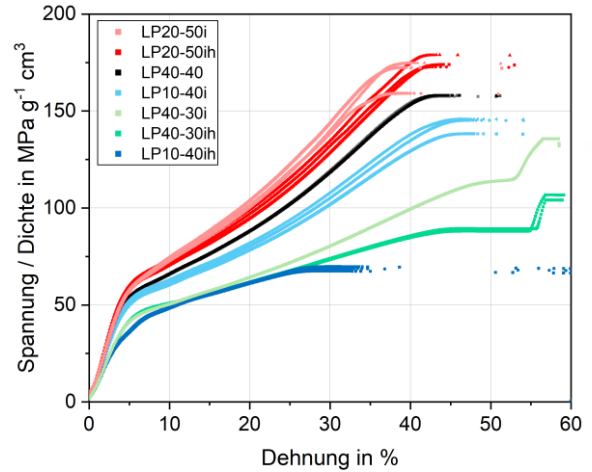
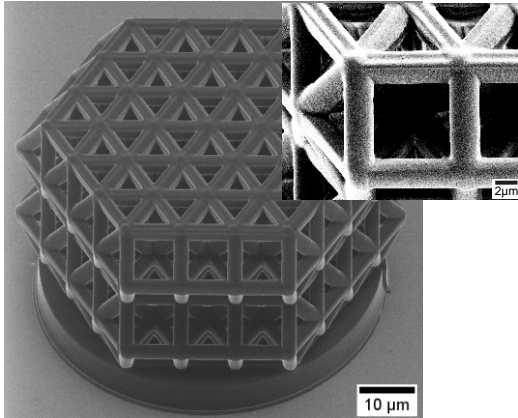
Probenbezeichnung	LP40-40	LP10-40		LP20-50		LP40-30	
Variation der Laserleistung	-	ih	i	ih	i	ih	i
D in $\mu\text{m}$	$60,2 \pm 0,1$	$56,3 \pm 0,1$	$60,2 \pm 0,0$	$59,3 \pm 0,1$	$60,9 \pm 0,1$	$59,5 \pm 0,1$	$60,4 \pm 0,0$
H in $\mu\text{m}$	$35,9 \pm 0,1$	$33,9 \pm 0,3$	$33,8 \pm 0,2$	$35,7 \pm 0,3$	$34,6 \pm 0,2$	$33,8 \pm 0,1$	$34,1 \pm 0,1$
$d_h^B$ in $\mu\text{m}$	$2,55 \pm 0,02$	$2,38 \pm 0,01$	$2,52 \pm 0,02$	$2,71 \pm 0,02$	$2,75 \pm 0,01$	$2,26 \pm 0,02$	$2,48 \pm 0,01$
$d_h^K$ in $\mu\text{m}$	$2,55 \pm 0,02$	$2,01 \pm 0,01$	$2,52 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,04$	$2,75 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,04$	$2,48 \pm 0,01$
$d_i^B$ in $\mu\text{m}$	$2,66 \pm 0,02$	$2,56 \pm 0,01$	$2,55 \pm 0,01$	$2,74 \pm 0,01$	$2,71 \pm 0,02$	$2,38 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,02$
$d_i^K$ in $\mu\text{m}$	$2,66 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,03$	$2,42 \pm 0,02$	$2,59 \pm 0,01$	$2,54 \pm 0,02$	$2,57 \pm 0,01$	$2,61 \pm 0,05$
$\rho_{rel}$ in % (REM+CAD)	39,4	36,5	36,8	40,7	40,7	35,1	36,1
$\rho_{Architektur}$ in $\text{g cm}^{-3}$	0,460	0,427	0,431	0,476	0,476	0,410	0,422
D in $\mu\text{m}$ (NanoCT)	$60,6 \pm 0,3$	$59,1 \pm 0,2$	-	-	-	-	-
H in $\mu\text{m}$ (NanoCT)	$35,4 \pm 0,1$	$33,7 \pm 0,2$	-	-	-	-	-
$\rho_{rel}$ in % (NanoCT)	$47,5 \pm 0,7$	$47,8 \pm 0,4$	-	-	-	-	-

A.2. Polymere Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung



**Abbildung A.2.:** HIM-Aufnahmen von polymeren Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung, die zu Defekten führen. Hierbei wird einerseits die Polymerisationsschwelle unterschritten (LP10-30) und andererseits Fehlstellen und Blasen durch zu hohe Energieeintrag eingebracht (LP20-60). a) LP10-30ih mit  $\lambda_M = 21,1$ , b) LP10-30ih mit  $\lambda_M = 17,4$ , c) LP20-60i mit  $\lambda_M = 17,4$ , d) LP10-30ih mit  $\lambda_M = 14,8$ , e) LP20-60i mit  $\lambda_M = 14,8$ , und f) LP20-60ih mit  $\lambda_M = 14,8$ .  $\lambda_M$  steht dabei für den Schlankheitsgrad des Modells, der anhand des Balkendurchmessers  $d_i^B$  berechnet wurde.

LP40-40  $\lambda_M=14,8$



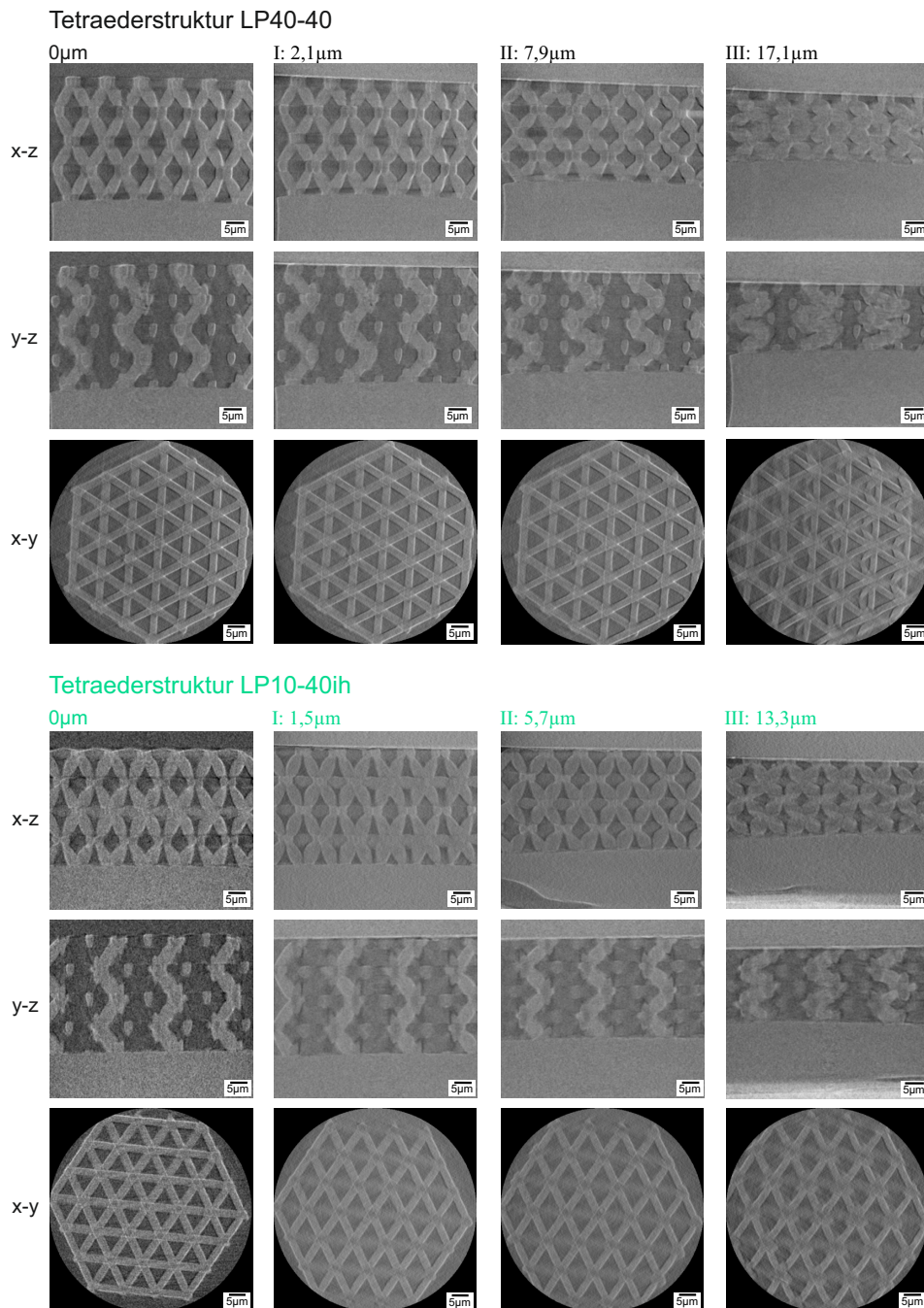
**Abbildung A.3.:** HIM-Aufnahmen von LP40-40 mit  $\lambda_M = 14,8$  und vergrößerter Ausschnitt der Probe, aufgenommen mit einem Verkipfungswinkel von  $45^\circ$ . Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Variationen der Laserleistung mit  $\lambda_M = 14,8$ . Es wurden jeweils drei Messungen pro Parametereinstellung durchgeführt.

Tabelle A.3.: Messergebnisse von Druckversuchen im Nanoindenter von polymeren Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung und  $\lambda_M = 14,8$  (vgl. Abb. A.3). Es sind effektive Festigkeit und Steifigkeit sowie die spezifischen Werte bezogen auf die Dichte angegeben. Es handelt sich um Mittelwerte mit Standardabweichung.

Probenbezeichnung	Festigkeit in MPa	Steifigkeit in GPa	Spezif. Festigkeit in MPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Spezif. Steifigkeit in GPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Anzahl der Tests
LP40-40	72,6 ± 0,1	0,59 ± 0,00	157,9 ± 0,3	1,33 ± 0,00	3
LP10-40ih	29,4 ± 0,5	0,4 ± 0,01	68,7 ± 1,1	0,92 ± 0,01	3
LP10-40i	61,6 ± 1,8	0,52 ± 0,03	143,1 ± 4,2	1,23 ± 0,04	3
LP20-50ih	80,4 ± 4,0	0,63 ± 0,02	168,8 ± 8,4	1,38 ± 0,05	3
LP20-50i	83,4 ± 1,6	0,65 ± 0,05	175,2 ± 3,3	1,40 ± 0,11	3
LP40-30ih	43,3 ± 0,8	0,38 ± 0,00	105,4 ± 1,9	0,96 ± 0,02	2
LP40-30i	59,2 ± 1,7	0,41 ± 0,01	140,2 ± 3,9	1,00 ± 0,02	3



## A.2. Polymere Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung



**Abbildung A.4.:** Absorptionskontrast-Tomogramme der polymeren Tetraederstrukturen LP40-40 und LP10-40ih  $\lambda_M = 14,8$ . Es sind x-z- und y-z- und x-y-Schnitte im unverformten Zustand und an den ersten drei Verschiebungsschritten aufgezeigt. Die Probenverschiebung ist über den Abbildungen angegeben und wurde anhand von drei Messungen über den Probenquerschnitt bestimmt. Horizontale Balken der Tetraederstruktur LP10-40ih zeigen im x-y-Schnitt in I, II und III kaum Kontrast. Dies ist auf die Ausrichtung der Tetraederstruktur zum Röntgenstrahl zurückzuführen und wurde für LP40-40 korrigiert. Die Probenausrichtung wird in [152] näher beschrieben.

Tabelle A.4.: Polymere Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$  und verschiedenen Variationen der Laserleistungen. Die geometrische Charakterisierung wurde mittels REM durchgeführt. Es sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus jeweils drei Messungen des Durchmessers  $D$ , der Höhe  $H$  und der Balkendurchmesser  $d_h^B$ ,  $d_h^K$ ,  $d_i^B$  und  $d_i^K$  aufgelistet. Zudem sind die relative Dichte  $\rho_{rel}$  und die Dichte  $\rho_{Architektur}$  in  $\text{g cm}^{-3}$ , die mit einer Dichte von  $1,17 \text{ g cm}^{-3}$  für IP-Dip berechnet wurde, angegeben [132].

Probenbezeichnung	LP40-40	LP10-40		LP20-50		LP40-30	
Variation der Laserleistung	-	ih	i	ih	i	ih	i
D in $\mu\text{m}$	$59,3 \pm 0,2$	$54,3 \pm 0,1$	$57,2 \pm 0,1$	$57,1 \pm 0,0$	$57,4 \pm 0,0$	$56,2 \pm 0,1$	$57,2 \pm 0,0$
H in $\mu\text{m}$	$35,4 \pm 0,1$	$34,4 \pm 0,1$	$33,7 \pm 0,0$	$35,0 \pm 0,3$	$34,5 \pm 0,1$	$34,2 \pm 0,0$	$34,4 \pm 0,1$
$d_h^B$ in $\mu\text{m}$	$1,86 \pm 0,00$	$1,74 \pm 0,07$	$1,88 \pm 0,09$	$2,10 \pm 0,12$	$1,95 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,03$	$1,90 \pm 0,00$
$d_h^K$ in $\mu\text{m}$	$1,86 \pm 0,00$	$1,33 \pm 0,00$	$1,88 \pm 0,09$	$1,60 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,01$	$1,83 \pm 0,05$	$1,90 \pm 0,00$
$d_i^B$ in $\mu\text{m}$	$1,87 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,01$	$2,05 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,02$	$1,73 \pm 0,02$
$d_i^K$ in $\mu\text{m}$	$1,87 \pm 0,03$	$1,60 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,02$	$1,92 \pm 0,04$	$1,89 \pm 0,01$	$1,92 \pm 0,02$	$1,92 \pm 0,02$
$\rho_{rel}$ in %	22,4	20,5	24,0	27,1	25,5	21,6	23,5
$\rho_{Architektur}$ in $\text{g cm}^{-3}$	0,262	0,240	0,281	0,317	0,298	0,253	0,275

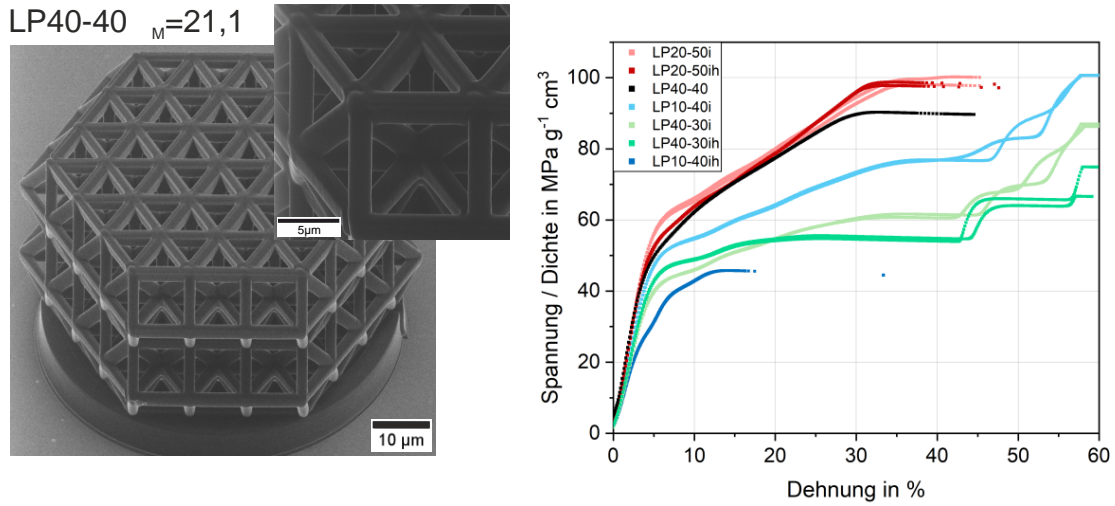


Abbildung A.5.: HIM-Aufnahmen von LP40-40 mit  $\lambda_M = 21,1$  und vergrößerter Ausschnitt der Probe, aufgenommen mit einem Verkipfungswinkel  $45^\circ$ . Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Variationen der Laserleistung mit  $\lambda_M = 21,1$ . Es wurden bis auf LP40-40 jeweils zwei Messungen pro Parametereinstellung durchgeführt.

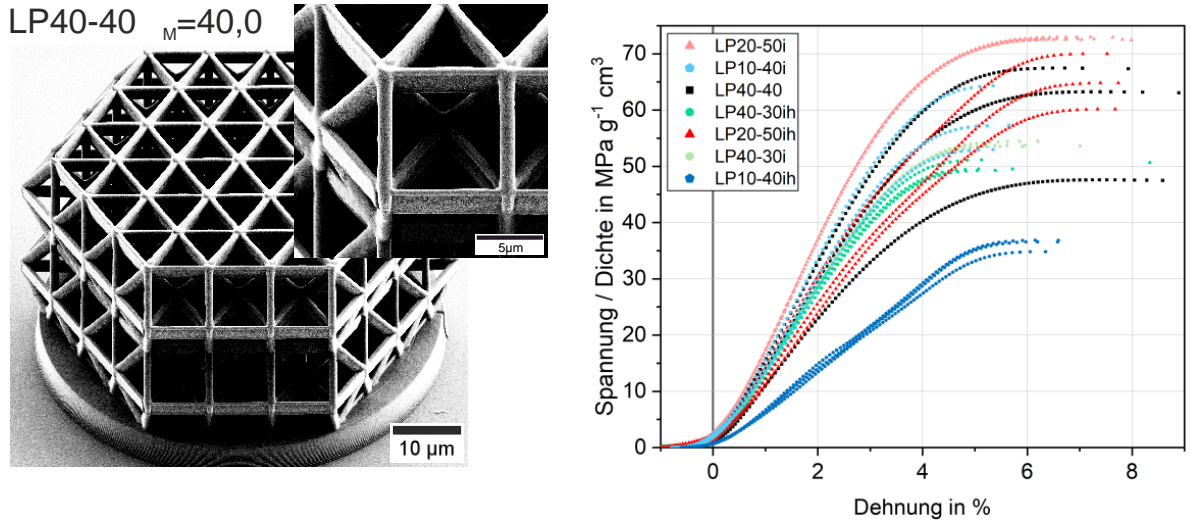
## A.2. Polymere Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung

Tabelle A.5.: Messergebnisse von Druckversuchen im Nanoindenter von polymeren Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung und  $\lambda_M = 21,1$  (vgl. Abb. A.5). Es sind effektive Festigkeit und Steifigkeit sowie die spezifischen Werte bezogen auf die Dichte angegeben. Es handelt sich um Mittelwerte mit Standardabweichung.

Probenbezeichnung	Festigkeit in MPa	Steifigkeit in GPa	Spezif. Festigkeit in MPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Spezif. Steifigkeit in GPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Anzahl der Tests
LP40-40	23,7	0,32	90,3	1,25	1
LP10-40ih	11,1 ± 0,20	0,21 ± 0,01	46,4 ± 0,8	0,85 ± 0,04	2
LP10-40i	28,3 ± 0,00	0,31 ± 0,01	100,7 ± 0,02	1,08 ± 0,001	2
LP20-50ih	31,2 ± 0,21	0,41 ± 0	98,3 ± 0,7	1,31 ± 0,05	2
LP20-50i	29,6 ± 0,5	0,39 ± 0	99,2 ± 1,5	1,32 ± 0	2
LP40-30ih	17,9 ± 1,5	0,25 ± 0	70,8 ± 5,8	1,01 ± 0,02	2
LP40-30i	23,8 ± 0,1	0,26 ± 0	86,6 ± 0,5	0,96 ± 0,01	2

Tabelle A.6.: Polymere Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 40,0$  und verschiedenen Variationen der Laserleistungen. Die geometrische Charakterisierung wurde mittels REM durchgeführt. Es sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus jeweils drei Messungen des Durchmessers  $D$ , der Höhe  $H$  und der Balkendurchmesser  $d_h^B$ ,  $d_h^K$ ,  $d_i^B$  und  $d_i^K$  aufgelistet. Zudem sind die relative Dichte  $\rho_{rel}$  und die Dichte  $\rho_{Architektur}$  in g cm<sup>-3</sup>, die mit einer Dichte von 1,17 g cm<sup>-3</sup> für IP-Dip berechnet wurde, angegeben [132].

Probenbezeichnung	LP40-40	LP10-40		LP20-50		LP40-30	
	-	ih	i	ih	i	ih	i
D in $\mu\text{m}$	56,4 ± 0,5	53,4 ± 0,4	55,3 ± 0,3	55,5 ± 0,3	56,6 ± 0,7	55,6 ± 0,2	56,2 ± 0,4
H in $\mu\text{m}$	34,5 ± 0,0	34,1 ± 0,2	33,6 ± 0,2	34,4 ± 0,0	34,5 ± 0,1	34,2 ± 0,0	33,7 ± 0,1
$d_h^B$ in $\mu\text{m}$	1,01 ± 0,06	0,89 ± 0,06	1,04 ± 0,08	1,22 ± 0,13	1,03 ± 0,11	0,79 ± 0,04	1,01 ± 0,08
$d_h^K$ in $\mu\text{m}$	1,01 ± 0,06	0,47 ± 0,04	1,04 ± 0,08	0,75 ± 0,1	1,03 ± 0,11	0,93 ± 0,09	1,01 ± 0,08
$d_i^B$ in $\mu\text{m}$	1,13 ± 0,01	1,13 ± 0,02	1,14 ± 0,02	1,28 ± 0,04	1,29 ± 0,02	0,99 ± 0,03	0,98 ± 0,03
$d_i^K$ in $\mu\text{m}$	1,13 ± 0,01	0,87 ± 0,03	0,86 ± 0,02	1,07 ± 0,01	1,07 ± 0,02	1,17 ± 0,06	1,18 ± 0,06
$\rho_{rel}$ in %	8,9	6,5	8,1	9,4	9,5	7,4	8,1
$\rho_{Architektur}$ in g cm <sup>-3</sup>	0,104	0,076	0,095	0,110	0,111	0,087	0,095



**Abbildung A.6.:** HIM-Aufnahmen von LP40-40 mit  $\lambda_M = 40,0$  und vergrößerter Ausschnitt der Probe, aufgenommen mit einem Verkippungswinkel  $45^\circ$ . Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Variationen der Laserleistung mit  $\lambda_M = 40,0$ . Es wurden jeweils drei Messungen pro Parametereinstellung durchgeführt.

Tabelle A.7.: Messergebnisse von Druckversuchen im Nanoindenter von polymeren Tetraederstrukturen mit verschiedenen Variationen der Laserleistung und  $\lambda_M = 40,0$  (vgl. Abb. A.6). Es sind effektive Festigkeit und Steifigkeit sowie die spezifischen Werte bezogen auf die Dichte angegeben. Es handelt sich um Mittelwerte mit Standardabweichung, die aus jeweils drei Druckversuchen berechnet wurden.

Probenbezeichnung	Festigkeit in MPa	Steifigkeit in GPa	Spezif. Festigkeit in MPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Spezif. Steifigkeit in GPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Anzahl der Tests
LP40-40	6,2 ± 0,9	0,15 ± 0,02	59,4 ± 10,5	1,44 ± 0,27	3
LP10-40ih	2,7 ± 0,1	0,05 ± 0,00	36,1 ± 1,1	0,72 ± 0,03	3
LP10-40i	5,5 ± 0,4	0,14 ± 0,01	58,2 ± 5,7	1,61 ± 0,12	3
LP20-50ih	7,2 ± 0,4	0,14 ± 0,01	65,0 ± 4,9	1,37 ± 0,19	3
LP20-50i	8,1 ± 0,0	0,20 ± 0,00	72,7 ± 0,2	1,93 ± 0,01	3
LP40-30ih	4,3 ± 0,1	0,12 ± 0,00	50,0 ± 1,0	1,36 ± 0,05	3
LP40-30i	5,1 ± 0,0	0,13 ± 0,00	53,9 ± 0,5	1,43 ± 0,01	3

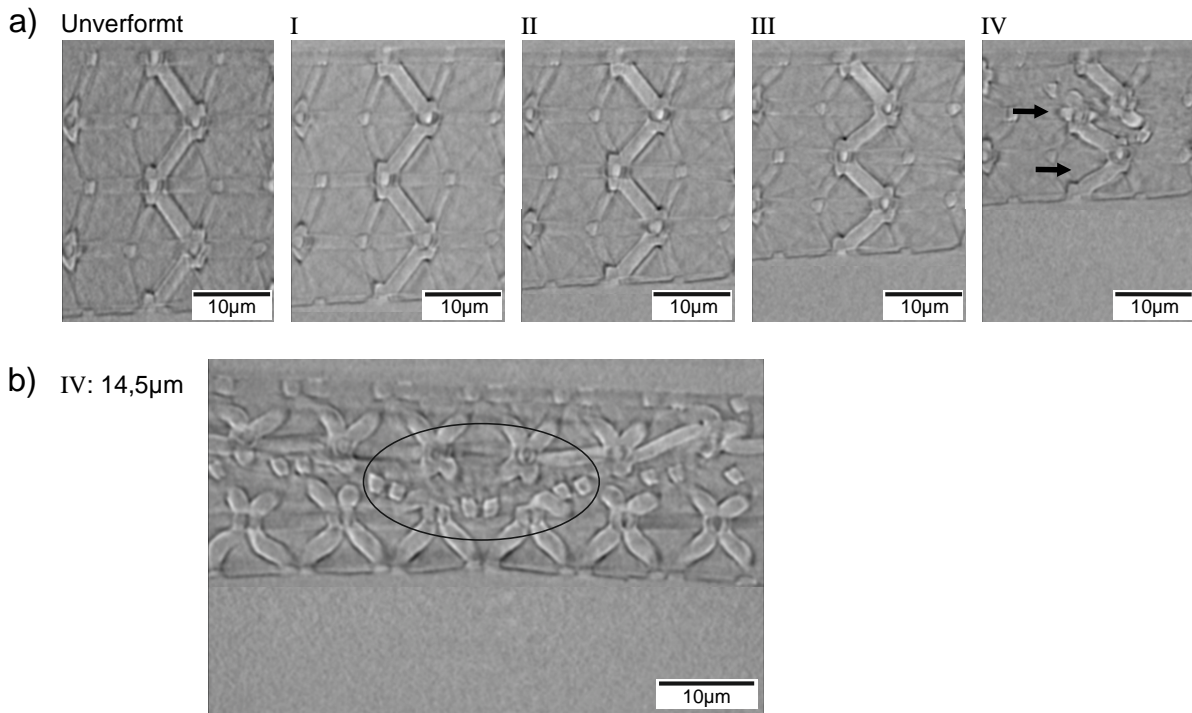
## A.3. Polymere Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt

Tabelle A.8.: Polymere Tetraederstrukturen mit  $\lambda_M = 21,1$ . Die geometrische Charakterisierung wurde mittels HIM und NanoCT durchgeführt. Es sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus jeweils drei Messungen des Durchmessers  $D$ , der Höhe  $H$  sowie der Durchmesser angewinkelter  $d_i$  und horizontaler Balken  $d_h$  aufgelistet. Ebenfalls ist die relative Dichte  $\rho_{rel}$  angegeben.

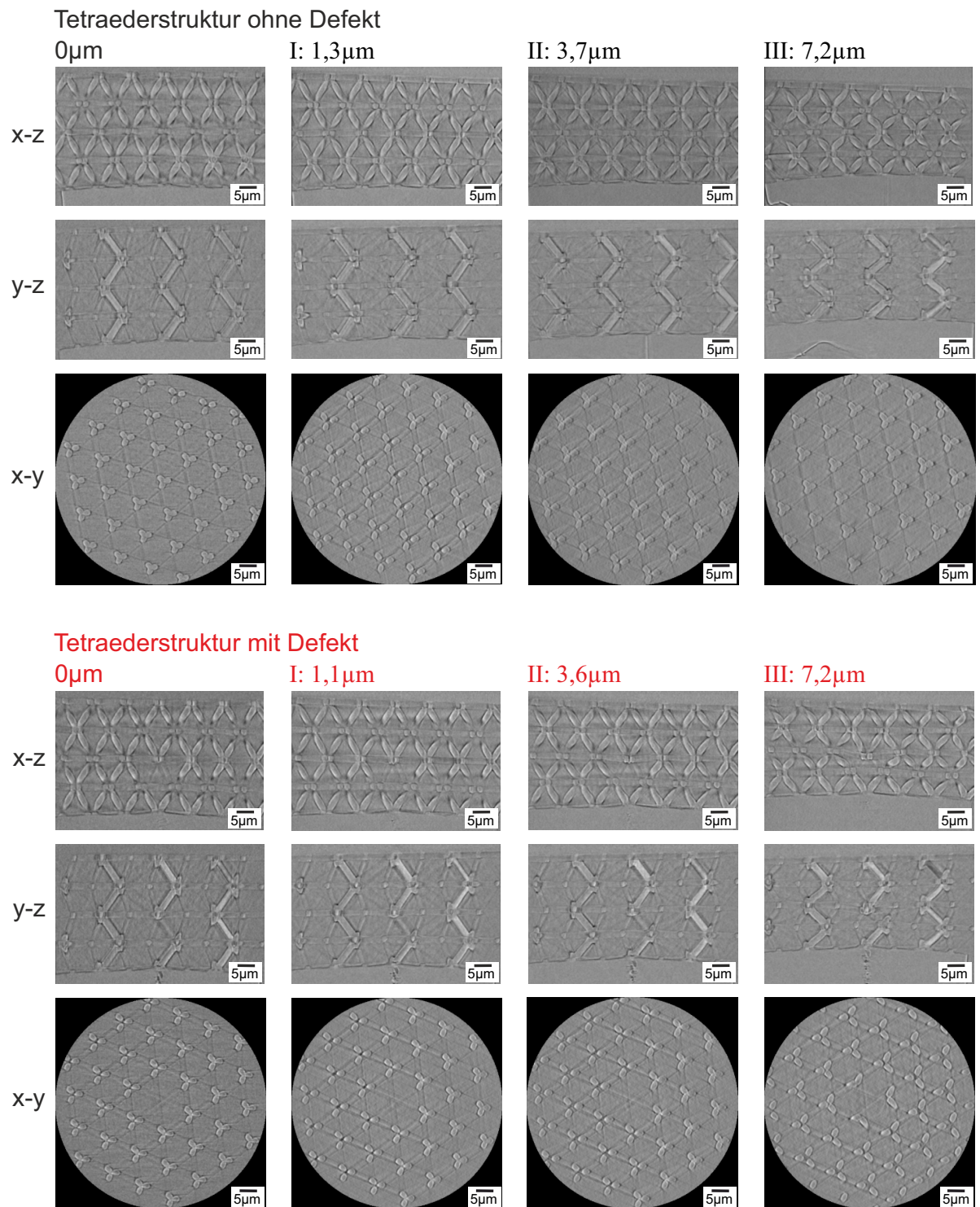
Methode	Größe	Messwert
Modell	LP in %	25
Modell	$d_i/a$ -Verhältnis	0,19
Modell	$\lambda_M$	21,1
HIM	$d_i/a$ -Verhältnis	0,17
HIM	$\lambda$	23,2
HIM	D in $\mu\text{m}$	$56,8 \pm 0,1$
HIM	H in $\mu\text{m}$	$33,5 \pm 0,2$
HIM	$d_h$ in $\mu\text{m}$	$1,50 \pm 0,04$
HIM	$d_i$ in $\mu\text{m}$	$1,63 \pm 0,00$
HIM	$\rho_{rel}$ in %	17,4
NanoCT	D in $\mu\text{m}$	$56,9 \pm 0,3$
NanoCT	H in $\mu\text{m}$	$33,9 \pm 0,7$
NanoCT	$d_h$ (Breite) in $\mu\text{m}$	$1,6 \pm 0,2$
NanoCT	$d_i$ (Breite) in $\mu\text{m}$	$2,1 \pm 0,1$
NanoCT	$d_h$ (Höhe) in $\mu\text{m}$	$2,3 \pm 0,3$
NanoCT	$d_i$ (Höhe) in $\mu\text{m}$	$2,2 \pm 0,1$
NanoCT	$\rho_{rel}$ in %	$19,8 \pm 0,1$

Tabelle A.9.: Messergebnisse der *ex situ* Druckversuche im Nanoindenter von polymeren Tetraederstrukturen ohne und mit eingefügtem Defekt mit  $\lambda_M = 21,1$ . Es sind Mittelwerte und Standardabweichung der effektiven Druckfestigkeit, E-Modul und Streckgrenze angegeben. Die Mittelwerte wurden aus drei Druckversuchen berechnet.

Tetraederstruktur	ohne Defekt	mit Defekt
Druckfestigkeit in MPa	$7,75 \pm 0,06$	$7,12 \pm 0,02$
E-Modul in MPa	$181,0 \pm 0,6$	$165,4 \pm 1,5$
Streckgrenze in MPa	$5,78 \pm 0,09$	$5,46 \pm 0,14$
Druckfestigkeit/Dichte in $\text{MPa g}^{-1} \text{cm}^3$ (HIM+CAD)	$38,08 \pm 0,33$	-
E-Modul/Dichte in $\text{MPa g}^{-1} \text{cm}^3$ (HIM+CAD)	$912,0 \pm 18,4$	-
Druckfestigkeit/Dichte in $\text{MPa g}^{-1} \text{cm}^3$ (NanoCT)	$33,46 \pm 0,24$	-
E-Modul/Dichte in $\text{MPa g}^{-1} \text{cm}^3$ (NanoCT)	$809,4 \pm 28,7$	-



**Abbildung A.7.:** a) Zernike Phasenkontrast-Tomogramme der Tetraederstruktur mit  $\lambda_M = 21,1$  mit Defekt im Schnitt y-z im unverformten Zustand und in den Verschiebungsschritten I bis IV. Dabei sind gebogene angewinkelte Balken in Verschiebungsschritt IV mit Pfeilen markiert. b) Zernike Phasenkontrast-Tomogramm der Tetraederstruktur mit Defekt im Schnitt x-z in Verschiebungsschritt IV mit einer Probenverschiebung von  $14,5 \mu\text{m}$ . Diese Ansicht zeigt die lokalisierte Verformung der Gitterstruktur am Defekt, die durch einen Kreis markiert ist.



**Abbildung A.8.:** Zernike Phasenkontrast-Tomogramme der polymeren Tetraederstrukturen ohne und mit Defekt mit  $\lambda_M = 21,1$ . Es sind x-z- und y-z- und x-y-Schnitte im unverformten Zustand und an den ersten drei Verschiebungsschritten aufgezeigt. Die Probenverschiebung ist über den Abbildungen angegeben und wurde anhand von drei Messungen über den Probenquerschnitt bestimmt.



## A.4. Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff

Tabelle A.10.: Abmessungen verschiedener Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff mit Variation der Laserleistung. Es sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus jeweils drei Messungen des Durchmessers  $D$ , der Höhe  $H$  und der Balkendurchmesser  $d_h^B$ ,  $d_h^K$ ,  $d_i^B$  und  $d_i^K$  aufgelistet, die mittels HIM und REM bestimmt wurden.

Probenbezeichnung	D in $\mu\text{m}$	H in $\mu\text{m}$	$d_h^B$ in $\mu\text{m}$	$d_h^K$ in $\mu\text{m}$	$d_i^B$ in $\mu\text{m}$	$d_i^K$ in $\mu\text{m}$
LP40-40(900 °C)	$13,5 \pm 0,0$	$7,5 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$
LP10-40i(900 °C)	$13,3 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$
LP10-40ih(900 °C)	$12,5 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,0$	$0,61 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,02$
LP20-50i(900 °C)	$13,6 \pm 0,0$	$7,7 \pm 0,0$	$0,60 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,02$
LP20-50ih(900 °C)	$13,3 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,00$	$0,69 \pm 0,01$
LP40-30i(900 °C)	$13,3 \pm 0,0$	$6,9 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,02$
LP40-30ih(900 °C)	$13,1 \pm 0,0$	$7,4 \pm 0,2$	$0,58 \pm 0,00$	$0,62 \pm 0,1$	$0,64 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,01$
LP40-40(600 °C)	$16,9 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,1$	$0,56 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,02$
LP20-50i(600 °C)	$16,9 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,0$	$0,56 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$
LP20-50ih(600 °C)	$16,8 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,5$	$0,66 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$

Tabelle A.11.: Werte der relativen Dichte  $\rho_{rel}$  und der Dichte  $\rho_{Architektur}$  für verschiedene Tetraederstrukturen bei den Pyrolysetemperaturen  $T_{max} = 900\text{ °C}$  und  $T_{max} = 600\text{ °C}$ .  $\rho_{Architektur}$  in  $\text{g cm}^{-3}$  wurde mit einer Dichte von  $1,5\text{ g cm}^{-3}$  für Glaskohlenstoff berechnet [121].

Probenbezeichnung	$T_{max}$ in °C	$\rho_{rel}$ in %	$\rho_{Architektur}$ in $\text{g cm}^{-3}$
LP40-40	900	41,8	0,627
LP10-40i	900	46,0	0,690
LP10-40ih	900	48,8	0,732
LP20-50i	900	44,8	0,672
LP20-50ih	900	48,3	0,724
LP40-30i	900	43,9	0,659
LP40-30ih	900	43,8	0,656
LP40-40	600	32,9	0,493
LP20-50i	600	34,5	0,518
LP20-50ih	600	37,6	0,564

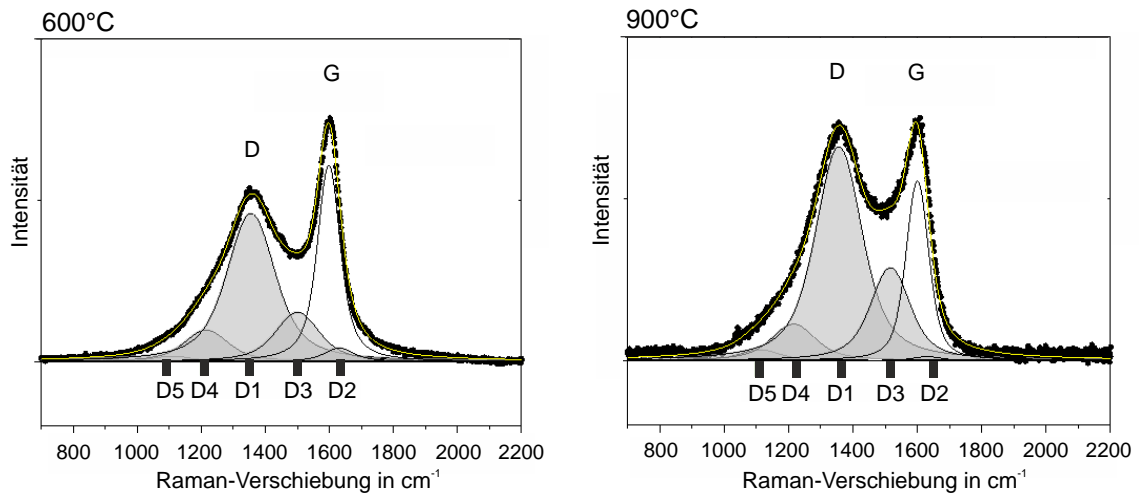


Abbildung A.9.: Detaillierte Raman-Spektren von Tetraederstrukturen pyrolysiert bei  $600\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$  mit den Komponenten D1 bis D5. Das Spektrum mit  $T_{max} = 600\text{ °C}$  wurde anhand der Tetraederstruktur LP25-25 an den Knoten gemessen. Für  $T_{max} = 900\text{ °C}$  wurden Messungen der Tetraederstruktur LP40-40 an den Balken durchgeführt. Positionen und Intensitäten der Komponenten sind in den folgenden Tabellen aufgelistet. Die Messungen wurden von Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt. Grafiken in Anlehnung an [128].

Tabelle A.12.: Übersicht der Position  $\omega$ , der Breite  $\Delta\omega$  und der relativen Intensität  $I_{rel}$  der Banden der Raman-Spektroskopie aus Abbildung A.9. Die Messung zeigt die Werte für Tetraederstrukturen nach einer Pyrolyse bei 600 °C. Das  $I_D/I_G$ -Verhältnis beträgt 2,3. Die Messungen wurden von Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt. In Anlehnung an [128].

600 °C	$\omega$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\omega$ in $\text{cm}^{-1}$	$I_{rel}$
G	1595	55	0,3
D2	1630	80	0,03
D3	1500	100	0,14
D1	1355	110	0,44
D4	1212	100	0,08
D5	1110	90	0,01

Tabelle A.13.: Übersicht der Position  $\omega$ , der Breite  $\Delta\omega$  und der relativen Intensität  $I_{rel}$  der Banden der Raman-Spektroskopie aus Abbildung A.9. Die Messung zeigt die Werte für Tetraederstrukturen nach einer Pyrolyse bei 900 °C. Das  $I_D/I_G$ -Verhältnis beträgt 4,0. Die Messungen wurden von Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt. In Anlehnung an [128].

900 °C	$\omega$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\omega$ in $\text{cm}^{-1}$	$I_{rel}$
G	1599	50	0,2
D2	1630	60	0,006
D3	1515	90	0,19
D1	1355	100	0,5
D4	1215	100	0,08
D5	1110	90	0,02

Tabelle A.14.: Übersicht der SPEM-Messungen von Tetraederstrukturen pyrolysiert bei 600 °C. Es sind Position  $E$ , Breite  $\Delta E$ , Asymmetrie  $A$ , relative Intensität  $I_{rel}$  und  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis der Linien aufgelistet. Die Messungen wurden von Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt. In Anlehnung an [128].

<b>C1s</b>	<b>E in eV</b>	<b><math>\Delta E</math> in eV</b>	<b>A</b>	<b><math>I_{rel}</math></b>	<b><math>sp^3/sp^2</math></b>
C <sub>0</sub>	284,25	0,59	-0,11	0,76	0,23
C <sub>1</sub>	285,3	0,9	-0,04	0,136	
C <sub>2</sub>	287,9	1,1	-0,02	0,041	
C <sub>3</sub>	290,2	1,5	-0,02	0,059	
<b>O1s</b>	<b>E in eV</b>	<b><math>\Delta E</math> in eV</b>	<b>A</b>	<b><math>I_{rel}</math></b>	<b>O/C-Verhältnis</b>
O <sub>1</sub>	531,9	0,7	0,01	0,311	0,08
O <sub>2</sub>	532,8	0,7	0,01	0,689	

Tabelle A.15.: Übersicht der SPEM-Messungen von Tetraederstrukturen pyrolysiert bei 900 °C. Es sind Position  $E$ , Breite  $\Delta E$ , Asymmetrie  $A$ , relative Intensität  $I_{rel}$  und  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis der Linien aufgelistet. Die Messungen wurden von Dr. Artur Böttcher (KIT - IPC) durchgeführt. In Anlehnung an [128].

<b>C1s</b>	<b>E in eV</b>	<b><math>\Delta E</math> in eV</b>	<b>A</b>	<b><math>I_{rel}</math></b>	<b><math>sp^3/sp^2</math></b>
C <sub>0</sub>	284,3	0,53	-0,08		0,15
C <sub>1</sub>	285,7	0,9	-0,04		
C <sub>2</sub>	287,7	1,1	-0,02		
C <sub>3</sub>	290,3	1,9	-0,02		
<b>O1s</b>	<b>E in eV</b>	<b><math>\Delta E</math> in eV</b>	<b>A</b>	<b><math>I_{rel}</math></b>	<b>O/C-Verhältnis</b>
O <sub>1</sub>	531,95	0,65	-0,005		0,001
O <sub>2</sub>	532,85	0,65	0,01		

Tabelle A.16.: Säulen aus Glaskohlenstoff mit Angaben der Herstellungsparameter Laserleistung LP in Prozent und der Druckgeschwindigkeit  $v$  in  $\mu\text{m/s}$ . Anhand von zwei verschiedenen Säulen wurde jeweils der Mittelwert mit Standardabweichung des Durchmessers  $D$  und der Höhe  $H$  nach einer Pyrolyse bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  berechnet. Ebenfalls ist der Mittelwert mit Standardabweichung des E-Moduls  $E$  aus jeweils drei Druckversuchen im Nanoindenter angegeben.

LP in %	$v$ in $\mu\text{m/s}$	$D$ in $\mu\text{m}$	$H$ in $\mu\text{m}$	$D_M$ in $\mu\text{m}$	$H_M$ in $\mu\text{m}$	$E$ in GPa
24	3000	5	15	$1,20 \pm 0,02$	$1,70 \pm 0,02$	$25,32 \pm 0,22$
24	3000	10	30	$2,60 \pm 0,01$	$4,70 \pm 0,00$	$32,42 \pm 0,27$
24	3000	20	60	$5,57 \pm 0,02$	$10,98 \pm 0,03$	$30,51 \pm 1,22$
24	10000	5	15	$1,01 \pm 0,03$	$1,90 \pm 0,01$	$27,17 \pm 2,02$
24	10000	10	30	$2,19 \pm 0,03$	$4,19 \pm 0,03$	$31,75 \pm 0,62$
24	10000	20	60	$4,81 \pm 0,01$	$9,50 \pm 0,03$	$30,62 \pm 1,08$
40	10000	5	15	$1,21 \pm 0,01$	$1,90 \pm 0,04$	$29,38 \pm 0,44$
40	10000	10	30	$2,61 \pm 0,02$	$4,51 \pm 0,04$	32,24
40	10000	20	60	$5,69 \pm 0,02$	$10,98 \pm 0,09$	$30,43 \pm 0,88$

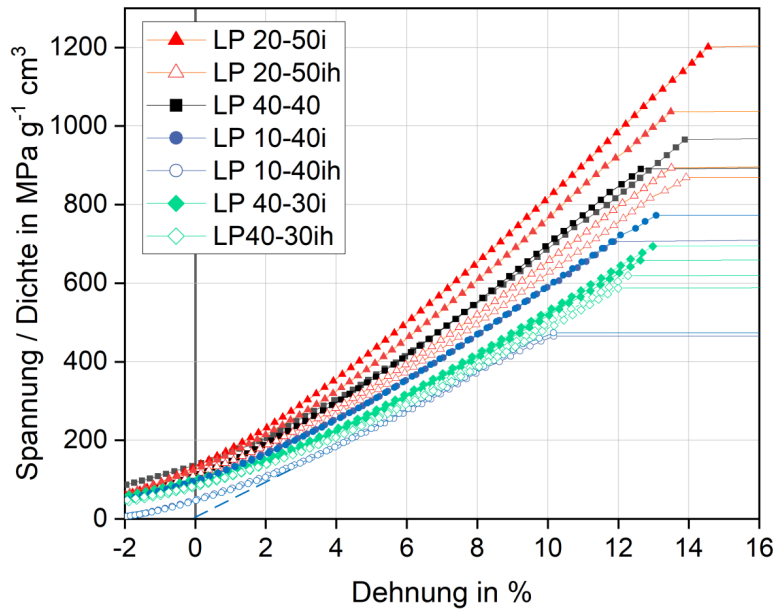
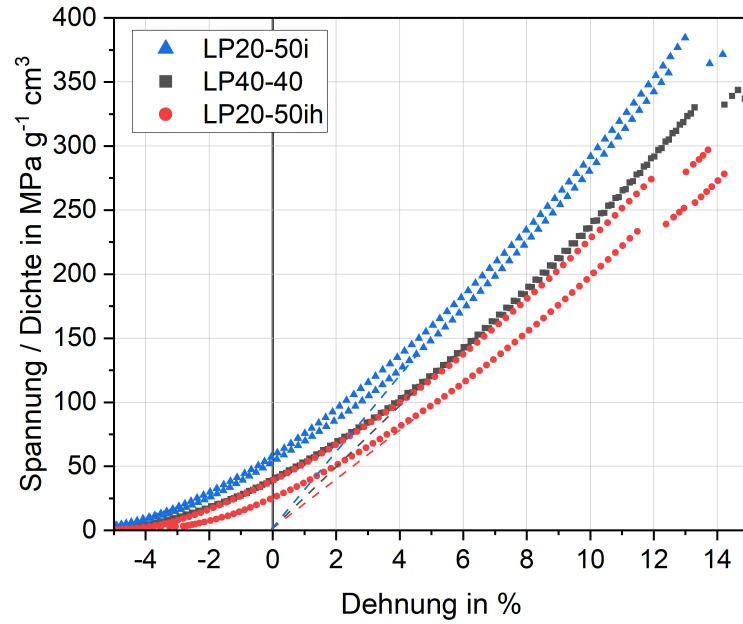


Abbildung A.10.: Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Druckversuchen im Nanoindenter der Tetraederstrukturen mit Variation der Laserleistung. Die Tetraederstrukturen wurden bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pyrolysiert und besitzen einen Schlankheitsgrad des Modells von  $\lambda_M = 14,8$ . Pro Parametereinstellung wurden mindestens zwei Druckversuche durchgeführt (vgl. Tab. A.17).



**Abbildung A.11.:** Spezifische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Druckversuchen im Nanoindenter der Tetraederstrukturen LP40-40, LP20-50i und LP20-50ih. Die Tetraederstrukturen wurden bei 600 °C pyrolysiert und besitzen einen Schlankheitsgrad des Modells von  $\lambda_M = 14,8$ . Pro Parametereinstellung wurden zwei Druckversuche durchgeführt.

Tabelle A.17.: Messergebnisse von Druckversuchen im Nanoindenter von Tetraederstrukturen aus Glaskohlenstoff mit verschiedenen Variationen der Laserleistung, pyrolysiert bei 600 °C und 900 °C (vgl. Abb. A.10 und A.11). Es sind Festigkeit und Steifigkeit sowie spezifische Werte bezogen auf die Dichte angegeben (vgl. Tabelle A.11). Es handelt sich um Mittelwerte mit Standardabweichung, die aus mindestens zwei Druckversuchen berechnet wurden.

Probenbezeichnung	Festigkeit in MPa	Steifigkeit in GPa	Spezif. Festigkeit in MPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Spezif. Steifigkeit in GPa g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>	Anzahl der Tests
LP40-40 (900 °C)	581,9 ± 23,4	4,65 ± 0,07	934,3 ± 43,5	7,12 ± 0,19	2
LP20-50i (900 °C)	731,3 ± 54,2	5,37 ± 0,30	1084,5 ± 82,7	7,97 ± 0,21	3
LP20-50ih (900 °C)	640,4 ± 11,8	4,88 ± 0,02	879,5 ± 10,2	6,51 ± 0,17	3
LP10-40i (900 °C)	455,5 ± 77,9	4,09 ± 0,04	653,8 ± 121,5	5,93 ± 0,03	3
LP10-40ih (900 °C)	359,8 ± 20,5	3,64 ± 0,08	489,1 ± 26,7	4,87 ± 0,13	3
LP40-30i (900 °C)	445,2 ± 11,8	3,59 ± 0,04	676,2 ± 18,0	5,38 ± 0,03	2
LP40-30ih (900 °C)	411,4 ± 22,8	3,38 ± 0,17	626,1 ± 34,7	5,23 ± 0,26	3
LP40-40 (600 °C)	161,8 ± 1,2	1,38 ± 0,01	327,8 ± 2,4	2,72 ± 0,02	2
LP20-50i (600 °C)	191,9 ± 7,1	1,56 ± 0,02	370,7 ± 13,7	3,00 ± 0,04	2
LP20-50ih (600 °C)	162,2 ± 5,3	1,30 ± 0,04	287,5 ± 9,4	2,36 ± 0,07	2

## B. Abkürzungen

<b>3D-DLW</b>	3D direktes Laserschreiben (englisch: 3D direct laser writing)
<b>A</b>	Fläche der obersten Ebene der Tetraederstrukturen
<b>a</b>	Balkenlänge
<b>B</b>	Balkenmitte
<b>CAD</b>	computer-aided design
<b>CT</b>	Computertomographie
<b>D</b>	Durchmesser der Gitterstrukturen
<b><math>D_M</math></b>	Durchmesser der Gitterstrukturen im Modell
<b><math>d_h</math></b>	Durchmesser horizontaler Balken
<b><math>d_i</math></b>	Durchmesser angewinkelter Balken
<b>DiLL</b>	Dip-in Laserlithographie
<b>eV</b>	Elektronenvolt
<b>F</b>	Kraft
<b>gwl</b>	general writing language
<b>H</b>	Höhe der Gitterstrukturen
<b><math>H_M</math></b>	Höhe der Gitterstrukturen im Modell
<b>HIM</b>	Heliumionenmikroskop
<b>I</b>	Flächenträgheitsmoment
<b><math>I_D</math></b>	Intensität der D-Bande

## B. Abkürzungen

<b><math>I_G</math></b>	Intensität der G-Bande
<b>K</b>	Knoten
<b><math>L_a</math></b>	Ausdehnung von Graphenlagen in der Basalebene
<b>LP</b>	Laserleistung (englisch: Laser power)
<b>mW</b>	Milliwatt
<b>NA</b>	Numerische Apertur
<b>nm</b>	Nanometer
<b>O/C</b>	Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>stl</b>	standard tessellation language
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop
<b><math>T_1, T_2, T_{max}</math></b>	Temperatur
<b><math>t_1, t_2, t_3</math></b>	Zeitintervall, Haltesegment
<b><math>t_{Rel}</math></b>	Relaxationszeit
<b>u</b>	Verschiebung
<b><math>V_{Struktur}</math></b>	Volumen der Tetraederstruktur
<b><math>V_{Voll}</math></b>	Volumen der Elementarzelle der Tetraederstruktur
<b>v</b>	Druckgeschwindigkeit
<b>XPS, SPEM</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy), Raster-Photoelektronenspektroskopie (englisch: Scanning photoelectron microscopy)
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction)
<b>Z</b>	Konnektivität



$\lambda$	Schlankheitsgrad angewinkelter Balken
$\lambda_M$	Schlankheitsgrad angewinkelter Balken des Modells
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\rho_{Architektur}$	Dichte der Gitterstrukturen
$\rho_{rel}$	Relative Dichte der Gitterstrukturen
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\sigma_{krit}$	Kritische Spannung nach Euler



# Literatur

- [1] N. A. Fleck, V. S. Deshpande und M. F. Ashby. „Micro-architected materials: past, present and future“. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 466.2121 (2010), S. 2495–2516.
- [2] M. Neitzel, P. Mitschang und U. Breuer. *Handbuch Verbundwerkstoffe*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014, S. 1 ff.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. *Innovationen für die Energiewende - 7. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung*. S. 69 f. Berlin, September 2018.
- [4] S. Maruo, O. Nakamura und S. Kawata. „Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization“. *Optics letters* 22.2 (1997), S. 132–134.
- [5] X. Zheng, J. Deotte, M. P. Alonso, G. R. Farquar, T. H. Weisgraber, S. Gemberling, H. Lee, N. Fang und C. M. Spadaccini. „Design and optimization of a light-emitting diode projection micro-stereolithography three-dimensional manufacturing system“. *The Review of scientific instruments* 83.12 (2012), 125001.
- [6] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker und M. Khorasani. *Additive Manufacturing Technologies*. 3rd Edition. Cham, Schweiz: Springer Nature, 2021, S. 572 ff.
- [7] J. Bauer, L. R. Meza, T. A. Schaedler, R. Schwaiger, X. Zheng und L. Valdevit. „Nanolattices: An Emerging Class of Mechanical Metamaterials“. *Advanced materials* 29.40 (2017), 1701850.
- [8] R. Schwaiger, L. R. Meza und X. Li. „The extreme mechanics of micro- and nanoarchitected materials“. *MRS Bulletin* 44.10 (2019), S. 758–765.
- [9] J. Christensen, M. Kadic, M. Wegener und O. Kraft. „Vibrant times for mechanical metamaterials“. *MRS Communications* 5.3 (2015), S. 453–462.
- [10] M. Kadic, G. W. Milton, M. van Hecke und M. Wegener. „3D metamaterials“. *Nature Reviews Physics* 1.3 (2019), S. 198–210.

- [11] A. Albiez und R. Schwaiger. „Size Effect on the Strength and Deformation Behavior of Glassy Carbon Nanopillars“. *MRS Advances* 4.2 (2019), S. 133–138.
- [12] L. R. Meza, S. Das und J. R. Greer. „Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional ceramic nanolattices“. *Science* 345.6202 (2014), S. 1322–1326.
- [13] T. A. Schaedler, A. J. Jacobsen, A. Torrents, A. E. Sorensen, J. Lian, J. R. Greer, L. Valdevit und W. B. Carter. „Ultralight metallic microlattices“. *Science* 334.6058 (2011), S. 962–965.
- [14] H. Gao, B. Ji, I. L. Jäger, E. Arzt und P. Fratzl. „Materials become insensitive to flaws at nanoscale: lessons from nature“. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100.10 (2003), S. 5597–5600.
- [15] E. Arzt. „Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review“. *Acta Materialia* 46.16 (1998), S. 5611–5626.
- [16] O. Kraft, P. A. Gruber, R. Mönig und D. Weygand. „Plasticity in Confined Dimensions“. *Annual Review of Materials Research* 40.1 (2010), S. 293–317.
- [17] J. Aizenberg, J. C. Weaver, M. S. Thanawala, V. C. Sundar, D. E. Morse und P. Fratzl. „Skeleton of *Euplectella* sp.: structural hierarchy from the nanoscale to the macroscale“. *Science* 309.5732 (2005), S. 275–278.
- [18] P. Fratzl, H. S. Gupta, E. P. Paschalis und P. Roschger. „Structure and mechanical quality of the collagen–mineral nano-composite in bone“. *J. Mater. Chem.* 14.14 (2004), S. 2115–2123.
- [19] J. Schwiedrzik, R. Raghavan, A. Bürki, V. LeNader, U. Wolfram, J. Michler und P. Zysset. „In situ micropillar compression reveals superior strength and ductility but an absence of damage in lamellar bone“. *Nature materials* 13.7 (2014), S. 740–747.
- [20] J. Bauer, A. Schroer, R. Schwaiger und O. Kraft. „Approaching theoretical strength in glassy carbon nanolattices“. *Nature Materials* 15 (2016), S. 438–444.
- [21] T. Juarez, A. Schroer, R. Schwaiger und A. M. Hodge. „Evaluating sputter deposited metal coatings on 3D printed polymer micro-truss structures“. *Materials & Design* 140 (2018), S. 442–450.
- [22] R. M. Latture, R. X. Rodriguez, L. R. Holmes und F. W. Zok. „Effects of nodal fillets and external boundaries on compressive response of an octet truss“. *Acta Materialia* 149 (2018), S. 78–87.

- [23] A. Schroer, J. M. Wheeler und R. Schwaiger. „Deformation behavior and energy absorption capability of polymer and ceramic-polymer composite microlattices under cyclic loading“. *Journal of Materials Research* 33.3 (2018), S. 274–289.
- [24] S. C. L. Fischer, L. Hillen und C. Eberl. „Mechanical Metamaterials on the Way from Laboratory Scale to Industrial Applications: Challenges for Characterization and Scalability“. *Materials* 13.16 (2020), 3605.
- [25] D. Pasini und J. K. Guest. „Imperfect architected materials: Mechanics and topology optimization“. *MRS Bulletin* 44.10 (2019), S. 766–772.
- [26] A. J. D. Shaikeea, H. Cui, M. O’Masta, X. R. Zheng und V. S. Deshpande. „The toughness of mechanical metamaterials“. *Nature materials* 21.3 (2022), S. 297–304.
- [27] W. Ronan, V. S. Deshpande und N. A. Fleck. „The tensile ductility of cellular Solids: The role of imperfections“. *International Journal of Solids and Structures* 102-103 (2016), S. 200–213.
- [28] R. M. Latture, M. R. Begley und F. W. Zok. „Defect Sensitivity of Truss Strength“. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 124 (2019), S. 489–504.
- [29] P. E. Seiler, K. Li, V. S. Deshpande und N. A. Fleck. „The Influence of Strut Waviness on the Tensile Response of Lattice Materials“. *Journal of Applied Mechanics* 88.3 (2021), 1349.
- [30] Z. Vangelatos, K. Komvopoulos und C. P. Grigoropoulos. „Vacancies for controlling the behavior of microstructured three-dimensional mechanical metamaterials“. *Mathematics and Mechanics of Solids* 24.2 (2019), S. 511–524.
- [31] A. Gross, P. Pantidis, K. Bertoldi und S. Gerasimidis. „Correlation between topology and elastic properties of imperfect truss-lattice materials“. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 124 (2019), S. 577–598.
- [32] A. Schroer, J. Bauer, R. Schwaiger und O. Kraft. „Optimizing the mechanical properties of polymer resists for strong and light-weight micro-truss structures“. *Extreme Mechanics Letters* 8 (2016), S. 283–291.
- [33] L. R. Meza, G. P. Phlipot, C. M. Portela, A. Maggi, L. C. Montemayor, A. Comella, D. M. Kochmann und J. R. Greer. „Reexamining the mechanical property space of three-dimensional lattice architectures“. *Acta Materialia* 140 (2017), S. 424–432.

- [34] J. Bauer, A. Schroer, R. Schwaiger und O. Kraft. „The Impact of Size and Loading Direction on the Strength of Architected Lattice Materials“. *Advanced Engineering Materials* 18.9 (2016), S. 1537–1543.
- [35] J. Bauer, C. Crook, A. G. Izzard, Z. C. Eckel, N. Ruvalcaba, T. A. Schaedler und L. Valdevit. „Additive Manufacturing of Ductile, Ultrastrong Polymer-Derived Nanoceramics“. *Matter* 1.6 (2019), S. 1547–1556.
- [36] L. R. Meza, A. J. Zelhofer, N. Clarke, A. J. Mateos, D. M. Kochmann und J. R. Greer. „Resilient 3D hierarchical architected metamaterials“. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112.37 (2015), S. 11502–11507.
- [37] J. R. Greer und V. S. Deshpande. „Three-dimensional architected materials and structures: Design, fabrication, and mechanical behavior“. *MRS Bulletin* 44.10 (2019), S. 750–757.
- [38] R. Lakes. „Foam structures with a negative Poisson’s ratio“. *Science* 235 (1987), S. 1038–1040.
- [39] X. Ren, R. Das, P. Tran, T. D. Ngo und Y. M. Xie. „Auxetic metamaterials and structures: a review“. *Smart Materials and Structures* 27.2 (2018), 023001.
- [40] R. Lakes. „Elastic and viscoelastic behavior of chiral materials“. *International Journal of Mechanical Sciences* 43.7 (2001), S. 1579–1589.
- [41] R. Schittny, T. Bückmann, M. Kadic und M. Wegener. „Elastic measurements on macroscopic three-dimensional pentamode metamaterials“. *Applied Physics Letters* 103.23 (2013), 231905.
- [42] J. Qu, M. Kadic und M. Wegener. „Poroelastic metamaterials with negative effective static compressibility“. *Applied Physics Letters* 110.17 (2017), 171901.
- [43] R. Gatt und J. N. Grima. „Negative compressibility“. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 2.5 (2008), S. 236–238.
- [44] A. A. Phoenix und E. Wilson. „Adaptive Thermal Conductivity Metamaterials: Enabling Active and Passive Thermal Control“. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications* 10.5 (2018), 051020.
- [45] Y. Liu, H. Wang, J. Ho, R. C. Ng, R. J. H. Ng, V. H. Hall-Chen, E. H. H. Koay, Z. Dong, H. Liu, C. Qiu, J. R. Greer und J. K. W. Yang. „Structural color three-dimensional printing by shrinking photonic crystals“. *Nature communications* 10.1 (2019), 4340.

- [46] G. Palma, H. Mao, L. Burghignoli, P. Göransson und U. Iemma. „Acoustic Metamaterials in Aeronautics“. *Applied Sciences* 8.6 (2018), 971.
- [47] P. Fratzl und R. Weinkamer. „Nature’s hierarchical materials“. *Progress in Materials Science* 52.8 (2007), S. 1263–1334.
- [48] C. Crook, J. Bauer, A. G. Izard, C. Santos de Oliveira, J. Martins de Souza e Silva, J. B. Berger und L. Valdevit. „Plate-nanolattices at the theoretical limit of stiffness and strength“. *Nature communications* 11.1 (2020), 1579.
- [49] D. W. Abueidda, M. Bakir, R. K. Abu Al-Rub, J. S. Bergström, N. A. Sobh und I. Jasiuk. „Mechanical properties of 3D printed polymeric cellular materials with triply periodic minimal surface architectures“. *Materials & Design* 122 (2017), S. 255–267.
- [50] D. M. Kochmann, J. B. Hopkins und L. Valdevit. „Multiscale modeling and optimization of the mechanics of hierarchical metamaterials“. *MRS Bulletin* 44.10 (2019), S. 773–781.
- [51] M. Zhao, X. Li, D. Z. Zhang und W. Zhai. „Geometry effect on mechanical properties and elastic isotropy optimization of bamboo-inspired lattice structures“. *Additive Manufacturing* 64 (2023), 103438.
- [52] M. F. Ashby. „The properties of foams and lattices“. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 364.1838 (2006), S. 15–30.
- [53] Q. Ge, Z. Li, Z. Wang, K. Kowsari, W. Zhang, X. He, J. Zhou und N. X. Fang. „Projection micro stereolithography based 3D printing and its applications“. *International Journal of Extreme Manufacturing* 2.2 (2020), 022004.
- [54] A. Bertsch und P. Renaud. „Microstereolithography“. In: *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization* (Ed.: T. Baldacchini). 2nd Edition. Oxford, UK: Elsevier/William Andrew, 2020, S. 50 f.
- [55] I. Gibson, D. Rosen und B. Stucker. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*. 2. Aufl. New York, USA: Springer Science+Business Media, 2015, S. 26 und S. 66–67.
- [56] X. Wendy Gu und J. R. Greer. „Ultra-strong architected Cu meso-lattices“. *Extreme Mechanics Letters* 2 (2015), S. 7–14.

- [57] K. Weißenbruch, E. D. Lemma, M. Hippler und M. Bastmeyer. „Micro-scaffolds as synthetic cell niches: recent advances and challenges“. *Current opinion in biotechnology* 73 (2022), S. 290–299.
- [58] X. Zhao, G. Duan, A. Li, C. Chen und X. Zhang. „Integrating microsystems with metamaterials towards metadevices“. *Microsystems & nanoengineering* 5 (2019), 5.
- [59] S. J. Yeo, M. J. Oh und P. J. Yoo. „Structurally Controlled Cellular Architectures for High-Performance Ultra-Lightweight Materials“. *Advanced materials* 31.34 (2019), e1803670.
- [60] J. C. Maxwell. „L. On the calculation of the equilibrium and stiffness of frames“. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 27.182 (1864), S. 294–299.
- [61] V. S. Deshpande, M. F. Ashby und N. A. Fleck. „Foam topology: bending versus stretching dominated architectures“. *Acta Materialia* 49.6 (2001), S. 1035–1040.
- [62] D. D. Symons und N. A. Fleck. „The Imperfection Sensitivity of Isotropic Two-Dimensional Elastic Lattices“. *Journal of Applied Mechanics* 75.5 (2008), 051011.
- [63] W. Brocks. *Plasticity and Fracture*. Bd. 244. Cham, Schweiz: Springer International Publishing, 2018, S. 130 f.
- [64] L. Valdevit, S. W. Godfrey, T. A. Schaedler, A. J. Jacobsen und W. B. Carter. „Compressive strength of hollow microlattices: Experimental characterization, modeling, and optimal design“. *Journal of Materials Research* 28.17 (2013), S. 2461–2473.
- [65] C. M. Portela, J. R. Greer und D. M. Kochmann. „Impact of node geometry on the effective stiffness of non-slender three-dimensional truss lattice architectures“. *Extreme Mechanics Letters* 22 (2018), S. 138–148.
- [66] C. Spura. *Technische Mechanik 2. Elastostatik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 139 ff.
- [67] D. Gross, W. Ehlers, P. Wriggers, J. Schröder und R. Müller. *Mechanics of Materials – Formulas and Problems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 182 ff.
- [68] L.R. Meza. „Design, Fabrication, and Mechanical Property Analysis of 3D“. Dissertation. Pasadena, USA: California Institute of Technologie, 2016.



- [69] L. Salari-Sharif, T. A. Schaedler und L. Valdevit. „Energy dissipation mechanisms in hollow metallic microlattices“. *Journal of Materials Research* 29.16 (2014), S. 1755–1770.
- [70] D. Gross und T. Seelig. *Bruchmechanik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 357 ff.
- [71] T. Frenzel, C. Findeisen, M. Kadic, P. Gumbsch und M. Wegener. „Tailored Buckling Microlattices as Reusable Light-Weight Shock Absorbers“. *Advanced materials* 28.28 (2016), S. 5865–5870.
- [72] E. D. Lemma, F. Rizzi, T. Dattoma, B. Spagnolo, L. Sileo, A. Quattieri, M. de Vittorio und F. Pisanello. „Mechanical properties tunability of three-dimensional polymeric structures in two-photon lithography“. *IEEE Transactions on Nanotechnology* 16.1 (2016), S. 23–31.
- [73] G. Subhash, Q. Liu und X. Gao. „Quasistatic and high strain rate uniaxial compressive response of polymeric structural foams“. *International Journal of Impact Engineering* 32.7 (2006), S. 1113–1126.
- [74] S. Krödel, L. Li, A. Constantinescu und C. Daraio. „Stress relaxation in polymeric microlattice materials“. *Materials & Design* 130 (2017), S. 433–441.
- [75] M. F. Berwind, A. Kamas und C. Eberl. „A Hierarchical Programmable Mechanical Metamaterial Unit Cell Showing Metastable Shape Memory“. *Advanced Engineering Materials* 20.11 (2018), 1800771.
- [76] A. R. Garcia-Taormina, C. M. Kurpiers, R. Schwaiger und A. M. Hodge. „Coatings for Core–Shell Composite Micro–Lattice Structures: Varying Sputtering Parameters“. *Advanced Engineering Materials* 24.4 (2022), 2101264.
- [77] J. Bauer, S. Hengsbach, I. Tesari, R. Schwaiger und O. Kraft. „High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture“. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111.7 (2014), S. 2453–2458.
- [78] L. R. Meza und J. R. Greer. „Mechanical characterization of hollow ceramic nanolattices“. *Journal of Materials Science* 49.6 (2014), S. 2496–2508.
- [79] J. Bauer, A. G. Izzard, Y. Zhang, T. Baldacchini und L. Valdevit. „Programmable Mechanical Properties of Two–Photon Polymerized Materials: From Nanowires to Bulk“. *Advanced Materials Technologies* 4.9 (2019), 1900146.

- [80] J. Rys, S. Steenhusen, C. Schumacher, C. Cronauer und C. Daraio. „Locally addressable material properties in 3D micro-architectures“. *Extreme Mechanics Letters* 28 (2019), S. 31–36.
- [81] B. G. Compton und J. A. Lewis. „3D-printing of lightweight cellular composites“. *Advanced materials* 26.34 (2014), S. 5930–5935.
- [82] C. Yuan, X. Mu, C. K. Dunn, J. Haidar, T. Wang und H. J. Qi. „Thermomechanically Triggered Two-Stage Pattern Switching of 2D Lattices for Adaptive Structures“. *Advanced Functional Materials* 28.18 (2018), 1705727.
- [83] A. L. Ruschel und F. W. Zok. „A bi-material concept for periodic dissipative lattices“. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 145 (2020), 104144.
- [84] J. Bauer, J. A. Kraus, C. Crook, J. J. Rimoli und L. Valdevit. „Tensegrity Metamaterials: Toward Failure-Resistant Engineering Systems through Delocalized Deformation“. *Advanced materials* 33.10 (2021), e2005647.
- [85] M. Cang, L. Zhang, Y. Wang, J. Fu, Z. Luo, Z. Kang, M. W. Fu und M. Y. Wang. „An efficient method for design of lattice core sandwich structures with superior buckling strength under compression“. *Engineering Optimization* (2023), S. 1–19.
- [86] A. Nazir, A. B. Arshad und J. Jeng. „Buckling and Post-Buckling Behavior of Uniform and Variable-Density Lattice Columns Fabricated Using Additive Manufacturing“. *Materials* 12.21 (2019), 3539.
- [87] A. Du Plessis, I. Yadroitsava und I. Yadroitsev. „Effects of defects on mechanical properties in metal additive manufacturing: A review focusing on X-ray tomography insights“. *Materials & Design* 187 (2020), 108385.
- [88] D. Jang, L. R. Meza, F. Greer und J. R. Greer. „Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures“. *Nature materials* 12.10 (2013), S. 893–898.
- [89] A. A. Griffith. „VI. The phenomena of rupture and flow in solids“. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 221.582-593 (1921), S. 163–198.
- [90] E. Hu, I. P. Seetoh und C. Q. Lai. „Machine learning assisted investigation of defect influence on the mechanical properties of additively manufactured architected materials“. *International Journal of Mechanical Sciences* 221 (2022), 107190.
- [91] J. C. Wallach und L. J. Gibson. „Defect sensitivity of a 3D truss material“. *Scripta Materialia* 45.6 (2001), S. 639–644.

- [92] L. Liu, P. Kamm, F. García-Moreno, J. Banhart und D. Pasini. „Elastic and failure response of imperfect three-dimensional metallic lattices: the role of geometric defects induced by Selective Laser Melting“. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 107 (2017), S. 160–184.
- [93] J. Fischer und M. Wegener. „Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [Invited]“. *Optical Materials Express* 1.4 (2011), 614.
- [94] D. Melancon, Z. S. Bagheri, R. B. Johnston, L. Liu, M. Tanzer und D. Pasini. „Mechanical characterization of structurally porous biomaterials built via additive manufacturing: experiments, predictive models, and design maps for load-bearing bone replacement implants“. *Acta biomaterialia* 63 (2017), S. 350–368.
- [95] R. Wang, H. Ye, J. Cheng, H. Li, P. Zhu, B. Li, R. Fan, J. Chen, Y. Lu und Q. Ge. „Ultrastrong and damage-tolerant ceramic architectures via 3D printing“. *Additive Manufacturing* 61 (2023), 103361.
- [96] X. Zhang, A. Vyatskikh, H. Gao, J. R. Greer und X. Li. „Lightweight, flaw-tolerant, and ultrastrong nanoarchitected carbon“. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116.14 (2019), S. 6665–6672.
- [97] A. S. Meeussen, E. C. Oğuz, Y. Shokef und M. van Hecke. „Topological defects produce exotic mechanics in complex metamaterials“. *Nature Physics* 16.3 (2020), S. 307–311.
- [98] Z. Vangelatos, K. Komvopoulos und C. P. Grigoropoulos. „Regulating the mechanical behavior of metamaterial microlattices by tactical structure modification“. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 144 (2020), 104112.
- [99] Z. Vangelatos, L. Wang und C. P. Grigoropoulos. „Laser pyrolysis for controlled morphing and chemical modification on 3D microlattices“. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 30.5 (2020), 055008.
- [100] S. K. Saha, J. S. Oakdale, J. A. Cuadra, C. Divin, J. Ye, J. Forien, L. B. Bayu Aji, J. Biener und W. L. Smith. „Radiopaque Resists for Two-Photon Lithography To Enable Submicron 3D Imaging of Polymer Parts via X-ray Computed Tomography“. *ACS applied materials & interfaces* 10.1 (2018), S. 1164–1172.

- [101] A. Rammohan und A. Sharma. „Carbon as a MEMS Material“. In: *Materials and Failures in MEMS and NEMS*. Hrsg. von Atul Tiwari und Baldev Raj. Bd. 108. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2015, S. 1–20.
- [102] G. M. Jenkins und K. Kawamura. *Polymeric carbons: Carbon fibre, glass and char*. Cambridge, UK: University Press, 1976, S. 1 ff.
- [103] R. E. Franklin. „Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons“. *Proceedings of the Royal Society of London A - Mathematical and Physical Sciences* 209.1097 (1951), S. 196–218.
- [104] G. M. Jenkins und K. Kawamura. „Structure of glassy carbon“. *Nature* 231.5299 (1971), S. 175–176.
- [105] G. M. Jenkins, K. Kawamura und L. L. Ban. „Formation and structure of polymeric carbons“. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 327.1571 (1972), S. 501–517.
- [106] T. Noda und M. Inagaki. „The Structure of Glassy Carbon“. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 37.10 (1964), S. 1534–1538.
- [107] W. S. Rothwell. „Small–Angle X–Ray Scattering from Glassy Carbon“. *Journal of Applied Physics* 39.3 (1968), S. 1840–1845.
- [108] S. Sharma, C. N. S. Kumar, J. G. Korvink und C. Kübel. „Evolution of Glassy Carbon Microstructure: In Situ Transmission Electron Microscopy of the Pyrolysis Process“. *Scientific reports* 8.1 (2018), 16282.
- [109] B. Cardenas-Benitez, C. Eschenbaum, D. Mager, J. G. Korvink, M. J. Madou, U. Lemmer, I. De Leon und S. O. Martinez-Chapa. „Pyrolysis-induced shrinking of three-dimensional structures fabricated by two-photon polymerization: experiment and theoretical model“. *Microsystems & nanoengineering* 5 (2019), 38.
- [110] R. Montgomery-Walsh, S. Nimbalkar, J. Bunnell, S. L. Galindo und S. Kassegne. „Molecular dynamics simulation of evolution of nanostructures and functional groups in glassy carbon under pyrolysis“. *Carbon* 184 (2021), S. 627–640.
- [111] K. Jurkiewicz, M. Pawlyta, D. Zygadło, D. Chrobak, S. Duber, R. Wrzalik, A. Ratuszna und A. Burian. „Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties“. *Journal of Materials Science* 53.5 (2018), S. 3509–3523.
- [112] P. J. F. Harris und S. C. Tsang. „High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons“. *Philosophical Magazine A* 76.3 (1997), S. 667–677.

- [113] P. J. F. Harris. „Fullerene-related structure of commercial glassy carbons“. *Philosophical Magazine* 84.29 (2004), S. 3159–3167.
- [114] F. C. Cowlard und J. C. Lewis. „Vitreous carbon — A new form of carbon“. *Journal of Materials Science* 2.6 (1967), S. 507–512.
- [115] D. Cialla-May, M. Schmitt und J. Popp. „Theoretical principles of Raman spectroscopy“. In: *Micro-Raman spectroscopy: Theory and application*. Hrsg. von J. Popp und T. Mayerhöfer. Berlin und Boston, USA: De Gruyter, 2020, S. 1–5.
- [116] F. Tuinstra und J. L. Koenig. „Raman Spectrum of Graphite“. *The Journal of Chemical Physics* 53.3 (1970), S. 1126–1130.
- [117] A. C. Ferrari und J. Robertson. „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon“. *Physical Review B* 61.20 (2000), S. 14095–14107.
- [118] I. Y. Stein, A. J. Constable, N. Morales-Medina, C. V. Sackier, M. E. Devoe, H. M. Vincent und B. L. Wardle. „Structure-mechanical property relations of non-graphitizing pyrolytic carbon synthesized at low temperatures“. *Carbon* 117 (2017), S. 411–420.
- [119] K. Kawamura und G. M. Jenkins. „Mechanical properties of glassy carbon fibres derived from phenolic resin“. *Journal of Materials Science* 7.10 (1972), S. 1099–1112.
- [120] N. Iwashita, J. S. Field und M. V. Swain. „Indentation hysteresis of glassy carbon materials“. *Philosophical Magazine A* 82.10 (2002), S. 1873–1881.
- [121] O. J. A. Schueller, S. T. Brittain, C. Marzolin und G. M. Whitesides. „Fabrication and Characterization of Glassy Carbon MEMS“. *Chemistry of Materials* 9.6 (1997), S. 1399–1406.
- [122] Y. Lim, J. Heo, M. Madou und H. Shin. „Monolithic carbon structures including suspended single nanowires and nanomeshes as a sensor platform“. *Nanoscale Research Letters* 8 (2013), S. 450–452.
- [123] M. Hirabayashi, B. Mehta, B. Nguyen und S. Kassegne. „DNA immobilization on high aspect ratio glassy carbon (GC-MEMS) microelectrodes for bionanoelectronics applications“. *Microsystem Technologies* 21.11 (2015), S. 2359–2365.
- [124] M. A. Haque, N. V. Lavrik, A. Hedayatipour, D. Hensley, D. P. Briggs und N. McFarlane. „Carbonization of 3D printed polymer structures for CMOS-compatible electrochemical sensors“. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 38.5 (2020), 052203.

- [125] A. Albiez. „Mechanische Charakterisierung und Untersuchung des Verformungsverhaltens hochfester Strukturen mit 3D Mikroarchitektur“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [126] X. Zhang, L. Zhong, A. Mateos, A. Kudo, A. Vyatskikh, H. Gao, J. R. Greer und X. Li. „Theoretical strength and rubber-like behaviour in micro-sized pyrolytic carbon“. *Nature nanotechnology* 14.8 (2019), S. 762–769.
- [127] Q. Sun, C. Dolle, C. Kurpiers, K. Kraft, M. Islam, R. Schwaiger, P. Gumbsch und Y. M. Eggeler. „In Situ Pyrolysis of 3D Printed Building Blocks for Functional Nanoscale Metamaterials“. *Advanced Functional Materials* (2023), 2302358.
- [128] C. M. Kurpiers, A. Böttcher, J. Hauns, M. Amati, L. Gregoratti, T. Kim, M. Kappes und R. Schwaiger. „Mechanical and chemical states of glassy carbon nanolattices after thermal treatment“ (2023), Publikation in Vorbereitung.
- [129] Nanoscribe GmbH. *Photonic Professional - User Manual*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb>. Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, 2013.
- [130] M. Farsari, M. Vamvakaki und B. N. Chichkov. „Multiphoton polymerization of hybrid materials“. *Journal of Optics* 12.12 (2010), 124001.
- [131] J. Fischer und M. Wegener. „Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit“. *Laser & Photonics Reviews* 7.1 (2013), S. 22–44.
- [132] Nanoscribe GmbH. *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) (geändert durch Verordnung (EU) Nr. 453/2010), IP-Dip Photolack*. Version EN 02/2016. Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, 2016.
- [133] Leica Microsystems GmbH. *Application Booklet - Leica EM CPD300 Automated Critical Point Dryer*. Version 05/14. Wetzlar, 2014.
- [134] Nanoscribe GmbH. *IP-Dip - Physical properties*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360001748953-IP-Dip>. Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, Juli 2023.
- [135] O. Stein, Y. Liu, J. H. Campbell, Y. F. Lu, Y. Aglitskiy und N. Petta. „Fabrication of Low-Density Shock-Propagation Targets Using Two-Photon Polymerization“. *Fusion Science and Technology* 73 (2018), S. 153–165.
- [136] L. J. Jiang, J. H. Campbell, Y. F. Lu, T. Bernat und N. Petta. „Direct Writing Target Structures by Two-Photon Polymerization“. *Fusion Science and Technology* 70.2 (2016), S. 295–309.

- [137] G. De Miguel, G. Vicidomini, B. Harke und A. Diaspro. „Linewidth and writing resolution“. In: *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization* (Ed.: T. Baldacchini). 2nd Edition. Oxford, UK: Elsevier/William Andrew, 2020, S. 352–358.
- [138] C. M. Kurpiers, S. Hengsbach und R. Schwaiger. „Architectural tunability of mechanical metamaterials in the nanometer range“. *MRS Advances* 6.20 (2021), 758.
- [139] B. W. Ward, J. A. Notte und N. P. Economou. „Helium ion microscope: A new tool for nanoscale microscopy and metrology“. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 24.6 (2006), 2871.
- [140] C. A. Schneider, W. S. Rasband und K. W. Eliceiri. „NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis“. *Nature methods* 9.7 (2012), S. 671–675.
- [141] Agilent Technologies Inc. *Agilent Technologies Nano Indenter G200, User’s Guide*. Palo-Alto, USA, 2013.
- [142] W. C. Oliver und G. M. Pharr. „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“. *Journal of Materials Research* 7.6 (1992), S. 1564–1583.
- [143] H. Fei, A. Abraham, N. Chawla und H. Jiang. „Evaluation of Micro-Pillar Compression Tests for Accurate Determination of Elastic-Plastic Constitutive Relations“. *Journal of Applied Mechanics* 79.6 (2012), 061011.
- [144] I. N. Sneddon. „The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile“. *International Journal of Engineering Science* 3.1 (1965), S. 47–57.
- [145] I. Choi, Y. Gan, D. Kaufmann, O. Kraft und R. Schwaiger. „Measurement of Young’s modulus of anisotropic materials using microcompression testing“. *Journal of Materials Research* 27.21 (2012), S. 2752–2759.
- [146] Carl Zeiss X-ray Microscopy, Inc. *Xradia Ultra User’s Guide*. Pleasanton, USA, 2014.
- [147] P. Hermanek, J. S. Rathore, V. Aloisi und S. Carmignato. „Principles of X-ray Computed Tomography“. In: *Industrial X-Ray Computed Tomography* (Ed.: S. Carmignato, W. Dewulf, R. Leach). Cham, Schweiz: Springer International Publishing, 2017, S. 34 ff.

- [148] Y. Yang. „Phase Contrast Full-field Transmission Hard X-ray Microscopy: Developments and Applications in Microbiology“. Dissertation. Freiburg im Breisgau: Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2013, S. 35 ff.
- [149] R. Schofield, L. King, U. Tayal, I. Castellano, J. Stirrup, F. Pontana, J. Earls und E. Nicol. „Image reconstruction: Part 1 - understanding filtered back projection, noise and image acquisition“. *Journal of cardiovascular computed tomography* 14.3 (2020), S. 219–225.
- [150] Carl Zeiss X-ray Microscopy, Inc. *Xradia Ultra Load Stage User's Guide - Rev B*. Pleasanton, USA.
- [151] E. Maire und P. J. Withers. „Quantitative X-ray tomography“. *International Materials Reviews* 59.1 (2014), S. 1–43.
- [152] R. Debastiani, C. M. Kurpiers, E. D. Lemma, B. Breitung, M. Bastmeyer, R. Schwaiger und P. Gumbsch. „Dealing with missing angular sections in nanoCT reconstructions of low contrast polymeric samples employing a mechanical in situ loading stage“ (2023), Publikation in Vorbereitung.
- [153] B. M. Patterson, N. L. Cordes, K. Henderson, J. J. Williams, T. Stannard, S. S. Singh, A. R. Ovejero, X. Xiao, M. Robinson und N. Chawla. „In situ X-ray synchrotron tomographic imaging during the compression of hyper-elastic polymeric materials“. *Journal of Materials Science* 51.1 (2016), S. 171–187.
- [154] B. M. Patterson, N. L. Cordes, K. Henderson, J. C. E. Mertens, A. J. Clarke, B. Hornberger, A. Merkle, S. Etchin, A. Tkachuk, M. Leibowitz, D. Trapp, W. Qiu, B. Zhang, H. Bale, X. Lu, R. Hartwell, P. J. Withers und R. S. Bradley. „In Situ Laboratory-Based Transmission X-Ray Microscopy and Tomography of Material Deformation at the Nanoscale“. *Experimental Mechanics* 56.9 (2016), S. 1585–1597.
- [155] J. B. Müller, J. Fischer, Y. J. Mange, T. Nann und M. Wegener. „In-situ local temperature measurement during three-dimensional direct laser writing“. *Applied Physics Letters* 103.12 (2013), 123107.
- [156] L. J. Jiang, Y. S. Zhou, W. Xiong, Y. Gao, X. Huang, L. Jiang, T. Baldacchini, J. Silvain und Y. F. Lu. „Two-photon polymerization: investigation of chemical and mechanical properties of resins using Raman microspectroscopy“. *Optics letters* 39.10 (2014), S. 3034–3037.



- [157] L. Valdevit und J. Bauer. „Fabrication of 3D micro-/nanoarchitected materials“. In: *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization (Ed.: T. Baldacchini)*. 2nd Edition. Oxford, UK: Elsevier/William Andrew, 2020, S. 562–564.
- [158] D. Tan, Y. Li, F. Qi, H. Yang, Q. Gong, X. Dong und X. Duan. „Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500“. *Applied Physics Letters* 90.7 (2007), 071106.
- [159] E. H. Waller und G. von Freymann. „Spatio-Temporal Proximity Characteristics in 3D  $\mu$ -Printing via Multi-Photon Absorption“. *Polymers* 8.8 (2016), 297.
- [160] J. B. Müller, J. Fischer und M. Wegener. „Reaction mechanisms and in situ process diagnostics“. In: *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization (Ed.: T. Baldacchini)*. 2nd Edition. Oxford, UK: Elsevier/William Andrew, 2020, S. 177 ff.
- [161] C. M. Kurpiers, S. Hengsbach und R. Schwaiger. „In Situ Pyrolysis of 3D Printed Microstructures - Beam on spring designs“. *Zenodo* (2022). <https://zenodo.org/record/7405219>.
- [162] J. Lee, L. Wang, S. Kooi, M. C. Boyce und E. L. Thomas. „Enhanced energy dissipation in periodic epoxy nanoframes“. *Nano letters* 10.7 (2010), S. 2592–2597.
- [163] C. I. Hammett, R. G. Rinaldi und F. W. Zok. „Pyramidal Lattice Structures for High Strength and Energy Absorption“. *Journal of Applied Mechanics* 80.4 (2013), 041015.
- [164] J. Rösler, H. Harders und M. Bäker. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 3., durchges. und korr. Aufl. Studium. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2008, 257 ff.
- [165] J. Wiedemann. *Leichtbau: Elemente und Konstruktion*. 3. Auflage. Klassiker der Technik. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, S. 572 f.
- [166] A. L. Ruschel, A. F. Samuel, M. C. Martinez, M. R. Begley und F. W. Zok. „A 3D bi-material lattice concept for tailoring compressive properties“. *Materials & Design* 224 (2022), 111265.
- [167] L. E. Nielsen. „Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers“. *Journal of Macromolecular Science, Part C* 3.1 (1969), S. 69–103.

- [168] L. J. Broutman und F. J. McGarry. „Fracture surface work measurements on glassy polymers by a cleavage technique. II. Effects of crosslinking and preorientation“. *Journal of Applied Polymer Science* 9.2 (1965), S. 609–626.
- [169] T. Baldacchini, M. Zimmerley, C. Kuo, E. O. Potma und R. Zadoyan. „Characterization of microstructures fabricated by two-photon polymerization using coherent anti-stokes Raman scattering microscopy“. *The journal of physical chemistry. B* 113.38 (2009), S. 12663–12668.
- [170] A. V. Kazantseva, E. A. Chernykh, C. Crook, E. P. Garcia, D. A. Fishman, E. O. Potma, L. Valdevit, S. S. Kharintsev und T. Baldacchini. „Nanoscale investigation of two-photon polymerized microstructures with tip-enhanced Raman spectroscopy“. *Journal of Physics: Photonics* 3.2 (2021), 024001.
- [171] L. J. Gibson und M. F. Ashby. *Cellular solids: Structure & properties*. 1st Edition. International series on materials science and technology. Oxford, UK: Pergamon Press, 1988, S. 1–51.
- [172] B. K. Bay, T. S. Smith, D. P. Fyhrie und M. Saad. „Digital volume correlation: Three-dimensional strain mapping using X-ray tomography“. *Experimental Mechanics* 39.3 (1999), S. 217–226.
- [173] W. Hu, X. Cao, X. Zhang, Z. Huang, Z. Chen, W. Wu, L. Xi, Y. Li und D. Fang. „Deformation mechanisms and mechanical performances of architected mechanical metamaterials with gyroid topologies: Synchrotron X-ray radiation in-situ compression experiments and 3D image based finite element analysis“. *Extreme Mechanics Letters* 44 (2021), 101229.
- [174] W. Wu, D. Qi, W. Hu, L. Xi, L. Sun, B. Liao, F. Berto, G. Qian und D. Xiao. „Synchrotron X-ray micro-computed tomography imaging of 3D re-entrant micro lattice during in situ micro compression experimental process“. *Materials & Design* 192 (2020), 108743.
- [175] R. M. Latture, M. R. Begley und F. W. Zok. „Design and mechanical properties of elastically isotropic trusses“. *Journal of Materials Research* 33.3 (2018), S. 249–263.
- [176] S. Rekštytė, T. Jonavičius und M. Malinauskas. „Direct laser writing of microstructures on optically opaque and reflective surfaces“. *Optics and Lasers in Engineering* 53 (2014), S. 90–97.

- [177] J. A. Moore und J. O. Choi. „Degradation of Poly(methyl methacrylate)“. In: *Radiation Effects on Polymers*. Hrsg. von S. W. Shalaby R. L. Clough. Bd. 475. ACS Symposium Series. Washington, DC, USA: American Chemical Society, 1991, S. 156–192.
- [178] J. W. Blumberg und U. S. Schwarz. „Comparison of direct and inverse methods for 2.5D traction force microscopy“. *PloS one* 17.1 (2022), e0262773.
- [179] F. Gillard, R. Boardman, M. Mavrogordato, D. Hollis, I. Sinclair, F. Pierron und M. Browne. „The application of digital volume correlation (DVC) to study the microstructural behaviour of trabecular bone during compression“. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 29 (2014), S. 480–499.
- [180] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio und R. Saito. „Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy“. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 9.11 (2007), S. 1276–1291.
- [181] S. Hofmann. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013, S. 5 und S. 87 ff.
- [182] R. Natu, M. Islam, J. Gilmore und R. Martinez-Duarte. „Shrinkage of SU-8 microstructures during carbonization“. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 131 (2018), S. 17–27.
- [183] M. I. Sharipova, T. G. Baluyan, K. A. Abrashitova, G. E. Kulagin, A. K. Petrov, A. S. Chizhov, T. B. Shatalova, D. Chubich, D. A. Kolymagin, A. G. Vitukhnovsky, V. O. Bessonov und A. A. Fedyanin. „Effect of pyrolysis on microstructures made of various photoresists by two-photon polymerization: comparative study“. *Optical Materials Express* 11.2 (2021), 371.
- [184] V. Uskoković. „A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications“. *Carbon Trends* 5 (2021), 100116.
- [185] M. I. Nathan, J. E. Smith und K. N. Tu. „Raman spectra of glassy carbon“. *Journal of Applied Physics* 45.5 (1974), 2370.
- [186] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth und A. K. Geim. „Raman spectrum of graphene and graphene layers“. *Physical review letters* 97.18 (2006), 187401.
- [187] M. Pawlyta, J. Rouzaud und S. Duber. „Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information“. *Carbon* 84.1 (2015), S. 479–490.

- [188] T. Ko, W. Kuo und Y. Chang. „Raman study of the microstructure changes of phenolic resin during pyrolysis“. *Polymer Composites* 21.5 (2000), S.745–750.
- [189] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, L. Zoumpoulakis und J. Simitzis. „Structural and optical characterization of pyrolytic carbon derived from novolac resin“. *Analytical and bioanalytical chemistry* 379.5-6 (2004), S. 788–791.
- [190] D. Gailevičius, V. Padolskytė, L. Mikoliūnaitė, S. Šakirzanovas, S. Juodkakis und M. Malinauskas. „Additive-manufacturing of 3D glass-ceramics down to nanoscale resolution“. *Nanoscale Horizons* 4.3 (2019), S. 647–651.
- [191] S. Sharma. „Glassy Carbon: A Promising Material for Micro- and Nanomanufacturing“. *Materials* 11.10 (2018), 1857.
- [192] P. Serles, M. Haché, J. Tam, A. Maguire, T. Li, G. Wang, K. Sebastian, J. Lou, C. Jia, P. M. Ajayan, J. Howe, Y. Zou und T. Filleter. „Mechanically robust pyrolyzed carbon produced by two photon polymerization“. *Carbon* 201 (2023), S. 161–169.
- [193] P. Lohmuller, J. Favre, B. Piotrowski, S. Kenzari und P. Laheurte. „Stress Concentration and Mechanical Strength of Cubic Lattice Architectures“. *Materials* 11.7 (2018), 1146.
- [194] J. Bauer, A. G. Izard, Y. Zhang, T. Baldacchini und L. Valdevit. „Thermal post-curing as an efficient strategy to eliminate process parameter sensitivity in the mechanical properties of two-photon polymerized materials“. *Optics express* 28.14 (2020), S. 20362–20371.