

Zweidimensionale Experimente zu Mehrphasenflüssen in porösen Medien

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von

Michael Jung

Saarbrücken

(2015)

Tag des Kolloquiums: 07.05.2015

Dekan: Prof. Dr. Georg Frey

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender : Prof. Dr. Helmut Seidel

Erstgutachter: Prof. Dr. Ralf Seemann

Zweitgutachter: Jun.-Prof. Dr. Franziska Lautenschläger

Akademischer Mitarbeiter: Dr. Frank Müller

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	- 4 -
Summary	- 5 -
I. Einleitung	- 6 -
II. Grundlagen.....	- 11 -
II.1 Grundlagen der Mikrofluidik.....	- 11 -
II.2 Benetzbarkeit und Oberflächeneffekte	- 15 -
II.3 Poren und Porenkanal-Modelle.....	- 19 -
II.4 Einfluss von Benetzungseigenschaften.....	- 30 -
II.5 Druckfluktuationen	- 35 -
III. Probenpräparation und Versuchsaufbau.....	- 39 -
III.1 Probenpräparation.....	- 39 -
III.2 Versuchsaufbau.....	- 41 -
III.3 Kanalstrukturen	- 42 -
III.4 Fluideigenschaften	- 44 -
IV. Experimente mit getriebenen Fronten	- 51 -
IV.1 Experimentelle Durchführung und Auswerte-Methode	- 51 -
IV.2 Einfluss der Frontgeschwindigkeit und des Viskositätsverhältnisses.....	- 54 -
IV.3 Einfluss der Benetzbarkeit	- 63 -
IV.4 Einfluss der Porosität und Probengeometrie	- 67 -
IV.5 Vergleich der Experimente mit numerischen Simulationen	- 72 -
IV.6 Diskussion der Ergebnisse	- 78 -
IV.7 Einfluss von Trägheitskräften und Druckfluktuationen.....	- 89 -
V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten	- 101 -
V.1 Experimentelle Durchführung und Auswerte-Methode	- 101 -
V.2 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse.....	- 106 -
VI. Zusammenfassung	- 118 -
Anhang A.....	- 120 -
Abbildungsverzeichnis	- 122 -
Tabellenverzeichnis.....	- 125 -
Literaturverzeichnis	- 126 -
Danksagung.....	- 137 -
Eidesstattliche Versicherung.....	- 138 -

Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe mikrofluidischer Methoden wurde ein quasi-2D-Modell entwickelt, um Verdrängungsprozesse in porösen Medien mit sehr guter zeitlicher und räumlicher Auflösung zu untersuchen. Zur Identifizierung der relevanten Parameter wurde eine detaillierte Parameterstudie durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass für weite Parameterbereiche weder Frontgeschwindigkeit noch Viskosität der verwendeten Fluide das Verdrängungsverhalten beeinflussen, das von Kapillarkräften dominiert wird. Entsprechend wurde im Folgenden die Benetzbarkeit des porösen Mediums systematisch variiert, wobei ein recht plötzlicher Übergang des Verdrängungsverhaltens gefunden wurde. Geometrieparameter wie Packungsdichte und Strukturhöhe, haben einen Einfluss auf die Absolutwerte, ändern aber nicht das grundsätzliche Verhalten. Das Verdrängungsverhalten wurde anhand der von Cieplak und Robbins identifizierten fundamentalen lokalen Instabilitätsprozessen ausgewertet und es konnte erstmals der systematische und benetzungsabhängige Zusammenhang zwischen lokalen Instabilitäten und globalem Verdrängungsverhalten experimentell bestätigt werden. Ein Vergleich des experimentellen Verdrängungsverhaltens mit Multi-Particle-Collision-Simulationen von M.S. de La Lama und M. Brinkmann zeigen außerdem eine sehr gute Übereinstimmung. Zudem wurden Druckfluktuationen beobachtet, die sehr langreichweitig sind und potentiell das Verdrängungsverhalten beeinflussen können.

Abschließend wurde das Verhalten eines benetzenden Fluides in einem, sich in zwei asymmetrische Äste aufspalteten Kanal beobachtet. Es wurde gezeigt, dass sich der Verdrängungsprozess, quantitativ mit dem Lucas-Washburn-Gesetz beschreiben lässt, wenn die Druckbedingungen in den drei Kanälen berücksichtigt werden.

Summary

Using microfluidic methods a quasi-2D model was developed to study displacement processes in porous media with excellent spatial and temporal resolution. To identify the relevant parameters a detailed parameter study was performed. It was shown that for a wide range of parameters neither front velocity nor viscosity of the used fluids has an impact on the displacement behavior which is dominated by capillary forces. Therefore the wettability of the porous medium was systematically varied and a sharp transition of the displacement behavior was observed. Geometrical parameters as packing density and confinement affect the absolute values, but not the qualitative behavior. The displacement behavior was analyzed in terms of fundamental local instabilities defined by Cieplak and Robbins and presents for the first time an experimental verification of the wettability dependent correlation between local processes and global displacement behavior. Comparing the experimental displacement behavior with multi-particle-collision-simulations conducted by M.S. de La Lama and M. Brinkmann reveal a very good agreement. Also pressure fluctuations could be observed which are long-ranged and having a potential impact on the displacement behavior.

Finally a self-imbibition process in an asymmetric Y-junction was investigated. It was shown that the displacement behavior can be described quantitatively with the Lucas-Washburn-law when properly considering the pressure conditions in the three channels.

I. Einleitung

Mehrphasenflüsse in porösen Medien haben eine große Bedeutung für Forschung und technische Anwendungen, wie z.B. in der Textilindustrie [1], in der Filtertechnik [2], bei Brennstoffzellen [3] oder auch bei der Förderung von Grundwasser [4] und fossiler Brennstoffe wie Erdöl und Erdgas [4], [5]. Insbesondere die Ölindustrie hat ein großes Interesse daran, Verdrängungsvorgänge auf der Porenebene detailliert zu verstehen, um ihre Fördermethoden effizienter gestalten zu können [6], [7].

In den letzten 25 Jahren hat sich der Rohölpreis phasenweise mehr als verzehnfacht. Seit dem Tiefstand im Januar 1999 von 9,80 \$ für ein Barrel (159 l) der Nordseesorte Brent befindet sich der Rohölpreis in einem Aufwärtstrend. Auch wenn der Ölpreis nach dem Erreichen seines bisherigen Allzeithochs von 145 \$ im Juli 2008 aktuell konsolidiert, ist auch in Zukunft mit weiter steigenden Rohölpreisen zu rechnen. Dies liegt zum einen daran, dass die Weltbevölkerung und damit der globale Energiebedarf weiter wächst und zum anderen, dass die vorhandenen natürlichen Ressourcen begrenzt sind. Es gibt auch kaum noch neue Ölfelder, die einfach erschlossen werden können. Größere noch unentdeckte Vorkommen werden unter den Eispanzern der Antarktis und auf den Gründen der Ozeane vermutet. Deren Erschließung ist allerdings technisch sehr aufwändig und wird daher sowohl aus ökologischen und vor allem aus ökonomischen Gründen nicht als Ideallösung des Ressourcenproblems betrachtet. Eine Alternativlösung ist es daher, die Effizienz der Ausbeute der vorhandenen Ölfelder zu erhöhen. Im Gegensatz zur Erdgasförderung, bei der (80-90) % des Reservoirvorkommens zu Tage befördert werden, liegt die weltweit durchschnittliche Förderquote bei Erdöl nur zwischen 20 % und 40 % [6] des Reservoirvorkommens. Es besteht daher ein Interesse der Ölindustrie, die Verdrängungsvorgänge auf der Porenebene besser zu verstehen, um die Fördermethoden effizienter gestalten zu können. Bei der Primärförderung wird das Ölreservoir zunächst angebohrt. Der Druck im Boden ist typischerweise viel größer als der Atmosphärendruck und das Öl strömt daher solange aus dem Bohrloch, bis ein Druckausgleich erreicht ist. Diese Methode ist wenig effizient, da dadurch nur etwa (5 - 15) % [8] des eingeschlossenen Öls gefördert werden können. Üblicherweise werden daher noch weitere Löcher gebohrt, um Gas oder Wasser in das Ölreservoir zu leiten (*Sekundärförderung*), um den Druck dort zu erhöhen und das Öl aus dem porösen Gestein heraus zu spülen. Diese Methode ist wesentlich effektiver, aber es bleibt trotzdem noch über die Hälfte des Öls im Reservoir eingeschlossen. Durch gezielte Manipulation der Fluid- bzw. Reservoirigenschaften lässt sich die Ausbeute deutlich erhöhen. Bei dieser tertiären Förderung (*EOR = enhanced oil recovery*) können bis zu 70 % [6] des Öls gefördert werden. Diese Manipulationen umfassen z.B. das Einleiten eines in Öl löslichen Gases in das Reservoir, um die Viskosität des Öls abzusinken [9], das Einleiten von Polymer-Gelen, um bereits geflutete Poren zu blockieren und den Fluss somit umzuleiten [10] oder auch die Nutzung oberflächenaktiver Stoffe, um die Benetzungseigenschaften des injizierten Fluides (*in der Regel Wasser*) zu verändern [11]. Alle diese Methoden sind relativ teuer, da die Förderungsanlagen dementsprechend umgerüstet werden müssen. Für die Ölindustrie ist es daher von großem Interesse im Vorfeld abschätzen zu können, welche Methode für das jeweilige Ölfeld den größten Nutzen verspricht. Wie viel Öl aus einem

I. Einleitung

porösen Medium verdrängt werden kann, kann von sehr vielen Faktoren abhängen, wie z.B. Viskosität, Flussrate, Benetzbarkeit, Porosität oder auch der Permeabilität, daher gibt es viele Feldversuche und Laborexperimente mit Modellsystemen [12]–[14], die die Auswirkungen der verschiedenen EOR-Methoden untersuchen. Die Umgebungsbedingungen der unterschiedlichen Ölfelder können stark variieren, so sind z.B. die Drücke und Temperaturen und damit die physikalischen Eigenschaften des Rohöls und der injizierten Fluide in jedem Reservoir verschieden. Die Viskosität des Rohöls kann z.B. zwischen 1 mPa s und 100 Pa s variieren [15]. Auch die Benetzungseigenschaften sind in jedem Ölfeld etwas anders, da sie unter anderem stark von der genauen Zusammensetzung des Rohöls und von dem vorherrschenden Reservoir-Gestein abhängen. Sandstein z.B. ist überwiegend Wasser-benetzend [16], während Karbonat-Gestein (z.B. *Kalk- oder Dolomitstein*) eher Öl-benetzend ist [17].

Feldstudien [13] deuten darauf hin, dass die Ausbeute der Ölfelder für Öl-benetzendes Gestein höher ist, als für Wasser-benetzendes Gestein. Dies wird mit der Modellvorstellung begründet, dass ein Ölreservoir niemals zu 100 % nur mit Öl gefüllt ist. Demnach gibt es auch immer eingeschlossene Reste von Grundwasser (*Formationswasser*), das über die Jahrhunderte von dem Öl verdrängt wurde. In einem Wasser-benetzenden Gestein sollte sich, nach diesem Modell, ein dünner Wasserfilm bilden, der sich über das gesamte Reservoir erstreckt. Leitet man nun Wasser in das Reservoir, so bewegt sich dieses bevorzugt über diesen Wasserfilm fort. Die Dicke des Film nimmt dabei zu und es entstehen Wasserbrücken zwischen den einzelnen Porenkanälen (*Abb. 1a*). In der Mitte der Pore entstehen dabei Einschlüsse, die nur mit sehr viel höheren Flussraten entfernt werden könnten. Typischerweise sind die verwendeten Pumpen aber nicht stark genug, um die erforderlichen Flussraten zu erreichen [6], so dass diese Einschlüsse als verbleibende Ölsättigung in dem Reservoir zurückbleiben. Die Front bewegt sich homogen durch das Gestein und es dauert relativ lange bis das injizierte Wasser den Förderturm erreicht. Sobald das Wasser hier erstmals durchgebrochen ist, gibt es eine kontinuierliche Verbindung zwischen den Bohrlöchern, durch die das Wasser injiziert wurde und dem Förderturm. Neu injiziertes Wasser bewegt sich daher fast ausschließlich über diese Verbindung und es wird quasi kein Öl mehr verdrängt. In einem Öl-benetzenden Gestein gibt es, nach dieser Modellvorstellung, keine Wasserfilme. Sofern das injizierte Wasser in eine Pore eindringt, bewegt sich das Wasser in einem Kolbenfluss und verdrängt fast das gesamte Öl in einer Pore (*Abb. 1b*). Somit bleibt nur ein dünner Ölfilm zurück. Allerdings ist die Front viel stärker verästelt und das Wasser kann nicht in jede Pore eindringen. Durch diese verästelte Struktur erreicht das Wasser hier bei gleicher Flussrate wie oben den Förderturm sehr viel schneller. Allerdings wird hier nun über eine lange Zeitdauer Öl und Wasser simultan gefördert, sodass im Endeffekt mehr Öl verdrängt werden kann, als für das Wasser-benetzende Gestein [13].

I. Einleitung

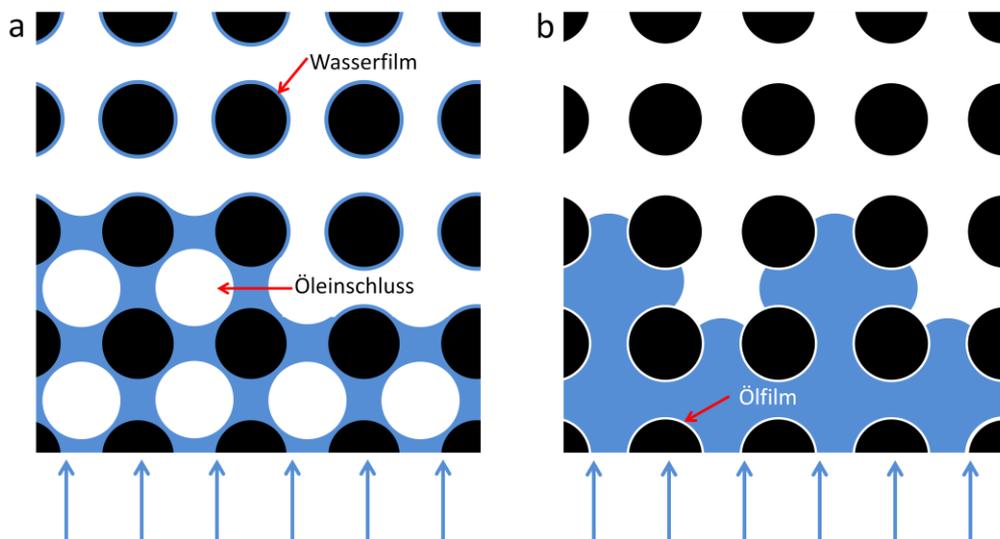


Abb. 1: Skizze eines porösen Mediums für ein Wasser-benetzendes (a) und ein Öl-benetzendes Material (b). Die wässrige Phase (*blau*) wird von unten nach oben injiziert und verdrängt die ölige Phase (*weiß*).

Wie effektiv ein Ölfeld betrieben werden kann, ist nicht nur von physikalischen Gesetzen abhängig, sondern resultiert auch aus ökonomischen Überlegungen. So muss z.B. das Öl nach der Förderung zunächst wieder von dem injizierten Wasser getrennt werden. Da in dem Boden jedoch auch viele Schwermetalle (z.B. *Arsen*) gelöst werden, ist das Wasser höchst toxisch und muss, bevor es weiter genutzt oder entsorgt werden kann, zunächst gereinigt werden. Dieser Vorgang ist äußerst kostenintensiv, sodass es stark von dem aktuellen Ölpreis abhängt, bis zu welchem Mischungsverhältnis von Öl und Wasser eine Förderung ökonomisch sinnvoll ist. Daher ist zu beachten, dass es für die Ölindustrie nicht nur von großem Interesse ist, möglichst viel Öl aus dem Reservoir zu fördern sondern dies auch mit einer möglichst geringen Menge des injizierten Wassers zu erreichen.

Es gibt zahlreiche Experimente [5], [12], [13], [18] und theoretische Modelle [19]–[23], die versuchen, die Verdrängungsprozesse auf Porenebene möglichst realistisch nachzustellen. Die Experimente basieren dabei in der Regel auf zylinderförmigen Sandsteinproben [24]–[28] oder einem Modellsystem aus Kugelschüttungen [29]–[31] aus verschiedenen Materialien (z.B. *Glas*, *Basalt*, *PMMA*). Um die Prozesse in den, in der Regel nicht transparenten, Proben sichtbar zu machen, wird häufig die Methode der Röntgentomographie [32]–[35] eingesetzt. Um zeitaufgelöste Aufnahmen zu machen, die auch die Dynamik der Verdrängungsprozesse abbilden können, benötigt man Röntgenstrahlen mit einer sehr hohen Intensität, wie sie in einem Synchrotron erzeugt werden können. Der Versuchsaufbau ist in der Regel sehr aufwendig und insbesondere die Auswertung der Tomographie-Daten ist sehr zeitintensiv. Ein typischer Versuchsablauf lässt sich im Folgenden am Beispiel eines Wasser-benetzenden Modells zusammenfassen. Zunächst wird das Modellsystem mit der benetzenden wässrigen Phase gefüllt (*engl.: first imbibition*), anschließend wird die nicht-benetzende ölige Phase eingeleitet, die das Wasser aus dem Modellsystem verdrängt, bis ein stabiler Endzustand erreicht ist (*engl.: first drainage*). Die Probe ist nun vornehmlich mit der öligen Phase gefüllt und enthält viele Wassereinschlüsse. Diese sollen die Grundwasserreste in einem realen Ölreservoir nach-

I. Einleitung

stellen. Nun beginnt das eigentliche Experiment, indem nun wieder die wässrige Phase eingeleitet wird (*engl.: second imbibition*). Viele der Beobachtungen aus den Feldversuchen lassen sich mit diesen Experimenten nachstellen.

Zhao et. al [28] hat z.B. Experimente mit drei verschiedenen Sandstein- und einer Karbonat-Gesteinsprobe durchgeführt. Dabei lässt sich beobachten, dass die verbleibende Ölsättigung (*engl.: ROS = residual oil saturation*) mit steigendem Kontaktwinkel (*gemessen in der injizierten wässrigen Phase*) abnimmt und bei $\theta \approx 100^\circ$ ein Maximum erreicht. Für noch höhere Kontaktwinkel ist die verbleibende Sättigung konstant. Die erzielten Ergebnisse sind allerdings stark von den Anfangsbedingungen, speziell der anfänglichen Wassersättigung abhängig [28], [36]. Für Wasser-benetzende Proben nimmt die verbleibende Ölsättigung kontinuierlich ab, je mehr Wasser zu Beginn des Experiments schon in der Probe eingeschlossen war. Für Öl-benetzende Systeme hingegen nimmt die verbleibende Ölsättigung zunächst, bis zu einem kritischen Wert, mit der anfänglichen Wassersättigung zu. Für anfängliche Wassersättigungen, die diesen Wert übersteigen, nimmt die verbleibende Ölsättigung allerdings wieder ab. Die Ergebnisse sind somit sehr sensibel auf die exakten Anfangsbedingungen. Die Größe und Position der anfänglichen Wassereinschlüsse ist nicht reproduzierbar. Daher bedarf es hier einem sehr großen beobachtbaren Probenvolumens, damit kleine Unterschiede in den Anfangsbedingungen in der Auswertung statistisch keine Rolle spielen. Um die dynamische Entwicklung der Experimente auswerten zu können, benötigt man allerdings eine sehr gute Auflösung, wodurch diese notwendige Statistik in der Regel nicht gegeben ist. Um reproduzierbare Startbedingungen zu gewährleisten, wird im Rahmen dieser Arbeit daher immer von einer Probe ausgegangen, die zu Beginn zu 100 % mit der zu verdrängenden Phase gefüllt ist.

Um eine Möglichkeit zu haben, Experimente schnell durchführen zu können und um ein einfaches Beobachten der dynamischen Entwicklung der Verdrängungsprozesse zu ermöglichen, wurden Methoden der Mikrofluidik verwendet und quasi-zweidimensionale Proben aus transparenten Materialien entwickelt. Die Realisierung solcher Proben ist vielfältig und die Dimensionen der Poren und Porenkanäle können zwischen wenigen μm bis hin zu einigen mm variiert werden [37], [38]. Eine Möglichkeit ist es z.B. eine Einzellage Glaskugeln, die homogen [39] oder zufällig [40]–[43] angeordnet sein können, zwischen zwei Platten fest einzuspannen. Die Platten bestehen dabei typischerweise aus einem geringfügig deformierbaren Material, wie z.B. PMMA (*Polymethylmethacrylat*), damit die Kugeln etwas in die Platten hineingedrückt werden können. Um identische Materialien zu verwenden, können auch Glasplatten verwendet werden (*z.B.* [44]). Da diese nicht deformierbar sind, werden die Proben gesintert. Dabei verschließen sich kleine Hohlräume und die Glaskugeln sind fest mit der Glasplatte verbunden. Der Nachteil all dieser Modelle ist es, dass die Kugeln mit typischen Durchmessern von (0,5 - 2) mm relativ groß sind und realistische Porendurchmesser in der Größenordnung von μm nicht realisiert werden können. Speziell für zufallsverteilte Strukturen ist es zudem nur schwer möglich reproduzierbare Proben herzustellen, sodass die Proben, wenn man Experimente mit exakt der selben Zufallsstruktur miteinander vergleichen will, nach jedem Experiment aufwändig gereinigt werden müssen, um reproduzierbare Ausgangsbedingungen zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit der Probenherstellung ist daher die Verwendung von lithographischen Methoden [45]. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Verfahren der sog. „*Weichen-Lithographie*“ [45] wird in *Kapitel III.1* näher dargestellt. Dabei wird zunächst eine zweidimensionale Maske der Struktur erstellt. Mittels

I. Einleitung

Fotolithographie wird dann eine Gussform erstellt, mit der ein Stempel abgegossen werden kann. Von dem Stempel können dann beliebig viele Abgüsse mit einem chemisch inerten Polymer erstellt werden. Die Abgüsse werden dann mit einer abschließenden Glasplatte verbunden, um die fertige Probe zu erhalten. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht vor allem darin, dass sich sehr schnell und einfach eine Vielzahl von Proben herstellen lassen, die bis auf geringfügige, fabrikationsbedingte Abweichungen komplett identisch sind. Damit ist es auch möglich bei Experimenten mit Zufallsstrukturen exakt dieselbe Geometrie zu verwenden, um verschiedene Experimente besser miteinander vergleichen zu können. Allgemein ist der größte Vorteil der zweidimensionalen Modelle die Möglichkeit die Verdrängungsvorgänge optisch beobachten zu können. Mit modernen Hochgeschwindigkeitskameras ist es somit möglich, sowohl zeitlich, als auch räumlich, sehr gut aufgelöste Aufnahmen zu erhalten. In dieser Arbeit wurde dieser Vorteil dazu genutzt, um eine detaillierte Parameterstudie durchzuführen, um die relevanten Parameter für Verdrängungsprozesse bei typischen Feldbedingungen zu identifizieren. Mit Hilfe der sehr guten zeitlichen und räumlichen Auflösung der Experimente war es zudem möglich die zugrundeliegenden Mechanismen der Verdrängungsprozesse direkt zu beobachten und somit das globale Frontverhalten auf lokale Frontinstabilitäten zurückzuführen.

II. Grundlagen

II. Grundlagen

Die Kapitel *II.1* und *II.2* fassen zunächst die wichtigsten physikalischen Grundlagen der Mikrofluidik und Benetzungsphysik zusammen. Die Kapitel *II.3* - *II.5* geben eine kurze Einführung in einfache Netzwerkmodelle und stellen eine Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung in diesem Bereich dar.

II.1 Grundlagen der Mikrofluidik

Allgemein lässt sich eine Strömung eines einfachen Fluides mit der sog. *Navier-Stokes-Gleichung* (z.B. [46]) beschreiben die ein Kräftegleichgewicht der makroskopischen Kräfte (*Schwerkraft*) mit den mikroskopischen Kräften (z.B. *Reibung*) angibt.

$$\underbrace{\rho \frac{D\vec{v}}{Dt}}_{\text{Trägheit}} = \underbrace{-\nabla p}_{\text{Druckgradient}} + \underbrace{\rho \vec{g}}_{\text{Schwerkraft}} + \underbrace{\mu \nabla^2 \vec{v}}_{\text{Reibung}} \quad (1)$$

mit ρ Dichte, \vec{v} Geschwindigkeitsvektor, p Druck, \vec{g} Schwerebeschleunigung und μ dynamische Viskosität.

Mikrofluidische Proben stellen in der Regel eine Hele-Shaw-Geometrie [47] dar, d.h. idealisiert lassen sie sich als zwei unendlich ausgedehnte Platten mit infinitesimalem Abstand zueinander beschreiben. Damit lässt sich *Gleichung (1)* etwas vereinfachen, da man die Schwerkraft vernachlässigen kann. Tatsächlich lassen sich die meisten mikrofluidischen Proben, die typischerweise einen rechteckigen Querschnitt aufweisen, mit dieser Näherung sehr gut beschreiben. Bei hinreichend geringen Flussgeschwindigkeiten können auch Trägheitseffekte vernachlässigt werden. Dies ist mit Hilfe einiger mikrofluidischer Kennzahlen leicht zu prüfen:

Mikrofluidische Kennzahlen

Diese Kennzahlen ergeben sich aus den Verhältnissen der wirkenden mikroskopischen und makroskopischen Kräften. So definiert z.B. das Verhältnis aus Schwerkraft F_G und Oberflächenkraft F_O die sog. *Bond-Zahl* Bo [46].

$$Bo = \frac{F_G}{F_O} = \frac{\rho g d^2}{\sigma}, \quad (2)$$

mit der Dichte ρ , der Schwerebeschleunigung $g = 9,81 \text{ m/s}^2$, der Oberflächenspannung σ und dem charakteristischen Durchmesser d . Dieser ergibt sich für Kanäle mit rechteckigem Querschnitt mit

$$d = 2 \frac{HW}{H+W}, \quad (3)$$

wobei H die Höhe des Kanals und W die Breite des Kanals beschreibt [48].

II. Grundlagen

Mit den, für diese Arbeit typischen Werten, ergibt dies eine Bond-Zahl von $Bo \approx 10^{-4}$. Die Oberflächenkraft dominiert also die Schwerkraft, die im Folgenden vernachlässigt werden kann.

Das Verhältnis der Trägheitskraft F_T zur Oberflächenkraft F_O ist durch die *Weber-Zahl* We [46] gegeben.

$$We = \frac{F_T}{F_O} = \frac{\rho v^2 d}{\sigma}, \quad (4)$$

wobei v die Strömungsgeschwindigkeit darstellt. Für typische Werte ergibt sich hier eine Weber-Zahl von $We \approx 10^{-6}$. Daraus lässt sich ableiten, dass auch hier die Oberflächenkräfte dominieren und die Trägheitskraft vernachlässigbar ist.

Zwei weitere wichtige Kennzahlen der Strömungslehre sind die *Reynolds-Zahl* Re und die *Kapillarzahl* Ca . Die Reynolds-Zahl Re ist ein Maß dafür, ob ein Fluss laminar oder turbulent ist. Eine laminare Strömung ist eine Schichtströmung, die unempfindlich gegenüber Störungen ist, während eine turbulente Strömung viele Verwirbelungen aufweist. Die Reynolds-Zahl ist definiert als das Verhältnis der Trägheitskraft F_T zur Reibungskraft F_R [46]:

$$Re = \frac{F_T}{F_R} = \frac{\rho v d}{\mu}. \quad (5)$$

Ist Re sehr viel größer als ein kritischer Wert Re_{krit} , so ist die Strömung turbulent. Für $Re \ll Re_{krit}$ ist sie laminar. Für Rohrströmungen in rechteckigen Kanälen gilt $Re_{krit} \approx 2300$ [49]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Fluiden und Porengeometrien würde dies eine Strömungsgeschwindigkeit von $\sim 10^3$ m/s erfordern, um eine turbulente Strömung zu erzeugen. Mit dem, in dieser Arbeit verwendeten, Versuchsaufbau sind nur Strömungsgeschwindigkeiten $v < 10^{-2}$ m/s möglich, daher kann die Strömung hier ohne Einschränkung als laminar angenommen werden.

Für die Kapillarzahl Ca finden sich in der Literatur viele verschiedene Ausdrücke und auch im Rahmen dieser Arbeit werden vier unterschiedliche Definitionen der Kapillarzahl zur Anwendung kommen. Allgemein ist sie definiert als das Verhältnis des viskosen Druckabfalls entlang eines Kanals und des Kapillardrucks, d. h., als das Verhältnis der Reibungs- und Oberflächenkraft [46]. Der in der Literatur gebräuchlichste Ausdruck wird gebildet von dem Produkt aus Viskosität und Strömungsgeschwindigkeit geteilt durch die Oberflächenspannung (z.B. [50]), wobei üblicherweise die Viskosität der injizierten Phase μ_{inj} eingesetzt wird:

$$Ca = \frac{F_R}{F_O} = \frac{\mu_{inj} v}{\sigma}. \quad (6)$$

Die exakten Benetzungseigenschaften werden hier vernachlässigt und der Kontaktwinkel der injizierten Phase wird mit 180° angenommen. Betrachtet man das Verdrängen verschiedener Fluide durch dieselbe injizierte Phase, so kann es auch sinnvoll sein, die Viskosität der zu verdrängenden (*engl.: defending*) Phase μ_{def} bzw. die maximale Viskosität der beiden Phasen μ_{max} einzusetzen, um einen Vergleich zu erleichtern. In diesem Fall wird die Kapillarzahl mit Ca' bzw. Ca'' bezeichnet.

II. Grundlagen

$$Ca' = \frac{\mu_{def} v}{\sigma} \quad (7)$$

$$Ca'' = \frac{\mu_{max} v}{\sigma} \quad (8)$$

Im Gegensatz zu den bisherigen Kennzahlen, hängen die *Gleichungen (6) - (8)* somit nicht von dem charakteristischen Durchmesser ab und sind unabhängig von der Geometrie der verwendeten Proben. Daher sind die Kapillarzahlen Ca , Ca' und Ca'' nur geeignet, um Experimente mit ähnlichen Proben zu vergleichen. Da die viskosen Kräfte proportional zu einer in Flussrichtung zurückgelegten Länge L sind, sollte auch die Kapillarzahl eigentlich von einer Länge abhängen [51]. Streng genommen sind die *Gleichungen (6) - (8)* nur gültig wenn $2L$ gerade dem charakteristischen Durchmesser d entspricht. Um verschiedene Strukturen und insbesondere um die experimentellen Ergebnisse mit numerischen Simulationen vergleichen zu können, bedarf es also einer Kapillarzahl, die auch die unterschiedlichen räumlichen Dimensionen berücksichtigt. Eine Möglichkeit ist es, die Kapillarzahl explizit für zwei parallele Platten der Breite W mit Abstand H zu berechnen, für die gilt: $W \gg H$ (*Hele-Shaw-Näherung*) [52]. Damit ergibt sich die modifizierte Kapillarzahl Ca^* zu:

$$Ca^* = 12 \frac{\mu v}{\sigma} \left(\frac{W/2}{H} \right)^2 \quad (9)$$

Kanalströmung

Da sich, in den in dieser Arbeit betrachteten Experimenten, die Schwer- und Trägheitskraft bedenkenlos vernachlässigen lassen, vereinfacht sich die *Navier-Stokes-Gleichung (1)* zur sog. *Stokes-Gleichung (10)* [53]. Wie die Navier-Stokes-Gleichung ist auch diese Vereinfachung häufig nur numerisch lösbar. Die Hele-Shaw-Näherung (*für zwei parallele Platten mit infinitesimalem Abstand*) ist einer der wenigen Spezialfälle, für die diese Gleichung analytisch lösbar ist.

$$\mu \nabla^2 \vec{v} - \nabla p = 0 \quad (10)$$

Betrachtet man nur den Fluss in x - Richtung (*Abb. 2*), so sind die y - und z - Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes gleich Null. Damit folgt, dass $\partial_y p = 0$ und $\partial_z p = 0$ und somit das Druckfeld nur von der x - Komponente abhängig ist [53].

$$\mu [\partial_y^2 + \partial_z^2] v_x(y, z) = \partial_x p(x) \quad (11)$$

Für zwei parallele Platten der Länge L lässt sich diese Gleichung, für einen durch die Druckdifferenz Δp getriebenen Fluss, analytisch lösen. Mit der Randbedingung, dass die Fließgeschwindigkeit an den Plattenwänden verschwindet, folgt:

$$v_x(z) = \frac{\Delta p}{2\mu L} (H - z)z \quad (12)$$

Diese Gleichung beschreibt ein parabolisches Flussprofil, den sog. Poiseuille-Fluss.

II. Grundlagen

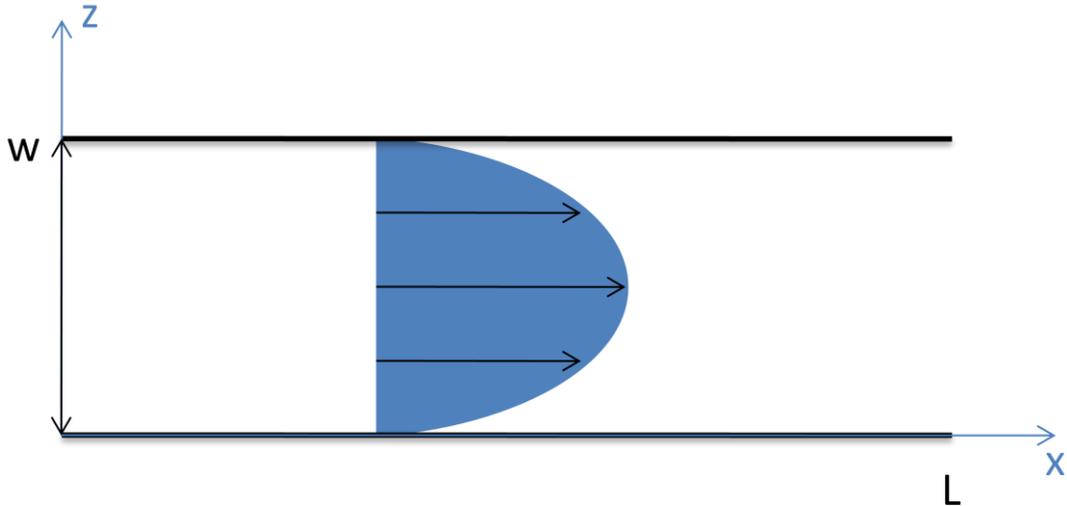


Abb. 2: Skizze des Poiseuille-Fluss zwischen zwei parallelen Platten [53]

Für mikrofluidische Systeme ist die *Hele-Shaw-Näherung* häufig ausreichend. Für ein Aspektverhältnis (*Aspektverhältnis:= Höhe/Breite der Kanalwände*) von 1:3 beträgt die Abweichung von *Gleichung (12)* im Vergleich zur exakten Lösung für einen Kanal mit rechteckigem Querschnitt (*Gleichung (13)*) 23 % und für ein Aspektverhältnis von 1:10 nur noch 7 % [53]. Die in *Kapitel IV* verwendeten Proben weisen sogar ein Aspektverhältnis von etwa 1:30 auf, sodass die *Hele-Shaw-Näherung* hier bedenkenlos genutzt werden kann.

In *Kapitel V* kann die Höhe der Kanäle nicht mehr gegenüber ihrer Breite vernachlässigt werden, daher muss hier die exakte Lösung zur Beschreibung der Experimente verwendet werden. Nach [53] gilt:

$$v_x(z) = \frac{dl(z)}{dt} = \frac{4H^2\Delta p}{\pi^3\eta L} \sum_{n, \text{ungerade}}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[1 - \frac{\cosh\left(n\pi\frac{z}{H}\right)}{\cosh\left(n\pi\frac{W}{2H}\right)} \right] \sin\left(n\pi\frac{z}{H}\right) \quad (13)$$

Durch Integration über die Breite W und Höhe H ergibt sich aus *Gleichung (13)* das *Hagen-Poiseuille-Gesetz* für einen rechteckigen Kanalquerschnitt mit $W \geq H$ [53].

$$\Delta p = \frac{12\mu Lv}{H^2} \left[1 - \sum_{n, \text{ungerade}}^{\infty} \frac{1}{n^5} \frac{192}{\pi^5} \frac{H}{W} \tanh\left(n\pi\frac{W}{2H}\right) \right] \quad (14)$$

Für Kanäle mit rundem Kanalquerschnitt und Radius R gilt:

$$\Delta p = \frac{8\mu Lv}{R^2} \quad (15)$$

II. Grundlagen

II.2 Benetzbarkeit und Oberflächeneffekte

Die Randbedingung in *Gleichung (12)*, dass die Fließgeschwindigkeit an den Wänden verschwindet, ist eine starke Vereinfachung, die auch als Haftbedingung (*engl.: no-slip boundary condtion*) bezeichnet wird. Direkt an den Seitenwänden dominieren Reibungskräfte, sodass sich dort eine Grenzschicht des eindringenden Fluides ausbilden kann. Unmittelbar an der Front ist diese Vereinfachung im Allgemeinen nicht gültig, da sich dort diese Grenzschicht noch nicht ausgebildet hat. Das Poiseuille-Profil kann das tatsächliche Flussprofil unmittelbar an der Front nicht exakt beschreiben und es müssen zusätzlich noch Oberflächen- und Grenzflächeneffekte in die Diskussion mit einbezogen werden.

Grenz- und Oberflächenspannung

Die Moleküle einer Flüssigkeit wechselwirken ständig miteinander. Diese Wechselwirkung (*für einfache Fluide typischerweise die van-der-Waals-Wechselwirkung*) hat eine Reichweite von einigen 10^{-9} m. Ein Molekül, das sich mitten in der Flüssigkeit befindet wird von all seinen Nachbarmolekülen gleichmäßig angezogen, sodass die Gesamtkraft verschwindet. An der Oberfläche hingegen wirkt die Kraft nicht mehr von allen Seiten, sodass eine resultierende Kraft in Richtung der Flüssigkeit entsteht.

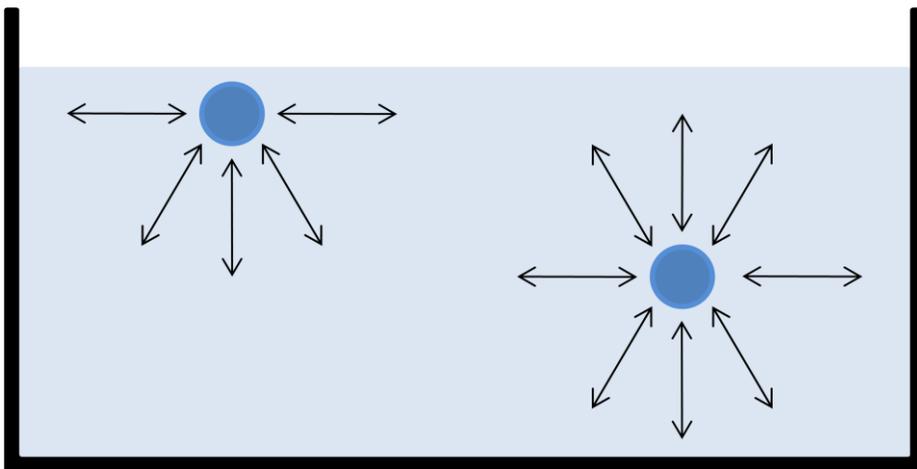


Abb. 3: „Kraftschema“ eines Flüssigkeitsmoleküls an der Oberfläche bzw. mitten in der Flüssigkeit.

Die Moleküle an der Oberfläche besitzen somit eine höhere Energie E als die Moleküle im Innern der Flüssigkeit. Will ein Molekül aus dem Innern an die Oberfläche gelangen, so muss es diese Energiedifferenz ausgleichen. Die Oberflächenenergie genannte Gesamtenergie E ist proportional zur Grenzfläche A [54].

$$E = \sigma * A , \tag{16}$$

wobei σ die schon zuvor verwendete spezifische Oberflächenenergie (*oder auch Oberflächenspannung*) bezeichnet. Das Bestreben der Oberflächenmoleküle, den möglichst niederenergetischsten Zustand einzunehmen, führt zur Ausbildung sog. Minimalflächen. Grenzt die Flüssigkeit nicht an ein Gas wie z.B. Luft, sondern an eine andere Flüssigkeit,

II. Grundlagen

so wird σ als Grenzflächenspannung bezeichnet. In *Kapitel III.4* wird die Messung der Ober- bzw. Grenzflächenenergie der verwendeten Fluide mittels der sog. „*Methode des hängenden Tropfens*“ dargestellt. Dabei wird mittels einer sehr dünnen Nadel ein möglichst großer Tropfen erzeugt, also mit dem maximalen Volumen kurz bevor der Tropfen abreißt. Dabei kommt es zu einem Kräftegleichgewicht zwischen der Schwerkraft, die den Tropfen nach unten zieht und der Oberflächenspannung, die ihn in Form hält. Ein Computerprogramm analysiert hierbei die spezifische Form des Tropfens. Die Grenzflächenspannung berechnet sich dann wie folgt:

$$\sigma = \frac{g V \Delta \rho R}{\pi x^2}, \quad (17)$$

wobei $\Delta \rho$ die Dichtedifferenz der beteiligten Fluide, R den Hauptkrümmungsradius des Tropfens, V das Volumen des Tropfens, g die Schwerebeschleunigung und x den horizontalen Abstand zur Mittelachse des Tropfens (*Abb. 4*) beschreiben [55].

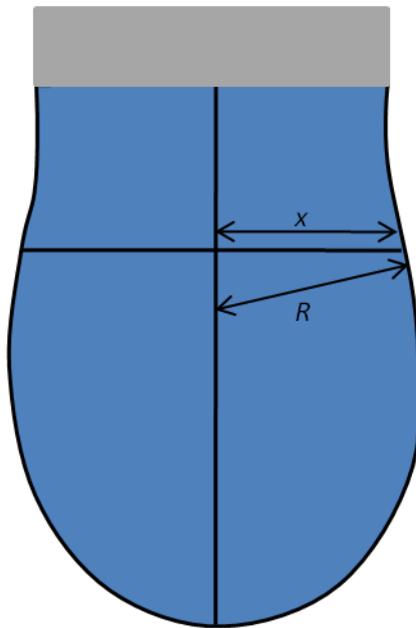


Abb. 4: Skizze eines hängenden Tropfens (aus [55]), x ist der horizontale Abstand zur Mittelachse und R ist der Hauptkrümmungsradius des Tropfens

Mittels der Oberflächenspannung lässt sich auch der Kapillar- bzw. Laplace-Druck eines Tropfens angeben. Für eine allgemeine geometrische Form des Tropfens gilt:

$$P_L = -\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (18)$$

wobei R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien des Tropfens darstellen.

Damit ergibt sich der Laplace-Druck eines kugelförmigen Tropfens mit Radius R zu:

$$P_L = \frac{-2\sigma}{R} \quad (19)$$

II. Grundlagen

Für einen Laplace-Druck eines Meniskus in einem Kanal mit rechteckigem Querschnitt ergibt sich mit den Näherungen: $R_1 = W/\cos\theta$ und $R_2 = H/\cos\theta$ für die Breite W und die Höhe H des Kanal:

$$P_L = -2\sigma \cos\theta \left(\frac{1}{W} + \frac{1}{H}\right) \quad (20)$$

Kontaktwinkel

Erzeugt man einen Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche, so stellt sich ebenfalls ein Gleichgewicht ein, das durch die *Youngsche Gleichung* [56] beschrieben wird:

$$\cos(\vartheta) = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{LS}}{\sigma} \quad (21)$$

σ ist dabei die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_{SG} ist die freie Oberflächenenergie des Festkörpers und σ_{LS} ist die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Sind alle Grenz- bzw. Oberflächenspannungen bekannt, so lässt sich der Kontaktwinkel ϑ im Gleichgewicht berechnen. ϑ wird daher auch als *statischer Kontaktwinkel* bezeichnet.

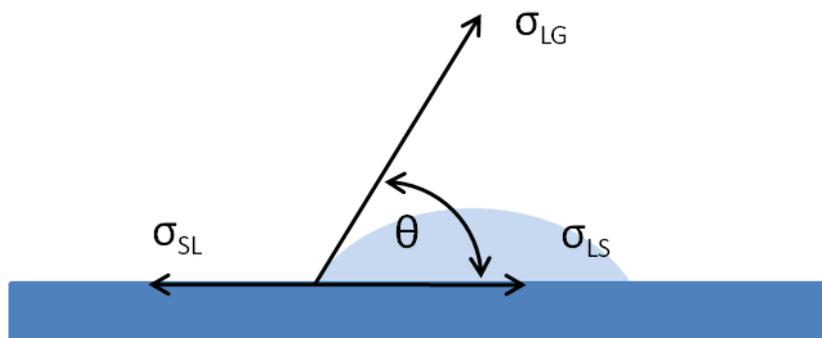


Abb. 5: Schemazeichnung der Definition des statischen Kontaktwinkels ϑ ; σ ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_{SG} ist die freie Oberflächenenergie des Festkörpers und σ_{LS} ist die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

Bei einem Kontaktwinkel von $\vartheta = 180^\circ$, d.h., ein Tropfen bildet eine Kugel, spricht man von vollständig unbenetzbaren Oberflächen. Bei einem Kontaktwinkel von $\vartheta = 0^\circ$ hingegen breitet sich ein Tropfen zu einem dünnen Film auf der Probe aus und man spricht von vollständiger Benetzung.

Gleichung (21) beschreibt einen sehr stark idealisierten Zustand, da z.B. eine perfekt glatte Oberfläche angenommen wird. In der Realität ist dieser Zustand schwer zu verwirklichen. Solange sich die 3-Phasenkontaktlinie nicht oder nur sehr langsam bewegt, lässt sich das System als quasi-statisch auffassen und man beobachtet einem *fortschreitenden Kontaktwinkel* θ_{adv} , der stets größer ist als ϑ und einem *rückschreitenden Kontaktwinkel* θ_{rec} , der stets kleiner ist als ϑ . Solange sich Viskositäts- und Trägheitseffekte vernachlässigen lassen sind θ_{adv} und θ_{rec} unabhängig von der Geschwindigkeit. Daher werden sie in der Literatur (z.B. [57]) auch häufig als *statischer fort- bzw. rückschreitender Kontaktwinkel* bezeichnet. Die Differenz von dem fort- und rückschreitenden Kon-

II. Grundlagen

taktwinkel wird als *Kontaktwinkelhysterese* bezeichnet. Sind Viskositäts- und Trägheitseffekte nicht mehr vernachlässigbar, so ist der Kontaktwinkel eine Funktion der Geschwindigkeit und wird als *dynamischer Kontaktwinkel* θ_d bezeichnet [58]. Der dynamische Kontaktwinkel ist bislang noch nicht vollständig verstanden und es existieren verschiedene empirisch entwickelte Modelle [59]–[61], um ihn zu beschreiben. In all diesen Modellen skaliert der dynamische Kontaktwinkel mit der Kapillarzahl Ca (Gleichung (6)), wobei sich der empirisch bestimmte Exponent der Kapillarzahl in den verschiedenen Modellen etwas unterscheidet. Stellvertretend soll an dieser Stelle daher nur das Modell von M. Bracke [60] gezeigt werden:

$$\cos(\theta_d) = \cos(\theta_0) - 2(1 + \cos(\theta_0))\sqrt{Ca}, \quad (22)$$

wobei θ_0 allgemein den statischen fort- bzw. rückschreitenden Kontaktwinkel bezeichnet.

Kapillareffekt

Taucht man eine dünne Kapillare in einen mit einer benetzenden Flüssigkeit gefüllten Behälter, so steigt das Fluid in der Kapillare auf Grund der Grenzflächenenergie höher als der Flüssigkeitsspiegel des Behälters (*Kapillarszension*). Im Falle einer nicht-benetzenden Flüssigkeit sinkt die Steighöhe im Vergleich zum Flüssigkeitsspiegel des Reservoirs (*Kapillardepression*).

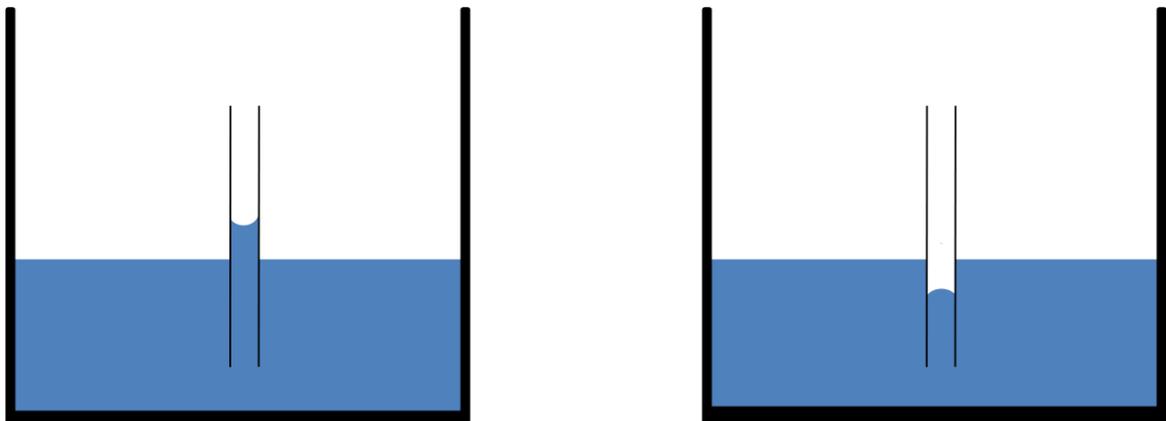


Abb. 6: Skizze zweier dünner Kapillaren im Flüssigkeitsbad, links: für eine benetzende Flüssigkeit (*Kapillarszension*), rechts: für eine nicht-benetzende Flüssigkeit (*Kapillardepression*).

Die maximale Steighöhe h ergibt sich aus dem Gleichgewicht der Gewichtskraft und der Oberflächenkraft.

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g} \quad (23)$$

Wobei r den Radius der Kapillare, g die Schwerebeschleunigung, σ die Oberflächenspannung und ρ die Dichte der Flüssigkeit beschreiben [54].

II. Grundlagen

Für eine zylindrische, vertikale Kapillare wird die Dynamik dieses Effektes für sehr kleine Zeiten t durch das *Lucas [62] - Washburn [63] - Gesetz* beschrieben.

$$l = \sqrt{\frac{r\sigma}{2\mu} \cos(\theta)} t \quad (24)$$

Für sehr kleine Zeiten lässt sich die Gravitation vernachlässigen. Die Steighöhe l als Funktion der Zeit t hängt in diesem Fall von dem Kapillarradius r , der Grenzflächenenergie σ , der Viskosität μ und dem Kontaktwinkel ϑ ab und ist proportional zu $t^{1/2}$. Für große Zeiten verliert diese Gleichung ihre Gültigkeit, da die Gravitation berücksichtigt werden muss. Die Steighöhe nähert sich dem in *Gleichung (22)* beschriebenen Gleichgewichtszustand an. Mikrofluidische Proben lassen sich als horizontale Kapillaren auffassen, d.h., Gravitation ist somit für alle Zeiten vernachlässigbar und das Lucas-Washburn-Gesetz ist auch für große Zeiten anwendbar. Für rechteckige Kanäle ergibt es sich aus dem Kräftegleichgewicht der Kapillarkraft $F_L = P_L * A$ (mit P_L aus *Gleichung (20)* und $A = W*H$) mit der viskosen Widerstandskraft $F_V = P_V * A$ (mit P_V aus *Gleichung (14)*) entlang des Kanals [53].

$$l = \sqrt{\frac{32\sigma}{\pi^4\mu} \frac{W(W+H)}{H} \cos(\theta) \left(1 - \frac{2W}{\pi H} \tanh\left(\frac{\pi H}{2W}\right)\right)} \sqrt{t} \quad (25)$$

Betrachtet man die zeitlichen Ableitungen der *Gleichungen (24)* und *(25)*, so stellt man fest, dass die Geschwindigkeit für $t \rightarrow 0$ eine Singularität aufweist, da hier gilt: $v \rightarrow \infty$. Daher ist es offensichtlich, dass die *Gleichungen (24)* und *(25)* für $t \rightarrow 0$, die Dynamik unmittelbar am Anfang einer Kapillare nicht exakt beschreiben können. Auch wurden bei der Herleitung Trägheitskräfte explizit vernachlässigt, die aber direkt am Anfang einer Kapillare eine Rolle spielen können [64], [65]. Auf diese Schwierigkeit wird in Kapitel V näher eingegangen.

II.3 Poren und Porenkanal-Modelle

Doubletten-Modell

Die einfachste Vorstellung eines Porenmodells ist eine sich in zwei Äste aufspaltende Kapillare, die sich anschließend wieder zusammenschließen [66]–[68]. *Abb. 7* zeigt eine Skizze einer Doublette, wie sie von I. Chatzis und F. Dullien [69] verwendet wurde. Diese grundlegenden Experimente wurden auch 2007 von Wolf et. al [70] mit Hilfe von Lattice-Boltzmann-Simulationen reproduziert. Die Indizes f , n und w kennzeichnen dabei den Eingangskanal (f : "feeding channel"), sowie den schmalen (n : "narrow") und breiten (w : "wide") Ast-Kanal.

II. Grundlagen

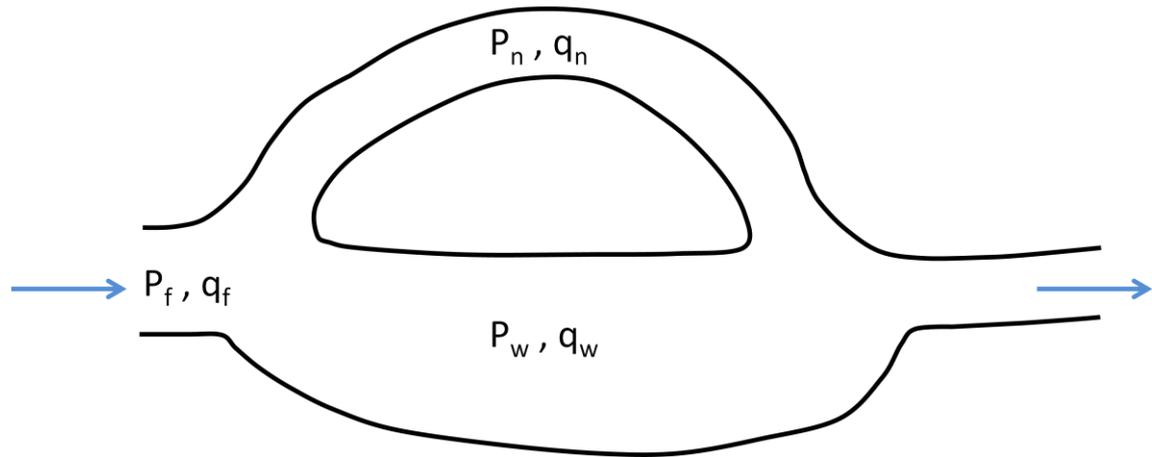


Abb. 7: Schematische Skizze des Poren-Modells von I. Chatzis und F. Dullien [69] mit den Drücken P_j und den Flussraten q_j ($j \in \{f, n, w\}$)

Die Drücke P_j ($j \in \{f, n, w\}$) sind dabei jeweils gegeben durch den Kapillardruck $P_{L,j}$ und den viskosen Druckabfall $P_{V,j}$ in dem jeweiligen Kanal. Für eine *benetzende Flüssigkeit* gilt somit zu Beginn der Y-Gabelung, dass $P_n < P_w$ d.h., sie benetzt zuerst den schmaleren Ast-Kanal und wird erst dann in den breiten Ast eindringen, wenn der viskose Druckabfall $P_{V,n}$ der Flüssigkeit in dem schmalen Kanal gerade der Differenz der beiden Kapillardrücke $P_{L,n}$ und $P_{L,w}$ entspricht.

$$P_{V,n} = |P_{L,n} - P_{L,w}| \quad (26)$$

Die benetzende Flüssigkeit wird daher zunächst das Ende des schmalen Kanals erreichen. Da sich hier der Kanal wieder ausweitet, bleibt die Flüssigkeit hier nun solange arretiert, bis sich auch der breite Kanal mit Flüssigkeit gefüllt hat und die Menisken in den beiden Ast-Kanälen wieder fusionieren. Für eine benetzende Flüssigkeit konnten Chatzis und Dullien daher keine Einschlüsse der zu verdrängenden Phase beobachten. Unter Berücksichtigung der Volumenerhaltung in allen drei Kanälen gilt für die Flussraten q_j :

$$q_f = q_n + q_w, \quad (27)$$

Damit lässt sich aus *Gleichung (26)* ein Geschwindigkeitsverhältnis $\lambda = v_n/v_w$ herleiten. Für Kapillaren mit rundem Querschnitt und den Durchmessern D_j ($j \in \{f, n, w\}$) gilt mit den *Gleichungen (15) und (18)* [69]:

$$\lambda = \frac{N_1 + \beta^4 N_2}{\beta^2 (N_1 - N_2)} \quad (28)$$

mit

$$\beta = \frac{D_w}{D_n}, \quad (29)$$

$$N_1 = \frac{32v_n^0 \mu}{\sigma} \quad (30)$$

II. Grundlagen

und

$$N_2 = \frac{D_n^2 \Delta P_C}{l \sigma} \quad (31)$$

v_n^0 bezeichnet dabei die Geschwindigkeit am Beginn des schmalen Ast-Kanals. In Abhängigkeit von v_n^0 , lassen sich damit für den Fall der totalen Benetzung drei Fälle unterscheiden [69]:

1) $\lambda > 0$:

Der viskose Druckabfall in dem schmalen Ast-Kanal ist *höher* als die Differenz der Kapillardrücke der beiden Ast-Kanäle. Damit ist kein Meniskus am Anfang der Y-Gabelung arretiert und die Geschwindigkeiten v_n und v_w sind beide positiv. Aus *Gleichung (28)* folgt, dass dieser Fall eintritt sofern für die Geschwindigkeit v_n^0 des Meniskus M_n zu Beginn des schmalen Ast-Kanals gilt:

$$v_n^0 > \frac{D_n \sigma \cos(\theta)}{8\mu l} \quad (32)$$

Chatzis und Dullien heben zudem besonders hervor, dass nach *Gleichung (28)* für sehr hohe Werte für die Geschwindigkeit v_n^0 , bei dem Eindringen des Meniskus M_n in den schmalen Kanal, gilt: $0 < \lambda < 1$ (also $v_w > v_n$). D.h., legt man einen zusätzlichen externen Druck an, um die Geschwindigkeit v_n^0 zu erhöhen, so ist es möglich, dass der breite Kanal schneller gefüllt wird, als der schmale Ast-Kanal.

2) $\lambda = \infty$:

Die Geschwindigkeit v_n^0 ist gerade so, dass die Grenzbedingung in *Gleichung (28)* exakt erfüllt ist. Für die Geschwindigkeiten der beiden Ast-Kanäle gilt: $v_n > 0$ und $v_w = 0$, so dass das Verhältnis λ infinitesimal wird. Dies bedeutet die Flüssigkeit, bewegt sich in diesem Fall ausschließlich in dem schmalen Ast-Kanal fort, während der Meniskus M_w des breiten Ast-Kanals arretiert bleibt.

3) $\lambda < 0$:

Der viskose Druckabfall in dem schmalen Ast-Kanal ist *kleiner* als die Differenz der Kapillardrücke der beiden Ast-Kanäle. Die Geschwindigkeit v_n ist auch hier positiv, aber die Geschwindigkeit v_w ist negativ. D.h., die Flüssigkeit bewegt sich durch den schmalen Kanal vorwärts und der Meniskus M_w wird in Richtung der Y-Gabelung zurückgezogen. Dieser Fall tritt auf, sofern für die Geschwindigkeit v_n^0 gilt:

$$v_n^0 < \frac{D_n \sigma \cos(\theta)}{8\mu l} \quad (33)$$

Für eine *nicht-benetzende Flüssigkeit* hingegen gilt: $P_n > P_w$, d.h., die nicht-benetzende Flüssigkeit wird zunächst in den breiten Kanal eindringen und an dem schmalen Kanal arretiert bleiben, bis auch hier der viskose Druckabfall $P_{V,w}$ der Flüssigkeit in dem breiten Kanal gerade der Differenz der beiden Kapillardrücke $P_{L,n}$ und $P_{L,w}$ entspricht.

II. Grundlagen

$$P_{V,w} = |P_{L,n} - P_{L,w}| \quad (34)$$

Die Flüssigkeit erreicht hier zuerst das Ende des breiten Kanals. Allerdings bleibt der Meniskus hier nun nicht arretiert, sondern bewegt sich weiter, sodass die zu verdrängende Phase in dem schmalen Kanal eingeschlossen bleibt. Im Gegensatz zu dem benetzenden Fall, kann das nicht-benetzende Fluid nicht spontan in einen der Ast-Kanäle eindringen, sondern es bedarf immer eines externen angelegten Drucks. Auch für den nicht-benetzenden Fall lässt sich unter der Berücksichtigung der Volumenerhaltung (*Gleichung(27)*) ein Ausdruck für das Geschwindigkeitsverhältnis $\lambda^* = v_w/v_n$ herleiten [69]. Es gilt:

$$\lambda^* = \frac{\beta^2(N_1+N_2)}{N_1-\beta^4N_2} \quad (35)$$

Chatzis und Dullien heben auch hervor, dass in den von Ihnen durchgeführten Experimenten immer gilt: $\lambda^* < 0$ und $|\lambda^*| > 1$. D.h., für den nicht-benetzenden Fall wird die Flüssigkeit immer den breiten Kanal zuerst auffüllen, während der Meniskus M_n in der Regel sogar zurückgezogen wird und der schmale Ast-Kanal somit überhaupt nicht aufgefüllt wird.

Das unterschiedliche Verhalten für benetzende und nicht-benetzende Fluide führt zur einer grundsätzlichen Unterteilung der Verdrängungsexperimente in zwei Kategorien:

1) *Drainage*:

Hier stellt die injizierte Phase das nicht-benetzende und die zu verdrängende Phase das benetzende Fluid dar. Es bedarf eines externen Drucks, da die Kapillarkraft hier der Bewegung entgegen gerichtet ist.

2) *Imbibition*:

Hier stellt die injizierte Phase das benetzende und die zu verdrängende Phase das nicht-benetzende Fluid dar. Da bei Imbibition die Kapillarkraft in Bewegungsrichtung wirkt, lassen sich hier drei Fälle unterscheiden. Ist kein externer Druck angelegt, so wird das Fluid einzig von der Kapillarkraft getrieben. Dieser Fall wird mit dem Lucas-Washburn-Gesetz beschrieben und wird als *spontanes Eindringen* beschrieben. Wird ein externer Druck angelegt (z.B. durch Pumpen, Druckreservoir), so wird dies als *getriebenes Eindringen* bezeichnet. Sofern der angelegte Druck klein ist und die Kapillarkraft nicht dominiert, verhält sich das Fluid sehr ähnlich wie im Fall des spontanen Eindringens. Das injizierte Fluid wird durch die viskosen Kräfte stetig abgebremst. Dominiert der angelegte Druck die Kapillarkraft, so spricht man von *dynamischer Invasion* [5].

Im Rahmen dieser Arbeit werden In *Kapitel IV* getriebene Verdrängungsexperimente, sowohl für den Drainage-Fall, als auch für den Imbibition-Fall dargestellt. In *Kapitel V* werden ausschließlich selbst-getriebene Imbibition-Experimente untersucht.

II. Grundlagen

Poren-Netzwerk

Um ein etwas realistischeres Porenmodell zu erhalten, kann man sehr viele dieser Doubletten zu einem Netzwerk zusammenfassen (*Abb. 8*). Die Kanäle sollen daher im Folgenden als Porenkanäle (*engl. "throats"*) und die Y-Gabelung als Pore bezeichnet werden.

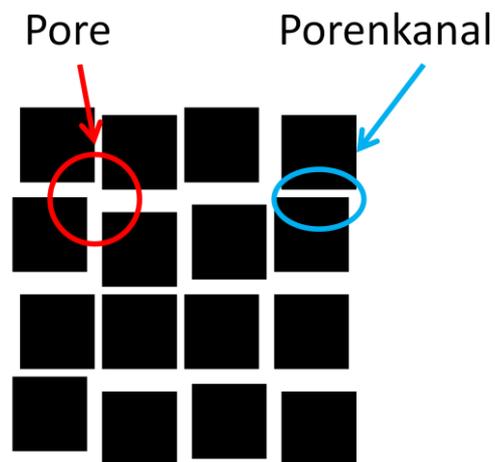


Abb. 8: Skizze eines typischen Poren-Netzwerks. Die Kanäle (*blauer Kreis*) werden im Folgenden als Porenkanäle und die Gabelungen (*roter Kreis*) als Pore bezeichnet werden.

Drainage

Die Verdrängungsmechanismen sind für Drainage und Imbibition unterschiedlich. In Drainage bewegt sich die injizierte Phase innerhalb eines Porenkanals, in Form einer Kolbenströmung fort (*Abb. 9*). Die Front ist am Beginn der Porenkanäle arretiert, bis der angelegte Druck den gegenwirkenden Kapillardruck übersteigt. Nach dem Überschreiten dieses Grenzwertes, füllt die injizierte Phase spontan den Porenkanal, sowie die angeschlossene Pore, da diese typischerweise größer ist, als der Porenkanal [71].

II. Grundlagen

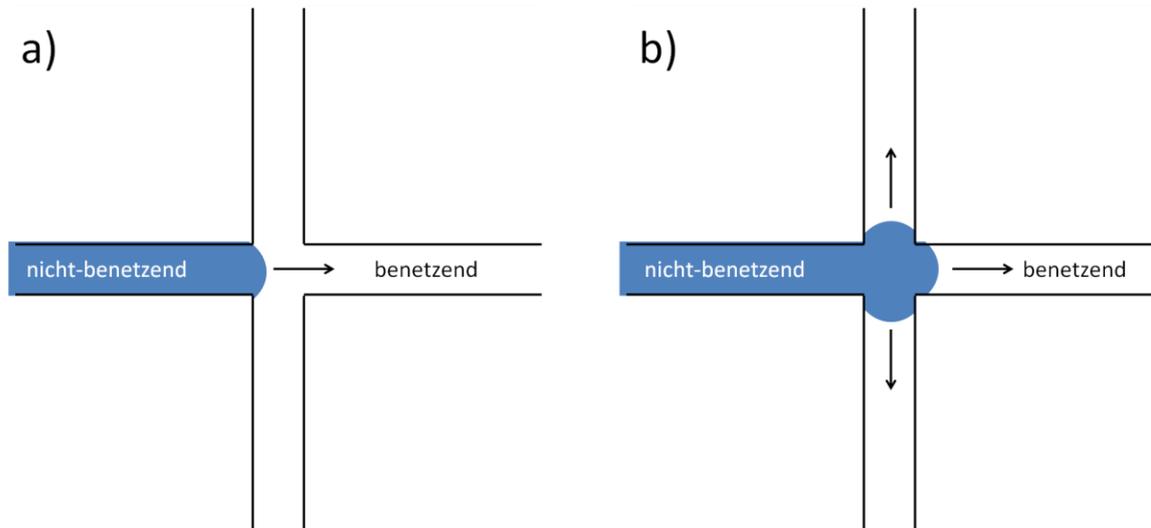


Abb. 9: Skizze eines Kolbenflusses in einer Pore. Die nicht-benetzende Phase (*blau*) wird von links injiziert.

R. Lenormand et. al [50] haben für den Drainage-Fall in einer sehr fundamentalen Studie ein Phasendiagramm für die Verdrängungsprozesse in Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit und des Viskositätsverhältnisses der injizierten und zu verdrängenden Phase erstellt. Die Experimente wurden mit mikrofluidischen Proben mit einer Kanalstruktur wie in *Abb. 8* durchgeführt. Die in die oleophile Probe geätzten rechteckigen Kanäle haben eine feste Höhe von 1 mm und die Breite variiert zwischen 0,1 mm und 0,6 mm. Um das Viskositätsverhältnis stark variieren zu können, wurden diverse organische Öle als benetzende, zu verdrängende Phase und Luft, Quecksilber, sowie wässrige Glukoselösungen mit verschiedener Konzentration als unbenetzende, injizierte Phase verwendet. Lenormand zeigt, dass sich im Drainage-Fall die Verdrängungsexperimente in Abhängigkeit von der Frontgeschwindigkeit und des Viskositätsverhältnisses in drei Kategorien einteilen lassen (*Abb. 10*):

- *Kapillarkraft dominierte Verdrängung*

Bei sehr geringen Kapillarzahlen Ca (*Gleichung (6)*) sind viskose Kräfte vernachlässigbar und der Verdrängungsprozess wird einzig durch die Kapillarkraft bestimmt. Wie in *Abb. 9* beschrieben, bleibt die injizierte, unbenetzende Phase am Beginn der Porenkanäle arretiert, bis der angelegte Druck den Kapillardruck des Porenkanals übersteigt. Sind viskose Kräfte zu vernachlässigen, bedeutet das, dass die Druckverteilung in dem porösen Medium als homogen angenommen werden kann. Deshalb wird die Front immer durch den breitesten Porenkanal fortschreiten, da hier der, der Bewegung entgegenwirkende, Kapillardruck am geringsten ist. Die dabei entstehenden charakteristischen Finger können sich damit in alle Richtungen ausdehnen, insbesondere auch entgegen der vorherrschenden Hauptströmungsrichtung. Dadurch entstehen auch Schleifen in denen große Teile der zu verdrängenden Phase eingeschlossen bleiben. Das entstehende Verdrängungsmuster wird auch als *kapillare Fingerbildung* bezeichnet. Dieses Regime lässt sich auch mit einem statistischen Modell sehr gut beschreiben, der Invasions-Perkolations-Theorie [72]–[74]. Das Modell beruht darauf, dass jedem

II. Grundlagen

Porenkanal eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 zugewiesen wird. In jedem Zeitschritt kann ein Porenkanal, der mit der aktiven Front verbunden ist, neu gefüllt werden. Im nicht-benetzenen Fall ist dies immer der Porenkanal mit der größten Zufallszahl und im benetzenden Fall der Porenkanal mit der kleinsten Zufallszahl. Dabei entsteht eine sehr verästelte Struktur, die bis auf geringfügige Abweichungen, den experimentellen Beobachtungen entspricht.

- *Instabile, viskositätsdominierte Verdrängung*

Für höhere Kapillarzahlen Ca sind viskose Kräfte nicht mehr vernachlässigbar, dadurch ist die Druckverteilung in dem porösen Medium nicht mehr homogen und es ist möglich, dass sich die Front auch durch kleinere Porenkanäle fortbewegt. Bei der instabilen, viskositätsdominierten Verdrängung dominieren die viskosen Kräfte in der zu verdrängenden Phase, d.h. dieses Verdrängungsmuster tritt für Viskositätsverhältnisse $M < 1$ ($M = \mu_{inj}/\mu_{def}$) auf. Die viskosen Kräfte der injizierten Phase sind daher vernachlässigbar. Es bilden sich auch hier fingerähnliche Strukturen aus, allerdings können diese sich nur in Richtung der Hauptströmungsrichtung ausbreiten. Die Bildung von Schleifen ist somit nicht möglich. Daher bildet sich auch hier ein charakteristisches Verdrängungsmuster, das als *viskose Fingerbildung* bezeichnet wird.

- *Stabile, viskositätsdominierte Verdrängung*

Für Viskositätsverhältnisse $M > 1$ dominieren bei hohen Kapillarzahlen die viskosen Kräfte der injizierten Phase. Die Kapillarkraft und die viskosen Kräfte der zu verdrängenden Phase sind vernachlässigbar. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Fällen, bilden sich keine Finger und die Front ist sehr kompakt und es bilden sich wenige relativ kleine Einschlüsse der zu verdrängenden Phase.

Innerhalb von jedem dieser drei Bereiche (*Abb. 10*), ist das jeweilige Verdrängungsmuster nicht explizit von der Kapillarzahl, d.h. von der Geschwindigkeit bzw. der Viskosität des injizierten Fluides abhängig. Insbesondere ist hier die endgültige Sättigung der Proben mit der zu verdrängen Phase konstant. In den Übergangsbereichen sind mindestens zwei der drei wirkenden Kräfte nicht vernachlässigbar, sodass eine korrekte Zuordnung in die oben genannten Bereiche nicht möglich ist. Hier sind die Verdrängungsmuster und somit auch die endgültige Sättigung der Proben sehr stark von der Kapillarzahl abhängig.

II. Grundlagen

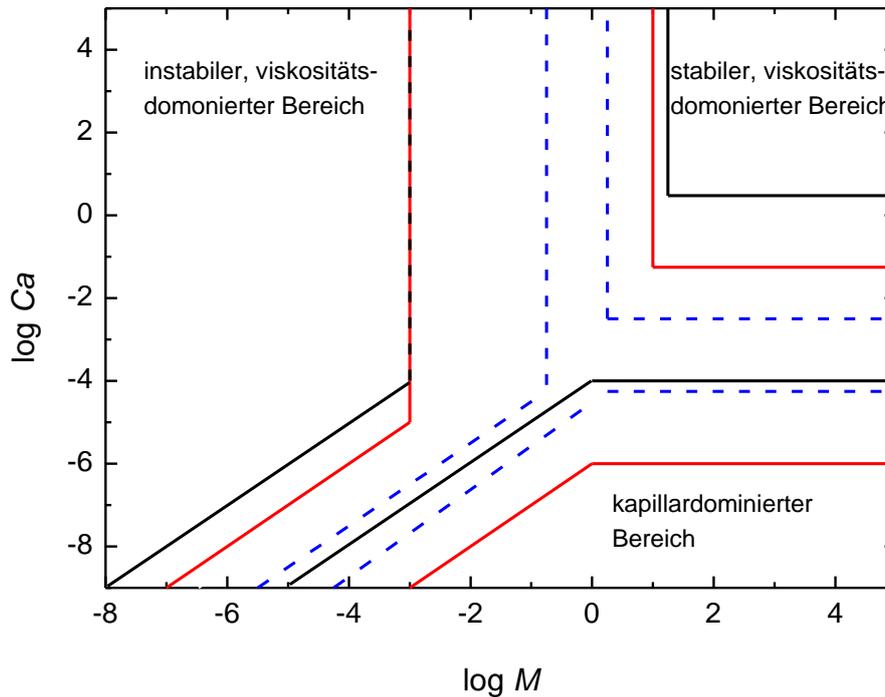


Abb. 10: Phasendiagramm für Drainage von R. Lenormand [50]. Die schwarzen (roten) Linien markieren die von Lenormand bestimmten stabilen Bereiche der Verdrängungsprozesse für ein Netzwerk von 25×25 (100×100) Poren. Die blauen gestrichelten Linien repräsentieren die von Zhang et. al [75] bestimmten Grenzen.

Ergänzend zu den Experimenten hat Lenormand die Grenzen dieser drei Bereiche auch mittels numerischer Berechnungen mit einem 2D-Netzwerksimulator bestimmt (Abb. 10). Er merkt an, dass die exakten Grenzen systemabhängig sind. Zum Beispiel waren die exakten Grenzwerte von der Größe des simulierten Porennetzwerks abhängig [50]. Für ein Netzwerk bestehend aus 100×100 Poren, waren die kritischen Kapillarkraftzahlen, um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als für ein Netzwerk aus nur 25×25 Poren. 2011 wurde das Phasendiagramm von C. Zhang et. al [75] in einer ähnlichen experimentellen Studie qualitativ bestätigt. Er nutzte dazu eine mikrofluidische Probe aus Silizium, in die eine regelmäßige Anordnung von Zylindern mit $300 \mu\text{m}$ Durchmesser geätzt wurde. Die Höhe der Struktur war etwa $53 \mu\text{m}$ und die Packungsdichte betrug 61 %. Auch Zhang hebt hervor, dass das generelle Verhalten von der Geometrie der untersuchten Proben unabhängig ist. Die exakten Grenzen, der jeweiligen Bereiche hängen aber sehr stark von der jeweils beobachteten Porengeometrie (z.B. Packungsdichte, Verteilung der Poren- und Porenkanaldurchmesser, Größe des beobachteten Ausschnitts) ab.

Insbesondere die kritische Kapillarkraftzahl Ca_{krit} , die eine obere Beschränkung des Kapillarkraft dominierten Bereichs angibt, war Bestandteil vieler weiterer experimenteller und numerischer Untersuchungen. A. Krummel et. al [76] hat z.B. Experimente mit einer Probe aus einer dreidimensionalen Kugelschüttung von gesinterten Glaskugeln mit einer Packungsdichte von 59 % durchgeführt. Die Fluide wurde hier nicht variiert, so dass die Kapillarkraft nur eine Funktion der Geschwindigkeit ist. Für Kapillarkraftzahlen $10^{-6} < Ca < 10^{-4}$ war hier die endgültige Sättigung unabhängig von der Geschwindigkeit, wohingegen bei

II. Grundlagen

Kapillarzahlen $Ca > 10^{-4}$ die endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase mit steigender Kapillarzahl abgenommen hat. Hashemi et. al [77] hat 2D und 3D-Monte-Carlo-Simulationen eines Porenmodells mit rechteckigen Kanälen mit variablem Durchmesser durchgeführt. Hier war die endgültige Sättigung bis zu einer Kapillarzahl von $Ca_{krit} = 10^{-2}$ konstant. Für höhere Kapillarzahlen wurde auch hier eine Abnahme der endgültigen Sättigung beobachtet. Tøra et. al [78] gibt einen kritischen Wert von $Ca_{krit} = 10^{-5}$ für eine 2D-Simulation einer regelmäßigen Zylinderstruktur an. Alle hier aufgezählten Experimente und Simulationen bestätigen qualitativ das von Lenormand beobachtete Verhalten. Allerdings kann die kritische Kapillarzahl Ca_{krit} , ab der sich das Verdrängungsmuster und somit die endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase ändert, je nach betrachtetem System, um mehrere Größenordnungen variieren. Eine Erklärung findet sich darin, dass Ca_{krit} im Prinzip den Grenzwert angibt, ab dem der hydrodynamische Druckabfall, des durch die Porenkanäle fließenden Fluides, den Kapillardruckunterschied benachbarter Porenkanäle übersteigt. Daher ist Ca_{krit} umso geringer je kleiner diese Kapillardruckunterschiede sind, also je homogener die Struktur aufgebaut ist. Cottin et. al [79] schlägt daher eine modifizierte Kapillarzahl zur Beschreibung der Verdrängungsexperimente vor, die auch von der Porengeometrie und insbesondere von der Verteilung der Porenkanaldurchmesser abhängt. Die praktische Anwendung dieser modifizierten Kapillarzahl ist allerdings schwierig, da speziell bei realen Systemen (z.B. Ölfelder) diese Geometrieparameter nur sehr schwer zu bestimmen sind.

Imbibition

Im Falle von *Imbibition* ist das Verhalten komplexer und die Verdrängungsmechanismen sind zusätzlich vom Aspektverhältnis der Kanäle abhängig. Insbesondere ist hier, im Gegensatz zu dem Drainage-Fall, ein Filmfluss entlang der Kanalwände möglich. Man unterscheidet zwischen zwei Mechanismen: *Invasion* (Abb. 11a-d) und *Kollaps* (Abb. 11e) [71], [80], [81].

Bei *Invasion* nimmt der Kapillardruck des injizierten Fluides kontinuierlich ab, d.h., der Krümmungsradius des Meniskus nimmt kontinuierlich zu (Abb. 11a, b), bis der Meniskus die gegenüberliegende Wand der Pore berührt (Abb. 11c). Das injizierte Fluid füllt dann spontan die angrenzenden Porenkanäle (Abb. 11d) [71].

Bei *Kollaps* fließt das benetzende Fluid entlang der Kanalwände und sammelt sich dort zunächst an (Abb. 11e). Bildet sich auf beiden Seiten des Kanals ein solcher Meniskus, so können diese anwachsen, bis sie sich berühren. Die beiden Menisken fusionieren und füllen somit den Porenkanal [80].

Welcher der beiden Verdrängungsmechanismen dominiert, hängt vom Aspektverhältnis der Kanäle ab. Für hohe Aspektverhältnisse ($\text{Aspektverhältnis} = \text{Breite}/\text{Höhe}$) wird der Verdrängungsprozess von *Kollaps* dominiert. Für niedrige Aspektverhältnisse, d.h., $\text{Breite} \ll \text{Höhe}$, können die Menisken sehr viel einfacher die Wände der Poren berühren, so dass hier die *Invasion* der dominierende Mechanismus ist [71].

II. Grundlagen

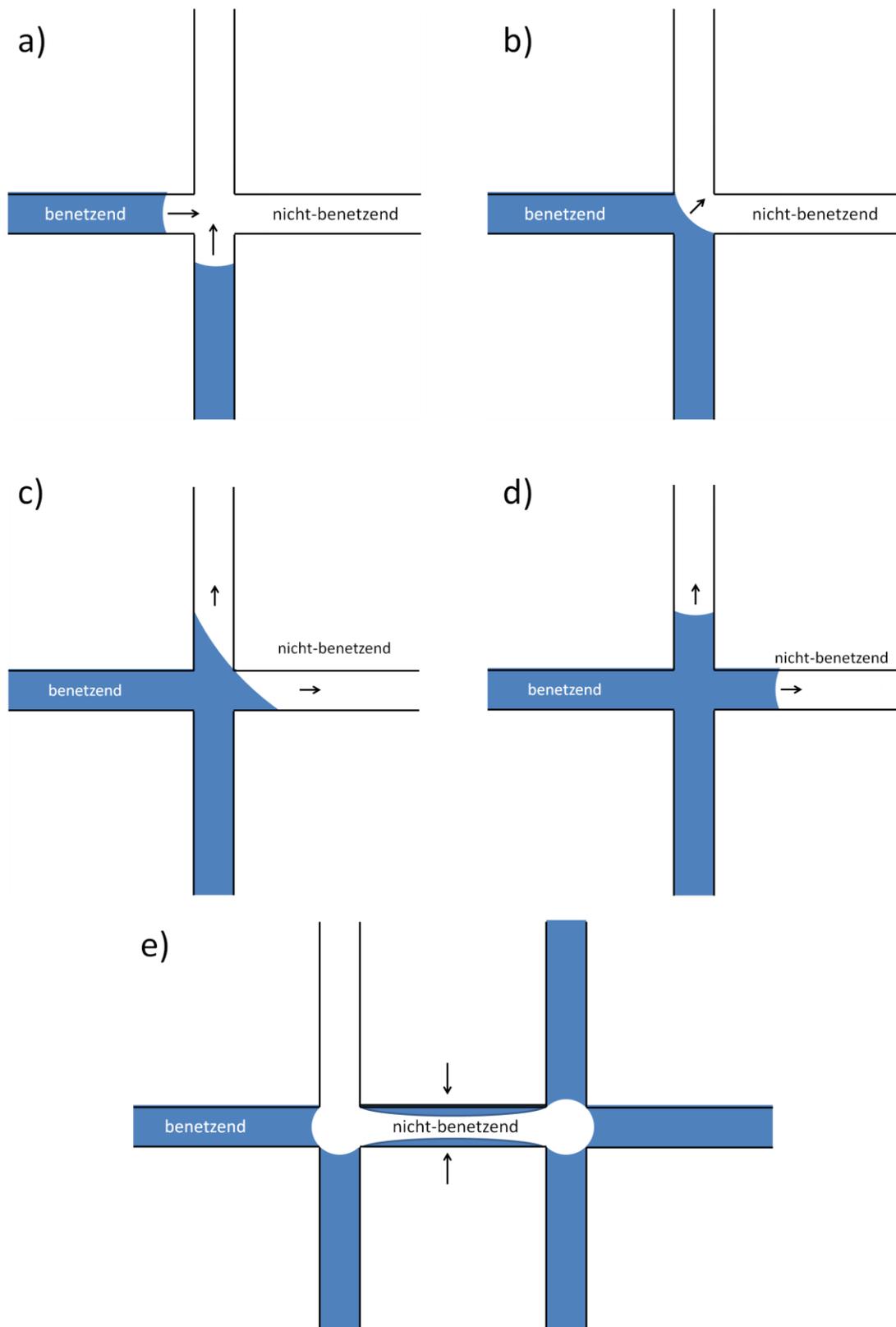


Abb. 11: Skizze der Verdrängungsmechanismen für Imbibition. Die injizierte Phase (*blau*) ist benetzend. (a)-(d) zeigt die zeitliche Entwicklung einer Invasion für Kanäle mit geringen Aspektverhältnissen, (e) Kollaps für Kanäle mit hohen Aspektverhältnissen

II. Grundlagen

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass es sich bei den beiden Verdrängungsmechanismen für Imbibition, im Gegensatz zu dem Kolbenfluss im Drainage-Fall, um kooperative Verdrängungsmechanismen handelt. Das heißt, es sind immer mindestens zwei miteinander fusionierende Menisken notwendig um die Front fortschreiten zu lassen.

Auch wenn sich die Verdrängungsmechanismen vom Drainage-Fall unterscheiden, so ist das generelle Verhalten in Abhängigkeit von dem Viskositätsverhältnis und der Frontgeschwindigkeit sehr ähnlich. Lenormand hat auch für den Imbibition-Fall zumindest ein qualitatives Phasendiagramm [71] erstellt (Abb. 12).

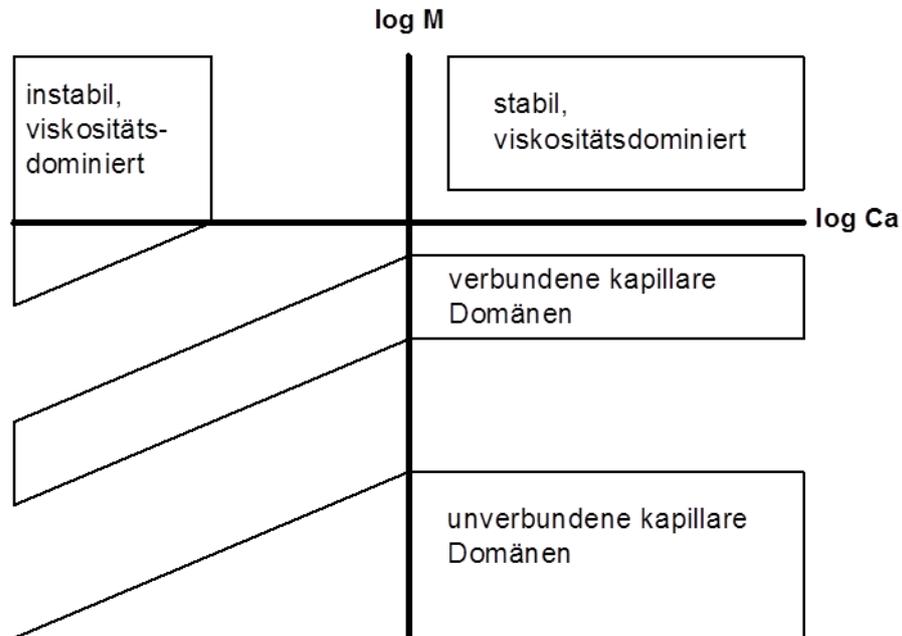


Abb. 12: Phasendiagramm für Imbibition nach [71]

Generell unterscheidet man auch für den Imbibition-Fall die Bereiche: Stabile und instabile viskositätsdominierte Verdrängung, sowie kapillaritätsdominierte Verdrängung. Für hohe Flussraten spielt das Aspektverhältnis der Kanäle keine Rolle. Sofern viskose Kräfte dominieren, beobachtet man auch hier analog zum Drainage-Fall eine sehr kompakte Front für Viskositätsverhältnisse $M > 1$ und die Bildung viskoser Finger für Viskositätsverhältnisse $M < 1$. Im kapillaritätsdominierten Bereich hängt das Verdrängungsmuster allerdings zusätzlich vom Aspektverhältnis der Kanäle ab.

Für *hohe Aspektverhältnisse* füllt die injizierte Phase hauptsächlich durch *Kollaps* die poröse Struktur. Bei sehr niedrigen Flussraten bewegt sich das benetzende Fluid durch Filmfluss in den Porenkanälen. Wie in *Abb. 11e* skizziert, sammelt sich die injizierte Phase an den Kanalwänden bis zwei gegenüberliegende Menisken miteinander fusionieren. Die Menisken können schneller miteinander fusionieren, je näher sie zusammen sind, d.h., je kleiner der Porenkanaldurchmesser ist. Daher werden hier die kleinsten Porenkanäle zuerst aufgefüllt. Solange sich die injizierte Phase durch Filmfluss entlang der Kanalwände bewegt, können die aufgefüllten Kanäle zufällig in der porösen Struktur verteilt sein. Die Poren werden dabei nicht aufgefüllt. Dies führt zur Ausbildung *unverbundener kapillarer Domänen* [82]. Bei etwas höheren Flussraten bildet sich entlang der Kanalwände kein Filmfluss. Die neu gefüllten Porenkanäle müssen daher immer mit ei-

II. Grundlagen

nem bereits gefüllten Porenkanal verbunden sein. Daher bilden sich hier *verbundenen kapillare Domänen* [82]. In beiden Fällen werden zuerst die kleinsten Porenkanäle aufgefüllt, während die Poren nicht aufgefüllt werden und es entstehen sehr verzweigte Strukturen.

Für *niedrige Aspektverhältnisse* der Porenkanäle bewegt sich die Front hauptsächlich durch *Invasion* fort, d.h., hier werden zuerst die Poren aufgefüllt und dann die angrenzenden Porenkanäle. Dieser Mechanismus führt zu einer wesentlich glatteren Front. Auch tritt bei sehr geringen Flussraten ein Filmfluss auf, der dazu führt, dass auch zunächst die kleinsten Porenkanäle unabhängig von ihrer Position gefüllt werden. Bei höheren Flussraten tritt auch hier kein Filmfluss mehr auf, sodass hier die neu gefüllten Kanäle mit der Front verbunden sein müssen [82].

Es sollte erwähnt werden, dass die Unterscheidung in hohe und niedrige Aspektverhältnisse ein sehr theoretisches Modell sind [71]. In realen Systemen und selbst in den meisten Modellsystemen treten beide Fälle auf, sodass das Verdrängungsmuster einen Zwischenzustand der oben diskutierten Extremfälle darstellt [71].

Auch für den Imbibition-Fall wurden in der Literatur einige Experimente zur Bestimmung der endgültigen Sättigung als Funktion der Kapillarzahl durchgeführt. Abrams et. al [83] hat Verdrängungsexperimente mit realen Sand- und Kalksteinproben durchgeführt. Er beobachtete einen konstanten Wert für die endgültige Sättigung für Kapillarzahlen $10^{-7} < Ca < 10^{-4}$ und eine starke Abnahme für Kapillarzahlen $Ca_{krit} > 10^{-4}$. Ähnliche Resultate liefert auch ein Netzwerksimulator von Constantinides et. al [84]. Hier ist die endgültige Sättigung konstant für Kapillarzahlen $10^{-8} < Ca < 10^{-6}$. Für Kapillarzahlen $10^{-6} < Ca < 10^{-4}$ nimmt die endgültige Sättigung stark ab und sie ist wieder annähernd konstant für Kapillarzahlen $10^{-4} < Ca < 10^{-3}$.

II.4 Einfluss von Benetzungseigenschaften

In den bisher dargestellten Modellvorstellungen und Experimenten ist die Benetzbarkeit nur in benetzend (*Imbibition*) und nicht-benetzend (*Drainage*) unterteilt. Das dargestellte Verhalten war hier vom exakten Kontaktwinkel unabhängig. Stokes et. al [85] haben für viskositätsdominierte Verdrängungsexperimente die typische Breite der viskosen Finger für diese beiden Extremfälle betrachtet. Das Viskositätsverhältnis der verwendeten Fluide war immer größer als 100, um zu garantieren, dass die Experimente immer von den viskosen Kräften der zu verdrängenden Phase dominiert werden. Im Drainage-Fall entspricht die typische Breite der viskosen Finger in etwa der typischen Breite der Porenkanäle. Es bildet sich ein sehr fraktales Verdrängungsmuster aus und die endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase ist relativ hoch, da sich hier sehr viele Einschlüsse bilden können. Im Imbibition-Fall ist die typische Fingerbreite sehr viel größer als der typische Porenkanaldurchmesser, wodurch das resultierende Verdrängungsmuster sehr viel glatter und kompakter ist. Die endgültige Sättigung ist hier sehr viel niedriger als im Drainage-Fall, da sich hier kaum Einschlüsse bilden können. Reale Systeme lassen sich oft nicht diesen Idealzuständen zuordnen, da sie oft über eine mittlere Benetzbarkeit verfügen, die sowohl charakteristisches Verhalten von Drainage als auch von Imbibition aufweist. Für Verdrängungsexperimente ist es daher üblich die Benetzbarkeit in drei Bereiche aufzuteilen [5]:

II. Grundlagen

- Benetzend für $0^\circ < \theta < 65^\circ$
- Mittlere Benetzbarkeit (*neutral*) für $65^\circ < \theta < 105^\circ$
- Nicht-Benetzend für $105^\circ < \theta < 180^\circ$

Wobei die es über die genauen Grenzen der einzelnen Bereiche in der Literatur keine Übereinstimmung gibt. Die obere Grenze für den benetzenden Fall variiert zwischen 55° und 80° und die untere Grenze für den nicht-benetzenden Fall wird mit Werten zwischen 100° und 120° angegeben [17], [86].

Allgemein wurde bisher der Einfluss der Benetzbarkeit auf die Effizienz der Verdrängungsexperimente verhältnismäßig wenig untersucht. Es gibt wenige Veröffentlichungen für Experimente oder Simulationen, in denen die Benetzbarkeit systematisch variiert wurde. Insbesondere existieren kaum experimentelle Arbeiten, bei denen der Einfluss der Benetzbarkeit untersucht wurde und gleichzeitig gewährleistet ist, dass das Strömungsverhalten kapillaritätsdominiert ist, um Geschwindigkeits- oder Viskositätseffekte auszuschließen. Newcobe et. al [87] haben z.B. den Kontaktwinkel zwischen 45° und 160° variiert. Sie haben für ihre Experimente eine mit Sand gefüllte Kapillare verwendet, wobei die Benetzungseigenschaften des Sandes durch eine Oberflächenbehandlung mit Silikonöl variiert wurden. Die dargestellten Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der endgültigen Sättigung vom fortschreitenden Kontaktwinkel, mit der geringsten endgültigen Sättigung für 45° und der höchsten endgültigen Sättigung für 160° . Allerdings zeigen die Daten auch eine Abhängigkeit von der angelegten Flussrate, sodass sich hier Geschwindigkeitseffekte nicht vernachlässigen lassen. Ähnlich verhält es sich mit Simulationen von Akhlaghi et. al [88]. Das poröse Medium dieser 2D-Simulation besteht aus hexagonal angeordneten Scheiben. Bei einigen zufällig verteilten Scheiben wurde der Durchmesser vergrößert, um eine leichte Inhomogenität der Struktur zu erzeugen. Der Kontaktwinkel konnte zwischen $22,5^\circ$ und $157,5^\circ$ schrittweise variiert werden. Die endgültige Sättigung zeigt eine sehr starke Abhängigkeit von dem Kontaktwinkel zwischen 45° und 90° . Zwischen $22,5^\circ$ und 45° , sowie 90° und $157,5^\circ$ flacht der Verlauf der Kurve deutlich ab und die endgültige Sättigung ist annähernd konstant. Die Geschwindigkeit und das Viskositätsverhältnis wurde für diese Simulationen konstant gehalten, allerdings konnten auch hier viskose Kräfte nicht vernachlässigt werden.

Ein grundlegendes Model für die Abhängigkeit der Verdrängungsexperimente vom Kontaktwinkel in einem kapillaritätsdominierten Regime wurde von Cieplak und Robbins [89]–[91] aufgestellt. Sie betrachten ein 2D-Modell, indem die Mittelpunkte von Scheiben in einem regelmäßigen, quadratischen bzw. dreieckigen Gitter angeordnet sind. Um eine leicht zufällige Struktur zu generieren, haben die Scheiben einen zufälligen Durchmesser zwischen 0,05 und 0,48 in relativen Computereinheiten. Cieplak und Robbins unterscheiden drei unterschiedliche Instabilitäten von Menisken in porösen Medien, die zu einem Fortschreiten der Front führen:

II. Grundlagen

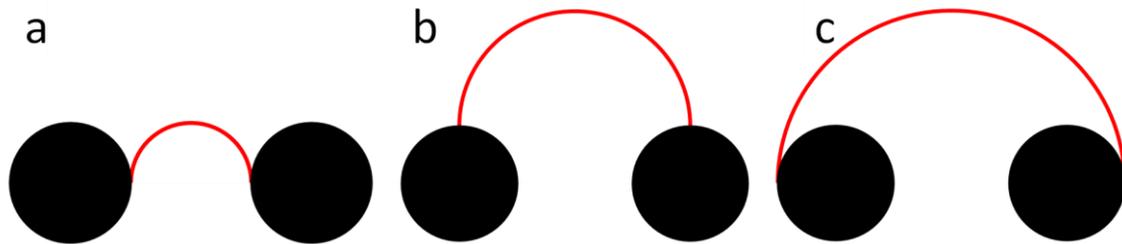


Abb. 13: Maximale stabile Krümmung eines Meniskus zwischen zwei Kreisscheiben für einen Kontaktwinkel von (a) $\theta = 180^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$ und (c) $\theta = 0^\circ$.

- *Burst*

Bei einem *Burst* sind zunächst alle Menisken einer Front an ihren jeweiligen Porenkanälen arretiert. Steigt der angelegte Druck an, so nimmt auch der Hauptkrümmungsradius der arretierten Menisken zu. Die Menisken bleiben solange arretiert, bis einer von ihnen seinen maximalen stabilen Krümmungsradius erreicht hat (Abb. 13). Da es dem System nun nicht mehr möglich ist, für einen noch höheren Krümmungsradius einen stabilen Meniskus auszubilden, bewegt sich der Meniskus nach vorne. Da sich bei den hier verwendeten Scheibenstrukturen dabei der "Porenkanal" verbreitert und somit der gegenwirkende Kapillardruck reduziert wird, kann der Meniskus spontan durch den Porenkanal durchbrechen (Abb. 14). Dabei werden häufig sogar mehrere Poren gleichzeitig aufgefüllt. Dies wird auch als "Haines-jump" [92] bezeichnet.

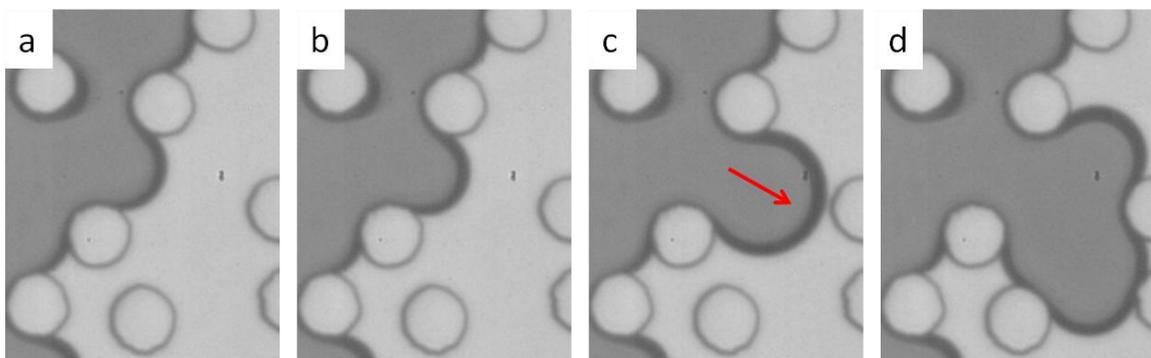


Abb. 14: Füllen des Porenkanals durch einen Burst. Die injizierte wässrige Phase verdrängt Dodekan ($\theta_{adv} = (125 \pm 4)^\circ$). Die Zeitschritte zwischen den einzelnen Bildern betragen jeweils 0,1 s.

- *Touch*

Ein *Touch* ist einem *Burst* sehr ähnlich. Auch hier ist der Meniskus zunächst zwischen zwei Scheiben arretiert. Allerdings berührt hier der Meniskus eine dritte Scheibe, bevor der Meniskus seine letzte stabile Konfiguration erreicht hat. Wie in dem Beispiel in Abb. 15 zu sehen, tritt diese Instabilität insbesondere für sehr kleine Kontaktwinkel auf.

II. Grundlagen

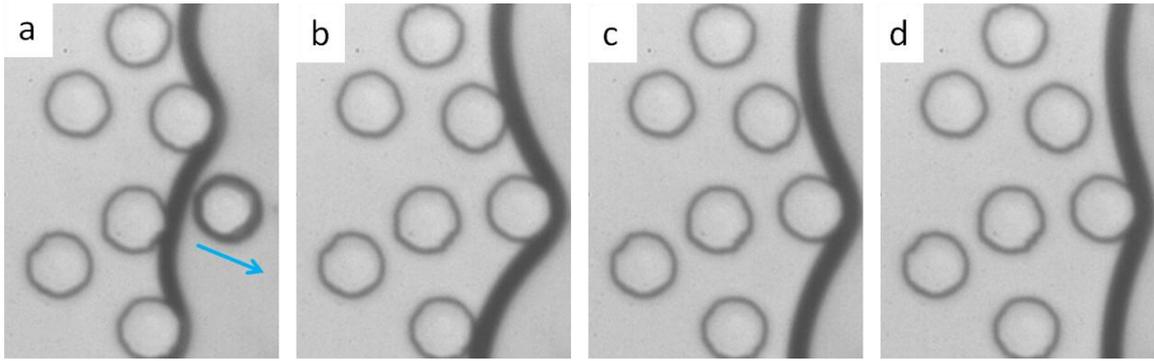


Abb. 15: Füllen des Porenkanals durch einen *Touch*. Die injizierte Phase ist Dodekan und die zu verdrängende Phase ist Luft ($\theta_{adv} < 10^\circ$). Die Zeitschritte zwischen den einzelnen Bildern betragen jeweils 4 ms.

- *Koaleszenz*

Eine *Koaleszenz* unterscheidet sich stärker von einem *Burst* oder einem *Touch*, da es hier um einen kooperativen Mechanismus handelt. *Koaleszenz* beschreibt die Fusion zweier benachbarter Menisken, wobei man zwei Möglichkeiten unterscheiden kann. Für kleine Kontaktwinkel fusionieren die Kontaktpunkte der Menisken direkt an der Scheibe (*Typ I*, Abb. 16a-d), sodass das verteidigende Fluid komplett verdrängt wird. Bei höheren Kontaktwinkeln fusionieren die Menisken in der Pore (*Typ II*, Abb. 16e-h), sodass immer ein kleiner Einschluss der zu verdrängenden Phase an der Scheibe zurückbleibt.

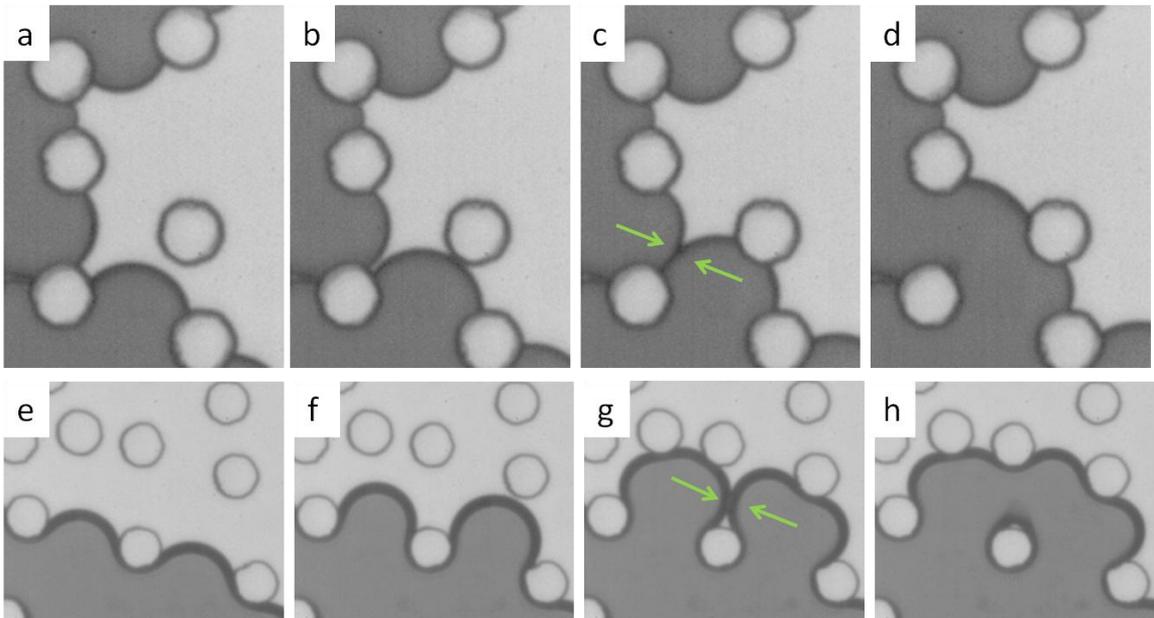


Abb. 16: Füllen des Porenkanals durch einen *Koaleszenz*. Die injizierte wässrige Phase verdrängt: (a)-(d) FC-75 ($\theta_{adv} = (95 \pm 3)^\circ$, *Typ I*) mit Zeitschritten von 6 ms bzw. (e)-(f) Dodekan ($\theta_{adv} = (125 \pm 4)^\circ$, *Typ II*) mit Zeitschritten von 40 ms.

Cieplak und Robbins beobachteten in ihren quasi-statischen Simulationen, dass es einen kritischen Kontaktwinkel θ_c gibt, ab dem sich das Verdrängungsmuster zu ändern be-

II. Grundlagen

ginnt. Für Kontaktwinkel $\theta < \theta_c$ war das simulierte Verdrängungsprofil sehr kompakt, während für $\theta \gg \theta_c$ das resultierende Muster eine sehr raue Front darstellt. Dies folgt daraus, da die Front bei Kontaktwinkeln $\theta \gg \theta_c$ hauptsächlich durch *Bursts* fortschreitet. Eine weitere Beobachtung ist, dass in diesem Regime das Verdrängungsmuster weitgehend unabhängig vom exakten Kontaktwinkel ist und nur geringfügige Unterschiede in der Form der Einschlüsse festzustellen sind [89]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass *Bursts* immer zuerst in den Porenkanälen mit dem größten Durchmesser auftreten und somit die Reihenfolge, in der die Poren und Porenkanäle gefüllt werden, gleich bleibt. Beispielsweise war, für die in einem Dreiecksmuster angeordneten Struktur mit einer Packungsdichte von 33 %, das Verdrängungsmuster der Simulationen für Kontaktwinkel $179^\circ < \theta < 110^\circ$ unverändert [90]. Analog zu den Beobachtungen von Stokes [85] im viskositätsdominierten Bereich, lässt sich auch hier mit der typischen Breite der (*hier kapillaren*) Finger argumentieren. Für Kontaktwinkel $\theta > 110^\circ$ ist die typische Fingerbreite in etwa der typische Porenkanaldurchmesser und unabhängig vom exakten Kontaktwinkel. Unterhalb von 110° nimmt die typische Fingerbreite mit abnehmendem Kontaktwinkel zu und divergiert für den kritischen Kontaktwinkel $\theta_c = 49^\circ$. Für Kontaktwinkel $\theta < \theta_c$ ist die typische Fingerbreite von derselben Größenordnung wie der gesamte beobachtete Bereich und die Front wirkt dadurch sehr kompakt. Auch hier ist des Verdrängungsmuster nicht mehr vom exakten Kontaktwinkel abhängig.

Je mehr sich der Kontaktwinkel θ dem kritischen Kontaktwinkel θ_c annähert, desto stärker wird das Verdrängungsmuster von *Koaleszenzen* bestimmt. Je geringer der Kontaktwinkel ist, desto mehr Porenkanäle werden bereits durch die *Koaleszenz* zweier Menisken gefüllt, bevor sich ein *Burst* ausbilden kann [91]. Auf diese Weise erscheint die Front mit abnehmenden Kontaktwinkel zunehmend glatter. Cieplak und Robbins stellen ebenfalls fest, dass die resultierenden Verdrängungsmuster ihrer Simulationen nicht mehr reproduzierbar waren, sobald *Koaleszenz* und *Touch* die dominierenden Mechanismen waren. Eine leichte Änderung des angelegten Drucks bzw. ein anderer Startpunkt, der sich ausbreitenden Front, hat ein komplett anderes Verdrängungsmuster zur Folge [89]. Dies folgt daraus, dass *Koaleszenz* ein kooperativer Mechanismus ist, der im Gegensatz zu *Burst*, insbesondere von der exakten Form der bereits gefüllten Bereiche abhängt [90]. Die Auswertungen weiterer Geometrien durch Cieplak und Robbins bestätigen qualitativ das hier beschriebene Verhalten, wenngleich auch die Absolutwerte der Kontaktwinkel etwas verschoben sind und insbesondere der kritische Kontaktwinkel θ_c stark von der Geometrie abhängt [89].

Das Modell von Cieplak und Robbins wurde auch auf Verdunstungsexperimente in einem zweidimensionalen porösen Medium angewandt, mit denen das Modell sowohl mit weiteren numerischen Simulationen [93], [94], als auch experimentell [95] bestätigt wurde. Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass bei Verdunstungsexperimenten typischerweise der rückschreitende Kontaktwinkel θ_{res} der zu verdrängenden Phase angegeben wird. Der hier diskutierte fortschreitende Kontaktwinkel der injizierten Phase, der auch im Folgenden weiter verwendet werden soll, ergibt sich dann mit $\theta = 180^\circ - \theta_{res}$. Die Struktur, die Chapuis et. al [95] experimentell verwendet haben, wurde der Scheibenstruktur von Cieplak und Robbins nachgestellt. Sie besteht aus, auf einem quadratischen Gitter angeordneten, Zylindern mit variablem Durchmesser. Der fortschreitende Kontaktwinkel der eindringenden Phase beträgt $\theta \approx 110^\circ$. Ein optischer Vergleich des Experiments mit Simulationen für ein nicht-benetzendes System zeigt eine

II. Grundlagen

sehr gute Übereinstimmung. Im Gegensatz zur Simulation sind die Experimente aber nicht komplett von *Burst* dominiert, da der Kontaktwinkel dazu etwas zu klein ist.

Chapuis et. al haben die experimentellen Ergebnisse auch mit anderen Geometrien qualitativ bestätigt. Sie haben zudem numerische Simulationen [93] durchgeführt, bei denen der Kontaktwinkel systematisch variiert wurde. Für Kontaktwinkel $\theta > 120^\circ$ ist der Verdrängungsprozess eindeutig von *Bursts* dominiert und für Kontaktwinkel $\theta < 80^\circ$ von *Koaleszenzen*. Dazwischen findet ein Übergang statt, bei dem bei fallenden Kontaktwinkel die Wahrscheinlichkeit von *Bursts* kontinuierlich abnimmt und die Wahrscheinlichkeit von *Koaleszenzen* kontinuierlich zunimmt. Aufgrund der geometrischen Anordnung treten unabhängig vom Kontaktwinkel fast keine *Touches* auf. Insbesondere tritt der Übergang nicht abrupt bei 90° auf, sondern erstreckt sich über einen Bereich von $80^\circ - 100^\circ$. Zudem betätigen die Simulationen, den schon von Cieplak und Robbins beobachteten Trend, dass der kritische Kontaktwinkel mit steigender Packungsdichte leicht zunimmt. Eine explizite experimentelle Bestätigung des Modells von Cieplak und Robbins durch eine systematische Variation des Kontaktwinkels gibt es bisher nicht.

II.5 Druckfluktuationen

Speziell Verdrängungsexperimente für den nicht-benetzenen Fall sind Gegenstand aktueller Forschung. Hier ist der Verdrängungsprozess von *Bursts* dominiert, sodass die Front immer durch den größten verfügbaren Porenkanal der aktiven Front fortschreiten sollte. Es kann beobachtet werden, dass die maximale Geschwindigkeit der *Bursts* 1-2 Größenordnungen höher sein kann, als die Durchschnittsgeschwindigkeit der Front [44], [96]. Daher ist es möglich, dass bei einem *Burst* so hohe Geschwindigkeiten erreicht werden, dass sich viskose Kräfte oder auch Trägheitskräfte lokal nicht mehr vernachlässigen lassen und das Verdrängungsprofil möglicherweise beeinflussen können.

In einem zweidimensionalen Modell-System wurden diese „*Haines-Jumps*“ von Måløy et. al [97] experimentell beobachtet. Das Modell besteht aus einer Einzellage zufallsverteilter Glaskugeln (*Durchmesser: 1 mm*) mit einer Packungsdichte von 30 %. Die Proben waren zunächst vollständig mit Wasser gesättigt. Dieses wurde dann mit einer Spritzenpumpe bei konstanter Flussrate zurückgezogen, sodass Luft in die Probe eindringen konnte. Das aufgenommene Drucksignal zeigt ein stark fluktuierendes Verhalten. Insbesondere lässt sich beobachten, dass solange sich die Wasser/Luft-Grenzfläche in einem Gleichgewicht befindet, d.h., alle Menisken arretiert sind, nimmt der gemessene Druck stetig zu. Sobald ein Meniskus durchbricht, wird dieser spontan die angeschlossene Pore auffüllen. Dabei weitet sich der Krümmungsradius des Meniskus stark auf, was als massiver Abfall (*bis zu 20 %*) in dem Drucksignal zu erkennen ist. Die Experimente lassen sich mit einer modifizierten Version des Invasions-Perkolationsmodell beschreiben [97], [98]. Wie bei dem herkömmlichen Perkolationsmodell [72] sucht man auch hier nach dem Porenkanal mit dem kleinsten Kapillardruck (*größtem Durchmesser*) durch den die Front fortschreiten kann. Im Gegensatz zu den instantan ablaufenden Prozessen in der herkömmlichen Perkolations-theorie, führen Måløy et. al [97], [98] allerdings zusätzlich eine zeitliche Variable ein. Ist der kleinste Kapillardruck, den die aktive Front aufbringen muss um fortzuschreiten, größer als der angelegte Druck, so bleibt die Front für die Zeit τ arretiert, bis der anlegte Druck den kleinsten Kapillardruck erreicht hat. Nach der Zeit τ bricht der Meniskus durch und füllt die angeschlossene Pore. Da die Pore sehr viel grö-

II. Grundlagen

ßer ist, als der Porenkanal, weitet sich dabei der Krümmungsradius des Meniskus stark auf und der angelegte Druck fällt somit ab. Wenn die Pore komplett gefüllt ist, haben sich nun neue Menisken an allen mit der Pore verbundenen Porenkanälen gebildet. Ist der kleinste Kapillardruck dieser Porenkanäle nun kleiner als der angelegte Druck, so bricht dieser Meniskus instantan durch und füllt auch hier die angeschlossene Pore. Ist der kleinste Kapillardruck der aktiven Front größer als der angelegte Druck, so bleiben alle Menisken wieder solange arretiert, bis der angelegte Druck den kritischen Wert erreicht hat und der Algorithmus beginnt von vorne. Das entstehende Verdrängungsmuster ist identisch mit dem durch das herkömmliche Modell erzielte Muster, allerdings lässt sich hier die dynamische Entwicklung genauer beschreiben. Das Modell ist allerdings immer noch ein sehr deterministischer Ansatz, der keine Abweichungen, bedingt durch die Dynamik des Systems (*viskose Kräfte, Trägheitskräfte*) berücksichtigt.

Moebius und Or [99] haben insbesondere die Bedeutung von Trägheitskräften bei Drainage-Experimenten untersucht. Dazu haben sie Simulationen, unter Berücksichtigung der Kapillarkraft, viskoser Kräfte und Gravitation, mit den gleichen Parametern ($Ca = 4,8 \times 10^{-4}$) und einem identischen Netzwerkmodell durchgeführt, bei denen einmal Trägheitseffekte mit berücksichtigt wurden und einmal explizit vernachlässigt wurden. Auf die endgültige Sättigung der Probe hatten die Trägheitseffekte keinen erwähnenswerten Effekt, da die Werte für die endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase mit 36 % (*mit Trägheitseffekten*), gegenüber 34 % (*ohne Trägheitseffekten*) im Rahmen der allgemeinen Reproduzierbarkeit der Simulationen lagen. Die Kapillarnzahl ist allerdings mit $\sim 10^{-4}$ relativ hoch, sodass sich nicht völlig ausschließen lässt, dass viskose Kräfte eine Rolle spielen. Optisch lassen sich kleinere Unterschiede in den Verdrängungsmustern erkennen, die daraufhin deuten, dass möglicherweise Trägheitseffekte einen systematischen Einfluss auf den Verdrängungsprozess haben. Daher haben Moebius und Or die exakten Durchmesser der Porenkanäle ausgewertet, durch die die Front fortgeschritten ist. Ohne Trägheitskräfte hat sich die Front wie erwartet immer durch den größten verfügbaren Porenkanal fortbewegt. Mit Trägheitskräften hingegen konnte die Front auch etwas kleinere Porenkanäle passieren. Eine Erklärung hierfür liegt darin, dass ein Meniskus der gerade durch einen Porenkanal durchgebrochen ist und sich somit noch in Bewegung befindet, eventuell einen Porenkanal passieren kann, der etwas kleiner ist, als der größte verfügbare Porenkanal der aktiven Front. Hier ist der zugehörige Meniskus noch arretiert und muss somit erst in Bewegung gesetzt werden, um durchbrechen zu können. Wenn die Unterschiede zwischen den Porenkanälen hinreichend klein sind, können Trägheitseffekte diese kleine Differenz ausgleichen.

Ein möglicher Einfluss von Trägheitskräften auf das Verdrängungsprofil wurde von Moebius und Or [44] auch experimentell untersucht. Dazu wurde eine Hele-Shaw-Zelle, gefüllt mit einer Einzellige Glaskugeln (*Durchmesser: 4 mm*) als zweidimensionales Modell verwendet. Die Glaskugeln sind als ein homogenes, quadratisches Gitter angeordnet und wurden leicht gesintert, um zu gewährleisten, dass sich ihre Position während der Experimente nicht ändert. Wasser oder Ethanol bildeten die zu verdrängende, benetzende Phase, während die nicht-benetzende, injizierte Phase in allen Experimenten von Luft repräsentiert wurde. Moebius und Or stellen fest, dass die maximale lokale Frontgeschwindigkeit eines *Bursts*, der bis zu 50-fachen Durchschnittsgeschwindigkeit der gesamten Front betragen kann. Moebius und Or haben die Flussrate um fast drei Größenordnungen variiert. Für kleine Flussraten (*d.h. Durchschnittsgeschwindigkeiten* $< 10^{-1}$ mm/s) scheint die Geschwindigkeit der *Bursts* einen konstanten Wert anzunehmen und

II. Grundlagen

ist damit unabhängig von der angelegten Flussrate. Für höhere Flussraten nimmt die Geschwindigkeit der *Bursts* mit der angelegten Flussrate zu und nähert sich einer linearen Abhängigkeit an. Für sehr große Flussraten sind keine einzelnen *Bursts* mehr auszumachen und die Front bewegt sich mit der angelegten Flussrate. Parallel zu der Aufnahme der optischen Bilder mit einer Hochgeschwindigkeitskamera, wurde auch das Drucksignal der Spritzenpumpen aufgenommen, sodass eine direkte Korrelation der experimentellen Ereignisse mit der zeitlichen Entwicklung des angelegten Drucks hergestellt werden konnte. Die Experimente zeigen ein ständig alternierendes Verhalten zwischen einer arretierten und einer sich bewegenden Front. Während die injizierte, unbenetzende Phase an den Porenkanälen arretiert ist, steigt das Drucksignal kontinuierlich an, bis der angelegte Druck den geringsten Kapillardruck erreicht hat, damit der Meniskus den größten Porenkanal durchbrechen kann und spontan die gesamte Pore auffüllt. Dadurch erhöht sich der Krümmungsradius des durchgebrochenen Meniskus und es kommt zu einer Druckausgleichsströmung, die sich als signifikanter Druckabfall in dem globalen Drucksignal bemerkbar macht. Die Geschwindigkeit, mit der die Pore aufgefüllt wird, ist dabei so hoch, dass die angelegte Flussrate um ein vielfaches überschritten werden kann. Dies führt dazu, dass das injizierte Volumen nicht ausreichend schnell nachfließen kann und es daher zu einer Umverteilung der injizierten Phase in den benachbarten Porenkanälen kommt, die sich, nach Moebius und Or [44], mit Kapillar- und Trägheitskräften beschreiben lässt. Die arretierten Menisken in den benachbarten Porenkanälen werden dabei etwas zurückgezogen und man beobachtet ein Oszillieren der gesamten Front.

Ähnliche Beobachtungen machen auch O. Aursjø et. al [100] und S. Berg et. al [96], [101] in ihren Experimenten. Aursjø et. al zeigen einen Vergleich von zweidimensionalen Lattice-Boltzmann-Simulationen und mikrofluidischen Experimenten. Die mikrofluidischen Proben bestehen dabei aus einer Hele-Shaw-Zelle mit 100 Plexiglas-Zylindern mit 2 mm Durchmesser und einer Höhe von 1,75 mm, die auf einem leicht inhomogenen quadratischen Gitter angeordnet sind. Die Packungsdichte ist 41 %. Die zu verdrängende Phase ist ein Wasser-Glycerin-Gemisch, wobei der Kontaktwinkel auf der Plexiglas-Oberfläche mit $\theta < 70^\circ$ angegeben ist. Das unbenetzende, injizierte Fluid ist auch hier wieder Luft. Bei der für die Experimente bestimmten Kapillanzahl von $Ca = 2,6 \times 10^{-5}$ sollten sich aber Kompressibilitätseffekte vernachlässigen lassen. Die Geschwindigkeit wurde experimentell nicht variiert. Bei den Simulationen hatte eine Änderung der Geschwindigkeit um eine Größenordnung keinen Einfluss auf das Verdrängungsprofil. Experimente und Simulation zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, wobei kleinere Abweichungen auf 3D-Effekte der nur quasi-zweidimensionalen Experimente zurückzuführen sind. So gibt es in der experimentellen Probe Seitenwände, sowie eine Decke und einen Boden als obere und untere Begrenzung der Struktur. Die zu verdrängende, benetzende Phase kann hier einen Benetzungsfilm bilden, den es in den Simulationen nicht geben kann. Die Konsequenz daraus ist, dass in den Experimenten, von der aktiven Front abgeschnürte Öleinschlüsse über einen Filmfluss abfließen können, was zu leichten Abweichungen gegenüber des reinen 2D-Modells führen kann [100].

Neben dem Vergleich der verbleibenden Sättigung, wurde für Experiment und Simulation insbesondere der angelegte Druck, der mit konstanter Flussrate betriebenen Versuche, ausgewertet. Ähnlich wie bei Moebius und Or [44] sind auch hier starke Fluktuationen im Drucksignal zu beobachten. Solange die injizierte Phase an allen Porenkanälen arretiert ist, steigt das globale Drucksignal stetig an. Wenn es dann an einer Stelle zu

II. Grundlagen

einem Durchbruch eines Meniskus kommt, fällt der Druck schlagartig ab, bis die angeschlossene Pore mit der injizierten Phase gefüllt ist und wieder alle Menisken arretiert sind. Bedingt durch die geometrische Anordnung der Struktur füllen die einzelnen Bursts nur jeweils eine Pore, bevor die Menisken wieder arretiert sind. Sowohl in den Experimenten, als auch in den Simulationen wurde hier immer der Porenkanal mit dem kleinsten Kapillardruck zuerst aufgefüllt und es gibt keine trägheitsbedingten Abweichungen. Aursjø et. al [100] begründet dies mit der sehr geringen Anzahl von Porenkanälen, an denen die Menisken arretiert bleiben. Wenn durch die Umverteilung der injizierten Phase die arretierten Menisken zurückgezogen werden, reicht das dabei entstehende zusätzliche Volumen nicht aus um eine weitere Pore zu füllen.

Ähnliche Beobachtungen machen auch Berg und Armstrong in 2D [96] und 3D [101] Experimenten. Allerdings können hier während eines *Bursts* mehrere Porenkanäle gleichzeitig gefüllt werden. Auch sie stellen fest, dass die maximale Geschwindigkeit der *Bursts* ein bis zwei Größenordnungen größer sein kann, als die durchschnittliche Frontgeschwindigkeit. Einen eindeutigen experimentellen Beleg, dass die Fluktuationen auf Trägheitseffekte zurückzuführen sind, können aber auch diese Experimente nicht aufweisen.

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

In diesem Kapitel wird zunächst die Probenpräparation kurz zusammengefasst und die Methode der *weichen Lithographie* dargestellt (*Kapitel III.1*). Anschließend wird der generelle Versuchsaufbau skizziert (*Kapitel III.2, III.3*) und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der verwendeten Fluide diskutiert (*Kapitel III.4*). Dies beinhaltet insbesondere die Messung der Grenzflächenspannungen und der Kontaktwinkel (*fortschreitender und rückschreitender Kontaktwinkel*) aller verwendeter Fluidkombinationen.

III.1 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden alle mittels der Methode der "*weichen Lithographie*" [45] hergestellt. Dazu wurde zunächst mit dem Konstruktionsprogramm AutoCAD 2011 (*Autodesk*) eine Skizze der Strukturen erstellt, um damit eine Fotomaske drucken zu lassen. In der Regel wurden transparente Kunststofffolien (*Micro Lithography Service Ltd*) als Maske verwendet, die eine minimale Strukturgröße von etwa 5 μm auflösen können. Für geringere Strukturgrößen (*bis zu 1 μm*) wurden Chrommasken (*ML&C GmbH*) verwendet. Der Herstellungsprozess wird im Folgenden kurz erläutert. Die weiche Lithographie besteht typischerweise aus drei Schritten [*Abb. 17*]:

- Herstellung einer Gussform
- Herstellung eines Stempels
- Abguss der endgültigen Probe

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

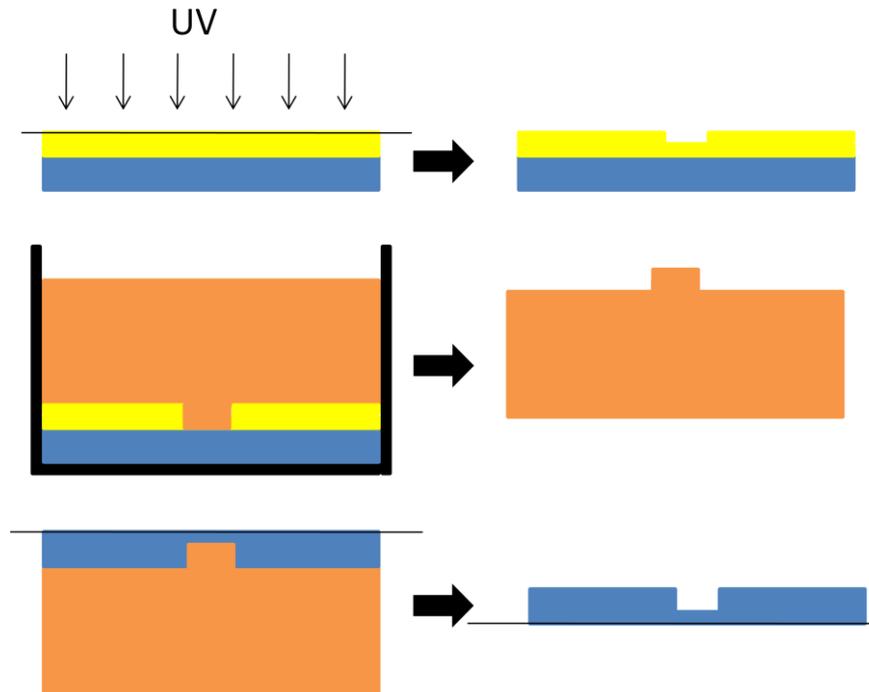


Abb. 17: Schematische Darstellung der "weichen Lithographie". oben: Skizze des Belichtungsvorgangs zur Fertigung einer Gussform: *schwarz*: Quarzglasplatte mit Fotomaske, *gelb*: Fotolack, *blau*: Siliziumscheibe; Mitte: Skizze zur Abformung eines PDMS-Stempels, *schwarz*: Petrischale, *orange*: PDMS, *gelb*: Fotolack, *blau*: Siliziumsubstrat; unten: Skizze zur Herstellung eines Abgusses einer Klebstoff-Probe, *schwarz*: Mikroskopie-Deckglas, *blau*: Klebstoff, *orange*: PDMS-Stempel.

Herstellung einer Gussform

Die Gussform wird in einem Reinraum mittels eines Fotolithographie-Verfahrens hergestellt. Die Grundlage bildet dabei typischerweise eine Siliziumscheibe, auf der ein Fotolack aufgeschleudert wird. Nach dem Weichbacken, um das sich im Fotolack befindende Lösungsmittel zu entfernen, wird die Siliziumscheibe durch eine Fotomaske mit der zu reproduzierenden Struktur, die auf den Fotolack gelegt wird, belichtet. Die dazu notwendigen Fotomasken können, je nach benötigtem Auflösungsvermögen, sowohl geätzt (*Chrom-/Glasmasken*), als auch gedruckt (*Kunststoffmasken*) werden. Nach dem Belichtungsvorgang wird der Fotolack nochmals erhitzt, um die fotochemische Reaktion des Fotolacks zu unterstützen und den Polymerisationsprozess des belichteten Fotolacks zu beschleunigen. Alle hier verwendeten Fotolacke sind Negativlacke (*SU-8 Fotolacke von MicroChem Corp.*) [102], [103], d.h. dass die unbelichteten Teile des Lacks durch ein abschließende Bad in einer Entwicklerlösung (*mr-Dev 600, MicroChem Corp.*) gelöst werden. Die Höhe der Strukturen kann durch die Wahl des Fotolacks [104] und die Rotationsgeschwindigkeit der Lackschleuder eingestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Fotolacke SU-8 100 ($\sim 100 \mu\text{m}$ Strukturhöhe), SU-8 2025 ($\sim 30 \mu\text{m}$) und SU-8 2005 ($\sim 4 \mu\text{m}$) verwendet. Die genauen Rezepte zur Probenherstellung sind auch in *Anhang A* nochmals zusammengefasst.

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

Herstellung eines PDMS-Stempels

Mit Hilfe der Gussform lässt sich ein Kunststoffstempel herstellen. Das überwiegend verwendete Material ist hierbei Sylgard 184 (*Sylgard® 184 Silicone Elastomer Kit, Dow Corning*). Dieses Elastomer-Kit besteht aus einem Vorpolymer und einem Quervernetzer, die in einem Verhältnis von 10:1 miteinander vermischt werden. Durch Zufuhr thermischer Energie lässt sich das Silikon-Gummi *Polydimethylsiloxan (PDMS)* aushärten [105]. PDMS besitzt eine niedrige Oberflächenenergie, sodass andere Polymere nur sehr schlecht auf PDMS-Oberflächen haften und es sehr gut als Stempel geeignet ist. Durch seine geeigneten mechanischen Eigenschaften und seine hohe optische Transparenz kann der PDMS-Abguss auch als endgültige Probe genutzt werden (*siehe: Kapitel V*). Durch eine Behandlung mit einem Stickstoffplasma [106] lässt sich die Oberfläche von PDMS aktivieren, um somit die offenen Kanäle z.B. mit einer abschließenden Glasscheibe zu verbinden [107]. Allerdings wird PDMS durch organische Lösungsmittel (*Lösungsmittel für PDMS*) und insbesondere durch viele Öle (z.B. *Alkane, Silikonöle*) gequollen [108]. Daher ist es für die meisten der hier durchgeführten Experimente notwendig ein chemisch resistenteres Material zu verwenden.

Abguss der endgültigen Probe

Chemisch resistente Materialien sind z.B. durch UV-Strahlung aushärtbare Klebstoffe [109], die sich nach dem Aushärten sehr leicht von dem PDMS-Stempel abziehen und auf eine Glasscheibe kleben lassen. Die hier verwendeten Klebstoffe von *Norland Optical Adhesive* sind *NOA 83H* und *NOA 61*. Da der Klebstoff auf der Unterseite (*strukturierte Seite*) des Abgusses nicht völlig durchgehärtet ist und sich dort ein dünner Klebstofffilm [110] gebildet hat, ermöglicht dies ein besonders einfaches Verkleben mit der abschließenden Glasplatte. *NOA 83H* hat den zusätzlichen Vorteil, dass er auch durch Erhitzen ausgehärtet werden kann. Alle Proben mit derselben Porengeometrie wurden jeweils mit demselben PDMS-Stempel hergestellt, sodass mögliche fabrikationsbedingte Abweichungen der Strukturen auf den letzten Herstellungsschritt beschränkt sind.

III.2 Versuchsaufbau

Die fertige Probe kann nun in den Versuchsaufbau eingebunden werden. Dazu wurden in die abschließende Glasplatte zuvor Löcher gebohrt, um mit Hilfe sog. *Nanoports (Upchurch Scientific)* einen PTFE-Schlauch (*Teflon-Schlauch, Innendurchmesser 0.8 mm*) an den Einlass anzuschließen und diesen mit einem 3-Wege-Ventil (*Hamilton*) zu verbinden (*Abb. 18b*). Der Auslass wird zur Atmosphäre offen gelassen. An das 3-Wege-Ventil können wahlweise Spritzen (*Hamilton, 250 - 1000 µl*) oder ein höheverstellbares Wasser-Reservoir angeschlossen werden (*Abb. 18a*), um die Experimente entweder, mit Hilfe computergesteuerter Spritzenpumpen (*Gleichstrom-Elektromotor mit Encoder von Panasonic*) mit einem konstanten Volumenfluss oder mit konstantem Druck (*hydrostatisches Reservoir*) durchzuführen.

Die fertige und kontaktierte Probe wird nun auf einem invertierten optischen Lichtmikroskop (*MeF3, Reichert-Jung*) positioniert, das sowohl als Transmissions- als auch als

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

Reflektions-Mikroskop genutzt werden kann. Eine LED-Lichtquelle befindet sich senkrecht über der Probe. Da die verwendeten Proben völlig transparent sind, werden die Experimente in Durchlicht beobachtet. Die Experimente werden aufgenommen von einer 12-bit Hochgeschwindigkeits-Kamera (*Photron Fastcam SA3*) mit einer Bildrate von bis zu 2000 Bildern pro Sekunde bei einer maximalen Auflösung von 1024 x 1024 Bildpunkten und bis zu 120.000 Bildern pro Sekunde bei reduzierter Auflösung (128 x 16 Bildpunkte). Bei den verwendeten Vergrößerungen zwischen (5 - 1,6) x ergibt sich ein Skalierungsfaktor von (0,58 - 1,95) $\mu\text{m}/\text{Bildpunkt}$. Die Steuerung erfolgt mit der proprietären Software PFV 3.20 [111] (*Photron Fastcam Viewer*).

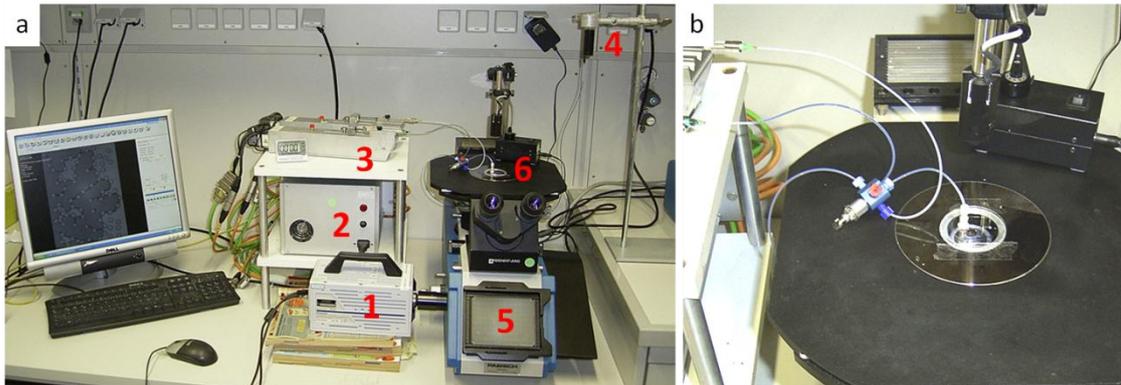


Abb. 18: Vollständiger Versuchsaufbau: (a) *Gesamtüberblick:* (1) Hochgeschwindigkeitskamera *Photron SA3*, (2) Steuereinheit der Pumpen, (3) Spritzenpumpen, (4) Druckreservoir, (5) invertiertes Mikroskop *MeF3* mit LED-Lampe, (6) angeschlossene mikrofluidische Probe (in (b) noch einmal vergrößert dargestellt).

III.3 Kanalstrukturen

Als Modell für ein poröses Medium wurden, zur Beantwortung verschiedener Fragestellungen, unterschiedliche Porengeometrien verwendet. Die generelle Struktur der Kanäle war allerdings, bei allen in *Kapitel IV* verwendeten Proben, immer dieselbe und wird im Folgenden diskutiert. Die Struktur der Kanäle der selbst-getriebenen Experimente wird in *Kapitel V* diskutiert.

Die Proben für die getriebenen Fronten stellen eine modifizierte Hele-Shaw-Zelle dar, d.h., sie bestehen aus einem Kanal der Breite W und Höhe H für die gilt $W \gg H$. Im Gegensatz zu einer regulären Hele-Shaw-Zelle [112], [113] ist der Kanal allerdings nicht leer, sondern es sind Zylinder darin angeordnet, die eine poröse Struktur nachstellen sollen. *Abbildung 19* zeigt stellvertretend eine Skizze der Porengeometrie für eine Zufallsstruktur mit 15 % Packungsdichte. Der Eingangskanal der Probe hat eine Breite von 125 μm und spaltet sich in vier Äste auf, bevor die poröse Matrix erreicht wird. Die Breite des Eingangskanals ist so gewählt, dass Instabilitäten, wie z. B. Saffman-Taylor-Instabilität [113] vermieden werden. Die Verästelung soll einen möglichst homogenen Fluss in der porösen Matrix gewährleisten. Die poröse Matrix besteht aus Zylindern mit einem Durchmesser von 30 μm . Die Höhe hängt von der Wahl des Fotolacks ab und variiert daher zwischen 4 μm und 100 μm . Die meisten der verwendeten Proben hatten eine Höhe von 30 μm . Das rote Rechteck in *Abb. 19* markiert den mit der Kamera aufgenom-

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

menen Bereich der Struktur. Die gesamte Struktur ist etwa sieben Mal länger als dieser Bereich, um kapillare Endeffekte [114] auszuschließen. Die Struktur wurde so gestaltet, um sie auch möglichst einfach mit einer zweidimensionalen numerischen Simulation [115] mit periodischen Randbedingungen (*siehe auch Kapitel IV.5*) vergleichen zu können. Aus diesem Grund ist nach dem aufgenommenen Bereich eine kleine Lücke von etwa 200 μm , um die periodischen Randbedingungen der Simulation in Flussrichtung (x -Richtung) nachzuahmen. Um auch die periodischen Randbedingungen in y -Richtung nachzustellen, wurden ober- und unterhalb des aufgenommenen Bereichs jeweils 2-3 Reihen der Struktur periodisch fortgesetzt.

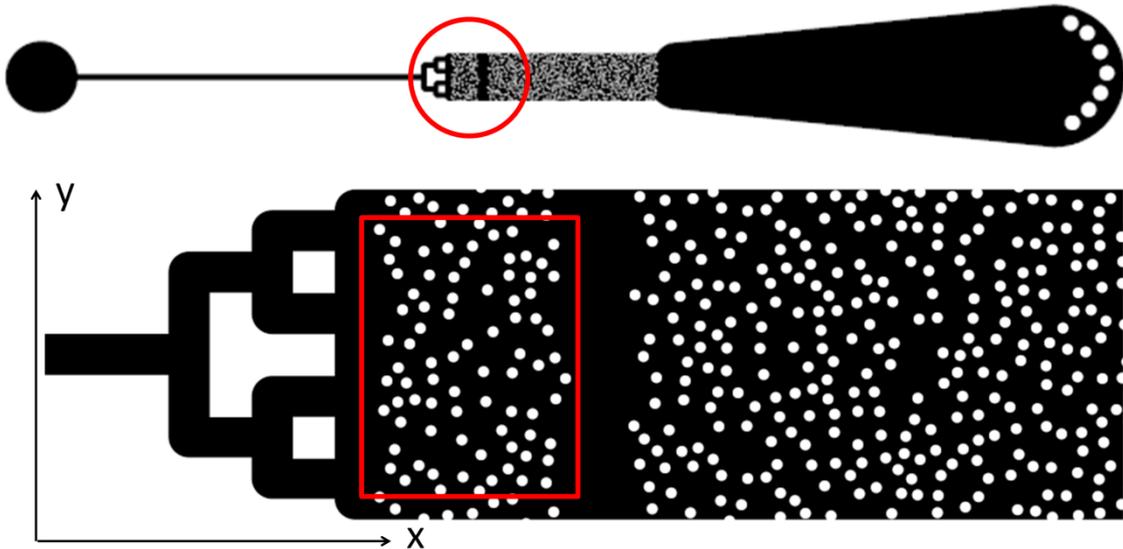


Abb. 19: Skizze der mikrofluidischen Kanengeometrie für eine Packungsdichte von 15 %. Das rote Rechteck markiert den aufgenommenen Bereich.

Die *Abbildungen 20* und *21* zeigen je eine optische Mikroskopaufnahme der aufgenommenen Bereiche für eine Zufallsstruktur mit 15 % bzw. 30 % Packungsdichte und ihre jeweiligen Verteilungen der Zylinderabstände. Die Verteilungen sind etwas asymmetrisch bezüglich des jeweiligen Maximums. Um zu vermeiden, dass die einzelnen Zylinder überlappen und aufgrund der begrenzten Auflösung des Lithographie-Verfahrens, wurde ein minimaler Zylinderabstand ($R = 15 \mu\text{m}$) vorgegeben. Daher ist die Verteilung der Zylinderabstände nach links für kleine Zylinderabstände abgeschnitten. Aufgrund der Einschränkung, dass die Zylinder nicht überlappen sollen, sind die Packungsdichten von 2D-Modellen von porösen Medien typischerweise nur (15 - 45) % und relativ klein, verglichen mit Packungsdichten von realen Systemen mit (70 - 80) %.

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

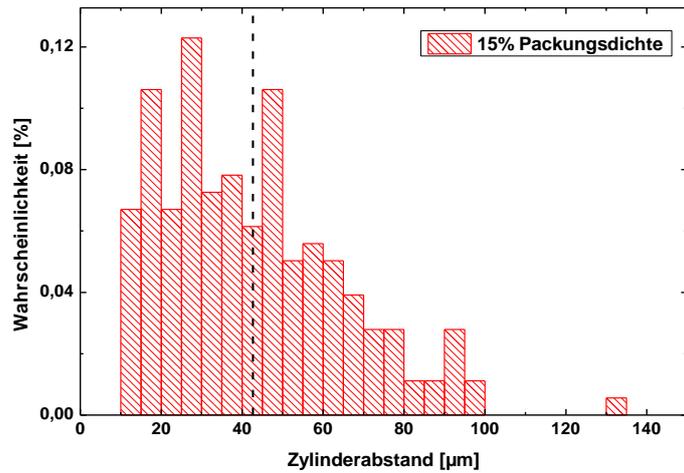
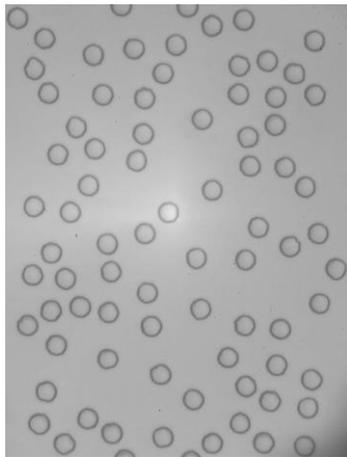


Abb. 20: Zufallsstruktur mit 15 % Packungsdichte. rechts: optische Mikroskopaufnahme (Zylinderdurchmesser: $30\ \mu\text{m}$); links: Histogramm der Zylinderabstände. Die gestrichelte Linie gibt den mittleren Zylinderabstand von $(43 \pm 22)\ \mu\text{m}$ an.

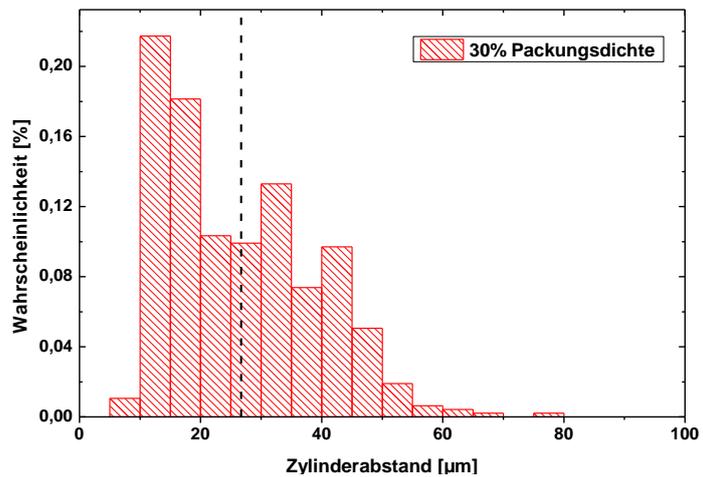
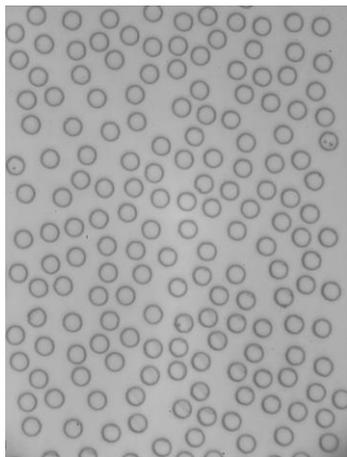


Abb. 21: Zufallsstruktur mit 30 % Packungsdichte. rechts: optische Mikroskopaufnahme (Zylinderdurchmesser: $30\ \mu\text{m}$); links: Histogramm der Zylinderabstände. Die gestrichelte Linie gibt den mittleren Zylinderabstand von $(27 \pm 13)\ \mu\text{m}$ an.

III.4 Fluideigenschaften

Um in den Experimenten mögliche Effekte des Viskositätsverhältnisses oder der Benetzbarkeit untersuchen zu können, wurden zahlreiche Fluidkombinationen verwendet. Die hier verwendeten Fluide sind Luft, Reinstwasser ($18,2\ \text{M}\Omega\text{cm}$, Werner Reinstwassersysteme, bzw. TKA-GenPure), die Silikonöle AK 10, AK 50, AK 100 und AK 500 (Wacker-Chemie), das Alkanöl Dodekan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, Merck Chemicals), sowie die fluorinierten Öle FC-70 und FC-75 (3M). Mit Ausnahme von Luft sind dies alles inkompressible Newtonsche Flüssigkeiten, d.h. bei konstanter Temperatur können sowohl die Dichte, als auch die Viskosität als konstant angenommen werden. Die Experimente mit Luft wurden mit geringen Flussraten, bzw. mit geringen Drücken durchgeführt, sodass

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

Kompressibilitätseffekte vernachlässigbar sind und auch Luft als Newtonsches Fluid betrachtet werden kann. In *Tabelle 1* sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der verwendeten Fluide zusammengefasst. Silikonöle haben die besondere Eigenschaft, dass sie in einem sehr breiten Viskositätsbereich erhältlich sind, wobei alle anderen Eigenschaften wie die Dichte oder die Oberflächenspannung nahezu konstant bleiben.

Fluid	Dichte bei 25°C [g/cm ³]	dyn. Viskosität bei 25°C [mPa s]
Luft	1,18	0,017
Wasser	0,99	0,9
Dodekan	0,75	1,5
Fluoriniertes Öl FC-75/FC-70	1,76/1,94	1,4/27,2
Silikonöl AK 10/AK 50/ AK100/ AK 500	0,93/0,96/ 0,96/0,97	9,3 /48/ 96/485

Tabelle 1: physikalische Eigenschaften der verwendeten Fluide: Luft, Reinstwasser, Dodekan, (*alle* [116]) den Silikonölen AK 10, AK 50, AK 100 [117], und den fluorinierten Ölen FC-75, FC-70 [118]

Da alle verwendeten Fluide farblos sind, war es erforderlich, jeweils ein Fluid einzufärben, um sie im Experiment unterscheiden zu können. Um die Auswertung der Daten zu erleichtern, wurde in der Regel das injizierte Fluid eingefärbt. Die wässrige Phase wurde daher in den meisten Experimenten mit 30 mg/ml Erioglaucine (*Sigma-Aldrich*) versetzt und ist im Folgenden mit einem * gekennzeichnet. Erioglaucine ist nicht in Öl und selbst in Lösungsmitteln nur sehr schwach löslich und eignet sich daher sehr gut als spezifischer Farbstoff für Wasser. Er ist allerdings oberflächenaktiv (*siehe Abb. 22*) und reduziert daher die Grenzflächenspannung zwischen wässriger Phase und öliger Phase erheblich (*~ einen Faktor 2 in den dargestellten Öl-Wasser-Kombinationen*). In einem Experiment war Wasser die zu verdrängende Phase, daher wurde hier das injizierte Dodekan mit Oil-Red-O (*5 mg/ml, Sigma-Aldrich*) eingefärbt. Oil-Red-O ist nicht oberflächenaktiv und hat keinen messbaren Einfluss auf die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Dodekan. Die eingefärbten Fluide wurden gefiltert (*Porengröße des Filterpapiers: (5 – 8) μm*), um Verunreinigungen durch nicht vollständig gelöste Farbstoffpartikel zu vermeiden. Desweiteren wurde, um die Benetzbarkeit noch stärker variieren zu können, das wasserlösliche, oberflächenaktive [119] Salz Natriumdodecylbenzolsulfonat (*SDBS, Sigma Aldrich*) verwendet. Dieses reduziert die Oberflächenflächenspannung der wässrigen Phase erheblich und verringert somit den Kontaktwinkel der injizierten wässrigen Phase.

Grenzflächenspannung

Im Folgenden sollen nun die Messungen der Grenzflächenspannungen aller verwendeter Systeme dargestellt werden. Die Messungen wurden mit einem Kontaktwinkelmessgerät *OCA 20* von *DataPhysics* durchgeführt und mit dem zugehörigen Computerprogramm *SCA 20* automatisiert ausgewertet. Alle Messungen wurden bei einer Raumtemperatur von $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ und einer Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % durchgeführt.

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

Die Grenzflächenspannung σ wurde in der Regel mit der "Methode des hängenden Tropfens" [55] gemessen. Dabei wird zunächst die Flüssigkeit mit der geringeren Dichte in eine transparente Küvette gefüllt, anschließend wird mit einer feinen Nadel ein möglichst großer Tropfen der Flüssigkeit mit der höheren Dichte erzeugt. Das Computerprogramm passt dann die Kontur des Tropfens an und berechnet mittels Gleichung (17) die Grenzflächenspannung.

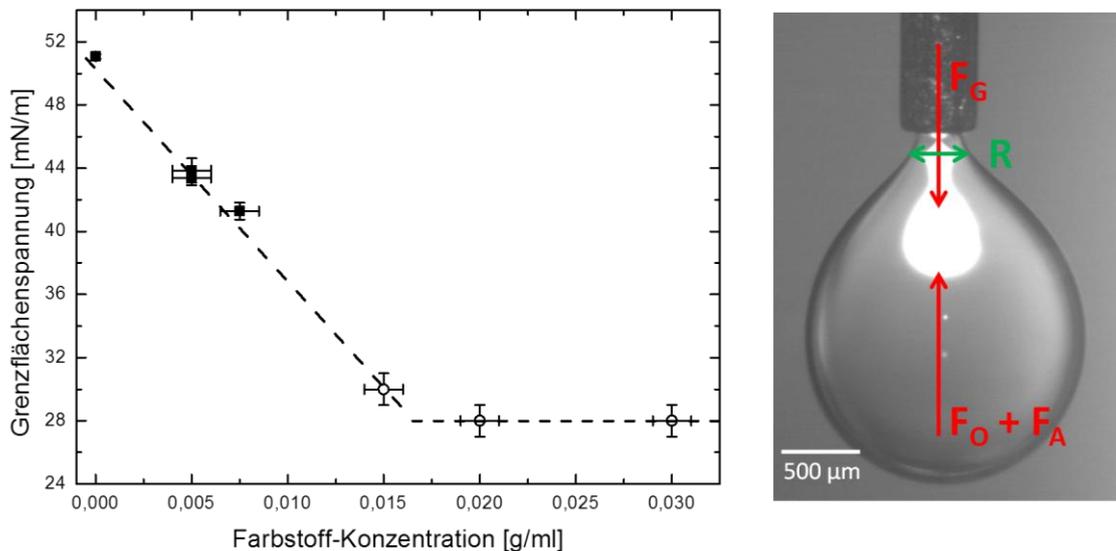


Abb. 22: Grenzflächenspannung von FC-75 in Wasser. links: Grenzflächenspannung von FC-75 in Wasser als Funktion der Konzentration des Farbstoffes Erioglaucine. Die gefüllten Symbole wurden mit dem Programm SCA 20 automatisch ausgewertet, während die Werte für die offenen Symbole mit Gleichung 38 abgeschätzt wurden. Die gestrichelte Linie ist eine optische Hilfslinie. rechts: optische Aufnahme eines Tropfens FC-75 in einer mit Wasser gefüllten Küvette. Die Konzentration des Farbstoffes Erioglaucine beträgt hier 30 mg/ml, sodass der optische Kontrast zu gering ist, um von dem Auswerteprogramm erkannt zu werden.

Die Messungen der Grenzflächenspannung von Wasser* mit den fluorinierten Ölen FC-75 und FC-70 konnten nicht mit der "Methode des hängenden Tropfens" durchgeführt werden. Fluorinierte Öle besitzen eine sehr hohe Dichte ($1,76 \text{ g/cm}^3$ bzw. $1,94 \text{ g/cm}^3$), sodass hier das eingefärbte Wasser die umgebende Phase darstellt. Bei der in den Experimenten verwendeten Farbstoff-Konzentration von 30 mg Erioglaucine in 1 ml Wasser, ist der Öltropfen für das Auswerteprogramm nicht mehr ausreichend zu erkennen, sodass eine automatische Auswertung hier nicht möglich ist. Eine automatisierte Auswertung ist nur bis zu einer Konzentration von 7,5 mg in 1 ml Wasser möglich (siehe Abb. 22).

Im Allgemeinen hängt die Grenzflächenspannung stark von der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz ab. Sie nimmt zunächst mit zunehmender Farbstoff-Konzentration linear ab, bis die sog. kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) erreicht ist [120]. Dieser Punkt beschreibt die Konzentration, wenn die gesamte Wasser-Öl-Grenzfläche mit Farbstoff-Molekülen besetzt ist. Bei einer weiteren Erhöhung der Farbstoff-Konzentration können sich daher keine zusätzlichen Farbstoff-Moleküle mehr an

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

der Wasser-Öl-Grenzfläche absetzen und es bilden sich sog. Mizellen (*kleine Cluster aus Farbstoff-Partikeln*) mit einer typischen Größe von einigen nm aus. Oberhalb der *cmc* ändert sich die Grenzflächenspannung daher nicht mehr. Da die Grenzflächenspannung bei den automatisiert auswertbaren Konzentrationen noch nicht einen konstanten Sättigungswert erreicht hat, ist es nötig, die Grenzflächenspannung für die tatsächlich verwendete Farbstoff-Konzentration von 30 mg/ml mit einem vereinfachten Experiment abzuschätzen. Dazu wurde angenommen, dass im Kräftegleichgewicht nur die Oberflächenkraft F_O und die Auftriebskraft F_A der Gewichtskraft F_G des Öltropfens entgegenwirken. Es gilt also:

$$F_O = F_G - F_A \quad (36)$$

Und somit:

$$2\pi R \sigma = V \rho_{\text{öl}} g - V \rho_W g \quad (37)$$

Dabei sind R der Radius des Öltropfens an der Nadel, V das Volumen des Öltropfen, $\rho_{\text{öl}}$ die Dichte von FC-75 bzw. FC-70, ρ_W die Dichte von Wasser und g die Erdbeschleunigung. Damit ergibt sich für die Grenzflächenspannung σ :

$$\sigma = \frac{V g \Delta\rho}{2\pi R} \quad (38)$$

Da das Volumen des Tropfens über das Steuerprogramm des Kontaktwinkelmessgeräts genau eingestellt werden kann, ist es möglich durch das Bestimmen von V und R die Grenzflächenspannung abzuschätzen. Somit lassen sich nun die Grenzflächenspannungen aller in dieser Arbeit verwendeten Systeme in *Tabelle 2* zusammenfassen.

injizierte Phase	umgebende Phase	Grenzflächenspannung [mN/m]
Fluoriniertes Öl FC-75/FC-70	Luft	(14 ± 1) / (18 ± 1)
Dodekan	Luft	(25 ± 1)
Wasser*	Luft	(70 ± 1)
Wasser***	Luft	(35 ± 1)
Wasser*	Dodekan	(26 ± 1)
Wasser	Dodekan**	(48 ± 1)
Wasser*	Fluoriniertes Öl FC-75 / FC-70	(28 ± 1) / (35 ± 2)
Wasser*	Silikonöl AK10 - AK 500	(28 ± 2)

Tabelle 2: Grenzflächenspannung aller in dieser Arbeit verwendeter Systeme. *: Wasser mit 30 mg/ml Erioglaucine, **: Dodekan mit 5 mg/ml Oil-Red-O, ***: Wasser mit 30 mg/ml Erioglaucine und 0,037 mg/ml SDBS.

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

Fort- und rückschreitender Kontaktwinkel

Die Proben zur Kontaktwinkelbestimmung wurden auf dieselbe Weise hergestellt, wie die in den eigentlichen Experimenten verwendeten Proben, d.h., sie wurden ebenfalls von einem PDMS-Stempel abgeformt und mit denselben Back- und Belichtungszeiten ausgehärtet. Da allerdings sehr glatte Oberflächen für diese Messungen benötigt werden, wurde der PDMS-Stempel anstelle mit einer PDMS-Gussform, direkt aus einer Petri-Schale abgeformt. Da die Experimente in *Kapitel V* mit PDMS-Proben durchgeführt werden, wurde auch ein glatter PDMS-Abguss als Probe zur Kontaktwinkelmessung verwendet. Die Benetzungseigenschaften von Polymeren, wie den verwendeten Klebstoffen, können sich mit der Zeit ändern, da bei einem "frischen" Abguss noch nicht alle Molekülketten miteinander vernetzt sind und dies erst sehr langsam durch ein Nachvernetzen geschieht [121]. Daher wurde sowohl bei diesen Messungen, als auch bei den Experimenten darauf geachtet, dass alle verwendeten Klebstoffproben zwischen einer und zwei Wochen alt sind, um konstante Benetzungseigenschaften zu gewährleisten. Auch die Benetzungseigenschaften von PDMS können sich mit der Zeit ändern. Durch die Plasma-Behandlung, um die PDMS-Oberfläche zu aktivieren, bilden sich Si-OH-Gruppen an der Oberfläche [122], [123], sodass das PDMS einen hydrophilen Charakter annimmt. Dieser Prozess ist reversibel und durch Reaktion mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff und durch Migration von nicht quervernetzten Polymerketten an die Oberfläche, nimmt das PDMS nach einiger Zeit wieder seinen ursprünglich hydrophoben Charakter an. Bei Raumtemperatur kann dieser Prozess einige Tage dauern, daher wurde das PDMS nach der Plasma-Behandlung für 2 Stunden bei 150°C auf einer Heizplatte erhitzt, um den Prozess zu beschleunigen. Der Kontaktwinkel wurde dann nach dem Abkühlen der PDMS-Probe bestimmt. Dies entspricht somit auch dem Protokoll der Probenherstellung in *Kapitel V*. Die Benetzungseigenschaften der verwendeten Proben können zudem auch davon abhängen wie lange sie bereits in Kontakt mit der umgebenden Phase (z.B. Öl) waren (z.B. [124]–[126]), bevor das zweite Fluid (z.B. Wasser) injiziert wird. Um diesen Effekt nachzustellen, wurde die Polymeroberfläche zunächst eine Stunde in eine mit der umgebenden Phase gefüllten Petri-Schale gelegt, bevor die Messungen gestartet wurden. Für Proben, die, wie in den Experimenten, eine bis drei Stunden in Kontakt mit der umgebenen Phasen waren, konnten keine Änderungen der Benetzungseigenschaften beobachtet werden.

Der Kontaktwinkel wird mit der sog. „*Methode des sitzenden Tropfens*“ [127] bestimmt und kann ebenfalls mit dem Auswerteprogramm *SCA 20* des Kontaktwinkelmessgerät automatisch gemessen werden. Hierbei wird zunächst ein Tropfen auf der Polymeroberfläche abgesetzt, wobei die Nadel mit der dieser Tropfen erzeugt wurde, in dem Tropfen verbleibt. Es wird nun dem Tropfen Flüssigkeit zugeführt, bis die 3-Phasenkontaktlinie nicht mehr festgehalten wird und sich anfängt über die Oberfläche zu bewegen. Anschließend wird die Flüssigkeit wieder aus dem Tropfen zurückgesogen. Die Volumenflißrate kann dabei zwischen 0,1 µl/s und 2 µl/s variiert werden. Dabei wird kontinuierlich der Kontaktwinkel gemessen und die in *Kapitel II.2* beschriebenen Werte für den fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkel bestimmt. Das Kontaktwinkelmessgerät hat einen Messbereich von etwa (20 - 180)°. Kontaktwinkel unterhalb von 20° sind nicht genau zu bestimmen, da die Form des Tropfen hier sehr stark von der Nadel beeinflusst wird und die Messung somit verfälscht wird. Deshalb sind alle Winkel, die zu

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

klein sind, um genau bestimmt zu werden, mit $< 20^\circ$ angegeben. Wenn die umgebende Phase ebenfalls eine Flüssigkeit war, wurde die Polymeroberfläche in eine Petri-Schale gelegt, die mit der jeweiligen Flüssigkeit gefüllt war. Da die erzeugten Tropfen sehr klein sind (*typischerweise* $5\text{-}10\ \mu\text{l}$) hat die Krümmung der Seitenwände der Petri-Schale keinen messbaren Effekt auf die Bestimmung des Kontaktwinkels.

Der Kontaktwinkel kann zudem von der Frontgeschwindigkeit abhängen [128]. Wie in *Kapitel II.2* beschrieben, wurde empirisch festgestellt, dass die Änderung des Kontaktwinkels eine Funktion der Kapillarzahl Ca ist. Nach dem Modell von Bracke [60] z.B. ist die Änderung proportional zu \sqrt{Ca} (*Gleichung (22)*). Bei den in dieser Arbeit auftretenden Kapillarzahlen von $Ca < 10^{-3}$ folgt daraus, dass die geschwindigkeitsbedingte Änderung des Kontaktwinkels kleiner als 1 % ist und somit wesentlich geringer als die Messgenauigkeit des Kontaktwinkels. Um dies auch experimentell zu überprüfen, wurden deshalb von einigen Messungen Zeitserien aufgenommen, um die Geschwindigkeit der 3-Phasenkontaktlinie zu bestimmen. In *Abb. 23* ist die Geschwindigkeitsabhängigkeit des fortschreitenden Kontaktwinkels von Wasser* in Dodekan und Silikonöl aufgetragen. Mit Dodekan als umgebender Phase war keine Geschwindigkeitsabhängigkeit des fortschreitenden Kontaktwinkels von Wasser* feststellbar. Dagegen weist der fortschreitende Kontaktwinkel von Wasser* mit Silikonöl als umgebender Phase unterhalb von etwa $20\ \mu\text{m/s}$ eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit auf, was vermutlich auf das Kriechverhalten von Silikonöl zurückzuführen ist. Oberhalb von $20\ \mu\text{m/s}$ ist auch hier der Kontaktwinkel im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die Experimente mit Silikonöl wurden daher nur für Geschwindigkeiten oberhalb dieses Grenzwertes durchgeführt.

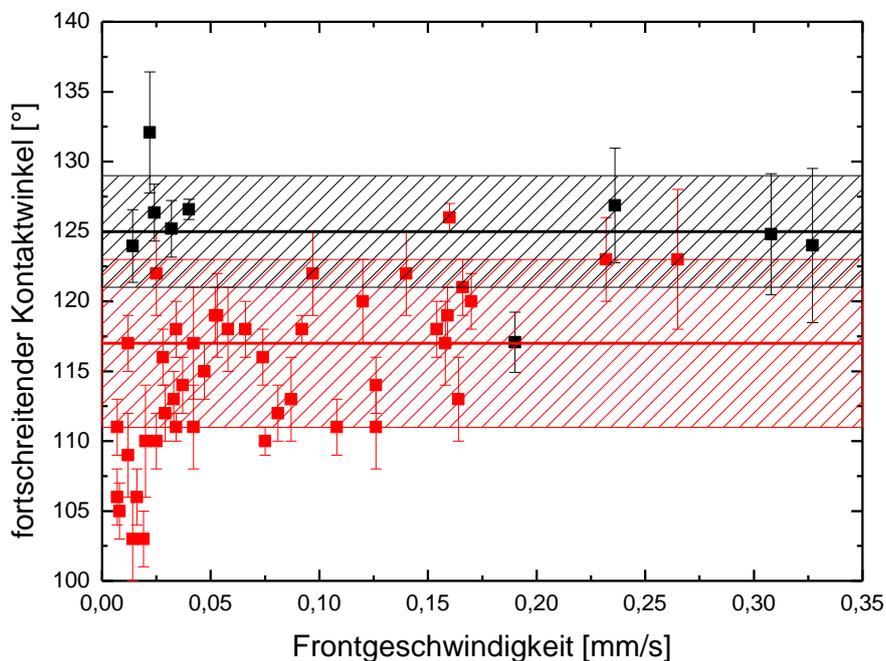


Abb. 23: Geschwindigkeitsabhängigkeit des fortschreitenden Kontaktwinkels. Die Datenpunkte repräsentieren den fortschreitenden Kontaktwinkel von Wasser* auf einer NOA 83H-Oberfläche mit Dodekan (*schwarz*) bzw. Silikonöl (*rot*) als umgebender Phase. Die horizontalen Linien markieren den jeweiligen Mittelwert der Kontaktwinkel und der schraffierte Bereich stellt die Standardabweichung dar.

III. Probenpräparation und Versuchsaufbau

Abschließend können nun die Werte für die fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkel aller in dieser Arbeit relevanter Systeme in *Tabelle 3* zusammengefasst werden:

Oberfläche	injizierte Phase	umgebende Phase	fortschreitender Kontaktwinkel [°]	rückschreitender Kontaktwinkel [°]
PDMS	Fluoriniertes Öl FC-75 / FC-70	Luft	< 20	~ 0
NOA 83H	Fluoriniertes Öl FC-75 / FC-70	Luft	< 20	~ 0
NOA 83H	Dodekan	Luft	< 20	~ 0
NOA 61	Wasser***	Luft	(52 ± 5)	< 20
NOA 83H	Wasser*	Luft	(79 ± 4)	< 20
NOA 83H	Wasser*	Dodekan	(125 ± 4)	< 20
NOA 83H	Wasser*	Fluoriniertes Öl FC-75 / FC-70	(95 ± 4)/(100 ± 3)	< 20 / < 20
NOA 83H	Wasser*	Silikonöl AK10 - AK500	(117 ± 6)	< 20
NOA 83H	Dodekan **	Wasser	(131 ± 6)	< 20
NOA 83H	Luft	Dodekan	~ 180	> 160

Tabelle 3: Dynamischer Kontaktwinkel aller in dieser Arbeit verwendeter Systeme. *: Wasser mit 30 mg/ml Erioglaurine, **: Dodekan mit 5 mg/ml Oil-Red-O, ***: Wasser mit 30 mg/ml Erioglaurine und 0,037 mg/ml SDBS.

Zusammengefasst kann der Kontaktwinkel somit über den gesamten Benetzungsbereich von $20^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ variiert werden. Das Viskositätsverhältnis kann um mehr als vier Größenordnungen zwischen (0,017 mPa s : 1,5 mPa s) bis (0,9 mPa s : 485 mPa s) geändert werden, sodass eine sehr breit angelegte Parameterstudie durchgeführt werden kann.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Nachdem die Probenpräparation und die Charakterisierung der Fluideigenschaften abgeschlossen ist, sollen im Folgenden die Experimente dargestellt werden. In *Kapitel IV.1* werden zunächst der experimentelle Versuchsablauf und die verwendeten Auswertemethoden beschrieben. In den *Kapiteln IV.2 - IV.3* wird dann eine sehr detaillierte Parameterstudie für die Struktur mit 15 % Packungsdichte vorgestellt. Dazu werden die Frontgeschwindigkeiten um mehr als fünf Größenordnungen und die Viskositätsverhältnisse der beteiligten Fluide um mehr als vier Größenordnungen variiert. Der fortschreitende Kontaktwinkel der injizierten Phase wird zwischen $20^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ variiert. Zudem wird in *Kapitel IV.4* überprüft, ob das beobachtete Verhalten von Geometrieparametern, wie z.B. der Packungsdichte, qualitativ unabhängig ist. Die Ergebnisse werden dann in *Kapitel IV.5* mit den Ergebnissen einer numerischen Simulation verglichen und anschließend in *Kapitel IV.6* ausführlich diskutiert. In *Kapitel IV.7* werden abschließend noch mögliche Einflüsse von Trägheitskräften und Druckfluktuationen auf das Verdrängungsverhalten untersucht.

IV.1 Experimentelle Durchführung und Auswertemethode

Versuchsdurchführung

Wie in *Kapitel III.2* beschrieben wird die Probe auf einem invertierten Durchlichtmikroskop (*MeF3, Reichert-Jung*) aufgebracht. Dann wird die Probe zunächst mittels einer Spritzenpumpe mit der zu verdrängenden Phase gefüllt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Luft vollständig aus der Probe verdrängt wurde, die in den nachfolgenden Experimenten zu unerwünschten Kompressibilitätseffekten führen würde. (*Wenn Luft die zu verdrängende Phase darstellt, wurden die Experimente aus demselben Grund nur mit geringen Flussraten ausgeführt.*) Um wie im vorherigen Kapitel beschrieben, reproduzierbare Benetzungseigenschaften zu gewährleisten, wird sichergestellt, dass die Probe für etwa eine Stunde mit der öligen Phase in Kontakt ist, bevor mit Hilfe computergesteuerter Pumpen (*konstanter Volumenfluss*) oder mittels eines höhenverstellbaren Reservoirs (*konstanter Druck*) die verdrängende Phase injiziert wird. Die Experimente werden mit einer 12-bit Hochgeschwindigkeitskamera (*Photron SA3*) mit einem Ringspeicher aufgenommen, wobei der interne Speicher von 4 GB dabei ständig überschrieben wird. Bei Beendigung der Aufnahme werden somit die letzten 4 GB, die die Kamera aufgenommen hat, gespeichert. Um längere Aufnahmezeiten zu ermöglichen werden die Schwarz-Weiß-Bilder nur in einem komprimierten 8-bit Format aufgenommen (*Grauwert 0-255*). Um die Benetzungseigenschaften und die Viskositätsverhältnisse in den Experimenten zu variieren, werden insgesamt neun verschiedene Fluidkombinationen eingesetzt. Wie sich in *Tabelle 3* des vorherigen Kapitels ablesen lässt, sind dies für den benetzenden Fall: Dodekan/Luft und Wasser***/Luft, für den neutralen Fall: Wasser*/Luft, Wasser*/FC-75, Wasser*/FC-70 und Wasser*/Silikonöl, sowie für den nicht-benetzenden Fall: Wasser*/Dodekan, Dodekan**/Wasser und Luft/Dodekan. In

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Abb. 24 ist eine typische Zeitserie für ein Verdrängungsexperiment abgebildet. Zur besseren Unterscheidung sind die unterschiedlichen Phasen nachträglich eingefärbt. Die injizierte blaue Phase ist Wasser* und die zu verdrängende schwarze Phase ist hier Dodekan. Die Experimente werden gestoppt sobald die injizierte Phase den beobachtenden Bereich komplett durchflossen hat und keine Änderung mehr feststellbar ist (Abb. 24f).

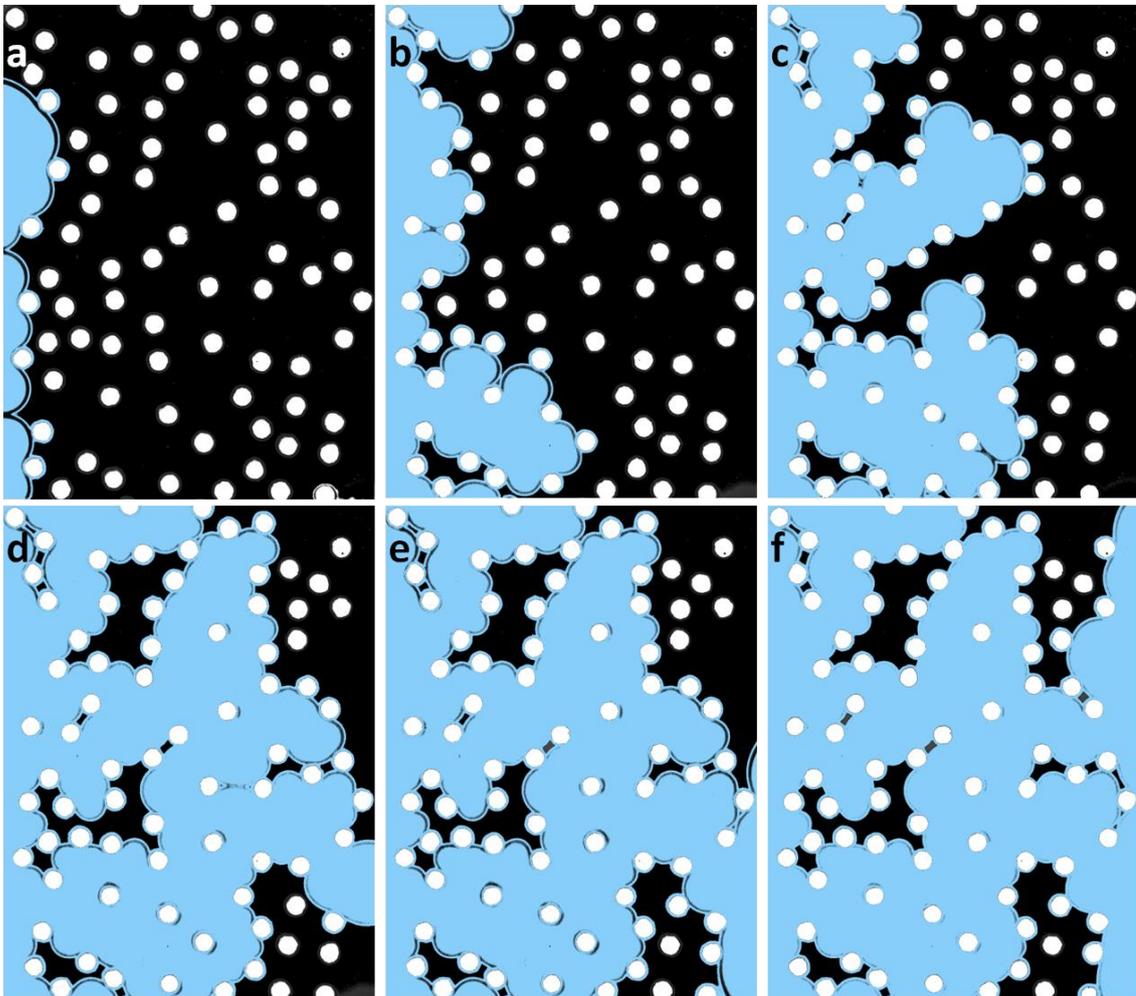


Abb. 24: Zeitserie eines typischen Verdrängungsexperimentes. Die injizierte Phase (blau) ist Wasser* und die zu verdrängende Phase (schwarz) ist Dodekan. Die Frontgeschwindigkeit war 2,5 mm/s ($Ca = 1,4 \times 10^{-4}$). Die zugehörigen Zeitschritte sind: (a) $\Delta t = 0$ s, (b) $\Delta t = 0,04$ s, (c) $\Delta t = 0,08$ s, (d) $\Delta t = 0,12$ s, (e) $\Delta t = 0,16$ s, (f) $\Delta t = 0,24$ s

Auswerte-Methode

Vor der eigentlichen Bildauswertung, werden alle Einzelbilder aufbereitet. Die Bilder der zu untersuchenden Bildsequenz werden zuerst mit dem frei erhältlichen Computerprogramm *Image J* [129] in 20 Durchgängen anisotrop gefiltert. Der anisotrope Filter gleicht geringe Abweichungen der Grauwerte benachbarter Bildpunkte aus und verfügt zudem über eine sehr gute Kantenerhaltung [130]. Damit lässt sich das optische Rauschen der Bilder deutlich reduzieren, ohne die Ergebnisse zu verfälschen. Die weitere Analyse erfolgt mit *Image Pro Plus* (Version 6.3, Media Cybernetics). Das erste Bild jeder Aufnahme-sequenz zeigt die mit der zu verdrängenden Phase gesättigten Struktur. Dieses wird nun

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

zunächst von der gesamten Bildserie abgezogen, sodass nur noch die injizierte Phase dargestellt wird. Anschließend wird ein Grauwert-Schwellwert angelegt, sodass die injizierte Phase weiß (*Grauwert 0*) und die zu verdrängende Phase, sowie die Struktur schwarz (*Grauwert 255*) dargestellt werden. In *Abb. 25* sind die einzelnen Bildbearbeitungsschritte exemplarisch dargestellt.

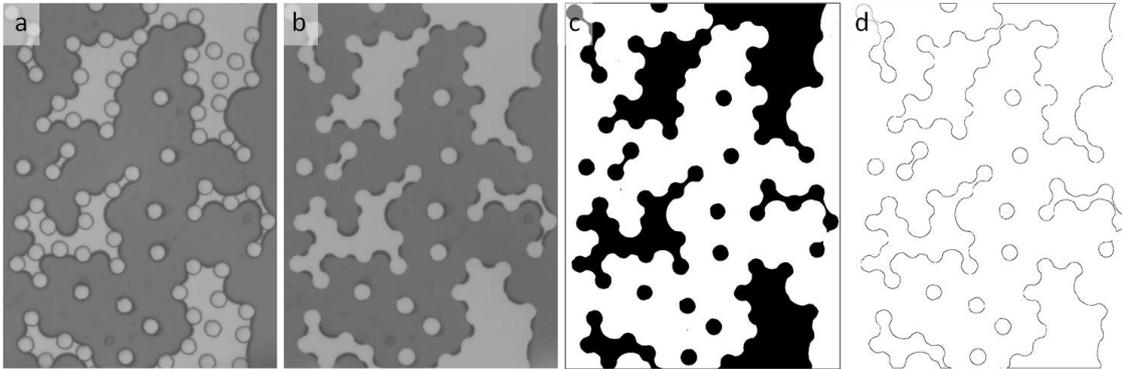


Abb. 25: Bearbeitungsschritte der Bildauswertung. (a) Originalbild geglättet mit einem Anisotropie-Filter, (b) Abzug der Zylinderstrukturen, (c) Schwellwertlegung für einen Grauwert von 50, (d) Reduktion der injizierten Phase auf ihre Außenlinie

Um nun die Sättigung der zu verdrängenden Phase zu bestimmen, wird zunächst die Fläche der injizierten Phase bestimmt, indem das Computerprogramm automatisiert in jedem Bild die Anzahl der weißen Bildpunkte zählt. Dieser Wert wird dann durch das "Porenvolumen" (*gesamte Bildfläche - Fläche der Struktur*) dividiert um den *prozentualen Anteil der injizierten Phase am Gesamtvolumen* zu erhalten. Die *Sättigung der zu verdrängenden Phase* ergibt sich damit als $(100\% - \text{injizierte Phase})$. Da alle räumlichen Dimensionen des Bildausschnittes bekannt sind, lässt sich durch Multiplikation dieses relativen Wertes mit dem Porenvolumen auch ein Absolutwert für das injizierte bzw. das verdrängte Volumen berechnen. Mittels einer linearen Anpassungsfunktion lässt sich aus dem injizierten Volumen als Funktion der Zeit eine *Flussrate* berechnen. Dividiert man diese durch den Querschnitt des mikrofluidischen Kanals, so erhält man die *durchschnittliche Frontgeschwindigkeit*.

Die Auswerte-Methode ist so gestaltet, dass sie wenig sensitiv auf die genaue Schwellwertlegung ist. Als Kontrollparameter für den korrekten Schwellwert des Grauwerts dient die Bestimmung der Packungsdichte. Eine Auswertung der Fotomaske ergibt eine Packungsdichte von 14,86 % (*bzw. 31,28 %*) in dem aufgenommenen Bereich der beiden verwendeten Zufallsstrukturen. Durch die fotolithographische Herstellung ist zu erwarten, dass die realen Durchmesser der zylindrischen Strukturen etwas größer sind, als von der Fotomaske vorgegeben und somit die tatsächliche Packungsdichte auch etwas höher ist. Die Schwellwerte wurden daher so gelegt, dass eine Auswertung der segmentierten Struktur eine Packungsdichte von (15 - 16) % (*bzw. (31 - 32) %*) ergibt. *Abbildung 26* zeigt den Einfluss der Schwellwertlegung auf die Bestimmung der Sättigungskurve. Die roten Daten repräsentieren die Werte für einen Schwellwert von 50, der einer Packungsdichte von 15,9 % entspricht. Die schwarzen und blauen Daten stellen die Werte für Schwellwerte 40 (17,6 % *Packungsdichte*) und 60 (12,7 % *Packungsdichte*), d.h. für eine stark über- bzw. untersegmentierte Auswertung dar. Trotz der deutlichen Über- und Unter-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

segmentierung liegen die drei Kurven sehr gut übereinander und die Abweichung der Sättigungskurven ist kleiner als 3 %, was die Robustheit der Schwellwertlegung belegt.

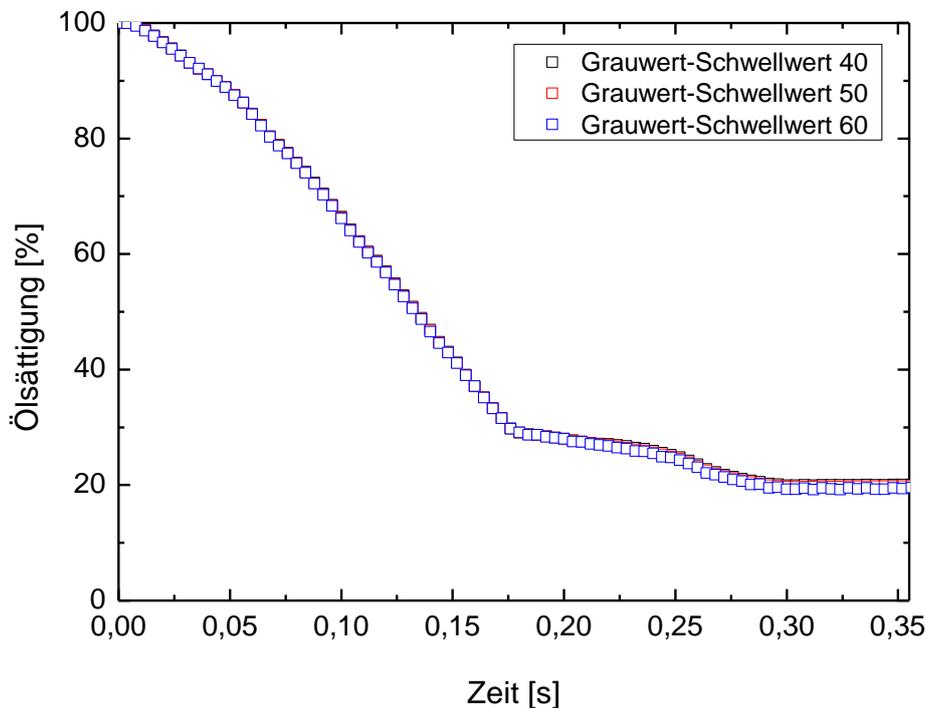


Abb. 26: Einfluss der Schwellwertlegung auf die Auswertung. Die Ölsättigungskurve des Experimentes aus *Abb. 24* ist für drei verschiedene Grauwertschwellwerte dargestellt. Der roten Datenpunkte zeigen dabei die Werte für eine korrekte Schwellwertlegung, die schwarzen Daten sind stark untersegmentiert und die blauen Daten sind stark übersegmentiert. Die Abweichung der drei Kurven ist kleiner als 3 %.

Um die Experimente mit den Ergebnissen einer numerischen Simulation zu vergleichen, wurde für einige Experimente auch die *Frontlänge* ausgewertet. Dazu wurden die Bildsequenzen zunächst wie oben beschrieben segmentiert. Anschließend wurde die so erhaltene Fläche der injizierten Phase mit dem in *Image J* enthaltenen Befehl „*Outline*“ auf ihre Außenlinie reduziert (*Abb. 25d*). Analog zur Auswertung der Sättigung kann auch hier wieder automatisiert mit *Image Pro Plus* die Länge der Front bestimmt werden, indem man die Anzahl der schwarzen Bildpunkte zählt. Da die Bildauflösung der Experimente und der Simulation unterschiedlich ist, wurden die Werte der Frontlänge in Bildpunkten mit der Breite des Bildes in Bildpunkten normiert, um einen dimensionslosen Vergleichswert zu erhalten.

IV.2 Einfluss der Frontgeschwindigkeit und des Viskositätsverhältnisses

In *Abb. 26* ist zu erkennen, dass die Ölsättigungskurve als Funktion der Zeit zu Beginn und beim Annähern an den finalen Sättigungswert nicht linear abfällt. Dies folgt daraus, dass ein linearer Abfall selbstverständlich nur dann vorliegen kann, wenn sich das gesamte, pro Zeitschritt injizierte, Volumen in dem ausgewerteten Bereich befindet. Dies ist zu Beginn und insbesondere nachdem die Front das Ende des aufgenommenen Berei-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

ches erreicht hat (Abb. 24d) nicht der Fall. Daher ist im Folgenden die Ölsättigung als Funktion des injizierten Volumens aufgetragen. Der Absolutwert des injizierten Volumens ist dabei gegeben durch die Multiplikation der gemessenen Flussrate mit der Zeit. Um Ölsättigungskurven mit unterschiedlichen Porengeometrien leicht vergleichen zu können, wurde das Volumen durch das gesamte Porenvolumen dividiert, sodass das injizierte Volumen in Einheiten des Porenvolumens gegeben ist. *Abbildung 27* zeigt einen solchen Vergleich für Wasser* als injizierte Phase und Dodekan als zu verdrängende Phase für die Struktur mit 15 % Packungsdichte. Die Geschwindigkeit wurde dabei zwischen 10^{-3} mm/s und 4,3 mm/s um mehr als 4 Größenordnungen variiert. Es sind hier zwei ausgezeichnete Werte für die Sättigung zu erkennen: Wenn die injizierte Phase aus dem aufgenommenen Bereich ausbricht, verlässt die Sättigungskurve ihren linearen Verlauf und die Kurve flacht deutlich ab. Dieser Punkt wird als *finale Sättigung* definiert. Anschließend fällt die Kurve weiter ab, bis sie sich asymptotisch einem konstanten Grenzwert annähert. Dieser Grenzwert wird als *endgültige Sättigung* definiert. Die einzelnen Kurven für die verschiedenen Frontgeschwindigkeiten lassen sich sehr gut übereinanderlegen und auch der asymptotische Grenzwert der Sättigungskurve variiert lediglich um etwa $\pm 4,5$ %.

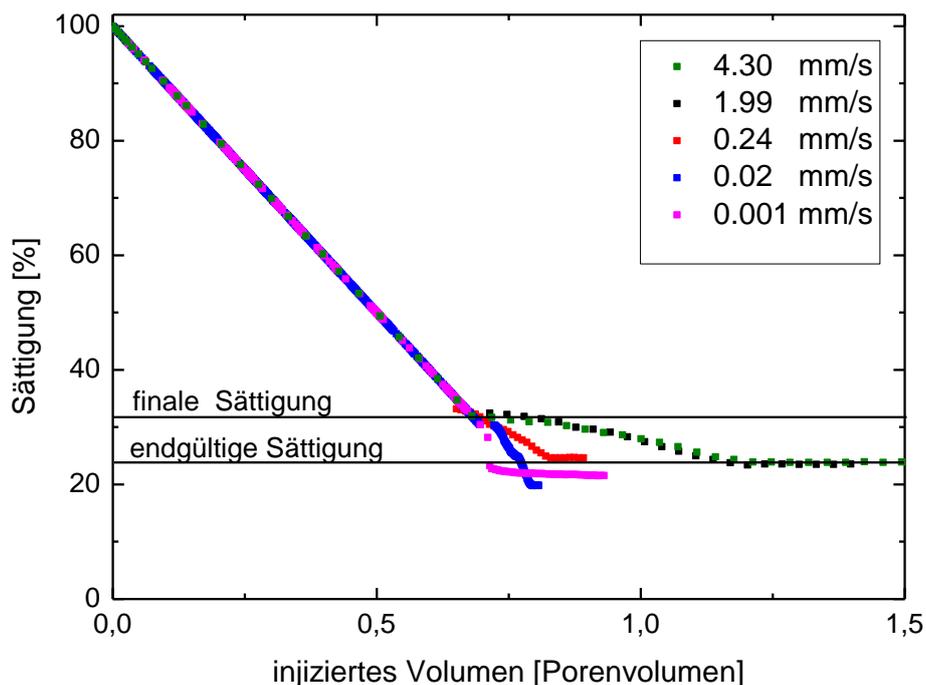


Abb. 27: Sättigung der zu verdrängenden Phase als Funktion des injizierten Volumens für verschiedene Frontgeschwindigkeiten. Die injizierte Phase ist Wasser* und Dodekan ist die zu verdrängende Phase. Die Geschwindigkeit wurde um mehr als 4 Größenordnungen variiert.

Da der Verlauf der Sättigungskurven sehr gut übereinstimmt und ein robustes Maß für den Verdrängungsprozess darstellen, genügt es im Folgenden die Werte der finalen bzw. endgültigen Sättigung miteinander zu vergleichen. Zunächst wurde überprüft, ob die Ergebnisse von der experimentellen Prozessführung abhängig sind. *Abbildung 28* zeigt

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

eine Auftragung der finalen Sättigung von Dodekan mit Wasser* als injizierter Phase für die Struktur mit 15 % Packungsdichte als Funktion der Kapillarzahl Ca . Da die Viskositäten der verwendeten Flüssigkeiten konstant sind, repräsentiert die Änderung der Kapillarzahl in *Abb. 28* lediglich die Änderung der durchschnittlichen Frontgeschwindigkeit. Diese wurde in den Experimenten auf zwei verschiedene Arten realisiert, nämlich durch Variation der Höhe des Wasser*-Reservoirs bei den druckgetriebenen Experimenten (*rote Datenpunkte*) oder durch Einstellen einer konstanten Volumenflussrate (*schwarze Datenpunkte*). Für beide Methoden wurde die Geschwindigkeit um mindestens 3 Größenordnungen variiert. Im Rahmen der experimentellen Reproduzierbarkeit ist weder ein Einfluss der Geschwindigkeit, noch der Prozessführung auf die erzielten Ergebnisse zu erkennen.

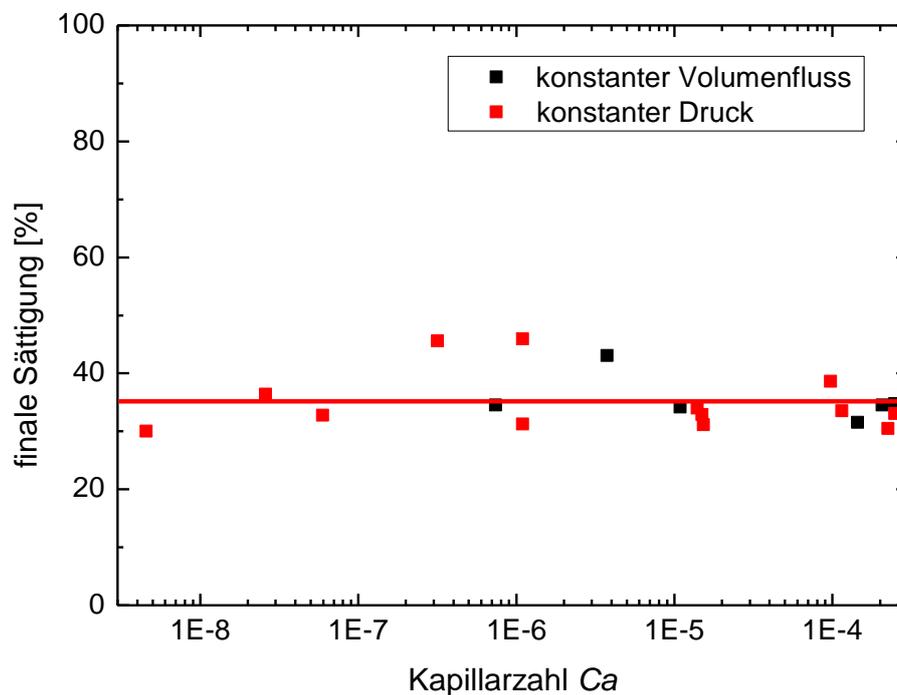


Abb. 28: finale Ölsättigung als Funktion der Kapillarzahl Ca (nach Gleichung (6)). Die injizierte Phase ist Wasser* und Dodekan ist die zu verdrängende Phase. Die schwarzen Datenpunkte repräsentieren die Experimente, die mit konstantem Volumenfluss betrieben wurden und die roten Datenpunkte mit konstantem Druck. Die rote horizontale Linie markiert den Mittelwert aller Datenpunkte bei $(35 \pm 5) \%$.

Auch bei acht weiteren verwendenden Fluidkombinationen wurde die finale (*bzw. endgültige*) Sättigung auf ihre Geschwindigkeitsabhängigkeit hin überprüft. *Abbildung 29* zeigt dabei exemplarisch die Auswertung von je einer Fluidkombination für den benetzenden Fall (Wasser***/Luft, $\theta = (52 \pm 5)^\circ$), den neutralen Fall (Wasser*/FC-70, $\theta = (100 \pm 3)^\circ$) und den nicht-benetzenden Fall (Wasser*/Dodekan, $\theta = (125 \pm 4)^\circ$). Die finale Sättigung ist dabei wieder als Funktion der Kapillarzahl Ca aufgetragen. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Viskositätsverhältnisse der verschiedenen Systeme unterschiedlich sind und daher die Kapillarzahl beim Vergleich der verschiedenen Systeme keine reine Funktion der Geschwindigkeit ist. Offene Symbole repräsentieren druckge-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

triebene Experimente und die gefüllten Symbole repräsentieren Experimente mit konstantem Volumenfluss. In keinem der verwendeten Systeme ist im Rahmen der experimentellen Reproduzierbarkeit ein Einfluss der Prozessführung erkennbar. Eine Geschwindigkeitsabhängigkeit ist für die meisten Systeme auch nicht zu erkennen. Die einzige Ausnahme stellen die Experimente mit Wasser* als injizierter Phase und Silikonöl als zu verdrängender Phase dar, die hier noch nicht gezeigt werden. Auf diese Experimente wird daher später detailliert eingegangen.

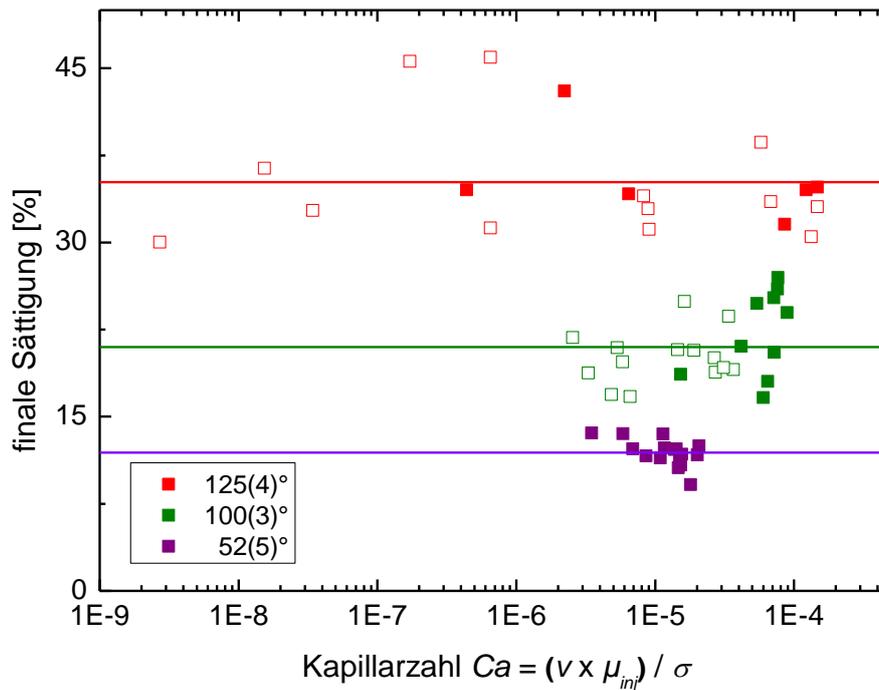


Abb. 29: finale Sättigung als Funktion der Kapillarzahl Ca . Offene Symbole repräsentieren die finale Sättigung der zu verdrängenden Phase für druckgetriebene Experimente und die gefüllten Symbole repräsentieren die Werte für Experimente mit konstantem Volumenfluss. Die dargestellten Fluidkombinationen sind Wasser*/Dodekan (*rot*), Wasser*/FC-70 (*olivgrün*) und Wasser***/Luft (*violett*). Die horizontalen Linien markieren jeweils die durchschnittliche finale Sättigung.

Zunächst soll an dieser Stelle, die Geschwindigkeitsabhängigkeit für zwei weitere Porengeometrien überprüft werden, um die Allgemeingültigkeit der bisherigen Beobachtungen zu testen. Die bisher betrachtete Struktur weist mit 15 % eine sehr geringe Packungsdichte und eine breite Verteilung der Zylinderabstände (*Abb. 20*) auf. Daher wurden exemplarisch für Wasser* als injizierter Phase und Dodekan als zu verdrängender Phase, Experimente mit unterschiedlichen Frontgeschwindigkeiten für eine sehr homogene Struktur und eine Zufallsstruktur mit deutlich höherer Packungsdichte durchgeführt. Die homogene Struktur besteht aus hexagonal angeordneten Zylindern (~ 32 % *Packungsdichte*), wobei der Durchmesser und die Höhe der Zylinder jeweils 30 μm beträgt. Die Geschwindigkeit wurde um mehr als eine Größenordnung variiert und das Öl wurde in allen Experimenten fast vollständig aus der Struktur verdrängt, wobei kein Geschwindigkeitseffekt zu erkennen ist.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

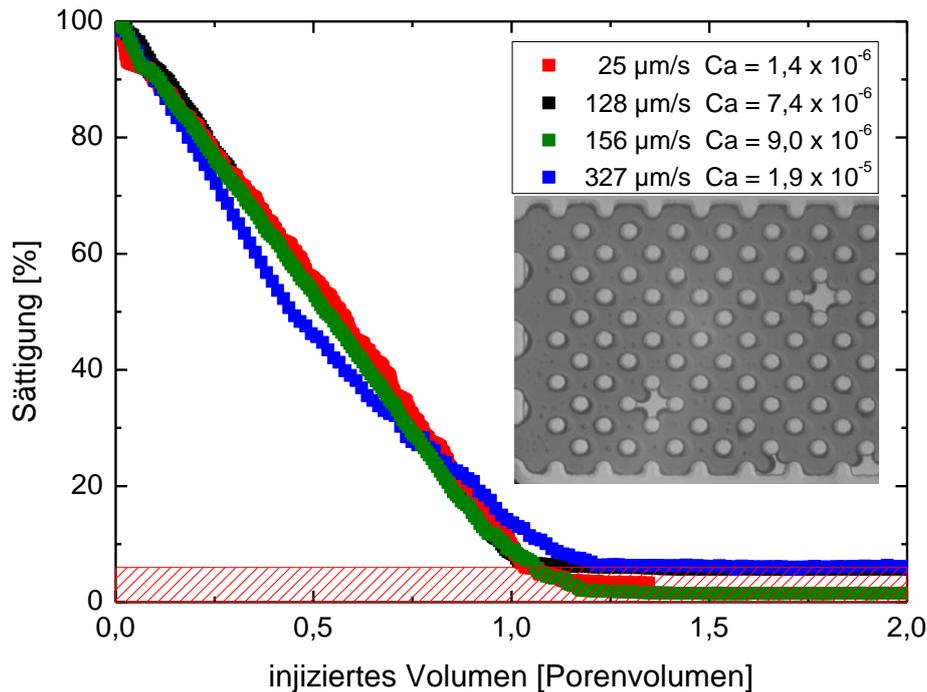


Abb. 30: Ölsättigungskurve als Funktion des injizierten Volumens für eine sehr gleichmäßige Struktur. Die Frontgeschwindigkeit wurde zwischen 25 µm/s und 327 µm/s variiert. Der Einsatz zeigt die endgültige Sättigung für eine Frontgeschwindigkeit von 25 µm/s.

Auch für eine Zufallsstruktur mit einer für 2D-Systeme sehr hohen Packungsdichte von 46 % ist keine Geschwindigkeitsabhängigkeit zu erkennen (*Abb. 31*). Um diese Packungsdichte zu realisieren wurde ein zufallsverteiltes Muster der 3,7 µm hohen Zylinder erstellt. Die Durchmesser der Zylinder variieren dabei zwischen 4 µm und 6 µm und können überlappen. Dabei entstehen viele Kanäle, die in Sackgassen enden, aus denen die ölige Phase von der injizierten wässrigen Phase nicht verdrängt werden kann. Dies resultiert in relativ hohen Werten für die endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase. In den Experimenten mit dieser Struktur war Wasser* jeweils die injizierte Phase und Dodekan bzw. das Silikonöl AK 10 die zu verdrängende Phase. Die Geschwindigkeit wurde jeweils um etwa eine Größenordnung variiert. Die endgültige Sättigung war $(41 \pm 3) \%$ für die Experimente mit Dodekan und $(37 \pm 2) \%$ mit AK 10. Auch für diese Struktur ist kein Einfluss der Geschwindigkeit auf die endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase zu erkennen

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

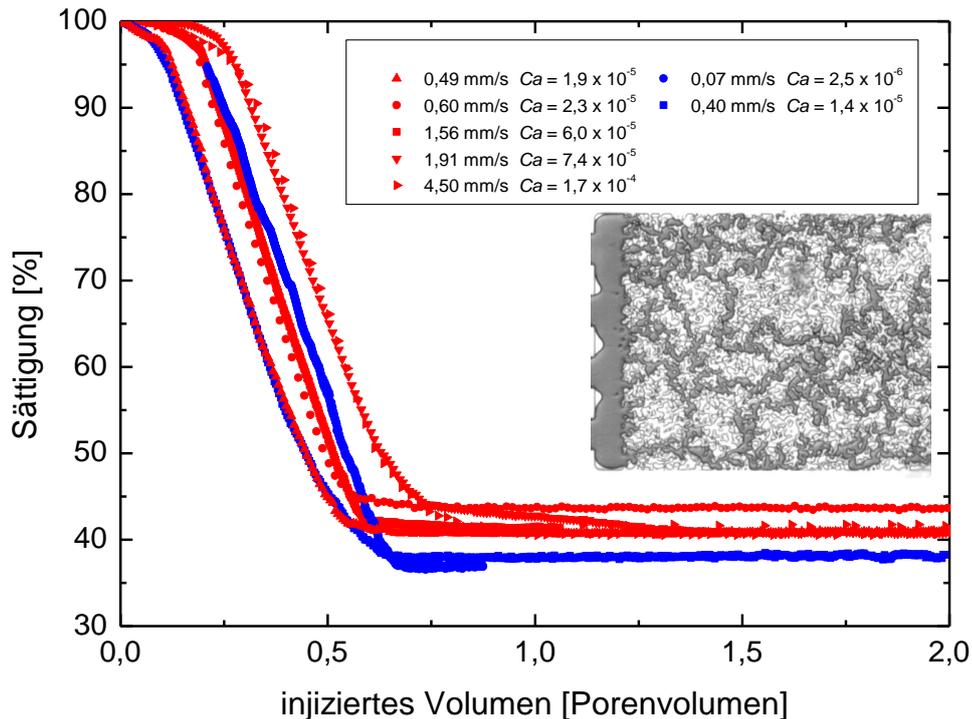


Abb. 31: Ölsättigungskurve als Funktion des injizierten Volums für eine Zufallsstruktur mit 46 % Packungsdichte. Die Frontgeschwindigkeit wurde variiert zwischen 0,49 mm/s und 4,50 mm/s für Dodekan als zu verdrängende Phase (*rote Datenpunkte*) und zwischen 0,07 mm/s und 0,40 mm/s für AK 10 (*blaue Datenpunkte*). Der Einsatz zeigt die endgültige Sättigung von Dodekan für eine Frontgeschwindigkeit von 4,50 mm/s. In allen Experimenten ist Wasser* die injizierte Phase.

Bei allen betrachteten Porengeometrien ist zu beobachten, dass schon bei etwa einem injiziertem Porenvolumen, ein konstanter Wert für die endgültige Sättigung erreicht ist. Dies ist auf den zweidimensionalen Charakter der Proben zurückzuführen. Sobald eine mit Öl gefüllte Pore von der injizierten wässrigen Phase komplett umflossen wurde, ist das Öl in der Pore eingeschlossen und kann nicht mehr verdrängt werden, da es weder nach oben, noch nach unten abfließen kann. Dies ist ein signifikanter Unterschied zu dreidimensionalen Proben, bei denen sich ein konstanter Wert für die endgültige Sättigung, abhängig von der Benetzbarkeit, erst nach 5 - 10 injizierten Porenvolumen einstellt [13]. Nach diesem kurzen Einschub, um die Allgemeingültigkeit der gemachten Aussagen zu verifizieren, sollen an dieser Stelle nun die Experimente mit Wasser* als injizierter Phase und Silikonöl als zu verdrängender Phase mit der Struktur mit 15 % Packungsdichte näher betrachtet werden.

Silikonöle haben den großen Vorteil, dass sie in einem sehr großen Viskositätsbereich erhältlich sind, ohne dass sich andere physikalische Eigenschaften wie insbesondere die Oberflächenspannung und die Benetzbarkeit ändern. In den hier vorliegenden Experimenten wurden die Silikonöle AK 10, AK 50, AK 100 und AK 500 verwendet, sodass die Viskosität insgesamt um einen Faktor 50 variiert wurde. In *Abb. 32* ist die finale bzw. endgültige Sättigung als Funktion der Kapillarnzahl Ca' dargestellt. Es soll explizit daraufhin gewiesen werden, dass hier *Gleichung (7)* zur Definition der Kapillarnzahl angewandt

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

wurde und somit die Viskosität der zu verdrängenden Phase zur Berechnung verwendet wurde.

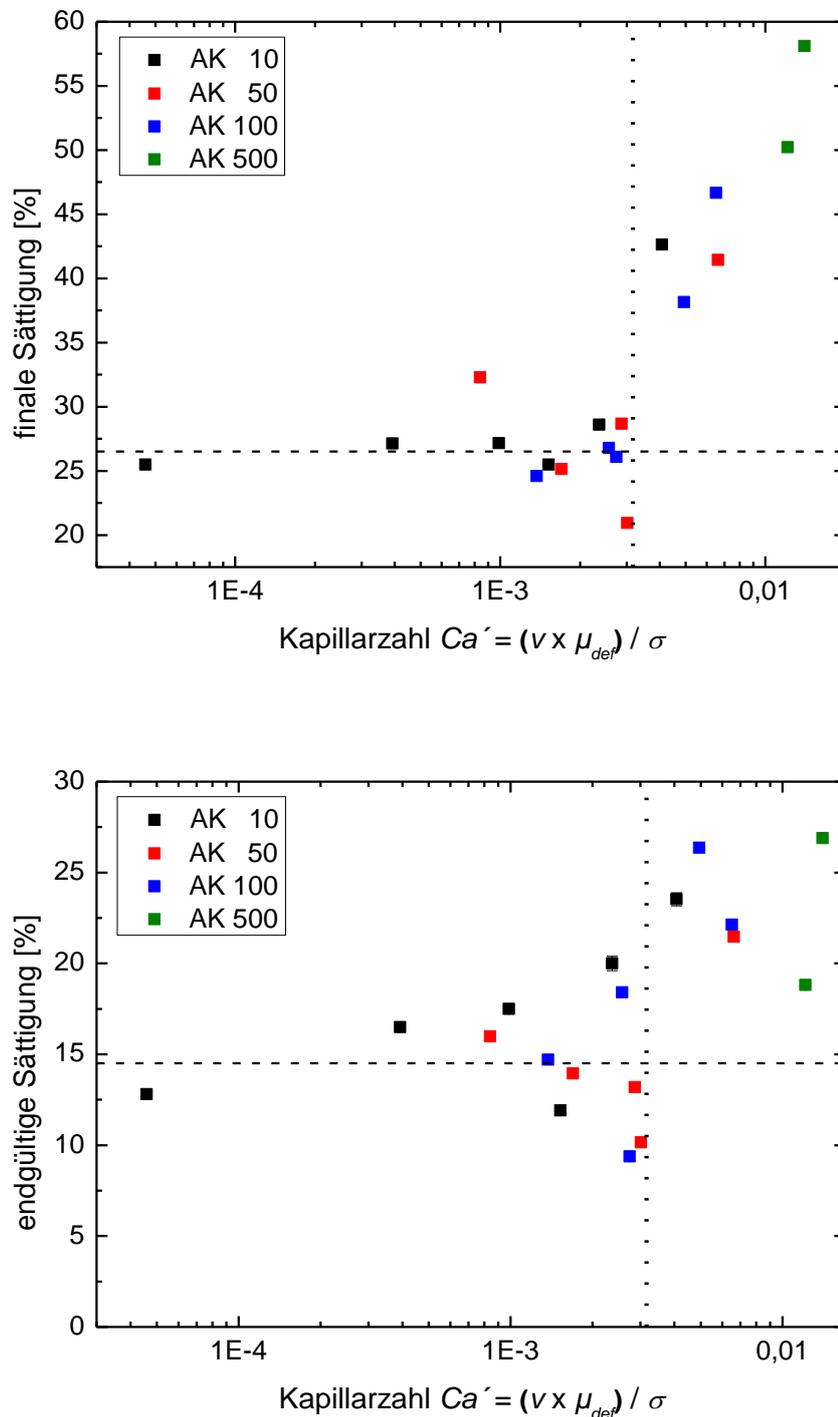


Abb. 32: finale (oben) bzw. endgültige (unten) Sättigung als Funktion von Ca' . Die injizierte Phase ist immer Wasser*, die zu verdrängende Phase wird repräsentiert von den Silikonölen AK 10 (schwarz), AK 50 (rot), AK 100 (blau) oder AK 500 (grün). Die vertikalen gepunkteten Linien markieren jeweils die kritische Kapillarzahl $Ca' = 3 \times 10^{-3}$. Die horizontalen gestrichelten Linien geben jeweils den Mittelwert der finalen bzw. endgültigen Sättigung der zu verdrängenden Phase für $Ca' < 3 \times 10^{-3}$ an.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

In beiden Auftragungen ist zu erkennen, dass die finale bzw. endgültige Sättigung unterhalb einer Kapillarzahl $Ca' = 3 \times 10^{-3}$ im Rahmen der Reproduzierbarkeit konstant ist und für Kapillarzahlen $Ca' > 3 \times 10^{-3}$ signifikant ansteigt. Der Anstieg lässt sich damit begründen, dass die viskosen Kräfte der zu verdrängenden Phase nicht mehr zu vernachlässigen sind und sich das Verdrängungsverhalten am Beginn des Überganges zwischen kapillarer und viskoser Fingerbildung befindet. Dies wird auch an den optischen Aufnahmen der finalen Ölsättigung in *Abb. 33* für deutlich. In *Abb. 33a* ($Ca' = 4,0 \times 10^{-4}$) ist eindeutig eine kapillare Fingerbildung zu erkennen, bei der Finger auch entgegen der vorherrschenden Flussrichtung anwachsen können. In den Abbildungen *33b* und *33c* ($Ca' = 4,1 \times 10^{-3}$ bzw. $Ca' = 6,5 \times 10^{-3}$) bilden sich die Finger ausschließlich in Richtung der Flussrichtung aus, was ein eindeutiges Kennzeichen einer viskosen Fingerbildung ist.

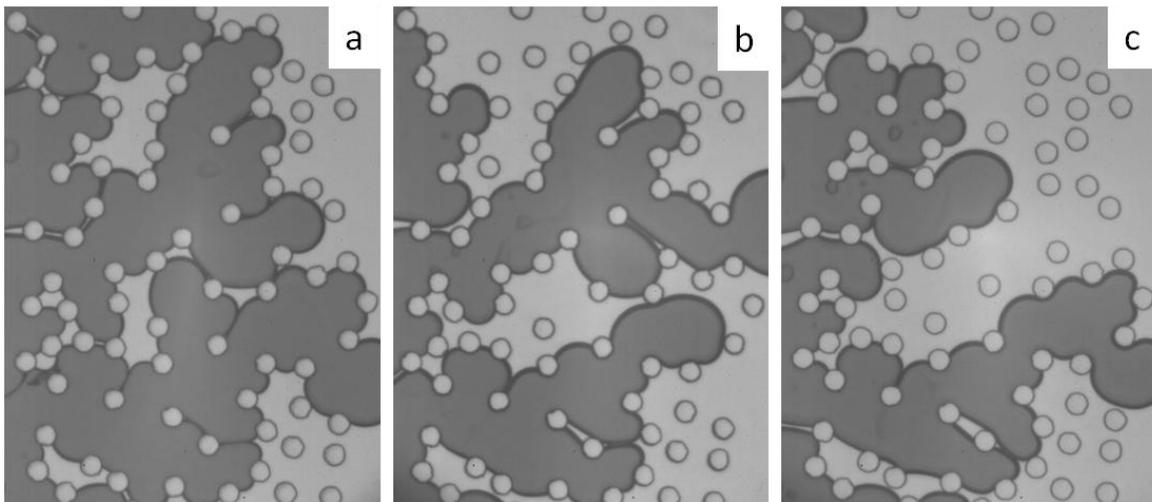


Abb. 33: optische Aufnahmen der finalen Sättigung für verschiedene Experimente mit Wasser* als injizierter und verschiedene Silikonöle als zu verdrängender Phase. (a) AK 10, $v = 1,18$ mm/s, $Ca' = 4,0 \times 10^{-4}$, (b) AK 10, $v = 12,26$ mm/s, $Ca' = 4,1 \times 10^{-3}$, (c) AK 100, $v = 1,90$ mm/s, $Ca' = 6,5 \times 10^{-3}$

Die Parameter in *Abb. 33* sind so gewählt, dass in den *Abb. 33a* und *b* die Viskositäten gleich sind, aber die Frontgeschwindigkeit in *Abb. 33b* etwa einen Faktor 10 höher ist, als in *Abb. 33a*. Die Frontgeschwindigkeit in *Abb. 33c* hingegen ist vergleichbar mit der Geschwindigkeit in *Abb. 33a*, aber die Viskosität der zu verdrängenden Phase ist etwa 10 mal höher als in den *Abb. 33a* und *b*. Dieser Vergleich bestätigt, dass es für die Verdrängungsexperimente auf der Porenebene keinen signifikanten Unterschied macht, ob die Frontgeschwindigkeit oder die Viskosität variiert wird, um die Kapillarzahl zu erhöhen. Entscheidend für das entstehende Verdrängungsmuster ist ausschließlich das Verhältnis der kapillaren und viskosen Kräfte. Da die Kapillarkraft nur von den Benetzungseigenschaften und Geometrieparametern abhängt, ist diese für alle Experimente in *Abb. 33* konstant. Die viskosen Kräfte hingegen sind sowohl von der Geschwindigkeit, als auch der Viskosität linear abhängig. Daher spielt es für das daraus resultierende Verhalten keine Rolle, welcher der beiden Parameter variiert wurde.

Der Übergang von einem von Kapillarkräften dominierten Regime in ein von viskosen Kräften dominiertes Regime wird auch verdeutlicht wenn man die Experimente in das von R. Lenormand [50] vorgeschlagene Phasendiagramm einträgt. Die rote gestrichelte

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Linie in *Abb. 34* markiert dabei den kritischen Wert der Kapillarzahl Ca_{krit} (nach *Gleichung (6)*), die das obere Limit des von Kapillarkräften dominierten Bereichs darstellt. Für ein Viskositätsverhältnis $M > 1$, d.h. wenn die injizierte Phase die höher viskose Phase ist, beträgt der, für die hier diskutierten Proben, experimentell bestimmte Wert von $Ca_{krit} = 3 \times 10^{-3}$ und ist konstant. Für Viskositätsverhältnisse $M < 1$, wenn die zu verdrängende Phase höher viskos ist, nimmt der Wert von Ca_{krit} linear mit dem Viskositätsverhältnis ab.

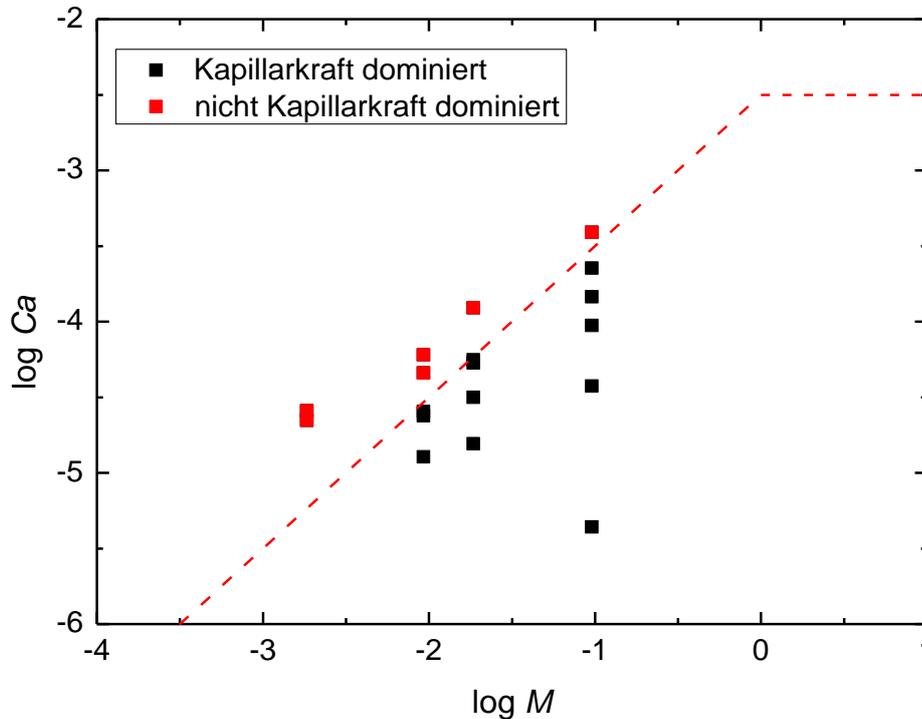


Abb. 34: Phasendiagramm der Kapillarzahl Ca nach *Gleichung (6)* als der Funktion des Viskositätsverhältnisses $M (= \mu_{inj}/\mu_{def})$. Die schwarzen Datenpunkte repräsentieren die in *Abb. 32* dargestellten Experimente mit einem konstanten Wert für die finale bzw. endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase. Die roten Datenpunkte repräsentieren die Werte mit ansteigender Sättigung. Die rote gestrichelte Linie markiert das obere Limit des Kapillarkraft dominierten Regimes.

Um alle durchgeführten Experimente sinnvoll miteinander vergleichen zu können, empfiehlt es sich, die Kapillarzahl immer mit der höchsten Viskosität der beiden beteiligten Fluide zu berechnen. *Abbildung 35* zeigt die finale Sättigung aller durchgeführten Experimente mit 15 % Packungsdichte als Funktion der Kapillarzahl Ca'' (nach *Gleichung (8)*). Mit dieser Definition der Kapillarzahl gibt es eine kritische Kapillarzahl $Ca''_{krit} = 3 \times 10^{-3}$, die für alle Viskositätsverhältnisse gültig ist. Unterhalb Ca''_{krit} wird der Verdrängungsprozess für alle Systeme von der Kapillarkraft dominiert, sodass keine Geschwindigkeits- oder Viskositätseffekte auftreten. Oberhalb dieses kritischen Wertes sind viskose Kräfte nicht mehr zu vernachlässigen und die finale Sättigung steigt mit der Kapillarzahl Ca'' an. Um neben den Experimenten mit Silikonöl auch in den anderen verwendeten Systemen einen Einfluss viskoser Kräfte sichtbar zu machen, wären durchschnittliche Frontgeschwindigkeiten von mehr als 100 mm/s nötig. Dies ist mit dem gewählten Versuchsauf-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

bau nicht zu realisieren, sodass alle anderen Experimente rein von Kapillarkräften dominiert waren.

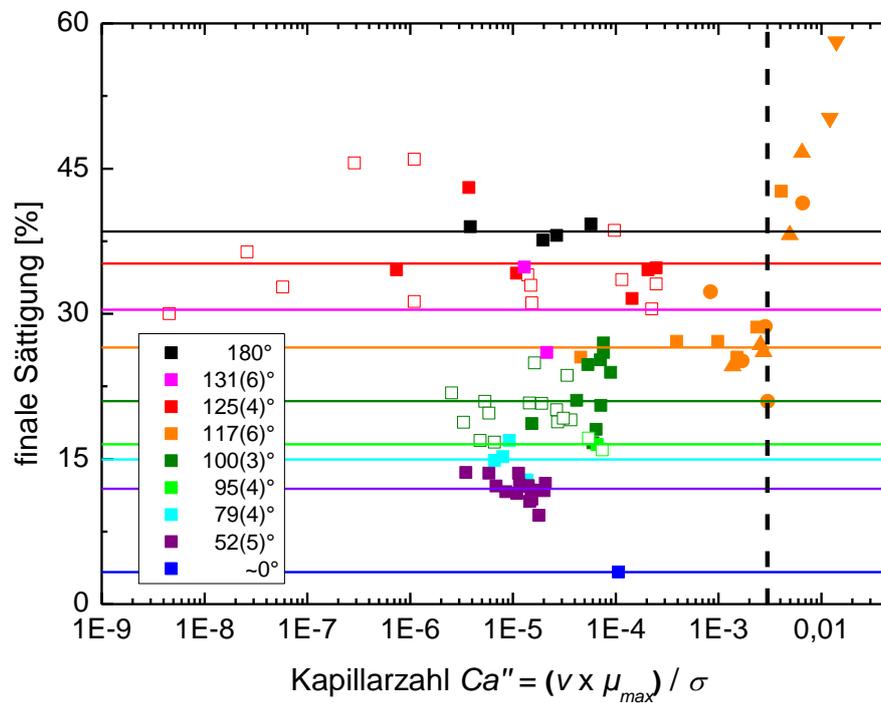


Abb. 35: finale Sättigung als Funktion der Kapillarzahl Ca'' . Offene Symbole repräsentieren die finale Sättigung der zu verdrängenden Phase für druckgetriebene Experimente und die gefüllten Symbole repräsentieren die Werte für Experimente mit konstantem Volumenfluss. Die dargestellten Fluidkombinationen sind Luft/Dodekan (*schwarz*), Dodekan**/Wasser (*pink*), Wasser*/Dodekan (*rot*), Wasser*/Silikonöl (*orange*), Wasser*/FC-70 (*olivgrün*), Wasser*/FC-75 (*hellgrün*), Wasser***/Luft (*violett*) und Dodekan/Luft (*blau*). Die horizontalen Linien markieren jeweils die durchschnittliche finale Sättigung. Die vertikale gestrichelte Linie repräsentiert die kritische Kapillarzahl $Ca''_{krit} = 3 \times 10^{-3}$.

IV.3 Einfluss der Benetzbarkeit

In *Abb. 35* ist bereits zu erkennen, dass sofern der Verdrängungsprozess rein von Kapillarkräften dominiert ist, die jeweilige finale Sättigung jedes Systems konstant ist. Die finale Sättigung der zu verdrängenden Phase ist also für $Ca''_{krit} < 3 \times 10^{-3}$ nur von dem jeweiligen Kontaktwinkel der jeweiligen Fluidkombination abhängig. Die Absolutwerte der finalen Sättigung können sich erheblich unterscheiden und nehmen insbesondere mit steigendem Kontaktwinkel zu. In *Abb. 36* ist die finale bzw. endgültige Sättigung aller Experimente mit 15 % Packungsdichte und einer Kapillarzahl $Ca''_{krit} < 3 \times 10^{-3}$ als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels aufgetragen.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

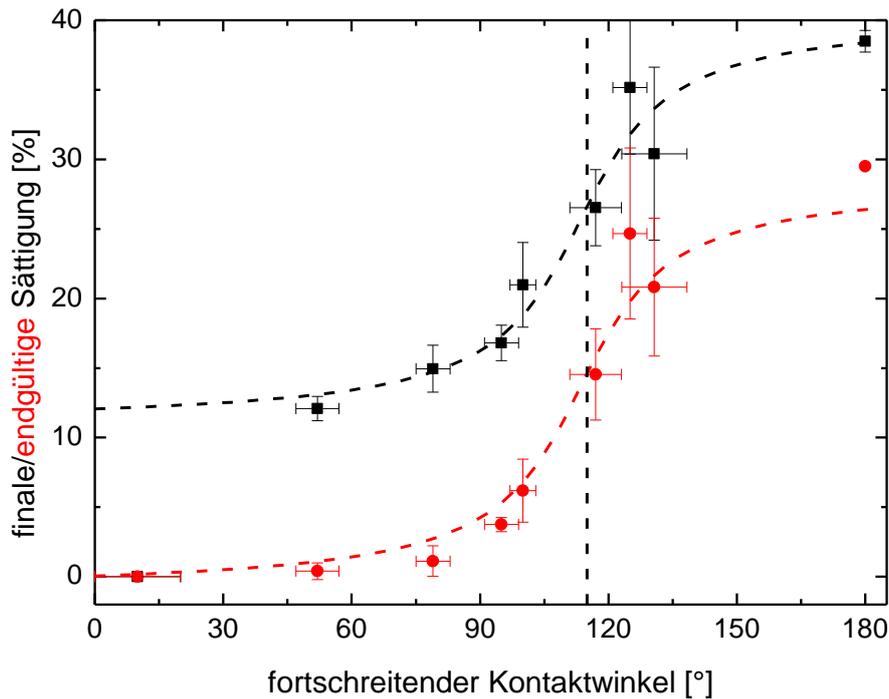


Abb. 36: finale bzw. endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels für die Struktur mit 15 % Packungsdichte. Die gestrichelte Kurven sind optische Hilfslinien. Die vertikale gestrichelte Linie markiert den Übergangspunkt bei $\sim 115^\circ$.

Die schwarzen Datenpunkte repräsentieren in *Abb. 36* die Werte für die finale Sättigung und die roten Datenpunkte die Werte für die endgültige Sättigung. Die beiden Kurven verlaufen nahezu parallel zueinander mit einem Versatz von etwa 12 %. Die Kurven lassen sich in drei Teilbereiche untergliedern. Für Kontaktwinkel $0^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$ sind die Sättigungen nahezu konstant, für Kontaktwinkel $80^\circ \leq \theta \leq 125^\circ$ nehmen die Sättigungen sehr stark mit ansteigendem Kontaktwinkel zu und für Kontaktwinkel $125^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ sind die Sättigungen wieder nahezu konstant. Der Übergangspunkt zwischen den beiden Regimen mit konstanter Sättigung ist bei etwa $\sim 115^\circ$. Diese Unterteilung entspricht weiterhin auch den Grenzen der, in der Literatur häufig zitierten Einteilung in einen benetzenden, neutralen und nicht-benetzenden Bereich [5], [17].

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass für Kontaktwinkel $\theta \leq 45^\circ$ sog. Kantenbenetzung auftritt. Diese ist eine Konsequenz aus der endlichen Höhe der nur quasi 2D-Strukturen und würde bei einer echten 2D-Struktur nicht auftreten. Für sehr kleine Kontaktwinkel kommt es in den Ecken der mikrofluidischen Probe zu einer selbstgetriebenen Benetzung [100], wodurch der Fluss entlang der Seitenwände stark beschleunigt und somit das gesamte Flussprofil stark beeinflusst wird. Als Konsequenz ist die finale Sättigung der zu verdrängenden Phase für Kontaktwinkel $\theta \leq 45^\circ$ für eine quasi-zweidimensionale Probe deutlich niedriger im Vergleich zu den erwarteten Werten für eine echte zweidimensionale Probe (*siehe Vergleich mit einer 2D-Simulation in Kapitel IV.5*).

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Zudem muss hier noch eine Besonderheit in der Auswertung der endgültigen Sättigung für einen Kontaktwinkel $\theta \approx 180^\circ$ (*Luft verdrängt Dodekan*) beschrieben werden. Die Kontaktwinkelhysterese dieses Systems ist sehr klein, sodass die arretierten Menisken sehr stark zurückgezogen werden können, sobald die Front an einem Porenkanal durchgebrochen ist. Insbesondere wenn die Front die Lücke nach dem beobachtbaren Bereich auffüllt, wird fast die gesamte injizierte Luft wieder aus dem beobachtbaren Bereich der porösen Struktur herausgezogen und es verbleibt nur eine einzelne Verbindung zwischen der rechten und linken Seite der porösen Struktur (*Abb. 37b*). Der daraus resultierende Wert für die endgültige Ölsättigung lässt sich somit nicht sinnvoll mit den anderen Systemen vergleichen. Um das Zurückziehen der injizierten Front zu verhindern, wurde dasselbe Experiment in der Mitte der Probe durchgeführt. Wie in *Abb. 37c* zu erkennen, befindet sich hier exakt dieselbe Struktur eingeschlossen in die poröse Matrix und insbesondere ohne die Lücke am Ende der Struktur. Auch wenn die Startbedingungen des Experimentes dadurch leicht verändert sind, ist das resultierende Verdrängungsmuster sehr gut mit den vorherigen Ergebnissen zu vergleichen.

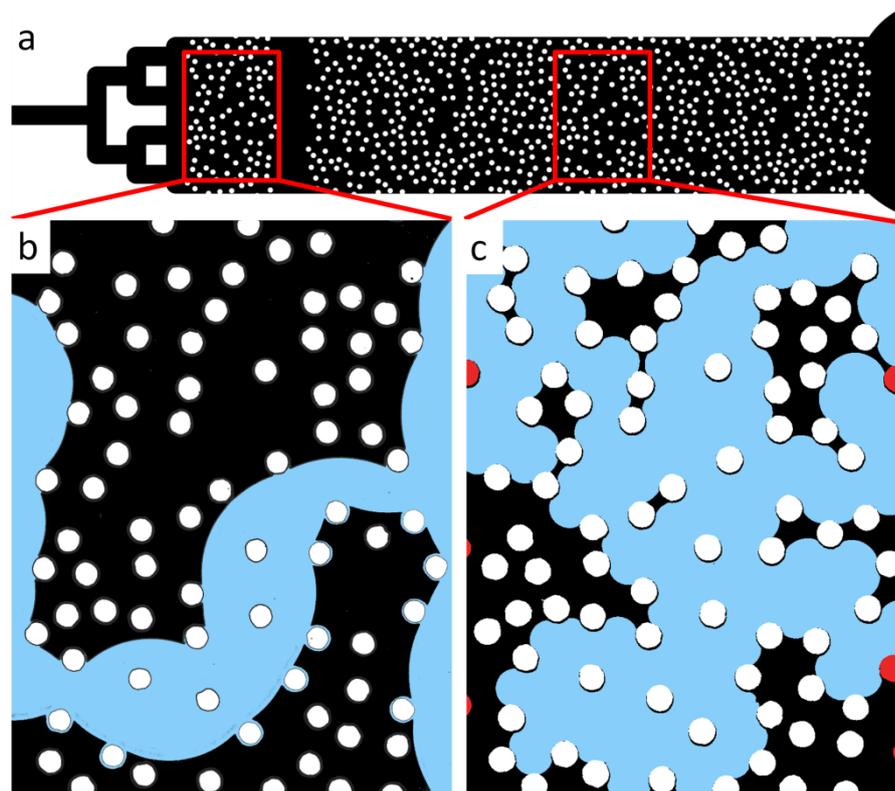


Abb. 37: endgültige Sättigung für $\theta \approx 180^\circ$. (a) Skizze der porösen Struktur mit 15 % Packungsdichte. Die roten Rechtecke markieren die jeweils ausgewerteten Bereiche. (b), (c) Aufnahmen der endgültigen Sättigung von Dodekan (*schwarz*), das von Luft (*blau*) verdrängt wurde. Die roten Kreise identifizieren die zusätzlichen Zylinder durch das periodische Fortsetzen der Struktur.

Abbildung 38 zeigt die zeitliche Entwicklung der Verdrängungsfront für je ein Beispiel der drei verschiedenen Benetzungsregime (*benetzend, neutral, nicht-benetzend*). Die oberste Reihe zeigt ein Beispiel für den nicht-benetzenden Fall (*Wasser* verdrängt Dodekan*,

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

$\theta = (125 \pm 4)^\circ$). Die wässrige Phase scheint nur durch die größten Porenkanäle fortzuschreiten. Bei allen anderen Porenkanälen bleibt die Front arretiert. Dadurch entsteht eine sehr zerklüftete Struktur, die im Allgemeinen als kapillare Fingerbildung beschrieben wird und es bleiben viele großflächige Einschlüsse der zu verdrängenden Phase zurück.

Die mittlere Reihe zeigt ein Beispiel für den neutralen Fall (*Wasser* verdrängt FC-70*, $\theta = (100 \pm 3)^\circ$). Die Front bewegt sich immer noch bevorzugt über die größten Porenkanäle. Die Front bleibt aber an deutlich weniger Porenkanälen arretiert, sodass sie deutlich glatter erscheint, als im nicht-benetzenen Fall. Es bilden sich immer noch zahlreiche Einschlüsse der zu verdrängenden Phase, diese sind aber deutlich kleiner, als in dem nicht-benetzenen Fall.

Im benetzenden Fall (*Wasser* verdrängt Luft*, $\theta = (79 \pm 4)^\circ$), der in der unteren Reihe dargestellt ist, bleibt die Front an keinem Porenkanal dauerhaft arretiert. Die Front ist sehr kompakt und bewegt sich sehr gleichmäßig durch die Porenstruktur. Dadurch wird fast die gesamte zu verdrängende Phase aus der porösen Matrix entfernt und es bleiben fast keine Einschlüsse zurück.

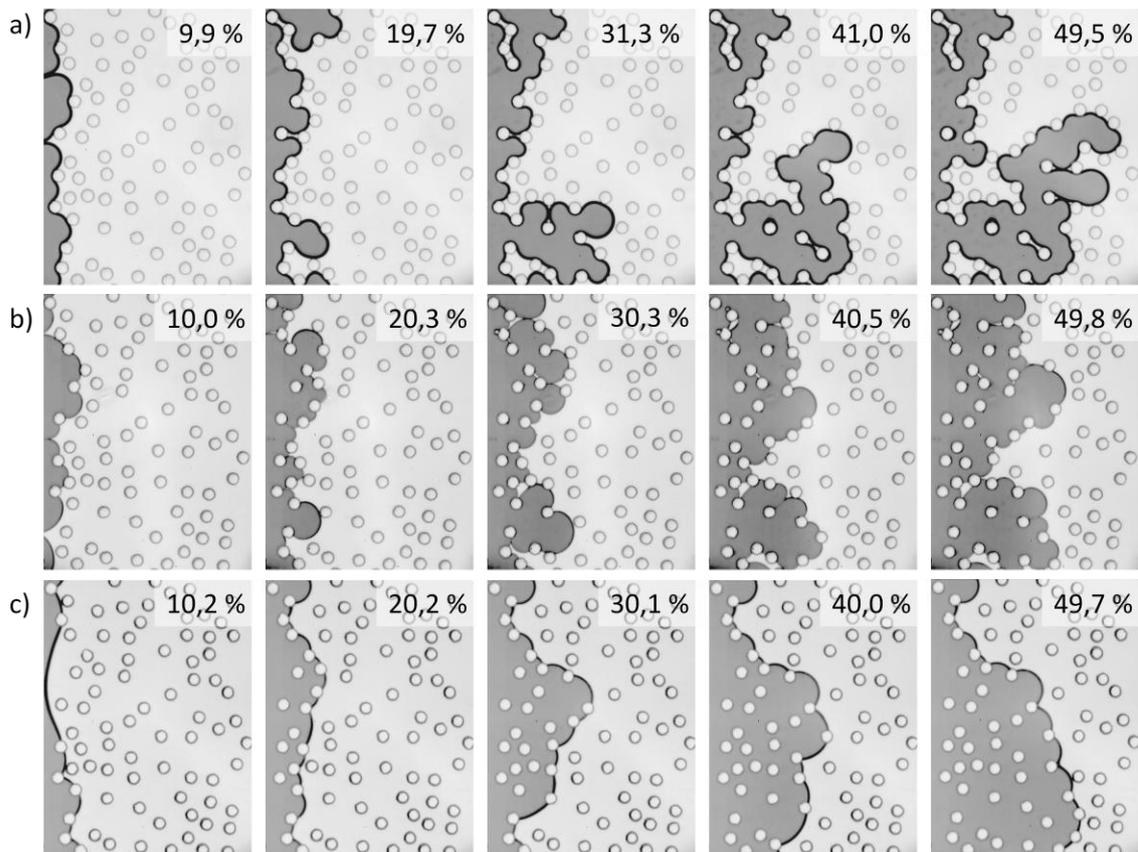


Abb. 38: Zeitserien für verschiedene Benetzungssituationen. Die wässrige Phase wird in allen Fällen von links nach rechts injiziert. Die zu verdrängende Phase ist: (a) Dodekan ($\theta = (125 \pm 4)^\circ$), (b) FC-70 ($\theta = (100 \pm 3)^\circ$) und (c) Luft ($\theta = (79 \pm 4)^\circ$). Die Bilderserien zeigen jeweils konstante Volumenschritte von etwa 10 %.

Im nicht-benetzenen Fall bewegt sich die Front durch die jeweils größten Porenkanäle fort, sodass das Verdrängungsmuster durch die Geometrie der porösen Matrix gegeben ist. Im benetzenden Fall bewegt sich die Front geschlossen und sehr gleichmäßig vor-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

wärts, sodass die verteidigende Phase fast vollständig verdrängt wird. Für den benetzenden und nicht-benetzenden Fall ist das Verdrängungsverhalten daher unabhängig von dem exakten Kontaktwinkel. Der neutrale Fall stellt ein Übergangsregime zwischen diesen beiden Bereichen dar, in dem das Verdrängungsverhalten sehr stark von dem Kontaktwinkel bestimmt wird. *Abbildung 39* verdeutlicht nochmals die starke Abhängigkeit des Verdrängungsprozesses vom exakten Kontaktwinkel im neutralen Regime. Für $\theta = (79 \pm 4)^\circ$ (*Abb. 39a*) ist die Front noch sehr kompakt und es gibt kaum Einschlüsse. Mit steigendem Kontaktwinkel nimmt die Rauigkeit der Front und auch die Zahl der Einschlüsse stark zu. Für $\theta = (117 \pm 6)^\circ$ (*Abb. 39d*) sind schon erste Ansätze einer kapillaren Fingerbildung zu erkennen.

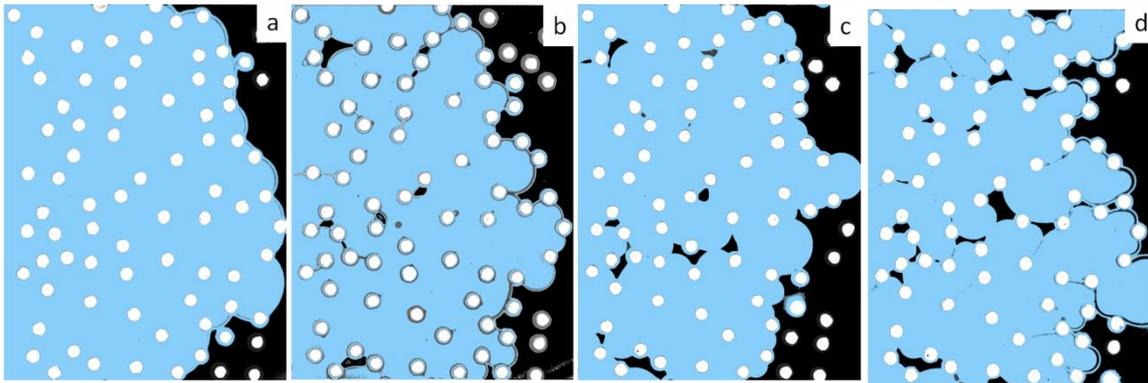


Abb. 39: finale Sättigung für Kontaktwinkel $79^\circ < \theta < 117^\circ$. Die injizierte Phase (*blau*) ist in allen Fällen Wasser*. Die zu verdrängende Phase (*schwarz*) ist (a) Luft, $\theta = (79 \pm 4)^\circ$, (b) FC-75, $\theta = (95 \pm 4)^\circ$, (c) FC-70, $\theta = (100 \pm 3)^\circ$ und (d) Silikonöl AK 10, $\theta = (117 \pm 6)^\circ$.

Eine detaillierte Diskussion der zugrundeliegenden Mechanismen der unterschiedlichen Verdrängungsmuster folgt in *Kapitel IV.6*.

IV.4 Einfluss der Porosität und Probengeometrie

30% Packungsdichte

Es soll nun zunächst geprüft werden, ob das in *Abb. 36* beobachtete Verhalten sich auch für andere Strukturen reproduzieren lässt. Dazu wurden die gleichen Experimente mit einer Zufallsstruktur mit 30 % Packungsdichte (*siehe Abb. 21*) durchgeführt und mit den bisherigen Ergebnissen verglichen. Die Absolutwerte der Sättigungskurven sind etwas unterschiedlich, da für die Struktur mit 30 % Packungsdichte deutlich mehr Öl eingeschlossen bleibt. Der generelle Verlauf der finalen Sättigung als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels bleibt aber derselbe. In dem benetzenden und nicht-benetzenden Regime ist die Sättigung nahezu unabhängig von dem exakten Kontaktwinkel. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen im neutralen Regime ist für die Struktur mit 30 % Packungsdichte etwas schärfer und der Übergangspunkt liegt auch hier bei $\sim 115^\circ$.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

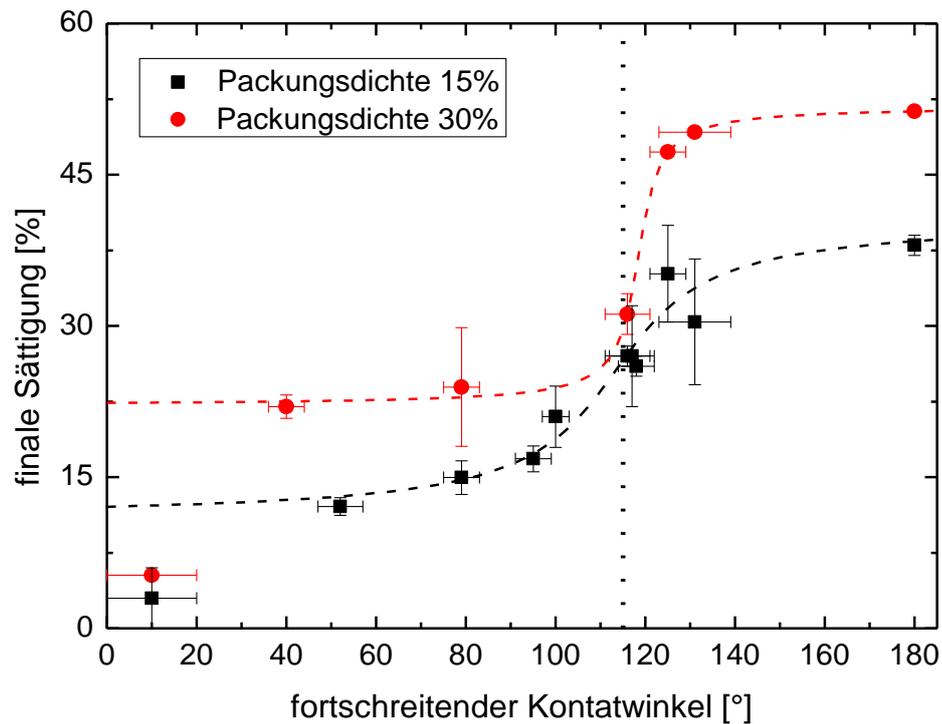


Abb. 40: finale Sättigung der zu verdrängenden Phase als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels für Strukturen mit 15 % (*schwarz*) und 30 % (*rot*) Packungsdichte. Die gestrichelte Kurven sind optische Hilfslinien. Die vertikale gestrichelte Linie markiert den Übergangspunkt zwischen dem benetzenden und nicht-benetzenden Regime bei $\sim 115^\circ$.

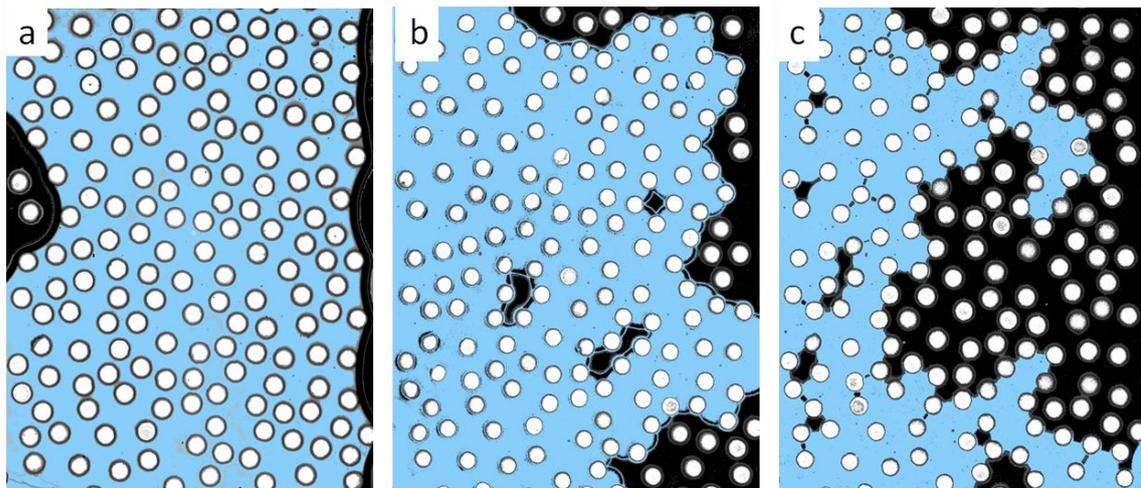


Abb. 41: finale Sättigung für 30 % Packungsdichte (a) injizierte Phase: Dodekan, zu verdrängende Phase: Luft, $Ca = 1,1 \times 10^{-4}$; (b) injizierte Phase: Wasser*, zu verdrängende Phase: Luft, $Ca = 9,5 \times 10^{-6}$; (c) injizierte Phase: Wasser*, zu verdrängende Phase: Dodekan, $Ca = 8,3 \times 10^{-7}$.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Die Verdrängungsmuster der Experimente mit 30 % Packungsdichte zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Experimente mit 15 % Packungsdichte. Bei einem Kontaktwinkel $\theta < 10^\circ$ (Abb. 41a) ist die Front der injizierten Phase sehr kompakt und es bleiben kaum Einschlüsse zurück. Bis zu einem Kontaktwinkel von $\theta = 80^\circ$ ändert sich das Verhalten nicht. Für mittlere Kontaktwinkel $80^\circ \leq \theta \leq 125^\circ$, wird die Front zunehmend rauer und auch die Zahl der Einschlüsse nimmt mit steigendem Kontaktwinkel zu. Abb. 41b zeigt exemplarisch die finale Sättigung für $\theta = (100 \pm 3)^\circ$. Für hohe Kontaktwinkel $\theta = (125 \pm 4)^\circ$ (Abb. 41c) ist eine sehr starke kapillare Fingerbildung zu beobachten und etwa die Hälfte der zu verdrängenden Phase bleibt zurück. Bei noch höheren Kontaktwinkeln ändert sich das Verdrängungsmuster nicht weiter und die finale Sättigung ist für $125^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ wieder annähernd konstant.

Strukturhöhe

Der Wert für den Übergangspunkt bei etwa 115° für die beiden untersuchten Strukturen ist überraschend hoch. Intuitiv würde man wahrscheinlich einen Übergangspunkt bei etwa 90° erwarten. In Abb. 42 wurde die Höhe der mikrofluidischen Proben für eine Packungsdichte von 15 % variiert. Die schwarzen Datenpunkte zeigen die standardmäßig verwendete Strukturhöhe von $30 \mu\text{m}$. Die roten Datenpunkte repräsentieren die finale Sättigung für Proben mit einem hohen Aspektverhältnis ($\text{Aspektverhältnis} = \text{Breite} / \text{Höhe}$) und $4 \mu\text{m}$ Strukturhöhe und die blauen Datenpunkte repräsentieren ein deutlich geringeres Aspektverhältnis mit $100 \mu\text{m}$ Strukturhöhe.

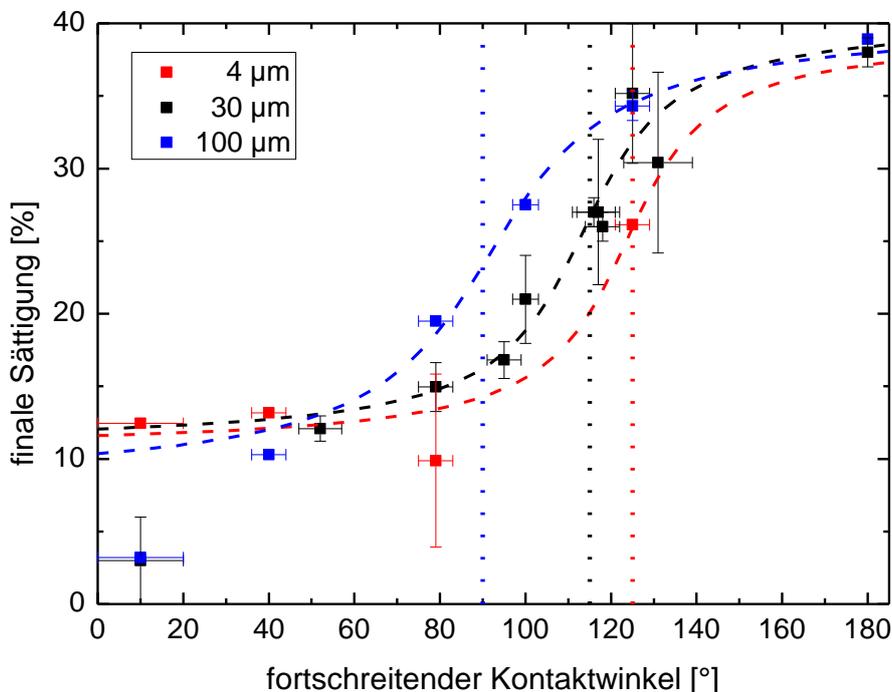


Abb. 42: finale Sättigung der zu verdrängenden Phase als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels für verschiedene Strukturhöhen von $4 \mu\text{m}$ (rot), $30 \mu\text{m}$ (schwarz) und $100 \mu\text{m}$ (blau). Die vertikalen gestichelten Linien markieren jeweils den Übergangspunkt der verschiedenen Strukturhöhen bei $\sim 90^\circ$, $\sim 115^\circ$ und $\sim 125^\circ$.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Der generelle Verlauf der Kurven ist nicht von der Strukturhöhe abhängig. Für sehr kleine und sehr große Kontaktwinkel erreichen alle Kurven auch in etwa die gleichen Absolutwerte für die finale Sättigung. Es ist aber eindeutig zu erkennen, dass der Übergangspunkt für höhere Aspektverhältnisse zu höheren Kontaktwinkeln hin verschoben ist. Für die 4 μm hohen Kanäle wurde ein Übergangspunkt von $\sim 125^\circ$ bestimmt. Für 30 μm Strukturhöhe liegt der Übergangspunkt, wie schon gesehen, bei $\sim 115^\circ$ und für 100 μm Strukturhöhe wurde er zu $\sim 90^\circ$ bestimmt. Die Verschiebung in Richtung höherer Kontaktwinkel für geringere Kanalhöhen ist eine Konsequenz aus dem quasi zweidimensionalen Charakter der verwendeten Strukturen und demzufolge eine Funktion der Strukturhöhe. In einem „echten“ 2D-System gibt es weder eine „Decke“ noch einen „Boden“. In einem realen System lässt sich dies nicht vermeiden, sodass sich die 3-Phasenkontaktlinie nicht nur entlang der Seitenwände, sondern insbesondere auch entlang der oberen und unteren Kanalbegrenzung bewegt. Der Einfluss dieser Kanalbegrenzungen ist also umso stärker, je flacher die mikrofluidische Probe ist, d.h., je kleiner die Höhe des Kanals im Vergleich zu seiner Breite ist. Damit folgt, dass je geringer der Einfluss der an „Boden“ und „Decke“ verlaufenden Kontaktlinie, desto näher liegt der Übergangspunkt an den erwarteten 90° . Dies bedeutet, dass man quasi unendlich hohe Strukturen bräuchte, um ein möglichst realistisches 2D-System zu realisieren. Je höher die Strukturen allerdings sind, desto stärker wird das oben beschriebene Problem der Kantenbenetzung. Daher haben sich die standardmäßig verwendeten 30 μm als Strukturhöhe als ein sehr guter Kompromiss erwiesen.

Homogene Benetzungseigenschaften

Bedingt durch die Probenfabrikation sind die Benetzungseigenschaften der mikrofluidischen Proben leicht asymmetrisch. Der „Boden“ und die Seitenwände bestehen aus dem bei UV-Licht aushärtenden Klebstoff *NOA 83H* (bzw. *NOA 61*) und die „Decke“ besteht aus Glas. Die Benetzungseigenschaften von der Klebstoffoberfläche und von Glas sind ähnlich, aber nicht identisch. Da die experimentellen Ergebnisse sehr stark vom Kontaktwinkel abhängen, soll an dieser Stelle überprüft werden, ob diese leichte Asymmetrie einen Einfluss auf die beobachteten Resultate hat. *Abbildung 43* zeigt exemplarisch einen Vergleich der Verdrängungsmuster für die drei unterschiedlichen Benetzungsregime.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

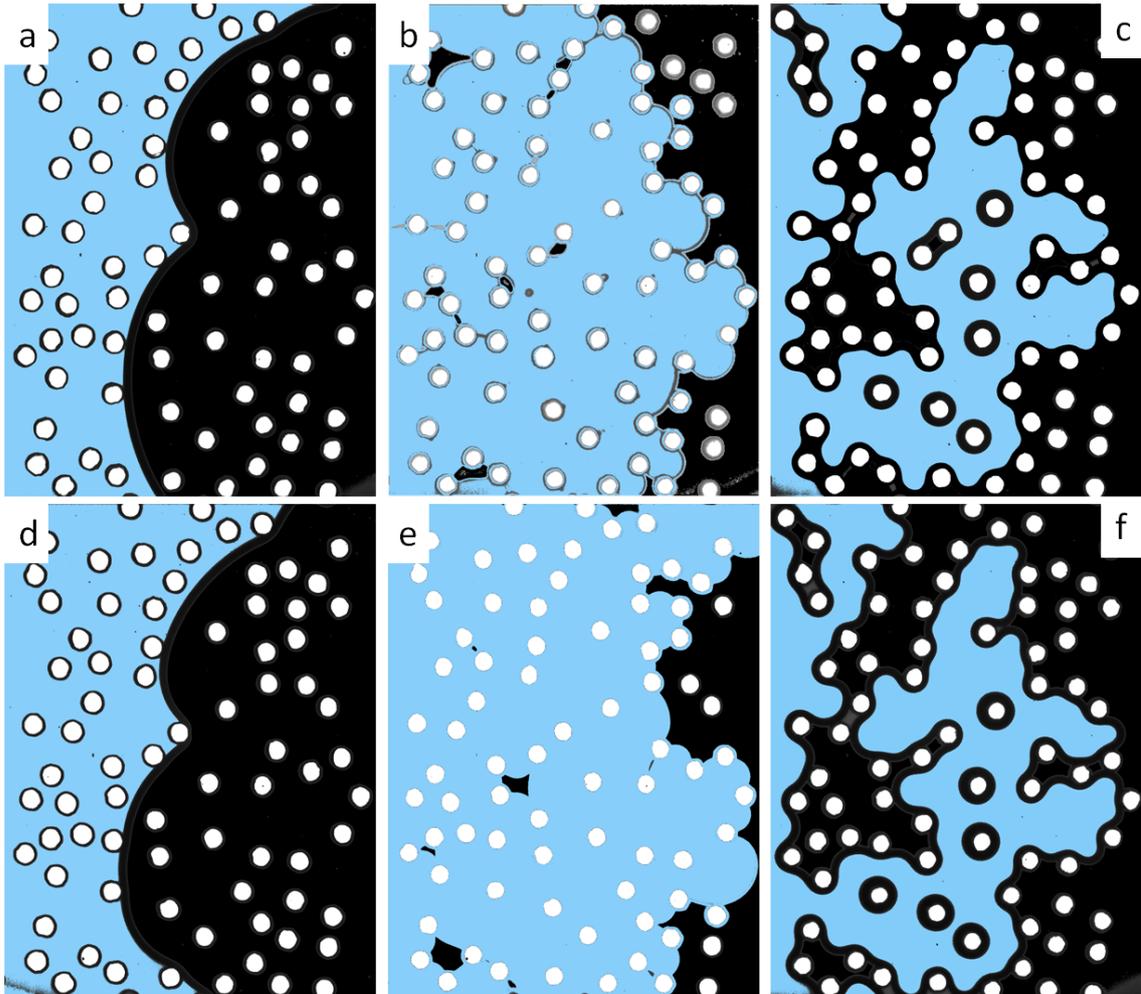


Abb. 43: Einfluss der asymmetrischen Benetzungseigenschaften. Die obere Reihe zeigt die Experimente mit standardmäßig hergestellten Proben mit einer abschließenden unbehandelten Glasplatte, während die untere Reihe die Experimente mit einer abschließenden *NOA 83H*-beschichteter Glasplatte zeigt. Die blaue Phase repräsentiert jeweils das injizierte Fluid und die dunkle Phase das zu verdrängende Fluid. Die hier dargestellten Fluidpaare sind: FC-75/Luft (*a, d*), Wasser*/FC-75 (*b, e*) und Luft/FC-75 (*c, f*).

Für den benetzenden Fall (*Abb. 43a und d*), sowie den nicht-benetzenden Fall (*Abb. 43c und f*) sind die Fronten fast identisch. Lediglich für den neutralen Fall (*Abb. 43b und e*) weichen die Verdrängungsmuster leicht voneinander ab. Im neutralen Fall ist das Verhalten der Fluide allerdings auch extrem stark von den Benetzungseigenschaften abhängig, sodass sich hier auch unter exakt gleichen Bedingungen durchgeführte Experimente nicht besser reproduzieren lassen. Die finale Sättigungen der in *Abb. 43* dargestellten Experimente mit unbehauelter bzw. beschichteter Glasplatte stimmen mit 3,3 % (bzw. 4,9 %) für $\theta < 10^\circ$, 16, 8% (bzw. 15,7 %) für $\theta = (95 \pm 4)^\circ$ und 38,5 % (bzw. 36 %) für $\theta \approx 180^\circ$ gut überein, sodass im Rahmen der experimentellen Reproduzierbarkeit kein messbarer Effekt durch die leicht asymmetrischen Benetzungseigenschaften der mikrofluidischen Proben festgestellt werden kann. Aus Gründen der wesentlich einfacheren Handhabung wurde deshalb auf das Beschichten der Glasoberfläche mit Klebstoff verzichtet und die Proben mit leicht asymmetrischen Benetzungseigenschaften standardmäßig verwendet.

IV.5 Vergleich der Experimente mit numerischen Simulationen

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse lassen sich auch mit zweidimensionalen numerischen Simulationen [115] vergleichen. Die Simulationen basieren auf einer MPC (*Multi-Particel-Collision*)-Methode und besitzen sowohl in Flussrichtung (*x* - Richtung) als auch in *y* - Richtung periodische Randbedingungen. Die 2D-Simulationen erlauben den Vergleich verschiedener Benetzungsbedingungen, insbesondere die Extremfälle der totalen Benetzung ($\theta = 0^\circ$), dem neutralen Fall ($\theta = 90^\circ$) und vollkommen nicht-benetzend ($\theta = 180^\circ$). Da die simulierten Fluide aufgrund des verwendeten Gasmodells kompressibel sind, konnte der angelegte Druckgradient, um Kompressibilitätseffekte zu vermeiden, nicht sehr stark variiert werden. Daher wurde auch die Geschwindigkeit in der Simulation lediglich um einen Faktor zwei variiert. Auch die Möglichkeit das Viskositätsverhältnis zu ändern ist eingeschränkt und wurde daher für alle simulierten Experimente bei $M = 1$ belassen. Durch den echten 2D Charakter der Simulation sind die sich ergebenden Kapillarzahlen relativ groß (*in der Größenordnung von 10^{-1}*). Um die Experimente daher sinnvoll mit den Simulationen vergleichen zu können, muss auch die reale Strukturhöhe der mikrofluidischen Proben bei der Berechnung der experimentellen Kapillarzahlen berücksichtigt werden. Dazu wurde hier die in Gleichung (9) gegebene Hele-Shaw-Abschätzung der Kapillarzahl Ca^* verwendet.

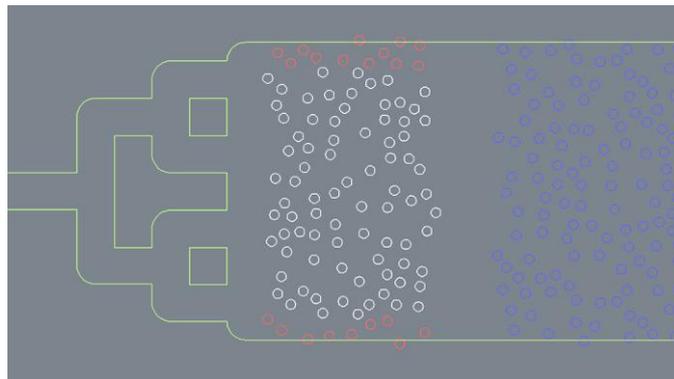


Abb. 44: Skizze der mikrofluidischen Probe. Die weißen Strukturen zeigen den experimentell ausgewerteten Bereich. Die roten (bzw. blauen) Strukturen markieren die periodische Fortsetzung der porösen Matrix um die numerischen Randbedingungen in *y* - (bzw. *x* -) Richtung nachzustellen.

In Kapitel III.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Konstruktion der mikrofluidischen Probe daraufhin optimiert wurde, sie den numerischen Randbedingungen bestmöglich anzupassen. In Abb. 44 ist die AutoCAD-Skizze der mikrofluidischen Strukturen dargestellt. Die weißen Strukturen repräsentieren dabei den in der Simulation und den Experimenten untersuchten Bereich. Ober- und unterhalb dieses Bereichs wurde die Struktur um 2-3 Reihen periodisch fortgeführt (*rote Struktur*), um experimentell die periodischen Randbedingungen in *y* - Richtung nachzustellen. Die Simulation besitzt einen unstrukturierten Einströmbereich mit der 0,3-fachen Länge des strukturierten Bereichs. Um diesen Einströmbereich und die periodischen Randbedingungen in *x* - Richtung experimentell nachzustellen, wurde im Anschluss an den experimentell ausgewerteten

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Bereich ($L = 600 \mu\text{m}$) ein Abstand von etwa $200 \mu\text{m}$ gelassen, bevor die Struktur fortgesetzt (*blaue Struktur*) wurde.

Abbildung 46 zeigt einen Vergleich der finalen Sättigung der Simulation (*rechte Spalte*) mit den entsprechenden experimentellen Aufnahmen (*linke Spalte*) für die drei Benetzungsfälle: *benetzend*, *neutral* und *nicht-benetzend*. Ein Vergleich der endgültigen Sättigungen ist nicht sinnvoll. Nach dem Erreichen der finalen Sättigung, d.h. wenn die injizierte Phase den beobachteten Bereich verlässt, verbindet sich in der Simulation, durch die periodischen Randbedingungen in x - Richtung, die durchgebrochene injizierte Phase mit dem Reservoir im Einströmbereich. Dadurch entstehen insbesondere für den nicht-benetzenden Fall sehr große Einschlüsse der zu verdrängenden Phase, die in einem realen System nicht auftreten können (Abb. 45).

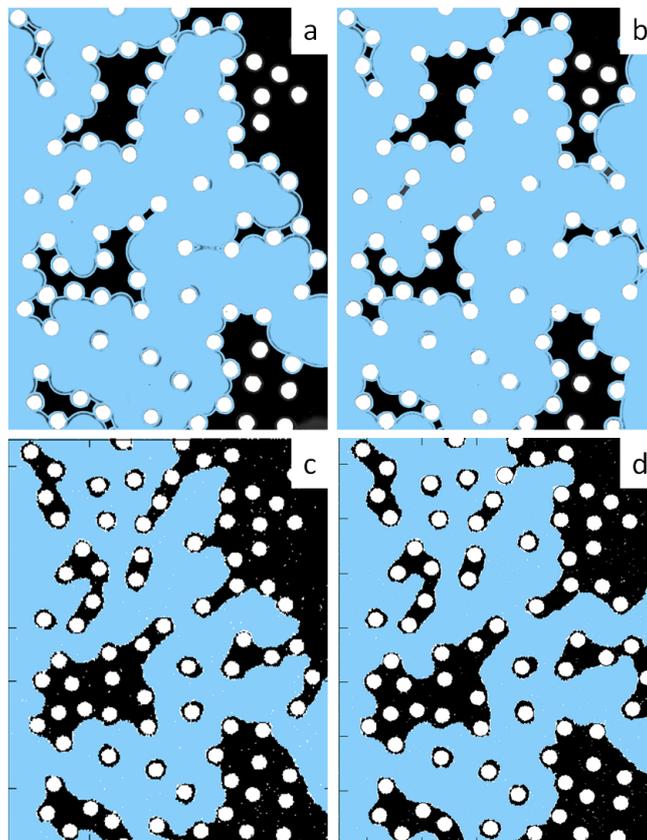


Abb. 45: Vergleich der finalen und endgültigen Sättigung von einem Experiment (*a, b*) und einer Simulation (*c, d*) für den nicht-benetzenden Fall.

Für den benetzenden Fall ($0^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$), sowie den nicht-benetzenden Fall ($125^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$) ist der qualitative Vergleich des experimentellen und simulierten Verdrängungsverhaltens bemerkenswert gut. Im benetzenden Fall ist die Front sehr glatt und es gibt keine Einschlüsse der zu verdrängenden Phase. Der Vergleich ist auch ein Beleg dafür, dass die finale Sättigung in diesem Bereich tatsächlich von dem exakten Kontaktwinkel unabhängig ist, da die Simulation für einen idealisierten Kontaktwinkel von 0° durchgeführt wurde, wohingegen der Kontaktwinkel im Experiment ($52 \pm 5^\circ$) beträgt. Ebenso verhält es sich für den nicht-benetzenden Fall. Der Kontaktwinkel in der Simulation be-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

trägt 180° , während der Kontaktwinkel des verglichenen Experiments ($125 \pm 4^\circ$) beträgt. Sowohl in dem Experiment als auch in der Simulation ist eine sehr starke kapillare Finngerbildung der Front zu erkennen. Auch die zahlreichen entstandenen Einschlüsse der zu verdrängenden Phase stimmen sehr gut überein.

Für den neutralen Fall bestätigt die Simulation im Trend das experimentell beobachtete Verhalten. Die Front ist glatter als im nicht-benetzenden Fall und die Zahl der Einschlüsse ist geringer. Die Simulation wurde für einen Kontaktwinkel von genau 90° berechnet. Da der Verdrängungsprozess in diesem Bereich sehr stark vom Kontaktwinkel abhängt, ist keine perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erwarten, zumal der experimentelle Kontaktwinkel mit $(95 \pm 4)^\circ$ auch nicht exakt der numerischen Situation entspricht.

In den Simulationen ist das Viskositätsverhältnis M ($M = \mu_{inj} / \mu_{def}$) immer 1, während das Viskositätsverhältnis in den Experimenten $M = 52$ (*benetzender Fall*) und $M = 0,6$ (*neutraler und nicht-benetzender Fall*) beträgt. Auch die Frontgeschwindigkeiten können in dem Vergleich von Experiment und Simulation um eine Größenordnung abweichen. In der Parameterstudie, in *Kapitel IV.2* und *IV.3*, wurde allerdings gezeigt, dass das Verdrängungsverhalten in dem kapillarkraftdominierten Regime unabhängig ist, von der Frontgeschwindigkeit und von dem Viskositätsverhältnis M der beteiligten Fluide. Daher können die Experimente und Simulationen, trotz geringer Abweichungen in den Frontgeschwindigkeiten und in den Viskositätsverhältnissen, bedenkenlos miteinander verglichen werden.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

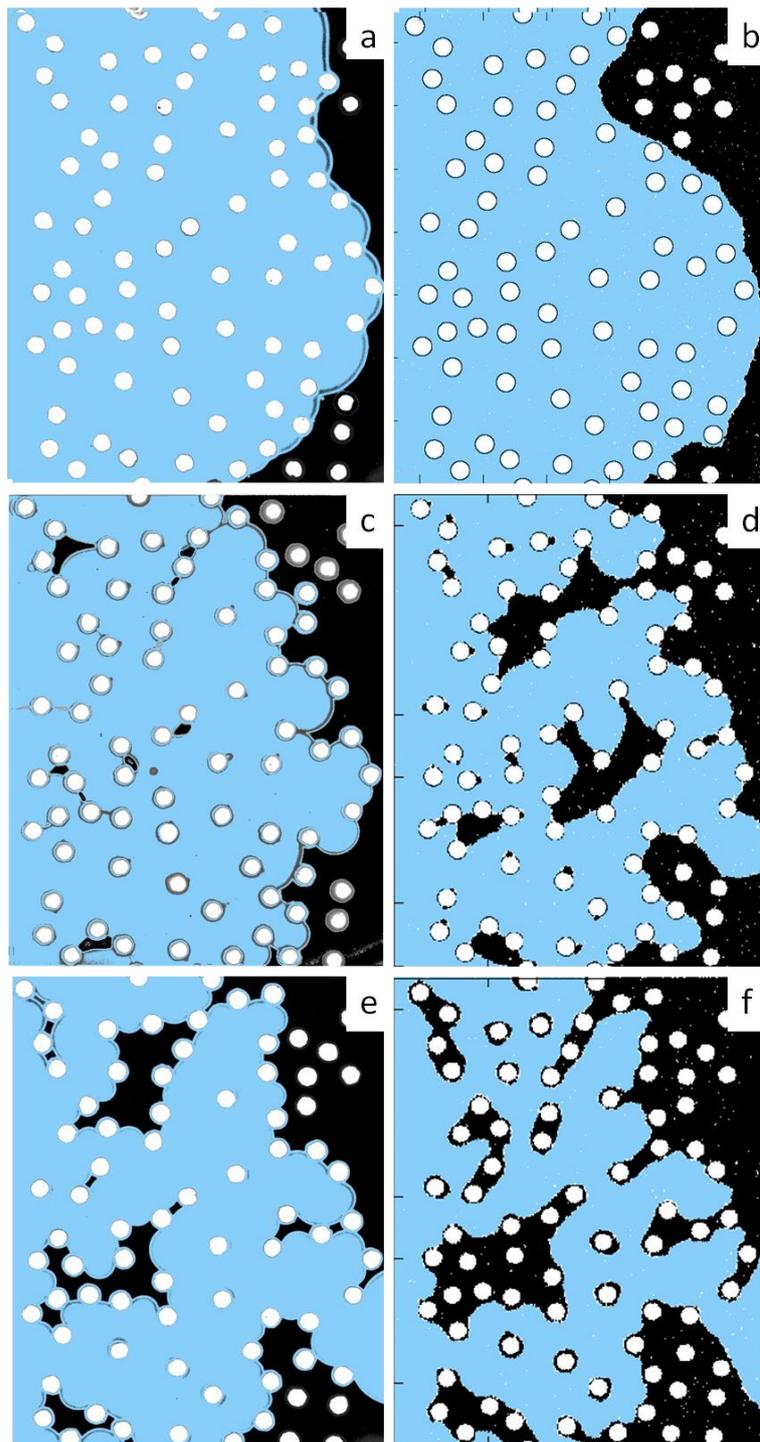


Abb. 46: Vergleich der finalen Sättigung für Experiment (linke Spalte) und Simulation (rechte Spalte). (a) Wasser***/Luft $\theta = (52 \pm 5)^\circ$, $Ca = 1,9 \times 10^{-5}$, $Ca^* = 0,06$, (b) $\theta = 0^\circ$, $Ca^* = 0,27$, (c) Wasser*/FC-75 $\theta = (95 \pm 4)^\circ$, $Ca = 9,3 \times 10^{-5}$, $Ca^* = 0,31$, (d) $\theta = 90^\circ$, $Ca^* = 0,11$, (e) Wasser*/Dodekan $\theta = (125 \pm 4)^\circ$, $Ca = 1,2 \times 10^{-5}$, $Ca^* = 0,04$, (f) $\theta = 180^\circ$, $Ca^* = 0,11$

Die optischen Eindrücke des Vergleichs der experimentellen und simulierten Ergebnisse in Abb. 46 werden auch durch eine quantitative Auswertung bestätigt. In Abb. 47 sind die Werte der finalen Sättigung der Simulation im Vergleich mit den experimentellen Werten aufgetragen. Die Extremfälle der totalen Benetzung ($\theta = 0^\circ$) und der vollkom-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

menen Nicht-Benetzung ($\theta = 180^\circ$) der Simulation bestätigen exakt das asymptotische Verhalten, das in den Experimenten beobachtet wurde. Lediglich für $\theta = 90^\circ$ ist die Simulation deutlich zu kleineren Kontaktwinkeln verschoben. In der Simulation wurde allerdings keine "Decke" und auch kein "Boden" angenommen, sodass das theoretische Modell einer experimentellen Probe mit unendlich hohen Kanalstrukturen entsprechen sollte. Somit ist die Abweichung der Ergebnisse aus den Simulationen von den experimentellen Werten in *Abb. 47* in völliger Übereinstimmung mit der Diskussion der Ergebnisse in *Abb. 42*.

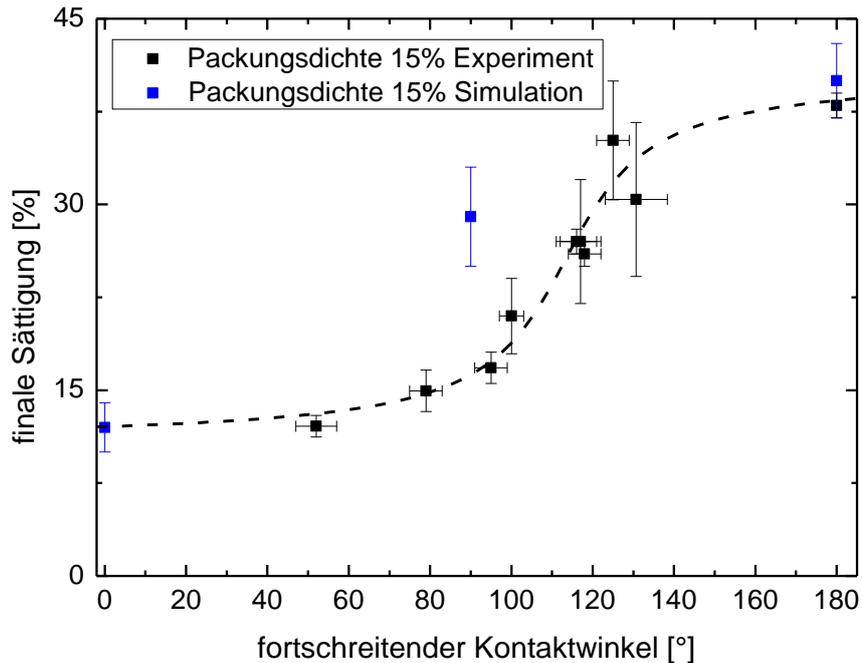


Abb. 47: Vergleich der finalen Sättigung der zu verdrängenden Phase für die Struktur mit Packungsdichte 15 % für die experimentellen Werte (*schwarz*) mit den Simulationsdaten (*blau*).

Neben der Sättigung lässt sich, wie in *Kapitel IV.1* beschrieben, auch die Frontlänge von Experiment und Simulation auswerten. Um die unterschiedliche Auflösung der Experimente und der Simulation zu berücksichtigen, wurde die Frontlänge mit der Breite des aufgenommenen Bereichs normiert. Die Frontlänge wurde ausgewertet, bis die Front den aufgenommenen Bereich verlässt, also bis die finale Sättigung erreicht ist. Es muss auch erwähnt werden, dass die Grenzflächen der eingeschlossenen zu verdrängenden Phase zu der Frontlänge hinzugezählt wurden, sofern diese Einschlüsse aufgetreten sind. Für die ersten (10 – 20) % des injizierten Volumens verlaufen alle Kurven nahezu identisch. Wie in *Abb. 38* zu erkennen ist, breitet sich die injizierte Phase in diesem Zeitabschnitt entlang des Eingangskanals aus und füllt die erste Reihe der Porenkanäle. Für den benetzenden Fall erreicht die Front nach etwa 0,2 Porenvolumen ihre maximale Länge und die Frontlänge fluktuiert anschließend um einen konstanten Mittelwert, der ~ 2 mal der Breite des ausgewerteten Bereichs entspricht. Das entspricht auch der in *Abb. 38* dargestellten Zeitserie für den benetzenden Fall. Nach etwa 0,2 injiziertem Porenvolumen hat sich eine sehr glatte Front gebildet, die im weiteren Verlauf sehr

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

gleichmäßig durch die poröse Matrix fortschreitet. Für den neutralen bzw. nicht-benetzenden Fall erreicht die Frontlänge keinen konstanten Endwert, sondern steigt in beiden Fällen stetig an. Für den neutralen Fall ist ein deutliches Abflachen der Steigung nach etwa 0,2 Porenvolumen zu erkennen, während die Steigung in dem nicht-benetzenden Fall in der gesamten Auftragung annähernd linear ist. Daher erreicht die Frontlänge in der Auftragung in *Abb. 47* für den neutralen Fall einen maximalen Wert, der ~ 6 mal der Breite des ausgewerteten Bereichs entspricht und für den nicht-benetzenden Fall sogar ~ 10 mal der Breite des ausgewerteten Bereichs entspricht. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Front in dem neutralen Fall beginnt kapillare Finger auszubilden, wodurch die Front stetig rauer wird. Im nicht-benetzenden Fall ist die kapillare Fingerbildung noch stärker ausgeprägt, wodurch die Front stärker verästelt ist, als in dem neutralen Fall und die Frontlänge somit auch stärker zunimmt. Die experimentelle Auswertung zeigt für den benetzenden und den nicht-benetzenden Fall eine sehr gute Übereinstimmung mit der Auswertung der Simulation. Für den neutralen Fall ist das Verhalten sehr sensibel auf die exakten Benetzungseigenschaften, so dass hier eine leichte Abweichung zwischen den Absolutwerten der Auswertungen der experimentellen und theoretische Daten festzustellen ist. Qualitativ stimmt aber auch hier das generelle Verhalten der Frontlängen überein. Ebenso ist in der Auswertung in *Abb. 47* zu erkennen, dass es in den hier durchgeführten Experimenten keinen messbaren Effekt durch die unterschiedliche Prozessführung (*volumengetrieben, druckgetrieben*) gibt.

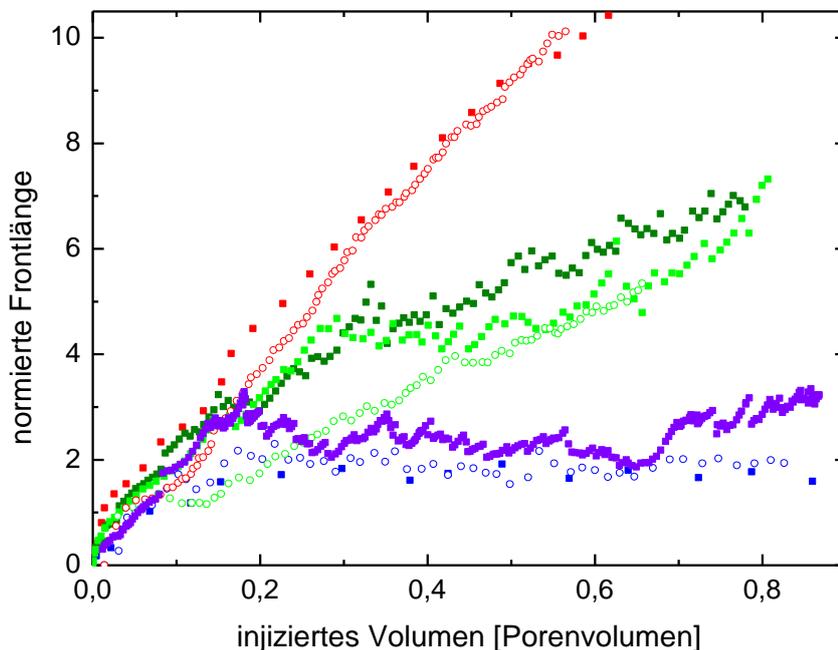


Abb. 48: Vergleich der Frontlängen für Experiment und Simulation. Die gefüllten Symbole repräsentieren experimentelle Daten und die offenen Symbole Daten der Simulationen. Die dargestellten Systeme sind: ■ Wasser*/Dodekan ($\theta_{exp} = (125 \pm 4)^\circ$), ○ $\theta_{sim} = 180^\circ$, ■ Wasser*/FC-75, volumengetrieben ($\theta_{exp} = (95 \pm 4)^\circ$), ■ Wasser*/FC-75, druckgetrieben ($\theta_{exp} = (95 \pm 4)^\circ$), ○ $\theta_{sim} = 90^\circ$, ■ Wasser***/Luft ($\theta_{exp} = (52 \pm 5)^\circ$), ■ Dodekan/Luft ($\theta_{exp} < 10^\circ$), ○ $\theta_{sim} = 0^\circ$

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Die ursprünglich reine 2D-Simulation wurde von Marta Sanchez de la Lama und Martin Brinkmann (*MPI-DS, Göttingen*) entwickelt. Die Simulation wird mittlerweile von Thomas Hiller und Martin Brinkmann (*MPI-DS, Göttingen*) zu einer 3D-Simulation erweitert, die es sogar erlaubt die Benetzbarkeit schrittweise zu variieren. Resultate liegen aber noch nicht vor. Zukünftig wird es also möglich sein, tatsächlich die exakte experimentelle Situation in der Simulation nachzustellen, wodurch sich die Abweichungen insbesondere für den Fall neutraler Benetzung reduzieren sollten.

IV.6 Diskussion der Ergebnisse

Die in *Abb. 36* beobachtete Benetzungsabhängigkeit der Sättigung der zu verdrängenden Phase in einem Kapillarkraft-dominierten Regime hat sich als sehr allgemeingültig erwiesen. Sie ist unabhängig von der Porengeometrie (*Packungsdichte, Aspektverhältnis*) und konnte auch durch numerische Simulationen bestätigt werden. Qualitativ stimmt das beobachtete Verhalten für die hier untersuchten Zufallsstrukturen auch mit dem von Akhlahi et. al [88] erzeugten Verhalten für eine zweidimensionale Simulation mit einer sehr homogenen Struktur überein.

Für zweidimensionale Modellsysteme sind bislang keine experimentelle Daten vorhanden, bei denen die Benetzbarkeit systematisch über das gesamte Benetzungsspektrum variiert wurde und durch Angabe eines präzisen Kontaktwinkels charakterisiert wurde. Häufig beschränkt sich die Beschreibung der Benetzungseigenschaften auf stark (*bzw. schwach*) Wasser- oder Öl-benetzend. Ein systematischer Vergleich ist mit diesen relativen Angaben nur schwer möglich. Auch für dreidimensionale Experimente werden die Benetzungseigenschaften häufig nur qualitativ beschrieben. Eine der wenigen Ausnahmen stellen die 3D-Experimente von Newcombe et. al [87] dar. Die poröse Matrix wurde hier durch eine mit Sand gefüllte Kapillare (*Durchmesser: 2,52 cm*) mit einer Packungsdichte von 66,5 % repräsentiert. Durch eine Oberflächenbehandlung mit Silikonöl, konnte der Kontaktwinkel der injizierten wässrigen Phase zwischen 25° und 160° variiert werden. Allerdings ändern sich die Benetzungseigenschaften durch diese Oberflächenbehandlung stark mit der Zeit, sodass die Kontaktwinkel eine sehr große Ungenauigkeit aufweisen. In *Abb. 49* sind die Werte der endgültigen Ölsättigung (*grüne Datenpunkte*) für Verdrängungsexperimente mit dem Paraffinöl *Soltron C* (*Abb. 1 aus [87]*) eingetragen. Frontgeschwindigkeiten wurden nicht explizit ausgewertet, allerdings zeigt die endgültige Sättigung in diesen Experimenten eine Abhängigkeit von der angelegten Flussrate, sodass viskose Kräfte nicht komplett vernachlässigt werden konnten. Vermutlich aufgrund des sich zeitlich ändernden Kontaktwinkels wirkt das Verhalten hier etwas unscharf: Der Übergangsbereich ist sehr breit und die Plateaus für sehr große bzw. sehr kleine Kontaktwinkel sind nicht deutlich zu erkennen.

In enger Kooperation mit der hier vorliegenden Arbeit wurden zudem auch 3D-Experimente durchgeführt [131]. Diese Experimente basieren auf Kugelschüttungen mit einer Packungsdichte von ~60 %, die an einem Synchrotron (*ESRF, Grenoble*) mit Hochgeschwindigkeits-Röntgentomographie aufgenommen wurden. Der Kontaktwinkel der injizierten Phase konnte hier zwischen 10° und 160° variiert werden. Die vorläufigen Ergebnisse von Scholl et. al [131] sind auch in *Abb. 49* dargestellt (*blaue Datenpunkte*).

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

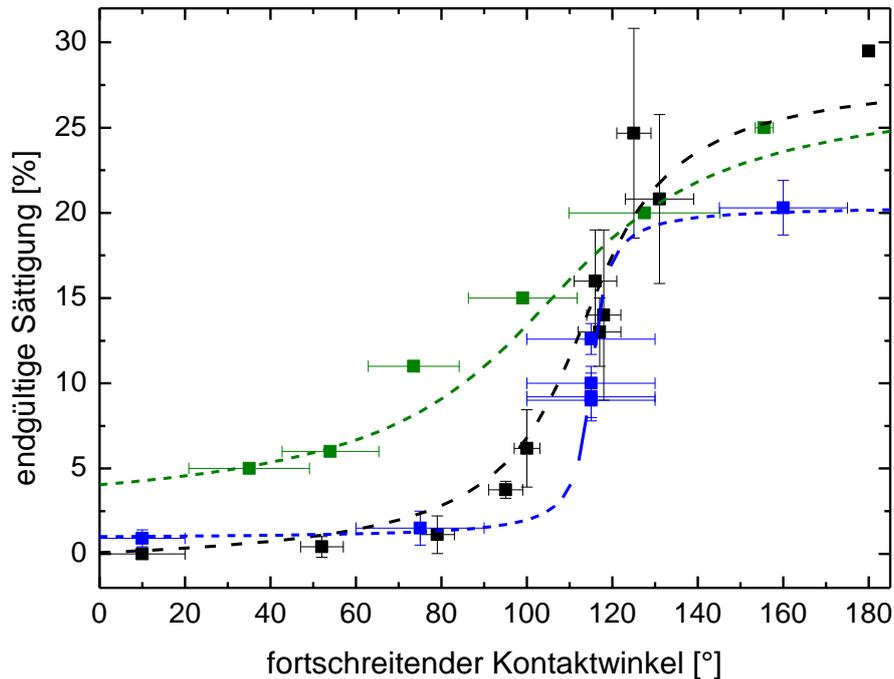


Abb. 49: Vergleich der endgültigen Sättigung als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels mit Literaturdaten: endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase für eine Packungsdichte von 15 % (schwarz) und 30 % (rot) aus Abb. 40, endgültige Sättigung von den 3D-Experimenten von Newcobe et. al [87] (grün, 66,5 % Packungsdichte) und Scholl et. al [131] (blau, 60 % Packungsdichte).

Die Ergebnisse der 3D-Experimente stimmen qualitativ mit dem in dem 2D-Modell beobachteten generellen Verhalten überein. Die zweidimensionalen Modellsysteme können das räumliche Frontverhalten der 3D-Experimente sehr gut reproduzieren und stellen daher ein sehr gutes Modellsystem für 3D-Experimente dar. Zudem ist es, im Gegensatz zu den 3D-Experimenten, in den 2D-Modellen möglich, durch die hervorragende zeitliche und räumliche Auflösung der Experimente, die Mechanismen, die zu einem Fortschreiten der Front führen, direkt zu beobachten. Um die für das Verdrängungsverhalten wichtige Kontaktwinkel-Abhängigkeit näher zu untersuchen, werden im Folgenden die Ergebnisse der Verdrängungsexperimente anhand des in Kapitel II.4 eingeführten Modells von Cieplak und Robbins ausgewertet. In Abb. 50 sind die unterschiedlichen Frontinstabilitäten nochmals zusammengefasst: Wie in Kapitel II.4 beschrieben wurde, ist bei Kontaktwinkeln $\theta > 90^\circ$ der Verdrängungsprozess von *Bursts* dominiert, während das Fortschreiten der Front für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ durch *Touch* oder *Koaleszenzen* bestimmt wird.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

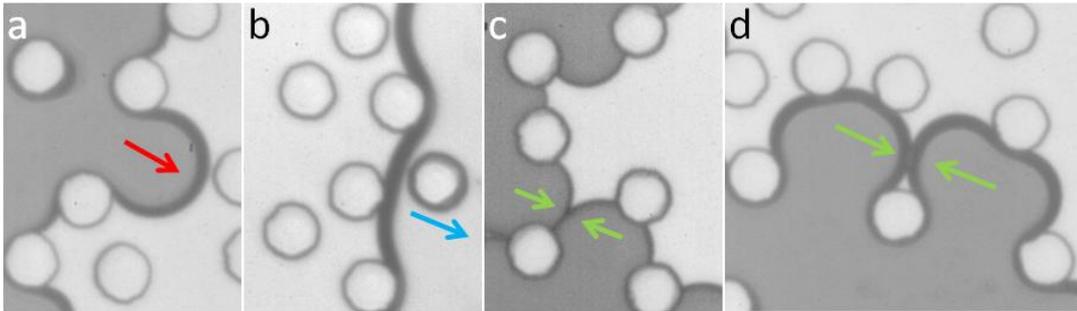


Abb. 50: Frontinstabilitäten nach [89]. (a) *Burst*, (b) *Touch*, (c), (d) *Koaleszenz I und II*

In *Abb. 38* in *Kapitel II.4* wurde die zeitliche Entwicklung der Verdrängungsfront für je ein Beispiel der drei Benetzungsregime dargestellt. Für Kontaktwinkel $\theta \geq 125^\circ$ scheint sich die Front nur über die größten Porenkanäle fortzubewegen und an allen anderen Porenkanälen arretiert zu bleiben. Für Kontaktwinkel $80^\circ \leq \theta \leq 125^\circ$ scheint die Front immer noch bevorzugt durch die größten Porenkanäle fortzuschreiten, die Front bleibt aber an deutlich weniger Porenkanälen arretiert, sodass die Front mit abnehmendem Kontaktwinkel zunehmend glatter erscheint, als im nicht-benetzenden Fall. Für Kontaktwinkel $\theta \leq 80^\circ$ bleibt die Front an keinem Porenkanal mehr dauerhaft arretiert. Die Front ist sehr kompakt und bewegt sich gleichmäßig durch die Struktur. Durch die hervorragende zeitliche und räumliche Auflösung der Experimente lässt sich dieser optische Eindruck auch mit experimentellen Messwerten untermauern. Dazu wurden zunächst in allen Experimenten alle Instabilitäten identifiziert und anschließend in einem Histogramm aufgetragen (*Abb. 51*). Für Kontaktwinkel kleiner als 80° konnten keine *Bursts* identifiziert werden und der Verdrängungsprozess ist von *Touches* dominiert. Oberhalb von einem Kontaktwinkel von 125° hingegen konnten keine *Touches* mehr beobachtet werden und der Verdrängungsprozess war von *Bursts* dominiert. Dieses Verhalten ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus *Abb. 49*, da dies genau den Bereichen entspricht, in denen die Sättigung der zu verdrängenden Phase vom exakten Kontaktwinkel unabhängig ist. In dem Bereich von 80° bis 125° , in dem die Sättigung sehr stark von dem Kontaktwinkel abhängt, lässt sich ein starker Anstieg bei der Anzahl der *Koaleszenzen* beobachten und weder *Bursts* noch *Touches* dominieren hier den Verdrängungsprozess.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

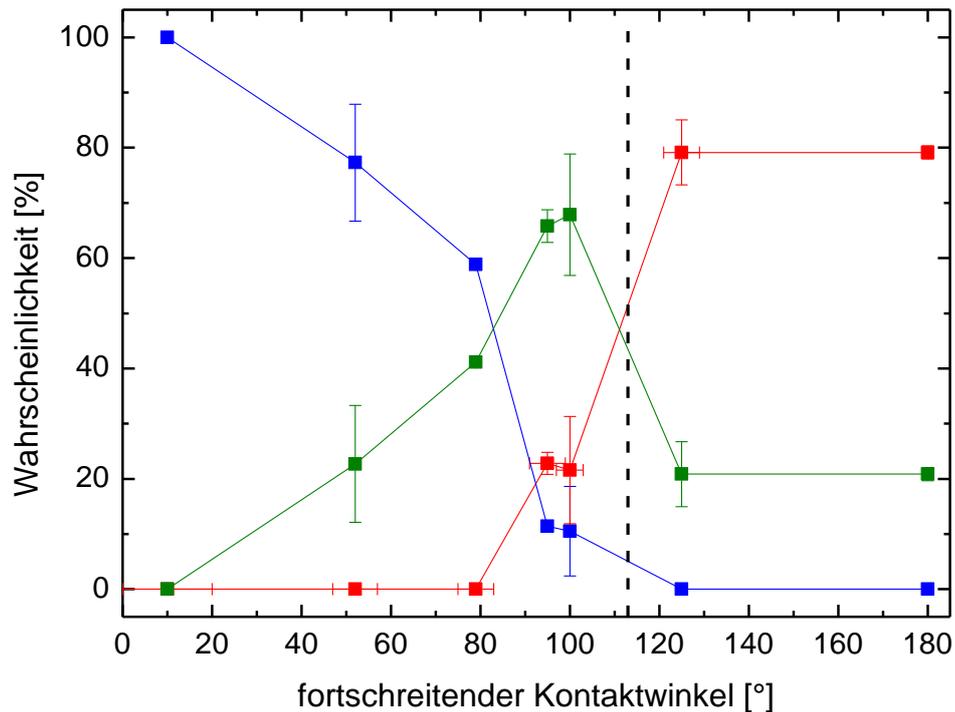


Abb. 51: Histogramm der Frontinstabilitäten als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels: Bursts (rot), Touch (blau), Koaleszenz (grün). Die gestrichelte Linie markiert den Übergangspunkt von $\sim 115^\circ$.

Für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ war die zeitliche Auflösung allerdings nicht immer ausreichend, um alle auftretenden Instabilitäten zweifelsfrei zu identifizieren. Die maximale Bildrate, mit der die Experimente aufgenommen wurden, war 500 Bilder pro Sekunde. Das bedeutet der minimale Zeitabstand zwischen zwei Bildern beträgt 2 ms. Um die Prozesse zweifelsfrei zu identifizieren wäre eine zeitliche Auflösung von $\sim 0,2$ ms notwendig. Um diese zeitliche Auflösung mit der zur Verfügung stehenden Hochgeschwindigkeitskamera zu erreichen, müsste die räumliche Auflösung stark reduziert werden. In Abb. 52 ist entsprechend nur ein Ausschnitt der Porenstruktur zu sehen, der mit einer Bildrate von 15.000 Bildern pro Sekunde für ein typisches Experiment mit sehr kleinem Kontaktwinkel (*Dodekan verdrängt Luft*, $\theta < 10^\circ$) aufgenommen wurde. Hier lässt sich erkennen, dass zwei separate Menisken in weniger als 0,4 ms den Zylinder umfließen und sich auf der Rückseite des Zylinders per *Koaleszenz* wieder vereinen. Daraus folgt, dass bei voller räumlicher Auflösung, um die gesamte Porenstruktur aufnehmen zu können, die zeitliche Auflösung nicht ausreicht, um alle *Koaleszenzen* zweifelsfrei zu erkennen.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

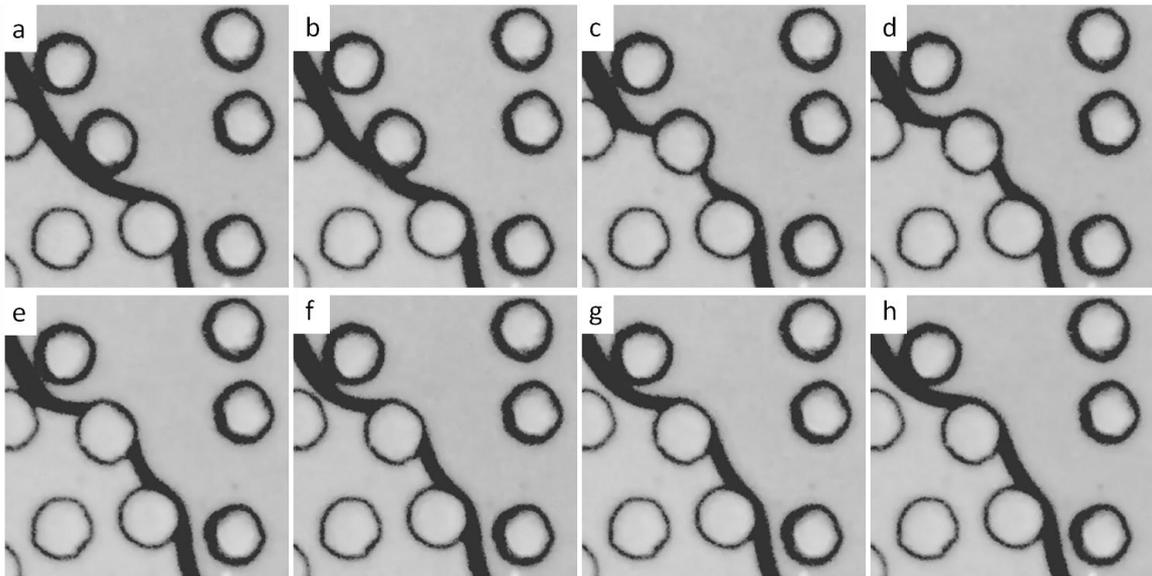


Abb. 52: Zeitserie für $\theta < 10^\circ$. Dodekan wird von links nach rechts injiziert und verdrängt Luft mit einer durchschnittlichen Frontgeschwindigkeit von 3 mm/s ($Ca = 1,6 \times 10^{-4}$). Die Zeitschritte zwischen den Bildern betragen 0,067 ms.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Auswertung für kleine Kontaktwinkel ist es, dass bedingt durch die glattere Front, die Kontaktlinien zwischen zwei benachbarten Zylindern deutlich länger sind, als für $\theta > 90^\circ$. In *Abb. 53b* ist in dem roten Kreis ein Beispiel einer solchen Kontaktlinie zu erkennen. Die transiente Kontaktlinie hat keine konstante Krümmung. Im nächsten aufgenommenen Zeitschritt (*Abb. 53c*) ist zu erkennen, dass die Kontaktlinie bereits einen neuen Zylinder berührt, bevor sie eine konstante Krümmung ausbilden konnte. In diesem Fall definiert die in *Abb. 53b* markierte Kontaktlinie keinen Meniskus. Die mit einem blauen Kreis markierte Kontaktlinie in *Abb. 53e-h* bildet hingegen zunächst eine konstante Krümmung aus, bevor sie den nächsten Zylinder berührt und definiert somit einen Meniskus. Daher definiert hier der Abstand zwischen den verbundenen Zylindern den Durchmesser eines Porenkanals, der mittels eines *Touches* gefüllt wurde. Da dieser Teil der Auswertung extrem stark von der Zeitauflösung der aufgenommenen Experimente abhängt, ist nicht sichergestellt, dass alle *Koaleszenzen* und *Touches* für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ zweifelsfrei identifiziert wurden.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

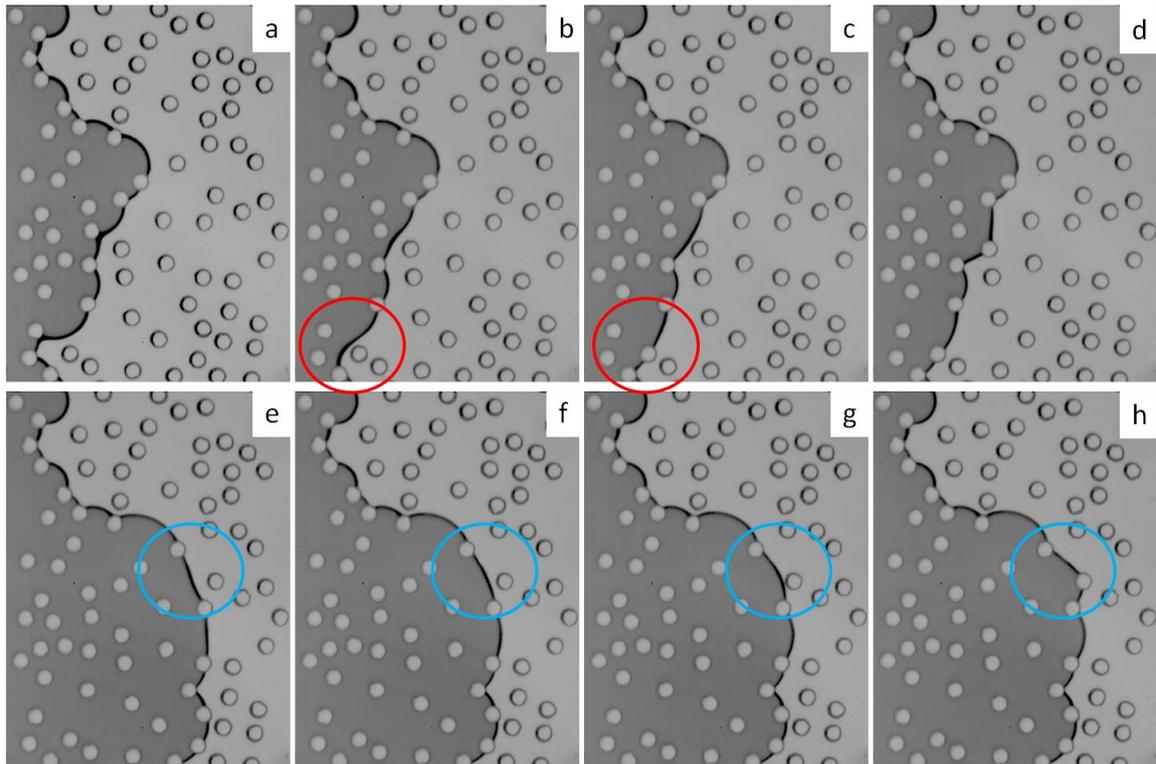


Abb. 53: Zeitserie für $\theta = 79^\circ$. Wasser* wird von links nach rechts injiziert und verdrängt Luft mit einer durchschnittlichen Frontgeschwindigkeit von $1,1 \text{ mm/s}$ ($Ca = 4 \times 10^{-5}$). Die Zeitschritte zwischen allen Bildern der beiden Zeitserien (a) – (d) und (e) – (h) betragen 20 ms. Der rot markierte Meniskus in den Bildern (b) und (c) ist nicht stabil und definiert daher keinen Porenkanal. Der blau markierte Meniskus in den Bildern (e) - (h) hingegen ist stabil, sodass hier die Verbindungslinie, zwischen den beiden Zylindern, an denen der Meniskus arretiert ist, einen Porenkanal definiert.

In den folgenden Betrachtungen wurden *Touches* und *Koaleszenzen* zusammengefasst. *Abbildung 54* zeigt dieselben Daten wie *Abb. 51* unter Anwendung der soeben angepassten Definition der Instabilitäten. Auf diese Weise ist auch in dieser Auswertung ein Übergangspunkt bei etwa 115° zu erkennen.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

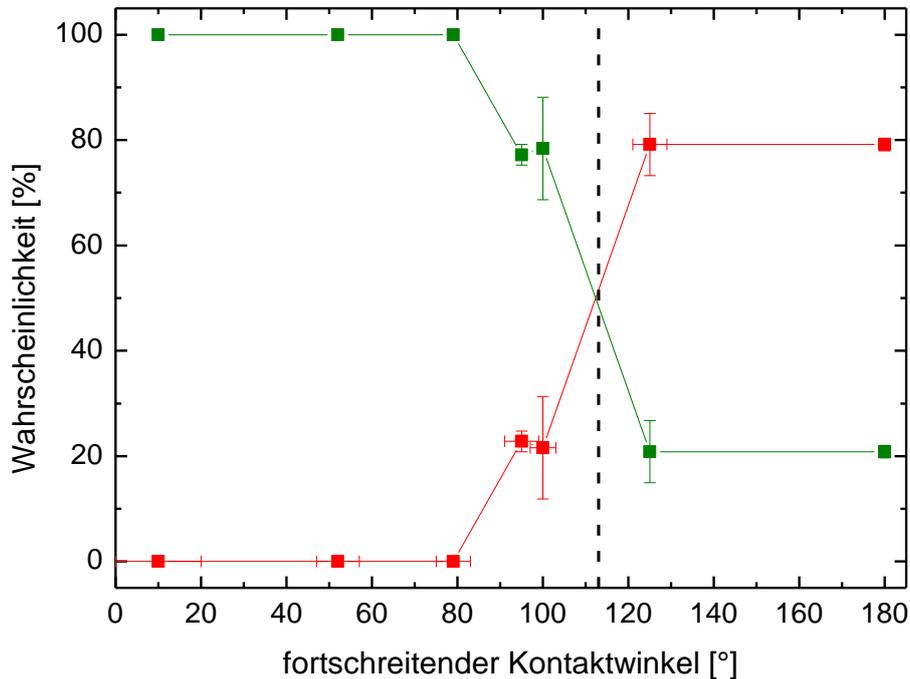


Abb. 54: Histogramm der Frontinstabilitäten als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels: *Bursts* (rot), *Touch* und *Koaleszenz* (grün). Die gestrichelte Linie markiert den Übergangspunkt von $\sim 115^\circ$.

Die räumliche Auflösung der Experimente erlaubt es, die durchschnittliche Größe der arretierten und gefüllten Porenkanäle auszuwerten. *Abbildung 55* zeigt den jeweiligen mittleren Porenkanaldurchmesser als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels in Absolutwerten, bzw. normiert mit dem mittleren Durchmesser aller Porenkanäle der jeweiligen ausgewerteten Struktur. Dieser ergibt sich für jedes durchgeführte Experiment jeweils aus der Mittelung aller Porenkanaldurchmesser von allen *gefüllten Porenkanälen* der gesamten Probe, sowie *aller arretierten Porenkanälen* des Endzustandes. Aufgrund der beschriebenen Systemeigenschaft, dass die Länge der Kontaktlinien und somit der mittlere Durchmesser aller Porenkanäle für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ zunimmt, ist der mittlere Porenkanaldurchmesser von den Benetzungseigenschaften abhängig und die normierten Daten sind besser geeignet, um das beobachtete Verhalten zu beschreiben. Die folgende Diskussion beschränkt sich daher auf die normierten Daten:

- Der *normierte mittlere Durchmesser aller gefüllter Porenkanäle* ist konstant für Kontaktwinkel $0^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$. Hier ist die endgültige Sättigung etwa 0 %, d.h., fast alle Porenkanäle der Probe sind gefüllt und der normierte mittlere Durchmesser aller gefüllter Porenkanäle entspricht demzufolge in etwa 1. Für Kontaktwinkel $80^\circ \leq \theta \leq 125^\circ$ steigt dieser Wert kontinuierlich an und erreicht für Kontaktwinkel $\theta > 125^\circ$ wieder einen konstanten Wert der etwa 30 % größer ist, als der mittlere Durchmesser aller Porenkanäle der jeweiligen Probe.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

- Der *normierte mittlere Durchmesser aller Porenkanäle, die mittels Bursts gefüllt wurden*, ist für Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ immer konstant und ist etwa 40 % größer, als der mittlere Durchmesser aller Porenkanäle. Für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ werden keine *Bursts* beobachtet, da hier der Meniskus immer mit einem benachbarten Meniskus fusioniert oder einen neuen Zylinder berührt, bevor der kritische Kapillardruck für einen *Burst* erreicht ist und somit durch *Koaleszenzen* oder *Touches* fortschreitet.
- Der *normierte mittlere Durchmesser aller mittels Koaleszenzen gefüllter Porenkanäle* verhält sich ähnlich wie für alle gefüllten Porenkanäle. Der Wert ist konstant für Kontaktwinkel $\theta > 125^\circ$ und nimmt zwischen $80^\circ \leq \theta \leq 125^\circ$ kontinuierlich ab. Für Kontaktwinkel $\theta < 80^\circ$ ist keine Aussage möglich, da hier viele *Koaleszenzen* zu schnell sind für die verfügbare Zeitauflösung und daher nicht zweifelsfrei ausgewertet werden konnten.
- Der *normierte mittlere Durchmesser aller arretierten Porenkanäle* ist wiederum konstant für alle Kontaktwinkel $\theta > 95^\circ$ und ist etwa 40 % kleiner, als der mittlere Durchmesser aller Porenkanäle der jeweiligen Probe. Der Wert für einen Kontaktwinkel von $\theta = (79 \pm 4)^\circ$ ist sogar 50 % kleiner als der mittlere Durchmesser aller Porenkanäle, allerdings bleiben für $\theta = (79 \pm 4)^\circ$ nur sehr wenige Menisken dauerhaft arretiert und dementsprechend stehen auch nur sehr wenige Werte zur Verfügung, um damit eine statistische Auswertung durchzuführen.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

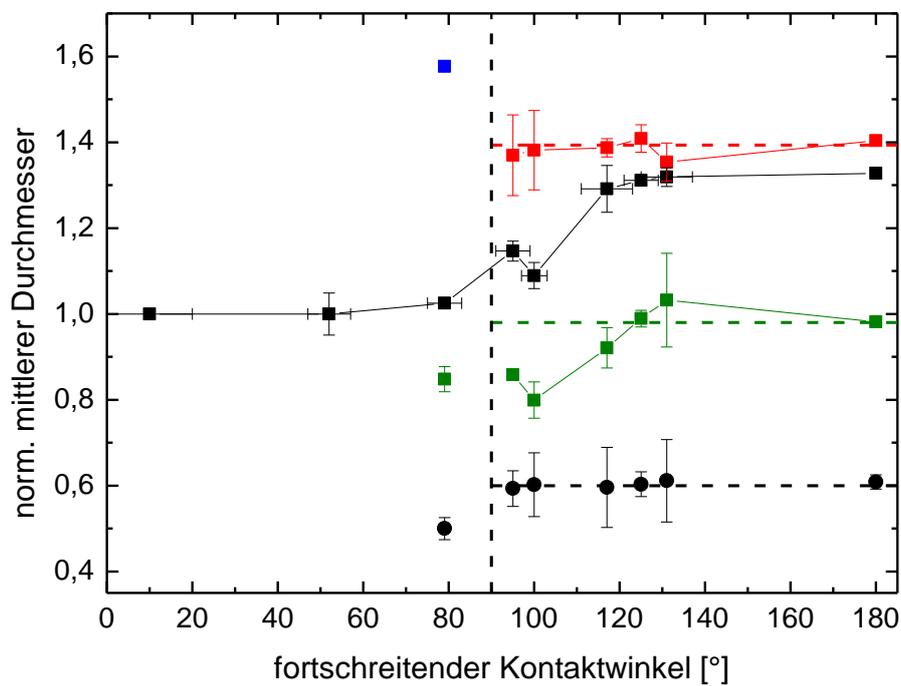
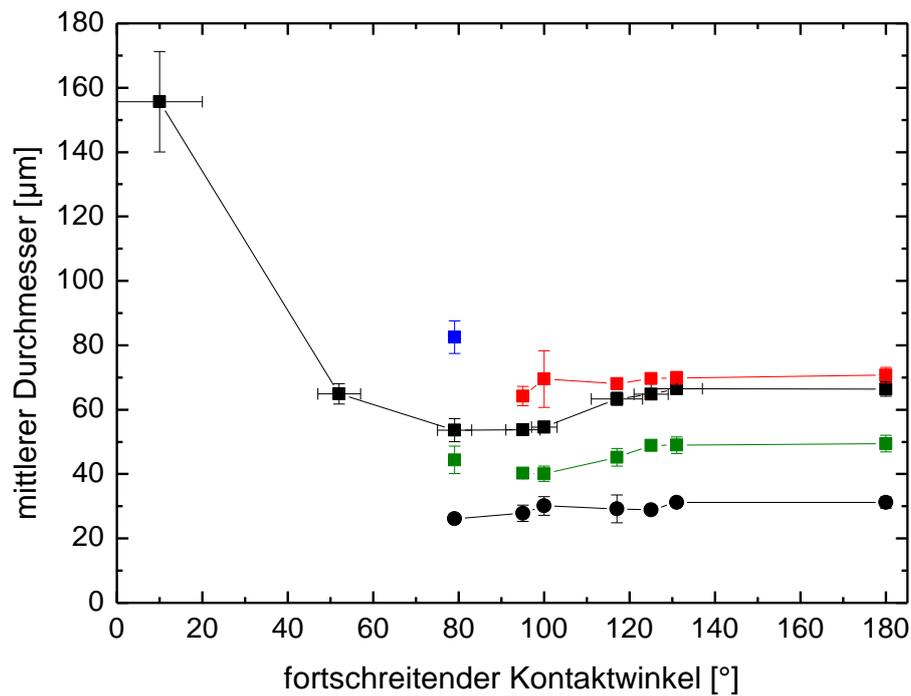


Abb. 55: Durchschnittlicher Porenkanaldurchmesser als Funktion des fortschreitenden Kontaktwinkels: aller gefüllter Porenkanäle (■), aller arretierter Porenkanäle (●), aller durch *Burst* (■), *Koaleszenz* (■) oder *Touch* (■) gefüllter Porenkanäle. (*oben*): Absolutwerte, (*unten*): mit dem mittleren Durchmesser aller Porenkanäle der jeweiligen Probe normierte Daten.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Abbildung 56 fasst die Informationen aus *Abb. 54* und *Abb. 55* zusammen. Exemplarisch sind hier für die verschiedenen Benetzbarkeiten die relativen Wahrscheinlichkeiten der gefüllten und arretierten Porenkanäle als Funktion des Porenkanaldurchmessers für Kontaktwinkel von $\theta = 180^\circ$ (*durchgezogene Linie*), $\theta = (125 \pm 4)^\circ$ (*gestrichelte Linie*), $\theta = (100 \pm 3)^\circ$ (*gepunktete Linie*) und $\theta = (79 \pm 4)^\circ$ (*kurz-gestrichelte Linie*) aufgetragen. Die vertikalen Linien repräsentieren dabei den jeweiligen Mittelwert. In *Abb. 56a* und *b* sind die relativen Wahrscheinlichkeiten *aller gefüllten*, sowie *aller arretierten* Porenkanäle aufgetragen. Die relativen Wahrscheinlichkeiten aller gefüllter Porenkanäle sind in den *Abb. 56c* und *d* in *alle durch Bursts* bzw. *alle durch Koaleszenzen* gefüllte Porenkanäle aufgeschlüsselt.

Die Auftragung für *alle gefüllten Porenkanäle* (*Abb. 56a*) zeigt, dass der Mittelwert des Porenkanaldurchmessers für Kontaktwinkel $\theta > 125^\circ$ nahezu konstant ist und für Kontaktwinkel $\theta < 125^\circ$ abnimmt. Auch die relative Häufigkeit, dass ein Porenkanal tatsächlich gefüllt ist, in Bezug auf alle Porenkanäle der jeweiligen Probe ist gleich für $\theta > 125^\circ$ und steigt kontinuierlich an für $\theta < 125^\circ$. Dies belegt den optische Eindruck in *Abb. 38*, dass die Front für Kontaktwinkel $\theta > 125^\circ$ nur durch die größten Porenkanäle fortschreitet. Für Kontaktwinkel $\theta < 125^\circ$ kann die Front auch über kleinere Porenkanäle fortschreiten.

Dieser Eindruck wird weiter unterstützt durch den Vergleich der *arretierten Porenkanäle* (*Abb. 56b*). Der Mittelwert des Porenkanaldurchmessers bleibt hier für alle aufgetragenen Kontaktwinkel in etwa konstant, aber die relative Häufigkeit, dass ein Meniskus in einem Porenkanal arretiert bleibt, nimmt kontinuierlich mit dem fallenden Kontaktwinkel ab.

Eine Untergliederung der Auswertung der gefüllten Porenkanäle in *durch Bursts* (*Abb. 56c*) bzw. *durch Koaleszenzen* (*Abb. 56d*) gefüllte Porenkanäle zeigt, dass der durchschnittliche Porenkanaldurchmesser für *mittels Bursts gefüllten Porenkanäle* für alle Kontaktwinkel weitgehend konstant bleibt. Der Mittelwert für *Porenkanäle gefüllt mittels Koaleszenzen* ist in etwa konstant für $\theta > 125^\circ$ und nimmt ab für $\theta < 125^\circ$. Die relativen Häufigkeiten, dass die Porenkanäle *mittels Bursts*, bzw. *mittels Koaleszenzen* gefüllt werden, sind jeweils gleich für $\theta > 125^\circ$. Für $\theta < 125^\circ$ nimmt allerdings die relative Häufigkeit für *mittels Bursts* gefüllten Porenkanälen stark ab, während die relative Häufigkeit für *mittels Koaleszenzen* gefüllter Porenkanäle stark zunimmt.

Die Auswertung in *Abb. 56* belegt den bisherigen optischen Eindruck, dass die in *Abb. 49* beobachtete Abnahme der Sättigung der zu verdrängenden Phase mit dem Kontaktwinkel eine Konsequenz von zusätzlich auftretenden *Koaleszenzen* ist.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

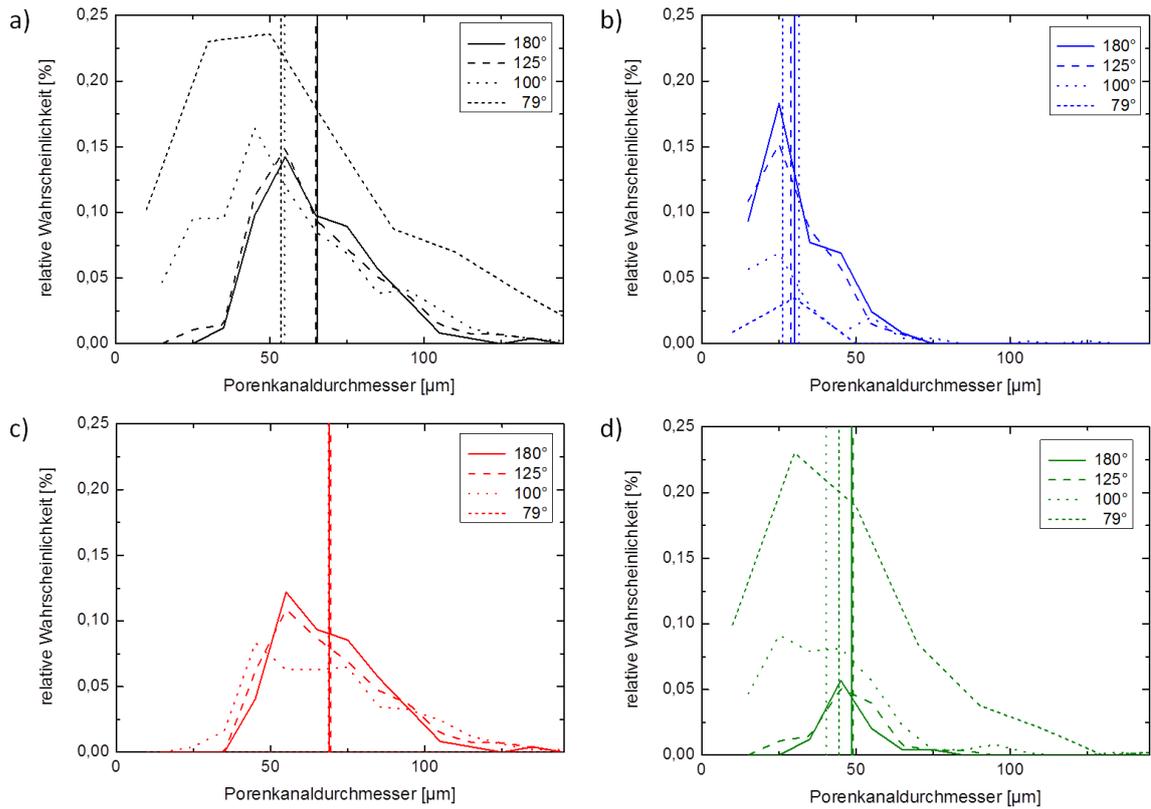


Abb. 56: Relative Verteilung der Porenkanaldurchmesser für alle gefüllten (*schwarz*), alle arretierten (*blau*), sowie alle durch *Burst* (*rot*) oder *Koaleszenz* (*grün*) gefüllten Porenkanäle. Exemplarisch sind drei verschiedene Kontaktwinkel dargestellt: 180° (*durchgezogene Linie*), 125° (*gestrichelte Linie*), 100° (*gepunktete Linie*) und 79° (*kurzgestrichelte Linie*).

Eine Erklärung der Beobachtungen in *Abb. 56* liegt darin, dass der kritische Kapillardruck, der für einen *Burst* notwendig ist, mit fallendem Kontaktwinkel abnimmt [132], [133]. Damit nimmt die maximale Krümmung, die ein stabiler Meniskus annehmen kann, mit fallendem Kontaktwinkel ab. Wie in der Skizze in *Abb. 57* zu erkennen ist, bedeutet dies insbesondere, dass sich die 3-Phasenkontaktlinie je weiter nach vorne bewegen kann, je geringer θ ist. Damit erhöht sich aber mit fallendem Kontaktwinkel die Wahrscheinlichkeit, dass zwei benachbarte Menisken überlappen und somit miteinander fusionieren, bevor der kritische Kapillardruck für einen *Burst* erreicht ist. In *Abb. 57* ist schematisch der sehr vereinfachte Fall einer linearen Anordnung der Strukturen dargestellt. Die eingezeichneten Krümmungen entsprechen der maximalen stabilen Krümmung aus *Abb. 13*. Hier ist zu erkennen, dass für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ keine Ausbildung von *Bursts* mehr möglich ist, da hier immer bereits eine *Koaleszenz* entsteht, bevor die dazu notwendige kritische Krümmung für einen *Burst* erreicht ist.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

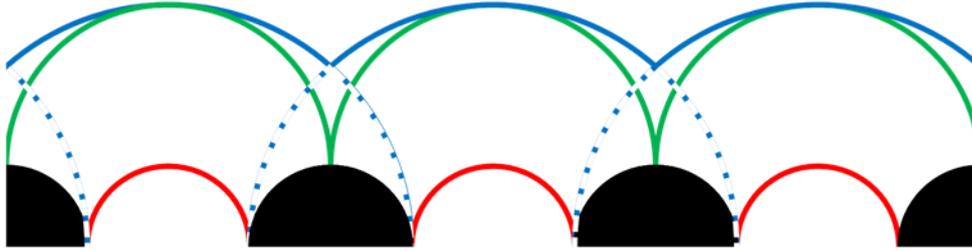


Abb. 57: theoretische maximale stabile Krümmung für eine lineare Anordnung von Kreisscheiben (rot: $\theta = 180^\circ$, grün: $\theta = 90^\circ$, blau: $\theta = 0^\circ$). Die gestrichelten Linien stellen die Überlappung benachbarter Menisken dar.

Dieser Effekt ist auch in dem Modell von Cieplak und Robbins [89], [90] berücksichtigt. In dem Modell wird die aktive Front in jedem Zeitschritt nach instabilen Menisken hin untersucht. Dabei werden zuerst alle *Touches*, dann alle *Koaleszenzen* und als letztes alle *Bursts* eliminiert.

Auch die schlechtere Reproduzierbarkeit der Verdrängungsmuster für Kontaktwinkel $\theta < 95^\circ$ lässt sich anhand dieser Auswertung erklären. Für $\theta > 95^\circ$ ist der Verdrängungsmechanismus von *Bursts* dominiert. Diese sind sehr gut reproduzierbar, da sie ausschließlich auf der geometrischen Bedingung basieren, dass die Front durch den größten Porenkanal fortschreitet und sind unabhängig von den benachbarten Porenkanälen. Für $\theta < 95^\circ$ lassen sich in den Experimenten zunehmend Fusionen der Kontaktpunkte der Menisken an den Zylindern beobachten. Dies bestätigt die von Cieplak und Robbins gemachte Beobachtung, dass die Änderung des Verdrängungsverhaltens mit den Benetzungseigenschaften, hauptsächlich durch *Koaleszenzen Typ 1 (Fusion der 3-Phasenkontaktlinien)* verursacht werden [90]. Diese Instabilitäten sind aber nicht mehr gut reproduzierbar, da es sich um kooperative Mechanismen handelt, die stark von der exakten Fließrichtung und den Eigenschaften der benachbarten Porenkanäle abhängen.

Qualitativ stimmt die in diesem Kapitel dargestellte Auswertung einer stark inhomogenen Zufallsstruktur mit den, auf wesentlich homogenen Strukturen basierenden, Simulationen von Cieplak und Robbins sehr gut überein. Die hier dargestellten Experimente stellen somit erstmals eine experimentelle Bestätigung dieses Modells dar, bei der die Benetzbarkeit über fast das gesamte Kontaktwinkelspektrum von $20^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ variiert werden konnte. Es konnte gezeigt werden, dass die lokalen (*kooperativen*) Instabilitäten einen starken Einfluss auf die globale Frontform und die verbleibende Sättigung der zu verdrängenden Phase haben.

IV.7 Einfluss von Trägheitskräften und Druckfluktuationen

Die maximale Geschwindigkeit der *Bursts* in den oben dargestellten Experimenten war bis zu einer Größenordnung höher, als die jeweilige Durchschnittsgeschwindigkeit der Front, sodass lokal hohe Geschwindigkeiten ($\sim(10^1 - 10^2)$ mm/s) auftreten können und Trägheitseffekte nicht völlig ausgeschlossen werden können. Moebius und Or [44], [99], sowie Berg et. al [34], [134] spekulieren, dass diese Trägheitseffekte ein Grund für lokale Druckausgleichsströmungen sind, die ein Zurückziehen der arretierten Menisken bewirken können und als Oszillieren der Front beobachtet werden können.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Abbildung 58 zeigt exemplarisch einen Vergleich eines *Bursts* für je ein System mit einer hohen Kontaktwinkelhysterese (*Wasser*/Dodekan*, $> 100^\circ$) und einer sehr kleinen Kontaktwinkelhysterese (*Luft/Dodekan*, $< 20^\circ$). In dem Experiment mit einer hohen Kontaktwinkelhysterese ist kein Zurückziehen der arretierten Menisken zu erkennen. In dem Experiment mit einer geringen Kontaktwinkelhysterese hingegen kann die injizierte Luft sehr stark zurückgezogen werden, sodass sogar bereits gefüllte Poren wieder komplett entleert werden können.

Allgemein sind Druckausgleichsströmungen in benachbarten Porenkanälen nach einem *Burst* für *Wasser*/Öl*-Systeme nur schwach zu erkennen. *Wasser*/Öl*-Systeme weisen in der Regel eine sehr hohe Kontaktwinkelhysterese ($> 100^\circ$) auf, sodass hier der Meniskus solange arretiert bleibt, bis sich der rückschreitende Kontaktwinkel eingestellt hat, was aufgrund der geringen beteiligten Austauschvolumina eher selten erreicht wird. Für *Luft/Öl*-Systeme ist allerdings ein Einfluss sichtbar. Dies liegt daran, dass *Luft/Öl*-Systeme fast keine Kontaktwinkelhysterese aufweisen, d.h., der fortschreitende und rückschreitende Kontaktwinkel sind nahezu identisch und die arretierten Menisken können, bei Änderungen der Druckbedingungen, sehr leicht zurückgezogen werden.

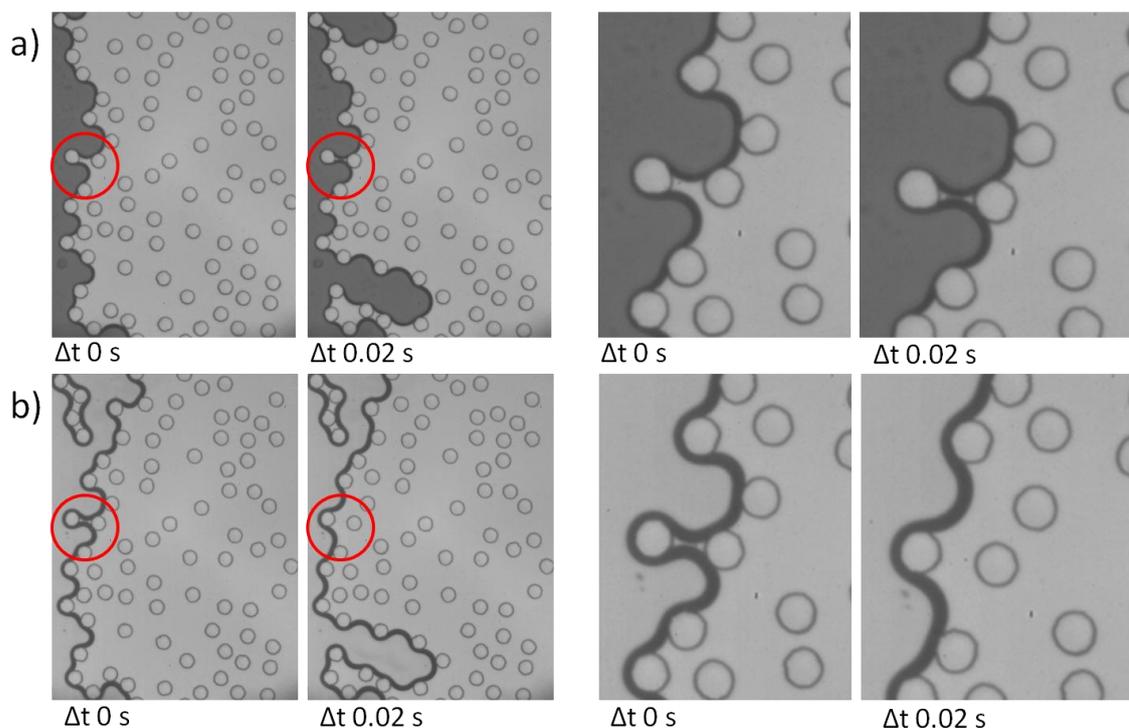


Abb. 58: Druckausgleichsströmungen nach einem Burst für ein System mit (a) hoher Kontaktwinkelhysterese (*Wasser*/Dodekan*, $> 100^\circ$) und (b) ein System mit sehr kleiner Kontaktwinkelhysterese (*Luft/Dodekan*, $< 20^\circ$). Die rechten Abbildungen zeigen jeweils eine Vergrößerung der rot markierten Bereiche.

Die bisher verwendete Zufallsstruktur weist eine sehr breite Verteilung der Porenkanaldurchmesser auf, sodass der Unterschied zwischen dem größten Porenkanaldurchmesser und dem nächstgrößten Porenkanaldurchmesser zu jedem Zeitpunkt relativ groß ist. Die Druckausgleichsströmungen führen daher zwar in allen Experimenten zu einer sichtbaren Fluktuation der gesamten Front, für Systeme mit einer hohen Kontaktwinkelhysterese ($> 100^\circ$) sind die Ausgleichsströmungen aber zu schwach, um einen Einfluss auf

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

das resultierende Verdrängungsmuster zu haben. Das heißt für Systeme mit einer hohen Kontaktwinkelhysterese haben die Fluktuationen keinen Einfluss darauf, durch welchen Porenkanal die Front fortschreitet. Einzig für Systeme mit einer geringen Kontaktwinkelhysterese ($< 20^\circ$) werden die Menisken so stark zurückgezogen, dass sich das resultierende Verdrängungsmuster ändern kann.

Um explizit einen möglichen Einfluss der Ausgleichsströmungen auf das Verdrängungsverhalten zu untersuchen, wurde eine wesentlich homogenere Struktur (Abb. 59) verwendet, die eine deutlich schmalere Porenkanalverteilung aufweist, als die bisherigen Zufallsstrukturen. Die Struktur besteht aus Zylindern, deren Mittelpunkte auf einem quadratischen Gitter angeordnet sind. Um eine leicht inhomogene Struktur zu erzeugen, wurden die Mittelpunkte zufällig um bis zu 20 % des mittleren Abstandes in x - und y - Richtung verschoben.

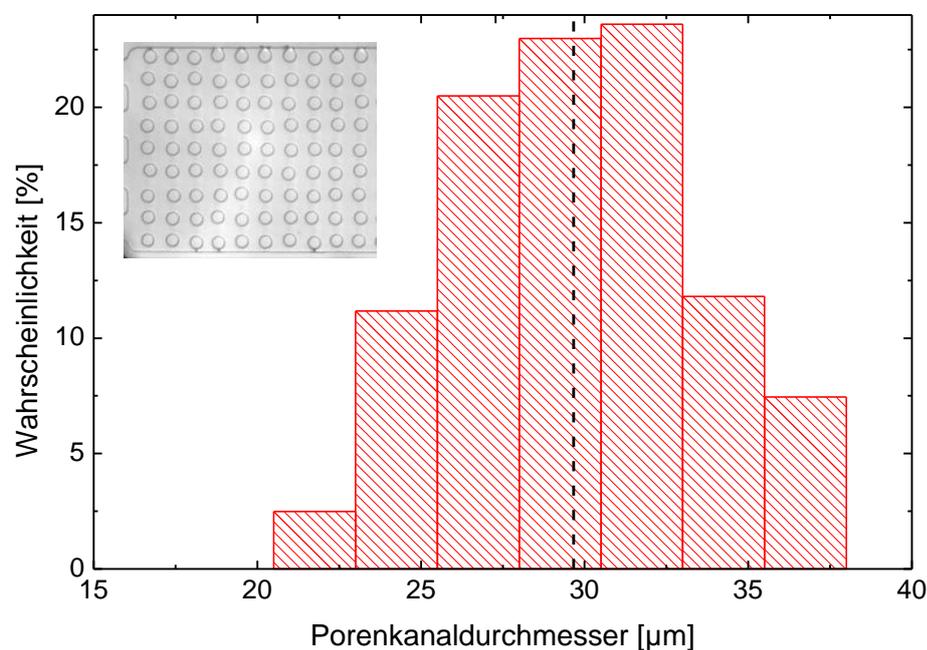


Abb. 59: Histogramm der Porenkanaldurchmesser für eine leicht inhomogene Struktur. Die Zylinder haben eine Höhe und einen Durchmesser von 30 µm. Der mittlere Abstand der Zylinder beträgt (30 ± 4) µm.

In den Experimenten mit Wasser* als injizierter Phase und Dodekan als zu verdrängender Phase ($\theta_{adv} = (125 \pm 4)^\circ$) wurde ein konstanter Druck von 3000 Pa (*Reservoirhöhe: 30 cm*) angelegt. Mit der daraus resultierenden mittleren Frontgeschwindigkeit von etwa 10 µm/s ergibt sich eine Kapillarzahl von $\sim 10^{-6}$. Die Experimente sind also eindeutig nur von Kapillarkräften dominiert. Die Zeitserie in Abb. 60 zeigt das Eindringen der Front in die ersten Porenkanäle. Die grün gekennzeichneten Zylinder markieren dabei den jeweils größten Porenkanal der aktiven Front, wenn die Front auch tatsächlich durch diesen Porenkanal fortschreitet. Wenn die Front durch einen anderen Porenkanal fortschreitet, ist der Porenkanal, durch den Front fortschreitet mit *Gelb* markiert und der größte Porenkanal in diesem Fall mit *Rot*. Obwohl die Größenunterschiede der Porenkanäle für diese Struktur vergleichsweise gering sind, ist in Abb. 60 zu erkennen, dass die Front mit wenigen Ausnahmen tatsächlich immer durch den größten Porenkanal fort-

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

schreitet: In *Abb. 60 (c)* ist der Durchmesser der beiden größten Porenkanäle identisch. In den Abbildungen *(e)*, *(i)* und *(k)* fusionieren jeweils zwei benachbarte Menisken, so dass hier durch *Koaleszenz* die kleineren Porenkanäle zuerst gefüllt werden konnten. Ansonsten bewegt sich die Front in allen Fällen durch den größten Porenkanal vorwärts. Trägheitsbedingte Abweichungen wie in [44], [99] beschrieben sind hier nicht zu erkennen.

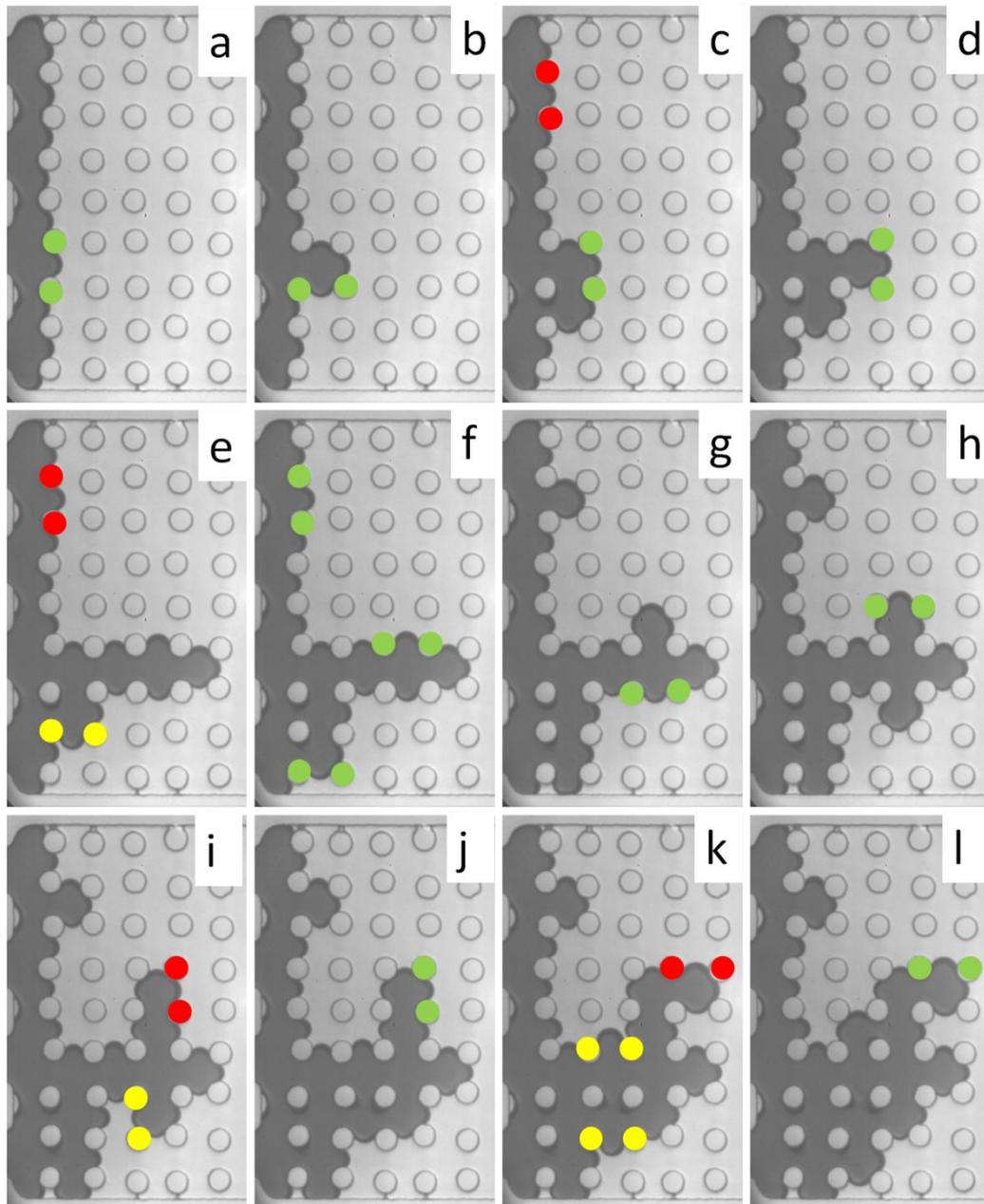


Abb. 60: Zeiterie für ein Verdrängungsexperiment mit einer leicht inhomogenen Struktur. Die injizierte Phase ist Wasser* und die zu verdrängende Phase ist Dodekan. Die grünen Zylinder markieren die größten Porenkanäle der aktiven Front, wenn die Front dadurch fortgeschritten ist. Gelb markiert sind Porenkanäle, wenn sich die Front nicht durch den größten Porenkanal fortbewegt hat. In diesem Fall ist der größte Porenkanal der aktiven Front Rot gekennzeichnet.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Für das, in *Abb. 60* dargestellte, Experiment wurden auch die Porenkanaldurchmesser der gefüllten und arretierten Porenkanäle quantitativ ausgewertet. Im Gegensatz zu den Auswertungen im vorherigen Kapitel wird an dieser Stelle nicht nur der Endzustand des Verdrängungsmusters, sondern auch die *zeitliche Entwicklung* betrachtet.

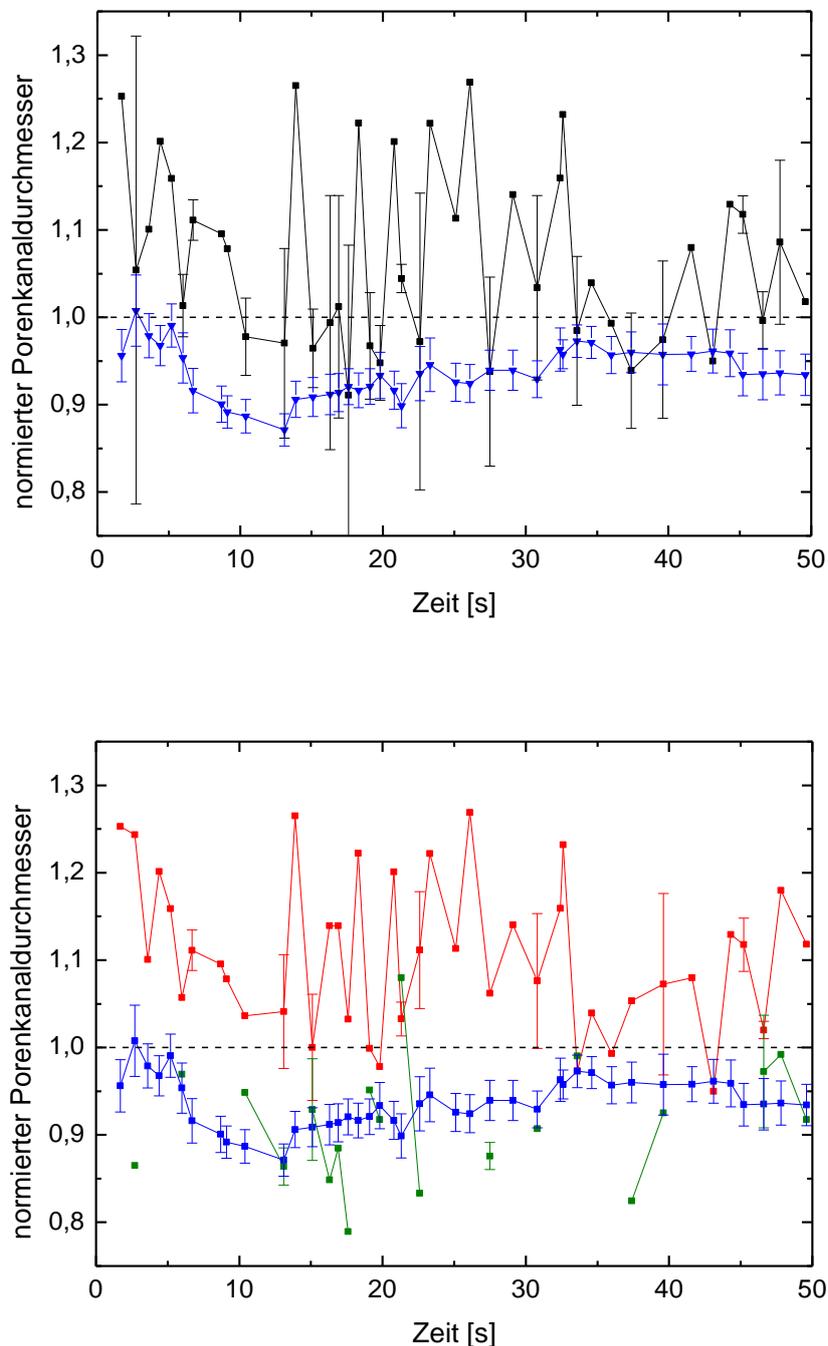


Abb. 61: Normierter Porenkanaldurchmesser als Funktion der Zeit. (*oben*): Die Werte für alle gefüllten Porenkanäle sind schwarz und alle arretierten Porenkanäle sind blau dargestellt. (*unten*): Die gefüllten Porenkanäle sind zusätzlich unterteilt, ob sie durch *Bursts* (*rot*) oder durch *Koaleszenzen* (*grün*) gefüllt wurden. Alle Daten sind mittels dem Mittelwert aller Porenkanäle der Probe normiert.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

In *Abb. 61 (oben)* ist die Auswertung der normierten mittleren Porenkanaldurchmesser der gefüllten (*schwarz*) und arretierten (*blau*) Porenkanäle aus dem Experiment in *Abb. 60* dargestellt. Die Mittelwerte der gefüllten Porenkanäle sind, bis auf wenige Ausnahmen, tatsächlich immer deutlich größer, als die Mittelwerte der arretierten Porenkanäle. Um die wenigen Abweichungen näher zu betrachten, wurde die zeitliche und räumliche Auflösung der Experimente dazu genutzt, um auch hier die exakten Mechanismen auszuwerten, wie ein Porenkanal gefüllt wurde. Analog zu den Experimenten mit den inhomogenen Zufallsstrukturen in dem vorherigen Unterkapitel werden, bei einem Kontaktwinkel von 125° der injizierten Phase, die meisten Porenkanäle durch *Bursts* gefüllt und nur wenige durch *Koaleszenzen*. *Abbildung 61 (unten)* stellt die selben Daten dar wie *Abb. 61 (oben)*, wobei hier bei den gefüllten Porenkanälen zwischen den Mechanismen *Burst* (*rot*) und *Koaleszenz* (*grün*) unterschieden wird. Hier ist klar zu erkennen, dass die durch *Bursts* gefüllte Porenkanäle in der Regel deutlich größer sind, als der mittlere Porenkanaldurchmesser und insbesondere als der Mittelwert der arretierten Porenkanäle. Die Größe der durch *Koaleszenz* gefüllten Porenkanäle hingegen ist eher zufällig. Insbesondere können diese sogar kleiner sein, als der Mittelwert der arretierten Porenkanäle.

Da das hier verwendete System Wasser*/Dodekan eine relativ große Kontaktwinkelhysterese ($> 100^\circ$) aufweist, sind die Druckausgleichsströmungen nur schwer zu erkennen. Um sie besser beobachten zu können, wurde ein sehr kleiner Ausschnitt der Probe mit einer stärkeren Vergrößerung ($10 \times$) und somit besseren räumlichen Auflösung, sowie mit einer Bildrate von 1600 Bildern pro Sekunde aufgenommen. *Abbildung 62* zeigt eine Auswertung der Krümmung aller Menisken in dem beobachteten Bereich als eine Funktion der Zeit. Die Krümmung wurde dabei bestimmt mit Hilfe eines quelloffenen Python-Skripts von D. Herde [135] (*MPI-DS, Göttingen*). In dem ausgewerteten Bereich finden drei *Bursts* (a), (b), (c) statt, alle anderen Menisken sind arretiert. Der mit einem roten Kreis markierte Meniskus wurde von einem benachbarten, entgegenfließenden Meniskus beeinflusst. Der Meniskus wird etwas zurückgedrängt, wodurch die Krümmung abnimmt.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

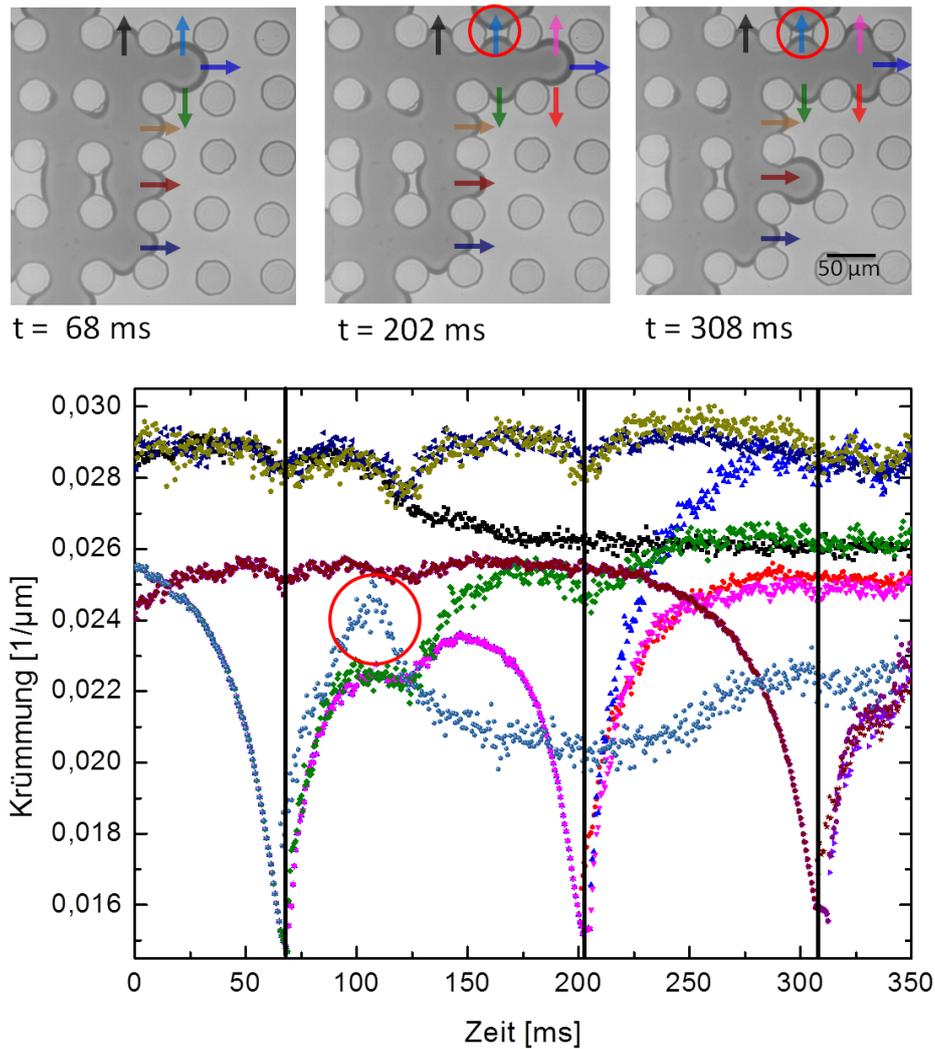


Abb. 62: Lokale Auswertung der Krümmung der Menisken. In den oberen drei Bildern sind drei *Bursts* dargestellt, bei 68 ms, 202 ms und 308 ms. Die von links injizierte wässrige Phase verdrängt Dodekan. Die Farben in der unteren Auftragung der zeitlichen Entwicklung der Krümmung der einzelnen Menisken, korrespondiert mit den Markierungen in den oberen Bildern.

Die *Bursts* sind in der Auswertung sehr gut zu erkennen, da hier die Krümmung des durchbrechenden Meniskus und damit der zugehörige Kapillardruck extrem stark abfällt. Nachdem der jeweilige Meniskus vollends durchgebrochen ist und die angeschlossene Pore aufgefüllt hat, verschwindet der ursprüngliche Meniskus und es bilden sich drei neue Menisken. Die Krümmung dieser neuen Menisken nimmt nun zunächst stark zu, bis sie einen Maximalwert erreicht haben. Dieser Wert ist nun solange annähernd konstant, bis der nächste Durchbruch erfolgt. Die Krümmung der arretierten Menisken ist über den gesamten beobachteten Zeitraum weitgehend konstant. Es ist allerdings auch hier ein leichter Druckabfall (*in diesem Beispiel ~10 %*) zu erkennen, wenn in einem benachbarten Porenkanal ein *Burst* auftritt. Diese lokalen Druckabfälle, bei denen der Meniskus etwas zurückgezogen wird, können in den Experimenten, bei einer hinreichenden räumlichen Auflösung, als ein Oszillieren der Front wahrgenommen werden. Moebius und Or [44], [99] führen dieses Verhalten auf den Einfluss von Trägheitskräften zurück.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Da die Geschwindigkeit der *Bursts* deutlich höher ist, als die Durchschnittsgeschwindigkeit der Front, kann nicht genügend Flüssigkeit aus dem Reservoir nachgeführt werden und es kommt zu Ausgleichsströmungen in den benachbarten Porenkanälen. Analog zu den Experimenten von Aursjø et. al [100] ist aber auch in den hier vorliegenden Experimenten, bedingt durch die beschränkte Systemgröße, das umverteilte Volumen zu gering, um einen entscheidenden Einfluss auf das Verdrängungsmuster zu haben. Bei hinreichender räumlichen Auflösung ist ein leichtes Zurückziehen der arretierten Menisken zu erkennen, dieses hat aber keinen Einfluss darauf, durch welchen Porenkanal die Front als nächstes fortschreitet.

Durch die limitierte Systemgröße in den bisher dargestellten Experimenten ist kein Einfluss der Druckfluktuationen auf das Verdrängungsmuster feststellbar. Für deutlich größere Proben, in denen ein größeres Volumen umverteilt werden kann, könnten die Fluktuationen einen Einfluss auf das Verdrängungsmuster haben, daher ist es eine interessante Frage, auf welcher Längenskala diese Druckfluktuationen registriert werden können. Um dies abschätzen zu können, wurde die in *Abb. 63* dargestellte mikrofluidische Geometrie verwendet: Um Effekte durch die Seitenwände bestmöglich ausschließen zu können, beträgt die Breite des Hauptkanals 3,2 mm. Die Struktur besteht aus einer vertikal angeordneten Reihe von Zylindern mit einem Durchmesser und einer Höhe von jeweils 30 μm . Der Abstand fast aller Zylinder beträgt ebenfalls 30 μm . Nur ein Zylinderpaar besitzt einen Abstand von 35 μm , da hier gezielt ein *Burst* induziert werden soll. Die zusätzlichen horizontalen Zylinderreihen sollen verhindern, dass die benachbarten Menisken nach dem *Burst* von der injizierten Phase beeinflusst werden und z.B. *Koaleszenzen* auftreten können.

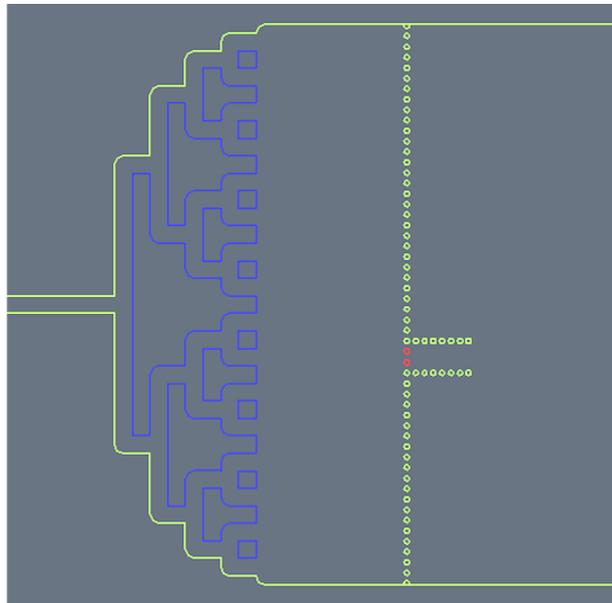


Abb. 63: Skizze der mikrofluidischen Probe zur Bestimmung des Druckabfalls. Die Gesamtbreite des Kanals beträgt 3,2 mm. Alle Zylinder haben einen Durchmesser von 30 μm . Die grünen Zylinder haben einen Abstand von 30 μm und die roten Zylinder haben einen Abstand von 35 μm .

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Abbildung 64 zeigt eine typische Zeitserie eines Verdrängungsexperiments, mit Wasser* als injizierter Phase und Dodekan als zu verdrängender Phase. Der Durchbruch findet kontinuierlich an dem größten Porenkanal statt und alle anderen Menisken bleiben arretiert. Die horizontalen Zylinderreihen verhindern, dass die durchgebrochene Wasserfront mit den arretierten Menisken fusionieren kann. Um eine genügende Auflösung für die Auswertung zu gewährleisten, wurde nur ein Ausschnitt mit einer Breite von $\sim 650 \mu\text{m}$ und mit einer Bildrate von bis zu 2000 Bildern pro Sekunde aufgenommen. Auch hier wurde wieder der Hauptkrümmungsradius der Menisken angepasst und somit die Krümmung jedes Meniskus als Funktion der Zeit bestimmt. Die Messkurven sind mit einem gleitenden Mittelwert (*Savitzky-Golay Filter*) über 50 Datenpunkte geglättet und in Abb. 65 dargestellt.

Der Porenkanal, an dem die Front durchbricht, wird im Folgenden als "0. Porenkanal" bezeichnet. Die weitere Nummerierung erfolgt aufsteigend als Funktion des Abstandes zum 0. Porenkanal.

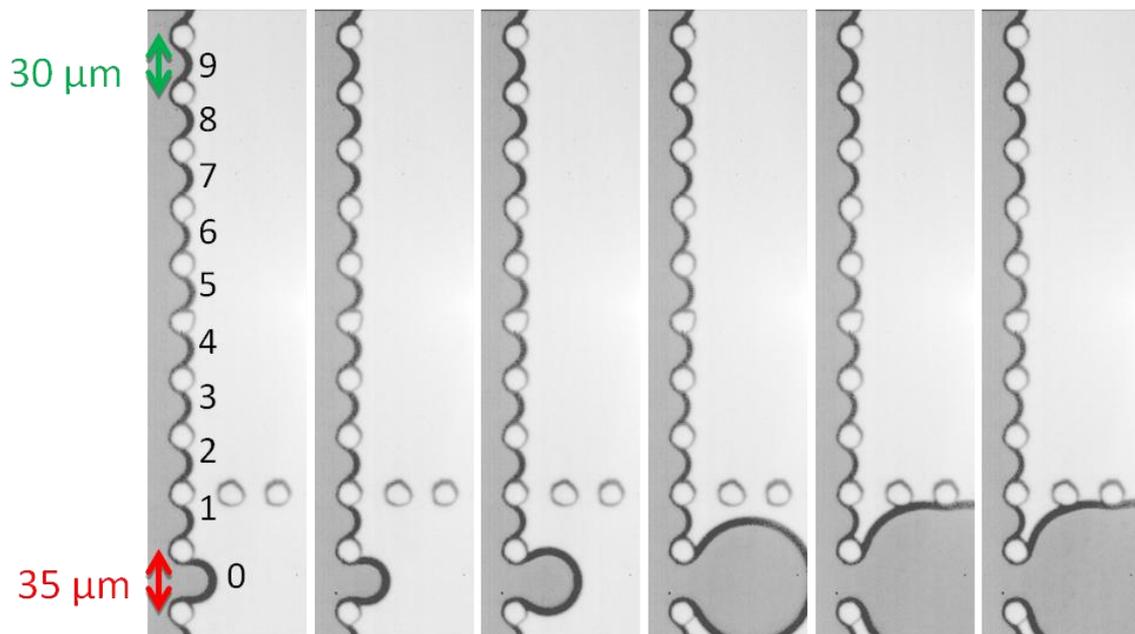


Abb. 64: Zeitserie für ein Verdrängungsexperiment. Die dunkle injizierte Phase ist Wasser* und die verdrängende Phase ist Dodekan ($\Theta_{adv} = 125(4)^\circ$). Die Zeitschritte zwischen allen Bildern betragen 0,05 s.

Wie in Abb. 65 zu erkennen, ist die Krümmung aller Menisken in Abb. 64 vor dem *Burst* annähernd konstant. Die Abweichung der Absolutwerte der Porenkanäle 1-9 beträgt etwa $\pm 2,5 \%$ und entspricht der Fabrikationsgenauigkeit der mikrofluidischen Strukturen. Die Krümmung von Porenkanal 0, an dem der Durchbruch stattfindet, ist etwa 15 % geringer, was dem vergrößerten Zylinderabstand des 0. Porenkanals entspricht. Wenn der Meniskus in Porenkanal 0 durchbricht, nimmt die Krümmung in allen anderen Porenkanälen um etwa 5 % ab und erreicht dann wieder einen zeitlich konstanten Wert.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

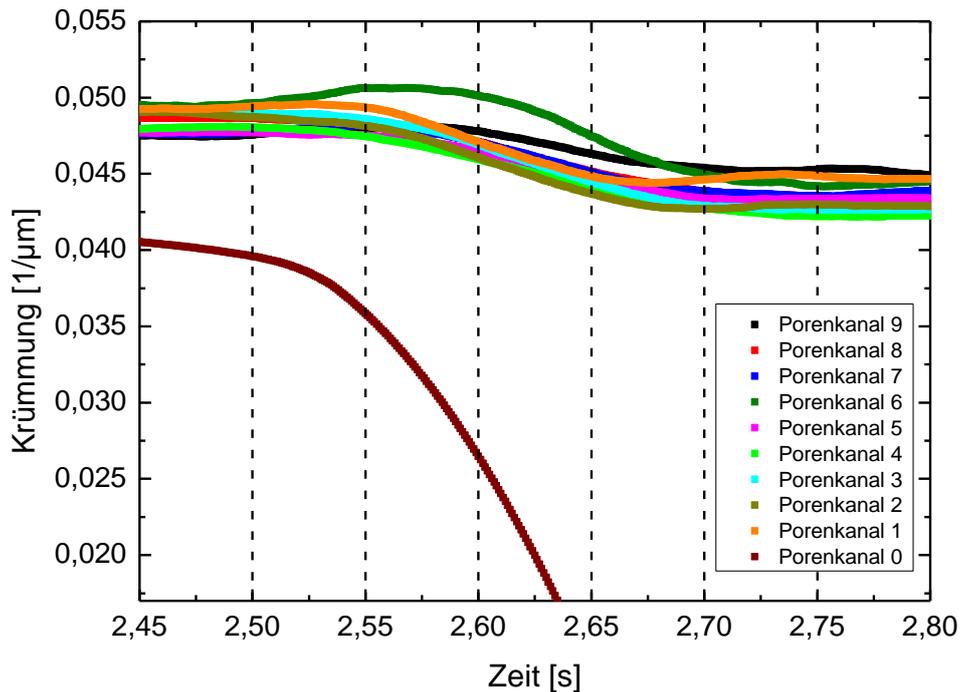


Abb. 65: Zeitliche Entwicklung der einzelnen Menisken in Abb. 64. Die gestrichelten Linien korrespondieren zu den Zeitschritten in Abb. 64.

Um eine Aussage über eine Längenskala machen zu können, auf der die Druckfluktuationen registriert werden können, wurde in Abb. 66 (oben) die maximale zeitliche Änderung der Krümmung, also die „Geschwindigkeit“ des Druckabfalls für jeden Meniskus, ausgewertet und als Funktion des Abstandes zum 0. Porenkanal aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Druckabfall des *Bursts* sehr viel schneller ist (~ 6 mal), als der Druckabfall in den benachbarten Porenkanälen. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich bei diesen Porenkanälen allerdings keine Abnahme der „Geschwindigkeit“ mit zunehmendem Abstand vom 0. Porenkanal erkennen.

Die Experimente wurden für verschiedene Höhen des angeschlossenen Druckreservoirs wiederholt, sodass die Frontgeschwindigkeit etwa um einen Faktor 30 variiert wurde. Um die Ergebnisse in einer Auftragung miteinander vergleichen zu können, wurde die Änderung der Krümmung jeweils mit der maximalen Geschwindigkeit des durchbrechenden Meniskus des 0. Porenkanals normiert. Qualitativ ist der Verlauf von allen in Abb. 66 (unten) dargestellten Kurven gleich, sodass auch hier keine Geschwindigkeitsabhängigkeit des beobachteten Verhaltens zu erkennen ist. Der Druckabfall des *Bursts* ist signifikant schneller, als der Druckabfall in den angrenzenden Porenkanälen. Aber die Messungen sind nicht sensibel genug, um eine Distanzabhängigkeit dieses Druckabfalls nachweisen zu können. Auch würde man erwarten, dass der Druckabfall in den verschiedenen Porenkanälen mit einem zunehmenden zeitlichen Versatz startet, mit zunehmendem Abstand zum 0. Porenkanal. Der exakte Zeitpunkt, wann ein Druckabfall beginnt, konnte aus den Messdaten allerdings nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, sodass der Zeitpunkt wann der Druckabfall beginnt kein geeigneter Parameter war, um mit diesen Experimenten diskutiert zu werden.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

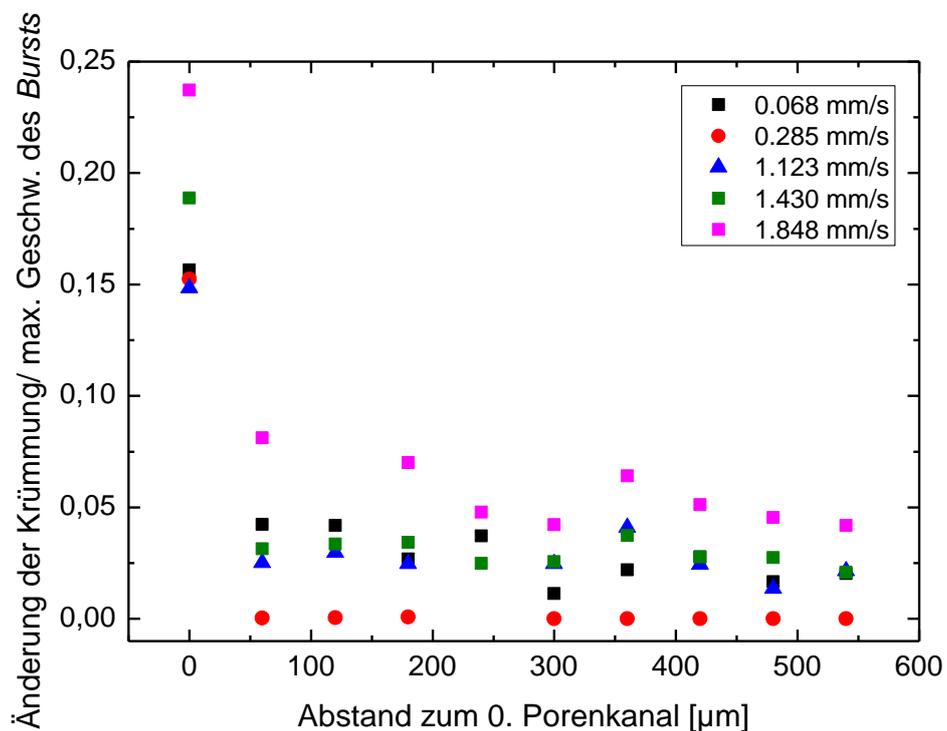
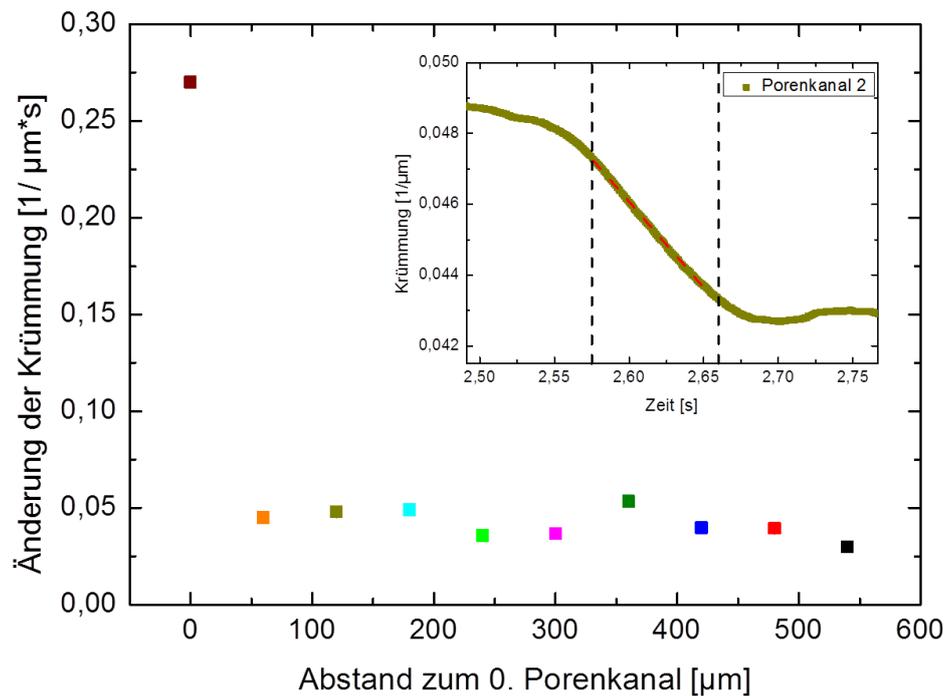


Abb. 66: Auswertung der "Geschwindigkeit" des Druckabfalls als Funktion des Abstandes zum 0. Porenkanals. (oben): Die Daten entsprechen den Steigungen aus *Abb. 65*. Der Einsatz zeigt exemplarisch für den Druckabfall des 2. Porenkanals wie die "Geschwindigkeit" ausgewertet wurde. (unten): Die Daten sind mit der maximalen Frontgeschwindigkeit des *Bursts* normiert.

IV. Experimente mit getriebenen Fronten

Die in *Abb. 65* und *Abb. 66* beobachteten Druckfluktuationen haben eine deutlich größere laterale Reichweite, als der experimentell ausgewertete Ausschnitt von $\sim 650 \mu\text{m}$. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Experimente in *Kapitel IV.2 - IV.6* bedeutet dies insbesondere, dass sich mögliche Druckfluktuationen in dem gesamten beobachteten Bereich ausbreiten können. Es wurde aber auch gezeigt, dass die Druckfluktuationen für Systeme mit einer hohen Kontaktwinkelhysterese ($> 100^\circ$) in den, in *Kapitel IV.2 - IV.6* dargestellten Experimente keinen entscheidenden Einfluss auf das Verdrängungsmuster haben. Dies liegt daran, dass aufgrund der limitierten Systemgröße, relativ wenige Menisken in diesen Experimenten arretiert sind und somit das umverteilte Volumen sehr gering ist. Für lateral größere Systeme, in denen deutlich mehr Menisken arretiert sein können oder für Systeme mit einer geringen Kontaktwinkelhysterese, kann das umverteilte Volumen ausreichen, um einen Einfluss auf das Verdrängungsmuster zu haben. In *Abb. 58* konnte beispielsweise beobachtet werden, dass in Experimenten mit Luft als injizierter Phase und Dodekan als zu verdrängender Phase (*Kontaktwinkelhysterese* $< 20^\circ$), die arretierten Menisken so stark zurückgezogen wurden, dass befüllte Poren wieder entleert werden konnten.

Um eine maximale Reichweite der Druckfluktuationen experimentell nachweisen zu können, müsste man den Druckabfall über eine sehr viel größere Distanz (*mm bis cm*) aufnehmen. Allerdings wäre hier die räumliche Auflösung der einzelnen Menisken zu schlecht, um die Krümmung sauber auswerten zu können. Kameras, die über eine weit- aus bessere Bildauflösung verfügen als die hier verwendeten 1024×1024 Bildpunkten, besitzen hingegen keine ausreichende Zeitauflösung, um den Druckabfall aufnehmen zu können. Daher ist es mit diesem Versuchsaufbau experimentell mit dem heutigen Stand der Technik noch nicht möglich eine maximale Reichweite der Druckfluktuationen abzuschätzen.

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

In diesem Kapitel werden selbst-getriebene Experimente in einem Doubletten-Modell, wie es in *Kapitel II.3* vorgestellt wurde, dargestellt. Diese unterscheiden sich in zwei fundamentalen Punkten von den in dem vorherigen Kapitel diskutierten Experimenten. Zum einen werden die selbst-getriebenen Experimente zwar immer noch von Kapillarkräften dominiert, viskose Kräfte können aber nicht mehr vernachlässigt werden und haben einen entscheidenden Einfluss auf den Verdrängungsprozess. Zum anderen wurden bisher Zylinderstrukturen als Modell für ein poröses Medium verwendet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Poren sehr viel größer sind, als die jeweils damit verbundenen Porenkanäle. In *Kapitel IV.6* wurde ausführlich diskutiert, dass der Verdrängungsprozess hier für ein injiziertes, benetzendes Fluid ausschließlich durch *Koaleszenzen* und *Touches* bestimmt wird, was zu einer Ausbildung einer sehr kompakten Front führt. Im Gegensatz dazu besteht ein Doubletten-Modell aus sehr ausgedehnten Porenkanälen, sodass hier die Porenkanäle sehr viel größer sind, als die jeweils angeschlossenen Poren (*Y-Gabelung*). Damit ist es für zwei benachbarte Menisken deutlich schwieriger miteinander zu fusionieren und es kann sich keine kontinuierlich verbundene Front ausbilden, sondern es entsteht jeweils ein separater Meniskus in jedem Porenkanal [136]. Für ein einströmendes, benetzendes Fluid bedeutet dies, dass sich jeweils der Meniskus mit dem niedrigsten Kapillardruck fortbewegt, während die anderen Menisken zunächst arretiert bleiben, bis der hydrodynamische Druckabfall des eindringenden Fluides den Kapillardruckunterschied zum nächstkleineren Porenkanal übersteigt und der dort arretierte Meniskus in den Porenkanal eindringen kann. Dadurch entsteht eine aufgeraute Front [136], [137]. Chatzis und Dullien [69] haben in ihren sehr fundamentalen Experimenten gezeigt, dass sich das Eindringen eines Fluides in ein Doubletten-Modell grundsätzlich mit dem Lucas-Washburn-Gesetz qualitativ beschreiben lässt. Allerdings ist der Eingangskanal nicht explizit in ihren Berechnungen enthalten, da nur der Druck P_0 in der Y-Gabelung (*Pore*) berücksichtigt wurde, der auch aus einem angelegten externen Druck resultieren kann. In den hier vorgestellten Experimenten soll daher für ein benetzendes Fluid auch die explizite Abhängigkeit des Verdrängungsprozesses von der Geometrie des Eingangskanals in die Diskussion der Beobachtungen mit aufgenommen werden. In *Kapitel V.1* werden zunächst die Probenpräparation, die experimentelle Durchführung, sowie die Auswerte-Methode kurz dargestellt. In *Kapitel V.2* werden dann die Ergebnisse, sowie ihre Diskussion zusammengefasst.

V.1 Experimentelle Durchführung und Auswerte-Methode

Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Wie bereits in *Kapitel III.1* erwähnt, wird in diesem Kapitel ein PDMS-Abguss einer SU-8 Gussform als Probe verwendet. Dazu wird der PDMS-Abguss zunächst in eine Niederdruck-Plasmaanlage (*Femto, Diener Electronics*) gelegt (~ 10 s, 350 W, 5 mbar) und die PDMS-Oberfläche aktiviert [106]. Der PDMS-Abguss lässt sich nun sehr einfach mit einer

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

Glasplatte verbinden, um die PDMS-Kanäle zu schließen. Anschließend wird die Probe für zwei Stunden auf 150°C erhitzt, um, wie in *Kapitel III.4* beschrieben, die ursprünglichen Benetzungseigenschaften wiederherzustellen. Der PDMS-Abguss kann hier als Probe verwendet werden, da das genutzte fluorinierte Öl FC-70, zwar von PDMS geringfügig absorbiert wird, aber es nicht aufquillt und somit den Kanalquerschnitt nicht verändert. In *Abb. 67a* ist eine Aufsicht einer fertigen Probe dargestellt. Die Kanalstruktur besteht aus einem Eingangskanal mit Breite w_f und der Länge l_0 , der sich mittels einer Y-Gabelung in einem schmalen Kanal mit Breite w_n und einen breiten Kanal mit Breite w_w aufspaltet. Der Öffnungswinkel α der Y-Gabelung ist 30°. Der Eingangskanal und die Auslässe sind an ihren jeweiligen Enden abgeschnitten, sodass die Kanäle zur Atmosphäre offen sind. Durch das Abschneiden der Kanäle an ihren jeweiligen Enden ist eine Schnittkante mit einer Breite von etwa (100 - 200) μm nicht zu vermeiden. Daher ist der exakte Beginn des Eingangskanals nur schwer zu erkennen und die Breite der Schnittkante bestimmt den relativ großen Fehler von l_0 . Die Breite des Eingangskanals wurde zwischen $46 \mu\text{m} \leq w_f \leq 60 \mu\text{m}$ variiert und die Länge zwischen $800 \mu\text{m} \leq l_0 \leq 8800 \mu\text{m}$. Die Breite des schmalen Kanals variiert zwischen $37 \mu\text{m} \leq w_n \leq 50 \mu\text{m}$ und des breiten Kanals zwischen $50 \mu\text{m} \leq w_w \leq 172 \mu\text{m}$, um Aspektverhältnisse γ ($\gamma = w_n/w_w$) zwischen 1,4 und 3,5 zu erreichen. Für jede verwendete Struktur gilt: $w_n < w_f < w_w$. Die Höhe h der Kanäle ist $(95 \pm 10) \mu\text{m}$.

Geometrie	w_f [μm]	w_n [μm]	w_w [μm]	$\gamma = \omega_n/\omega_w$	h [μm]	l_0 [μm]
A1	52 ± 1	47 ± 1	83 ± 1	1,8	95 ± 5	1070 ± 150
A2	53 ± 1	44 ± 1	82 ± 1	1,8	95 ± 5	3300 ± 80
A3	52 ± 1	44 ± 1	82 ± 1	1,8	95 ± 5	3700 ± 40
A4	50 ± 1	40 ± 1	85 ± 1	2,1	95 ± 5	5100 ± 150
A5	46 ± 1	43 ± 1	80 ± 1	1,8	95 ± 5	6800 ± 30
A6	53 ± 1	44 ± 1	82 ± 1	1,8	95 ± 5	8600 ± 160
B1	53 ± 1	43 ± 3	122 ± 3	2,8	95 ± 5	1400 ± 80
B2	59 ± 1	45 ± 1	131 ± 1	2,9	89 ± 5	3600 ± 260
B3	59 ± 1	45 ± 1	131 ± 1	2,9	89 ± 5	5500 ± 150
B4	59 ± 1	45 ± 1	131 ± 1	2,9	89 ± 5	8800 ± 120
B5	59 ± 1	45 ± 1	131 ± 1	2,9	89 ± 5	10500 ± 140
C1	49 ± 1	37 ± 1	50 ± 1	1,4	95 ± 5	960 ± 141
C2	48 ± 2	37 ± 1	54 ± 1	1,5	95 ± 5	1270 ± 141
D1	57 ± 1	44 ± 2	70 ± 1	1,6	95 ± 5	1020 ± 70
D2	55 ± 3	45 ± 1	68 ± 2	1,5	95 ± 5	1340 ± 130
D3	56 ± 1	45 ± 1	68 ± 1	1,5	95 ± 5	1540 ± 130
E	50 ± 1	38 ± 1	66 ± 1	1,7	95 ± 5	990 ± 180
F1	52 ± 1	44 ± 2	102 ± 1	2,3	95 ± 5	1020 ± 100
F2	50 ± 1	41 ± 1	99 ± 1	2,4	95 ± 5	1180 ± 180
G1	59 ± 1	49 ± 1	169 ± 2	3,4	95 ± 5	790 ± 60
G2	60 ± 3	50 ± 2	172 ± 3	3,4	95 ± 5	1520 ± 90
H	51 ± 1	39 ± 2	137 ± 1	3,5	95 ± 5	1190 ± 130

Tabelle 4: Übersicht der Geometrie-Parameter aller verwendeter Strukturen

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

In *Tabelle 4* sind die Geometrie-Parameter aller verwendeter Proben zusammengefasst. Dabei sind Geometrien mit verschiedenen Aspektverhältnissen γ der Ast-Kanäle oder unterschiedlichen Breiten w_f des Eingangskanals mit den Buchstaben A - H gekennzeichnet. Wenn die Breiten aller Kanäle der jeweiligen Geometrien konstant waren und sich die Proben nur durch die Länge l_0 des Eingangskanals unterscheiden, wurden die Proben zusätzlich durchnummeriert.

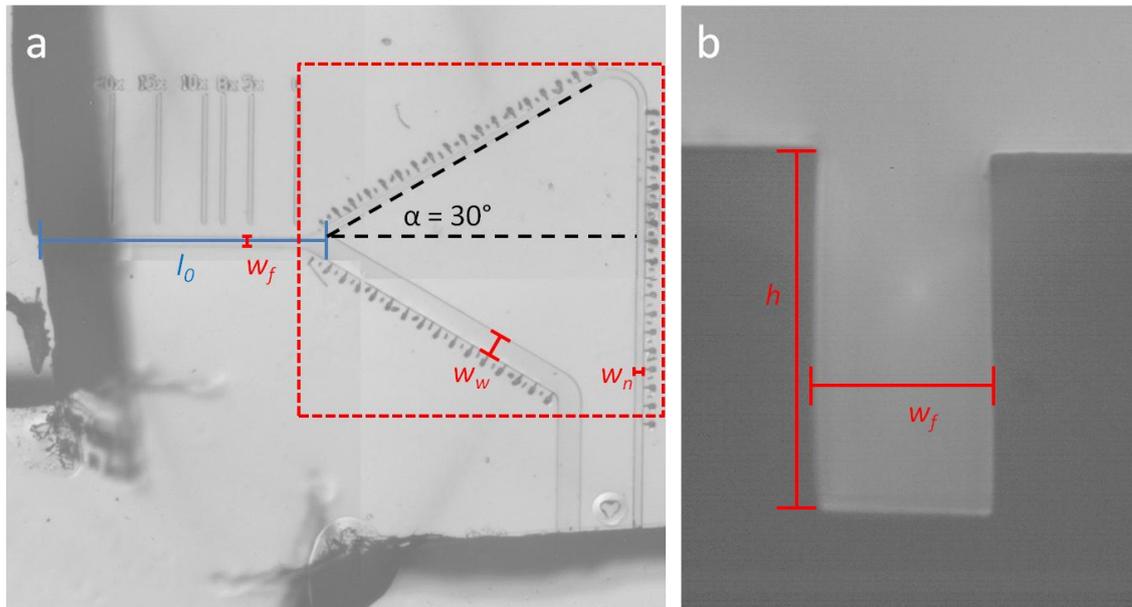


Abb. 67: Mikroskopaufnahme einer typischen mikrofluidischen Probe. (a) Aufsicht auf die gesamte Struktur mit der Geometrie B1. Der Eingangskanal mit Länge $l_0 \approx 1400 \mu\text{m}$ spaltet sich an einer Y-Gabelung mit Öffnungswinkel $\alpha = 30^\circ$ in einen schmalen und einen breiten Ast-Kanal. Das rote Rechteck markiert den ausgewerteten Bereich. (b) Querschnitt des noch nicht verschlossenen Eingangskanals mit Breite $w_f = (53 \pm 3) \mu\text{m}$ und Höhe $h = (95 \pm 5) \mu\text{m}$.

FC-70 hat sowohl auf der Glasplatte als auch auf PDMS einen Kontaktwinkel von etwa 0° . Daher genügt es einen kleinen Tropfen (*Volumen* $\sim 5 \mu\text{l}$) FC-70 nahe des Eingangskanals auf die Glasplatte zu setzen. Der Öltropfen spreitet auf der Glasoberfläche und erreicht in sehr kurzer Zeit den Eingangskanal. Durch die Oberflächenkraft angetrieben, dringt das Öl spontan in den Eingangskanal ein. Um eine ausreichende räumliche Auflösung für die Auswertung zu gewährleisten, startet die Aufnahme der eindringenden Flüssigkeit an der Y-Gabelung (*Abb. 67a*). Die Aufnahme wurde gestoppt, sobald die Menisken beider Ast-Kanäle den ausgewerteten Bereich verlassen haben. Der Eingangskanal wurde separat aufgenommen, sodass der gesamte Verlauf des Verdrängungsprozesses aus Aufnahmen von mehreren Experimenten zusammengesetzt werden kann. Die Absolutwerte identisch durchgeführter Experimente weichen weniger als $\pm 0,5 \%$ voneinander ab.

Unter der Annahme, dass der, als Flüssigkeitsreservoir dienende, Öltropfen vor dem Eingangskanal einen Kontaktwinkel $\theta < 10^\circ$ einnimmt und der Tropfendurchmesser größer als 2 mm ist, lässt sich ein positiver Laplace-Druck von $\sim 1 \text{ Pa}$ des Öltropfens abschätzen. Dieser ist betragsmäßig um drei Größenordnungen kleiner, als der negative Laplace-Druck des Meniskus in dem Eingangskanal von $\sim 1000 \text{ Pa}$, sodass der Laplace-Druck des

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

Öltropfens problemlos vernachlässigt werden kann und keinen Einfluss auf das Eindringen des Öls in das Doubletten-Modell hat.

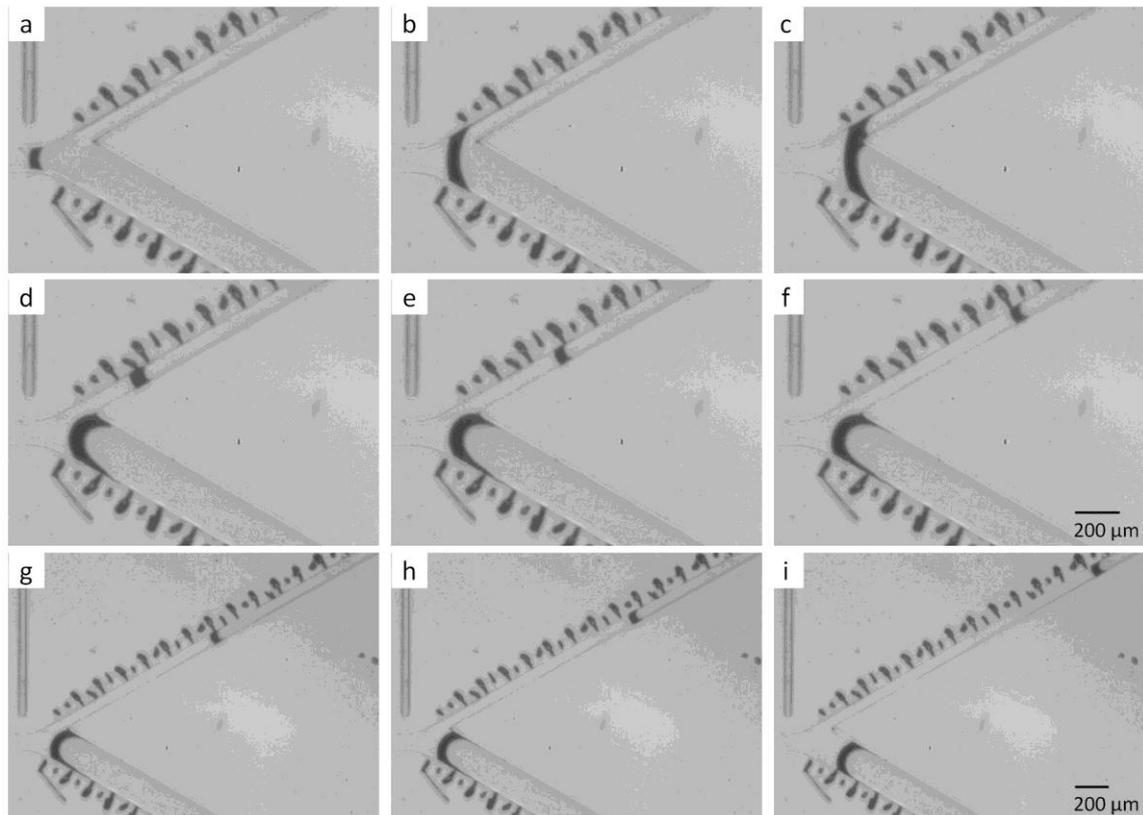


Abb. 68: typische Zeitserie eines selbstgetriebenen Meniskus in einer Y-Gabelung. Das in die Struktur *B1* eindringende Öl ist FC-70. (a) $\Delta t = 0$ s, (b) $\Delta t = 0,09$ s, (c) $\Delta t = 0,18$ s, (d) $\Delta t = 0,23$ s, (e) $\Delta t = 0,27$ s, (f) $\Delta t = 0,36$ s, (g) $\Delta t = 0,45$ s, (h) $\Delta t = 0,54$ s, (i) $\Delta t = 0,81$ s

Auswerte-Methode

Die aufgenommenen Bilder werden zunächst mittels eines Anisotropie-Filters des frei erhältlichen Bildbearbeitungsprogramms *Image J* [129] geglättet. Die weitere Auswertung erfolgt mit *Image Pro Plus 6.3 (Media Cybernetics)*. Die Resultate der jeweiligen Auswerteschritte sind in *Abb. 69* zusammengefasst: Zu Beginn der Aufnahme wird ein Bild der leeren Kanäle aufgenommen. Dieses Bild wird nun von allen anderen aufgenommen Bildern abgezogen. Anschließend wird ein Grauwert-Schwelwert angelegt, sodass nur noch der Meniskus der einfließenden Flüssigkeit zu sehen ist. Die Position des Meniskus wird in allen Kanälen separat ausgewertet. Dazu werden die Bilder so gedreht, dass der jeweilige Kanal horizontal ausgerichtet ist. Sofern sich in den jeweiligen geraden Kanälen ein separater Meniskus ausgebildet hat, konnte die Messung automatisiert werden, indem die x-Koordinate des Schwerpunktes des jeweiligen Meniskus ausgewertet wurde.

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

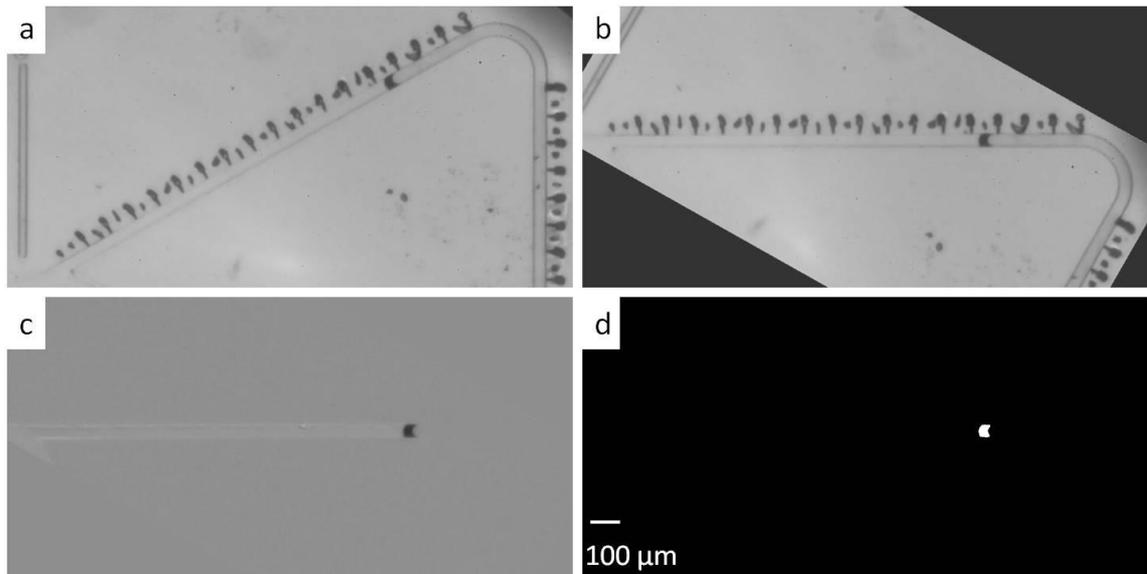


Abb. 69: automatisierte Auswertung der Experimente mit selbstgetriebenen Fronten. (a) Mikroskopie-Aufnahme des schmalen Kanals aus *Abb. 68* geglättet mit einem Anisotropie-Filter; (b) Rotation der selben Aufnahme, sodass der Kanal parallel zur x-Achse verläuft; (c) Abzug des leeren Kanals; (d) Anlegen eines Schwellwertes des Grauwerts.

Wenn sich der Meniskus innerhalb der Y-Gabelung (*Abb. 70a*) bzw. in der Krümmung einer der Kanäle (*Abb. 70b*) befindet, konnte diese automatisierte Methode nicht angewendet werden und die Position des Meniskus wurde manuell bestimmt. Dazu wurden mit Hilfe des Konstruktionsprogramms AutoCAD 2011 (*Autodesk*) Hilfslinien eingezeichnet, um die Mittelachse der einzelnen Kanäle zu bestimmen. Anschließend wurde manuell der Schnittpunkt der vorderen Kante des Meniskus mit der jeweiligen Mittelachse bestimmt.

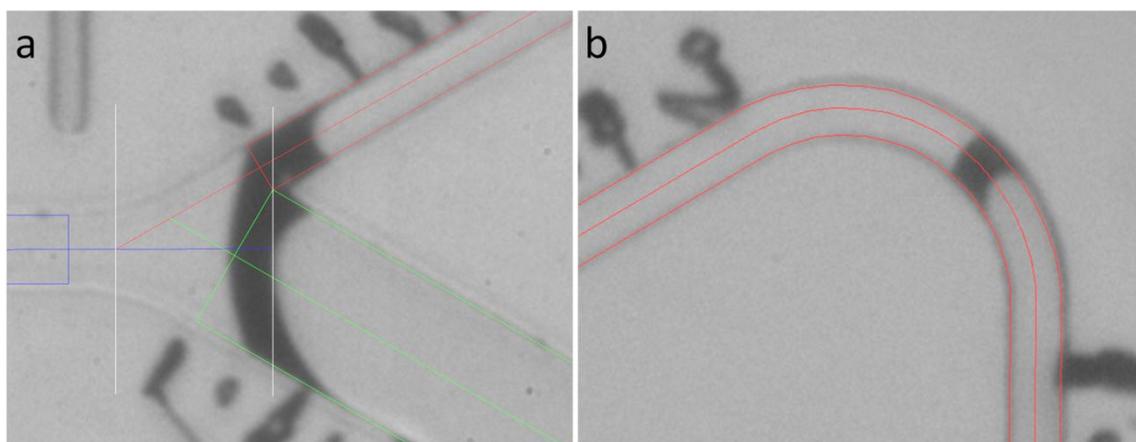


Abb. 70: manuelle Auswertung der Experimente mit selbst-getriebenen Fronten. (a) Das blaue Rechteck repräsentiert den Eingangskanal, das rote Rechteck den schmalen Kanal und das grüne Rechteck den breiten Kanal. Die senkrechten weißen Linien markieren die Ausdehnung der Y-Gabelung (von dem Punkt, ab dem sich der Eingangskanal beginnt zu verbreitern, bis zu der Spitze der Y-Gabelung). (b) Vergrößerung des Meniskus M_n in der Krümmung des schmalen Kanals.

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

Abbildung 71 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der manuellen (*Punkte*) und automatisierten (*Linien*) Auswertemethode. Die blauen Daten repräsentieren dabei jeweils den Meniskus M_f im Eingangskanal, die roten Daten den Meniskus M_n in dem schmalen Ast-Kanal und die grünen Daten den Meniskus M_w in dem breiten Ast-Kanal. Der Meniskus im Eingangskanal wurde, wie in den *Abb. 70a* eingezeichnet, solange ausgewertet, bis der Meniskus eindeutig in zwei neue Menisken splittet. Die Menisken in den Ästen hingegen, wurden schon ausgewertet, sobald der Meniskus M_f die äußere Wand des jeweiligen Astes erreicht hat. Somit gibt es einen Überlapp der drei Menisken, der gerade der Ausdehnung der Y-Gabelung entspricht. Die gestrichelte senkrechte Linie in *Abb. 71* markiert die Ausdehnung der Y-Gabelung. Der Vergleich zeigt, dass die Kurven sehr gut übereinstimmen und bestätigt somit, dass die beiden Auswertemethoden äquivalent sind.

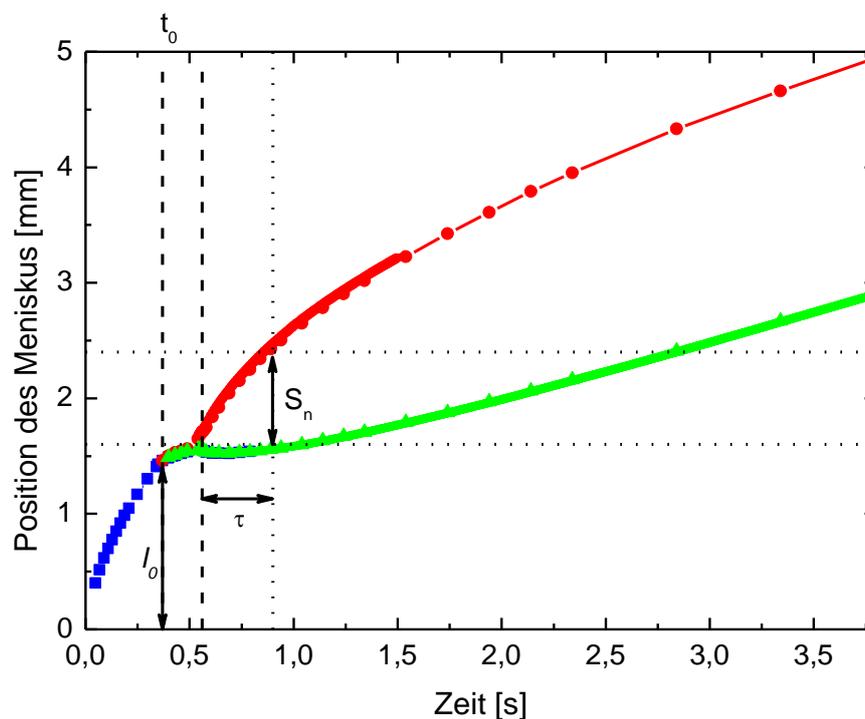


Abb. 71: Vergleich der manuellen und automatisierten Auswertemethode für die Struktur B1. Die blauen Datenpunkte repräsentieren dabei jeweils den Meniskus M_f im Eingangskanal, die roten Datenpunkte den Meniskus M_n in dem schmalen Ast-Kanal und die grünen Datenpunkte den Meniskus M_w in dem breiten Ast-Kanal. Die Punkte stellen dabei die manuell ausgewerteten und die Linien die automatisch ausgewerteten Daten dar. Die gestrichelten senkrechten Linien markieren die Ausdehnung der Y-Gabelung. Die gepunktete senkrechte Linie markiert die Arrestzeit τ .

V.2 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

In der zeitlichen Entwicklung des Meniskus in *Abb. 71* ist zu erkennen, dass das rein von der Kapillarkraft getriebene Öl zunächst in der Zeit t_0 den Eingangskanal füllt und sich dann an der Y-Gabelung in zwei separate Menisken aufspaltet. Der Meniskus in dem

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

schmalen Kanal M_n bewegt sich sofort weiter, während der Meniskus in dem breiten Kanal M_w zunächst für eine *Arrestzeit* τ ruht bzw. sich zeitweise sogar rückwärts bewegt, bevor sich auch dieser Meniskus wieder vorwärts bewegt. Während dieser Zeit τ legt der Meniskus M_n die *Strecke* S_n zurück.

Bei genauerer Betrachtung (*Abb. 72*) ist die komplexe Dynamik des Meniskus zu erkennen, während sich dieser in zwei separate Menisken aufspaltet. Dabei wird der Meniskus M_w sogar etwas zurückgezogen, bevor er für die Zeit τ arretiert bleibt.

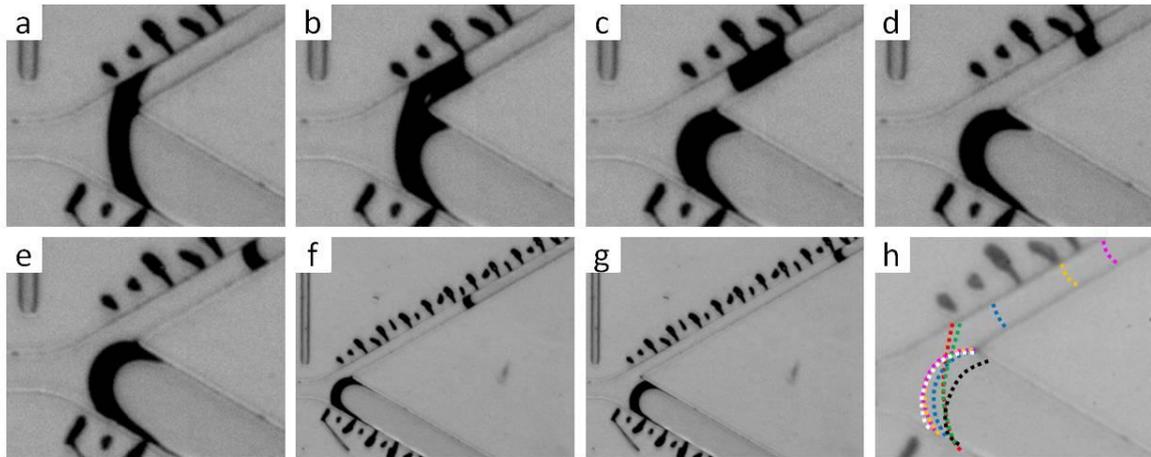


Abb. 72: Detaillierte Darstellung des Meniskus in der Y-Gabelung aus *Abb. 68*. (a) $\Delta t = 0$ s, (b) $\Delta t = 0,02$ s, (c) $\Delta t = 0,04$ s, (d) $\Delta t = 0,06$ s, (e) $\Delta t = 0,08$ s, (f) $\Delta t = 0,2$ s, (g) $\Delta t = 0,4$ s, (h) Schematische Darstellung der Rückseite des Meniskus in den Bildern (a)-(g) in (a) rot, (b) grün, (c) blau, (d) gelb, (e) pink, (f) weiß und (g) schwarz.

Die kurze Rückwärtsbewegung des Meniskus im breiten Kanal resultiert aus einer symmetriebedingten Neuorientierung der Menisken M_n und M_w : In der Y-Gabelung ist der Meniskus M_f symmetrisch in Bezug auf den sich verbreiternden Eingangskanal. Im weiteren Verlauf (*Abb. 72*) trifft der Meniskus auf die Spitze der Y-Gabelung und spaltet sich in zwei Menisken, die jeweils in den schmalen bzw. den breiten Ast-Kanal eindringen. Insbesondere der Meniskus M_w ist nun sehr stark asymmetrisch in Bezug auf den breiten Ast-Kanal (*Abb. 72c*). Um die Symmetrie wieder herzustellen, bleibt eine Seite des Meniskus fest arretiert, während sich die andere Seite so lange zurückbewegt, bis der Meniskus M_w symmetrisch in Bezug auf den breiteren Kanal ist. Dieser Prozess ist abhängig von dem Öffnungswinkel α und dem Aspektverhältnis γ der beiden Ast-Kanäle. Je größer α (bzw. γ) ist, desto asymmetrischer sind die beiden Menisken M_n und M_w bezüglich des jeweiligen Ast-Kanals unmittelbar nach dem Aufspalten an der Y-Gabelung. In den hier verwendeten Geometrien wurde der Öffnungswinkel nicht variiert und das Aspektverhältnis γ lediglich um einen Faktor 2,5, sodass die Dauer dieser Neuorientierung nicht stark variiert und für alle Experimente jeweils $\sim 0,1$ s beträgt. Sobald die beiden Menisken symmetrisch ausgerichtet sind, ist das weitere Verhalten nur noch von dem Aspektverhältnis γ der Ast-Kanäle, sowie der Länge des Eingangskanals abhängig und ist insbesondere unabhängig von dem Öffnungswinkel α [138].

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

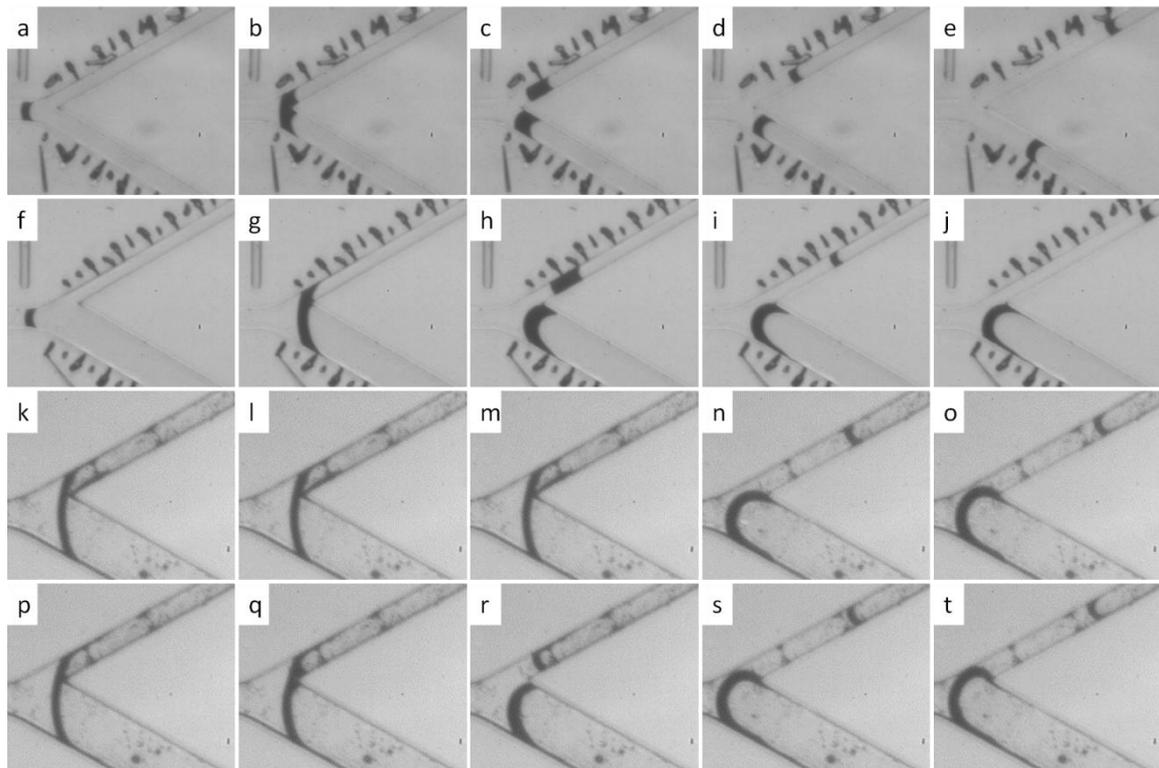


Abb. 73: Zeitliche Entwicklung des Meniskus in der Y-Gabelung für die Strukturen: D2 (a) - (e), B1 (f) - (j), B3 (k) - (o) und B4 (p) - (t).

Für sehr große Aspektverhältnisse γ bzw. sehr lange Eingangskanäle bleibt der Meniskus M_w nicht nur stehen, sondern kann sogar leicht zurückgezogen werden. In *Abb. 73* sind vier Zeitserien für die Strukturen D2, B1, B3 und B4 dargestellt.

Die Strukturen D2 und B1 haben eine vergleichbare Länge des Eingangskanals von $l_0 \approx 1,4 \text{ mm}$ und unterscheiden sich nur durch das Aspektverhältnis der Ast-Kanäle von $\gamma = 1,5$ (D2) bzw. $\gamma = 2,8$ (B1). In beiden Fällen richten sich die Menisken M_n und M_w unmittelbar nach dem Aufspalten des Meniskus an der Y-Gabelung innerhalb von etwa $0,1 \text{ s}$ symmetrisch bezüglich des jeweiligen Ast-Kanals aus. Anschließend bewegt sich jeweils der Meniskus M_n sofort weiter, während der Meniskus M_w zunächst für die Zeit $\tau = 0,03 \text{ s}$ (D2) bzw. $\tau = 0,22 \text{ s}$ (B1) fest arretiert bleibt und sich dann erst nach vorne weiterbewegt.

Die Strukturen B3 und B4 weisen dasselbe Aspektverhältnis auf, wie die Struktur B1, allerdings sind hier die Eingangskanäle mit $l_0 = 5,5 \text{ mm}$ (B3) bzw. $l_0 = 8,8 \text{ mm}$ (B4) deutlich länger. Auch hier richten sich zunächst die Menisken M_n und M_w innerhalb von $0,1 \text{ s}$ symmetrisch bezüglich des jeweiligen Ast-Kanals aus. Anschließend bleibt der Meniskus M_w allerdings nicht fest arretiert, sondern wird deutlich in die Y-Gabelung zurückgezogen. Für die Struktur B4 berührt der Meniskus M_w dabei sogar die hintere Wand der Y-Gabelung. Qualitativ lässt sich diese Beobachtung anhand der Diskussion von *Gleichung (28)* in *Kapitel II.3* erklären. Hier war das Geschwindigkeitsverhältnis $\lambda (= v_{M_n}/v_{M_w})$ der Menisken M_n und M_w von der Geschwindigkeit v_n^0 des Meniskus M_n direkt am Anfang des schmalen Kanals abhängig und damit von P_0 , also dem Gesamtdruck in der Y-Gabelung. Somit lassen sich hier grundsätzlich zwei verschiedene Fälle für die wirkenden Drücke (*Abb. 74*) in dem Doubletten-Modell unterscheiden [138]:

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

1) $P_0 > P_{L,n}; P_0 > P_{L,w}$

Dieser Fall tritt auf, wenn man näherungsweise annehmen kann, dass die beiden Ast-Kanäle direkt an ein Fluid-Reservoir angeschlossen sind, d.h., wenn der Eingangskanal sehr viel breiter ist, als die beiden Ast-Kanäle ($w_f \gg w_n, w_w$) oder die Länge des Eingangskanals infinitesimal ist ($l_0 \rightarrow 0$), bzw. in einem zusätzlich getriebenen System. Mit den in *Tabelle 4* zusammengefassten, verwendeten Geometrie-Parametern kann dieser Fall in einem selbst-getriebenen System nicht auftreten.

2) $P_0 > P_{L,n}; P_0 \leq P_{L,w}$

Unter der hier vorgegebenen Randbedingung $w_n < w_f < w_w$ und einer Länge des Eingangskanals l_0 sehr viel größer als die Ausdehnung der Y-Gabelung, tritt in selbst-getriebenen Experimenten immer dieser zweite Fall auf. Der Laplace-Druck des schmalen Kanals ist am geringsten, sodass hier das benetzende Fluid zuerst eindringt. Der viskose Druckabfall in dem schmalen Kanal ist anfänglich kleiner als der Kapillardruckunterschied $\Delta P_L = |P_{L,n} - P_{L,w}|$ der beiden Ast-Kanäle. Dadurch wird der Meniskus M_w in dem breiten Kanal zurückgezogen, bis er an der Y-Gabelung arretiert bleibt. Der Meniskus M_w kann sich erst dann wieder nach vorne bewegen, wenn der viskose Druckabfall in dem schmalen Kanal $P_{v,n}$ den Kapillardruckunterschied ΔP_L überschreitet.

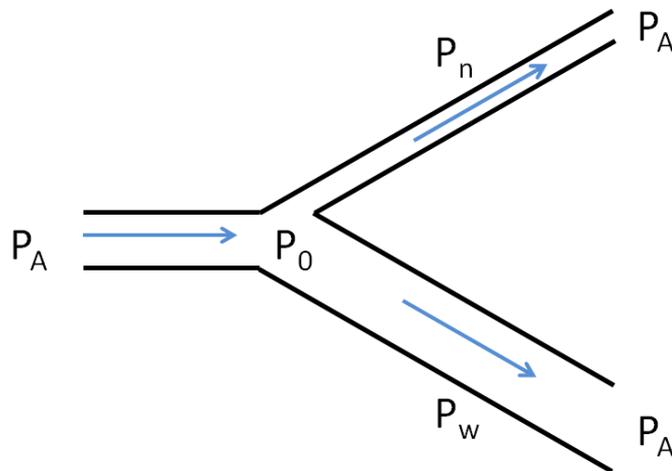


Abb. 74: Schematische Darstellung der Y-Gabelung mit dem Atmosphärendruck P_A , dem Druck in der Y-Gabelung P_0 und der Summe des Kapillardrucks $P_{L,j}$ und des jeweiligen viskosen Drucks $P_{v,j}$ des jeweiligen Kanals $P_j = P_{L,j} + P_{v,j}$ ($j \in \{n, w\}$).

Kann man die symmetriebedingte Neuorientierung des Meniskus innerhalb der Y-Gabelung vernachlässigen, d.h. ist die Ausdehnung der Y-Gabelung klein gegenüber der Länge des Eingangskanals, sollte sich das Verhalten der Flüssigkeit näherungsweise mittels des Lucas-Washburn-Gesetzes beschreiben lassen. Im Folgenden soll das Lucas-Washburn-Gesetz für ein Doubletten-Modell mit rechteckigem Querschnitt A_j ($A_j = h * w_j$ mit $j \in \{f, n, w\}$) hergeleitet werden. Für einen geraden Kanal wurde das Gesetz bereits in *Kapitel II.3 (Gleichung (25))* hergeleitet. Damit lässt sich für $t \leq t_0$ die Bewegungsgleichung des Meniskus M_f im Eingangskanal formulieren [139]:

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

$$A_f \frac{dl_f}{dt} = \frac{-P_{L,f}}{l_f} * c_f \quad (39)$$

mit der Konstanten c_j ($j \in \{f, n, w\}$)

$$c_j = \frac{h\omega_j^3}{\mu} \frac{1}{12} \left(1 - \frac{192\omega_j}{h\pi^5} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\tanh[(2i+1)\pi h]}{2\omega_j(2i+1)^5} \right) \quad (40)$$

Zur Herleitung des Lucas-Washburn-Gesetzes für die beiden Ast-Kanäle kann man zunächst folgende Vereinfachungen annehmen [139]:

- (1) Das Volumen der Y-Gabelung wird vernachlässigt, sodass das Doubletten-Modell als Zusammenschluss von drei geraden Kanälen mit konstantem Querschnitt A_j angenommen werden kann.
- (2) Solange der Meniskus M_w arretiert ist ($t_0 \leq t \leq \tau$), gilt für die Volumenerhaltung $Q = Q_f = Q_n$, d.h., das Zurückziehen des Meniskus wird vernachlässigt.
- (3) Sobald der Meniskus nicht mehr arretiert ist ($t > \tau$), gilt für die Volumenerhaltung: $Q = Q_f = Q_n + Q_w$.

Durch Einsetzen der Definitionen der Flussraten $Q_j = \frac{P_0 - P_{L,j}}{l_j} c_j$ (für $j \in \{n, w\}$) und $Q = Q_f = \frac{-P_0}{l_0} c_f$ folgt aus (2), dass

$$P_0 = \frac{P_{L,n}}{1 + \frac{l_n c_f}{l_0 c_n}} \quad (41)$$

und damit die Bewegungsgleichung des Meniskus M_n für $t_0 \leq t \leq \tau$:

$$A_n \frac{dl_n}{dt} = \frac{|P_{L,n}|}{l_0/c_f + (l_n(t)/c_n)} \quad (42)$$

Der Meniskus M_w ist arretiert, sodass gilt: $l_w(t) = l_0$ für $t_0 \leq t \leq \tau$.

Analog folgt aus (3) durch Einsetzen der Definitionen von Q_j :

$$P_0 = \frac{\frac{P_{L,n} c_n}{l_n} + \frac{P_{L,w} c_w}{l_w}}{\frac{c_f}{l_0} + \frac{c_n}{l_n} + \frac{c_w}{l_w}} \quad (43)$$

und somit die Bewegungsgleichungen der Menisken M_n und M_w für $t \geq \tau$:

$$A_j \frac{dl_j}{dt} = [P_0(l_n(t), l_w(t)) - P_{L,j}] * c_j / l_j(t), \text{ für } j \in \{n, w\} \quad (44)$$

Bei dem Vergleich der theoretischen Berechnungen mit experimentellen Daten ist zu beachten, dass die Viskosität von dem fluorinierten Öl FC-70 stark von der Temperatur

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

abhängig ist. Da die Versuche bei einer Raumtemperatur von $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden, wurde die Viskosität als Fit-Parameter verwendet und für jedes Experiment durch das Anpassen des Lucas-Washburn Verhaltens im jeweiligen Eingangskanal (*Gleichung (25)*) bestimmt. Die auf diese Weise bestimmte "effektive Viskosität" beträgt $\eta_{eff} = (42 \pm 2) \text{ mPa s}$ und ist größer als der Literaturwert $\eta = 27.2 \text{ mPa s}$ für 25°C [118]. Die Abweichung lässt sich nicht rein mit dem Temperaturunterschied erklären, da der Wert der effektiven Viskosität einer Raumtemperatur von etwa 17°C entsprechen würde [118]. Es gibt allerdings noch andere Faktoren, die für sich genommen vernachlässigbar sind, in der Summe aber dazu führen können, dass eine höhere effektive Viskosität gemessen wird. Dies sind z.B.:

- Die Kapillarkraft wurde in den Berechnungen mit der genäherten *Gleichung (20)* angenommen. Die exakte Gleichung zur Berechnung der Kapillarkraft ist von dem Verhältnis von Höhe und Breite der jeweiligen Kanäle abhängig und für die hier verwendeten Geometrien etwa $(4 - 5) \%$ geringer als mit *Gleichung (20)* angenommen [80], sodass die treibende Kapillarkraft in den Berechnungen systematisch überschätzt wurde.
- In den experimentellen Proben sind zudem alle geometrischen Größen fehlerbehaftet (*siehe Tabelle 4*), was ebenfalls zu einer systematischen Abweichung von den theoretischen Werten führt.
- Da der Kontaktwinkel zu gering war ($< 20^\circ$), um mit dem Kontaktwinkelmessgerät genau bestimmt werden zu können, wurde der Kontaktwinkel mit 0° angenommen. Vermutlich ist der Kontaktwinkel etwas größer als 0° und weist zudem eine geringe Kontaktwinkelhysterese auf, die in den Berechnungen ebenfalls nicht berücksichtigt wurde. Auch dies führt zu einer systematischen Überschätzung der treibenden Kapillarkraft in dem theoretischen Modell.
- Die Seitenwände mikrofluidischer Proben sind fabrikationsbedingt nicht glatt, sondern weisen eine Rauigkeit auf. Die Kontaktpunkte des Meniskus mit den Seitenwänden, können an dieser Rauigkeit lokal festgehalten werden, wodurch die gesamte Frontgeschwindigkeit leicht abgebremst wird.
- Die Symmetrisierung der einzelnen Menisken ist in den Berechnungen komplett vernachlässigt. Auch dieser Prozess führt zu einer kleinen Verzögerung, gegenüber einem idealen Lucas-Washburn-Verhalten.
- Direkt am Anfang einer Kapillare lassen sich Trägheitskräfte im Allgemeinen nicht vernachlässigen und das Lucas-Washburn-Gesetz kann hier das Eindringen des Fluides nicht exakt beschreiben [65], [140]. Die Übergangszeit, bis Trägheitskräfte vernachlässigt werden können und das Lucas-Washburn-Gesetz gültig ist, lässt sich mit $\tau^* = \rho r^2 / 4\mu$ abschätzen [64]. Für die hier dargestellten Experimente ist $\tau^* \approx 10^{-4} \text{ s}$ und damit sehr viel kleiner als z.B. $t_0 (> 0,1 \text{ s})$, also die Zeit die das eindringende Fluid benötigt um den Eingangskanal zu füllen. Daher sollten Trägheitseffekte hier tatsächlich vernachlässigbar sein.

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

- Fluorinierte Öle können von PDMS geringfügig absorbiert werden. Dadurch könnte ein Volumenverlust entlang des Kanals auftreten und die Front somit etwas abgebremst werden.

Alle hier aufgezählten Punkte haben zur Konsequenz, dass die Frontgeschwindigkeit der eindringenden Menisken in den Experimenten langsamer ist, bzw. stärker abgebremst wird, als in dem theoretischen Modell erwartet. Somit kann die Summe all dieser Effekte zu einer signifikanten Abweichung der theoretischen Werte von den experimentellen Messwerten führen. Mit Hilfe der eingeführten "effektiven Viskosität" soll diese Abweichung ausgeglichen werden.

Abbildung 75 zeigt einen Vergleich der numerisch berechneten Lösungen der Gleichungen (39), (42) und (44) mit den experimentellen Daten für die Struktur B1. Die blauen Datenpunkte repräsentieren dabei den Meniskus im Eingangskanal, die roten Datenpunkte den Meniskus M_n in dem schmalen Ast-Kanal und die grünen Datenpunkte den Meniskus M_w in dem breiten Ast-Kanal. Das Öl dringt bei $x = 0$ und $t = 0$ in den Eingangskanal ein und erreicht zum Zeitpunkt t_0 die Y-Gabelung nach der Strecke l_0 . Da das Volumen der Y-Gabelung bei der Herleitung der Gleichungen (42) und (44) nicht berücksichtigt wurde, wurde die in Abb. 71 gekennzeichnete Ausdehnung der Y-Gabelung im Folgenden entfernt, um die experimentellen Daten den theoretischen Annahmen anzupassen. Der Meniskus M_w bleibt zunächst für die Zeit τ an der Y-Gabelung arretiert, bevor er in den breiten Ast-Kanal eindringt. Der Meniskus M_n legt in dieser Zeit die Strecke S_n zurück. In Abb. 75 beträgt der theoretische Wert $\tau_{theo} = 0,2$ s und stimmt somit gut mit den experimentell bestimmten $\tau_{exp} = (0,22 \pm 0,02)$ s überein.

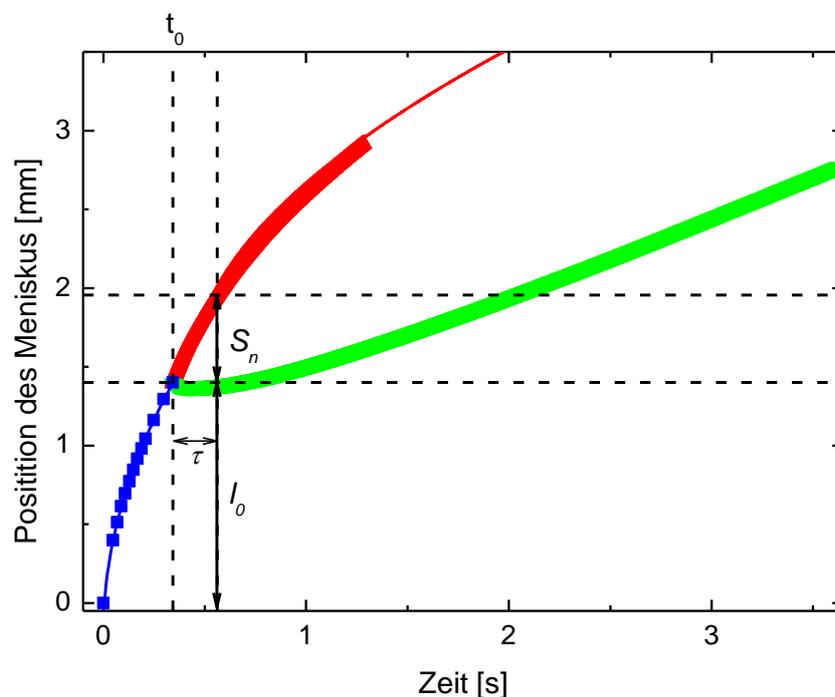


Abb. 75: Zeitliche Entwicklung der Menisken M_f (blau), M_n (rot) und M_w (grün). Die Linien repräsentieren den theoretischen Verlauf nach den Gleichungen (39), (42) und (44) für eine effektive Viskosität von 42,23 mPa·s. Die dargestellte Kanalgeometrie ist die Struktur B1.

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

Bei genauer Betrachtung lässt sich in den experimentellen Daten sogar eine leichte Rückwärtsbewegung des Meniskus M_w erkennen. Diese wird deutlicher, wenn man die Geschwindigkeiten der Menisken in diesem Experiment aufträgt (Abb. 76). Hier hat der Meniskus M_w in den experimentellen Daten zunächst eine negative Geschwindigkeit. Da der Mechanismus, der zu der Rückwärtsbewegung führt, in dem theoretischen Ansatz nicht berücksichtigt wurde, können die theoretischen Daten diesen Verlauf nicht reproduzieren und der Meniskus M_w verbleibt in den theoretischen Daten zunächst komplett in Ruhe. Von diesem Detail abgesehen, stimmen auch hier die experimentellen Daten mit den berechneten Daten sehr gut überein: Durch die stärkere Kapillarkraft ist der Meniskus M_n zunächst deutlich schneller als der Meniskus M_w . Da in dem schmalen Ast-Kanal aber auch deutlich höhere viskose Kräfte wirken, als in dem breiten Ast-Kanal, wird der Meniskus M_n auch stärker abgebremst, sodass für große Zeiten der Meniskus M_n schneller auf null abfällt, als der Meniskus M_w .

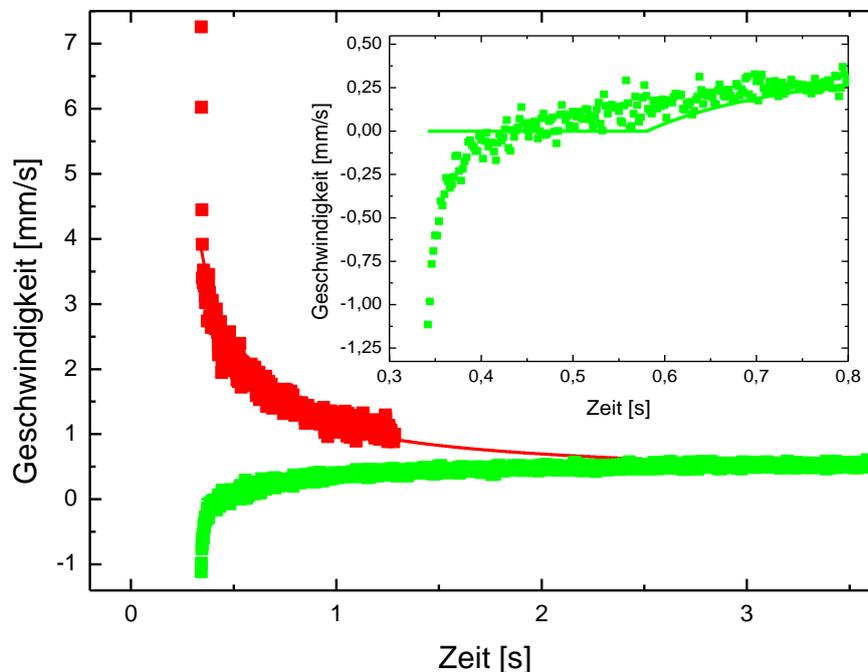


Abb. 76: Geschwindigkeiten der Menisken M_n (rot) und M_w (grün) aus dem Beispiel in Abb. 75. Die Linien repräsentieren die zeitliche Ableitung des theoretischen Verlaufs in Abb. 75. Der Einsatz zeigt eine vergrößerte Darstellung der Geschwindigkeit des Meniskus M_w direkt nach dem Aufspalten der Menisken an der Y-Gabelung.

Aus der Rückwärtsbewegung des Meniskus M_w in der Y-Gabelung folgt eine Limitierung, unter welchen Voraussetzungen dieser stark vereinfachte theoretische Ansatz Gültigkeit besitzt. In Abb. 73 ist zu erkennen, dass der Meniskus M_w so stark zurückgezogen wird, dass er die gegenüberliegende Wand der Y-Gabelung berührt. Bei einem noch längeren Eingangskanal, kann der Meniskus M_w sogar in den schmalen Kanal hineingezogen werden. Damit ist die Rückwärtsbewegung nicht mehr vernachlässigbar und der hier verwendete theoretische Ansatz verliert seine Gültigkeit. Der Grenzwert der Eingangskanallänge ist von der Ausdehnung der Y-Gabelung und somit dem Aspektverhältnis γ der

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

Ast-Kanäle abhängig. Je höher das Aspektverhältnis ist, desto größer ist das Volumen der Y-Gabelung und der verwendete theoretische Ansatz ist für längere Eingangskanäle anwendbar. Bei einem Aspektverhältnis von $\gamma = 2,9$ war ab einer Eingangskanallänge von etwa 10 mm die Rückwärtsbewegung nicht mehr vernachlässigbar. Bei einem Aspektverhältnis von $\gamma = 1,8$ hingegen liegt der Grenzwert der Eingangskanallänge schon bei etwa 5,5 mm.

Sofern der Ansatz gültig ist, das Volumen der Y-Gabelung und die Rückwärtsbewegung des Meniskus M_w zu vernachlässigen, lässt sich aus dem Lucas-Washburn-Gesetz ein Skalierungsgesetz herleiten, das beschreibt, welche Strecke S_n der Meniskus M_n in der Zeit τ (*Arrestzeit des Meniskus M_w*) zurücklegt. Für Kanäle mit einem runden Querschnitt und Durchmessern D_j ($j \in \{f, n, w\}$) gilt [138], [141]:

$$S_n \sim l_0 \left(\frac{D_w}{D_n} - 1 \right) \left(\frac{D_n}{D_f} \right)^3 \quad (45)$$

Für den hier vorliegenden Fall von Kanälen mit rechteckigem Querschnitt lässt sich ein Ausdruck für die Strecke S_n aus *Gleichung (41)* direkt herleiten. Für $t = t_0 + \tau$, also die maximale Zeit, in der der Meniskus M_w arretiert ist, gilt für den Druck in der Y-Gabelung $P_0 = P_{L,w}$. Eingesetzt in *Gleichung (41)* ergibt sich damit für S_n :

$$S_n = l_0 \left\{ \frac{c_n}{c_f} \left(\frac{P_{L,n}}{P_{L,w}} - 1 \right) \right\} \quad (46)$$

Durch Einsetzen der Definitionen von c_j und $P_{L,j}$ ergibt sich damit:

$$S_n = l_0 \left(\frac{h+w_n}{h+w_w} \frac{w_w}{w_n} - 1 \right) \frac{w_n^3}{w_f^3} F \quad (47)$$

mit dem dimensionslosen Geometriefaktor F :

$$F = \left\{ 1 - \frac{192\omega_n}{h\pi^5} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\tanh [(2i+1)\pi h]}{2\omega_n(2i+1)^5} \right\} / \left\{ 1 - \frac{192\omega_f}{h\pi^5} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\tanh [(2i+1)\pi h]}{2\omega_f(2i+1)^5} \right\} \quad (48)$$

Die Arrestzeit τ ergibt sich durch Integration von *Gleichung (42)* in den Grenzen von $t = t_0$ bis $t = t_0 + \tau$. Damit folgt:

$$\tau = \frac{A_n}{|P_{L,n}|} \left\{ \frac{l_0 S_n - l_0^2}{c_f} + \frac{S_n^2 - l_0^2}{2c_n} \right\} = K l_0^2 \quad (49)$$

mit der Proportionalitätskonstanten K :

$$K = \frac{A_n}{|P_{L,n}|} \frac{c_n}{c_f^2} \left\{ \left(\frac{P_{L,n}}{P_{L,w}} - 1 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{P_{L,n}}{P_{L,w}} - 1 \right)^2 - \frac{c_f}{c_n} - \frac{c_f^2}{2c_n^2} \right\} \quad (50)$$

In *Abb. 77* ist die Arrestzeit τ als Funktion der Länge des Eingangskanals l_0^2 für zwei verschiedene Aspektverhältnisse $\gamma = 2,9$ und $\gamma = 1,8$ der Ast-Kanäle dargestellt. Die Länge des Eingangskanals wurde dabei jeweils um etwa eine Größenordnung variiert. Sofern sich die Rückwärtsbewegung des Meniskus M_w vernachlässigen lässt, sind die experi-

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

mentell bestimmten Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Sobald der Meniskus M_w so weit zurückgezogen wird, dass er die hintere Wand der Y-Gabelung berührt, sind die experimentellen Werte für die Arrestzeit allerdings sehr viel größer als die berechneten Werte. Dies liegt vermutlich daran, dass zum einen der Strömungswiderstand in der Y-Gabelung erhöht wird und zum anderem, in diesem Fall zunächst noch eine zusätzliche Kraft aufgebracht werden muss, um den Meniskus M_w von der Kanalwand wieder loszulösen.

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

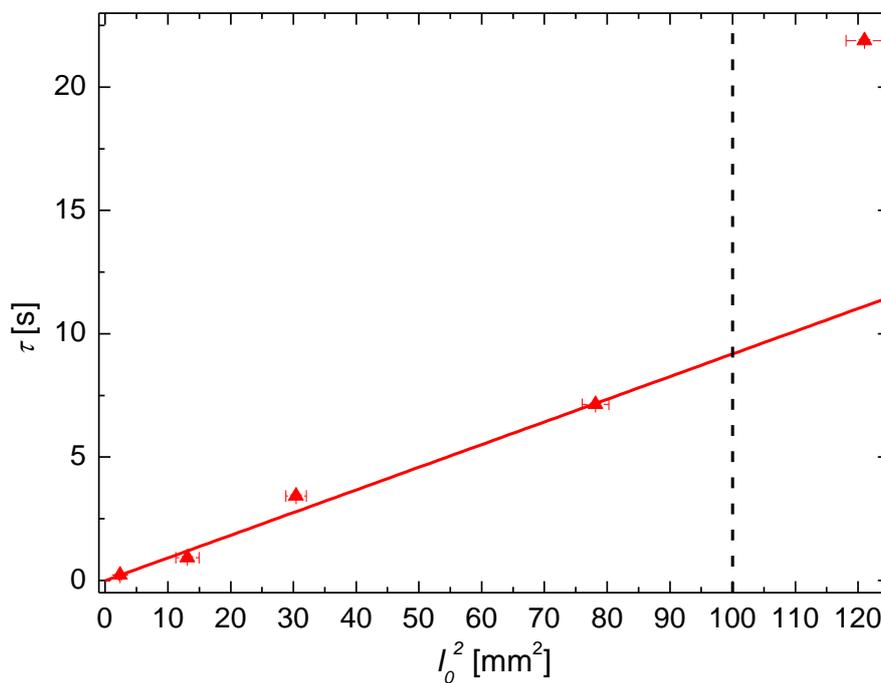
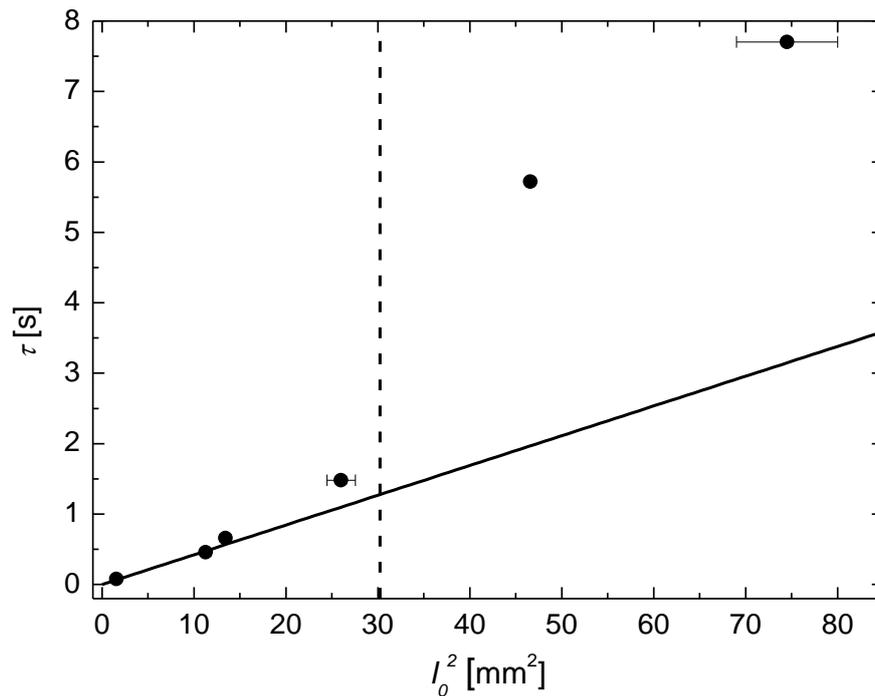


Abb. 77: Arrestzeit τ als Funktion von I_0^2 für die Geometrie A (oben) und B (unten). Die durchgezogene Linie repräsentiert das theoretische Verhalten nach *Gleichung (49)*. Die gestrichelten Linien markieren jeweils den Grenzwert der Eingangskanallänge, wenn die Rückwärtsbewegung des Meniskus M_w nicht mehr vernachlässigbar ist.

V. Experimente mit selbst-getriebenen Fronten

Für Proben bei denen die Rückwärtsbewegung des Meniskus M_w vernachlässigt werden konnte, wurde zudem die Strecke S_n ausgewertet, die der Meniskus M_n in der Zeitspanne von t_0 bis $t_0 + \tau$ zurücklegt. In *Abb. 78* ist die Strecke S_n als Funktion der reskalierten Länge l_0 des Eingangskanals nach *Gleichung (47)* aufgetragen. Da die Breite des schmalen Kanals w_n und des Eingangskanals w_f nicht sehr stark variiert wurden, ändert sich der Geometriefaktor F kaum und ist für alle verwendeten Geometrien nahe 1 ($1,03 < F < 1,09$). Daher wurde in *Abb. 78* der Einfachheit halber $[l_0 * ((h + w_n)/(h + w_w) * (w_w/w_n) - 1) * ((w_n^3)/(w_f^3))]$ als Skalierungsparameter verwendet. Die durchgezogene Linie zeigt die mit *Gleichung (47)* und $F = 1$ theoretisch berechneten Daten.

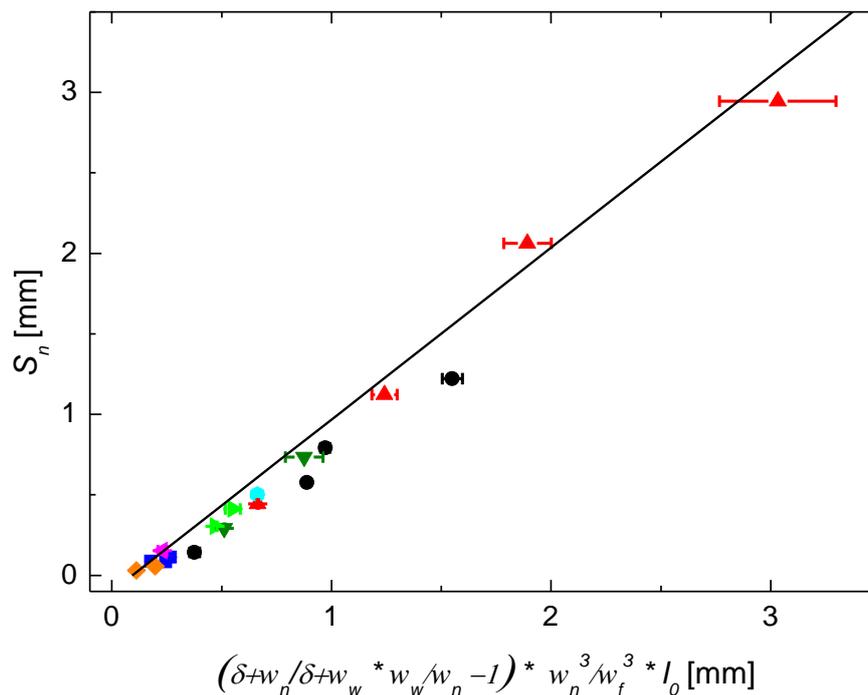


Abb. 78: Strecke S_n als Funktion der reskalierten Länge des Eingangskanals l_0 nach *Gleichung (47)* mit $F = 1$. Die experimentellen Daten setzen sich aus den acht verschiedenen Geometrien aus *Tabelle 4* zusammen: A (●), B (▲), C (◆), D (■), E (◀), F (▶), G (▼) und H (●). Die durchgezogene Linie zeigt die mit *Gleichung (47)* und $F = 1$ theoretisch berechneten Daten.

Die experimentellen Werte stimmen auch hier sehr gut mit den theoretischen Erwartungen überein. Die Auswertung belegt, dass sich die Verdrängungsprozesse in einem Doubetten-Modell nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit dem Lucas-Washburn-Gesetz beschreiben lassen, wenn die Druckbedingungen in den drei Kanälen berücksichtigt werden.

VI. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Verdrängungsverhalten von einem Zwei-Phasen-Fluss in porösen Medien ausführlich untersucht und diskutiert. Dazu wurden mittels mikrofluidischer Methoden quasi-zweidimensionale, transparente Modellsysteme, für ein Medium mit relativ kurzen Porenkanälen (z.B. *Sandstein*) und für ein Medium mit ausgedehnten Porenkanälen (z.B. *VYCOR-Glas*) entwickelt. Diese Modellsysteme erlauben eine einfache und direkte Beobachtung der Verdrängungsmechanismen durch die Methode der optischen Hochgeschwindigkeitsmikroskopie mit einer sehr guten zeitlichen und räumlichen Auflösung, sodass wichtige Aspekte des getriebenen und selbst-getriebenen Frontverhaltens in kapillardominierten Systemen detailliert untersucht werden konnten.

Für zufallsverteilte Zylinderstrukturen, die ein zweidimensionales Modell für ein poröses Medium mit relativ kurzen Porenkanälen darstellen, wurde zunächst eine sehr detaillierte Parameterstudie mit getriebenen Fronten durchgeführt, um die relevanten Parameter zu identifizieren, die das Verdrängungsverhalten für typische Reservoirbedingungen in einem Ölfeld dominieren. Es wurde gezeigt, dass in einem Regime, in dem Kapillarkräfte klar dominieren, die Frontgeschwindigkeiten und Viskositäten der verwendeten Fluide keinen Einfluss auf die Effizienz der Verdrängungsprozesse haben. Für eine Struktur mit 15 % Packungsdichte wurde zudem eine kritische Kapillarnzahl explizit bestimmt, die eine obere Beschränkung des rein kapillarkraftdominierten Regimes angibt. In diesem Bereich ist das Verdrängungsverhalten einzig von den Benetzungseigenschaften der beteiligten Fluide abhängig. Durch die Verwendung verschiedener Fluidkombinationen, unterschiedlicher Probenmaterialien und durch Manipulation der Benetzungseigenschaften durch Tenside, konnte der fortschreitende Kontaktwinkel des injizierten Fluides zwischen 20° und 180° variiert werden. In dem benetzenden Regime, für Kontaktwinkel $\theta < 80^\circ$ ist die Front sehr kompakt und fast die gesamte zu verdrängende Phase wurde von der injizierten Phase aus der porösen Matrix herausgespült. Das Verdrängungsmuster hängt für Kontaktwinkel $\theta < 80^\circ$ nicht explizit von dem Kontaktwinkel ab. Auch für Kontaktwinkel $\theta > 125^\circ$ ist das Verdrängungsmuster unabhängig von dem genauen Kontaktwinkel. In diesem nicht-benetzenden Regime ist die Front stark durch eine kapillare Fingerbildung bestimmt. Dadurch ist die Front sehr stark verästelt und es bleiben sehr viele Einschlüsse der zu verdrängenden Phase zurück. In dem neutralen Regime, d.h., für Kontaktwinkel $80^\circ < \theta < 125^\circ$, ist das Verdrängungsmuster hingegen sehr stark von dem Kontaktwinkel der injizierten Phase abhängig. Die Frontrauigkeit und die endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase nehmen mit steigendem Kontaktwinkel stark zu. Geometrieparameter wie die Packungsdichte oder die Strukturhöhe, haben einen Einfluss auf die exakten Absolutwerte, ändern aber nicht das generelle Verhalten. Die experimentellen Ergebnisse wurden auch mit den Ergebnissen von numerischen Simulationen verglichen und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Die starke Abhängigkeit von den Benetzungseigenschaften des 2D-Verdrängungsverhaltens wurde detailliert diskutiert und anhand des theoretischen Modells von Cieplak und Robbins ausgewertet. Cieplak und Robbins unterscheiden in ihrem Modell drei unterschiedliche Frontinstabilitäten (*Burst*, *Touch*, *Koaleszenz*), die zu einem Fortschrei-

VI. Zusammenfassung

ten der Front führen können. Durch die außerordentlich gute zeitliche und räumliche Auflösung der Experimente war es weitgehend möglich, jeden einzelnen Porenfüllvorgang zu beobachten und ihn einem der drei Mechanismen zuzuordnen. Die Auswertung der Experimente zeigte dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen von Cieplak und Robbins: Für Kontaktwinkel $\theta > 125^\circ$ wird der Verdrängungsprozess von sog. *Bursts* dominiert, wodurch sich eine sehr raue Front ausbildet und für Kontaktwinkel $\theta < 80^\circ$ dominieren *Koaleszenzen* und *Touches*. Für Kontaktwinkel $80^\circ < \theta < 125^\circ$ lässt sich ein Übergang dieser beiden Regime beobachten und gibt es keine eindeutige Dominanz von einem der drei Mechanismen. Es lässt sich auch zeigen, dass die, in der Parameterstudie beobachtete, Abnahme der Frontrauigkeit mit abnehmenden Kontaktwinkel, auf zusätzliche *Koaleszenzen* zurückzuführen ist. Die hier dargestellten Experimente stellen erstmals eine experimentelle Bestätigung dieses Modells dar, bei der systematisch die Benetzungseigenschaften (*hier: der fortschreitende Kontaktwinkel der injizierten Phase*) variiert wurden.

Zudem wurde untersucht, ob die insbesondere bei *Bursts* auftretenden Druckfluktuationen das Verdrängungsmuster beeinflussen können. Es konnte beobachtet werden, dass die Fluktuationen sehr langreichweitig sind und in dem gesamten beobachteten Bereich der Probe auftreten können. Allerdings sind sie in Systemen mit einer hohen Kontaktwinkelhysterese (*typisch für Systeme in denen injizierte und verdrängte Phase eine Flüssigkeit sind*) relativ schwach und haben das hier beobachtete Verhalten nicht entscheidend beeinflusst.

Abschließend wurde zudem das Verhalten einer selbst-getriebenen Front in einem sich in zwei asymmetrische Äste aufspalteten Y-Kanal beobachtet. Es wurde gezeigt, dass sich der Verdrängungsprozess in einem Doubletten-Modell nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit dem Lucas-Washburn-Gesetz beschreiben lässt, wenn die Druckbedingungen in den drei Kanälen berücksichtigt werden. Es ließ sich beobachten, dass bei dem Aufspalten des Meniskus in der Y-Gabelung, das benetzende Fluid zuerst in den schmaleren Kanal eindringt und der Meniskus M_w des breiteren Ast-Kanals für eine Arrestzeit τ an der Y-Gabelung arretiert bleibt. Für Kanäle mit rechteckigem Querschnitt wurde explizit ein Skalierungsgesetz hergeleitet, welche Strecke der Meniskus M_n in dem schmaleren Kanal in dieser Zeit τ zurücklegt. Die experimentellen Daten stimmen auch hier mit den theoretischen Erwartungen quantitativ gut überein.

Anhang A

Anleitung zur Herstellung der mikrofluidischen Proben

I. Herstellung einer Silizium-Gussform im Reinraum

I.1 Reinigung der Siliziumscheibe

- Abspülen mit Isopropanol/Ethanol
- Abblasen mit N₂
- 2 min bei 200°C erhitzen

I.2 Beschichten mit OmniCoat (**nur für SU-8 2005**)

- Siliziumscheibe etwa zu $\frac{3}{4}$ mit OmniCoat bedecken
- Aufschleudern der OmniCoat-Schicht in zwei aufeinander folgenden Schritten (*10 s bei 500 rpm zum Verteilen des Haftungsvermittlers und 30 s bei 3000 rpm um eine geringe Filmdicke zu erreichen*)
- 1 min bei 200°C aushärten

I.3a Strukturieren des Siliziumsubstrats für 4 µm hohe Strukturen

- Siliziumscheibe etwa zu $\frac{3}{4}$ mit SU-8 2005 bedecken
- Aufschleudern des Fotolacks in zwei aufeinander folgenden Schritten (*10 s bei 500 rpm zum Verteilen des Fotolacks auf der Siliziumscheibe und 30 s bei 7000 rpm zum Erreichen der gewünschten Filmdicke*)
- 1 min bei 60°C und 2:30 min bei 95°C ausbacken
- Fotomaske durch Vakuumsaugung auf dem Wafer fixieren und 2 x 15 s belichten mit einer Pause von etwa 30 s
- 1 min bei 60°C, 2 min bei 95°C und nochmal 1 min bei 60°C ausbacken
- 2 min auf einem Kreisschüttler in Entwicklerlösung eintauchen und anschließend mit Aceton und Isopropanol abspülen

I.3b Strukturieren des Siliziumsubstrats für 30 µm hohe Strukturen

- Siliziumscheibe etwa zu $\frac{3}{4}$ mit SU-8 2025 bedecken
- Aufschleudern des Fotolacks in zwei aufeinander folgenden Schritten (*5 s bei 500 rpm zum Verteilen des Fotolacks auf der Siliziumscheibe und 40 s bei 2500 rpm zum Erreichen der gewünschten Filmdicke*)
- 1 min bei 65°C und 3 min bei 95°C und nochmals 1 min bei 65°C ausbacken
- Fotomaske durch Vakuumsaugung auf dem Wafer fixieren und 2 x 11 s belichten mit einer Pause von etwa 30 s

Anhang A

- 1 min bei 65°C und 2 min bei 95°C und nochmals 1 min bei 65°C ausbacken
- 5 min auf einem Kreisschüttler in Entwicklerlösung eintauchen und anschließend mit Aceton und Isopropanol abspülen

I.3c Strukturieren des Siliziumsubstrats für 100 µm hohe Strukturen

- Siliziumscheibe etwa zu $\frac{3}{4}$ mit SU-8 100 bedecken
- Aufschleudern des Fotolacks in zwei aufeinander folgenden Schritten (*10 s bei 500 rpm zum Verteilen des Fotolacks auf der Siliziumscheibe und 30 s bei 1400 rpm zum Erreichen der gewünschten Filmdicke*)
- 15 min bei 65°C und 40 min bei 95°C ausbacken
- Fotomaske durch Vakuumansaugung auf dem Wafer fixieren und 2 x 30 s belichten mit einer Pause von etwa 30 s
- 1 min bei 65°C, 8 min bei 95°C
- 10 min auf einem Kreisschüttler in Entwicklerlösung eintauchen und anschließend mit Aceton und Isopropanol abspülen

II. Herstellung eines PDMS (*Sylgard 184*)-Stempels

- Vorpolymer und Vernetzer im Verhältnis 10:1 mischen
- Gussform in Petrischale legen und etwa 5 g SYG184 eingießen
- Lufteinschlüsse entgasen
- 3 h bei 75°C ausbacken
- PDMS-Stempel aus Petrischale entfernen

III. Herstellung einer mikrofluidischen UV-Klebstoff-Probe

- einige Tropfen *NOA 83H* (bzw. *NOA 61*) ins Zentrum des PDMS-Stempels auftropfen
- mit Mikroskopie-Deckglas abdecken, um eine möglichst homogene Schicht zu erhalten
- 10 min für *NOA 83H* (bzw. 1 h für *NOA 61*) mit UV-Licht (254/366 nm) belichten
- Klebstoff-Abguss ablösen und auf einen Objektträger legen, in den die Löcher für die Zuleitungen bereits gebohrt sind
- Klebstoff leicht andrücken und 10 min bei 125°C ausbacken

IV. Verbinden mit Anschlüssen

- Klebstoff für die Anschlüsse erhitzen, Bauteil bei 50°C vorwärmen
- Anschlüsse fest auf den Klebstoff drücken und die Löcher der Anschlüsse sauber ausstechen
- Anschlüsse mit Gewicht (~200g) auf das Bauteil drücken und 2 h bei 100°C erhitzen

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Skizze eines porösen Mediums	- 8 -
Abb. 2: Skizze des Poiseuille-Fluss zwischen zwei parallelen Platten [53]	- 14 -
Abb. 3: „Kraftschema“ eines Flüssigkeitsmoleküls	- 15 -
Abb. 4: Skizze eines hängenden Tropfens (aus [55]),	- 16 -
Abb. 5: Schemazeichnung der Definition des statischen Kontaktwinkels ϑ	- 17 -
Abb. 6: Skizze zweier dünner Kapillaren im Flüssigkeitsbad	- 18 -
Abb. 7: Schematische Skizze des Poren-Modells von I. Chatzis und F. Dullien [69].....	- 20 -
Abb. 8: Skizze eines typischen Poren-Netzwerks.	- 23 -
Abb. 9: Skizze eines Kolbenfluss in einer Pore.....	- 24 -
Abb. 10: Phasendiagramm für Drainage von R. Lenormand [50].	- 26 -
Abb. 11: Skizze der Verdrängungsmechanismen für Imbibition.	- 28 -
Abb. 12: Phasendiagramm für Imbibition nach [71].....	- 29 -
Abb. 13: Maximale stabile Krümmung eines Meniskus zwischen zwei Kreisscheiben	- 32 -
Abb. 14: Füllen des Porenkanals durch einen <i>Burst</i>	- 32 -
Abb. 15: Füllen des Porenkanals durch einen <i>Touch</i>	- 33 -
Abb. 16: Füllen des Porenkanals durch einen <i>Koaleszenz</i>	- 33 -
Abb. 17: Schematische Darstellung der " <i>weichen Lithographie</i> ".	- 40 -
Abb. 18: Vollständiger Versuchsaufbau.....	- 42 -
Abb. 19: Skizze der mikrofluidischen Kanalgeometrie	- 43 -
Abb. 20: Zufallsstruktur mit 15 % Packungsdichte.	- 44 -
Abb. 21: Zufallsstruktur mit 30 % Packungsdichte.	- 44 -
Abb. 22: Grenzflächenspannung von FC-75 in Wasser.	- 46 -
Abb. 23: Geschwindigkeitsabhängigkeit des fortschreitenden Kontaktwinkels.	- 49 -
Abb. 24: Zeitserie eines typischen Verdrängungsexperimentes.	- 52 -
Abb. 25: Bearbeitungsschritte der Bildauswertung.....	- 53 -
Abb. 26: Einfluss der Schwellwertlegung auf die Auswertung.	- 54 -
Abb. 27: Sättigung der zu verdrängenden Phase	- 55 -
Abb. 28: finale Ölsättigung als Funktion der Kapillarzahl Ca	- 56 -
Abb. 29: finale Sättigung als Funktion der Kapillarzahl Ca	- 57 -

Abb. 30: Ölsättigungskurve als Funktion des injizierten Volumens	- 58 -
Abb. 31: Ölsättigungskurve als Funktion des injizierten Volums	- 59 -
Abb. 32: finale (<i>oben</i>) bzw. endgültige (<i>unten</i>) Sättigung als Funktion von Ca'	- 60 -
Abb. 33: optische Aufnahmen der finalen Sättigung.....	- 61 -
Abb. 34: Phasendiagramm.....	- 62 -
Abb. 35: finale Sättigung als Funktion der Kapillarzahl Ca''	- 63 -
Abb. 36: finale bzw. endgültige Sättigung der zu verdrängenden Phase.....	- 64 -
Abb. 37: endgültige Sättigung für $\theta \approx 180^\circ$	- 65 -
Abb. 38: Zeitserien für verschiedene Benetzungssituationen.....	- 66 -
Abb. 39: finale Sättigung für Kontaktwinkel $79^\circ < \theta < 117^\circ$	- 67 -
Abb. 40: finale Sättigung der zu verdrängenden Phase	- 68 -
Abb. 41: finale Sättigung für 30 % Packungsdichte	- 68 -
Abb. 42: finale Sättigung der zu verdrängenden Phase	- 69 -
Abb. 43: Einfluss der asymmetrischen Benetzungseigenschaften.	- 71 -
Abb. 44: Skizze der mikrofluidischen Probe.	- 72 -
Abb. 45: Vergleich der finalen und endgültige Sättigung.....	- 73 -
Abb. 46: Vergleich der finalen Sättigung	- 75 -
Abb. 47: Vergleich der finalen Sättigung der zu verdrängenden Phase.....	- 76 -
Abb. 48: Vergleich der Frontlängen für Experiment und Simulation.	- 77 -
Abb. 49: Vergleich der endgültigen Sättigung.....	- 79 -
Abb. 50: Frontinstabilitäten nach [89].....	- 80 -
Abb. 51: Histogramm der Frontinstabilitäten.....	- 81 -
Abb. 52: Zeitserie für $\theta < 10^\circ$	- 82 -
Abb. 53: Zeitserie für $\theta = 79^\circ$	- 83 -
Abb. 54: Histogramm der Frontinstabilitäten.....	- 84 -
Abb. 55: Durchschnittlicher Porenkanaldurchmesser	- 86 -
Abb. 56: Relative Verteilung der Porenkanaldurchmesser	- 88 -
Abb. 57: theoretische maximale stabile Krümmung	- 89 -
Abb. 58: Druckausgleichsströmungen nach einem Burst.....	- 90 -
Abb. 59: Histogramm der Porenkanaldurchmesser	- 91 -
Abb. 60: Zeitserie für ein Verdrängungsexperiment	- 92 -
Abb. 61: Normierter Porenkanaldurchmesser als Funktion der Zeit.	- 93 -
Abb. 62: Lokale Auswertung der Krümmung der Menisken.....	- 95 -
Abb. 63: Skizze der mikrofluidischen Probe zur Bestimmung des Druckabfalls.....	- 96 -

Abb. 64: Zeitserie für ein Verdrängungsexperiment.	- 97 -
Abb. 65: Zeitliche Entwicklung der einzelnen Menisken in Abb. 64.....	- 98 -
Abb. 66: Auswertung der "Geschwindigkeit" des Druckabfalls.....	- 99 -
Abb. 67: Mikroskopaufnahme einer typischen mikrofluidischen Probe.	- 103 -
Abb. 68: typische Zeitserie eines selbstgetriebenen Meniskus in einer Y-Gabelung.....	- 104 -
Abb. 69: automatisierte Auswertung der Experimente	- 105 -
Abb. 70: manuelle Auswertung der Experimente mit selbst-getriebenen Fronten.....	- 105 -
Abb. 71: Vergleich der manuellen und automatisierten Auswertemethode.....	- 106 -
Abb. 72: Detaillierte Darstellung des Meniskus in der Y-Gabelung aus Abb. 68.....	- 107 -
Abb. 73: Zeitliche Entwicklung des Meniskus in der Y-Gabelung.....	- 108 -
Abb. 74: Schematische Darstellung der Y-Gabelung	- 109 -
Abb. 75: Zeitliche Entwicklung der Menisken.....	- 112 -
Abb. 76: Geschwindigkeiten der Menisken	- 113 -
Abb. 77: Arrestzeit τ als Funktion von I_0^2	- 116 -
Abb. 78: Strecke S_n als Funktion der reskalierten Länge des Eingangskanals	- 117 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: physikalische Eigenschaften der verwendeten Fluide	- 45 -
Tabelle 2: Grenzflächenspannung aller in dieser Arbeit verwendeter Systeme.	- 47 -
Tabelle 3: Dynamischer Kontaktwinkel aller in dieser Arbeit verwendeter Systeme. .	- 50 -
Tabelle 4: Übersicht der Geometrie-Parameter aller verwendeter Strukturen.....	- 102 -

Literaturverzeichnis

- [1] D. Rajagopalan, A. P. Aneja, and J.-M. Marchal, "Modeling Capillary Flow in Complex Geometries," *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 9, pp. 813–821, Sep. 2001.
- [2] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes, "Science and technology for water purification in the coming decades.," *Nature*, vol. 452, no. 7185, pp. 301–10, Mar. 2008.
- [3] R. Anderson, L. Zhang, Y. Ding, M. Blanco, X. Bi, and D. P. Wilkinson, "A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 4531–4553, Aug. 2010.
- [4] J. Bear, *Dynamics of Fluids in Porous Media*. 1988.
- [5] M. Sahimi, *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches*. John Wiley & Sons, 2012, p. 718.
- [6] A. Muggeridge, A. Cockin, K. Webb, H. Frampton, I. Collins, T. Moulds, and P. Salino, "Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits.," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, no. 2006, p. 20120320, Jan. 2014.
- [7] V. Alvarado and E. Manrique, "Enhanced Oil Recovery: An Update Review," *Energies*, vol. 3, no. 9, pp. 1529–1575, Aug. 2010.
- [8] E. Tzimas and A. Georgakaki, "Enhanced oil recovery using carbon dioxide in the European energy system," *Rep. EUR*, no. December, 2005.
- [9] F. M. Orr, *Theory of gas injection processes*. Tie-Line Publications, 2007, p. 381.
- [10] R. B. Needham and P. H. Doe, "Polymer Flooding Review," *J. Pet. Technol.*, vol. 39, no. 12, pp. 1503–1507, Apr. 1987.
- [11] G. Hirasaki, C. A. Miller, and M. Puerto, "Recent Advances in Surfactant EOR," *SPE J.*, vol. 16, no. 04, pp. 889–907, Apr. 2011.
- [12] W. G. Anderson, "Wettability Literature Survey Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability," *J. Pet. Technol.*, vol. 39, no. 11, pp. 1453–1468, Apr. 1987.
- [13] W. G. Anderson, "Wettability Literature Survey-Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding," *J. Pet. Technol.*, vol. 39, no. 12, pp. 1605–1622, Apr. 1987.
- [14] T. Babadagli, "Development of mature oil fields — A review," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 57, no. 3–4, pp. 221–246, Jun. 2007.

Literaturverzeichnis

- [15] C. Beal, "The Viscosity of Air, Water, Natural Gas, Crude Oil and Its Associated Gases at Oil Field Temperatures and Pressures," *Trans. AIME*, vol. 165, no. 01, pp. 94–115, Apr. 1946.
- [16] E. Amott, "Observations Relating to the Wettability of Porous Rock," *Pet. Trans. AIME*, vol. 216, pp. 156–162, Jan. 1959.
- [17] G. V. Chilingar and T. F. Yen, "Some Notes on Wettability and Relative Permeabilities of Carbonate Reservoir Rocks, II," *Energy Sources*, vol. 7, no. 1, pp. 67–75, Jan. 1983.
- [18] N. R. Morrow, "Wettability and Its Effect on Oil Recovery," *J. Pet. Technol.*, vol. 42, no. 12, pp. 1476–1484, Apr. 1990.
- [19] M. Blunt, M. King, and H. Scher, "Simulation and theory of two-phase flow in porous media," *Phys. Rev. A*, vol. 46, no. 12, pp. 7680–7699, Dec. 1992.
- [20] C. T. Miller, G. Christakos, P. T. Imhoff, J. F. McBride, J. A. Pedit, and J. A. Trangenstein, "Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches," *Adv. Water Resour.*, vol. 21, no. 2, pp. 77–120, Mar. 1998.
- [21] M. J. Blunt, "Flow in porous media — pore-network models and multiphase flow," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 197–207, Jun. 2001.
- [22] M. Singh and K. K. Mohanty, "Dynamic modeling of drainage through three-dimensional porous materials," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 1, pp. 1–18, Jan. 2003.
- [23] M. G. Gerritsen and L. J. Durlofsky, "MODELING FLUID FLOW IN OIL RESERVOIRS," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 37, no. 1, pp. 211–238, Jan. 2005.
- [24] M. Prodanović, W. B. Lindquist, and R. S. Seright, "3D image-based characterization of fluid displacement in a Berea core," *Adv. Water Resour.*, vol. 30, no. 2, pp. 214–226, Feb. 2007.
- [25] A. Riaz, G.-Q. Tang, H. Tchelepi, and A. Kovscek, "Forced imbibition in natural porous media: Comparison between experiments and continuum models," *Phys. Rev. E*, vol. 75, no. 3, p. 036305, Mar. 2007.
- [26] Y. Tanino and M. J. Blunt, "Capillary trapping in sandstones and carbonates: Dependence on pore structure," *Water Resour. Res.*, vol. 48, no. 8, p. n/a–n/a, Aug. 2012.
- [27] S. Iglauer, M. a Fernø, P. Shearing, and M. J. Blunt, "Comparison of residual oil cluster size distribution, morphology and saturation in oil-wet and water-wet sandstone.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 375, no. 1, pp. 187–92, Jun. 2012.

Literaturverzeichnis

- [28] X. Zhao, M. J. Blunt, and J. Yao, "Pore-scale modeling: Effects of wettability on waterflood oil recovery," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 71, no. 3–4, pp. 169–178, Apr. 2010.
- [29] J. G. Celauro, V. A. Torrealba, Z. T. Karpyn, K. A. Klise, and S. A. McKenna, "Pore-scale multiphase flow experiments in bead packs of variable wettability," *Geofluids*, vol. 14, no. 1, pp. 95–105, Feb. 2014.
- [30] J. Murison, B. Semin, J.-C. Baret, S. Herminghaus, M. Schröter, and M. Brinkmann, "Wetting Heterogeneities in Porous Media Control Flow Dissipation," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 2, no. 3, p. 034002, Sep. 2014.
- [31] Z. T. Karpyn, M. Piri, and G. Singh, "Experimental investigation of trapped oil clusters in a water-wet bead pack using X-ray microtomography," *Water Resour. Res.*, vol. 46, no. 4, p. W04510, Apr. 2010.
- [32] J. H. Dunsmuir, S. R. Ferguson, K. L. D'Amico, and J. P. Stokes, "X-Ray Microtomography: A New Tool for the Characterization of Porous Media," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1991.
- [33] P.-E. Øren and S. Bakke, "Reconstruction of Berea sandstone and pore-scale modelling of wettability effects," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 39, no. 3–4, pp. 177–199, Sep. 2003.
- [34] L. Leu, S. Berg, F. Enzmann, R. T. Armstrong, and M. Kersten, "Fast X-ray Micro-Tomography of Multiphase Flow in Berea Sandstone: A Sensitivity Study on Image Processing," *Transp. Porous Media*, vol. 105, no. 2, pp. 451–469, Sep. 2014.
- [35] S. Schlüter, A. Sheppard, K. Brown, and D. Wildenschild, "Image processing of multiphase images obtained via X-ray microtomography: A review," *Water Resour. Res.*, vol. 50, no. 4, pp. 3615–3639, Apr. 2014.
- [36] Å. Haugen, M. A. Fernø, Ø. Bull, and A. Graue, "Wettability Impacts on Oil Displacement in Large Fractured Carbonate Blocks," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 3020–3027, May 2010.
- [37] N. K. Karadimitriou and S. M. Hassanizadeh, "A Review of Micromodels and Their Use in Two-Phase Flow Studies," *Vadose Zo. J.*, vol. 11, no. 3, Aug. 2012.
- [38] C. Tsakiroglou, O. Vizika-Kavvadias, and R. Lenormand, "USE OF MICROMODELS TO STUDY MULTIPHASE FLOW IN POROUS MEDIA," *Proc. Int. Symp. Soc. Core Anal.*, pp. 1–13, 2013.
- [39] A. C. Payatakes, "Dynamics of Oil Ganglia During Immiscible Displacement in Water-Wet Porous Media," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 14, no. 1, pp. 365–393, Jan. 1982.

Literaturverzeichnis

- [40] E. Flekkøy, J. Schmittbuhl, F. Løvholt, U. Oxaal, K. Jørgen Måløy, and P. Aagaard, "Flow paths in wetting unsaturated flow: Experiments and simulations," *Phys. Rev. E*, vol. 65, no. 3, p. 036312, Feb. 2002.
- [41] G. Løvoll, Y. Méheust, R. Toussaint, J. Schmittbuhl, and K. Måløy, "Growth activity during fingering in a porous Hele-Shaw cell," *Phys. Rev. E*, vol. 70, no. 2, p. 026301, Aug. 2004.
- [42] K. Tallakstad, G. Løvoll, H. Knudsen, T. Ramstad, E. Flekkøy, and K. Måløy, "Steady-state, simultaneous two-phase flow in porous media: An experimental study," *Phys. Rev. E*, vol. 80, no. 3, p. 036308, Sep. 2009.
- [43] M. Erpelding, S. Sinha, K. T. Tallakstad, A. Hansen, E. G. Flekkøy, and K. J. Måløy, "A Direct Comparison Between a Slow Pore Scale Drainage Experiment and a 2D Lattice Boltzmann Simulation," *Phys. Rev. E*, vol. 88, no. 5, p. 053004, Nov. 2013.
- [44] F. Moebius and D. Or, "Interfacial jumps and pressure bursts during fluid displacement in interacting irregular capillaries.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 377, no. 1, pp. 406–15, Jul. 2012.
- [45] Y. Xia and G. Whitesides, "Soft lithography," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, no. 12, 1998.
- [46] N.-T. Nguyen, *Mikrofluidik: Entwurf, Herstellung und Charakterisierung*. Vieweg+Teubner Verlag, 2004, p. 256.
- [47] H. Shaw, "Investigation of the nature of surface resistance of water and of stream-line motion under certain experimental conditions," *Trans. Instn Nav. Arch. Lond.*, vol. 40, p. 21, 1898.
- [48] R. K. Shah and A. L. London, *Laminar Flow Forced Convection in Ducts: A Source Book for Compact Heat Exchanger Analytical Data*. 1978.
- [49] H. Ohtake, Y. Koizumi, and H. Takahashi, "Frictional Pressure Drops of Single-Phase and Gas-Liquid Two-Phase Flows in Circular and Rectangular Microchannels," in *ASME 3rd International Conference on Microchannels and Minichannels, Parts A and B*, 2005, pp. 659–664.
- [50] R. Lenormand, E. Touboul, and C. Zarcone, "Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media," *J. Fluid Mech.*, vol. 189, no. -1, p. 165, Apr. 1988.
- [51] M. Dong and J. Zhou, "Characterization of waterflood saturation profile histories by the 'complete' capillary number," *Transp. Porous media*, vol. 31, pp. 213–237, 1998.
- [52] A. R. Kopf-Sill and G. M. Homsy, "Nonlinear unstable viscous fingers in Hele–Shaw flows. I. Experiments," *Phys. Fluids*, vol. 31, no. 2, p. 242, Feb. 1988.

Literaturverzeichnis

- [53] H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*. OUP Oxford, 2008, p. 346.
- [54] C. Gerthsen and D. Meschede, *Gerthsen Physik*. Springer, 2003, p. 1157.
- [55] J. M. ANDREAS, E. A. HAUSER, and W. B. TUCKER, "BOUNDARY TENSION BY PENDANT DROPS 1," *J. Phys. Chem.*, vol. 42, no. 8, pp. 1001–1019, Jan. 1937.
- [56] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, no. January, pp. 65–87, Jan. 1805.
- [57] S. G. Kandlikar and M. E. Steinke, "Contact angles and interface behavior during rapid evaporation of liquid on a heated surface," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 45, no. 18, pp. 3771–3780, Aug. 2002.
- [58] E. B. Gutoff and C. E. Kendrick, "Dynamic contact angles," *AIChE J.*, vol. 28, no. 3, pp. 459–466, May 1982.
- [59] R. L. Hoffman, "A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid—gas systems," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 228–241, Feb. 1975.
- [60] M. Bracke, F. De Voeght, and P. Joos, "The kinetics of wetting: the dynamic contact angle," in *Trends in Colloid and Interface Science III SE - 24*, vol. 79, P. Bothorel and E. J. Dufourc, Eds. Steinkopff, 1989, pp. 142–149.
- [61] X. Li, X. Fan, A. Askounis, K. Wu, K. Sefiane, and V. Koutsos, "An experimental study on dynamic pore wettability," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 104, pp. 988–997, Dec. 2013.
- [62] R. Lucas, "Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten," *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 23, no. 1, pp. 15–22, Jul. 1918.
- [63] E. W. Washburn, "The Dynamics of Capillary Flow," *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, Mar. 1921.
- [64] D. Quéré, "Inertial capillarity," *Europhys. Lett.*, vol. 39, no. 5, pp. 533–538, Sep. 1997.
- [65] M. Stange, M. E. Dreyer, and H. J. Rath, "Capillary driven flow in circular cylindrical tubes," *Phys. Fluids*, vol. 15, no. 9, pp. 2587–2601, Sep. 2003.
- [66] W. Rose and P. A. Witherspoon, *Studies of Waterflood Performance. Part 2: Trapping Oil in a Pore Doublet*. 1956.
- [67] W. G. Laidlaw and N. C. Wardlaw, "A theoretical and experimental investigation of trapping in pore doublets," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 61, no. 5, pp. 719–727, Oct. 1983.

Literaturverzeichnis

- [68] K. S. Sorbie, Y. Z. Wu, and S. R. McDougall, "The Extended Washburn Equation and Its Application to the Oil/Water Pore Doublet Problem," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 174, no. 2, pp. 289–301, Sep. 1995.
- [69] I. Chatzis and F. A. L. Dullien, "Dynamic immiscible displacement mechanisms in pore doublets: Theory versus experiment," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 91, no. 1, pp. 199–222, Jan. 1983.
- [70] F. G. Wolf, L. O. E. dos Santos, and P. C. Philippi, "Micro-hydrodynamics of immiscible displacement inside two-dimensional porous media," *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 4, no. 4, pp. 307–319, Jun. 2007.
- [71] R. Lenormand, "Liquids in porous media," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, no. 5, pp. SA79–SA88, Dec. 1990.
- [72] D. Wilkinson and J. F. Willemsen, "Invasion percolation: a new form of percolation theory," *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 16, no. 14, pp. 3365–3376, Oct. 1983.
- [73] D. Wilkinson, "Percolation model of immiscible displacement in the presence of buoyancy forces," *Phys. Rev. A*, vol. 30, no. 1, pp. 520–531, Jul. 1984.
- [74] C. P. Stark, "An invasion percolation model of drainage network evolution," *Nature*, vol. 352, no. 6334, pp. 423–425, Aug. 1991.
- [75] C. Zhang, M. Oostrom, and T. Wietsma, "Influence of viscous and capillary forces on immiscible fluid displacement: Pore-scale experimental study in a water-wet micromodel demonstrating viscous and capillary fingering," *Energy ...*, 2011.
- [76] A. Krummel, S. Datta, S. Münster, and D. Weitz, "Visualizing multiphase flow and trapped fluid configurations in a model three dimensional porous medium," *AIChE J.*, vol. 59, no. 3, 2013.
- [77] M. Hashemi, B. Dabir, and M. Sahimi, "Dynamics of two-phase flow in porous media: Simultaneous invasion of two fluids," *AIChE J.*, vol. 45, no. 7, pp. 1365–1382, 1999.
- [78] G. Tørå, T. Ramstad, and a. Hansen, "Anomalous diffusion on clusters in steady-state two-phase flow in porous media in two dimensions," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 87, no. 5, p. 54002, Sep. 2009.
- [79] C. Cottin, H. Bodiguel, and A. Colin, "Drainage in two-dimensional porous media: From capillary fingering to viscous flow," *Phys. Rev. E*, vol. 82, no. 4, p. 046315, Oct. 2010.
- [80] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr, "Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts," *J. Fluid Mech.*, vol. 135, no. -1, p. 337, Apr. 1983.

Literaturverzeichnis

- [81] N. Wardlaw and L. Yu, "Fluid topology, pore size and aspect ratio during imbibition," *Transp. porous media*, vol. 3, pp. 17–34, 1988.
- [82] R. Lenormand and C. Zarcone, "Role Of Roughness And Edges During Imbibition In Square Capillaries," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1984.
- [83] A. Abrams, "The Influence of Fluid Viscosity, Interfacial Tension, and Flow Velocity on Residual Oil Saturation Left by Waterflood," *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 15, no. 05, pp. 437–447, Apr. 1975.
- [84] G. N. Constantinides and A. C. Payatakes, "Effects of Precursor Wetting Films in Immiscible Displacement Through Porous Media," *Transp. Porous Media*, vol. 38, no. 3, pp. 291–317, Mar. 2000.
- [85] J. Stokes, D. Weitz, J. Gollub, a Dougherty, M. Robbins, P. Chaikin, and H. Lindsay, "Interfacial stability of immiscible displacement in a porous medium.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 14, pp. 1718–1721, Oct. 1986.
- [86] A. Al-Futaisi and T. W. Patzek, "Secondary imbibition in NAPL-invaded mixed-wet sediments.," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 74, no. 1–4, pp. 61–81, Oct. 2004.
- [87] J. Newcombe, J. McGhee, and M. J. Rzasa, "Wettability Versus Displacement in Water Flooding in Unconsolidated Sand Columns," vol. 204. Society of Petroleum Engineers, 01-Jan-1955.
- [88] H. A. Akhlaghi Amiri and A. A. Hamouda, "Pore-scale modeling of non-isothermal two phase flow in 2D porous media: Influences of viscosity, capillarity, wettability and heterogeneity," *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 61, pp. 14–27, May 2014.
- [89] M. Cieplak and M. Robbins, "Dynamical Transition in Quasistatic Fluid Invasion in Porous Media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 20, pp. 2042–2045, May 1988.
- [90] M. Cieplak and M. Robbins, "Influence of contact angle on quasistatic fluid invasion of porous media," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 16, pp. 11508–11521, Jun. 1990.
- [91] N. Marty, M. Cieplak, and M. Robbins, "Critical phenomena in fluid invasion of porous media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 8, pp. 1058–1061, Feb. 1991.
- [92] W. B. Haines, "Studies in the physical properties of soil. V. The hysteresis effect in capillary properties, and the modes of moisture distribution associated therewith," *J. Agric. Sci.*, vol. 20, no. 01, p. 97, Mar. 1930.
- [93] O. Chapuis and M. Prat, "Influence of wettability conditions on slow evaporation in two-dimensional porous media," *Phys. Rev. E*, vol. 75, no. 4, p. 046311, Apr. 2007.

Literaturverzeichnis

- [94] H. Chraïbi, M. Prat, and O. Chapuis, "Influence of contact angle on slow evaporation in two-dimensional porous media," *Phys. Rev. E*, vol. 79, no. 2, p. 026313, Feb. 2009.
- [95] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, and N. Mayer, "Two-phase flow and evaporation in model fibrous media," *J. Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 258–268, Mar. 2008.
- [96] R. T. Armstrong and S. Berg, "Interfacial velocities and capillary pressure gradients during Haines jumps.," *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, vol. 88, no. 4. p. 043010, Oct-2013.
- [97] K. J. Måløy, L. Furuberg, J. Feder, and T. Jøssang, "Dynamics of slow drainage in porous media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 14, pp. 2161–2164, Apr. 1992.
- [98] L. Furuberg, K. Måløy, and J. Feder, "Intermittent behavior in slow drainage," *Phys. Rev. E*, vol. 53, no. 1, pp. 966–977, Jan. 1996.
- [99] F. Moebius and D. Or, "Inertial forces affect fluid front displacement dynamics in a pore-throat network model," *Phys. Rev. E*, vol. 90, no. 2, p. 023019, Aug. 2014.
- [100] O. Aursjø, G. Løvoll, H. A. Knudsen, E. G. Flekkøy, and K. J. Måløy, "A Direct Comparison Between a Slow Pore Scale Drainage Experiment and a 2D Lattice Boltzmann Simulation," *Transp. Porous Media*, vol. 86, no. 1, pp. 125–134, Jul. 2010.
- [101] S. Berg, H. Ott, S. A. Klapp, A. Schwing, R. Neiteler, N. Brussee, A. Makurat, L. Leu, F. Enzmann, J.-O. Schwarz, M. Kersten, S. Irvine, and M. Stampanoni, "Real-time 3D imaging of Haines jumps in porous media flow.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 110, no. 10, pp. 3755–9, Mar. 2013.
- [102] H. Lorenz and M. Despont, "SU-8: a low-cost negative resist for MEMS," *J. ...*, vol. 7, pp. 121–124, 1997.
- [103] A. Bogdanov and S. Peredkov, "Use of SU-8 photoresist for very high aspect ratio x-ray lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 53, pp. 493–496, 2000.
- [104] A. Del Campo and C. Greiner, "SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, no. 6, pp. R81–R95, Jun. 2007.
- [105] H. Schmid and B. Michel, "Siloxane polymers for high-resolution, high-accuracy soft lithography," *Macromolecules*, pp. 3042–3049, 2000.
- [106] I.-J. Chen and E. Lindner, "The stability of radio-frequency plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces.," *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3118–22, Mar. 2007.

Literaturverzeichnis

- [107] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. Schueller, and G. M. Whitesides, "Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane).," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 23, pp. 4974–84, Dec. 1998.
- [108] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices.," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–54, Dec. 2003.
- [109] C. Hannig, M. Dirschka, K. Länge, S. Neumaier, and B. E. Rapp, "Synthesis and application of photo curable perfluoropolyethers as new material for microfluidics," *Procedia Eng.*, vol. 5, pp. 866–869, 2010.
- [110] D. Bartolo, G. Degré, P. Nghe, and V. Studer, "Microfluidic stickers.," *Lab Chip*, vol. 8, no. 2, pp. 274–9, Feb. 2008.
- [111] "Photron - High Speed Video Camera for Slow Motion Analysis." [Online]. Available: <http://www.photron.com/>.
- [112] C.-W. Park, S. Gorell, and G. M. Homsy, "Two-phase displacement in Hele-Shaw cells: experiments on viscously driven instabilities," *J. Fluid Mech.*, vol. 141, p. 275, Apr. 1984.
- [113] P. G. Saffman and G. Taylor, "The Penetration of a Fluid into a Porous Medium or Hele-Shaw Cell Containing a More Viscous Liquid," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 245, no. 1242, pp. 312–329, Jun. 1958.
- [114] D. D. Huang and M. M. Honarpour, "Capillary end effects in coreflood calculations," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 103–117, Jan. 1998.
- [115] T. Hiller, M. Sanchez de La Lama, and M. Brinkmann, 2015 (in preparation)
- [116] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition*. Taylor & Francis, 2009, p. 2804.
- [117] Wacker-Chemie, "Wacker Siliconöle AK," *Informations-Broschüre*.
- [118] 3M, "datasheet Fluorinert™ Liquids," pp. 1–4.
- [119] D. Muller, M. Malmsten, B. Bergenståhl, J. Hessing, J. Olijve, and F. Mori, "Competitive Adsorption of Gelatin and Sodium Dodecylbenzenesulfonate at Hydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 14, no. 11, pp. 3107–3114, May 1998.
- [120] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, vol. 22. Wiley, 2002, p. 562.
- [121] G. Tillet, B. Boutevin, and B. Ameduri, "Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 191–217, Feb. 2011.

Literaturverzeichnis

- [122] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, and D. Johnson, "On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 137, no. 1, pp. 11–24, Jun. 1990.
- [123] D. Bodas and C. Khan-Malek, "Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 1, pp. 368–373, Apr. 2007.
- [124] M. Akhlaq, P. Götze, D. Kessel, and W. Dornow, "Adsorption of crude oil colloids on glass plates: measurements of contact angles and the factors influencing glass surface properties," *Colloids Surfaces A*, vol. 126, pp. 25–32, 1997.
- [125] J. S. Buckley, "Wetting Alteration of Solid Surfaces by Crude Oils and Their Asphaltenes," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 303–312, May 1998.
- [126] J. S. Buckley, Y. Liu, and S. Monsterleet, "Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils," *SPE J.*, vol. 3, no. 01, pp. 54–61, Apr. 1998.
- [127] G. L. Mack and D. A. Lee, "The Determination of Contact Angles from Measurements of the Dimensions of Small Bubbles and Drops. II. The Sessile Drop Method for Obtuse Angles," *J. Phys. Chem.*, vol. 40, no. 2, pp. 169–176, Jan. 1935.
- [128] A. A. Keller, V. Broje, and K. Setty, "Effect of advancing velocity and fluid viscosity on the dynamic contact angle of petroleum hydrocarbons," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 201–206, Aug. 2007.
- [129] "ImageJ." [Online]. Available: <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- [130] J. C. Russ, *The Image Processing Handbook, Sixth Edition*. CRC Press, 2011, p. 885.
- [131] H. Scholl, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2015 (in preparation)
- [132] R. P. Mayer and R. A. Stowe, "Mercury porosimetry—breakthrough pressure for penetration between packed spheres," *J. Colloid Sci.*, vol. 20, no. 8, pp. 893–911, Oct. 1965.
- [133] J. Hilden and K. Trumble, "Numerical analysis of capillarity in packed spheres: Planar hexagonal-packed spheres," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 267, no. 2, pp. 463–474, Nov. 2003.
- [134] R. T. Armstrong, A. Georgiadis, H. Ott, D. Klemin, and S. Berg, "Critical capillary number: Desaturation studied with fast X-ray computed microtomography," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 41, no. 1, pp. 55–60, Jan. 2014.
- [135] D. Herde, "interface-tracking." [Online]. Available: <https://github.com/dherde/interface-tracking>.

Literaturverzeichnis

- [136] S. Gruener, Z. Sadjadi, H. E. Hermes, A. V Kityk, K. Knorr, S. U. Egelhaaf, H. Rieger, and P. Huber, "Anomalous front broadening during spontaneous imbibition in a matrix with elongated pores.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 26, pp. 10245–50, Jun. 2012.
- [137] E. Aker, K. Måløy, A. Hansen, and G. Batrouni, "A two-dimensional network simulator for two-phase flow in porous media," *Transp. Porous Media*, pp. 163–186, 1998.
- [138] H. Mehrabian, P. Gao, and J. J. Feng, "Wicking flow through microchannels," *Phys. Fluids*, vol. 23, no. 12, p. 122108, 2011.
- [139] Z. Sadjadi, M. Jung, R. Seemann, and H. Rieger, "Meniscus arrest during capillary rise in asymmetric microfluidic pore junctions," *Langmuir*, 2015.
- [140] C. H. Bosanquet, "On the flow of liquids into capillary tubes," *Philos. Mag. Ser. 6*, vol. 45, no. 267, pp. 525–531, Mar. 1923.
- [141] Z. Sadjadi and H. Rieger, "Scaling Theory for Spontaneous Imbibition in Random Networks of Elongated Pores," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 14, p. 144502, Apr. 2013.

Danksagung

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Ralf Seemann bedanken, mich in diese Arbeitsgruppe aufgenommen zu haben und dieses interessante Thema bearbeiten zu können. Zudem möchte ich mich bei Prof. Seemann und Prof. Dr. Stephan Herminghaus bedanken, mir die Möglichkeit geben zu haben, an dem EXPLORE-Projekt von British Petroleum mitarbeiten zu dürfen.

Desweiteren möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe der AG Seemann bedanken. Stellvertretend seien hier meine langjährigen Mit-Doktoranten Carsten Herrmann, Marc Schaber, Hagen Scholl, Stefan Bommer, Michael Hein, und Nabor Vargas, sowie Tak Shing Chan und "J-B" Fleury genannt.

Auch möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern Marta Sanchez de La Lama, Thomas Hiller, Daniel Herde und Martin Brinkmann des MPI-DS in Göttingen bedanken.

Als letztes möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, für die langjährige finanzielle und auch sonstige Unterstützung.

Danke!

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ort, Datum

Saarbrücken, 09.02.2015

Unterschrift
