

# **Skalenübergreifende Analyse makroporöser Membranen im Kontext digitaler Zwillinge**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**  
von

Patrick Altschuh, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung:	20.05.2020
Hauptreferentin:	Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Eckhard Martens





# Kurzfassung

Zur Optimierung und Auslegung von medizinischen Schnelltests sind anwendungsnahe Vorhersagen des makroskopischen Verhaltens unabdingbar. Insbesondere die Beschreibung der Flüssigkeitsausbreitung durch den komplexen Porenraum der offenporigen und hochporösen Diagnostikmembranen stellt eine große Herausforderung dar, zu deren Bewältigung Charakterisierungs- und Modellierungsansätze für unterschiedliche Längenskalen notwendig sind. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher im Rahmen von drei Themenschwerpunkten i) mit der Gewinnung digitaler Zwillinge des Porenraums, ii) mit der geometrischen, physikalischen und datengetriebenen Charakterisierung der Abbilder sowie iii) mit der mathematischen Beschreibung und Vorhersage der kapillargetriebenen Flüssigkeitsausbreitung.

Zur Gewinnung der digitalen Zwillinge werden zwei Methoden vorgestellt. Einerseits wird hierzu der Weg über die hochauflösende Computertomografie gewählt, wobei die Bildbearbeitung und Datenkonvertierung der Bilddaten zu 3D-Modellen eine besondere Aufmerksamkeit erfährt. Als weiteren Weg wird ein neuartiger Generierungsalgorithmus vorgestellt, mithilfe dessen 3D-Modelle von Membranstrukturen mit beeinflussbaren Struktureigenschaften erstellt werden können.

Zur geometrischen Charakterisierung der komplexen Porenräume wird eine hybride Methode präsentiert, die die Vorteile eines Euklidischen Distanzfelds und einer Medial Achse kombiniert. Dadurch lassen sich geometrische Größen wie der mittlere Porenradius oder die mittlere Stegdicke bestimmen und entsprechende Verteilungsfunktionen dieser Metriken ableiten.

Die porösen Membranstrukturen werden des Weiteren systematisch charakterisiert, wobei einerseits durch das Lösen partieller Differentialgleichungen im Porenraum physikalische Transportvorgänge simuliert werden können. Andererseits eröffnet die Anwendung von Zweipunktkorrelationen mit einer anschließenden Reduktion des entstandenen Merkmalraums, über eine Hauptkomponentenanalyse, neue Blickwinkel auf die komplexe Morphologie. Die Charakterisierung ermöglicht die erstmalige Detektion eines transversal isotropen Membranverhaltens, das sich an der Produktionsrichtung der Membranherstellung orientiert.

Weiterhin erweist sich die Phasenfeldmethode für die direkte Untersuchung von zweiphasigen Benetzungsvorgängen auf der Porenskala als ein sehr nützliches Werkzeug. Die Durchführung einer Simulationsstudie in einfachen Geometrien sowie in generierten und realen Membranstrukturen klärt den Einfluss der strukturellen Anisotropie auf die Benetzung. Die lokale mittlere Krümmung der freien Oberfläche zwischen Luft und Wasser zeigt eine starke Abhängigkeit von der Porengeometrie, wobei bei einer Ausbreitung in die Produktionsrichtung eine stärkere mittlere Oberflächenkrümmung vorherrscht.

Zur Beschreibung der makroskopischen Flüssigkeitsausbreitung werden die aus der Charakterisierung extrahierten effektiven Parameter in einem Wickingmodell verwendet. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Bestimmung eines effektiven Kapillardrucks für offenporige hochporöse Materialsysteme. Die Phasenfeldmethode wird erneut genutzt, um über ein vereinfachtes geometrisches Modell Benetzungsszenarien im Gleichgewicht zu simulieren. Anschließend wird mittels geometrischer Ersatzparameter eine halb empirische Korrekturfunktion hergeleitet, die in Abhängigkeit von der mittleren Porengröße und der mittleren Stegdicke der komplexen Strukturen die Bestimmung eines effektiven Kapillardrucks zulässt. Es wird gezeigt, dass dieser Ansatz eine echte Vorhersage der makroskopischen Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen ermöglicht und dabei den experimentell beobachteten Trend einer schnelleren Ausbreitung entlang der Produktionsrichtung wiedergibt.

# Abstract

For the optimization and design of lateral flow tests, application-oriented predictions of the macroscopic behaviour are indispensable. In particular, the description of fluid propagation through the complex pore space of the inherent, open-pored and highly porous diagnostic membranes is a major challenge. To overcome this challenge, characterization and modeling approaches for different length scales are required. Therefore, this thesis deals with i) the acquisition of digital representations of the pore space (digital twins), ii) the geometrical, physical and data-driven characterization of the representations and iii) the mathematical description, investigation and prediction of the capillary-driven fluid propagation.

Two methods are presented to obtain the digital twins. On the one hand, the route via high-resolution computed tomography is chosen, whereby special attention is paid to the image processing and data conversion of the image data to 3D models. As a further approach, a novel generation algorithm is presented, which can be used to create 3D models of membrane structures with controllable structural properties.

For the geometric characterization of complex pore spaces, a hybrid method is presented, which combines the advantages of a Euclidean distance field and a medial axis. Thereby geometrical quantities like the mean pore radius or the mean ligament thickness of the microstructure can be determined and corresponding distribution functions of these metrics can be derived. Furthermore, the porous membrane structures are systematically characterized. On the one side, physical transport processes can be simulated by solving partial differential equations in the pore space. On the other side, the application of two-point correlation functions, with a subsequent reduction of the resulting feature

space, via principal component analysis, provides completely new insights into the complex morphology. Above all, the characterization methods allow, the first-time detection of a transversely isotropic membrane behavior, which is aligned with the direction of the membrane production.

Furthermore, the phase-field method proves to be a very useful tool for the direct investigation of two-phase wetting processes on the pore scale. The performance of a simulation study in simple geometries as well as in generated and real membrane structures clarifies the influence of structural anisotropy on wetting. The local mean curvature of the free surface between air and water shows a strong dependency on the pore geometry, with a dominant mean surface curvature while propagating in the production direction.

To describe the macroscopic liquid propagation, the effective parameters extracted from the characterization are used in a wicking model. The main focus is on the determination of an effective capillary pressure for open-pored, highly porous material systems. The phase-field method is used again to simulate wetting scenarios in equilibrium via a simplified geometric model. Subsequently, a semi-empirical correction function is derived, which allows the determination of an effective capillary pressure, in terms of the mean pore size and mean ligament thickness of the complex structures. It is shown that this approach allows a real prediction of the macroscopic fluid propagation in porous membrane structures, and thereby reflects the experimentally observed trend of a faster propagation through the pore space, along the direction of production.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einordnung und Motivation	1
1.2	Zielsetzung	5
1.3	Gliederung der Arbeit	6
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>9</b>
2.1	Poröse Polymermembranen	9
2.1.1	Definitionen und Klassifikation	10
2.1.2	Herstellung von CN-Membranen	15
2.2	Diagnostische Schnelltestverfahren	20
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise	22
2.2.2	Typische Eigenschaften von Diagnostikmembranen	25
2.2.3	Beeinflussung der Fließgeschwindigkeit in der Testzone	26
2.2.4	Relevante Längen- und Zeitskalen	31
2.3	Digitale Zwillinge in den Materialwissenschaften	34
2.3.1	Bildgebende Verfahren	37
2.3.2	Generierungsmethoden	39
2.4	Charakterisierung poröser Materialsysteme	41
2.4.1	Experimentelle Methoden	41
2.4.2	Geometriebeschreibende Methoden	43
2.4.3	Physikalische Charakterisierung	44
2.4.4	Datengetriebene Ansätze	45
2.5	Abbildung zweiphasiger Benetzungsvorgänge	47

2.6	Skalenübergreifende Modellierung . . . . .	48
2.6.1	Repräsentative Volumenelemente . . . . .	50
2.6.2	Makroskopische Wickingmodelle . . . . .	54
2.6.3	Effektiver Kapillardruck . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen . . . . .</b>	<b>63</b>
3.1	Eigenschaften von Fluiden . . . . .	63
3.1.1	Molekulare Interaktion . . . . .	63
3.1.2	Viskose Reibung . . . . .	64
3.2	Grundgleichungen der Strömungsmechanik . . . . .	66
3.2.1	Erhaltung der Masse . . . . .	67
3.2.2	Erhaltung des Impulses . . . . .	68
3.3	Thermodynamik der Benetzung in mikrofluidischen Systemen . . . . .	69
3.3.1	Ober- und Grenzflächenspannung . . . . .	69
3.3.2	Youngsches Gesetz . . . . .	72
3.3.3	Young-Laplace-Gleichung für gekrümmte Oberflächen . . . . .	75
3.4	1-D Impulsbilanz in einer idealen zylindrischen Kapillare . . . . .	78
3.4.1	Reibungsdominierter Strömungsbereich . . . . .	80
3.4.2	Reibungs- und gravitationsdominierter Strömungsbereich . . . . .	81
3.5	Charakterisierende Kenngrößen . . . . .	82
3.6	Strukturelle Anisotropie . . . . .	95
3.7	Dimensionslose Kenngrößen . . . . .	98
<b>4</b>	<b>Digitale Zwillinge von porösen Membranstrukturen . . . . .</b>	<b>101</b>
4.1	Anwendung bildgebender Verfahren . . . . .	101
4.1.1	Hochauflösende Computertomographie . . . . .	101
4.1.2	Bearbeitung der CT-Bilddaten . . . . .	104
4.2	Algorithmusbasierte Generierung . . . . .	113
4.2.1	Voronoi-Zerlegung . . . . .	114
4.2.2	Konstruktion der Struktur . . . . .	115
4.2.3	Fähigkeiten des Algorithmus . . . . .	117

<b>5</b>	<b>Verwendete Methoden zur Charakterisierung</b>	<b>121</b>
5.1	Experimentelle Charakterisierung realer Membranproben	121
5.1.1	Porositätsbestimmung durch die Wiegemethode	121
5.1.2	Porengrößen aus Kapillarflussporometrie	123
5.1.3	Wickingexperiment	125
5.2	Einfache, voxelbasierte Charakterisierung digitaler Abbilder	126
5.2.1	Interpretation der Voxelinformationen	126
5.2.2	Porositätsbestimmung	127
5.2.3	Oberflächenbestimmung	129
5.3	Hybride Methode zu Beschreibung des Porenraums	130
5.3.1	Lösen des Euklidischen Distanzfeldes	131
5.3.2	Skelettierung	134
5.3.3	Kombination der Medial-Achse mit dem Distanzfeld	140
5.4	Simulationsgestützte Tortuositätsbestimmung	142
5.5	Permeabilitätsbestimmung mit Strömungssimulationen	146
5.5.1	Stokes-Gleichungen	146
5.5.2	Numerisches Lösungsverfahren	147
5.5.3	Gesetz von Darcy	154
5.6	Statistischer Ansatz zur Anisotropiebestimmung	157
5.6.1	Berechnung der Zweipunktkorrelationen	158
5.6.2	Hauptkomponentenanalyse	161
<b>6</b>	<b>Extrahierte Eigenschaften der Membranstrukturen</b>	<b>165</b>
6.1	Untersuchte Membrantypen	166
6.2	Resampling der Bilddaten	167
6.3	Geometrische Charakterisierung	171
6.3.1	Porosität und spezifische Oberfläche	171
6.3.2	Poren- und Stegdickenverteilung	175
6.3.3	Profile der Eigenschaften	187
6.4	Physikalische Charakterisierung	195
6.4.1	Tortuosität	195



6.4.2	Permeabilität . . . . .	199
6.5	Datengetriebene Charakterisierung - Anisotropiemessung . . .	204
6.5.1	Statistisch (PCA) . . . . .	205
6.5.2	Physikalisch (Numerische Simulation) . . . . .	213
6.6	Existenz repräsentativer Volumenelemente (RVE) . . . . .	221
6.7	Einfluss des Schwellwertes auf die Eigenschaften . . . . .	224
6.8	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	226
<b>7</b>	<b>Direkte Benetzungsmodellierung (Porenskala) . . . . .</b>	<b>233</b>
7.1	Die Phasenfeldmethode . . . . .	233
7.1.1	Der Ordnungsparameter . . . . .	234
7.1.2	Allen-Cahn-basierte Evolutionsgleichungen . . . . .	236
7.1.3	Benetzungsrandbedingung . . . . .	243
7.2	Benetzung von einfachen Kapillaren . . . . .	245
7.2.1	Voruntersuchungen . . . . .	245
7.2.2	Gleichgewichtszustände . . . . .	250
7.3	Benetzung poröser Membranstrukturen (Porenskala) . . . . .	255
7.3.1	Modellkonfiguration und Simulationsaufbau . . . . .	255
7.3.2	Generierte Membranen mit struktureller Anisotropie . .	256
7.3.3	Reale Membranstrukturen (CT-Daten) . . . . .	261
7.4	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	267
<b>8</b>	<b>Untersuchung des Wickingverhaltens (Anwendungsskala) 269</b>	
8.1	Eigenschaften der verwendeten Fluide . . . . .	270
8.2	Makroskopischer Modellierungsansatz . . . . .	271
8.3	Korrekturfunktion für den effektiven Kapillardruck . . . . .	274
8.3.1	Ersatzgeometrie der komplexen Membranstruktur . . . .	274
8.3.2	Validierung durch Wickingexperimente und Vergleich mit Ansätzen aus der Literatur . . . . .	280
8.4	Ausgewählte Themen zum Wicking mit Wasser . . . . .	285
8.4.1	Benetzungseigenschaften bei imprägnierten Membranen	285

8.4.2 Anisotropes Wickingverhalten . . . . .	293
8.4.3 Einfluss der Fluidtemperatur und Testlinienposition . . .	297
8.5 Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	305
<b>9 Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>307</b>
<b>10 Ausblick . . . . .</b>	<b>311</b>
<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>317</b>
<b>Abbildungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>355</b>
<b>Tabellenverzeichnis . . . . .</b>	<b>363</b>
<b>Anhang . . . . .</b>	<b>367</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Einordnung und Motivation

Zu den großen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts zählen unter anderem der flächendeckende Zugang zu sauberem Trinkwasser, im Kontext eines fortschreitenden Klimawandels, sowie die Gewährleistung eines globalen Gesundheitsschutzes, der keine sozialen oder regionalen Grenzen kennt. Wirtschaftliche und technische Aspekte zur Bewältigung dieser Aufgaben lassen sich aus wissenschaftlicher Sicht auf einen gemeinsamen Nenner bringen: Flüssigkeitsströmungen in porösen Polymermembranen.

Insbesondere der globale Gesundheitsschutz verlangt nach präventiven Maßnahmen gegen eine pandemicartige Ausbreitung lebensbedrohlicher Infektionskrankheiten. Als Auslöser zählen hierzu Krankheitserreger, wie zum Beispiel das HI-Virus<sup>1</sup> oder aber auch die immer wiederkehrenden Ausbreitungswellen der genetisch hochvariablen Coronaviren (SARS, MERS)<sup>1</sup>. Zur Früherkennung sowie Eindämmung hochinfektiöser Krankheiten sind einfache Testmöglichkeiten notwendig, die patientennah schnelle Diagnosen zulassen. Medizinische Schnelltestverfahren werden dieser Aufgaben gerecht, wobei der Einsatz von makroporösen Membranen eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung eines einfachen und flexiblen Testaufbaus spielt.

---

<sup>1</sup> Humanes Immundefizienz-Virus, Severe acute respiratory syndrome-related coronavirus, Middle East respiratory syndrome-related coronavirus

Die Erfolgsgeschichte poröser Polymermembranen basiert auf der kontrollierten Einführung von Poren in eine dichte Polymermatrix, durch das Hervorrufen einer Phaseninversion. Als Resultat ergeben sich dünne, poröse Schichten mit einzigartigen Struktureigenschaften [1–4]. Die Kontrollierbarkeit der Porengrößen in einem breiten Längenskalenspektrum, gepaart mit der Funktionalisierbarkeit der inneren Oberfläche, verleiht den porösen Polymermembranen, in Form von Cellulosenitratmembranen (CN-Membranen), besondere Eigenschaften. Als Herzstück vieler diagnostischer Schnelltests, erfüllt daher die CN-Membran die wesentlichen Aufgaben des Testverfahrens. Zum einen wird ihre einzigartige Fähigkeit, mit den drei wichtigsten Klassen von Biomolekülen (Proteine, DNA und RNA)<sup>2</sup> zu interagieren, ausgenutzt, um auf der inneren Membranoberfläche Proteine zu immobilisieren. Zum anderen ermöglicht die CN-Membran durch ihre poröse, offenporige Struktur den kapillargetriebenen Transport einer Flüssigkeitsprobe durch den Porenraum hin zu einer definierten Testzone. Das Zusammenspiel aus beiden Eigenschaften führt letztendlich über eine biochemische Reaktion zu einem sichtbaren Farbsignal, wobei die Qualität des Signals über die sogenannte Sensitivität erfasst wird. Beeinflusst wird die Sensitivität unter anderem durch die Strömungsgeschwindigkeit im Testbereich und ist dadurch stark von der Morphologie des Porenraums abhängig. Zur Auslegung eines verlässlichen Schnelltests ist somit die Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung in der porösen Membran von großem Interesse.

Der Flüssigkeitstransport innerhalb der porösen Membranstruktur lässt sich auf zwei wesentliche Einflussfaktoren reduzieren. Zum einen ist das Benetzungsverhalten bzw. der Kapillareffekt von den beteiligten Grenzflächenenergien abhängig und äußert sich durch eine mittlere Krümmung der freien Oberfläche zwischen der Flüssigkeitsprobe und der Luftatmosphäre. Zum anderen kontrolliert der komplexe Porenraum der Mikrostruktur über strömungsmechanische Verlustbeiträge die Dynamik der Ausbreitung, deren Ursprung in den morphologischen Eigenschaften wie Porosität, Porengrößen, Porenform bzw.

---

<sup>2</sup> Desoxyribonukleinsäure, Ribonukleinsäure

geometrische Anisotropie der Struktur, etc. zu finden ist. Dabei sind die mittleren Krümmungen und die lokalen Inhomogenitäten sehr viel kleiner als die makroskopische Längenskala des betrachteten Teststreifens. Die damit verbundene Anwesenheit von zwei getrennten Skalen erschwert die gemeinsame Beobachtung des Flüssigkeitsverhaltens im Porenraum und des makroskopischen Ausbreitungsverhaltens erheblich. Vor allem hinsichtlich computergestützter Simulationen wird diese Problematik deutlich. So führt die hinreichend genaue Abbildung der mikrostrukturellen Morphologie zu einer hohen Diskretisierungsdichte. Auf einen Teststreifen übertragen, resultiert daraus eine enorm hohe Anzahl an Freiheitsgraden, die aus informationstechnischer Sicht sowohl an Speicherverwaltungs- als auch an Rechenleistungsgrenzen stößt. Die skalenübergreifende Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung stellt damit eine enorme Herausforderung dar.

Zur Bewältigung dieser Aufgabe hat sich in den letzten Jahren eine Reihe von multiskaligen Modellierungsansätzen etabliert [5–7]. Darunter sind speziell die hierarchischen Methoden durch die Reduzierung des numerischen Aufwands sehr gefragt. Dies wird vor allem durch die Betrachtung der Flüssigkeitsausbreitung in getrennten Skalen erzielt, wobei die Informationen der Materialeigenschaften über effektive Parameter ausschließlich von der kleineren zur nächstgrößeren Längenskala weitergegeben werden (Bottom-Up Ansatz) [8, 9].

Zur Verknüpfung der relevanten Längenskalen, über hierarchische Methoden, sind detaillierte Beschreibungen des komplexen Porenraums in Form von digitalen Zwillingen sowie umfassende Charakterisierungsmethoden zur Extraktion von effektiven Parametern unumgänglich.

Zur Gewinnung der Abbilder haben sich unterschiedliche hochauflösende Bildgebungsverfahren, wie zum Beispiel die Computertomografie, als Stand der Technik etabliert. Des Weiteren finden in den letzten Jahren räumliche Algorithmen, die in der Lage sind, komplexe, poröse Morphologien nachzuempfinden, in der materialwissenschaftlichen Welt immensen Zuspruch. Insbesondere

die Möglichkeit, Mikrostrukturen mit kontrollierbaren Eigenschaften zu generieren und zu studieren, verleiht den algorithmusbasierten Methoden einen entscheidenden Vorteil. Mit Blick auf strukturelle Charakteristika und der Untersuchung des resultierenden Einflusses auf die Flüssigkeitsausbreitung wird dies deutlich.

Die Extraktion von effektiven Parametern verlangt nach umfassenden Charakterisierungsmethoden, die sowohl die geometrische als auch die physikalische Natur der Mikrostruktur entschlüsseln können. Auf Grund der Komplexität des Porenraums sind hierzu neben Methoden, die auf der Lösung partieller Differentialgleichungen basieren, des Weiteren Algorithmen notwendig, die eine tiefergehende Geometriebeschreibung zulassen. Auch die Anwendung datengetriebener Charakterisierungsmethoden, die beispielsweise über statistische Ansätze den komplexen Porenraum erfassen, erweisen sich speziell im materialwissenschaftlichen Kontext als äußerst nützlich.

Insbesondere die lokale Krümmung der freien Oberflächen im Porenraum, als Reaktion auf die herrschenden Grenzflächenenergien, spielt bei der skalenübergreifenden Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung eine entscheidende Rolle. Daher sind gezielte Analysen der Oberflächenkrümmung auf der Porenskala notwendig, mithilfe derer das Benetzungsverhalten anhand verschiedener Porengeometrien studiert und ein effektiver Parameter zur Beschreibung der mittleren Krümmung für offenporige Membranstrukturen bestimmt werden kann. Dies verlangt nach Methoden, die in der Lage sind, die grundlegenden Benetzungsmechanismen einer freien Oberfläche über Grenzflächenenergien numerisch zu beschreiben. Die Phasenfeldmethode hat sich hierzu in den vergangenen Jahren als ausgesprochen hilfreiches Werkzeug zur Modellierung und Analyse von Benetzungsphänomenen hervorgetan.

## 1.2 Zielsetzung

Mit der vorliegenden Arbeit wird ein Beitrag zum besseren Verständnis der kapillargetriebenen Flüssigkeitsausbreitung in offenporigen und hochporösen Membranstrukturen geleistet. Hierbei liegt der Fokus auf der mehrskaligen Analyse und Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens sowie der Erforschung struktureller Einflussfaktoren.

Für die Porenskala liegt hierzu das Ziel in der direkten Beobachtung des Benetzungsverhaltens im Porenraum, anhand eines zweiphasigen Phasenfeldansatzes. Lokale Oberflächenkrümmungen werden in Abhängigkeit von unterschiedlichen und vereinfachten Porengeometrien systematisch analysiert, wodurch letztendlich mit der Phasenfeldmethode ein effektiv wirkender Kapillardruck als treibende Kraft der makroskopischen Flüssigkeitsausbreitung ermittelt wird.

Um als weiteres Ziel die Ausbreitung über einen makroskopischen Modellierungsansatz vorherzusagen und analysieren zu können, müssen zunächst digitale Zwillinge der porösen Membranstruktur generiert werden. Auf der Basis dieser Abbilder wird dann eine umfassende Charakterisierung durchgeführt und effektive Parameter für die makroskopischen Modelle extrahiert. Daher liegen die Schwerpunkte der Arbeit, neben der Modellierung physikalischer Prozesse, weiterhin in der Gewinnung digitaler Zwillinge und in der anschließenden Charakterisierung dieser auf der Porenskala. Im Kontext der digitalen Abbilder wird ein neuartiger Algorithmus zur Generierung digitaler Zwillinge vorgestellt und dabei das einhergehende Potenzial für die Materialwissenschaften aufgezeigt. Zum anderen wird neben der Anwendung bereits bestehender Charakterisierungsansätze, der Schwerpunkt auf neue Charakterisierungsmethoden zur Geometriebeschreibung gelegt und dabei insbesondere datengetriebene Ansätze für die Anwendung auf komplexe Mikrostrukturen motiviert. Zur theoretischen Betrachtung der Problemstellung werden experimentelle Vergleichsanalysen durchgeführt, mit dem Ziel, sowohl die Charakterisierung



als auch die makroskopische Modellierung der Flüssigkeitsausbreitung zu validieren.

## 1.3 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit lässt sich in vier Teile untergliedern: i) Grundlagen und Stand der Forschung, ii) Gewinnung digitaler Abbilder, iii) Charakterisierung und iv) Flüssigkeitsausbreitung.

**Grundlagen** Zu Beginn dieser Arbeit wird mit Kapitel 2 eine umfassende Einordnung der Arbeit in den Stand der Forschung gegeben. Im Anschluss werden in Kapitel 3 wichtige theoretische Grundlagen bereitgestellt. So werden die physikalischen Gesetzmäßigkeiten hinter der kapillargetriebenen Flüssigkeitsausbreitung erläutert und der Benetzungsprozess im Detail erklärt. Des Weiteren wird insbesondere Bezug auf die charakterisierenden Größen poröser Materialien genommen.

**Digitale Abbilder** Kapitel 4 befasst sich mit der Gewinnung von digitalen Mikrostrukturen von porösen Membranen. Hierzu werden Möglichkeiten gezeigt, wie 3D-Modelle der Membranstrukturen konstruiert werden können. Einerseits wird hierzu der Weg über die hochauflösende Computertomografie genommen. Sowohl die Bildgebungsmethode selbst als auch die anschließende Bildbearbeitung und Datenkonvertierung zu 3D-Datensätzen der realen Membranstrukturen wird diskutiert. Des Weiteren wird andererseits die Generierung von 3D-Membranstrukturen mit beeinflussbaren Struktureigenschaften auf der Basis von mathematischen Algorithmen vorgestellt. Die 3D-Datensätze der realen Membranstrukturen, genauso wie die generierten Membranstrukturen, dienen als Datengrundlage für die Erforschung der Struktureigenschaften und Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung.

**Charakterisierung** In Kapitel 5 und Kapitel 6 werden Methoden bzw. Ergebnisse zur experimentellen und computergestützten Charakterisierung poröser Membranstrukturen auf der Mikro- und Makroskala vorgestellt. Während die gezeigten experimentellen Methoden auf der Makroskala agieren und hauptsächlich zur Validierung dienen, ermöglichen die computergestützten Verfahren die gezielte Charakterisierung des Porenraums der CT-Datensätze. Die vorgestellten computergestützten Methoden umfassen die geometrische-, physikalische- und statistische Charakterisierung, wodurch Porengrößen- und Stegdickenverteilung, Porosität, spezifische Oberfläche, Permeabilität, Tortuosität und eine strukturelle Anisotropie quantifiziert werden können. Abschließend wird die Qualität der Bildbearbeitung diskutiert und eine Abschätzung des repräsentativen Volumenelements vorgenommen. Des Weiteren fließt ein Teil der Charakterisierungsergebnisse in die anschließende makroskopische Modellierung der Flüssigkeitsausbreitung in den untersuchten porösen Membranstrukturen.

**Flüssigkeitsausbreitung** In den letzten beiden Kapiteln dieser Arbeit wird die Flüssigkeitsausbreitung thematisiert. Kapitel 7 befasst sich hierzu mit der Mikroskala, während Kapitel 8 das Verhalten auf der Makroskala studiert. Für die Mikroskala findet die Phasenfeldmethode mit einer speziellen Benetzungsrandbedingung Anwendung. Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens wird der Porenraum durch vereinfachte Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen und weiterhin durch generierte und reale Membranstrukturen abgebildet. Basierend auf den bis dato gewonnenen Erkenntnissen wird schließlich ein makroskopisches Wickingmodell vorgestellt, das eine alternative Modellierung des Kapillardrucks beinhaltet. Der Modellierungsansatz wird anhand durchgeführter Wickingexperimente validiert.



## **2 Stand der Forschung**

Mit der nachfolgenden Übersicht zum Stand der Forschung wird die Arbeit in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet. Hierbei wird zunächst auf anwendungsbezogene Aspekte, die aus den Besonderheiten poröser Membranstrukturen hervorgehen, und im Speziellen auf die medizinischen Schnelltestverfahren eingegangen. Anschließend werden die Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit mit digitalen Zwillingen, deren Charakterisierung sowie der Modellierung der darin stattfindenden Flüssigkeitsausbreitung umrissen.

### **2.1 Poröse Polymermembranen**

In den letzten Jahrzehnten haben poröse Polymermembranen (PPM) zunehmend an Interesse gewonnen. Verantwortlich hierfür sind nicht zuletzt neue Anwendungsbereiche, die durch die vorteilhaften Eigenschaften der PPMs erschlossen werden konnten bzw. welche aus technischer und ökonomischer Sicht mit alternativen Materialien nicht umsetzbar gewesen wären. Die Erfolgsgeschichte basiert auf der kontrollierten Einführung von Poren in eine dichte Polymermatrix (bspw. Polymerlösung), womit sich dünne, poröse Schichten mit einzigartigen Struktureigenschaften [1–4] ergeben.

Zur besseren Beschreibung und Einordnung der Strukturen folgt zunächst eine allgemeine Definition von porösen Materialien und eine Klassifikation von PPMs.

### 2.1.1 Definitionen und Klassifikation

Poröse Strukturen sind im Allgemeinen durch eine Materialmatrix definiert, d.h. durch den zusammenhängenden Festkörper, der die eigentliche Struktur bildet, und durch den Porenraum, der durch Poren und Porenengstellen (engl. *pore throats*) beschrieben wird. Zur besseren Beschreibung der unterschiedlichen Strukturmorphologien kann bei den Porentypen weiterhin zwischen isolierten Poren, Sackgassen-Poren (engl. *dead-end pores*) und vernetzten Poren unterschieden werden [10]. In Abbildung 2.1 werden hierzu die unterschiedlichen Porentypen sowie Porenengstellen anhand eines schematischen Querschnitts dargestellt. Je nach Kombination der unterschiedlichen Porentypen ergeben sich offen- oder geschlossenporige Morphologien. Bei den offenporigen Strukturen sind die Poren untereinander verbunden, wodurch ein für Fluide durchlässiges Porennetzwerk entsteht. Im Gegensatz dazu überwiegen in geschlossenporigen Strukturen isolierte Poren und Sackgassen-Poren, wodurch die Durchlässigkeit für Fluide herabgesetzt wird, dafür aber die mechanische Festigkeit sowie die Wärmeleitfähigkeiten bei geeigneten Strukturmaterialien ansteigen und als sehr vorteilhafte Eigenschaften ebenso ausgenutzt werden können. Nach den Empfehlungen der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) sind poröse Strukturen je nach Porengröße in drei Kategorien einzuteilen [10]. Die Kategorie mit den kleinsten Poren umfasst Materialien mit Porengrößen  $< 2$  nm, wobei von Mikroporen die Rede ist. Liegen die Porengrößen zwischen 2 nm und 50 nm, dann handelt es sich um Mesoporen und überwiegen Porengrößen  $> 50$  nm, dann liegt ein makroporöses Medium vor. Je nach Anwendung kann der Porenraum beispielsweise durch eine Gas- bzw. Flüssigphase gefüllt werden, wobei die Festkörpermatrix hierbei aus unterschiedlichen Materialien, wie beispielsweise Zeolite, Keramiken, Metallen und den in dieser Arbeit relevanten Polymeren hervorgehen kann [3].

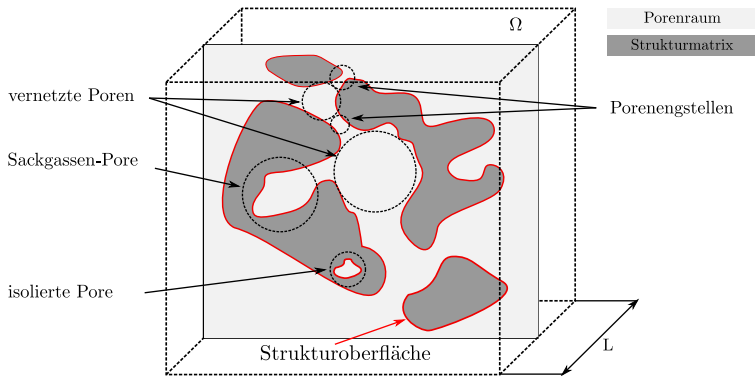


Abbildung 2.1: Schematischer Querschnitt einer dreidimensionalen, porösen Struktur mit der Gebietsgröße  $\Omega$  und der Dicke  $L$ . Durch die Aufteilung des Gebietes in Porenraum  $V_P$  und Strukturmatrix  $V_S$  lassen sich nach [10] unterschiedliche Porentypen sowie Porenengstellen zur Beschreibung der Morphologie definieren. Weiterhin ist in Rot die Strukturoberfläche  $P$  markiert.

Polymermembranen lassen sich nach unterschiedlichen Kriterien klassifizieren. So kann bei der Einteilung nach der strukturellen Charakteristik grob zwischen i) dichten bzw. nicht-porösen und ii) porösen Polymermembranen unterschieden werden. Während bei den dichten Membranen keine Poren detektierbar sind, kommt es in den porösen Polymermembranen (PPM) durch die Anwesenheit der bereits erläuterten Poren zu unterschiedlichen Morphologien [11]. Abbildung 2.2 zeigt hierzu eine Auswahl an verschiedenen PPMs.

Es können zum Beispiel symmetrische PPMs hergestellt werden, die über die Membrandicke nahezu homogene Eigenschaften mit sich bringen, wohingegen asymmetrische PPMs graduelle Veränderungen der inhärenten Eigenschaften aufweisen (vgl. Abb. 2.2b). Diese Heterogenität kann bedingt durch den Herstellprozess oder aber auch durch die Kombination aus mehreren Membrantypen, in Form von Kompositmembranen, erzielt werden. Im Falle der Kompositmembranen wird meist eine dünne Membranschicht als aktive Schicht mit

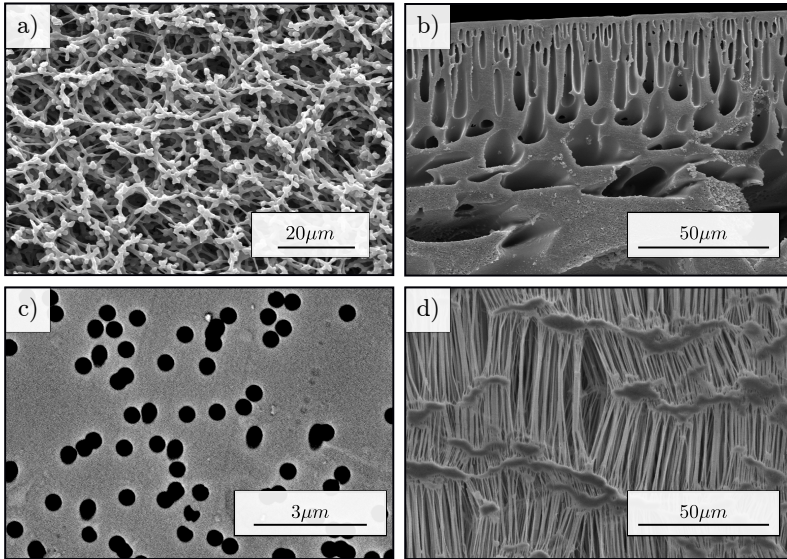


Abbildung 2.2: Bildaufnahmen von porösen Polymermembranen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ FEI Quanta 200F. Die REM-Aufnahmen zeigen a) eine Diagnostikmembran aus Cellulosenitrat (2000x vergrößert), b) eine asymmetrische Polyethersulfon Ultrafiltrationsmembrane (1800x vergrößert, Querschnitt) c) eine Track-Etched-Membran für die Filtration mit zylindrischen Poren aus Polycarbonat (20000x vergrößert, Draufsicht) und d) eine gereckte Membran aus Polytetrafluorethylen (2000x vergrößert, Draufsicht).

einer porösen Stützschiicht kombiniert, wobei letztere das Komposit hauptsächlich mechanisch stärkt und einen begrenzten Einfluss auf die Gesamtfunktion der Membran besitzt [1, 12]. Es sei hierbei erwähnt, dass die aktive Schicht sowohl aus einer nicht-pörosen als auch aus einer porösen Membran bestehen kann [13].

Das Hervorrufen von Poren in einer Polymermatrix lässt sich durch unterschiedliche Herstellungsverfahren umsetzen. Diese können zur weiteren Einordnung zunächst in akademische und industrielle Verfahren eingeteilt werden. Im akademischen Bereich werden Methoden erprobt, die überwiegend auf dem

Templating basieren. Hierbei wird das Polymer auf eine Musterstruktur aufgebracht, die aus einer festen Matrix (engl. *hard templating*) [3], einer Emulsion (engl. *emulsion templating*) [14], oder einer dispersen Gasphase (engl. *foam templating*) [15] bestehen kann. Als Konsequenz werden die Eigenschaften der Templates an die PPMs vererbt. Zu den für die kommerzielle Herstellung relevanten Methoden gehören unter anderen das Recken, womit ebenfalls PPMs mit Porenverteilungen erzielt werden (vgl. Abb. 2.2d). Eine der Hauptherausforderungen an die Herstellungsprozesse ist es, diese Porenverteilungen kontrollieren zu können. Mit der Ionenspurätzungstechnologie (engl. *track-etch technology*) wird dies durch ein gezieltes Beschießen einer nicht-porösen Polymerschicht, durch Schwerionen, und anschließender Ätzung erreicht, wodurch zylindrische Poren mit geringen Varianzen in der Porengrößenverteilung resultieren (vgl. Abb. 2.2c). Zuletzt sei die industrielle Herstellung durch Phaseninversion bzw. Phasenseparation genannt, bei der die Polymerlösungen auf eine kontrollierte Weise in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase überführt werden [4, 16, 17].

Aus den unterschiedlichsten Membrantypen und Herstellungsverfahren resultieren viele Anwendungen. Mit Ausnahme der nicht-porösen Membranen, basiert die Erfolgsgeschichte auf der intrinsischen porösen Morphologie. Dabei ist bemerkenswert, dass es noch vor nicht allzu langer Zeit galt, bei der Entwicklung von neuen Materialien das Auftreten von Poren zu vermeiden [18]. Das gezielte Einführen von Poren in die Materialmatrix schafft hingegen sehr vorteilhafte Eigenschaften, wie beispielsweise eine nutzbare Porosität der Struktur, eine hohe spezifische Oberfläche, unterschiedliche Porengrößenverteilungen, etc. Ein großer Vorteil bei der Herstellung von PPMs liegt in der Kontrollierbarkeit der Porengrößen, in einem sehr breiten Längenskalenbereich, der von der Nanometer- bis hoch zur Millimeterskala reicht [2]. Dadurch ist es möglich, den technologischen Fortschritt auf den verschiedensten Gebieten voranzutreiben. Zum Beispiel haben PPMs ihre herausragende Effizienz im Zusammenhang mit Membrantrennverfahren gezeigt, bei denen eine treibende Kraft in Form eines Druck-, Konzentrations-, Temperatur- oder



elektrochemischen Gradienten über die Membran (Trennschicht) provoziert wird und dadurch der Fluss eines Fluids durch die Membranschicht resultiert. Durch mechanisches Trennen von Partikeln aus dem Fluid, können somit beispielsweise Gas oder Flüssigphasen filtriert werden [1]. Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung werden dabei Schadstoffe wie z.B. Chemikalien aus der Landwirtschaft, Endokrine Disruptoren und Pathogene auf unterschiedlichen Längenskalen (Nano-, Ultra- und Mikrofiltration) separiert und damit Gesundheitsbedrohungen eingedämmt [13]. Dazu gehören auch medizintechnische Anwendungen wie diagnostische Schnelltestverfahren, wobei unter anderem Geräte zur Messung des Blutzuckerspiegels sowie Schwangerschaftstests zu den bekanntesten Vertretern zählen. Im Gegensatz zu den Membrantrennverfahren wird bei den diagnostischen Schnelltestverfahren das Fluid durch dominante Kapillarkräfte als treibende Kraft durch die Membranstruktur transportiert [19]. Dank der einstellbaren hohen spezifischen Oberflächen werden PPMs des Weiteren in Katalysatorträgern eingesetzt, um die Effizienz der chemischen Reaktion zu erhöhen und die Steigerung der elektrischen Leistung in Lithium-Ionen-Batterien zu ermöglichen [20, 21]. Weiterhin umfasst das Anwendungsspektrum Energiespeicher [22], Brennstoffzellen [23], Gerüst- und Trägermaterialien beim Tissue Engineering (Geweberekonstruktionen), Anti-reflexbeschichtungen und viele weitere innovative Forschungsgebiete [14]. Mit dem breiten Anwendungsbereich lässt sich sehr gut erkennen, dass PPMs unterschiedliche Anforderungen unter teils extremen Bedingungen erfüllen können [13]. Durch die Verfügbarkeit verschiedenster Polymere als Materialbasis ist dies auch keine Überraschung. Bei den Membrantrennverfahren finden als Polymer sehr häufig beispielsweise Celluloseacetat (CA), Polyamid (PA) und Polyethersulfone (PES) Anwendung [24]. Im Bereich der medizinischen Schnelltests ist hier vor allem Cellulosenitrat (CN) das Polymer der Wahl, weshalb auch die CN-Membran im Folgenden in den Fokus gerückt wird.

## 2.1.2 Herstellung von CN-Membranen

Cellulosenitrat (CN) ist ein sehr vielseitiges Polymer, das aus der Reaktion von Cellulose<sup>1</sup> mit Nitriersäure gewonnen wird. Die Herstellung von Cellulosenitratmembranen beruht auf Phaseninversionsprozessen, wobei sich das Fällbadverfahren [24, 25] und das Verdunstungsverfahren [24] sowie die temperaturinduzierte Phasenseparation [26] durch ihre einfache Übertragbarkeit auf die industrielle Produktionsskala durchgesetzt haben (vgl. Abb. 2.2a) [27]. All diese Verfahren beruhen auf den gleichen Prinzipien der Mischphasenthermodynamik [17]. Startpunkt der Phaseninversion ist eine thermodynamisch stabile Polymerlösung aus Cellulosenitrat und einem Lösungsmittel, die bei der Anwesenheit eines Nichtlösungsmittels zur Entmischung gebracht werden und die dabei in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase (Flüssig-flüssig-Entmischung) überführt wird. Zu einem bestimmten Zeitpunkt, während der Entmischung, verfestigt sich die polymerreiche Phase und bildet die feste Strukturmatrix aus, wohingegen die polymerarme Phase für die Ausbildung der Poren verantwortlich ist [28]. Beim Fällbadverfahren wird hierzu die Polymerlösung in das sogenannte Fällbad mit Nichtlösungsmittel eingetaucht, wodurch das Lösungs- und Nichtlösungsmittel ausgetauscht werden [16, 29]. Im Gegensatz dazu wird beim Verdunstungsverfahren, im Verlauf des Prozesses, das meist flüchtige Lösungsmittel kontrolliert verdunstet, womit der Nichtlösungsmittelanteil stetig ansteigt und schließlich zur Entmischung führt [28]. Beim thermischen Prozess wird eine niedermolekulare organische Verbindung verwendet, die bei hohen Temperaturen als Lösungsmittel und bei niedrigen Temperaturen als Nichtlösungsmittel wirkt [30]. Somit wird die Phasentrennung durch eine Temperatursenkung eingeleitet und die Struktur ausgebildet.

---

<sup>1</sup> z.B. aus Pflanzenextrakt, Holzfasern oder Baumwolle

Die Herstellung der in dieser Arbeit betrachteten Cellulosenitratmembranen, für medizinische Diagnostikanwendungen, basiert auf dem Verdunstungsverfahren. Daher wird nachfolgend, bei der Skizzierung der Entmischungsmechanismen, auch stärker Bezug auf dieses Verfahren genommen.

### **Entmischungsmechanismen bei der Phaseninversion**

Aus industrieller Sicht liegt die größte Herausforderung in der Reproduzierbarkeit der Membranomorphologie. Daher ist es besonders wichtig, die Entmischungsmechanismen, welche zur Membranbildung führen, zu kennen, um diese schließlich auch kontrollieren zu können [27]. Die zugrundeliegenden Mechanismen, sowie die dazugehörige Thermodynamik sind in der Literatur umfangreich diskutiert [4, 16, 29, 31].

Beim Verdunstungsverfahren wird die homogene Polymerlösung als dünner Film auf ein Metallband der sogenannten Ziehmaschine aufgestrichen und anschließend durch Trockenkammern transportiert (s. Abb 2.3a), wobei die Transportrichtung nachfolgend auch als Produktionsrichtung deklariert wird. Hierbei verdunstet das Lösungsmittel und das ursprünglich thermodynamisch stabile System wird in einen Zustand gebracht, bei dem die freie Gibbs-Energie  $\Delta G_m$  durch die Trennung der verbliebenen Polymer- und Nichtlösungsmittel-Phase minimiert wird [17]. Die Binodale bildet die Grenze zwischen dem homogenen (stabilen) und dem inhomogenen (instabilen) Bereich. Der Verlauf der Gibbs-Energien, im binären Phasendiagramm aus Abbildung 2.3b), zeigt zwei lokale Minima, die bei einer bestimmten Komposition angestrebt werden. Im ternären System ergibt sich die Binodale als Verbindungslinie aller lokalen Minima der freien Enthalpie im gesamten Zusammensetzungsbereich und umschließt damit das Zweiphasengebiet. Mit der Spinodalen wird eine weitere Grenze definiert, die aus mathematischer Sicht die Wendepunkte der Funktion der freien Enthalpie (Gibbs-Energie) darstellt. Zusammen mit der Binodalen

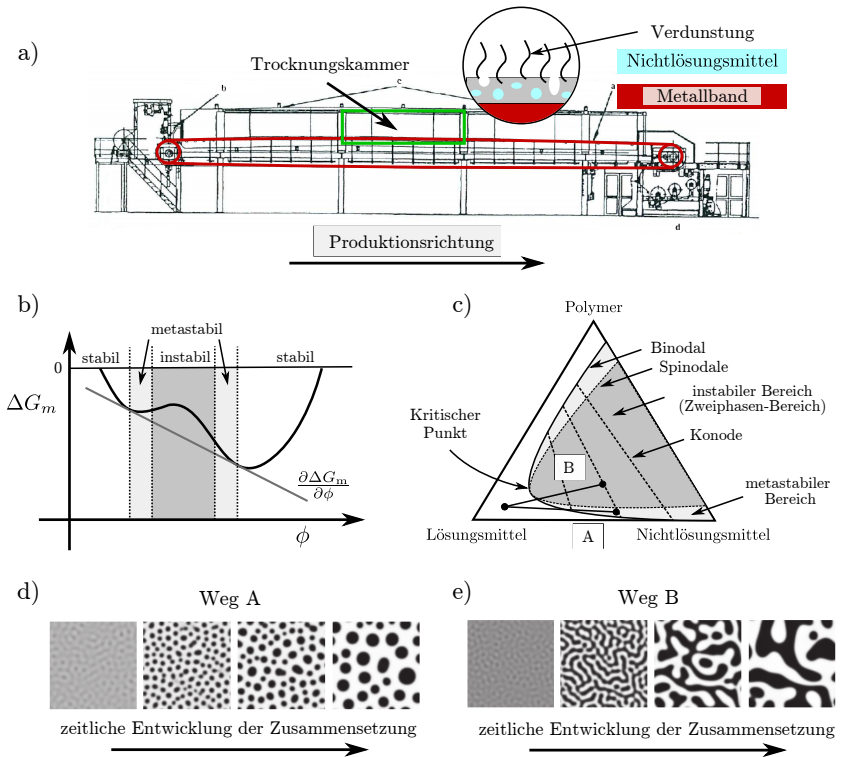


Abbildung 2.3: Übersicht zur Herstellung. a) Schematische Darstellung einer industriellen Ziehmaschine für den Verdunstungsprozess (mit Erlaubnis aus [32] reproduziert, Copyright 1996 Taylor & Francis Group LLC - Books); b) Gibbs-Energien (Mischungsenthalpien) im binären Phasendiagramm (Nichtlösungsmittel und Polymer); c) ternäres Phasendiagramm mit zwei unterschiedlichen Szenarien (A, B) zur Änderung der Zusammensetzung; d) Keimbildung der polymerreichen Phase (A); e) Spinodale Entmischung (B). d) und e) wurden mit Erlaubnis aus [33] reproduziert; Copyright 2000 IOP Publishing, Ltd.

schließt sie den metastabilen Bereich ein, wobei der Punkt, an dem die Spinodale und die Binodale sich berühren, als kritischer Punkt bezeichnet wird [28].

Anhand des vereinfachten ternären Phasendiagramms lassen sich in Abbildung 2.3c) mit den drei Phasen i) Polymer, ii) Lösungsmittel und iii) Nichtlösungsmittel die grundsätzlichen Mechanismen beschreiben. Der Übergangspunkt vom stabilen ( $\Delta G_m > 0$ ) in den instabilen ( $\Delta G_m < 0$ ) Bereich beeinflusst maßgeblich die Phasentrennung [29]. Führt das Verdunsten des Lösungsmittels aus der Polymerlösung in einen metastabilen Bereich, dann wird der Keimbildungs- und Keimwachstumsmechanismus bevorzugt (Weg A), wobei für den skizzierten Verlauf der Zusammensetzung die polymerreiche in der polymerarmen Phase dispergiert (vgl. Abb. 2.3d). Schneidet die Kurve zur Zusammensetzung (Weg B) die Binodale hingegen in der Nähe des kritischen Punktes, dann wird direkt der instabile Bereich herbeigeführt, wodurch eine spinodale Entmischung stattfindet. Hierbei kommt es zu lokalen Konzentrationsschwankungen mit zunehmender Amplitude und führt zu einer Phasentrennung mit co-kontinuierlichen Phasen (vgl. Abb. 2.3e). Unabhängig vom Entmischungsmechanismus findet die Vergrößerung der Struktur durch Koaleszenz und Oswald-Reifung statt [17, 28]. Neben den dabei vorherrschenden Diffusionsvorgängen spielen weiterhin hydrodynamische Effekte eine Rolle und können die Morphologie der Struktur ebenfalls beeinflussen [4].

Im Allgemeinen ist die Strukturbildung von den thermodynamischen Eigenschaften der Polymerlösung (Temperatur und Zusammensetzung) sowie von deren Viskosität abhängig [17]. Prozessbedingt kann des Weiteren die Geschwindigkeit der Verdunstung durch entsprechende Konfiguration der Ziehmaschinen kontrolliert werden, womit wiederum ebenfalls die resultierende Membranstruktur variiert [27]. Eine weitere Auswirkung auf die Morphologie der porösen Membranen kann sowohl durch Temperatur- als auch durch Konzentrationsgradienten erfolgen. Nachfolgend wird dies kurz thematisiert.

### **Auswirkung von Temperatur- oder Konzentrationsgradienten**

Im Verdunstungsverfahren wird der Entmischungsprozess durch die Verdunstung des Lösungsmittels und der damit verbundenen Konzentrationserhöhung

des Nichtlösungsmittels (NL) ausgelöst. Da die Verdunstung nur über die freie Oberfläche erfolgen kann, stellt sich zwangsläufig über die Höhe (y-Richtung) des dünnen Polymerfilms ein Konzentrationsgradient  $\partial c_{\text{NL}}/\partial y$  des Nichtlösungsmittels ein [34]. Dieser Gradient führt dazu, dass an der Oberseite die Entmischung früher ausgelöst wird als beispielsweise im Inneren des Polymerfilms. In [30, 34, 35] wird hierzu berichtet, dass dies anisotrope Strukturmorphologien mit sich bringt, die je nach Überlagerung mit einem Temperaturgradienten verstärkt oder abgeschwächt werden können. Da im Verdunstungsverfahren kontinuierlich produziert werden soll, wird beim Transport durch die Trockenkammern eine Strecke festgelegt, innerhalb welcher der Membranbildungsprozess stattfinden soll. Dabei entsteht lokal ein weiterer Konzentrationsgradient des Nichtlösungsmittels  $\partial c_{\text{NL}}/\partial x$ , der sich demnach mit der Produktionsrichtung ausrichtet. Abbildung 2.4a) zeigt hierzu schematisch die Konzentrationsgradienten in Produktionsrichtung (x-Richtung) und über die Dicke des Polymerfilms (y-Richtung). Beispielhaft wird weiterhin in Abbildung 2.4b) ein Simulationsergebnis aus [30] dargestellt, das die zeitabhängige Entwicklung der spinodalen Entmischung unter einem Konzentrationsgradienten zeigt. Es soll hierbei verdeutlicht werden, wie die Entmischung von unten nach oben mit einem Zeitversatz startet und damit auch über die Höhe eine Variation in der Morphologie resultiert.

Bei den vielen Möglichkeiten, die Morphologie der Membranstruktur zu beeinflussen, ist es insbesondere wichtig, die resultierenden Membranstrukturen zu charakterisieren, damit der Flüssigkeitstransport vorhergesagt werden kann.

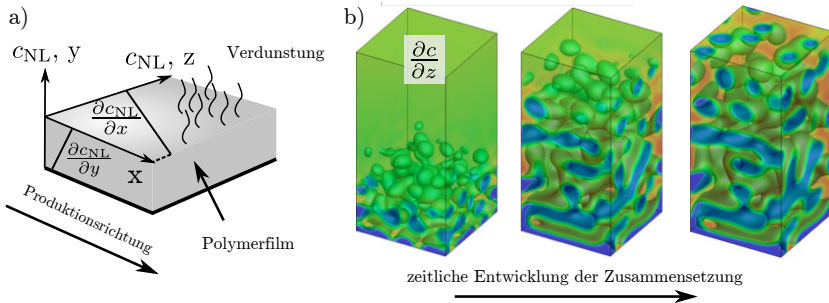


Abbildung 2.4: a) Mögliche Konzentrationsgradienten des Nichtlösungsmittels im dünnen Polymerfilm, während der Herstellung im Verdunstungsverfahren. b) Simulationsergebniss aus [30] für die zeitabhängige spinodale Entmischung unter einem Konzentrationsgradienten (mit Erlaubnis reproduziert, Copyright 2015 *Journal of Membrane Science*).

## 2.2 Diagnostische Schnelltestverfahren

Point-of-Care-Tests (POCT) bzw. Schnelltests fassen in der Medizin diagnostische Untersuchungsverfahren zusammen, die sich nicht auf Zentrallabore berufen, sondern direkt vor Ort durchgeführt werden können. Zu den wohl bekanntesten POCTs zählen die Lateral Flow Tests (LFTs), die eine biochemische Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Analyten, typischerweise durch eine Antigen-Antikörper-Reaktion, darstellen [36]. Durch die stattfindende immunologische Reaktion ist der Nachweis sowohl von Antigenen [37] als auch von Antikörpern [38] sowie die Bestimmung der entsprechenden Konzentrationen möglich. Der einfache Aufbau der Testplattform sowie eine schnelle Diagnose, die innerhalb weniger Minuten erfolgt, ermöglicht vor allem im medizinischen Umfeld den patientennahen Einsatz [39]. Dadurch können beispielsweise auf Krankenstationen, in Arztpraxen oder aber auch in

Notfallsituationen unmittelbar im Notarztwagen Diagnosen gestellt und Entscheidungen getroffen werden. Hierzu zählt der direkte Nachweis verschiedener Infektionskrankheiten, wie z.B. Malaria und HIV, Drogentests [40] sowie der Nachweis von sogenannten Biomarkern, die zum Beispiel auf einen Herzinfarkt hindeuten können. Weiterhin begünstigt die Anwenderfreundlichkeit der Teststreifen die Durchführung einer Untersuchung durch fachfremdes Personal. Der Schwangerschaftstest ist hierfür das wohl bekannteste Beispiel eines LFTs, bei dem der Nachweis des Schwangerschaftshormons hCG<sup>2</sup> durch die Patientin selbst erfolgt.

Niedrige Entwicklungskosten sowie die einfache Produktion von LFTs haben in den letzten Jahrzehnten dazu geführt, dass zur klinischen Diagnose eine Fülle an weiteren Anwendungsbereichen hinzugekommen ist. Dabei werden aus unterschiedlichen Flüssigkeitsproben und Pufferlösungen eine Vielzahl von Stoffen bzw. Analyten nachgewiesen. So werden die LFTs in der Veterinärmedizin [41], in der Lebensmittelindustrie [42] und im Umweltschutz [43] zunehmend eingesetzt. In diesen Anwendungsbereichen dienen die LFTs unter anderem zum Detektieren von Tierkrankheiten [44], Krankheitserregern [45], Chemikalien [46], Giftstoffen und Verunreinigungen vom Grundwasser durch endokrine Disruptoren wie zum Beispiel Bisphenol-A [43, 47]. Weiterhin kann hierbei der nachzuweisende Analyt aus Urin [48], Speichel [40], Schweiß [49], Serum, Plasma, Blut und anderen Flüssigkeiten als Probenflüssigkeit extrahiert werden [50].

Das Herzstück jedes Lateral Flow Tests stellt eine poröse Membran aus Cellulosenitrat dar. Sie wurde erstmals in den 1960er Jahren zur Immobilisierung von Biomolekülen eingesetzt [51]. Im Jahr 1975 demonstrierte E. Southern die Fixierung von Gensequenzen auf einer CN-Membran und damit den Nachweis von DNA-Fragmenten aus einem komplexen DNA-Gemisch [52]. Diese bahnbrechende Technik, auch als „Southern Blot“ bekannt, inspirierte weitere Formate, wie den „Northern Blot“ für den RNA-Transfer und den „Western Blot“

---

<sup>2</sup> Humanes Choriongonadotropin [19]



für den Proteintransfer auf Cellulosenitrat [53]. Diese Blotting-Techniken werden häufig in der biologischen Forschung eingesetzt und betonen damit die Fähigkeit von Cellulosenitrat, mit drei der wichtigsten Klassen von Biomolekülen (Proteine, DNA und RNA) zu interagieren. Speziell im Zusammenhang mit LFTs wird die Fähigkeit Proteine zu immobilisieren ausgenutzt [54].

Das breite Anwendungsspektrum von LFTs, und damit verbunden die steigende Nachfrage, lassen sich ebenfalls in kommerziellen Zahlen schreiben. So beträgt der Anteil von LFTs in der klinischen Diagnostik von Infektionskrankheiten 28,2 % vom Weltmarkt. Dabei betrug der Marktwert im August 2017 5,55 Mrd. US-Dollar und wird für das Jahr 2022 auf 8,24 Mrd. US-Dollar prognostiziert [55]. Außerhalb der Krankenhäuser ist der Schwangerschaftstest neben den Teststreifen zum Nachweis von Infektionskrankheiten wohl der bekannteste Lateral Flow Test. Letzteres steht im Fokus dieser Arbeit, weshalb nachfolgend der Aufbau und die Funktionsweise der LFTs anhand eines typischen Schwangerschaftstests beschrieben wird.

### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Alle Lateral Flow Tests verfolgen das Ziel, einen Analyt in einer Probenflüssigkeit ab einer bestimmten Konzentration durch ein Farbsignal nachzuweisen, wobei in quantitativen Tests die Farbintensität mit der Analytkonzentration korreliert [56]. Die Haupttriebfeder des Flüssigkeitstransports ist der Kapillareffekt, der dafür sorgt, dass die Flüssigkeitsprobe in einen definierten Testbereich gelangt. Traditionell besteht hierbei der Aufbau des Testformats aus den vier Hauptkomponenten: i) Aufnahmepapier (engl. *sample pad*), ii) Reagenzienvlies (engl. *conjugate pad*), iii) poröse Membran aus Cellulosenitrat und iv) Aufnahmevlies (engl. *absorbent pad*). Zum durchgängigen Transport einer Probenflüssigkeit besitzen die Komponenten eine poröse Mikrostruktur und sind weiterhin in der angegebenen Aufzählung überlappend aneinandergereiht. Während des kapillaren Flüssigkeitstransports durch den Teststreifen

finden immunchemische Reaktionen zwischen Analytmolekülen, markierten Antikörpern und immobilisierten Antikörpern statt, die zur Ausbildung eines Testsignals führen [57]. Je nach den Eigenschaften des nachzuweisenden Analyts kommen verschiedene Testformate zum Einsatz. Am häufigsten anzutreffen sind das kompetitive Format und das nicht-kompetitive Sandwich-Format, wobei letzteres sich für Schwangerschaftstests bewährt hat [58]. Daher wird auch dieses Testformat nachfolgend näher beschrieben. Abb. 2.5 zeigt hierzu die typische Konfiguration eines sogenannten Teststreifens, für einen Lateral Flow Test im nicht kompetitiven Sandwich-Format.

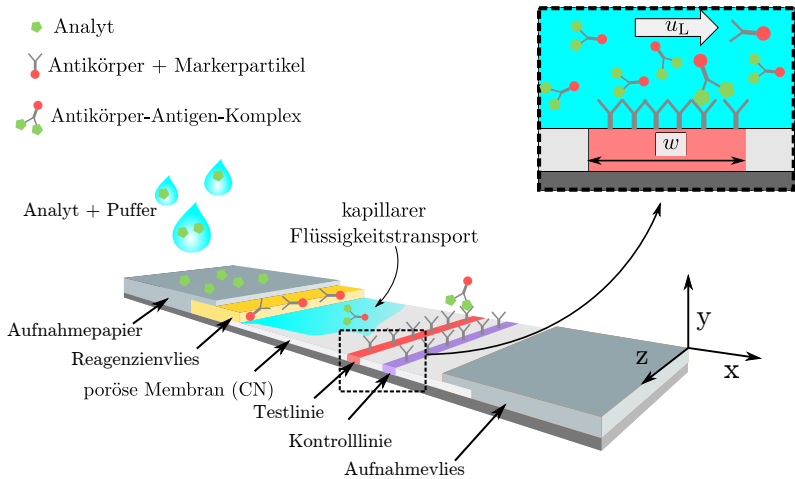


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Lateral Flow Tests im nicht-kompetitiven Sandwich Format. Die Vergrößerung zeigt den Bereich der Testlinie mit der Linienbreite  $w$  und der Fließgeschwindigkeit  $u_L$ .

Bei der Durchführung eines Tests wird eine Flüssigkeitsprobe mit (oder ohne) Analyt auf das Aufnahmepapier aufgetragen. Darin kann die Probe eine Vorbehandlung in Form einer Abscheidung von unerwünschten Bestandteilen erfahren oder der pH-Wert beeinflusst werden [36]. Die Flüssigkeit wandert daraufhin in das Reagenzienvlies, in dem Antikörperkonjugate, bestehend aus einem Antikörper und einem Markerpartikel, immobilisiert sind. Bei den Markerpartikeln kann es sich beispielsweise um kolloidale Gold- oder fluoreszierende Latexpartikel handeln [54]. Die Flüssigkeitsprobe remobilisiert die Konjugate im Reagenzienvlies, wonach die in der Flüssigkeit mitgeführten Analytmoleküle mit den Antikörperkonjugaten reagieren und somit Antikörper-Antigen-Komplexe ausbilden. Das Produkt aus der Reaktion sowie ungebundene Konjugate gelangen weiterhin durch den Flüssigkeitstransport in die poröse Membran aus Cellulosenitrat und erreichen den Testbereich (engl. *capture zone*). Speziell beim nicht kompetitiven Sandwich-Format werden in diesem Bereich weitere sogenannte Fängerantikörper linienförmig im Testbereich aufgetragen, die daraufhin auf der inneren Oberfläche der Membran immobilisieren. Die Antikörper-Antigen-Komplexe sowie analytfreie Antikörperkonjugate werden während des Testlaufs von den Antikörperbanden im Testbereich abgefangen und ebenfalls immobilisiert. Ist der Analyt vorhanden, so färben die Markerpartikel die Testlinie ein und geben ein positives Signal. In einer weiteren Linie, der sogenannten Kontrolllinie, ist ein sekundärer Antikörper immobilisiert, der spezifisch für das verwendete Antikörperkonjugat ist. Im Bereich der Kontrolllinie werden somit die Antikörperkonjugate abgefangen, auch wenn kein Analyt in der Flüssigkeitsprobe vorhanden ist, und die Linie dadurch eingefärbt. Die Kontrolllinie überprüft den Test hinsichtlich seiner grundsätzlichen Funktion und muss demnach immer ein Signal geben. Die letzte Station der Flüssigkeitsprobe ist schließlich das Aufnahmevlies, in dem überschüssige Reagenzien aufgefangen werden, und das vor allem durch das relativ hohe Absorptionsvolumen für einen ausreichenden Durchsatz der Probenflüssigkeit sorgt.

## 2.2.2 Typische Eigenschaften von Diagnostikmembranen

Die poröse Cellulosenitratmembran (CN-Membran), oftmals auch als Diagnostikmembran bezeichnet, ist die wichtigste Komponente im LFT. Sie besitzt zum einen die sehr vorteilhafte Eigenschaft einer hohen Bindekapazität [54, 59], die es ermöglicht, Antikörper auf der intrinsischen Membranoberfläche zu immobilisieren. Zum anderen lässt die offenporige, hochporöse Struktur dynamische, kapillargetriebene Transportvorgänge von Flüssigkeiten zu. Typischerweise liegen die nominellen Porendurchmesser zwischen  $3\text{ }\mu\text{m}$  und  $20\text{ }\mu\text{m}$  [60], womit nach der IUPAC-Terminologie die Diagnostikmembranen zu den makroporösen Membranen zählen (vgl. Abs. 2.1.1). Hierbei liegen die Membrandicken zwischen  $100\text{ }\mu\text{m}$  und  $150\text{ }\mu\text{m}$  [61]. Auch wenn die CN-Membranen von Natur aus hydrophob sind, werden die Benetzungseigenschaften durch einen Nachbehandlungsschritt der Oberfläche mit Netzmittel manipuliert, wodurch ein hydrophiles Verhalten der Membran provoziert und der Kapillarfluss im Porenraum zusätzlich gefördert wird [60, 61].

Der Kapillarfluss wird im Zusammenhang mit porösen Membranen häufig genutzt, um den Flüssigkeitstransport zu charakterisieren. Dabei wird die Dauer für die Benetzung der Membran über eine Distanz von  $4\text{ cm}$  gemessen. Typische Kapillarflusswerte liegen laut Hersteller zwischen  $65\text{ s}$  und  $175\text{ s}$ . In Kapitel 5.1.3 wird der experimentelle Aufbau, die Probenvorbereitung sowie die typische Auswertung genauer vorgestellt. In Tabelle 2.1 werden exemplarisch einige kommerziell erhältliche CN-Membranen von der Sartorius Stedim biotech GmbH und von Merck Millipore mit den jeweiligen Porengrößen, Porositäten und den sogenannten Wickingzeiten<sup>3</sup> aus [62] präsentiert.

Speziell für die in [62] präsentierten Ergebnisse der ermittelten Durchmesser ist unklar, um welchen Durchmesser es sich handelt (geometrisch, hydraulisch,

---

<sup>3</sup> Definiert als die benötigte Zeitspanne, um eine  $4\text{ cm}$  lange Membranprobe vollständig mit einer Flüssigkeit zu benetzen (vgl. Kap. 5.1.3).

Tabelle 2.1: Kommerziell erhältliche CN-Membranen mit den jeweiligen Porengrößen, Porositäten und den sogenannten Wickingzeiten. Membrantyp CN95, CN140 von der Sartorius Stedim biotech GmbH und Membrantyp HF075 und HF135 von Merck Millipore [62].

Membran	Porosität (%)	Porengröße ( $\mu\text{m}$ )	Wickingzeit (s/4cm)
CN95	82 %	15	$\sim 87$
CN140	80,4 %	10	$\sim 136$
HF075	82,4 %	14,5	$\sim 77$
HF135	82,8 %	11,6	$\sim 146$

effektiv) und wie dieser gemessen wurde. Unabhängig davon ist allerdings sowohl für die Sartorius-Membran als auch für die Millipore-Membran zu erkennen, dass bei vergleichbarer Porosität die Wickingzeit mit zunehmendem Durchmesser ebenfalls zunimmt.

### 2.2.3 Beeinflussung der Fließgeschwindigkeit in der Testzone

Ein idealer Lateral Flow Test besitzt eine hohe Sensitivität, eine hohe Spezifität und liefert dabei innerhalb kürzester Zeit ( $< 30\text{ min}$ ) ein Testsignal [54]. Beeinflusst wird das Testsignal durch physikalische (Transportdynamik) und chemische (Reaktionskinetik) Interaktionen im Porenraum der porösen Membran [19, 54]. So werden die Reagenzien neben den konvektiven Transportvorgängen weiterhin durch Konzentrationsgradienten diffusiv transportiert und gleichzeitig durch chemische Reaktionen an der Test- bzw. Kontrolllinie gebunden. Das Zusammenspiel zwischen dynamischen Transportvorgängen und Reaktionskinetik im gesamten Testbereich ist für die Sensitivität des Tests sehr

relevant. Beispielsweise nimmt diese Sensitivität mit zunehmendem Kapillarfluss ab [61]. Anhand charakteristischer Zeitskalen lassen sich die Vorgänge abschätzen und miteinander ins Verhältnis bringen.

Basierend auf den Angaben zu kommerziellen CN-Membranen aus [61] wird eine äquivalente Porengröße von  $r = 5\mu\text{m}$  angenommen. Weiterhin wird für die Fließgeschwindigkeit  $u_{\text{fl}}$  in der Testzone (vgl. Abb. 2.5), die Diffusionskonstante des Konjugatkomplexes  $D$  sowie für die Bindungsrate  $k$  zwischen Konjugatkomplex und immobilisierten Antikörperbanden ein Parameterbereich bei konstanter Konjugatkonzentration  $c = 100\text{nM}$  definiert, der sich an den Angaben in [19] und [63] orientiert. Daraus ergeben sich für die Diffusionszeit  $t_d$  (Diffusion) in einer Pore, für die Verweilzeit  $t_v$  (Konvektion) und die Reaktionszeit  $t_r$  (Reaktionskinetik) im Testlinienbereich die in Tabelle 2.2 ermittelten charakteristischen Zeitskalen. Hierzu wurde die durchströmte Länge der Testlinie mit 1 mm angenommen (vgl. Abb. 2.5).

Tabelle 2.2: Charakteristische Zeitskalen für die Konvektion, Diffusion und Reaktionskinetik im Testbereich eines LFTs mit der Länge  $w = 1\text{ mm}$  [63].

Zeitskala	Parameterbereich	Gleichung	(s)
$t_v$	$u_{\text{fl}} = 0.1..1\text{mm s}^{-1}$	$\frac{w}{u_{\text{fl}}}$	1 .. 10
$t_d$	$D = 5 \times 10^{-10}..5 \times 10^{-13}\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	$\frac{r^2}{D}$	0.5 .. 50
$t_r$	$k = 10^4..10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{kc}$	10 ..1000

Im Idealfall liegen die Zeitskalen in einem ähnlichen Bereich, wodurch jeder Vorgang ausreichend Zeit zur Verfügung hat. Ist dies nicht der Fall und die Verweilzeit ist beispielsweise sehr viel kleiner als die Reaktionszeit, dann verringert sich die Zahl immobilisierter Konjugatkomplexe, wodurch die Sensitivität abnimmt. Die charakteristischen Zeitskalen zeigen in Tabelle 2.2, dass die Größenordnungen nur unter bestimmten Umständen übereinstimmen und sich

dann die Transportvorgänge nicht negativ gegenseitig beeinflussen. Je nach Bindungsrate  $k$  der Konjugate sowie deren Konzentration ergeben sich allerdings relativ hohe charakteristische Reaktionszeiten, weshalb die Immobilisierung der Konjugate hauptsächlich durch die chemischen Reaktionen an der intrinsischen Oberfläche limitiert ist [63]. Unter diesen Bedingungen wird der signalbildende Prozess durch das Verhältnis aus Verweilzeit und Reaktionszeit charakterisiert. Bei der Auslegung von LFTs ist es wichtig, definierte Bedingungen in der Membran zu gewährleisten. Eine hierzu häufig gewählte Möglichkeit bietet demnach die Regulierung der Verweilzeit im Testbereich, über die Fließgeschwindigkeit.

Zur gezielten Beeinflussung der Fließgeschwindigkeit ist es entscheidend, die Schlüsselp Parameter zu kennen [64]. Der Flüssigkeitstransport durch die poröse Membranstruktur kann grundsätzlich über vier Schlüsselfaktoren beeinflusst werden: i) Fluideigenschaften [62] ii) Architektur des Teststreifens [63, 65, 66], iii) Kontaktwinkel und iv) Morphologie der porösen Membranstruktur [64]. Bei allen Faktoren wird davon ausgegangen, dass die LFTs aus einem Reservoir mit ausreichender Flüssigkeit gespeist werden, sodass ein Einfluss durch das Flüssigkeitsvolumen nicht betrachtet werden muss [67].

### **Fluideigenschaften**

Die relevanten Fluideigenschaften, die das Fließverhalten beeinträchtigen, sind die Viskosität  $\mu$ , die Oberflächenspannung  $\gamma$  und die Dichte  $\rho$  der Flüssigkeitsphase. Die Viskosität von Fluiden ist ein Maß für die innere Reibung eines Fluids und bringt als Reibungswiderstand eine verzögernde Wirkung auf die Fließgeschwindigkeit mit sich. Je höher die Viskosität, desto stärker ist die innere Reibung und desto langsamer wird auch die Strömungsgeschwindigkeit [62].

Die Oberflächenspannung und ihre Wirkung wird zusammen mit der Young-Laplace-Gleichung in Abschnitt 3.3.3 genauer vorgestellt. Der unter anderem durch die Oberflächenspannung provozierte Kapillardruck ist die treibende

Kraft der Flüssigkeitsausbreitung. In [68] wird hierzu gezeigt, dass das Verhältnis aus Oberflächenspannung und Viskosität proportional mit der Fließgeschwindigkeit zusammenhängt ( $u \propto \gamma/\mu$ ). Je größer das Verhältnis desto schneller ist die Flüssigkeitsausbreitung. Weiterhin verändern äußere Bedingungen, wie zum Beispiel Temperaturänderungen, die Viskosität. Mit steigender Temperatur sinkt diese, wodurch die innere Reibung herabgesetzt wird und die relative Fließgeschwindigkeit ansteigt [69]. Dahingegen zeigt die Variation der relativen Luftfeuchtigkeit, im Bereich von 30 % bis 85 %, nach [69] keinen erkennbaren Einfluss auf den Kapillarfluss mit Wasser.

Bei den anzutreffenden relativ niedrigen Fließgeschwindigkeiten (vgl. Tab. 2.1) spielt die Dichte zumeist nur dann eine Rolle, wenn der Flüssigkeitstransport parallel zur Gravitation passiert und damit neben dem Kapillardruck und dem Druckverlust zusätzlich ein hydrostatischer Druck wirkt. Je nachdem, in welche Richtung und über welche Distanz die Ausbreitung stattfindet, kann die Strömung beschleunigt, verzögert oder unbeeinflusst sein. Abschätzen lässt sich dieser Einfluss durch die Bond-Zahl (vgl. Tab. 3.2).

## Kontaktwinkel

Trifft eine Flüssigkeit auf die intrinsische Oberfläche der porösen Struktur, dann bilden die Ober- und Grenzflächenspannungen nach dem Youngschen Gesetz einen Kontaktwinkel  $\theta$  aus [70]. Eine spontane Benetzung der Struktur und der damit verbundene Flüssigkeitstransport liegt dann vor, wenn ein Kontaktwinkel vorherrscht, der sich zwischen  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  befindet. Die naturgemäße hydrophobe Eigenschaft der CN-Membranen wird durch die Behandlung mit Netzmitteln umgekehrt [60, 61]. Es resultiert eine hydrophile Benetzungseigenschaft der Oberfläche, die mit steigender Netzmittelkonzentration zu kleineren Kontaktwinkeln führt [71] und damit tendenziell den Kapillardruck erhöht ( $\Delta p_{\text{cap}} \propto \gamma \cos(\theta)$ ). Gleichzeitig wird aber durch die Netzmittel auch die Oberflächenspannung herabgesetzt, wodurch der Kapillardruck



im Produkt wieder geringer werden kann. Dynamische Transportvorgänge, wie die Konvektion und die Diffusion spielen hierbei eine tragende Rolle [71].

### Architektur des Teststreifens

Durch die Veränderung der Architektur ergeben sich ebenfalls Möglichkeiten, die Fließgeschwindigkeit zu beeinflussen. So kann einerseits durch den Abstand  $x_L$  zwischen dem Reagenzienvlies und der Testlinie die Strömungsgeschwindigkeit ( $u \propto 1/x_L$ , vgl. Gl. 3.28) im Testbereich verändert werden [60]. Abbildung 2.6a) zeigt hierzu den Standardaufbau eines LFTs mit dem Abstand zwischen dem Reagenzienvlies und der Testlinie als Einflussfaktor.

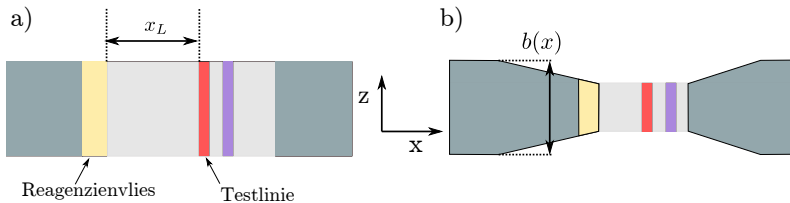


Abbildung 2.6: a) Aufbau eines standardmäßigen Lateral Flow Tests, mit dem Abstand  $x_L$  zwischen Reagenzienvlies und Testlinie; b) Veränderlicher Querschnitt des Teststreifens zur Beeinflussung der Fließgeschwindigkeit im Testbereich.

Weiterhin kann durch eine veränderliche Querschnittsbreite  $b(x)$  des Teststreifens entlang der Ausbreitungsrichtung (x-Koordinatenrichtung) der Volumenstrom zur Testlinie hin angepasst werden [66, 72, 73]. Eine Verjüngung der Querschnittsfläche erhöht dabei die relative Fließgeschwindigkeit. Beispielhaft ist hierzu in Abbildung 2.6b) ein Teststreifen mit einer Verjüngung im Bereich der Testzone dargestellt. Bei konstantem Abstand zwischen Reagenzienvlies und Testlinie  $x_L$  hat die Länge des Teststreifens keinen direkten Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit [69].

## Morphologie der Membranstruktur

Die sehr komplexe Morphologie von CN-Membranen übt ebenfalls einen starken Einfluss auf die resultierende Fließgeschwindigkeit aus. Dominierend sind hierbei die Porosität und die Porengrößen. Bedingt durch die Phaseninversion im Herstellungsprozess, sind beide Struktureigenschaften eng miteinander verknüpft. Wird beispielsweise angenommen, dass die mittlere Stegdicke konstant bleibt, dann nimmt mit zunehmender Porosität auch die Porengröße zu und die innere Oberfläche ab. Infolgedessen nimmt die Permeabilität der CN-Membran ( $K \propto \varepsilon^3/S_v^2$ , vgl. Gl. 3.49) und damit auch die Fließgeschwindigkeit zu [62, 64]. Es ist allerdings zu erwähnen, dass der mittlere Porenradius ebenfalls einen Einfluss auf den Kapillardruck und damit auf die treibende Kraft besitzt, die mit zunehmendem Durchmesser abnimmt ( $\Delta p \propto 1/r$  vgl. Gl. 3.20). Eine weitere Beeinflussung der Fließgeschwindigkeit resultiert aus der Ausrichtung der Strukturstege und der damit verknüpften Anisotropie der Membranstruktur [74]. In [69] wird dieser Einfluss vorgestellt, wobei die Ausrichtung mit der Herstellung der CN-Membranen in Verbindung gebracht wird. Dazu wird beobachtet, dass die Stege dazu tendieren, sich in die Produktionsrichtung zu orientieren. Dadurch wird morphologiebedingt eine höhere Fließgeschwindigkeit in die Produktionsrichtung als in die orthogonale Richtung, quer zur Produktionsrichtung, beobachtet.

### 2.2.4 Relevante Längen- und Zeitskalen

Die Prozesse, die in einem Lateral Flow Test vorgehen und letztendlich zu einem Testsignal führen, finden auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen statt. In Rahmen dieser Arbeit werden diese in den drei übergeordneten Skalen i) Anwendungsskala, ii) Porenskala und iii) Partikelskala zusammengefasst. In Abbildung 2.7 sind hierzu die relevanten Skalen übersichtlich dargestellt. In der Anwendungsskala werden die mit einfachen Mitteln erfassbaren Längen- und Zeitskalen zusammengefasst. Dazu gehört beispielsweise die typische

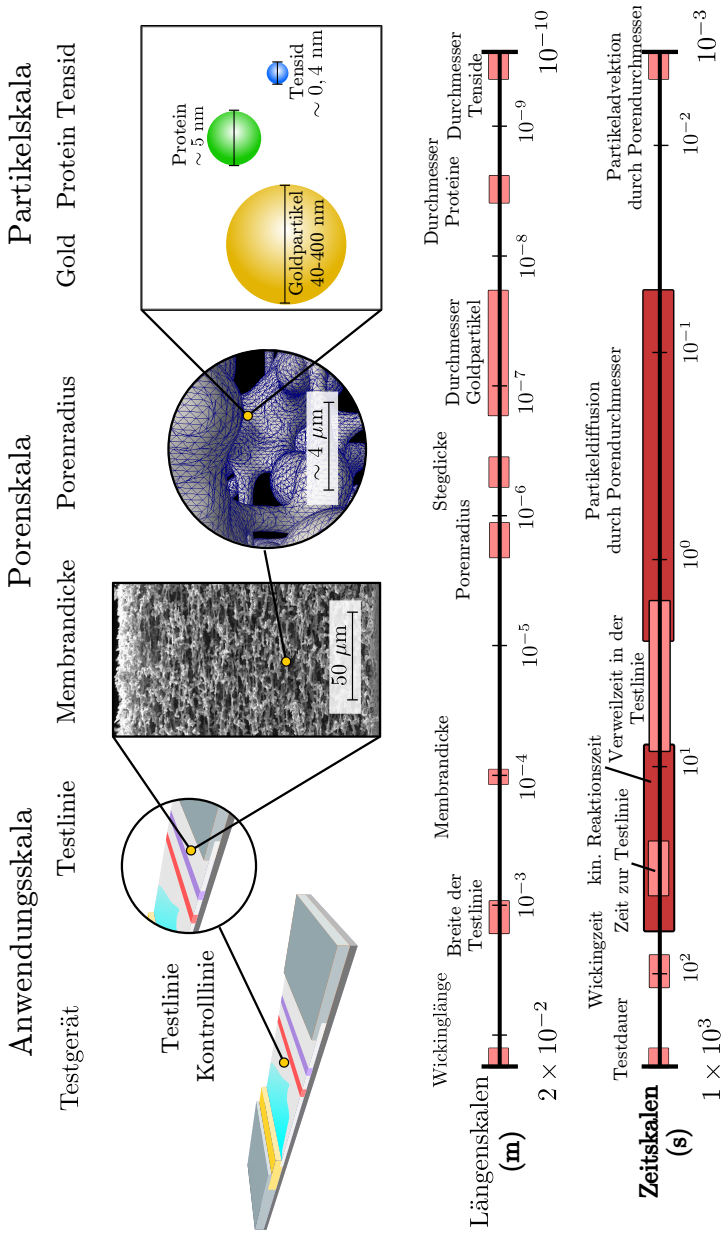


Abbildung 2.7: Übersicht zu den Längen- und Zeitskalen, die bei den diagnostischen Schnelltests eine Rolle spielen, und Definition der überordneten Längenskalen: Anwendungs-, Poren- und Partikelskala.

Länge eines Teststreifens oder die Breite einer Test- bzw. Kontrolllinie. Je nach Format liegt der Abstand zwischen Reagenzienvlies und Testlinie zwischen 2 cm und 3 cm, wohingegen sich die Linienbreiten im Bereich zwischen 1 mm und 2 mm bewegen [19]. Auf der Zeitskala sind hierzu die Dauer eines Tests von  $< 30$  min [54] und die Zeitspanne von  $\sim 60$  s zu finden, die eine Flüssigkeitsprobe benötigt, um erstmalig die Testlinie zu erreichen. Ist die Flüssigkeit dann angekommen, verweilt ein mit transportiertes Partikel  $\sim 5$  s innerhalb des Testbereichs. Die Grenze zur nächstkleineren Skala, die sogenannte Porenskala, bildet die Membrandicke. Für CN-Membranen liegt diese zwischen  $100\text{ }\mu\text{m}$  und  $150\text{ }\mu\text{m}$  [61].

Wie der Name schon andeutet, werden auf der Porenskala Längen zusammengefasst, die sich in der Größenordnung eines Porendurchmessers befinden. Zur Erfassung dieser Längen werden Hilfsmittel wie hochauflösende Mikroskope [75] und aufwendigere Experimente benötigt [76]. Die CN-Membranen liegen mit ihren Porengrößen zwischen  $3\text{ }\mu\text{m}$  und  $20\text{ }\mu\text{m}$  (nominelle Porengröße) [60] im einstelligen und zweistelligen Mikrometerbereich. Des Weiteren befindet sich auf der Zeitskala die charakteristische Dauer der Partikeldiffusion in einer Pore. Abhängig vom Partikeldurchmesser und der Porengröße kann diese über die Diffusionskonstante abgeschätzt werden und liegt für CN-Membranen im Bereich zwischen 0,5 s und 10 s [63] (vgl. Tab. 2.2). Auch die Partikeladvektion über die Distanz eines Porendurchmessers ist auf der Porenskala angesiedelt, wobei diese im tausendstel Sekundenbereich liegt.

Als letzte und kleinste hier erwähnte Skala wird die Partikelskala definiert. Auch hier lässt die Benennung bereits vermuten, dass Partikelgrößen die Längenskala beherrschen. Dazu gehören vor allem die Markerpartikel [54], mit einem Bereich von 40 nm bis 400 nm, sowie die Proteine (Antikörper, Analyte), mit Durchmessern im einstelligen Nanometerbereich [19]. Auch die Tenside der Netzmittel liegen bei einer angenommenen Diffusionskonstante von

$5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [77] mit  $\sim 5 \text{ \AA}$  auf der Partikelskala<sup>4</sup>. In puncto Zeitskala kann die Reaktionskinetik der interagierenden Partikel beispielsweise zwischen Konjugat und Antikörper- bzw. Antigenbanden zwischen 10 s und 1000 s liegen und damit sehr breit streuen.

Zur Untersuchung der kapillargetriebenen Flüssigkeitsausbreitung in den porösen CN-Membranen sind hauptsächlich die Poren- sowie die Anwendungsskala relevant, da Partikel bei der Ausbreitung nicht mitbetrachtet werden. Der Fokus liegt zum einen in der Charakterisierung der Struktur und in der Untersuchung des Benetzungsverhaltens auf der Porenskala. Zum anderen wird die Verknüpfung des Mikrometerbereichs- (Poren) mit dem Zentimeterbereich (Anwendung) angestrebt, wobei vier Größenordnungen ( $10^4$ ) in den Längenskalen überbrückt werden müssen. Was die Zeitskalen betrifft, so wird sich hauptsächlich auf den Zeitbereich zwischen ein- und dreistelligen Sekunden konzentriert. Damit wird der Schwerpunkt auf den makroskopischen Flüssigkeitstransport zwischen Reagenzienvlies und Testzone gelegt.

## 2.3 Digitale Zwillinge in den Materialwissenschaften

„Ein digitaler Zwilling ist eine digitale Repräsentanz eines materiellen oder immateriellen Objekts aus der realen Welt“.<sup>5</sup> So beginnt die Definition nach dem sogenannten *SendlerCircle*, der sich aus Anbietern von Software und Services im Umfeld des industriellen Produkt-Lebenszyklus zusammensetzt. Die Interessensgemeinschaft vertritt dabei hauptsächlich die industrielle Sichtweise und

---

<sup>4</sup> Die Partikelgröße des Tensids wurde mit der Stokes-Einstein-Gleichung abgeschätzt [19]

<sup>5</sup> Was ist ein digitaler Zwilling?

<https://kem.industrie.de/themenseite-systems-engineering/aus-industrie-und-verbaenden/was-ist-ein-digitaler-zwilling/>

Letzter Zugriff: 16.01.2020

schreibt weiterhin: „Seine Existenz und Nutzung in den Prozessen der industriellen Wertschöpfung kann für die Unternehmen ein entscheidender Wettbewerbsvorteil sein“.<sup>5</sup> Damit ergibt sich für die Industrie eine besondere Bedeutung der digitalen Zwillinge, die im Allgemeinen beispielsweise i) Produkte, ii) Produktionsanlagen sowie Prozesse und Dienstleistungen repräsentieren können.

Auch im wissenschaftlichen Bereich schlägt sich seit Anfang der Zehnerjahre dieses Jahrhunderts der Begriff in Veröffentlichungen nieder. Wie in Abbildung 2.8a) exemplarisch gezeigt wird, erfolgte speziell in den letzten fünf Jahren ein enormer Anstieg der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Thema Digitale Zwillinge, wobei durch die Recherche mit Scopus [78] insgesamt 1274 Beiträge zu Tage gefördert wurden. Wie in Abbildung 2.8b) dargestellt wird, stammen die Beiträge aus unterschiedlichen Forschungsgebieten, wobei das Engineering zusammen mit den Computerwissenschaften über 50 % ausmachen. Die Bereiche beeinflussen sich durch die stetig wachsende Digitalisierung und den einhergehenden technologischen Fortschritt der Computertechnik gegenseitig stark. Dadurch können immer mehr Daten von beispielsweise Produktionsanlagen gesammelt und damit ein digitales Abbild geschaffen werden. Die gezielte Auswertung der gewonnenen Daten ermöglicht des Weiteren Optimierungsschritte und befeuert dadurch die industrielle Wertschöpfung. Daher ist in diesen Fachbereichen besonders viel Aktivität zu beobachten. Aber auch die Grenzen zwischen Computerwissenschaften und beispielsweise der Mathematik und Materialwissenschaften werden zunehmend fließend. Speziell der Bereich der computergestützten Materialforschung baut auf der simulativen Herstellung von Materialien auf und generiert letztendlich über numerische Modelle digitale Zwillinge der Mikrostruktur. Dadurch können Herstellungsprozesse im Detail besser verstanden und die resultierenden Eigenschaften eines Materials kostengünstig und schnell studiert bzw. neue Materialien entwickelt werden.

Bei der Untersuchung der kapillargetriebenen Flüssigkeitsausbreitung spielen die digitalen Zwillinge der porösen Membranstrukturen eine zentrale Rolle.

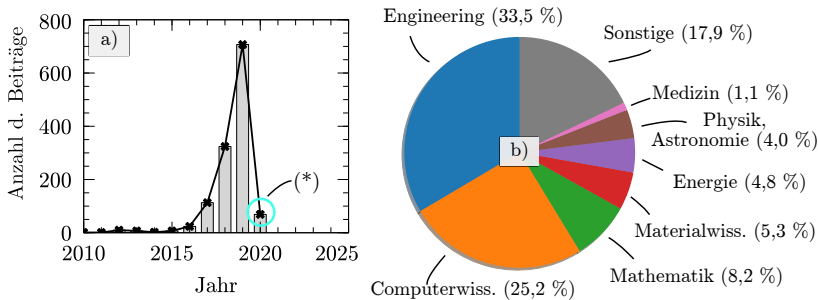


Abbildung 2.8: a) Anzahl der Beiträge in den letzten Jahren zum Thema Digitalen Zwillinge; (\*) Zeitpunkt der Statistik: 16.01.2020; b) Forschungsgebiete, auf denen Digitalen Zwillinge thematisiert werden [78].

Durch sie können lokale Heterogenitäten aufgelöst und das Zusammenspiel zwischen der komplexen Geometrie des Porenraums und der Flüssigkeitsausbreitung auf der Porenskala beobachtet werden. Insbesondere hinsichtlich der skalenübergreifenden Modellierung erhöhen naturgetreue Abbilder den Informationsgehalt der effektiven Parameter.

Zur Gewinnung eines digitalen Zwillinges der porösen Mikrostruktur können prinzipiell drei Methoden angewendet werden [79]:

1. **Experimentelle Bildgebungsverfahren**, die darauf abzielen, ein Abbild der realen Mikrostruktur durch die Rekonstruktion von Bilddaten aus experimentellen Messungen zu schaffen.
2. **Räumliche Algorithmen**, die auf der Basis von geometrischen Zusammenhängen die Morphologie der realen Mikrostrukturen nachempfinden.
3. **Physikalische Simulationen**, mit denen der Entstehungsprozess der Membranstruktur simuliert wird und dabei die physikalischen Mechanismen, die zur Entstehung beitragen, mit betrachtet werden.

### 2.3.1 Bildgebende Verfahren

Um ein digitales Abbild der porösen Polymermembranen aus Bildgebungsverfahren zu erhalten, stehen laut Literatur eine Reihe an 2D- sowie 3D-Methoden zur Verfügung [80, 81].

Zu den zweidimensionalen Verfahren gehören unter anderen die Konfokalmikroskopie (KM) [82, 83] und die als Standard etablierte Rasterelektronenmikroskopie (REM). In beiden Konzepten wird die Oberfläche der Mikrostruktur punktuell abgerastert, wobei im Falle der KM ein fokussierter Laserstrahl und beim REM ein fein gebündelter Elektronenstrahl als Quelle dient [75]. Dadurch ergeben sich auch unterschiedliche physikalische Messprinzipien beider Methoden. Während im KM fluoreszierende Partikel, die auf der Oberfläche immobilisiert werden müssen, durch den Laser angeregt werden, wertet die REM Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Membranstruktur selbst aus [81, 84]. Da die Wellenlängen des Elektronenstrahls im REM sehr viel kürzer als die des Lasers sind, sind im REM höhere räumliche Auflösungen möglich als im KM [81]. Ein weiteres zweidimensionales Verfahren ist die Rasterkraftmikroskopie (RKM). Im Gegensatz zum REM und zum KM wird bei der RKM die Oberfläche über eine kleine Nadel mechanisch abgetastet. Dazu ist die Nadel an einer Blattfeder befestigt, die die Umwandlung der Auslenkung in ein entsprechendes Signal zulässt und damit die Erstellung eines Höhenprofils der Oberfläche ermöglicht. Je nach Krümmungsradius der Nadelspitze sind sehr hohe räumliche Auflösungen möglich [13]. Alle drei Verfahren sind schnell, billig und durch recht kompakte Bauformen sehr gut zugänglich und zählen des Weiteren zu den zerstörungsfreien Verfahren. Für quantitative Analysen des Porenraums sind jedoch die zweidimensionalen Verfahren je nach Morphologie der Mikrostruktur und der gewünschten Informationstiefe nur begrenzt geeignet.

Ein sehr weit verbreitetes Verfahren zur dreidimensionalen Abbildung poröser Medien ist die hochauflösende Computertomografie (CT) [75, 85–87]. Hierbei wird die Mikrostruktur schichtweise aus verschiedenen Richtungen durch



einen hochenergetischen Röntgenstrahl durchleuchtet und die gesammelten Informationen zu einer 3D-Struktur rekonstruiert [88, 89]. Auch mit der Konfokalmikroskopie lässt sich die 3D-Mikrostruktur unter bestimmten Bedingungen rekonstruieren. Beispielsweise führt die Anwendung eines Immersionsöls im Porenraum, das den gleichen Brechungsindex wie die Cellulosenitratmembran besitzt, zur Transparenz der Membranstruktur, wodurch fluoreszierende Partikel durch Abrasterung auch in der Tiefe erfasst werden können [90]. Sowohl die Computertomografie als auch die 3D-Konfokalmikroskopie sind zerstörungsfrei. Die Kombination aus Rasterelektronenmikroskopie und einem fokussierten Ionenstrahl (FIB-REM) erlaubt ebenfalls die Rekonstruktion des Porenraumes. Hierbei wechselt sich die Rasterelektronenmikroskopie mit einem schichtweise agierenden Abtragungsprozess durch Ionenstrahlen ständig ab. Dadurch ist allerdings keine zerstörungsfreie Messung möglich [88, 91]. Sowohl bei den nicht zerstörungsfreien als auch bei den zerstörungsfreien 3D-Verfahren werden die Messinformationen in 2D-Bildern gesammelt. Durch Bildbearbeitungsprozesse und Konvertierungsalgorithmen werden diese dann zu dreidimensionalen digitalen Zwillingen zusammengebaut. Zusammenfassend sind in Abbildung 2.9 die diskutierten Bildgebungsverfahren und ihre erzielbaren räumlichen Auflösungen dargestellt.

Das Ziel der Bildgebungsverfahren ist die Beschreibung von Mikrostrukturen, auf der Basis einer vollständigen Datengrundlage. Hierbei ist die große Herausforderung, die gewonnenen Bildinformationen in äußere Einflüsse und in die Materialinformationen selbst aufzuteilen. Die Qualität des Bilddatensatzes hängt unter anderem vom Bildgebungsverfahren, vom Setup des Verfahrens, von der analysierten Längenskala sowie von den physikalischen Eigenschaften und notwendigen Vorbehandlungsmaßnahmen des Materials ab [95]. Das Fehlen einer sogenannten *ground truth* (dt. Grundwahrheit) als Kalibrierungsgrundlage ist oftmals ein Problem und wird durch den Abgleich zwischen Bildbearbeitungsparametern und resultierenden effektiven Eigenschaften bewältigt [96].

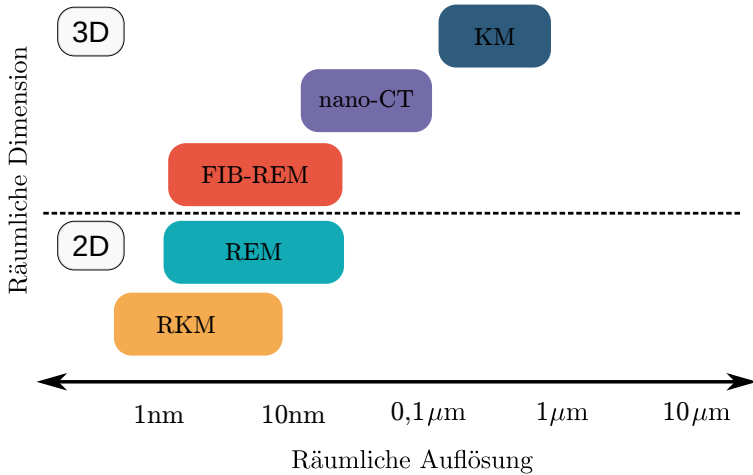


Abbildung 2.9: Qualitative Darstellung erzielbarer räumlicher Auflösungen von verschiedenen Bildgebungsverfahren: Rasterkraftmikroskopie (RKM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), fokussierte Ionenstrahl-REM (FIB-REM), nano Computertomografie (nano-CT), Konfokalmikroskopie (KM). Angaben aus [92–94].

## 2.3.2 Generierungsmethoden

Die algorithmusbasierte Generierung von digitalen Abbildern poröser Mikrostrukturen hat in den vergangenen Jahren ein breites Anwendungsspektrum erreicht [79]. So werden auf Basis der Voronoi-Zerlegung des betrachteten Raums oder der Anwendung statistischer Funktionen unterschiedliche poröse Materialsysteme, wie z.B. offenporige Metallschäume [97], Knochenstrukturen [98], Sandschüttungen [99] oder allgemein poröse Strukturen mit ihrer komplexen Morphologie algorithmusbasiert generiert [100–102]. Verantwortlich für den Erfolg ist einerseits, dass sich die komplexen Mikrostrukturen

durch die Zufallscharakteristik der Voronoi-Diagramme nachempfinden lassen. Andererseits können gezielt Mikrostrukturen mit definierten Eigenschaften studiert und deren geometrische und physikalische Eigenschaften so designt werden, dass gewünschte Anforderungen an das poröse Material erfüllt werden [98, 100].

Eine weitere Möglichkeit, digitale Abbilder zu generieren, birgt die Verknüpfung der Bildgebungsverfahren und der darin zugänglichen räumlichen Information mit Generierungsalgorithmen. Vor allem durch die schnelle und günstige Bildgebung vieler ausgereifter 2D-Verfahren, wie z.B. REM, wurde diese Methode in der Vergangenheit präsentiert. Sie basiert beispielsweise auf der geometrischen oder statistischen Charakterisierung der REM-Aufnahmen und der anschließenden Rekonstruktion zu einer entsprechenden 3D-Struktur mit ähnlichen Charakteristika [101, 103]. Eine erst kürzlich veröffentlichte Methode nutzt als Datenbasis 3D CT-Aufnahmen und rekonstruiert aus der lokalen Distanzfunktion im Porenraum die 3D-Mikrostruktur offener Metallschäume [104].

Die Generierungsmethoden zeichnen sich vor allem durch die Möglichkeit aus, schnell und flexibel unterschiedliche poröse Materialsysteme zu kreieren. Dabei werden physikalische Entstehungsprozesse ignoriert und lediglich eine Kopie des realen Abbildes angestrebt. Im Gegensatz hierzu beziehen simulationsgetriebene Abbilder physikalische Prozesse mit ein.

Die Simulation des dynamischen Entstehungsprozesses, wie beispielsweise der Phasentrennung bei porösen Polymermembranen, eröffnet eine ganz neue Möglichkeit, digitale Abbilder zu kreieren. Im Gegensatz zur experimentellen Bildgebung, kann durch Simulationen relativ einfach der komplette Formierungsprozess der porösen Strukturen zeitlich aufgelöst und dabei gezielt der Einfluss von beispielsweise diffusiv, konvektiv und oberflächengetriebenen Transportvorgängen studiert werden [4]. Dabei ist es nicht nur möglich, die zeitabhängige Änderung der Morphologie, sondern auch temperaturabhängige Parameter aus dem Herstellungsprozess, mit den resultierenden Eigenschaften zu verbinden. Hierzu bieten sich einerseits Ansätze aus der Molekulardynamik

(MD) und andererseits die Phasenfeldmodelle an. Die MD-Simulationen betrachten die Entmischungsprozesse auf molekularer Ebene, wodurch nur kleine Längen- sowie kurze Zeitskalen abgebildet werden können [79, 105]. Die Phasenfeldmodelle hingegen betrachten die Phase als Kontinuum und zielen beispielsweise mit dem Cahn-Hilliard-Ansatz auf die Beschreibung der Entmischung in binären oder ternären Systemen auf der Porenskala ab [4, 16, 106]. Zur Berücksichtigung konvektiver Vorgänge werden zusätzlich die Navier-Stokes-Gleichungen gekoppelt mitgelöst.

Im Kontext dieser Arbeit werden mit Blick auf die Ziele die beiden Methoden der experimentellen Bildgebung und die Generierung durch räumliche Algorithmen adressiert. Die Charakterisierung der porösen Membranstrukturen ist nachfolgend Thema.

## **2.4 Charakterisierung poröser Materialsysteme**

Eine der fundamentalen Aufgaben der Materialwissenschaften liegt in der Verknüpfung der Morphologie einer Mikrostruktur mit deren effektiven Eigenschaften. Dabei verlangt die Extraktion der effektiven Parameter nach umfassenden Methoden, die sowohl die geometrische als auch die physikalische Natur der Mikrostruktur entschlüsseln können. Im Allgemeinen agieren dabei die Charakterisierungsmethoden auf einem breiten Längenskalenbereich [107].

### **2.4.1 Experimentelle Methoden**

Die experimentellen Methoden, wie beispielsweise die Kapillarflussporometrie (KFP) [108], die Quecksilberporosimetrie (QP) [109], die stickstoffbasierten Gasadsorptionsmessung (BET-Messung) [110] und die Wiegemethode (WM) [62, 111] sind etablierte Charakterisierungsmethoden, die sowohl im

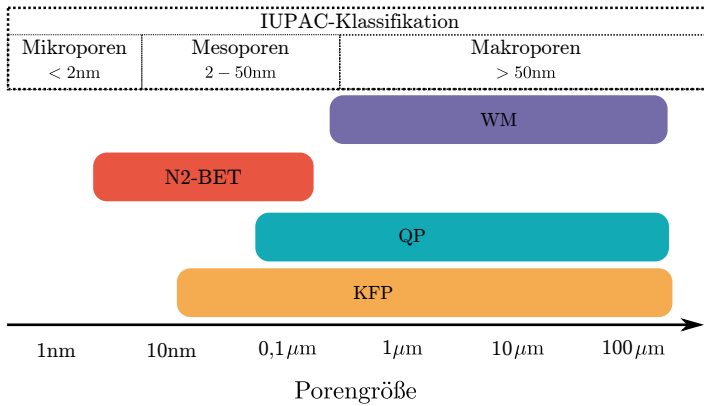


Abbildung 2.10: Anwendbarkeit der experimentellen Methoden, in Bezug auf Porengrößen und Einordnung in die IUPAC-Terminologie (vgl. Abs. 2.1.1). Bereiche der Methoden sind aus [111] entnommen.

akademischen als auch im industriellen Bereich Anwendung finden. So ermöglichen die Methoden die Ermittlung von Porengrößen und deren Verteilungen (KFP, QP) sowie die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET) und der Porosität (WM). Zumeist werden dabei die makroskopischen Eigenschaften indirekt aus der kombinierten Anwendung von Messgrößen des experimentellen Aufbaus zusammen mit theoretischen Modellen, wie z. B. der Young-Laplace-Gleichung [70] und dem Ficks-Gesetz [112], berechnet. Das Materialverhalten kann dadurch bestimmt und Referenzgrößen für Validierungszwecke daraus extrahiert werden. Allerdings sind tiefergehende Erkenntnisse zur Morphologie der Mikrostruktur sehr limitiert. Der Informationsgehalt der Materialantwort bei Transportvorgängen ähnelt dabei unfreiwillig eher einer *Black Box*. Weiterhin sind die Messverfahren durch das zugrundeliegende physikalische Messprinzip nur für bestimmte Porengrößen geeignet. Beispielsweise gibt es bei der KFP eine natürliche Untergrenze der detektierbaren Porengrößen, da immer kleiner werdende Poren einen immer größeren Druck verlangen, um den Porenraum von der Flüssigkeit zu befreien (vgl. Abs. 5.1.2). Abbildung 2.10

fasst hierzu die betrachteten Methoden zusammen und ordnet diese den Materialtypen nach der IUPAC-Terminologie zu (vgl. Abs. 2.1.1).

Im Gegensatz zu den experimentellen Verfahren, bietet die computergestützte Charakterisierung eine mächtige Alternative, mit der die Möglichkeit gegeben ist, die Morphologie einer Mikrostruktur und deren Auswirkung auf effektive Parameter auf der Porenskala zu beobachten.

## 2.4.2 Geometriebeschreibende Methoden

Eine vollständige Beschreibung der Morphologie verlangt nach Methoden, die sowohl geometrische als auch topologische Informationen zugänglich machen [113]. Geometrische Charakterisierungsmethoden umfassen dabei beispielsweise das Konzept der Medialen Achse (MA), bei dem der Porenraum der porösen Mikrostruktur auf ein zentrales Skelett reduziert wird und Längen dieser entstandenen Strömungspfade bestimmt werden können [114]. Andere Ansätze konzentrieren sich dabei auf die Bestimmung der Euklidischen Abstandsverteilung (engl. *Euclidean distance map* (EAV)) im Porenraum, wobei lokale Abstände zwischen den Strukturelementen, wie zum Beispiel Stegen, erfassbar werden [115, 116]. Weiterhin ist eine Kombination aus beiden Konzepten möglich, womit die lokalen Abstände durch die Überlagerung mit den Skelettkoordinaten räumlich zugeordnet und realitätsnahe Porenverteilungen bestimmt werden können [90, 114]. Durch die Klassifizierung des extrahierten Skeletts in Knoten, Kanten und Start- bzw. Endpunkte lässt sich des Weiteren zwischen Poren, Porenengstellen und Sackgassenporen unterscheiden. Eine Verknüpfung dieser Klassifizierung kann schließlich genutzt werden, um mit der Graphentheorie beispielsweise die Knoten in Nachbarschaftsbeziehungen zu bringen und dabei gleichzeitig die Abstände der Knoten über Kantengewichte bereitzustellen [88, 117]. Das dadurch aufgestellte Porennetzwerk lässt beispielsweise die Extraktion von Tortuosität und Konnektivität zu und ermöglicht somit, neben der geometrischen auch die topologische Beschreibung des

Porenraums. Als weiterer Vorteil gegenüber der experimentellen Methoden ist die computergestützte Charakterisierung in der Lage, mit vergleichsweise geringem Aufwand zeitabhängige Prozesse wie zum Beispiel die spinodale Entmischung einer Polymerlösung zu untersuchen, wobei generell sowohl der Porenraum als auch der Strukturraum als Input genutzt werden kann.

### 2.4.3 Physikalische Charakterisierung

Eine weitere computergestützte Methode beschäftigt sich mit der physikalischen Charakterisierung. Hierbei werden in digitalen Abbildern der Mikrostrukturen, physikalische Vorgänge auf der Porenskala simuliert und anhand der Materialantwort charakterisiert [75]. Beispielsweise wird zur Bestimmung der Permeabilität, als Maß der Durchlässigkeit für Fluide, die Lattice-Boltzman-Methode [118–121] angewendet und das Geschwindigkeits- und Druckfeld im Porenraum gelöst. Ebenfalls finden hierzu Ansätze aus der klassischen Strömungsmechanik Anwendung, wobei die Navier-Stokes-Gleichungen bzw. die Stokes-Gleichungen zur Hilfe genommen werden, um den physikalischen Strömungsprozess zu beschreiben [122, 123].

Im Zusammenhang mit der Tortuosität bzw. der effektiven Länge eines Transportpfades durch den Porenraum, wird beispielsweise in rekonstruierten Membranstrukturen eine Laplace-Gleichung gelöst und als Resultat über eine effektive Diffusivität die mittlere Tortuosität extrahiert. Das mathematische Modell stellt darüber hinaus die gemeinsame Basis für die Beschreibung unterschiedlicher physikalischer Zusammenhänge dar [124]. Unter bestimmten Annahmen lassen sich daher ebenfalls effektive Parameter für unterschiedliche Prozesse wie zum Beispiel bei der Wärmeleitung, bei der Diffusion oder bei der elektrischen Leitfähigkeit ableiten [125]. Als Alternative zum numerischen Lösen einer Transportgleichung, wird in der Literatur ebenfalls die Tortuosität über extrahierte Skelette ermittelt. Zur Extraktion des Skeletts können dabei

Methoden aus dem vorherigen Abschnitt angewendet werden und anschließend auf dem gewonnenen Skelett die effektiven Längen über beispielsweise die Euklidische- und kürzeste Distanz (engl. *shortest path*) bestimmt werden [126]. Allerdings enthält bei der skelettbasierten Methode die Tortuosität nur die Information des kürzesten Weges und beschreibt damit nicht eine mittlere Weglänge, wie es bei der effektiven Diffusivität der Fall ist [125].

## 2.4.4 Datengetriebene Ansätze

Eine weitere computergestützte Charakterisierungsmethode basiert auf statistischen Methoden und wird durch die Tatsache motiviert, dass heterogene Materialien wie PPMs einen gewissen Zufallsgrad, zum Beispiel durch die Anordnung und Orientierung der Stege, verkörpern. Aus diesem Grund rückt die statistische Charakterisierung im materialwissenschaftlichen Kontext zunehmend in den Fokus [107]. Das Konzept basiert auf statistischen Funktionen, die räumliche Korrelationen innerhalb der Mikrostrukturen einfangen. Es existiert dazu eine Vielzahl an Korrelationsfunktionen, wobei die Zweipunktkorrelationen sehr häufig Verwendung finden, da sie ein sehr gutes Bild der strukturellen Ausprägungen vermitteln [127–129]. Hierbei wird allerdings ein extrem großer Merkmalsraum generiert, dessen Datenmenge durch die Anwendung einer Hauptachsentransformation (engl. *principal component analysis* (PCA)) reduziert werden muss [127]. Bei der PCA werden die Daten in einem transformierten Koordinatensystem, dem Hauptachsensystem, repräsentiert, das den größten Varianzen in den Mikrostruktureigenschaften entsprechend ausgerichtet wird. Typischerweise werden die Hauptachsen (PC) von hoher zu niedriger Varianz sortiert, wobei PC1 die höchste Varianz aufzeigt und somit die markantesten Merkmale der Struktur herauskristallisiert werden können [127]. Ein großer Vorteil der statistischen Charakterisierung mit Zweipunktkorrelationen und der anschließenden Hauptachsentransformation liegt in der unüberwachten Klassifikation, die keinerlei Vorkenntnisse zu den Mikrostruktureigenschaften



benötigt [130]. Ein wesentlicher Grundpfeiler dieser statistischen Ansätze stellt die verfügbare Datenmenge dar. Je größer die Datengrundlage und damit die Vielfalt der einbezogenen Mikrostrukturen, desto genauere Aussagen zur Charakteristik sind möglich.

Die datengetriebene Charakterisierung, die in der Literatur auch im Zusammenhang mit *High-Throughput Screening* genannt wird [107, 131, 132], liefert einen weiteren Ansatz zur computergestützten Charakterisierung. Im Zentrum basiert dieses Konzept auf einer massiven Datenbank, die mit Mikrostrukturen und deren aus experimenteller, geometrischer oder physikalischer Charakterisierung bereits extrahierten Eigenschaften gefüllt ist [107]. Die Idee ist es einerseits, durch die Verknüpfung dieser Eigenschaften ganz neue Zusammenhänge zwischen den Strukturen freizulegen und andererseits Eigenschaften zu extrahieren, die durch alternative Verfahren nicht sichtbar sind. Hierzu werden klassische makroskopische Modelle, wie beispielsweise der Kozeny-Carman-Ansatz angewendet, um Korrelationen zwischen der Permeabilität, der spezifischen Oberfläche und der Porosität herzustellen und folglich genauere Vorhersagen für das Zusammenspiel zwischen den charakteristischen Eigenschaften zu ermöglichen [132]. Durch die immense Datengrundlage bieten die Materialdatenbanken des Weiteren sowohl für die Anwendung der bereits beschriebenen Hauptkomponentenanalyse als auch für Ansätze des maschinellen Lernens optimale Bedingungen [107]. Zum Aufbau der Datenbanken sind sowohl effiziente Methoden für die Herstellung von Materialien als auch für die Analyse der Mikrostrukturen unumgänglich. Durch Experimente kann der Aufbau zwar gestützt werden, jedoch sind auf Grund des zeitlichen Aufwands, sowie der dafür notwendigen Kosten, computergestützte Ansätze im Vorteil. Als Beispiel können hierzu flexible Generierungsalgorithmen mit computergestützten Charakterisierungsmethoden kombiniert werden [132]. Werden schließlich die Datenbanken neben Materialeigenschaften auch mit Parametern des Herstellprozesses, wie z.B Temperatur oder Polymerkonzentration bei PPMs, gefüllt, dann eröffnen sich neue Wege in Richtung Materialdesign [133].

## 2.5 Abbildung zweiphasiger Benetzungsvorgänge

Die direkte Beobachtung der dynamischen Bewegung freier Oberflächen bzw. Grenzflächen in porösen Materialien kann prinzipiell durch experimentelle Methoden oder numerische Simulationen erzielt werden. Bei den experimentellen Ansätzen kommen vor allem die bereits diskutierten dreidimensionale Computertomografieverfahren zum Einsatz, die einen sehr wertvollen Einblick in stationäre Zustände [85] und genauso auch in instationäre Flüssigkeitsausbreitungen geben können [134]. Allerdings ist speziell bei letzterem als Einschränkung zu beachten, dass eine hohe Auflösung nur auf Kosten der zeitlichen Auflösungen erreicht werden kann [86]. Alternativ hierzu, können die realen Mikrostrukturen tomografiert werden und der Benetzungsprozess in den segmentierten Bilddaten durch numerische Simulationen abgebildet werden. Aus Sicht der mathematischen Modellierung stellt die Bewegung von Grenzflächen ein freies Randwertproblem dar. Bei der numerischen Lösung dieses Problems liegt die Herausforderung vor allem in der zeitabhängigen Lokalisierung der freien Grenzfläche. Zur Bewältigung dieser Aufgabe haben sich im Grunde zwei Herangehensweisen etabliert. Diese lassen sich in scharfe Grenzflächen-(SI-Modelle) und diffuse Grenzflächen-Modelle (DI-Modelle) unterteilen [135]. Bei den SI-Modellen wird beispielsweise die Bewegung der Grenzfläche zwischen zwei Fluiden über die Lagrange-Methode umgesetzt, wobei die Grenzflächen explizit über sogenannte bewegliche Gitter verfolgt werden [136]. Eine weitere SI-Methode befasst sich mit der Markierung der Grenzfläche, beispielsweise durch Partikel [137]. In beiden Fällen ist die Grenzflächenverfolgung (engl. *interface tracking*) sehr rechenintensiv, da in jedem Zeitschritt die scharfe Grenzfläche neu lokalisiert werden muss, um die Randbedingung aufprägen zu können. Im Gegensatz hierzu bauen die DI-Methoden auf einen kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden Phasen,

wobei die Position der Grenzfläche indirekt durch das Lösen von Indikatorfunktionen (z.B. Volume-of-Fluid-Methode, VOF) [137] im gesamten Gebiet stets bekannt ist. Hervorzuheben ist hierbei die Phasenfeldmethode, die die Fluide über einen Ordnungsparameter identifiziert und diesen an ein freies Energiefunktional knüpft. Im Vergleich zur VOF-Methode wird somit ein physikalisch konsistentes Grenzflächenverhalten erzeugt [138] (vgl. Kap. 7.1).

## 2.6 Skalenübergreifende Modellierung

Zur Überbrückung von unterschiedlichen Längenskalen hat sich in den letzten Jahren eine Reihe an multiskaligen Modellierungsansätzen etabliert [5–7]. Die traditionellen Verfahren lassen sich hierbei in die i) hierarchischen Methoden (engl. *hierarchical methods*) und in die ii) simultanen Methoden (engl. *concurrent methods*) einteilen. Die simultanen Methoden koppeln die unterschiedlichen Längenskalen direkt miteinander, wobei mikrostrukturelle Eigenschaften aufgelöst und in das makroskopische Modell integriert werden. Der Austausch der Informationen kann dabei sowohl in Richtung der kleineren Skalen als auch hin zu größeren Längenskalen fließen. Daraus ergibt sich als Hauptherausforderung die Verknüpfung der hochaufgelösten mikroskopischen Bereiche mit den niedrig aufgelösten makroskopischen Bereichen, die durch effiziente Algorithmen erfolgt [5]. Im Gegensatz hierzu werden in hierarchischen Methoden die Längenskalen getrennt betrachtet und die Informationen der Materialeigenschaften ausschließlich von der kleineren zur nächstgrößeren Längenskala weitergegeben (Bottom-Up-Ansatz) [8, 9]. Die effektiven Materialeigenschaften werden hierbei in der Regel durch Homogenisierungsansätze bestimmt, die den rechnerischen Aufwand zur Betrachtung aller relevanten Skalen einschränken. Somit liegt die Motivation der hierarchischen Methoden in der Reduzierung des numerischen Aufwands.

Die Homogenisierung stellt in der Kontinuumsmechanik eine Methode dar, mit der Materialeigenschaften von komplexen Mikrostrukturen durch ein vereinfachtes, homogenes Ersatzmodell des Materials auf der Makroskala abgebildet werden [5]. Ziel hierbei ist es, die mikroskopischen Variablen durch Mittelung zu eliminieren und sogenannte effektive Gleichungen zu finden. Voraussetzung hierfür ist die klare Trennung zwischen den beiden charakteristischen Längenskalen  $L_m$  und  $L_M$  mit  $L_m \ll L_M$ , wobei die Indizes für die mikroskopische  $m$ - bzw. makroskopische  $M$ -Ebene stehen. Die Güte, mit der die inhomogene Mikrostruktur durch den homogenen Ersatzkörper abgebildet wird, hängt sehr stark von der jeweils verwendeten Homogenisierungstechnik ab. Diese lassen sich grob in die zwei Kategorien i) mathematische/analytische Homogenisierung und ii) numerische Homogenisierung einteilen [139].

Bei der analytischen Homogenisierung werden die partiellen Differentialgleichungen des kontinuumsmechanischen Problems durch eine asymptotische Reihenentwicklung angenähert, die das Verhalten des Materials auf beiden Skalen enthält. Dabei wird angenommen, dass sich die betrachtete Mikrostruktur durch eine sogenannte Einheitszelle mit periodischen Rändern und der Periodenlänge  $\varepsilon = L_m/L_M$  erfassen lässt und damit der Gesamtkörper abbildbar ist. Ausgehend von einer Einheitszelle, die in der Größenordnung des Gesamtkörpers liegt, werden die asymptotischen Gleichungen für  $\varepsilon \rightarrow 0$  bestimmt und gelöst. Dadurch verdichtet sich die periodische Überdeckung des Gesamtkörpers durch die Einheitszellen, wodurch die asymptotische Lösung gegen die exakte Lösung konvergiert. Für die konkrete Anwendung einer Stokes-Strömung in porösen Strukturen wurden einige Ansätze in den 1980ern hergeleitet. Dazu sind mit einer der ersten Arbeiten die Veröffentlichungen von Sanchez-Palencia [140] zu nennen, der mit dem Ansatz der Zweiskalenkonvergenz zeigte, dass sich die Gesetzmäßigkeiten nach Darcy, unter der Annahme der Periodizität, durch die Homogenisierungstheorie für die Durchströmung poröser Mikrostrukturen ableiten lässt. Eine Vielzahl an weiterführender Literatur, die sich mit analytischen Homogenisierungstheorien und unter anderem mit Strömungsproblemen in porösen Strukturen befasst, ist zudem sowohl

durch wissenschaftliche Fachartikel [141–144] als auch durch einschlägige Fachbücher [142, 145, 146] gegeben.

Die numerische Homogenisierung basiert auf der Modellierung der tatsächlichen Morphologie der Mikrostruktur und der anschließenden Lösung der relevanten partiellen Differentialgleichungen durch numerische Verfahren auf der Mikroskala. Aus der erfolgreich abgeschlossenen Mikrostruktursimulation lassen sich durch Volumenmittlungen über einen definierten Ausschnitt der Mikrostruktur effektive Parameter bestimmen. Damit das Mittelungsvolumen statistisch verwertbare Ergebnisse liefert, muss sichergestellt werden, dass ausreichend viele heterogene Ausprägungen der Mikrostruktur in diesem definierten Ausschnitt eingefangen sind und dadurch ein sogenanntes repräsentatives Volumenelement vorliegt. Dabei kann das zu Grunde liegende Modell der Mikrostruktur eine periodische Einheitszelle, durch Algorithmen generierte Mikrostrukturen mit reduzierter Komplexität [147] oder aber auch durch bildgebende Methoden erfasste reale 3D-Mikrostrukturen darstellen [87]. Die Volumenmittelung der Prozessgrößen basiert im Kontext der Strömungsprobleme in porösen Strukturen, neben der *Theory of Mixtures* [148, 149], überwiegend auf der *Volume-Averaging-Methode* (VAM) nach Whitaker [150]. Im Gegensatz zur analytischen Homogenisierung stützt sich die VAM stärker auf physikalische Annahmen und mathematische Manipulationen, anstatt das Problem unter teils starken Vereinfachungen (periodischen Einheitszellen) mit mathematischen Methoden zu lösen [139, 151]. Daher findet die Volume-Averaging-Methode für eine Vielzahl an ingenieurstechnischen Fragestellungen bei unterschiedlichsten multiskaligen Transportvorgängen Anwendung [152–155].

### 2.6.1 Repräsentative Volumenelemente

Das charakteristische Verhalten von heterogenen Materialien wird oftmals durch das Konzept des repräsentativen Volumenelements (RVE) beschrieben. Es ist sehr häufig im Kontext der Homogenisierung anzutreffen und bildet

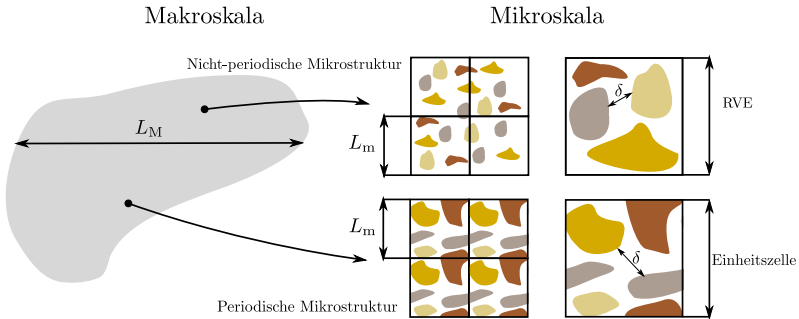


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der makroskopischen und mikroskopischen Längenskalen einer porösen Struktur, mit den entsprechenden charakteristischen Größen  $L_m$  bzw.  $L_M$  sowie die Längenskala der Porencharakteristik  $\delta$  für periodische und nicht-periodische Mikrostrukturen, wobei  $\delta \ll L_m \ll L_M$  gilt. Als Basis für die Homogenisierungstheorien dienen im periodischen Fall die Einheitszelle und im nicht periodischen Fall das repräsentative Volumenelement (RVE).

die Basis zur Bestimmung effektiver Parameter, die letztendlich mit makroskopischen Gleichungen verknüpft werden können. Traditionell ist das RVE als kleinstmögliches Volumenelement (VE) einer Mikrostruktur definiert, das alle Heterogenitäten der Gesamtstruktur repräsentiert und somit statistische Homogenitätskriterien erfüllt [156]. Weiterhin muss das RVE im Vergleich zur tatsächlichen Gesamtstruktur einen erheblich verkleinerten Ausschnitt darstellen und damit die grundlegende Eigenschaft der Skalentrennung für die Mikrostruktur gegeben sein [87]. Damit ergeben sich nach Gitman et al. [157] zwei Situationen, in denen ein RVE klar definiert ist: i) Beim Vorliegen einer Einheitszelle mit periodischen Rändern (vgl. Abb. 2.11) und ii) bei der Betrachtung eines VEs, das ausreichend Informationen über die mikroskopischen Strukturelemente, wie zum Beispiel Poren und Stege, besitzt.

Zur Bestimmung des RVEs werden ausgewählte makroskopische Eigenschaften, wie zum Beispiel Porosität, spezifische Oberfläche, Permeabilität, etc. herangezogen und für immer größer werdende Volumenelemente (VE) bestimmt.

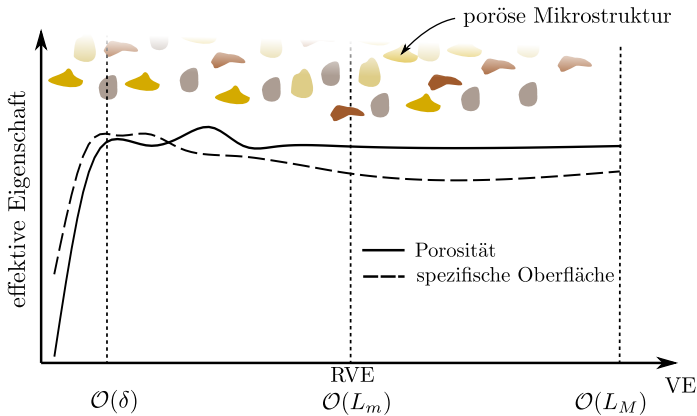


Abbildung 2.12: Qualitative Entwicklung von effektiven Eigenschaften als Funktion der Größe des Volumenelements (VE). Erreicht das VE eine Größe, bei der die Inhomogenitäten der Mikrostruktur ausgemittelt werden, konvergieren die Eigenschaften gegen effektive Strukturgrößen und ein RVE ist erreicht.

Ist das Volumenelement noch nicht repräsentativ, und liegt das VE in der Größenordnung der räumlichen Heterogenitäten  $\mathcal{O}(\delta)$ , dann ist ein Oszillieren der makroskopischen Eigenschaften zu beobachten. Bei gleichmäßiger Vergrößerung des Volumenelements werden weitere heterogene Eigenschaften der Poren mit einbezogen. Sobald das VE eine gewisse Größe erreicht hat, werden die Schwankungen in den Struktureigenschaften über das VE ausgemittelt. Die Messwerte konvergieren gegen die effektiven Eigenschaften der Gesamtstruktur, womit die Existenz eines RVEs in der untersuchten Mikrostruktur einhergeht [157, 158]. Es existiert dabei nicht nur ein, sondern mehrere RVEs, die passend zu den untersuchten Eigenschaften bestimmt werden müssen [156, 159]. Abb 2.12 zeigt hierzu qualitativ die Entwicklung von effektiven Eigenschaften als Funktion der Größe des Volumenelements.

In der Literatur sind eine Reihe von Ansätzen zur Bestimmung von RVEs zu finden, die sowohl auf periodischen als auch auf zufällig angeordneten, heterogenen Mikrostrukturen basieren [157, 159–162]. Dabei haben vor allem die bildgebenden Methoden, wie zum Beispiel Computertomographie, Konfokalmikroskopie, etc. dazu geführt, dass die RVE-Bestimmung in realen 3D-Daten von heterogenen Mikrostrukturen eine große Rolle spielt. Dabei haben sich zwei Methoden etabliert. Ein sehr pragmatischer Ansatz stützt sich auf die systematische Analyse des Einflusses, der durch die Größe eines Volumenelements auf die resultierende Struktureigenschaften ausgeübt wird. Bei diesem deterministischen RVE werden die Eigenschaften im Verhältnis zu bekannten Werten der Gesamtstruktur betrachtet, wobei ein RVE vorliegt, sobald die Schwankungen in der zu bestimmenden Struktureigenschaft nachlassen und eine definierte Fehlertoleranz unterschritten wird [87]. Die grundlegende Herausforderung dabei bezieht sich vor allem auf den zur Verfügung stehenden Strukturausschnitt, der zumeist durch das jeweilige bildgebende Verfahren in seiner Größe limitiert ist. Um mit dieser Limitierung umzugehen und trotzdem RVEs extrahieren zu können, hat sich eine weitere Methode etabliert, die von statistischer Natur ist und in der Literatur ebenfalls weite Verbreitung findet [156, 157, 159]. Hierbei werden die Struktureigenschaften für ein gegebenes VE mehrfach in einer Probe bestimmt und anschließend die entsprechenden Mittelwerte sowie die Standardabweichungen ermittelt. Mit zunehmender Größe des VEs konvergieren auch hier die Mittelwerte gegen den effektiven Wert der Gesamtstruktur, wobei als Kriterium für das sogenannte statistische RVE die Standardabweichungen unter eine festgelegte Grenze von beispielsweise 5 % fallen muss [87]. Wie von mehreren Autoren gezeigt [87, 159], liegt das statistische RVE (sRVE) unter dem deterministischen RVE (dRVE), allerdings ist das sRVE unter anderem als Funktion von der Anzahl der Stichproben und des Schwellwertes der Standardabweichungen zu sehen.



## 2.6.2 Makroskopische Wickingmodelle

Unter dem Begriff *Wicking* wird in der Fachliteratur die spontane oberflächengetriebene Flüssigkeitsaufnahme von porösen Mikrostrukturen verstanden, bei der ein nicht benetzendes durch ein benetzendes Fluid ersetzt wird [163]. Im Kontext der Flüssigkeitsausbreitung in porösen Polymermembranen wird hierbei die Gasphase (Luft) von der Flüssigphase (Wasser) durch die Wirkung eines Kapillardrucks am gekrümmten Wasser-Luft-Interface verdrängt (vgl. Kapitel 3.3.3). Das Phänomen des Wickings ist auf der Porenskala naturgemäß ein zweiphasiges Strömungsproblem. Auch auf der Anwendungsskala sind beim Auftreten einer stark ungleichmäßigen Sättigung des Porenraums sogenannte *Flüssigkeitsfinger* entlang der Ausbreitungsfront zu beobachten, wodurch auch in diesem Fall zweiphasige Lösungsansätze zur Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung unabdingbar sind. Wie in der Arbeit von Lenormand et al. [164] gezeigt, liegt jedoch unter bestimmten Bedingungen auf der Makroskala eine gleichmäßige Ausbreitungsfront vor. Anhand eines zweidimensionalen Porennetzwerks zeigte er durch seine Untersuchungen, dass sich bei einem hohen Viskositätsverhältnis der beteiligten Phasen oder bei einer hohen Ausbreitungsrate der Flüssigkeit eine sogenannte Scharfe-Front (engl. *sharp-front assumption*) ausbildet [151]. Demzufolge ist im Nachlauf der Flüssigkeitsfront der Porenraum vollständig gesättigt. Werden diese Annahmen erfüllt, dann kann der Wickingprozess über vereinfachte, aber sehr effiziente, einphasige Strömungsansätze modelliert werden. Zu diesen einphasigen Modellansätzen zählen i) die Kapillarmodelle nach Lucas und Washburn [165, 166] und ii) die poröses Kontinuum Modelle [151], die beispielsweise auf Darcy's Gesetz und der Massenerhaltung basieren können [19, 64, 167]. Abbildung 2.13 zeigt hierzu schematisch die Flüssigkeitsausbreitung in einer porösen Membranstruktur, einschließlich der Annahme einer scharfen Front zur Modellierung des makroskopischen Wickingverhaltens.

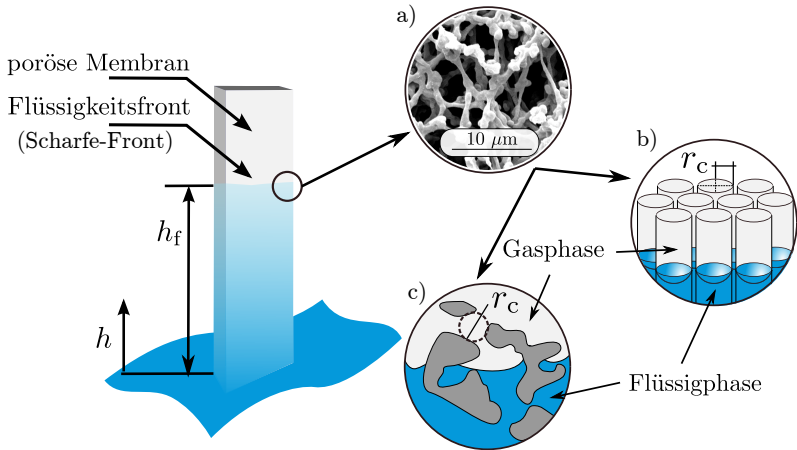


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Flüssigkeitsausbreitung in einer porösen Membran mit der scharfen Front-Annahme. a) REM-Aufnahme der porösen Mikrostruktur; b) poröse Mikrostruktur als Kapillarbündel (Lucas-Washburn-Ansatz); c) Volumenmittelung, direkt aus der porösen Struktur (Darcy-Ansatz).

### Lucas-Washburn-Modell

Zur Beschreibung des Wickingprozesses, mit den Lucas-Washburn (L-W)-Modellen, wird die poröse Struktur als ein Bündel von mehreren parallelen Kapillaren angesehen, wie in Abbildung 2.13b) dargestellt. Damit lässt sich folgende Beziehung für die Benetzung des Porenraums und der dabei verstrichenen Zeit herstellen (vgl. Gl. 3.25)

$$h(t) = \sqrt{\frac{r_e \gamma \cos(\theta)}{2\tau\mu}} \sqrt{t}. \quad (2.1)$$

Um dem zumeist komplexen Porenraum der porösen Strukturen Rechnung zu tragen, wird oftmals versucht, die sehr starken Vereinfachungen zu kompensieren. Hierzu wird beispielsweise die Tortuosität  $\tau$  in die L-W-Modelle

eingeführt [55]. Des Weiteren ist im Gegensatz zu Gleichung 3.25 der Kapillarradius als effektive Größe  $r_e$  angenommen. In [168] wird beispielsweise dieser effektive Kapillarradius  $r_e = \alpha r$  durch einen Geometriefaktor  $\alpha$  korrigiert, sodass komplexe Porenformen in den L-W-Modellen eingefangen werden können. Trotz allem, kann es bei der Vorhersage in komplexen und stark vernetzten Strömungspfaden im Porenraum zu Abweichungen gegenüber experimentellen Untersuchungen kommen, da die vereinfachte Betrachtung von parallelen Kapillaren als poröse Struktur nicht mehr gültig ist [151]. Ein Vergleich aus Abbildung 2.13a) und Abbildung 2.13b) soll diese starke Vereinfachung unterstreichen. Weiterhin ist die Vorhersage des Wickings in 2D- oder 3D-Strömungen nicht möglich, wodurch beispielsweise auch keine Teststreifen mit veränderlichem Querschnitt entlang der Ausbreitungsrichtung beschrieben werden können.

### **Darcy-basierte Modelle (poröses Kontinuum)**

Ein alternativer Lösungsansatz zur Beschreibung von Wickingprozessen bringt die Verwendung des Gesetzes von Darcy unter der scharfen Front-Annahme mit sich. Hierzu wird der Strömungsvorgang im gesättigten Teil der porösen Struktur mit einem Druckgradienten angetrieben, der zwischen der Flüssigkeitsfront und dem Druck am Einströmrand anliegt. Durch die Darcy-Gleichung

$$\langle \mathbf{U} \rangle = -\frac{K}{\mu} \nabla \langle P \rangle^P, \quad (2.2)$$

zusammen mit der volumengemittelten Massenerhaltung

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{U} \rangle = 0, \quad (2.3)$$

wird dieser Vorgang modelliert, wobei  $K$  die Permeabilität,  $\mu$  die dynamische Viskosität,  $P$  einen modifizierten intrinsischen Druck und  $\mathbf{U}$  die mittlere Darcy-Geschwindigkeit darstellt. Im modifizierten Druck kann weiterhin die Variation des Drucks durch den hydrostatischen Druck berücksichtigt werden

$P = p + \rho gh$ , wobei  $\rho$  die Dichte,  $g$  die Gravitation und  $h$  die momentane Position der Flüssigkeitsfront ist. Der Wickingprozess wird als quasi-stationäres Randwertproblem betrachtet, bei dem die Druckverteilung hinter der scharfen Ausbreitungsfront im gesättigten Bereich gelöst wird. Dazu wird zunächst die eindimensionale Laplace-Gleichung aus der Kombination von Gl. 2.2 und Gl. 2.3 gewonnen

$$\frac{d^2 P}{dh^2} = 0. \quad (2.4)$$

Die zweimalige Integration von Gleichung 2.4 liefert für den Druck die allgemeine Lösung  $P(h) = Ah + B$ . Unter Vernachlässigung der Gravitation resultiert mit den beiden Randbedingungen i)  $P(h = 0) = 0$  und ii)  $P(h = h_f) = \Delta p_{\text{cap}}$  für die benetzte Region hinter der Flüssigkeitsfront folgende Druckverteilung

$$P(h) = \frac{h}{h_f} \Delta p_{\text{cap}}, \quad (2.5)$$

wobei  $h_f$  die Position der Flüssigkeitsfront und  $\Delta p_{\text{cap}}$  den Kapillardruck darstellt. Da die zeitliche Ausbreitung der Flüssigkeitsfront von Interesse ist, kann die Geschwindigkeit der Front  $dh_f/dt$  mit der Darcy-Geschwindigkeit gleichgesetzt werden [169]

$$\frac{dh_f}{dt} = \frac{U(h = h_f)}{\varepsilon} = -\frac{K}{\varepsilon \mu} \frac{dP}{dh}. \quad (2.6)$$

Mit Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 folgt nach anschließender Integration die geschlossene Lösung zur Bestimmung des Wickingprozesses in porösen Materialien [151, 169]

$$h(t) = \sqrt{\frac{2K\Delta p_{\text{cap}}}{\varepsilon \mu}} \sqrt{t}. \quad (2.7)$$

Die Gleichsetzung der intrinsischen Geschwindigkeiten aus dem Gesetz von Hagen-Poiseuille mit dem Darcy-Gesetz führt zum nicht linearen Zusammenhang  $K = \varepsilon r^2/8$  (vgl. Gl. 3.48) zwischen Permeabilität und Kapillarradius. Zusammen mit dem Lucas-Washburn-Ansatz für eine zylindrische Kapillare aus Gleichung 3.23 resultiert ebenfalls Gleichung 2.7 und ist somit eine weitere

Möglichkeit, den Darcy-Ansatz für Teststreifen mit unveränderlichem Querschnitt herzuleiten [170].

Im Gegensatz zu den LW-Modellen, sind die Darcy-basierten Ansätze in der Lage, den Wickingprozess für variierende Querschnittsformen der Teststreifen zu beschreiben [55]. Die abbildbaren Benetzungsszenarien umfassen hierbei sogar die Berücksichtigung des Wickings durch unterschiedliche Materialien [64]. Im Vergleich zu LW-Ansätzen ist eine genauere Vorhersage für ein breiteres Spektrum an porösen Materialien möglich, da durch die Verknüpfung der makroskopischen Gleichung 2.7 mit effektiven Größen, wie z.b. der Permeabilität, aus direkten numerischen Simulationen im Porenraum der Mikrostrukturen mehr Informationen zur Morphologie erfasst werden [151, 170] (vgl. Abb 2.13c)).

Eine große Herausforderung bei der Modellierung stellt der effektive Kapillardruck sowohl für den LW- als auch für den Darcy-Ansatz dar. Dieser ist zwar für geschlossene Kapillaren mit kreisförmigen Querschnitten analytisch ermittelbar, im Falle der offenporigen Mikrostrukturen ist jedoch keine verlässliche Aussage des Kapillardrucks möglich. Dies wird nachfolgend eingehend diskutiert.

### 2.6.3 Effektiver Kapillardruck

Der effektive Kapillardruck verkörpert den Motor der Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen. Er ist einerseits von den Benetzungsbedingungen, wie der Oberflächenspannung und dem Kontaktwinkel und andererseits von der Geometrie des Porenraums abhängig. Zur Beschreibung wird die Young-Laplace-Gleichung herangezogen, wobei als fundamentale Annahme die porösen Strukturen als parallele zylindrische Kapillaren mit kreisförmigen Querschnitten beschrieben wird [167]. Der Kapillardruck kann über die

mittlere Krümmung  $H$  der freien Oberfläche zwischen Gas und Fluid wie folgt ausgedrückt werden

$$\Delta p_{\text{cap}} = 2\gamma_{\text{FG}}H. \quad (2.8)$$

Für zylindrische Kapillaren existiert die bekannte analytische Beschreibung der mittleren Krümmung als Resultat aus den Hauptkrümmungsradien  $R_1$  und  $R_2$  (vgl. Abb. 3.5)

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{\cos(\theta)}{r}, \quad (2.9)$$

wobei die geometrische Beziehung  $R = \cos(\theta)/r$ , wie in Abbildung 3.6 angedeutet, angewendet werden darf [70].

Die größte Herausforderung bei der Anwendung der Young-Laplace-Gleichung, zur Modellierung des Kapillardrucks in porösen Strukturen, liegt bei der Bestimmung des effektiven Kapillarradius [74, 167, 171, 172]. Grund hierfür ist der zumeist sehr komplexe Porenraum, dessen Querschnittsformen entlang der Ausbreitungsrichtung offen sind und sich nur sehr ungenau durch einfache Geometrien, wie beispielsweise einem Zylinder, annähern lassen. Damit werden die an die Young-Laplace-Gleichung geknüpften Annahmen zunächst ungültig bzw. die Vorhersagen der Wickingprozesse ungenau [167]. Zur Ermittlung effektiv wirkender Porenradien, die trotz komplexer Porenräume den richtigen Kapillardruck nach Young-Laplace vorhersagen, werden in der Literatur eine Reihe von Ansätzen verfolgt. Diese lassen sich grob in makroskopische Experimente und mikroskopische Analysemethoden einteilen.

Eine sehr weit verbreitete Methode zur Bestimmung des effektiven Kapillarradius ist die Durchführung von Wicking-Experimenten (vgl. Kapitel 5.1.3). Hierbei wird entweder die dynamische Benetzung des Porenraums beobachtet, oder die Gleichgewichtslage zwischen Kapillardruck und hydrostatischem Druck ausgewertet. In beiden Fällen wird die Flüssigkeitsfront detektiert, wobei der resultierende effektive Kapillarradius aus der Anpassung mathematischer Wickingmodelle (mit und ohne Gravitationsterm) an die experimentellen Messpunkte gewonnen wird [172–174]. Ein weiterer Weg zur Ermittlung

des effektiven Porenradius führt über die Quecksilberporosimetrie. Bei diesem Verfahren wird der zu Beginn der Messung vollständig unbenetzte Porenraum nach und nach mit Quecksilber infiltriert. Da Quecksilber die meisten Oberflächen nicht spontan benetzt, muss ein Gasdruck aufgebracht werden, um den Porenraum zu füllen [151]. Das eingedrungene Quecksilbervolumen, bei einem bestimmten Gasdruck, liefert schließlich den resultierenden Kapillardruck bzw. den effektiven Kapillarradius. Als letzte Methode sei hier noch die indirekte Messung erwähnt. Bei diesem Messverfahren wird in der porösen Struktur experimentell der Druckverlust eines einphasigen Strömungsvorgangs ermittelt und anschließend das Gesetz von Hagen und Poiseuille angewendet, um Rückschlüsse auf die Geometrie ziehen zu können [169, 173]. Anstatt des effektiven Kapillarradius der porösen Struktur resultiert hierbei jedoch der hydraulische Radius. Auf Basis der experimentellen Methoden ist die mathematische Beschreibung der Flüssigkeitsausbreitung möglich, allerdings gehen der Vorhersage für neue Mikrostrukturen stets experimentelle Untersuchungen voraus. Auf Grund der makroskopischen Betrachtungsweise ist eine Verknüpfung zwischen morphologischen Struktureigenschaften und dem effektiven Kapillarradius nur indirekt durch die Anwendung einer Vielzahl an unterschiedlichen Messmethoden möglich.

Ein weiteres Konzept zur Ermittlung des effektiven Kapillarradius basiert auf der geometrischen Charakterisierung der Porenräume durch die Anwendung von computergestützten Verfahren auf der Mikroskala. Hierzu sind digitale Abbilder des Porenraums notwendig, auf deren Grundlage die Morphologie voxelbasiert beschrieben wird. Beispielsweise werden die Porenräume durch Kugeln angenähert und deren mittlere Größe als effektiver Porenradius betrachtet [173, 175]. Alternativ hierzu wurde auf Basis des Porenvolumens und der benetzbaren Oberfläche der hydraulische Radius bestimmt und als effektiver Kapillarradius angewendet [167, 176, 177]. Weitere Ansätze rücken anstatt des Porenraums den Strukturraum in den Vordergrund und verknüpfen den effektiven Porenradius mit geometrischen Strukturadien und der Porosität [151]. Hierzu wird die poröse Struktur sowohl als Partikelschüttung als auch

durch faserige Strukturen wahrgenommen. Dementsprechend dienen entweder mittlere Partikelradien oder Faserradien (bzw. Stegradien) als relevante geometrische Kenngröße [167, 178, 179]. Im Falle von faserigen Mikrostrukturen wird des Weiteren die Stegausrichtung beim effektiven Kapillardruck mitbetrachtet [167, 175–177, 180].

Die Kombination aus physikalischen Gesetzmäßigkeiten und der geometrischen Charakterisierung auf der Mikroskala ist eine weitere Möglichkeit, den effektiven Kapillardruck zu ermitteln. Für geschlossene Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen wurde hierzu in [181] eine ausführliche Simulationsstudie mit der VOF-Methode (Volume-of-Fluid-Methode) durchgeführt. Darin wurde gezeigt, dass die Querschnittsform die Krümmung und damit den effektiven Kapillardruck stark beeinflusst. Offene Querschnitte wurden in [182, 183] durch unterschiedlich angeordnete Stege generiert und durch numerische Simulationen die Krümmung der Oberfläche studiert. In [184] wurden Computertomografie-Daten aus Benetzungsvorgängen eines Öl-Wasser-Systems in einem porösen Medium vorgenommen und basierend auf den Bild-daten die lokale Krümmung der Grenzfläche mit dem makroskopischen Kapillardruck in Verbindung gebracht. Auch in [185] wurde experimentell der äquivalente Porenradius ermittelt und mit den geometrischen Abmessung auf der Porenskala verglichen.

Die vorgestellte Literaturübersicht zur Ermittlung des effektiven Kapillardrucks zeigt, dass durchaus Diskrepanzen in der Definition des effektiven Porenradius vorherrschen. Während einerseits die geometrische Porengröße als effektiver Porenradius gewählt wird [175], favorisieren andere Autoren die Beschreibung über den hydraulischen Porenradius [167, 176, 177]. Im Zusammenhang mit Wickingprozessen dürfen diese nach [174] nicht miteinander vertauscht werden, wobei ein Faktor von 2 zwischen dem geometrischen und dem hydraulischen Kapillarradius liegt. Des Weiteren zeigen die in [185] vorgestellten Experimente, dass für die untersuchte poröse Struktur zwischen dem effektiven und dem geometrischen Porenradius sogar ein Faktor von 7 zu finden ist.





## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Eigenschaften von Fluiden

#### 3.1.1 Molekulare Interaktion

Bei Fluiden ist im Allgemeinen von Flüssigkeiten oder Gasen die Rede. Die Moleküle in Fluiden erfahren naturgemäß in alle Richtungen Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Sind die Teilchen relativ weit voneinander weg, d.h. ist die Dichte  $\rho$  gering genug, dann ist der Einfluss dieser Kräfte untergeordnet und die Moleküle führen stochastische Bewegungen, die sogenannte brownsche Bewegung, aus [186]. Besitzt im Gegensatz hierzu das Fluid eine hohe Dichte, dann beeinflussen sich die Nachbarpartikel auf Grund der intermolekularen Bindungskräfte, wie beispielsweise die Van-der-Waals-Kräfte [187]. Letztere sorgen für den Zusammenhalt des Fluids und werden daher auch Kohäsionskräfte genannt. Sie sind des Weiteren für die innere Reibung verantwortlich, die sich durch die Viskosität eines Fluides äußert. In Abbildung 3.1 ist links ein qualitativer Verlauf der Krafteinwirkung auf ein Molekül gezeigt. Die von einem Nachbarmolekül ausgeübte Kraft  $F$  variiert dabei mit dem Abstand  $r$  von Abstoßungs- (+) zu Anziehungskräften (-) und verliert ab einem gewissen Abstand seine Wirkung.

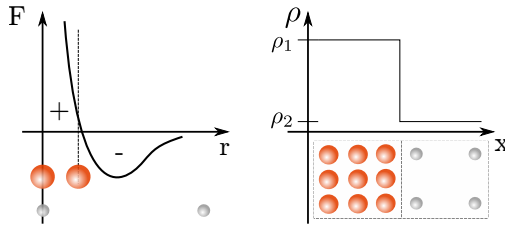


Abbildung 3.1: Qualitative Kraftwirkung  $F$  auf ein Molekül, bei zunehmendem Abstand  $r$  (links). Ausschnitt einer Oberfläche zwischen zwei nicht-mischbaren Fluiden unterschiedlicher Dichte  $\rho$ , wobei die Flüssigkeit mit roten Molekülen und das Gas mit grauen Molekülen dargestellt ist (rechts).

Treffen zwei nicht-mischbare Fluide unterschiedlicher Dichten  $\rho_1$  und  $\rho_2$  aufeinander, bilden sich Oberflächen aus, wobei die intermolekularen Kräfte zwischen den angrenzenden Fluiden als Adhäsionskräfte bezeichnet werden. Abbildung 3.1 rechts zeigt hierzu schematisch die Dichteänderung über die gemeinsame Oberfläche einer Flüssigkeits- und einer Gasphase. Im Gegensatz zum Fluidinneren sind die intermolekularen Kräfte an der Oberfläche asymmetrisch, wodurch ein erhöhtes Energiepotential entsteht. Als Maß für den Energiegehalt der Oberfläche gilt die Ober-/Grenzflächenspannung und gibt an, wie viel Arbeit notwendig ist, um die Oberfläche zu vergrößern. Allgemein nehmen bei Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur die intermolekularen Bindungen ab, wodurch sowohl die Viskosität als auch die Oberflächenspannung sinkt [187].

### 3.1.2 Viskose Reibung

Im Gegensatz zu festen, elastischen Körpern leisten Fluide gegenüber äußeren Scherkräften keinen Widerstand und deformieren bereits bei der kleinsten Krafteinwirkung [188]. Die Bewegung der Fluide (Strömung) resultiert aus der äußeren Krafteinwirkung und wird üblicherweise durch Druckunterschiede,

Gravitation, Scherung, Rotation und Oberflächenspannung verursacht [187]. Sie lassen sich in Oberflächenkräfte, wie z.B. die Kapillarkraft, und in Volumenkräfte, wie z.B. die Gravitationskraft, unterteilen [189].

Die Strömungen realer Fluide, wie sie in der Natur vorkommen, sind stets verlustbehaftet. Aufgrund ihrer dynamischen Viskosität  $\mu$ , d.h. ihrer Zähflüssigkeit, treten zwischen den Fluidteilchen untereinander und der Umgebung innere Reibungskräfte auf. Dies äußert sich durch Geschwindigkeitsgradienten im Strömungsfeld und wird beispielsweise besonders bei der Umströmung von geometrischen Körpern oder bei der Durchströmung von porösen Medien deutlich. Durch die sogenannte Haftbedingung erfahren die Fluidmoleküle an der Oberfläche des Mediums keine Geschwindigkeit ( $=0 \text{ m s}^{-1}$ ), wodurch über die Schubspannung der Reibungsgwiderstand in die Flüssigkeit geleitet wird.

Das Maß der Viskosität variiert sehr stark von niederviskosen Stoffen, wie z.B. Wasser mit  $\mu \approx 1 \text{ mPa s}$  bei  $20^\circ \text{C}$ , bis hin zu hochviskosen Medien, wie Sirup oder bestimmten Harzen mit  $\mu \approx 10 \text{ Pa s}$ . Je zähflüssiger das Fluid ist, desto stärker ist die Bindung der einzelnen Moleküle zueinander und desto größer sind die inneren Reibungskräfte. Durch das Newtonsche Reibungsgesetz lässt sich das viskose Verhalten von Fluiden mit

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} = \mu \frac{U}{H} \quad (3.1)$$

beschreiben, das den Zusammenhang zwischen der Schubspannung  $\tau$  und dem Geschwindigkeitsgradienten angibt. In Abbildung 3.2 ist hierzu das passende Experiment schematisch dargestellt, in dem eine Strömung zwischen zwei Platten durch die Fixierung der unteren und konstanter Bewegung der oberen Platte provoziert wird (Couette-Strömung) [189].

Somit lässt sich experimentell zeigen, dass sich das Geschwindigkeitsprofil  $u(y)$  für zahlreiche Fluide linear ausbildet und damit die Schubspannung proportional zur Deformationsgeschwindigkeit ist. Dazu zählen alle Gase, sowie viele Flüssigkeiten, darunter Wasser oder aber auch Metallschmelzen und lassen sich als Newtonsche Fluide zusammenfassen ( $\mu = \text{konst.}$ ) [190]. Ist die

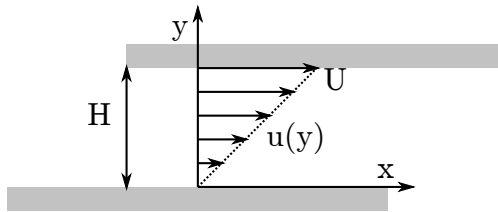


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Couette-Strömung. Lineares Strömungsprofil  $u(y)$  zwischen zwei ebenen Platten, mit dem Abstand  $H$ , wobei die untere Platte fixiert ist und die obere Platte mit der Geschwindigkeit  $U$  bewegt wird.

dynamische Viskosität nicht konstant, sondern ebenfalls von der Deformationsgeschwindigkeit abhängig, dann handelt es sich bei dem Fluid nicht mehr um ein Newtonsches Medium. Beispiele hierfür sind organische Substanzen und Blut [191].

## 3.2 Grundgleichungen der Strömungsmechanik

Strömende Fluide werden in vielen technischen Anwendungsfällen durch ein Kontinuum beschrieben. Hierbei wird die molekulare Struktur des strömenden Fluids, sowie deren molekulare Bewegungen, wie beispielsweise die brownische Bewegung, gegenüber der makroskopischen Bewegung vernachlässigt. Die Annahme kann dann getroffen werden, wenn die mittlere freie Weglänge der molekularen Bewegung klein gegenüber der makroskopischen charakteristischen Größe  $L$  des Strömungsproblems ist [189]. Es werden also in der Kontinuumsmechanik die charakteristischen Größen des Strömungsfeldes wie der Druck  $p$ , das Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{u} = (u, v, w)^T$ , die Dichte  $\rho$  sowie die

Temperatur  $T$  als kontinuierliche Funktionen des Ortsvektors  $\mathbf{x} = (x, y, z)$  und der Zeit  $t$  angenommen

$$p(x, y, z, t), \rho(x, y, z, t), T(x, y, z, t), \mathbf{u} = \begin{pmatrix} u(x, y, z, t) \\ v(x, y, z, t) \\ w(x, y, z, t) \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Zur Berechnung dieser grundlegenden Strömungsgrößen stehen die kontinuumsmechanischen Grundgleichungen der Massen-, Impuls- und Energieerhaltung, die auch unter den Navier-Stokes-Gleichungen bekannt sind, sowie thermodynamische Zustandsgleichungen zur Verfügung [186, 189].

### 3.2.1 Erhaltung der Masse

Die Erhaltung der Masse verlangt, dass sich der Massenfluss durch ein infinitesimales Volumenelement des Strömungsgebietes nicht ändert und somit konkret

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0 \quad (3.3)$$

zur Folge hat. Unter Anwendung des Reynolds'schen Transporttheorems resultiert

$$\int_V \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \right) dV = 0. \quad (3.4)$$

Da diese Bedingung für ein beliebiges Kontrollvolumen gelten muss, erhält man daraus die differentielle Form der Massenerhaltung

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u})$$

$$0 = \underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \cdot \mathbf{u}}_{d\rho/dt} + \rho(\nabla \cdot \mathbf{u}).$$

Für ein inkompressibles Medium gilt  $d\rho/dt = 0$ , sodass sich die Beziehung

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.5)$$

ergibt, die als Kontinuitätsgleichung bekannt ist und ein divergenzfreies Geschwindigkeitsfeld fordert.

### 3.2.2 Erhaltung des Impulses

Für eine inkompressible, isotherme und einphasige Strömung eines newtonschen Fluids nimmt die Erhaltung des Impulses folgende Form an [189]

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = \mathbf{s} - \nabla p + \mu \cdot \Delta \mathbf{u} \quad (3.6)$$

Hierbei findet sich links des Gleichheitszeichens die substantielle Ableitung des Geschwindigkeitsfeldes  $\mathbf{u}$  im Kontrollvolumen, inklusive konvektiver Anteile. Weiterhin befinden sich auf der rechten Seite der lokale Druckgradient  $\nabla p$ , der viskose Reibungseinfluss der Flüssigkeit  $\mu \nabla^2 \mathbf{u}$ , mit der dynamischen Viskosität  $\mu$ , und die Volumenkraft  $\mathbf{s}$ . Die Kontinuitätsgleichung 3.5 und die Gleichung für die Impulserhaltung Gl. 3.6 bilden zusammen die inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen für die Beschreibung von Strömungsvorgängen im dreidimensionalen Raum. Spielen thermische Einflüsse oder aber auch Kompressibilität bei den Strömungsvorgängen eine Rolle, so müssen weitere Gleichungen für die Energiebilanz sowie Zustandsgleichungen berücksichtigt werden, um das betrachtete mathematische Problem lösen zu können.

## 3.3 Thermodynamik der Benetzung in mikrofluidischen Systemen

Die Mikrofluidik befasst sich mit dem Verhalten von Flüssigkeiten in Systemen, in denen sehr geringe Volumina auf engstem Raum mit der Geometrie interagieren. Dabei erhöht sich mit abnehmender Längenskala des betrachteten Systems das Verhältnis aus Oberfläche und Volumen der Flüssigkeit, wodurch Kapillarkräfte beispielsweise über die Gravitation dominant und somit zur Haupttriebfeder des Flüssigkeitstransports werden. Die Kapillarkräfte entspringen hierbei den Ober- bzw. Grenzflächenspannungen, die an gemeinsamen Oberflächen zwischen zwei fluidischen Phasen bzw. an der Grenzfläche zwischen fester Substratoberfläche und fluidischer Phase entstehen. Auf Grund der zentralen Rolle der Ober- und Grenzflächenspannung bei der Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen wird nachfolgend ein möglichst umfassendes Bild zur sogenannten Kapillarität gegeben und dabei grundlegende Begrifflichkeiten und Gesetze eingeführt. Hierzu wird sowohl die makroskopische Thermodynamik als auch die Strömungsmechanik als Interpretationsgrundlage der Benetzungsmechanismen aufgeführt.

### 3.3.1 Ober- und Grenzflächenspannung

Moleküle innerhalb eines Fluides, wie beispielsweise Wasser, erfahren Anziehungs- und Abstoßungskräfte in alle Richtungen, wobei die Reichweite der Anziehungskräfte überwiegen und Abstoßungskräfte nur unter sehr hohen externen Druckbelastungen relevant sind [186, 187, 192]. Die Wechselwirkung der Moleküle mit ihren Nachbarn basiert im Wesentlichen auf Van-der-Waals-Kräften und insbesondere bei Wasser, durch inhärente polare Gruppen, auf Wasserstoffbrückenbindungen [193]. Im Inneren der Flüssigphase führen die



Interaktionen zur Reduktion der potentiellen Energie durch Herbeiführung eines Kräftegleichgewichts mit symmetrischer Kraftverteilung im Wirkungsbereich eines Moleküls. Treffen im weiteren Verlauf zwei nicht-mischbare Fluide unterschiedlicher Dichte aufeinander, wie es zum Beispiel bei einem Flüssigkeitstropfen in einer Gasatmosphäre der Fall ist, bildet sich eine gemeinsame Oberfläche aus. Nach den Arbeiten von Willard Gibbs birgt die Existenz von gemeinsamen Phasengrenzen die Möglichkeit, zusätzliche freie Energie (Gibbs-Energie) im System zu nutzen [193]. Die Herkunft dieser freien Energie lässt sich anhand der erneuten Betrachtung eines Fluidmoleküls, das sich nun in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche befindet, veranschaulichen. Es fällt hierbei auf, dass durch eine geringere Dichte der Gasphase weniger Nachbarn mit den Wassermolekülen interagieren. Im Vergleich zum Flüssigkeitsinneren erfahren die Wassermoleküle an der Oberfläche eine schwächere Anziehungskraft der Gasmoleküle, womit eine asymmetrische Kraftverteilung im direkten Einflussbereich entsteht und dadurch eine resultierende Kraft normal zur Oberfläche auf die entsprechenden Wassermoleküle wirkt [194]. Dies hat zur Folge, dass die potentielle Energie der Wassermoleküle im Oberflächenbereich erhöht ist. Abbildung 3.3 zeigt hierzu schematisch einen Flüssigkeitstropfen (F) in einer Gasphase (G), wobei die Situation eines Moleküls sowohl im Inneren 3.3b) als auch im Bereich der Oberfläche 3.3c) schematisch dargestellt wird.

Durch das allgemeine Bestreben eines Systems, seine Energie zu minimieren, versucht die Flüssigphase, das Energieniveau auf ein Minimum zu reduzieren [186]. Es muss also die Anzahl der Moleküle an der Oberfläche mit höherer potentieller Energie herabgesetzt werden. Bei konstantem Tropfenvolumen ist dies nur durch die Ausbildung einer minimalen Oberfläche zwischen der Fluid- und Gasphase möglich, womit sich die Ausbildung von Minimalflächen beispielsweise von kugelförmigen Regentropfen erklären lässt.

Aus mechanischer Sicht muss demnach, um die Oberfläche  $dA$  eines Tropfens zu vergrößern, Arbeit  $W$  verrichtet werden. Diese zu leistende Arbeit wird

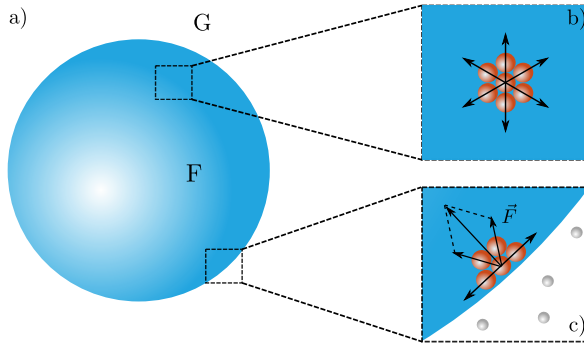


Abbildung 3.3: Interpretation der Oberflächenspannung anhand einer Phasengrenzfläche zwischen einer Flüssig- (F) und einer Gasphase (G) a). In b) werden Wassermoleküle (rot) im Flüssigkeitsinneren gezeigt, die allgemein eine symmetrische Kraftwirkung erfahren. In c) wird die asymmetrische Kraftwirkung auf ein Molekül an der Flüssigkeitsoberfläche mit resultierender Kraft  $\vec{F}$  zum Flüssigkeitsinneren verbildlicht. Die Moleküle der Gasphase werden hierbei in grau dargestellt.

durch die Oberflächenspannung  $\gamma$  charakterisiert

$$\gamma = \frac{dW}{dA}. \quad (3.7)$$

Auch wenn durch die asymmetrische Kraftverteilung eine Resultierende normal zur Oberfläche entsteht, so muss doch eine mechanische Kraft parallel zur Oberfläche aufgebracht werden, um diese zu vergrößern[194].

Zur thermodynamischen Definition der Oberflächenspannung wird von der Änderung der freien Gibbs-Energie  $dG$  eines isothermen ( $dT = 0$ ) und isobaren ( $dp = 0$ ) Systems ausgegangen, das durch [195]

$$(dG)_{T,p} = (dU + pdV - TdS)_{T,p} \quad (3.8)$$

beschrieben werden kann. Hierbei ist  $dU$  die Änderung der inneren Energie,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie. Weiterhin stellt das Produkt aus dem

Druck  $p$ , und der Volumenänderung  $dV$  die Volumenarbeit dar. Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik [186]  $dU = \delta W + \delta Q$  folgt

$$(dG)_{T,p} = \delta W + \delta Q + (pdV - TdS)_{T,p} \quad (3.9)$$

wobei die Arbeit  $\delta W$  aus der Volumenarbeit  $-pdV$  und der nicht expansiven Arbeit  $\delta W_{ne}$  resultiert und bei der Annahme eines reversiblen Prozesses  $\delta Q = TdS$  entspricht. Damit vereinfacht sich Gl. 3.9 zu

$$(dG)_{T,p} = \delta W_{ne}. \quad (3.10)$$

Beschränkt sich also das betrachtete System auf isobare, isotherme und reversible Prozesse und wird im System lediglich Arbeit aufgewendet, um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern, dann entspricht diese der nicht expansiven Arbeit  $W_{ne}$ . Aus dem Vergleich mit Gl 3.7 folgt

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}. \quad (3.11)$$

Thermodynamisch motiviert, lässt sich also die Oberflächenspannung als partielle Ableitung der freien Gibbs-Energie nach der entsprechenden Oberfläche beschreiben [193]. Die SI-Einheit der Oberflächenspannung ist demnach Energie pro Fläche ( $\text{J m}^{-2}$ ) bzw. aus mechanischer Sicht Kraft pro Länge ( $\text{N m}^{-1}$ ). Bei  $20^\circ\text{C}$  liegen die Werte für die Oberflächenspannung bei  $\approx 7,1 \text{ mN m}^{-1}$  zwischen Wasser und Luft und bei  $\approx 2,7 \text{ mN m}^{-1}$  zwischen Öl und Luft [187].

### 3.3.2 Youngsches Gesetz

Tritt ein Flüssigkeitstropfen mit einer festen Substratoberfläche in Kontakt, gewinnen neben den Kohäsionskräften die Adhäsionskräfte an der Kontaktfläche

zwischen Flüssigkeit und Substrat an Einfluss. Aus dem Zusammenspiel zwischen Kohäsion und Adhäsion resultiert je nach Ober- und Grenzflächenenergien ein charakteristisches Benetzungsverhalten der Substratoberfläche. Beim Zusammentreffen der Gas, Flüssigkeits- und Substratphase bildet sich dabei eine sogenannte Kontaktlinie aus, an der die freie Oberfläche gegenüber der Substratfläche im Gleichgewichtszustand einen Kontaktwinkel ausbildet. Bereits vor über 200 Jahren fasste Thomas Young hierzu seine Beobachtungen im sogenannten Youngschen Gesetz zusammen. Ungefähr 70 Jahre später bestätigte Gibbs durch seinen thermodynamisch motivierten Ansatz der freien nutzbaren Energien in fest-flüssig-gasförmigen Systemen das Youngsche Gesetz durch die Minimierung der Gibbs-Energie.

Zur Herleitung des Youngschen Gesetzes über die Gibbs-Energie, wird sich nachfolgend auf lokale Ereignisse im Bereich der Kontaktlinie eines Tropfens auf einem ebenen Substrat beschränkt und die Änderung der Ober- und Grenzflächen  $dA_{FG}$  und  $dA_{SF}$  genauer betrachtet [196]. Wie in Abb. 3.4a1 gezeigt, ist bei sehr kleinen Änderung, die Oberfläche zwischen Flüssigkeit und Gas  $dA_{FG}$  durch

$$dA_{FG} = \cos(\theta)dA_{SF} \quad (3.12)$$

proportional zur Änderung der Fest-flüssig-Grenzfläche  $dA_{SF}$ . Wird nun der Ansatz für die Gibbs-Energie aus Gl. 3.11 verwendet, dann lässt sich diese für einen Flüssigkeitstropfen auf einer Substratoberfläche wie folgt formulieren

$$dG = \gamma_{FG}dA_{FG} + \gamma_{SF}dA_{SF} - \gamma_{SG}dA_{SG}. \quad (3.13)$$

Mit der geometrischen Beziehung  $-dA_{SG} = dA_{SF}$  und Gl. 3.12 resultiert

$$dG = [\gamma_{FG}\cos(\theta) + (\gamma_{SF} - \gamma_{SG})]dA_{SF}. \quad (3.14)$$

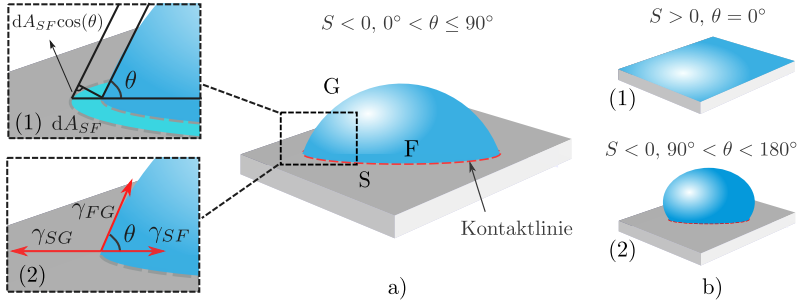


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens (F) in einer Gasatmosphäre (G), der eine feste Substratoberfläche (S) benetzt. (a) Alle drei Phasen treffen sich in der Kontaktlinie. Im vergrößerten Ausschnitt (a1) ist der geometrische Zusammenhang der Ober- bzw. Grenzflächenänderung  $dA_{SF}$  und  $dA_{FG}$  zu sehen. Ausschnitt (a2) zeigt die entsprechenden Ober- und Grenzflächenenergien mit dem eingeschlossenen Kontaktwinkel  $\theta$ . In b) ist die Situation einer vollständigen- (1) bzw. einer partiellen Benetzung (2) dargestellt.

Im Gleichgewichtszustand findet keine Änderung der freien Gibbs-Energie mehr statt, wodurch aus der Bedingung  $dG/dA = 0$  das Youngsche Gesetz

$$\gamma_{FG} \cos(\theta) = \gamma_{SG} - \gamma_{SF} \quad (3.15)$$

abgeleitet werden kann. Im Gleichgewichtszustand des Tropfens auf der Substratoberfläche ergibt sich somit der Kontaktwinkel  $\theta$  aus den Ober- und Grenzflächenenergien der einzelnen Phasen im System.

Weiterhin lässt sich der sogenannte Spreizungsfaktor  $S$  mit

$$S = \gamma_{GS} - (\gamma_{FS} + \gamma_{FG}) \quad (3.16)$$

ermitteln, der sich mit Gl. 3.15 auch als

$$S = \gamma_{FG} [\cos(\theta) - 1] \quad (3.17)$$

ausdrücken lässt [70]. Er stellt ein Maß für die Benetzbarkeit eines Systems dar und lässt die Einteilung der Benetzung in zwei mögliche Szenarien zu. Liegt ein positiver Spreizungsfaktor ( $S > 0$ ) vor, dann breitet sich die Flüssigkeit komplett auf dem Substrat aus und bildet einen dünnen Flüssigkeitsfilm. Hierbei wird dann von einer totalen Benetzung gesprochen. Weiterhin dominieren dabei die Adhäsionskräfte über die Kohäsionskräfte und ein Kontaktwinkel von  $\theta = 0^\circ$  stellt sich ein. Das zweite Szenario liegt demnach vor, sobald der Spreizungsfaktor negative Werte annimmt ( $S < 0$ ). Das Substrat wird dann nur partiell benetzt und es bildet sich ein Kontaktwinkel aus, der zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  liegen kann ( $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ). Liegt der Kontaktwinkel im Bereich von  $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ , dann hat die Benetzung einen hydrophilen Charakter. Andernfalls ist von hydrophoben Oberflächen die Rede [70]. Im Gegensatz zur totalen Benetzung dominieren bei der partiellen Benetzung im hydrophoben Bereich die Kohäsions- über die Adhäsionskräfte. In Abbildung 3.4b) sind die beiden Benetzungsszenarien skizziert, wobei im Falle der partiellen Benetzung eine hydrophile Charakteristik der Phasenpaarungen gezeigt ist.

### 3.3.3 Young-Laplace-Gleichung für gekrümmte Oberflächen

Die Oberflächenspannung resultiert aus dem Energiegefälle der potentiellen Energie. Aufgrund der angestrebten Energieminimierung des Systems bilden sich Minimalflächen aus, die zu gekrümmten Oberflächen führen. Dabei wirkt zum einen eine resultierende Kraft  $F_n$  normal zur Oberfläche und zum anderen eine zur Oberfläche tangentielle Kraft  $F_t$ , die aufgrund der Oberflächenspannung die Oberfläche kontrahiert [193]. Im Gleichgewichtszustand muss im Inneren des Tropfens eine Gegenkraft wirken, die sich durch einen makroskopischen Druck auf die Oberfläche äußert [192]. Dieser ist auf der konkaven

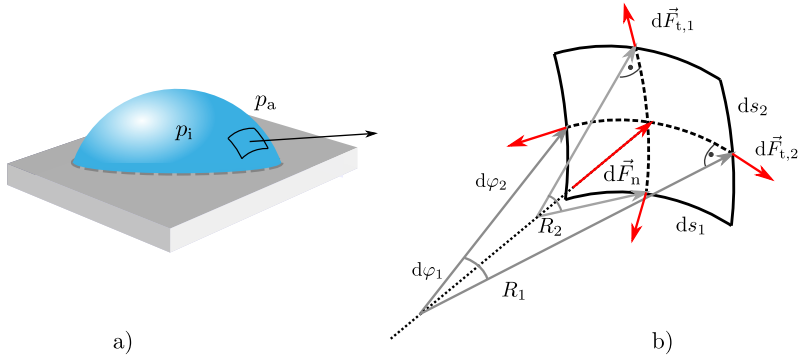


Abbildung 3.5: Tropfen auf einem Substrat im Gleichgewichtszustand (a). Rechteckförmiges Flächenelement der Tropfenoberfläche mit den angreifenden Kräften und den Hauptkrümmungsradien der Schnittkurven von zwei zueinander senkrechten Ebenen (b).

Seite einer Oberfläche stets größer und verursacht weiterhin, dass beim Überqueren der Oberfläche ein Drucksprung  $\Delta p$  anliegt, der neben der Oberflächenspannung von den Krümmungsradien abhängig ist [194]. Im Gleichgewichtszustand einer beliebig gekrümmten Fläche, wie sie in Abbildung 3.5 dargestellt ist, lassen sich die Kräfteverhältnisse anhand eines rechteckförmigen Flächenelements veranschaulichen.

Die Resultierenden aus den angreifenden Tangentialkräften  $\vec{F}_{t,1}$  und  $\vec{F}_{t,2}$  müssen mit dem Drucksprung über die Oberfläche und der daraus sich ergebenden Kraft  $\vec{F}_n$  im Gleichgewicht stehen [187]

$$d\vec{F}_{t,1} + d\vec{F}_{t,2} + d\vec{F}_n = 0. \quad (3.18)$$

Mit der Annahme, dass ein sehr kleines Flächenelement mit den Kantenlängen  $ds_1$  und  $ds_2$  betrachtet wird ( $\tan \varphi \approx \varphi$ ), lassen sich die Kräfte über geometrische Beziehungen zusammen mit der Oberflächenspannung  $\gamma_{FG}$  wie folgt bestimmen

$$\begin{aligned} d\vec{F}_n &= \Delta p \, ds_1 ds_2 = (p_i - p_a) ds_1 ds_2, \\ d\vec{F}_{t,1} &= \gamma_{FG} ds_1 d\varphi_1 = \frac{\gamma_{FG}}{R_2} ds_1 ds_2, \\ d\vec{F}_{t,2} &= \gamma_{FG} ds_2 d\varphi_2 = \frac{\gamma_{FG}}{R_1} ds_1 ds_2. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Hierbei entsprechen  $R_1$  und  $R_2$  den Hauptkrümmungsradien des Flächenelements und  $p_i$  bzw.  $p_a$  dem Druck innerhalb und außerhalb des Tropfens. Mit der Gleichgewichtsbedingung aus Gl. 3.18 resultiert dann für den Drucksprung bzw. den Kapillardruck<sup>1</sup> die Young-Laplace-Gleichung [193, 194, 197]

$$\Delta p_{\text{cap}} = \gamma_{FG} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.20)$$

Die Krümmungsradien nehmen für konkave Oberflächen positive Werte ( $R > 0$ ) und für konvexe Oberflächen entsprechend negative Werte ( $R < 0$ ) an. Im idealen Fall einer hemisphärischen Oberfläche sind die Hauptkrümmungsradien gleich ( $R = R_1 = R_2$ ) und Gl. 3.20 vereinfacht sich zu

$$\Delta p_{\text{cap}} = \frac{2\gamma_{FG}}{R}. \quad (3.21)$$

Beim Flüssigkeitstransport in porösen Membranstrukturen verkörpert der Drucksprung an gekrümmten Oberflächen die Haupttriebfeder des Kapillareffekts. Mit der Young-Laplace-Gleichung lässt sich diese unter der Annahme von zylindrischen Kapillaren quantifizieren. Die Abweichung des Kapillardrucks nach

<sup>1</sup> Der Drucksprung über die freie Oberfläche im Flüssigkeit-Gas-Interface wird im folgenden Verlauf dieser Arbeit sowohl mit dem Drucksprung als auch mit dem Kapillardruck bezeichnet.



Young-Laplace bei komplexen Porenräumen, wird im Laufe dieser Arbeit vertieft.

### 3.4 1-D Impulsbilanz in einer idealen zylindrischen Kapillare

Die Beschreibung der kapillargetriebenen Flüssigkeitsausbreitung basiert auf der Bilanzierung der zeitlichen Impulsänderung und der äußeren Kräfte über ein Kontrollvolumen (2. Newtonsches Gesetz) [187]. Zu den betrachteten Kräften zählt die Gewichtskraft, die viskose Reibungskraft, die Trägheitskraft und die Kapillarkraft. Abbildung 3.6 zeigt schematisch anhand einer zylindrischen Kapillare die Kraftwirkung.

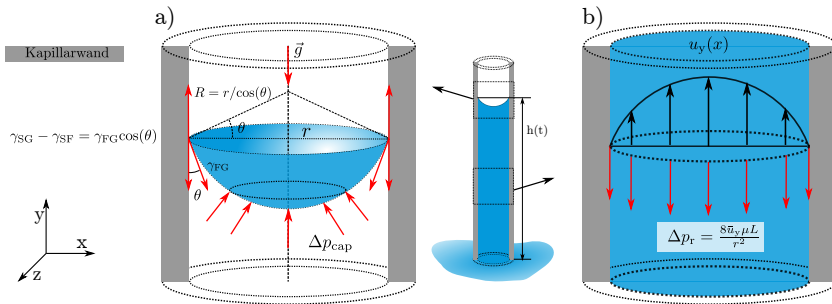


Abbildung 3.6: Kontrollvolumen mit den angreifenden Kräften zur Beschreibung des Flüssigkeitsanstiegs in zylindrischen Kapillaren. a) Kräfte an der gekrümmten Oberfläche (Meniskus) und b) Reibungskraft unterhalb der Flüssigkeitsfront.

Für die hier vorgestellte Modellierung der 1-D Impulsbilanz des Strömungsvorgangs werden folgende Annahmen getroffen: i) Betrachtung Newtonscher Flüssigkeiten ( $\mu = \text{konst.}$ ), ii) isotherme Bedingungen ( $T = \text{konst.}$ ), weshalb die Stoffwerte als konstant angenommen werden, iii) keine Verdunstungseffekte, iv) keine Strömungsverluste beim Eintritt der Flüssigkeit in die Kapillare

und  $v$ ) die viskose Reibung der verdrängten Luft wird vernachlässigt. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Impulsbilanz wie folgt schreiben [170]

$$\underbrace{\frac{2\gamma_{FG} \cos(\theta)}{r}}_{\text{Kapillarität}} = \underbrace{\rho \frac{d(\dot{h}h)}{dt}}_{\text{Trägheit}} + \underbrace{\frac{8\mu h}{r^2} \dot{h}}_{\text{Reibung}} + \underbrace{\rho gh}_{\text{Gravitation}} . \quad (3.22)$$

**Die Kapillarität** bzw. der Kapillardruck wird über die Young-Laplace-Gleichungen bestimmt und lässt sich über die Beziehung  $R = r/\cos(\theta)$  mit dem Kapillarradius  $r$  und dem Kontaktwinkel  $\theta$  ausdrücken. Zusammen mit der Oberflächenspannung  $\gamma_{FG}$  stellt dieser Druckanteil den Ursprung der Kapillarität dar und ist damit für die treibende Kraft im Strömungsprozess verantwortlich.

**Die Trägheit** ist zum einen abhängig von der Dichte  $\rho$  des Fluids. Zum anderen ist durch die alternative Schreibweise des Trägheitsterms  $\rho d(\dot{h}h)/dt = \rho h\ddot{h} + \rho \dot{h}^2$  die Zusammensetzung der Trägheit aus lokaler und konvektiver Impulsänderung ersichtlich, wobei letzteres die zusätzliche quadratische Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $\dot{h}$  aufzeigt.

**Die Reibung** kann für eine zylindrische Kapillare über die Hagen-Poiseuille-Gleichung modelliert werden (vgl. 3.46). Der Einfluss der Reibung ist dabei von der mittleren Geschwindigkeit der Strömung  $\dot{h}$ , von der dynamischen Viskosität  $\mu$ , von der Anstiegshöhe  $h$  und vom quadrierten Kapillarradius  $r^2$  abhängig.

**Die Gravitation** zeigt ebenfalls unter bestimmten Umständen, wie zum Beispiel bei einer großen Bond-Zahl ( $Bo > 1$ ) seinen Einfluss. Die Kraftwirkung wird dabei über den hydrostatischen Druck berücksichtigt, wobei die Erdbeschleunigung  $g$ , die Dichte, sowie die Anstiegshöhe des Meniskus  $h$  herangezogen wird.

Bei der Beschreibung von kapillargetriebenen Strömungen in porösen Membranstrukturen ist ein dominanter Einfluss der Reibung zu erwarten [170]. Daher wird nachfolgend verstärkt auf die reibungsdominierten Ansätze eingegangen.

### 3.4.1 Reibungsdominierter Strömungsbereich

Im reibungsdominierten Strömungsbereich, der von Lucas [165] und Washburn [166] untersucht wurde, wird angenommen, dass Trägheits- und Gravitationseinflüsse vernachlässigt werden können. Demnach reduziert sich Gleichung 3.22 zu

$$\frac{2\gamma_{FG} \cos(\theta)}{r} = \frac{8\mu h}{r^2} \dot{h}, \quad (3.23)$$

wonach nur die viskose Reibung der Kapillare (nach Hagen-Poiseuille) dem Kapillardruck entgegen wirkt. Wird Gleichung 3.23 wie folgt umgestellt

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{\gamma_{FG} r \cos(\theta)}{4\mu}, \quad (3.24)$$

dann kann durch die Trennung der Variablen, mit der Anfangsbedingung von  $h(0) = 0$ , die gewöhnliche Differentialgleichung aus Gleichung 3.24 gelöst werden und die Lucas-Washburn Gleichung resultiert

$$h = \sqrt{\frac{\gamma_{FG} r \cos(\theta)}{2\mu}} \cdot t^{1/2}. \quad (3.25)$$

### 3.4.2 Reibungs- und gravitationsdominierter Strömungsbereich

Werden Anwendungen betrachtet, in denen nicht nur die Reibung, sondern auch Gravitationseinflüsse auf die Flüssigkeitsausbreitung zum Tragen kommen, dann wird Gleichung 3.22 wie folgt vereinfacht

$$\frac{2\gamma_{\text{FG}} \cos(\theta)}{r} = \frac{8\mu h}{r^2} \dot{h} + \rho g h. \quad (3.26)$$

Zur besseren Lesbarkeit können in den einzelnen Termen aus Gleichung 3.26 nach [170] die dimensionsbehafteten Koeffizienten

$$b = \frac{4\mu}{r\gamma_{\text{FG}} \cos(\theta)} \quad \text{und} \quad c = \frac{\rho g r}{2\gamma_{\text{FG}} \cos(\theta)} \quad (3.27)$$

eingeführt werden. Durch Umstellung lässt sich Gleichung 3.26 zusammen mit den Koeffizienten  $b$  und  $c$  wie folgt schreiben

$$\dot{h} = \frac{1}{bh} - \frac{c}{b}, \quad (3.28)$$

wobei an der Stelle  $h = 0$  die Gültigkeit auf Grund einer Singularität verloren geht. Washburn präsentierte die Lösung von Gleichung 3.28 in impliziter Form  $t(h)$  [166]. Weiterhin wurde von Zhmud et al. [198] ein asymptotischer Lösungsansatz präsentiert, der jedoch für den reibungsdominierten Anstiegsbereich Ungenauigkeiten aufzeigt. Fries [170] stellte in seiner Arbeit hierzu eine vollständige analytische Lösung von Gleichung 3.26 in der Form  $h(t)$  vor, die auf der impliziten Washburn-Lösung und auf der Verwendung der Lampertschen W-Funktion  $W(x)$  basiert. Die ausführliche Herleitung ist in [199] sowie [170] zu finden. Das Ergebnis dieser Herleitung lässt sich wie folgt schreiben

$$h(t) = \frac{1}{c} \left[ 1 + W(-e^{1 - \frac{c^2 t}{b}}) \right]. \quad (3.29)$$

Gleichung 3.29 wurde des Weiteren in [199] sowie in [170] durch Vergleiche mit numerischen Simulationen und Experimenten ausführlich validiert.

Bei der Annäherung des Gleichgewichtszustands hebt sich allmählich die Kapillarkraft mit der Gewichtskraft auf, wodurch letztendlich die Ausbreitungsgeschwindigkeit zu Null wird ( $\dot{h} = 0$ ). Damit lässt sich im Gleichgewichtszustand Gleichung 3.22 auf den Kapillarterm und den Gravitationsterm reduzieren und die Anstiegshöhe  $h_G$  im Gleichgewicht nach Jurin wie folgt bestimmen [70, 200]

$$h_G = \frac{2\gamma_{FG} \cos(\theta)}{\rho g r} = \frac{1}{c} \quad (3.30)$$

## 3.5 Charakterisierende Kenngrößen

Mithilfe charakteristischer Kenngrößen können die morphologischen Eigenschaften poröser Strukturen erfasst werden. Die Morphologie setzt sich hierbei aus geometrischen und topologischen Größen zusammen [113]. Während die geometrischen Größen zumeist auf der Beschreibung der Strukturen durch Längen-, Flächen- und Volumenangaben bestehen, ist die sogenannte geometrische Topologie an der Beschreibung eines Poren- bzw. Strukturraums über beispielsweise die reine Anzahl der Löcher (verbundene und isolierte Poren) in einem geometrischen Objekt interessiert. Dadurch lassen sich topologische Größen, einschließlich der Porenkonnektivität und der Tortuosität, bestimmen [113].

### Porosität

Eine der grundlegenden Eigenschaften poröser Strukturen ist, wie der Name schon sagt, die Porosität. Zur Definition der Porosität wird der schematische Querschnitt einer porösen Struktur aus Abb. 2.1 zu Hilfe genommen. Hierin ist

das Gesamtvolumen des Gebietes  $\Omega$  mit  $V_\Omega$  definiert. Folglich wird das Porenvolumen mit  $V_P$  und das Volumen der Strukturmatrix mit  $V_S$  bezeichnet. Die Porosität  $\varepsilon$  ergibt sich aus dem Porenvolumen im Verhältnis zum Gesamtvolumen des betrachteten Gebietes durch [110, 201]

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_\Omega} \quad (3.31)$$

und ist somit als globaler, volumengemittelter Wert zu verstehen. Der Wertebereich der Porosität ist dimensionslos (-) und liegt zwischen  $0 < \varepsilon < 1$ . Wird nicht das Porenvolumen, sondern das Strukturvolumen auf das Gesamtvolumen bezogen, dann ist vom Feststoffvolumenanteil  $\psi = 1 - \varepsilon$  die Rede. Entsprechend lässt sich eine sogenannte Flächenporosität  $\varepsilon_F$  definieren, die aus dem Verhältnis der Porenfläche  $A_P$  und der Gesamtfläche des 2D-Querschnitts  $A_\Omega$  mit

$$\varepsilon_F = \frac{A_P}{A_\Omega} \quad (3.32)$$

bestimmt wird. Von besonderem Interesse ist das Porositätsprofil  $\varepsilon_F(z)$ , beispielsweise entlang der  $z$ -Koordinatenrichtung, wobei  $z$  die Position in Verlaufsrichtung ist und die Porosität in der orthogonalen Ebene gemittelt wird. Der Zusammenhang zwischen Flächen- und Gesamtporosität ist dabei durch

$$\varepsilon = \frac{1}{L} \int_L \varepsilon_F dz \quad (3.33)$$

gegeben, worin  $L$  die komplette Verlaufsdicke der zu charakterisierenden Struktur darstellt.

Bei der Porosität kann weiterhin zwischen offen- und geschlossenporigen Strukturen unterschieden werden. Vernetzte Poren, die durch einen durchgehenden Porenraum zum Transport von Stoffen beitragen, bilden die effektive Porosität  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , wohingegen isolierte Poren und Sackgassen-Poren zur Gesamtporosität beitragen, allerdings keinen Beitrag zu den Transportvorgängen leisten [64, 202].

## Spezifische Oberfläche

Zur weiteren Beschreibung poröser Strukturen erfreut sich die spezifische Oberfläche  $S_V$  an großer Beliebtheit. Sie hilft bei der Charakterisierung und ermöglicht die Einschätzung der Materialien zur Einsetzbarkeit, beispielsweise in Adsorptions- und Reaktionsprozessen, bei denen die Oberflächengröße eine wichtige Rolle spielt. Die spezifische Oberfläche  $S_V$  wird als Verhältnis aus Strukturoberfläche  $P$  und Gesamtvolumen  $V_\Omega$  wie folgt definiert [203]

$$S_V = \frac{P}{V_\Omega}. \quad (3.34)$$

Damit besitzt die spezifische Oberfläche  $S_V$  die Einheit ( $\text{m}^{-1}$ ). Eine weitere Definition bezieht die spezifische Oberfläche  $S_m$  auf die Masse der Strukturmatrix und wird mit dem Subskript  $m$  definiert. Als Einheit ergibt sich bei dieser Definition folglich ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ).

Zur experimentellen Ermittlung der spezifischen Oberfläche poröser Strukturen hat sich die BET-Messung [90, 110] etabliert. Die nach den Entwicklern (S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller [204]) benannte Methode basiert auf der Gasadsorption von beispielsweise Stickstoff unter kontrollierten Bedingungen. Hierbei wird aus der bestimmten Adsorptionsisotherme die Monoschichtkapazität ermittelt und anschließend mittels bekannter Querschnittfläche eines Stickstoffmoleküls von  $16,2 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$  die spezifische Oberfläche berechnet [90, 110]. Ebenso wie bei der Porositätsbestimmung stellt die Bildanalyse eine weitere Möglichkeit dar, die innere Oberfläche auf Basis der Voxelinformationen zu extrahieren.

## Porengröße

Ein charakteristisches Längenmaß zur Beschreibung poröser Strukturen ist die Porengröße. Bedingt durch die oftmals sehr komplexen Membranstrukturen

(vgl. Abb. 2.2), ist es schwierig, Poren als solche zu detektieren und anschließend deren Größe zu bestimmen [205, 206]. Weiterhin liegt in einer porösen Membranstruktur nicht nur eine Porengröße, sondern vielmehr eine Porengrößenverteilung vor, aus der eine mittlere Porengröße ermittelt werden kann. Auf Grund der Komplexität der Struktur haben sich eine Reihe von unterschiedlichen Definitionen der Porengrößen etabliert, wobei in dieser Arbeit zwischen i) hydraulischen-, ii) äquivalenten-, iii) geometrischen- und iv) nominellen Porengrößen unterschieden wird.

### Hydraulische Porengröße

Die hydraulische Porengröße ist eine geometrische Ersatzgröße. Sie basiert auf der Annahme, dass eine poröse Struktur als stark vereinfachte Geometrie, wie beispielsweise durch ein Rohrbündel aus parallelen Kapillaren mit gleichen Kapillarradien wahrgenommen werden kann. Im Zusammenhang mit Strömungsprozessen durch poröse Medien stützt sich beispielsweise das Gesetz nach Hagen-Poiseuille auf den hydraulischen Durchmesser [187, 191]. Auf der Basis des durchströmten Querschnitts  $A_\Omega$ , mit beliebiger Form, und des dabei benetzten Umfangs  $U$  wird hierzu die entsprechende hydraulische Porengröße einer Kapillare ermittelt, die bei gleicher Länge  $L$  und gleicher mittleren Strömungsgeschwindigkeit den identischen Druckverlust erzeugt [187]. Damit lässt sich der hydraulische Durchmesser  $d_h$  für ein äquivalentes, poröses System mit [203, 207]

$$d_h = 4 \cdot \frac{A_\Omega}{U} \cdot \frac{L}{L} = 4 \cdot \frac{V_P}{P} \cdot \frac{V_\Omega}{V_\Omega} = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{S_V} \quad (3.35)$$

aus dem Verhältnis des Porenvolumens  $V_P$  und der Strukturoberfläche  $P$  bestimmen und besitzt somit die Einheit (m). Durch die Erweiterung mit dem Gesamtvolumen lässt sich weiterhin der hydraulische Durchmesser auch von der Gesamtporosität und der spezifischen Oberfläche  $S_V$  ableiten. Beide Größen können experimentell oder über Bildanalysemethoden bestimmt werden und



ermöglichen daher eine einfache Abschätzbarkeit des hydraulischen Durchmessers. Allerdings ist durch die Annahme des vereinfachten Ersatzmodells und durch die Abschätzung über makroskopische Größen eine Porengrößenverteilung nicht ohne Weiteres zugänglich.

## **Äquivalente Porengröße**

Die Bestimmung äquivalenter Porengrößen basiert in der Regel auf experimentellen Verfahren. Die resultierenden Messgrößen werden über physikalische Gesetzmäßigkeiten zu einer äquivalenten Porengröße zurückgerechnet [206]. Beispielweise liefern die Kapillarflussporometrie (KFP) und die Quecksilberporosimetrie (QP) äquivalente Porengrößen. Bei diesen Verfahren wird der Porenraum der porösen Membranen entweder von einem vollbenetzenden Fluid befreit (KFP) oder durch ein nicht benetzendes Fluid (QP) infiltriert. In beiden Fällen wird eine kontinuierliche Druckerhöhung eingestellt, bis der Porenraum entweder vom Fluid vollständig befreit bzw. vollständig infiltriert wurde. Die Abhängigkeit zwischen Druck und Porengröße lässt sich dann über die Young-Laplace-Gleichung (vgl. Gl. 3.20) abbilden [76, 208]. Durch die Variation des Druckniveaus lässt sich neben einer mittleren äquivalenten Porengröße auch eine Porengrößenverteilung bestimmen. In Abschnitt 5.1.2 wird speziell auf die Kapillarflussporometrie noch etwas genauer eingegangen.

## **Geometrische Porengröße**

Zur Ermittlung der geometrischen Porengröße wird direkt der Porenraum vermessen. Typischerweise stellen bildgebende Methoden hierzu die Grundlage [85]. Auf der Basis von Bildinformationen werden unterschiedliche Bildanalysemethoden angewendet [92], um den Porenraum geometrisch zu charakterisieren. Dazu werden beispielsweise Distanzfelder erzeugt, mit Hilfe derer gemittelte Porengrößen und Porengrößenverteilungen extrahiert werden können [114]. Ein großer Vorteil dabei ist, dass einzelne Poren lokalisiert werden können und dabei ein vergleichsweise präzises Abbild des inneren Porenraums

geschaffen werden kann [75]. In Abschnitt 5.3 wird hierzu eine Methoden detailliert vorgestellt.

### **Nominelle Porengröße**

Weiterhin ist in der Literatur die nominelle Porengröße zu finden [206, 209]. Sie stellt eine reine Funktionsbeschreibung dar und dient hauptsächlich der Klassifizierung. Im Vergleich zu mittleren äquivalenten-, geometrischen und hydraulischen Porengrößen können daher starke Abweichungen vorliegen [210, 211].

Generell ist zwischen den unterschiedlichen Bestimmungsmethoden für Porengrößen innerhalb poröser Strukturen keine Übereinstimmung zu erwarten, da sich die Verfahren auf unterschiedliche Annahmen stützen. Des Weiteren ist anzumerken, dass es auch keine einheitliche Konvention dafür gibt, die vorschreibt, welche Porengröße für welchen Anwendungsfall herangezogen werden sollte. Besonders im Zusammenhang mit dem effektiven Kapillardruck, der für den Kapillarfluss in porösen Strukturen verantwortlich ist, wird diese Problematik in Abschnitt 2.6.3 vertieft.

### **Tortuosität**

Die Tortuosität  $\tau$  ist eine weitere sehr charakteristische Eigenschaft poröser Strukturen und beschreibt die Gewundenheit eines Transportpfades. Auch wenn die Literatur die Tortuosität inkonsistent definiert [125, 212, 213], lassen sich zwei Hauptdefinitionen ausmachen. Während eine Ausrichtung  $\tau$  als geometrischen Parameter versteht, interpretiert eine weitere Gruppe die Tortuosität als effektiven Parameter, der sich aus hydraulischen, elektrischen oder diffusiven Transportvorgängen ableiten lässt [125]. In beiden Fällen wird  $\tau$  als Maß für die Verlängerung des Transportpfades durch die poröse Struktur gesehen, wobei  $L_{\text{eff}}$  eine gemittelte effektive Länge darstellt. Diese wird ins Verhältnis zum direkten Weg  $L$  gesetzt, der häufig aus der Euklidischen

Distanz zwischen zwei benachbarten Seiten einer porösen Struktur in Transportrichtung bestimmt wird [125, 214, 215]. Die Tortuosität lässt sich damit aus der effektiven Länge  $L_{\text{eff}}$  und der direkten Länge  $L$  mit

$$\tau = \frac{L_{\text{eff}}}{L} \quad (3.36)$$

berechnen, wodurch die resultierende dimensionslose Größe  $\tau$  Werte von  $\geq 1$  annimmt.

Der Unterschied zwischen der geometrischen und der effektiven Tortuosität liegt in der Definition des effektiven Transportpfades [125]. Während bei der geometrischen Tortuosität  $\tau_{\text{geom}}$  oftmals der kürzeste Weg durch die Struktur betrachtet wird [125, 212], wird gleichzeitig die Tatsache vernachlässigt, dass einerseits die Transportvorgänge durch mehrere Pfade gleichzeitig passieren und andererseits, dass abhängig vom Querschnitt dieser Pfade auch verschiedene Transportwiderstände resultieren. Werden also zusätzlich die Längen der Transportpfade beispielsweise durch die entsprechenden Querschnitte gewichtet, dann ergibt sich die effektive Tortuosität  $\tau_{\text{eff}}$ , die die eigentliche Beeinflussung der physikalischen Vorgänge durch die Gewundenheit der Mikrostrukturen stärker beschreibt [202].

In Abbildung 3.7 wird hierzu die Tortuosität schematisch verbildlicht. Während in 3.7a) eine ideale zylindrische Pore mit  $\tau = 1$  dargestellt ist, zeigt Abbildung 3.7b) eine leicht gekippte Pore, deren Transportpfad durch die Membran gegenüber 3.7a) um den Faktor  $L_{\text{eff}}/L$  länger ist ( $\tau > 1$ ). Wird angenommen, dass die Porosität in 3.7a) und in 3.7b) konstant bleibt, dann verursacht die Verkipfung der zylindrischen Pore zusätzlich eine Reduktion des Porenquerschnitts um denselben Faktor  $L_{\text{eff}}/L$  [214]. In diesem Fall wird die geometrische Tortuosität wie folgt beschrieben

$$\tau_{\text{geom}} = \left( \frac{L_{\text{eff}}}{L} \right)^2. \quad (3.37)$$

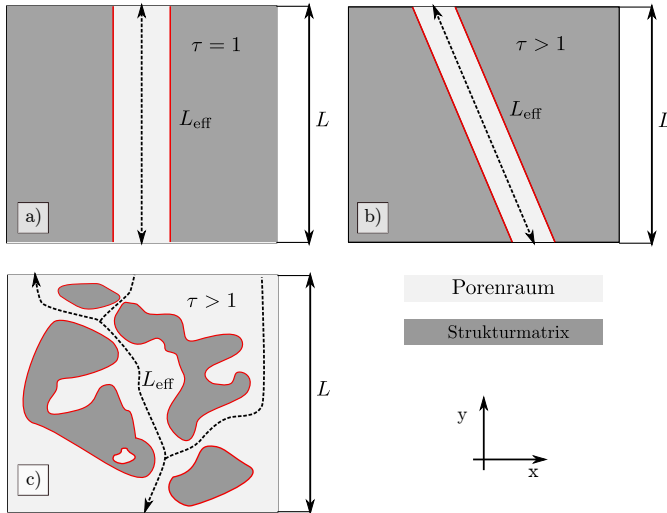


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung von Transportpfaden im Porenraum mit einer Tortuosität von a)  $\tau = 1$  und b)  $\tau > 1$ . c) Komplexe Membranstruktur mit mehreren parallelen und verbundenen Kanälen ( $\tau > 1$ ).

Liegen keine vernetzten Poren vor und besitzen dabei alle Poren beim Durchqueren der Struktur einen konstanten Durchmesser, dann liefert die geometrische Tortuosität eine sehr gute Abschätzung [214]. Wie in Abbildung 3.7c) angedeutet wird, sind diese geometrischen Bedingungen in realen Membranstrukturen nicht gegeben, sodass die Ermittlung von  $\tau_{\text{geom}}$  nur begrenzt eine Aussage über die Transportpfade zulässt.

Als Alternative kann die Tortuosität des Porenraums über die effektive Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  ermittelt werden. Hierzu wird der Transport als ein Gesamtfluss betrachtet, wobei nur der Porenraum als leitende Phase angenommen wird. Die Effizienz des Transports im Porenraum der Membranstruktur, die die Porosität  $\varepsilon$  besitzt, wird mit dem Fall eines idealen Porenraums mit einem identischen Porenvolumen verglichen [214]. Mit der Porosität  $\varepsilon$  und der Leitfähigkeit  $\sigma_p$

des reinen Porenraums, lässt sich dann die effektive Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  folgendermaßen definieren

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{eff}}} \sigma_{\text{p}}. \quad (3.38)$$

Als unbekannte Variable muss die effektive Leitfähigkeit für die poröse Struktur ermittelt werden. Liegt diese für den komplexen Porenraum vor, dann kann die effektive Tortuosität aus Gleichung 3.38 wie folgt bestimmt werden

$$\tau_{\text{eff}} = \varepsilon F, \quad (3.39)$$

wobei  $F$  als Ersatzgröße die Verhältnisse der Leitfähigkeiten zusammenfasst. Um den Zusammenhang zwischen der Tortuosität und der Porosität einfacher erfassen zu können, werden empirische Ansätze herangezogen. Eine sehr umfangreiche Übersicht ist hierzu in [125] zu finden. Hauptsächlich wird hierbei der Weg über das empirische Gesetz von Archie (1942) gegangen

$$F = \varepsilon^{-m}, \quad (3.40)$$

bei dem der sogenannte Formfaktor  $F$  (engl. formation factor) äquivalent mit dem Ersatzparameter aus Gleichung 3.38 ist [213, 216]. Werden Gleichung 3.39 und Gleichung 3.40 gleichgesetzt, resultiert folgender empirischer Ansatz zur Korrelation der Tortuosität mit der Porosität [125, 216, 217]

$$\tau_{\text{eff}} = \varepsilon^{1-m} \quad (m \geq 1), \quad (3.41)$$

wobei  $m$  ein empirischer Parameter ist, der größer wird, je stärker der Porenraum gewunden ist [125].

Es ist anzumerken, dass im Zusammenhang mit Gleichung 3.38  $\tau_{\text{eff}}$  oftmals auch als Tortuositätsfaktor bezeichnet wird [205, 214, 218]. Weiterhin ist nach [125] die Tortuosität der elektrischen Leitfähigkeit mit der diffusiven Tortuosität des Porenraums äquivalent.

## Permeabilität

Neben der Porosität ist die Permeabilität  $K$  die wohl bekannteste charakteristische Kenngröße im Kontext poröser Strukturen. Sie beschreibt die Durchlässigkeit eines porösen Mediums und lässt sich mit dem Gesetz von Darcy [219, 220]

$$\bar{U} = -\frac{\mathbf{K} \cdot \nabla p}{\mu} \quad (3.42)$$

ermitteln. Hierbei ist  $\bar{U}$  der Vektor der mittleren Darcy-Geschwindigkeit,  $\mu$  die dynamische Viskosität des Fluids und  $\nabla p$  der Druckgradient. Im allgemeinen Fall ist  $\mathbf{K}$  ein symmetrischer Tensor zweiten Ranges und ermöglicht im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Kenngrößen die Erfassung der strukturellen Anisotropie [123, 221]. Liegt eine isotrope poröse Struktur vor, dann ist die Permeabilität ein Skalar und der Zusammenhang zwischen dem mittleren Geschwindigkeitsvektor und dem Druckgradienten in den drei Koordinatenrichtungen kann wie folgt dargestellt werden

$$\nabla p = -\frac{\mu}{K} \bar{U}, \quad (3.43)$$

wobei sich die mittlere Darcy-Geschwindigkeit mit der Porosität  $\varepsilon$  und der intrinsischen mittleren Geschwindigkeit  $\bar{u}$  aus

$$\bar{U} = \varepsilon \bar{u} \quad (3.44)$$

ergibt. Die Permeabilität  $K$  wird aus mathematischer Sicht als Proportionalitätsfaktor zwischen Druckdifferenz und resultierender Strömungsgeschwindigkeit bei einem gegebenen Fluid aufgefasst. Sie ist somit als linearer Koeffizient des Darcy-Gesetzes zu verstehen, der ein intrinsisches Flächenmaß der Geometrie unabhängig vom durchströmenden Fluid beschreibt und in ( $\text{m}^2$ ) angegeben wird. Dabei gelten die Annahmen, dass es sich um ein newtonsches Fluid handelt, die Strömung sich im laminaren Bereich befindet und der Porenraum mit einem Fluid gesättigt ist [118, 220].

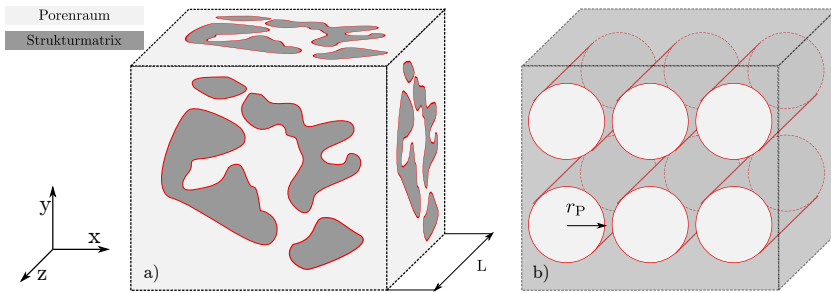


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer porösen Membranstruktur (a) und deren äquivalente Darstellung als ein Rohrbündel aus parallelen und geraden Kapillaren (b).

Für eine komplexe Mikrostruktur, wie sie in porösen Membranen zu finden ist, ist die Permeabilität *a priori* unbekannt. Daher liegt der Fokus sowohl in theoretischen als auch in experimentellen Arbeiten zur Flüssigkeitsausbreitung in porösen Medien auf der Vorhersage der Permeabilität durch die Verknüpfung derselbigen, mit makroskopischen Struktureigenschaften [119, 202]. Unter anderem werden hierzu vor allem die Porosität, die spezifische Oberfläche und die Tortuosität herangezogen [119]. Aus den Arbeiten von Kozeny (1927) und später Carman (1937, 1956) mündete hierzu der wohl bekannteste Ansatz in der Kozeny-Carman-Gleichung (KC-Gleichung) [222, 223].

Der Startpunkt zur Herleitung der KC-Gleichung liegt im Vergleich zwischen der mittleren Darcy-Geschwindigkeit und der resultierenden mittleren Geschwindigkeit einer Rohrströmung nach Hagen-Poiseuille. Daher wird als Äquivalent der porösen Struktur ein Rohrbündel aus parallelen und geraden Kapillaren angenommen, wie in Abbildung 3.8b) schematisch dargestellt ist (Strömungsrichtung in z-Koordinatenrichtung). Nach der Gesetzmäßigkeit von

Hagen und Poiseuille kann dann der Volumenstrom  $q$  durch eine dieser zylindrischen Kapillaren mit [187]

$$q = \frac{\pi r_p^4 \Delta p}{8 \mu L} \quad (3.45)$$

berechnet werden, wobei  $L$  die Länge der Kapillare beschreibt. Für mehrere parallele Kapillaren der Anzahl  $N$  und mit dem Radius  $r_p$  ergibt sich ein Gesamtvolumenstrom  $Q$  von

$$Q = Nq = \frac{N \pi r_p^4 \Delta p}{8 \mu L} = \frac{A r_p^2 \Delta p}{8 \mu L}, \quad (3.46)$$

wobei  $A$  die gesamte Querschnittsfläche aller Kapillaren ist. Die mittlere Geschwindigkeit nach Hagen-Poiseuille lässt sich damit wie folgt schreiben

$$\bar{u} = \frac{r_p^2 \Delta p}{8 \mu L}. \quad (3.47)$$

Ein direkter Vergleich zwischen Gleichung 3.42 und Gleichung 3.47 ergibt folgenden Zusammenhang für die Permeabilität [119, 223]

$$K = \frac{r_p^2 \varepsilon}{8}. \quad (3.48)$$

Wird das Konzept des hydraulischen Durchmessers einer porösen Struktur aus Gleichung 3.35 angewendet, dann resultiert die Kozeny-Carman-Gleichung

$$K = \frac{\varepsilon^3}{c S_V^2}, \quad (3.49)$$

wobei  $c$  ein Anpassungsparameter ist, der komplexe Porengeometrien von realen porösen Strukturen beispielsweise durch die Tortuosität erfassen soll. In Tabelle 3.1 ist neben der KC-Gleichung eine Auswahl an weiteren, sehr weit verbreiteten Ansätzen zusammengefasst.



Tabelle 3.1: Auswahl an Korrelationen zur Vorhersage der Permeabilität  $K$ .

Referenz	$K$ in ( $\text{m}^2$ )
Kozeny-Carman [151]	$\frac{\varepsilon^3}{cS_V^2}$
Koponen et al. [202]	$\frac{\varepsilon_{\text{eff}}^3}{c\tau^2S_V^2}$
Gebart [224]	$r_s^2 \frac{16}{9\sqrt{6}\pi} \left( \sqrt{\frac{1-\varepsilon_c}{1-\varepsilon}} - 1 \right)^{\frac{5}{2}} \text{ mit } \varepsilon_c = 1 - \pi/(2\sqrt{3})$
Nabovati et al. [118]	$r_s^2 C_1 \left( \sqrt{\frac{1-\varepsilon_c}{1-\varepsilon}} - 1 \right)^{C_2}$

$S_V$ : spezifische Oberfläche;  $\varepsilon$ : Porosität;  $\varepsilon_{\text{eff}}$ : effektive Porosität;  $\varepsilon_c$ : Perkolationsschwelle;  $\tau$ : Tortuosität;  $c, C_1, C_2$ : geometrische Anpassungsparameter

Die Ansätze bringen die makroskopischen Eigenschaften mit der Durchlässigkeit poröser Strukturen in einen funktionellen Zusammenhang. Dabei werden unterschiedliche poröse Strukturen zugrunde gelegt. Beispielweise geht Gebart [224] von einer vereinfachten hexagonalen Anordnung zylindrischer Stege aus, die quer zur Längsachse des Zylinders angeströmt werden, und korreliert die Porosität und die Stegdicke mit der Permeabilität. Nabovati et al. [118] haben diesen Ansatz modifiziert, sodass die Vorhersage für zufällig im Raum angeordnete und verdrehte Stege mit den ermittelten Anpassungsparametern möglich ist. Koponen et al. [202] gehen weiterhin von quadratischen Partikeln im Raum aus und betrachten neben der Tortuosität den Einfluss der effektiven Porosität auf die Permeabilität.

Da die Ansätze zur Bestimmung der Permeabilität zumeist auf vereinfachten Modellvorstellungen poröser Strukturen basieren, ist die Vorhersage für komplexe Strukturen ohne Anpassung ungenau. Daher müssen Experimente durchgeführt werden, auf deren Basis die theoretischen Modelle angepasst werden können. Einerseits können hierzu Durchflussmessungen, die Quecksilberporosimetrie oder die akustische Vermessung der Struktur Aufschluss geben. Eine weitere Möglichkeit stellt die Durchführung von Strömungssimulationen (numerische Experimente) durch das numerische Lösen der Lattice-Boltzmann-[118, 119] oder Stokes-Gleichungen [90, 123] im Porenraum der Strukturen dar.

## 3.6 Strukturelle Anisotropie

Der Begriff der Anisotropie beschreibt die Richtungsabhängigkeit einer oder mehrerer physikalischer Eigenschaften von Materialien, wie zum Beispiel der Elastizität, der Magnetisierung und der bereits eingeführten Permeabilität [225, 226]. Je nach Ausrichtung der Probe verändert sich demnach das Ergebnis der Merkmalsbestimmung, wohingegen isotrope Eigenschaften gänzlich richtungsunabhängig sind. Verantwortlich für die Richtungsabhängigkeit in offenporigen porösen Strukturen sind Heterogenitäten auf der Porenskala, die sich beispielsweise durch Porenformen bzw. durch die Ausrichtung der Strukturstege äußern [226, 227]. Um die Richtungsabhängigkeit anisotroper Materialien vollständig definieren zu können, muss ein Tensor verwendet werden. Im

Falle der Permeabilität handelt es sich um einen symmetrischen Tensor zweiter Ordnung [221, 228], wobei die Permeabilitätskomponenten der Haupt- und Nebendiagonalen in folgender Matrixform darstellbar sind

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ \vdots & K_{yy} & K_{yz} \\ \text{sym.} & \dots & K_{zz} \end{bmatrix}. \quad (3.50)$$

Anhand der Anzahl der unabhängigen Koeffizienten im Permeabilitätstensor können drei Untergruppen anisotroper Materialien identifiziert werden, wobei von einer diagonalisierten Matrix ausgegangen wird [229]. Sind alle Koeffizienten der Hauptdiagonalen des Tensors gleich  $K_{xx} = K_{yy} = K_{zz}$  und alle Nebendiagonalen  $K_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ , dann liegt ein isotropes Material vor [123]. Transversal isotrope (bzw. polar anisotrope) Materialien haben eine Permeabilität, die in einer Ebene isotrop und normal zu dieser Ebene einen weiteren unabhängigen Permeabilitätskoeffizienten besitzen ( $K_{xx}, K_{yy} = K_{zz}, K_{ij} = 0$  für  $i \neq j$  [123]). In orthotropen Materialien gibt es drei zueinander orthogonale Richtungen, in denen unabhängige Koeffizienten vorliegen und somit  $K_{xx} \neq K_{yy} \neq K_{zz}$  und  $K_{ij} = 0$  für  $i \neq j$  gilt [228]. Abbildung 3.9 zeigt hierzu beispielhaft anhand kreisförmiger- bzw. elliptischer Poren (2D), wie die drei Untergruppen der anisotropen Materialien aufzufassen sind.

Zur Quantifizierung der Anisotropie wird das Anisotropieverhältnis  $\eta$  im Hauptachsensystem definiert und die Eigenwerte miteinander verrechnet. Es können hierzu beispielsweise alle Eigenwerte [123, 226] oder der größte und kleinste Eigenwert miteinander ins Verhältnis gesetzt werden [230].

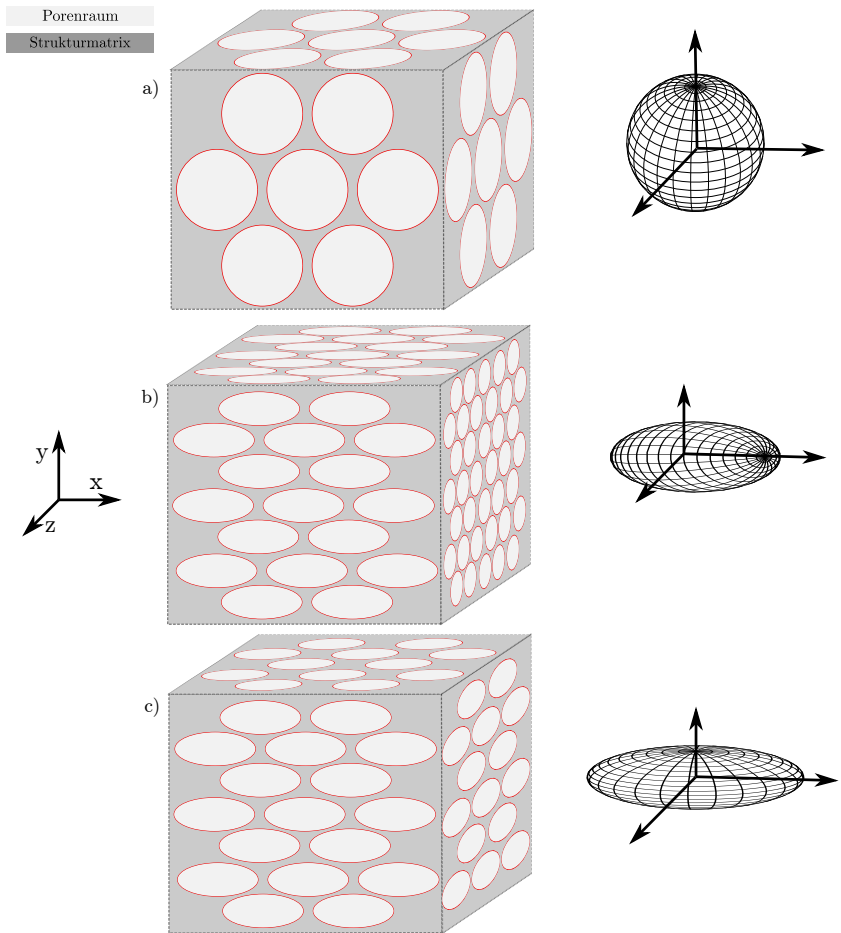


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung von drei Untergruppen anisotroper Materialien anhand gestreckter Poren bzw. ausgerichteter Stege: a) Isotropes Material, b) transversal isotropes (bzw. polar anisotropes) Material und c) orthotropes Material.

## 3.7 Dimensionslose Kenngrößen

Dimensionslose Größen (DG) gehören neben den dimensionsbehafteten Größen zu einer sehr hilfreichen Gruppe der relativen Kennzahlen. Sie werden durch algebraische Ausdrücke bestimmt, in denen sich sowohl im Zähler als auch im Nenner potenzierte physikalische Größen befinden. Ein Beispiel hierfür ist die Reynolds-Zahl  $Re$ , die die physikalischen Basisgrößen Länge, Masse und Zeit wie folgt ins Verhältnis setzt

$$Re = \frac{[\rho][L][u]}{[\mu]} = \frac{(\text{kg m}^{-3})(\text{m})(\text{m s}^{-1})}{(\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1})} \quad (3.51)$$

und dabei eine Abschätzung der Kräfteverhältnisse zwischen Trägheit und viskoser Reibung zulässt (vgl. Tab. 3.2). Mit den DG lässt sich weiterhin die Anzahl der Variablen zur Beschreibung eines Problems reduzieren und dadurch beispielsweise der experimentelle Aufwand verringern. Weiterhin können vorherrschende Gleichungen vereinfacht und über die dimensionslosen Größen skaliert werden. Werden die DG verlässlich hergeleitet und korrekt angewendet, verhelfen diese vor allem zu einem besseren Verständnis der physikalischen Prozesse und geben weiterhin die Möglichkeit, unterschiedliche Phänomenen einzuordnen und zu vergleichen. Es gibt hierbei zwei unterschiedliche Wege, auf denen die dimensionslosen Größen hergeleitet werden können: i) Durch Dimensionsanalysen und ii) auf Basis vorherrschender Gleichungen. [231]

Bei der Dimensionsanalyse sind keine Kenntnisse über Gesetzmäßigkeiten notwendig. Es müssen lediglich die relevanten physikalischen Systemgrößen identifiziert werden und in dimensionslosen Größen ausgedrückt werden. Die resultierenden Zusammenhänge der Systemgrößen geben Aufschluss darüber, mit welcher Potenz die Größen im System skalieren. Ein hilfreiches Werkzeug zur Dimensionsanalyse stellt das Buckingham'sche  $\Pi$ -Theorem dar [232]. Dieses ermöglicht die Herleitung des grundlegenden Zusammenspiels der relevanten

Systemgrößen in einem physikalischen Prozess, ohne dabei exakte Kenntnisse über die vorherrschenden Gleichungen zu besitzen.

Bei der Herleitung auf Basis von bereits bekannten Gesetzmäßigkeiten wird der gesamte Gleichungssatz in eine dimensionslose Form gebracht. Dies hat den Vorteil, dass einerseits die Gleichungen unabhängig von Einheiten skaliert werden können und andererseits, dass die individuellen Terme auf ihre Einflüsse im gesamten Prozess untersucht werden können [231]. Übertragen auf die numerische Simulation können insbesondere Kraftbeiträge, die sehr niedrige Einflüsse besitzen, auffindig gemacht werden und somit in dem zu lösenden Gleichungssatz vernachlässigt werden. Tab. 3.2 fasst hierzu die relevanten dimensionslosen Kennzahlen zusammen.

Tabelle 3.2: Relevante dimensionslose Kennzahlen für die Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen.

Abk.	Name	Gleichung	Kräfte
Bo	Bond-Zahl	$\frac{\rho g L^2}{\gamma}$	$\frac{\text{Gravitation}}{\text{Oberflächenspannung}}$
Ca	Kapillarzahl	$\frac{\mu u_L}{\gamma}$	$\frac{\text{Viskosität}}{\text{Oberflächenspannung}}$
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{\rho u_L L}{\mu}$	$\frac{\text{Trägheit}}{\text{Viskosität}}$

Zur Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen für die Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen werden die dynamische Viskosität  $\mu$ , die Dichte  $\rho$  und die Oberflächenspannung zwischen Fluid und Gasphase  $\gamma$  als relevante Fluideigenschaften herangezogen. Weiterhin spielt zur Beurteilung der Gravitationskraft die Erdbeschleunigung  $g$  eine Rolle. Die charakteristische Größe  $L$ , zur Beschreibung der Geometrie, ist nach den anwendungsrelevanten Abmessungen zu wählen und kann daher variieren. Dies trifft ebenfalls auf die prozessbedingte charakteristische Geschwindigkeit  $u_L$  zu.



## **4 Digitale Zwillinge von porösen Membranstrukturen**

### **4.1 Anwendung bildgebender Verfahren**

Für die hier vorliegende Arbeit wurde als experimentelles Bildgebungsverfahren die hochauflösende Computertomografie gewählt. Gründe hierfür sind zum einen ein prinzipielles Interesse an der Eignung von Cellulosenitrat, in der Computertomografie. Zum anderen sind räumliche Auflösungen von  $\sim 50\text{nm}$  umsetzbar, die ein Maximum an Informationen über die Membranstruktur ermöglichen.

#### **4.1.1 Hochauflösende Computertomographie**

Die Computertomografie (CT) ist eine zerstörungsfreie bildgebende Methode, bei der ein dreidimensionales Volumen einer Mikrostruktur schrittweise mittels Röntgenstrahlung gescannt wird. Die Bilder werden dabei aus verschiedenen Winkelpositionen aufgenommen, wodurch Informationen über die interne und lokale Materialverteilung durch die zwei kontrastgebenden Mechanismen i) Absorptions- und ii) Phasenkontrast [89] gesammelt werden. Die Qualität dieser Abbilder ist sehr stark von den Strahlungseigenschaften und vom Material der Mikrostruktur selbst abhängig [89]. Durch mathematische Verfahren werden die Informationen schließlich zu einer 3D-Rekonstruktion verarbeitet. Eine weite Verbreitung der CT-Systeme findet beispielsweise in der medizinisch, industriell und wissenschaftlich motivierten Computertomografie statt.



Dabei unterscheiden sich diese in erster Linie in der Strahlungsquelle, der Strahlungsenergie und der Detektorgeometrie [92]. Während die medizinische und industrielle Computertomografie hauptsächlich auf Röntgenröhren als Strahlungsquelle zurückgreift, wird im materialwissenschaftlichen Bereich in Elektronenspeicherringen, bei sehr starker Beschleunigung elektrisch geladener Teilchen, ein hochenergetischer Synchrotronstrahl erzeugt. Im Vergleich wird durch letzteres die höchstmögliche Bildauflösung erreicht [92]. Typischerweise ist Synchrotron ein hochintensiver Röntgenstrahl mit stark gebündelten und parallelen Strahlen [233]. Diese Eigenschaften verhelfen im Allgemeinen zur Realisierung von Bildauflösungen im Nanometerbereich [94]. Für einen umfassenden Überblick zu Röntgenstrahlung, Strahlungsquellen sowie Detektoren speziell im materialwissenschaftlichen Bereich sei auf [86] verwiesen.

Die in dieser Arbeit verwendeten porösen Membranproben aus Cellulosenitrat wurden an der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble, Frankreich, tomografisch abgebildet. Die Experimente wurden an der ID16B-Messanlage durchgeführt, die sich durch einen hochauflösenden Synchrotronstrahl mit einer lateralen Auflösung von  $\sim 50$  nm und einem Energiebereich von 5 keV bis 70 keV auszeichnet [94]. Diese hohe Auflösung wird, im Gegensatz zur konventionellen Parallelsynchrotronstrahlung, durch die Projektion in divergierende Strahlen ermöglicht. Durch Fokussierungsoptiken wird eine höhere örtliche Auflösung erreicht. In der ID16b-Strahlanlage wird hierfür ein optisches Kirkpatrick-Baez-System verwendet und durch die Kombination aus Absorptions- und Phasenkontrast eine hochauflösende Synchrotron-Holotomographie-Messung durchgeführt [89]. Abbildung 4.1a) zeigt hierzu schematisch die Anordnung der Strahlanlage (engl. beamline) sowie die Anbindung zum Speicherring.

Zur Erzeugung der Bilder werden die Membranproben auf einer drehbaren Plattform montiert und schrittweise gedreht. Bei jeder Winkelposition wird in einer Bildebene ein sogenanntes Radiogramm erstellt, wobei mehrere hundert

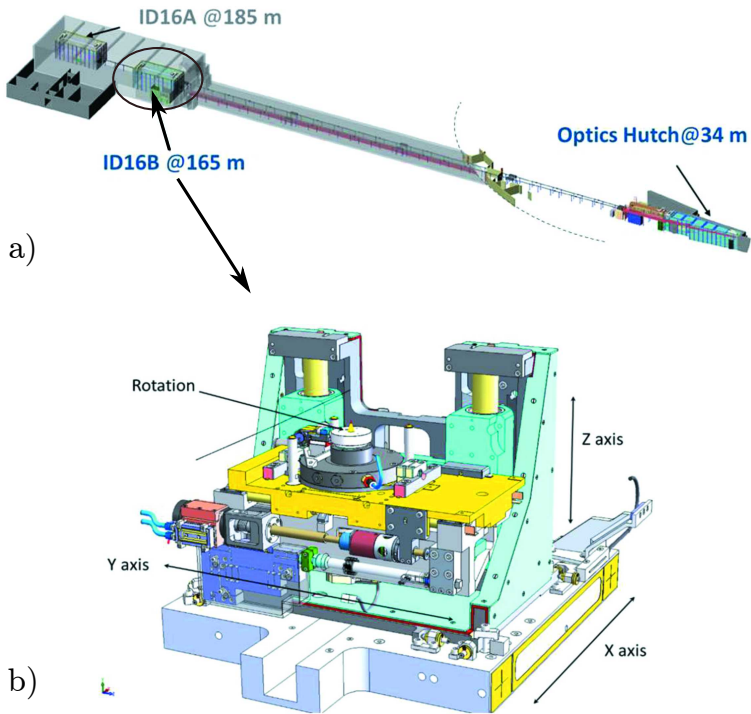


Abbildung 4.1: a) Schematische Anordnung der Strahlanlage ID16b. b) Detaillierte Zeichnung der Probenplattform. Beide Bilder wurden mit Erlaubnis der *International Union of Crystallography* aus [94] reproduziert (<https://journals.iucr.org/>).

Radiogramme nötig sind, um die Mikrostruktur zu rekonstruieren. Bei einer maximalen Winkelauflösung von  $\pm 1 \mu\text{rad}$  kann dieser Prozess mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Die Plattform selbst erlaubt eine Verfahrensgenauigkeit von 25 nm und 37 nm, in horizontale (z-Achse) und vertikale Richtungen [94]. Abbildung 4.1b) zeigt hierzu die Plattform, inklusive der Probenhalterung. Typischerweise besitzen die rekonstruierten Daten ein sogenanntes Bildrauschen, das sich durch lokale hochfrequente Schwankungen in den Graustufen

eines Bildes äußert. Hierfür sind im Zusammenhang mit der Computertomografie hauptsächlich drei Quellen verantwortlich [234]. Zum einen liegt ein Quantenrauschen vor, das von den Eigenschaften des Röntgenstrahls selbst verursacht wird. Eine weitere Quelle liegt in den physikalischen Limitierungen des Messsystems und wird beispielsweise durch das elektronische Rauschen der Datenaufzeichnung verursacht. Als dritten Faktor wird die algorithmusbasierte Rekonstruktion gesehen.

### 4.1.2 Bearbeitung der CT-Bilddaten

In der Computertomografiemessung kann die Ausrichtung der Proben entlang der kartesischen Koordinaten nicht garantiert werden. Dies äußert sich in den Bilddaten durch Verdrehungen um das Basiskoordinatensystem und muss zunächst durch entsprechende Vorverarbeitungsschritte, wie zum Beispiel die Anwendung von bilinearen oder bikubischen Interpolationsschemata, korrigiert werden [96]. Weiterhin sind die rekonstruierten Radiogramme typischerweise mit einem Bildrauschen der Graustufen versehen [234], wodurch die Segmentierung erschwert wird. Daher werden die Bilddaten anschließend geglättet. Die Segmentierung stellt dann den letzten Bildbearbeitungsschritt dar, nach dem letztendlich die Bildstapel zu 3D-Membranstrukturen konvertiert werden. Die Bildauflösung von 75 nm/Voxel hat zur Folge, dass sehr große Datenmengen entstehen. Die Skalierung der Bilddaten wird in 6.2 thematisiert. Weiterhin ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Bearbeitung der gewonnenen Bilddaten mit dem Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ 1.51j8* [235] durchgeführt wurde.

#### Bildeigenschaften

Die Bilddaten der porösen Membranproben werden durch 8-Bit-Graustufenbilder ( $2^8 = 256$  Farbstufen) mit einer äquidistanten Bildauflösung von 75 nm

pro Pixel (2D) repräsentiert. Typischerweise werden demnach nach der Computertomografie die untersuchten Mikrostrukturen im diskreten Raum abgebildet, d.h. jeder Koordinate im Raum  $\mathbf{x}$  wird genau ein Graustufenwert zwischen 0 und 255 zugeordnet. Daraus ergeben sich 2D-Bilder, die sich über die lokale Bildinformation  $I(\mathbf{x})$  allgemein wie folgt beschreiben lassen

$$I(\mathbf{x}) = \{\mathbf{x} = (i, j) \in \Omega_{2D} | (i, j) \leq (N_x, N_y)\}. \quad (4.1)$$

Die Indizes  $i$  und  $j$  ermöglichen die lokale Zuordnung entlang der x- und y-Koordinatenrichtung, wobei die maximale Bildgröße über die Anzahl der Pixel in x-Richtung mit  $N_x$  und in y-Richtung mit  $N_y$  definiert ist. Im Kontext der porösen Membranproben ist es das Ziel der Bildbearbeitung, die Bilddaten zu segmentieren und dadurch das Bildgebiet  $\Omega_{2D}$  in Vordergrundpixel  $\Omega^+ \subseteq \Omega$  und Hintergrundpixel  $\Omega^- \subseteq \Omega$  einzuteilen. Basierend auf Filteralgorithmen werden dabei die möglichen Pixelwerte auf 1 (Vordergrund) und 0 (Hintergrund) reduziert und ein binäres Bild, bestehend aus den beiden Farbstufen Weiß und Schwarz, generiert. Je nachdem welcher Bereich in der Bildanalyse untersucht werden soll, wird beispielsweise der Porenraum durch die Zuweisung des Wertes  $I_P(\mathbf{x}) = 1$  und der Strukturraum durch  $I_S(\mathbf{x}) = 0$  kenntlich gemacht

$$I(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathbf{x} \in \Omega^+ \text{ Vordergrundpixel (weiß)} \\ 0 & \text{für } \mathbf{x} \in \Omega^- \text{ Hintergrundpixel (schwarz)}. \end{cases}$$

Durch Invertierungsoperationen [96] können die Gebietsbereiche entsprechend umgekehrt werden. Zur nachfolgenden Beschreibung der Bildbearbeitung wird bei den Bildern hauptsächlich von Pixeln gesprochen, wohingegen nach der Konvertierung der Membranstrukturen, in 3D-Modelle, durch die volumetrischen Darstellungen der diskreten Punkte von Voxeln die Rede ist [236].

### Gauß-Filter

Zur Reduzierung des Bildrauschens werden mittels Bildbearbeitungsalgorithmen die lokalen Schwankungen der Graustufenwerte reduziert. Im Gegensatz zu globalen Datenfiltern, die zum Beispiel auf Histogrammen des gesamten Bildes basieren, werden bei lokalen Filtern nur die Pixel in direkter Nachbarschaft betrachtet [96]. Objekte, die möglicherweise Teile der Struktur abbilden, können dadurch lokal hervorgehoben werden bzw. an anderer Stelle durch die Gewichtung mit den Nachbarpixeln an Bedeutung verlieren. Letzteres führt dazu, dass die Objekte nach der Segmentierung verschwunden sind. Zur lokalen Gewichtung der Pixel finden häufig lineare Filter Anwendung [236]. Dazu zählt das Konzept des gleitenden Mittelwertes, bei dem, abhängig von der Anzahl der involvierten Nachbarschaftspixel, ein Mittelwert gebildet wird. Wird in jede Raumrichtung genau ein Nachbarpixel betrachtet, ergibt sich eine Filtermatrix mit  $3 \times 3$  Pixeln, in deren Zentrum das Ursprungspixel liegt. In der Filtermatrix werden alle neun Werte aufaddiert und das Ergebnis durch die Anzahl der betrachteten neun Pixel geteilt. Der resultierende Mittelwert wird dann als geglätteter Pixelwert an die Stelle des Ursprungspixels, im Zentrum der Matrix, gesetzt. Durch eine Vergrößerung der Filtermatrix steigt auch der Einfluss der Pixel in direkter Umgebung, wobei alle Pixel gleichmäßig gewichtet werden (im aufgeführten Beispiel mit dem Gewicht  $1/9$ ). Graustufenwerte werden dadurch zwar geglättet, allerdings findet in direkter Nachbarschaft eine strikte Unterteilung in Pixel mit Einfluss (Gewicht) und Pixel ohne Einfluss statt. Eine Alternative hierzu liefert der Gauß-Filter.

Genauso wie der Mittelwertfilter, stellt der Gauß-Filter einen Tiefpassfilter dar, der in den Eingangsbilddaten hohe Frequenzen, also Rauschen, lokal glättet und tiefere Frequenzen ungeschwächt passieren lässt [236]. Der große Vorteil eines Gaußfilters, gegenüber des Mittelwertfilters, liegt in der Gewichtung der Umgebungspixel. Anstatt den Mittelwert aus den Pixelwerten der quadratischen Box mit gleicher Gewichtung zu berechnen, wird basierend auf der

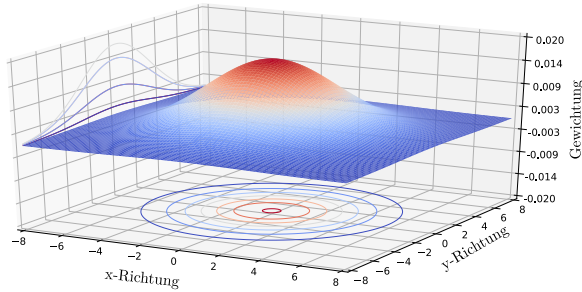


Abbildung 4.2: Gauß-Funktion für den zweidimensionalen Raum mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 3$ . Die Projektion der Konturen auf die  $xy$ -Ebene zeigt den kreisförmigen Einflussbereich der Gewichtung um das Ursprungspixel  $I(0,0)$  und die Projektion auf die  $yz$ -Ebene veranschaulicht den typischen Glockenverlauf der Funktion für unterschiedliche Positionen in  $x$ .

Gauß-Funktion eine gradierte Gewichtung der Umgebungspixel auf das zentrale Pixel projiziert, wobei die Gewichte mit Annäherung an das Pixelzentrum zunehmen. Die Gauß-Funktion für den zweidimensionalen Raum kann hierzu wie folgt geschrieben werden [96]

$$g(i, j) = A e^{-\left(\frac{i^2 + j^2}{2\sigma^2}\right)}, \quad (4.2)$$

wobei  $A$  ein Skalierungsfaktor ist, der das Volumen unter der Kurve auf 1 skaliert, und die Standardabweichung  $\sigma$  gleichzeitig ein Spreizungsparameter darstellt. Letzteres dient der Manipulation der Kurvenbreite, wobei mit zunehmender Standardabweichung mehr Umgebungspixel zur Glättung beitragen. Abbildung 4.2 zeigt hierzu die Gauß-Funktion mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 3$ .

Aus mathematischer Sicht ist die Anwendung des Gauß-Filters eine Faltung [96] der Eingangsbilddaten  $I_{ein}(\mathbf{x})$  mit der Gauß-Funktion und resultiert dabei in einer neuen Abbildung  $I_{aus}(\mathbf{x})$  in Graustufenwerten. Das Bild mit reduziertem Rauschen wird dann wie folgt berechnet

$$I_{aus}(\mathbf{x}) = I_{ein}(\mathbf{x}) \cdot g(\mathbf{x}). \quad (4.3)$$

Der Gauß-Filter ist in der Lage, das Rauschen in Abhängigkeit vom Spreizungsfaktor  $\sigma$  zu reduzieren und dadurch die anschließende Segmentierung zu fördern. Mit zunehmender Spreizung werden bei der Segmentierung kleinere Objekte eliminiert. Abbildung 4.3 zeigt hierzu den Einfluss von  $\sigma$  auf einen ausgewählten Ausschnitt der Computertomografie-Bilddaten, wobei der Bildausschnitt in der xy-Ebene liegt und eine Größe von  $200 \times 200$  Pixel besitzt. Ausgehend vom rekonstruierten Bild im Originalzustand, aus Abbildung 4.3a), nimmt der Spreizungsfaktor von b)-d) zu, woraus eine ansteigende Glättung resultiert.

Das Diagramm in Abbildung 4.4 zeigt hierzu den quantitativen Verlauf der Graustufenwerte entlang der gestrichelten Linie in den Bildern aus Abbildung 4.3a)-d). Der markierte Bereich macht deutlich, wie sich der Einfluss auf eine lokal sehr starke Schwankung der Grauwerte auswirkt und eine Glättung stattfindet.

Zur Übertragung des Gauß-Filters auf den allgemeinen dreidimensionalen Fall, wird seine sehr vorteilhafte Eigenschaft der Separierbarkeit ausgenutzt. In der Bildbearbeitung bedeutet diese Eigenschaft, dass beispielsweise das Ergebnis des Filtervorganges im dreidimensionalen Raum durch die Multiplikation von drei eindimensionalen Gauß-Filtern sehr effektiv erzielt werden kann [236].

## Segmentierung

Die Segmentierung bzw. Binarisierung beschreibt die Erzeugung eines binären Bildes, bestehend aus Vordergrund- (1) und Hintergrundpixeln (0), aus einem

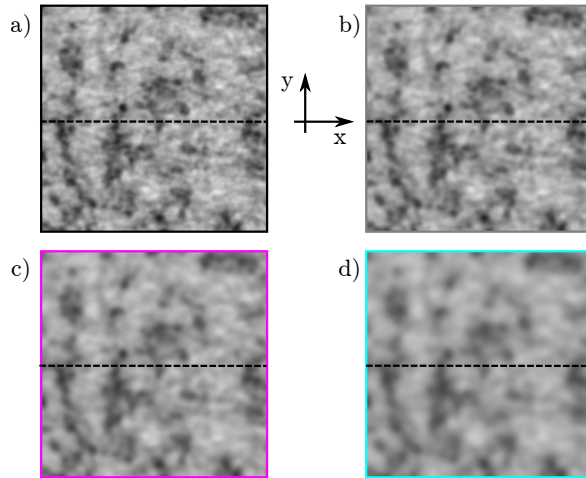


Abbildung 4.3: Qualitativer Einfluss des Spreizungsfaktors  $\sigma$  auf die Glättung der initial verauschten Graustufenbilder. Die Bilder haben eine Größe von  $200 \times 200$  Pixel und unterscheiden sich im  $\sigma$ -Wert: a) Originalbild, b)  $\sigma = 1$ , c)  $\sigma = 2$  und d)  $\sigma = 3$ .

Graustufenbild. Durch die Zusammenfassung benachbarter Pixel werden dabei zusammenhängende Regionen gebildet, die schließlich einem Objekt, wie zum Beispiel einer Struktur oder einer Pore, zugeordnet werden können. Die Zuordnung in den betrachteten Graustufen basiert oftmals auf der Schwellwertbildung der Helligkeitswerte [96].

Zur Schwellwertbildung werden zum einen manuelle und zum anderen automatisierte Verfahren eingesetzt. Bei der manuellen Einstellung wird der Schwellwert im Bild basierend auf sichtbaren Merkmalen gewählt. Die automatische Bildbearbeitung ist dabei allerdings eingeschränkt, da jeder Datensatz visuell begutachtet und individuell segmentiert werden muss. Die automatisierte Schwellwertbildung hingegen setzt einen Grenzwert für die Unterscheidung zwischen Vorder- und Hintergrundpixel, der auf der Analyse des zugrundeliegenden Histogramms der Graustufenwerte basiert [237]. Die Analyse der



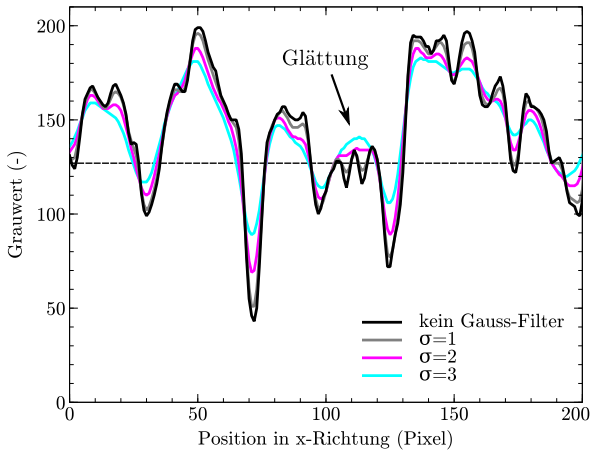


Abbildung 4.4: Quantitativer Einfluss des Spreizungsfaktors  $\sigma$  auf die Glättung der initial verauschten Graustufenbilder. Das Diagramm in Abb 4.3 zeigt den Verlauf der Graustufenwerte entlang der Linie.

Histogramme stellt im Grunde eine statistische Methode dar und lebt von der Annahme, dass sich die Pixelwerte gruppieren lassen und die Regionen durch Spitzenwerte identifiziert werden können. Liegt beispielsweise eine bimodale Verteilung der Grauwerte vor, ist es am einfachsten, die halbe Strecke zwischen den Spitzenwerten als Schwellwert zu setzen [96]. Etwas kompliziertere Verfahren wie zum Beispiel das Schwellwertverfahren nach Otsu [238], verwenden tiefergehende Kenngrößen aus der Statistik, wie etwa die Varianz, um einen Grenzwert zu definieren. Ein umfangreicher Überblick zur Segmentierung ist in [237] zu finden. Da die Computertomografie-Bilddaten keine bimodale Verteilung der Graustufenwerte aufzeigen, muss zur Segmentierung auf eine alternative Methode zurückgegriffen werden. Abbildung 4.5 zeigt hierzu beispielhaft den Vergleich zwischen einer bimodalen Verteilung und der vorliegenden Graustufenverteilung der CT-Daten.

Zur Segmentierung der CT-Daten wird die Schwellwertbildung am prozentualen Anteil der Vordergrund- bzw. Hintergrundpixel im Gesamtgebiet gemessen.

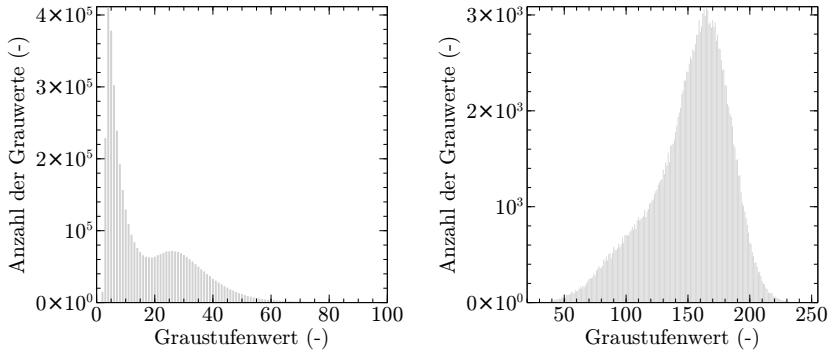


Abbildung 4.5: Beispielhaftes Histogramm einer bimodalen Verteilung von Graustufen mit zwei Spitzenwerten (links) und das Histogramm der Computertomografie-Bilddaten (rechts).

Bezogen auf die Hintergrundpixel (Porenraum) stellt dies nichts anderes als die Porosität dar (vgl. Gl. 3.31). Hierzu wird an einer Seite des Histogramms angefangen und die Balkenwerte solange aufsummiert, bis eine Zielporosität im Bild bzw. im gesamten Bilderstapel erreicht wurde [96]. Der Schwellwert ist dann der zuletzt gezählte Helligkeitswert des Pixels. Bei diesem Segmentierungskonzept ist es notwendig, die Porosität der realen Mikrostrukturen zu kennen. Für die untersuchten Membranproben wird hierzu die Wiegemethode (vgl. Kap. 5.1.1) angewendet, um die Zielporositäten zu ermitteln [90].

Um die Qualität der Segmentierung zu fördern, wurde im Vorfeld das Bildrauschen durch den Gauß-Filter mit einem Spreizungsfaktor von  $\sigma = 3$  reduziert. Ein Vergleich der Segmentierung, bei unterschiedlichem  $\sigma$ , ist in Abb. 4.6 zu sehen, wobei deutlich wird, dass mit zunehmendem Spreizungsfaktor weniger kleine Objekte als Strukturregion detektiert werden, da diese eher hochfrequentem Bildrauschen zuzuordnen sind. Des Weiteren werden Strukturlöcher geschlossen, die durch einen Vergleich mit REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 2.2) in der polymerreichen Region nicht zu erwarten sind. Als weiteren Vergleich zeigt

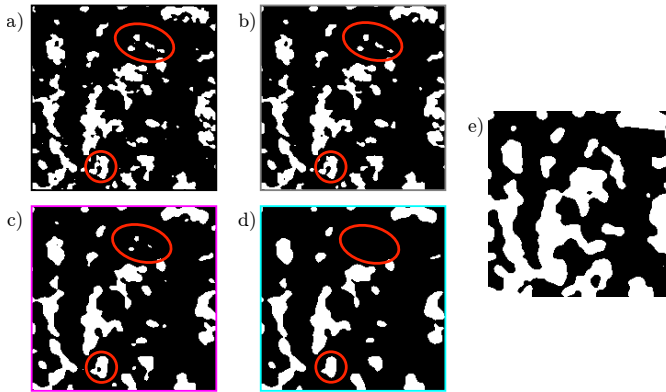


Abbildung 4.6: Qualitativer Vergleich der Segmentierung der Graustufenbilder, wobei Schwarz den Porenraum und Weiß den Strukturraum darstellt. Alle Bilder wurden basierend auf der gleichen Porosität von 82% segmentiert, wobei die Bilder a)-d) mit folgender Einstellung des Gauß-Filters bearbeitet wurden:  $\sigma$ -Wert: a) Originalbild, b)  $\sigma = 1$ , c)  $\sigma = 2$  und d)  $\sigma = 3$  (vgl. Abb 4.3). e) zeigt das Segmentierungsergebnis mit dem Otsu-Verfahren, bei  $\sigma = 3$ , was in einer Porosität von 67% resultiert.

Abbildung 4.6e) das Ergebnis der Segmentierung mit dem Otsu-Verfahren, wobei mit  $\sigma = 3$  gefiltert wurde. Die resultierende Porosität von 67% macht deutlich, dass der Otsu-Algorithmus die Zielporosität von 82% verfehlt und für die Segmentierung der vorliegenden CT-Daten ungeeignet ist.

### Datenkonvertierung zum 3D-Strukturmodell

Ausgehend von Rohdaten werden die Bilddaten mit Filteralgorithmen bearbeitet, woraus anschließend durch Segmentierung der Porenraum und Strukturraum identifiziert wird. Als letzter Schritt bleibt noch die Datenkonvertierung. Hierzu wird der segmentierte Bilddatenstapel so miteinander verknüpft, dass ein äquidistantes Gitter aus Voxeldaten entsteht. Anhand eines verkleinerten

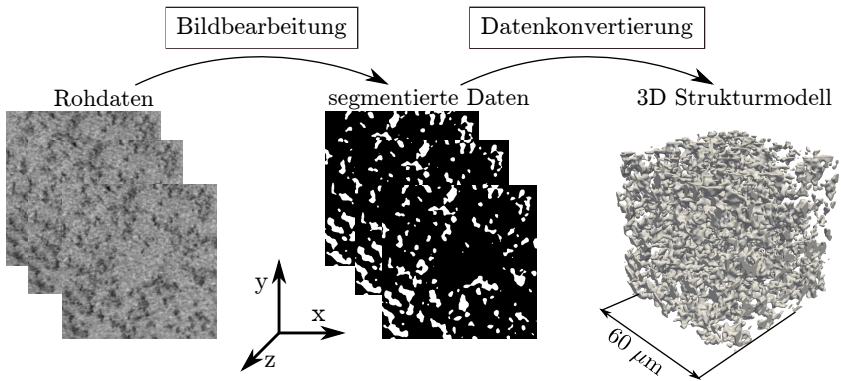


Abbildung 4.7: Prozess der Datenkonvertierung, ausgehend vom Rohdatensatz, über segmentierte Bilddaten bis hin zum 3D-Strukturmodell der porösen Membranen.

Ausschnitts der Bilddaten, ist in Abbildung 4.7 der komplette Prozess zur Erlangung eines 3D-Modells, aus den Tomografiedaten der porösen Membran, veranschaulicht.

Die Bildbearbeitung mit der Anpassung der Auflösung und Glättung durch die Anwendung eines 3D-Gauß-Filters wird mit dem Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ 1.51j8* [235] durchgeführt. Die Konvertierung der 2D-Pixeln zu 3D-Voxeldaten geschieht in der Simulationsumgebung PACE3D.

## 4.2 Algorithmusbasierte Generierung

Der mathematische Algorithmus zur Generierung von offenporigen porösen Membranstrukturen wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und ist bereits in [130] veröffentlicht. Als Teil der Preprocessing-Toolsammlung wurde dieser in PACE3D implementiert. Da er im Verlauf dieser Arbeit eine gewichtige Rolle einnimmt, wird der Algorithmus nachfolgend nochmals kurz vorgestellt.

Die Generierung basiert im Allgemeinen auf zwei grundlegenden Prozessschritten:

- i) Im ersten Schritt werden Voronoi-Punkte mit einer definierten Verteilungsfunktion, dem sogenannten Seed, im Raum verteilt. Diese Punkte werden in Nachbarschaftsbeziehungen verstrickt, wodurch sich um jeden Voronoi-Punkt eine Voronoi-Zelle definieren lässt. Durch die gemeinsamen Schnittebenen und -flächen der Voronoi-Zellen, stellen diese im Allgemeinen Polyeder dar [239].
- ii) Im zweiten Schritt wird dann die Membranstruktur entlang der Schnittkanten der Polyeder durch sich überlappende Kugeln gezeichnet, die anschließend durch einen Glättungsschritt miteinander verschmolzen werden und letztendlich die Stege der Membranstruktur darstellen.

### 4.2.1 Voronoi-Zerlegung

Für die Voronoi-Zerlegung wird zunächst angenommen, dass  $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$  ein gegebenes Gebiet beschreibt, in dem eine vordefinierte Anzahl  $n$  an Punkten  $\mathbf{P}$  verteilt wird. Die Koordinaten der Punkte werden hierbei durch einen deterministischen Zufallszahlengenerator bestimmt, der, ausgehend von einem definierten Startwert, auch Seed genannt, eine Folge von Zufallszahlen erzeugt. Im Gegensatz zu nicht deterministischen Generatoren, liefert der deterministische Zufallszahlengenerator bei gleichem Seed-Wert immer die gleiche Zahlenfolge und damit immer die gleiche Punktverteilung. Dadurch kann das zugrundeliegende Voronoi-Diagramm stets reproduziert werden. Für zwei unterschiedliche Punkte  $\mathbf{p}, \mathbf{q} \in \mathbf{P}$  ist die entsprechende Voronoi-Region  $V_p$  für den Punkt  $\mathbf{p}$  definiert als

$$V_p = \{\mathbf{x} \in \Omega \mid d(\mathbf{p}, \mathbf{x}) < d(\mathbf{q}, \mathbf{x}) \text{ für alle } \mathbf{q} \neq \mathbf{p}\} \quad (4.4)$$

Hierbei stellt  $d(\mathbf{p}, \mathbf{x})$  die Euklidische Distanz  $|\mathbf{p} - \mathbf{x}|$  in  $\mathbb{R}^3$  dar [239]. Nach Gl. 4.4 ist die Voronoi-Region  $V_p$  durch alle Punkte  $\mathbf{x}$  definiert, die näher am

Punkt  $\mathbf{p}$  als am Punkt  $\mathbf{q}$  sind. Liegen zwei Punkte vor, so beschreibt  $V_p$  einen geschlossenen Halbraum, der durch die senkrechte Halbierungsebene beschränkt ist, wobei  $\mathbf{B}_{pq}$  mit  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{q}$  durch

$$\mathbf{B}_{pq} = \{\mathbf{x} \in \Omega \mid d(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = d(\mathbf{q}, \mathbf{x}) \text{ für alle } \mathbf{q} \neq \mathbf{p}\} \quad (4.5)$$

beschrieben wird. Daraus resultiert, dass jeder Punkt entlang der Halbierenden äquidistant zu den beiden Punkten ist, wodurch sich bei der Zerlegung eines 3D-Raums durch mehrere Punkte, per Definition eines Voronoi-Diagramms, konvexe und polygone Voronoi-Zellen ergeben [239]. Abbildung 4.8a) zeigt hierzu beispielhaft drei unterschiedlich benachbarte Voronoi-Zellen,  $V_p$ ,  $V_q$  und  $V_r$ , mit den dazugehörigen Punkten  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{r}$  und den entsprechenden Halbierungsebenen  $\mathbf{B}_{pq}$ ,  $\mathbf{B}_{pr}$  und  $\mathbf{B}_{qr}$ .

## 4.2.2 Konstruktion der Struktur

Zur Konstruktion der eigentlichen Struktur der generierten Membran werden weitere Beziehungen vom Voronoi-Diagramm abgeleitet. Das Grundgerüst bilden dabei die Schnittlinien  $\mathbf{E}_{pqr}$  der Halbierungsebenen, die aus mindestens drei Voronoi-Zellen im 3D-Raum gebildet werden und die sich mit dem Beispiel aus Abbildung 4.8a) folgendermaßen definieren lassen

$$\mathbf{E}_{pqr} = \mathbf{B}_{pq} \cap \mathbf{B}_{pr} \cap \mathbf{B}_{qr}, \quad \mathbf{p} \neq \mathbf{q} \neq \mathbf{r}. \quad (4.6)$$

Entlang dieses Grundgerüsts werden anschließend Kugeln gezeichnet, die durch einen Nachbearbeitungsschritt miteinander verschmolzen werden und in der festen Stegstruktur resultieren. Abbildung 4.8b)-d) zeigt hierzu den Prozess zur Stegkonstruktion entlang der Schnittlinien. Der Radius dieser Kugeln kann definiert werden und weiterhin durch eine vorgegebene Verteilungsfunktion, wie beispielsweise einer Gauß- oder Lognormal-Verteilung, eine Variation erfahren. Über die Verteilungsfunktion lässt sich somit das Erscheinungsbild von

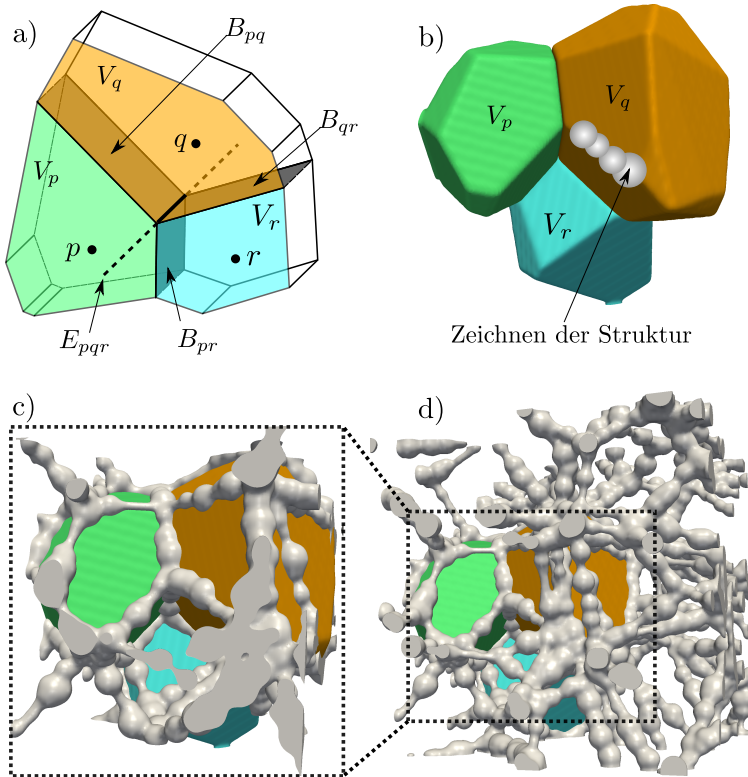


Abbildung 4.8: Erläuterungen zum Generierungsalgorithmus: a) Aufteilung des Raums in Voronoi-Zellen  $V_p$ ,  $V_q$ ,  $V_r$ , welche durch die initiale Verteilung der Voronoi-Punkten  $p$ ,  $q$  und  $r$  definiert werden; b) Entlang der gemeinsamen Schnittkante  $E_{pqr}$  der Voronoi-Zellen wird anschließend die Struktur gezeichnet; c) und d) zeigen die resultierende Struktur.

geraden bis hin zu wellenförmigen Stegformen realisieren, wodurch die realen Membranstrukturen besser nachempfunden werden können. In Abbildung 4.9 ist hierzu ein Vergleich zwischen einer generierten Membranstruktur 4.9(a) und einer REM-Aufnahme der realen Membranstruktur 4.9b) gegenübergestellt.

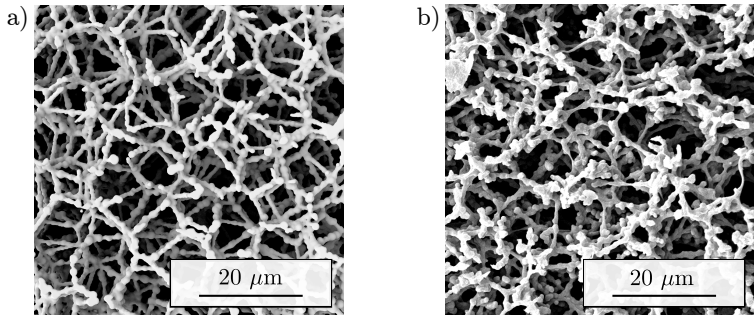


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung einer generierten Membranstruktur a) und einer REM-Aufnahme einer realen Membranstruktur b).

Prinzipiell ist es auch möglich, Kugeln auf den Halbierungsebenen zu platzieren. Allerdings ergeben sich dadurch geschlossenporige Strukturen, die für diese Arbeit irrelevant sind, und daher auch nicht für den Generierungsalgorithmus umgesetzt wurden.

### 4.2.3 Fähigkeiten des Algorithmus

Der beschriebene Generierungsalgorithmus ermöglicht die Generierung von porösen Membranstrukturen mit definierten Eigenschaften und wird durch Eingabeparameter gesteuert. Als wichtige Parameter zur Beeinflussung der Morphologie sind die Anzahl der gesetzten Voronoi-Punkte  $n$ , die Dicke der Stege  $r_s$  (bzw. der Radius der platzierten Kugeln) und die Porosität  $\varepsilon$  hervorzuheben. Die Porengröße der Membranstruktur wird hierbei indirekt über die Anzahl der gesetzten Voronoi-Punkte definiert. Beispielsweise führt eine geringere Anzahl an Voronoi-Punkten bei gleichbleibender Stegdicke zu größeren Poren und damit auch zu einer höheren Porosität.



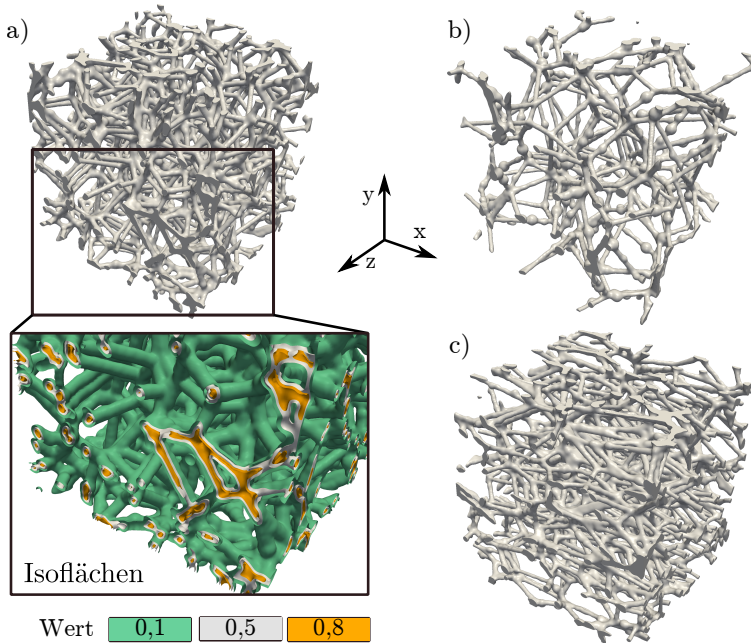


Abbildung 4.10: Generierte Strukturen mit unterschiedlichen Morphologien: a) Isotrope Membran mit  $n = 200$  ( $\epsilon = 89\%$ ), wobei der Ausschnitt verschiedene Isoflächen zeigt; b) Isotrope Membran mit  $n = 40$  ( $\epsilon = 95\%$ ); c) Transversal isotrope Membranstruktur mit  $e_x = 0.5$  ( $\epsilon = 89\%$ ).

Dies wird durch den Vergleich von Abbildung 4.10a) und 4.10b) deutlich, wobei eine Anzahl von  $n = 200$  bzw.  $n = 40$  Voronoi-Punkten gewählt wurde. Weiterhin kann eine gewünschte Gesamtporosität der Membran eingestellt werden. Hierzu wird der Übergang zwischen dem Poren- (Wert  $\hat{=}$  0)- und Strukturraum (Wert  $\hat{=}$  1) der generierten Membran nachträglich durch einen Gauß-Filter für den 3D-Raum zunächst geglättet, sodass ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Werten 1 und 0 entsteht. Anschließend wird ein Schwellwert definiert, der die Isofläche der Strukturoberfläche markiert. Anhand dieser Isofläche wird dann wieder durch einen Segmentierungsschritt

zwischen Poren- und Strukturraum unterschieden, wobei der Schwellwert so lange angepasst wird, bis die gewünschte Porosität erreicht wurde. Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 4.10a) zeigt hierzu die Isoflächen für die Werte 0,1, 0,5 und 0,8. Liegt der Wert näher an 1, dann werden weniger Voxel zum Strukturraum gezählt und es resultiert eine geringere Gesamtporosität. Aus dem umgekehrten Fall geht demnach eine größere Porosität hervor, weshalb der Detailausschnitt zu Abbildung 4.10a) mehr Struktur in Form von dickeren Stegen zeigt.

Eine weitere Möglichkeit, die Morphologie der generierten Strukturen zu beeinflussen, geschieht über die gezielte Skalierung der anfangs gleichmäßig verteilten Koordinaten der Voronoi-Punkte, in eine oder mehrere Raumrichtungen. Das abgeleitete Voronoi-Diagramm ist dadurch in eine Raumrichtung gestreckt, wodurch der generierten Membranstruktur durch die Ausrichtung der Stege eine strukturelle Anisotropie aufgeprägt wird. Mit dem Anisotropiefaktor  $e$  lässt sich somit individuell für alle Raumrichtungen  $e_x$ ,  $e_y$  und  $e_z$  eine strukturelle Anisotropie generieren. In dieser Arbeit werden Werte zwischen 0,5 (stark anisotrop) und 1 (isotrop) angenommen. Abbildung 4.11 zeigt hierzu schematisch den Streckungseffekt, anhand eines 2D-Gebiets.

Prinzipiell ist es dadurch möglich, die in Kapitel 3.6 eingeführten Untergruppen poröser Materialien (isotrop, transversal isotrop, anisotrop) zu generieren. In Abbildung 4.10c) ist hierzu eine generierte Membranstruktur in 3D mit transversal isotroper Anisotropie für  $e_x = 0.5$  abgebildet.

Des Weiteren ist es möglich, einen Porositätsverlauf entlang einer Koordinatenrichtung zu definieren und dadurch beispielsweise asymmetrische Membranstrukturen zu generieren. Die Porosität wird dann pro Ebene über eine Isolinie angepasst und kann entweder aus einer vorgegebenen Tabelle eingelesen werden oder aber auch einer definierten Funktion folgen. In Abbildung 4.12 wird hierzu ein Porositätsverlauf entlang der y-Koordinatenrichtung gezeigt. Die Porosität variiert kontinuierlich von 50 % auf 90 %, durch einen quadratischen Verlauf.

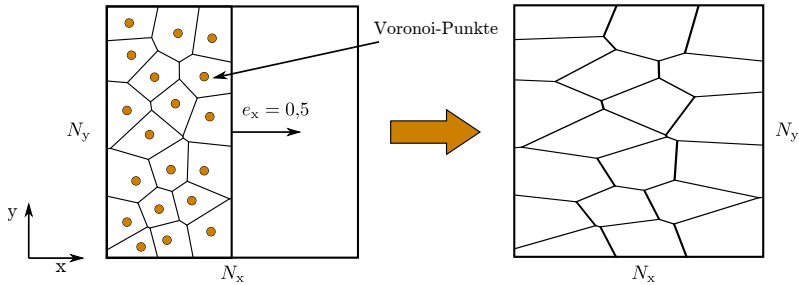


Abbildung 4.11: Schematische 2D-Darstellung zur Erzeugung einer strukturellen Anisotropie in den generierten Membranstrukturen, durch einen angenommenen Anisotropiefaktor von  $e_x = 0,5$ . Initiale Situation mit den im halben Gebiet verteilten Voronoi-Punkten (links) und das resultierende gestreckte Voronoi-Diagramm (rechts) im Gesamtgebiet ( $N_x \times N_y$ ).

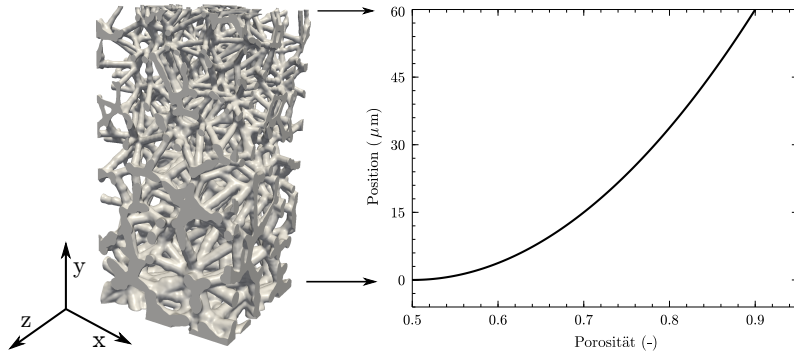


Abbildung 4.12: Darstellung eines quadratischen Porositätsverlaufs der generierten Membranstruktur, entlang der y-Koordinatenrichtung.

Bei der Spezifikation der Membraneigenschaften ist zu beachten, dass nicht alle Kombinationen sinnvoll sind. So ergibt sich beispielsweise aus einer definierten Anzahl an Voronoi-Punkten und einer definierten Gesamtporosität automatisch eine mittlere Stegdicke der Membranstruktur. Umgekehrt sollte bei der Definition der mittleren Stegdicke keine Porosität angegeben werden.

## **5 Verwendete Methoden zur Charakterisierung**

### **5.1 Experimentelle Charakterisierung realer Membranproben**

Die experimentellen Messungen wurden in Kooperation mit der *Sartorius Ste-dim biotech GmbH* in Göttingen durchgeführt. Die angewendete Wiegemethode und die Kapillarflussporometrie sind beides validierte Messverfahren und wurden in [90] publiziert. Auch das Wickingexperiment ist validiert und wurde eigens für die Messung der Flüssigkeitsausbreitung konzeptioniert.

#### **5.1.1 Porositätsbestimmung durch die Wiegemethode**

Zur Bestimmung der Porosität werden verschiedene experimentelle Methoden, einschließlich der Quecksilberporosimetrie [109], die stickstoffbasierte BET-Messung [110] und der Wiegemethode [62, 111], angewendet. Da bei der Quecksilberporosimetrie ein äußerer Druck angelegt wird, mit dem eine nicht benetzende Flüssigkeit in den Porenraum gedrückt wird, kann es während der Messung zur Zerstörung der Membranprobe kommen. Die stickstoffbasierte BET-Messung findet sehr häufig für Membranstrukturen mit Mikro- und Mesoporen (IUPAC-Terminologie, vgl. Kap. 2.1.1) Anwendung. Da für die CN-Membran Porengrößen im Mikrometerbereich zu erwarten sind, ist nach [240]

die BET-Messung zur Porositätsbestimmung ungeeignet. Die Wiegemethode ist mit einfachen Mitteln schnell umsetzbar und lässt sich des Weiteren sowohl für niedrigporöse Gesteinsschichten [111], als auch für hochporöse Membranstrukturen einsetzen [62, 80]. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Porosität der CN-Membran über die Wiegemethode bestimmt [62, 111].

Hierzu werden insgesamt 8 kreisförmige Membranproben mit einem Proben-durchmesser von 47 mm ausgestanzt. Anschließend werden die Proben in vier Stapel mit jeweils zwei Proben unterteilt, wobei jeder Probenstapel im trockenen und dann im komplett nassen Zustand gewogen wird [90]. Um einen definierten trockenen Zustand zu erreichen, werden zunächst die Membranproben mit einer Trockenwaage vom Typ *MA100* der Firma *Sartorius* bei 80 °C so lange getrocknet, bis das Gewicht der Proben innerhalb einer Minute nur noch unter 1 % schwankt und somit die vorhandene Feuchtigkeit in der Membranstruktur als verdampft angenommen werden kann. Danach werden die Proben mit Wasser benetzt und erneut gewogen. Bei der Annahme, dass der komplette Porenraum mit Wasser gefüllt wurde, wird schließlich die Porosität  $\varepsilon$  über folgende Gleichung ermittelt

$$\varepsilon = \frac{m_n - m_t}{\rho_w} \frac{1}{V_t}, \quad (5.1)$$

wobei  $m$  die gemessene Masse für den nassen  $m_n$  und den trockenen  $m_t$  Zustand und  $\rho_w = 997 \text{ kg m}^{-3}$  die Dichte von Wasser darstellt. Durch die Differenz der beiden Massen lässt sich zusammen mit der Dichte das Porenvolumen  $V_p$  berechnen. Wird dieses mit dem Gesamtvolumen  $V_t$  ins Verhältnis gesetzt, wofür die Membranprobe als Vollmaterial angesehen wird, dann ergibt sich die Porosität (vgl. Gl. 3.31). Die Porositätswerte der vier Stapel werden gemittelt und das Resultat als Porosität der Membran angesehen.

Die Wiegemethode basiert auf der im verbundenen Porenraum aufgenommenen Flüssigkeitsmenge. Isolierte Poren werden daher ignoriert. Die Schwierigkeit aus sehr kleinen Sackgassenporen im Nanometerbereich die Luft zu

verdrängen und mit Flüssigkeit zu füllen, birgt nach [111] eine weitere Limitierung der Methode. Damit wird durch die Wiegemethode die effektive Porosität  $\epsilon_{\text{eff}}$  (vgl. Kap. 3.5) bestimmt und so hauptsächlich der flüssigkeitsleitende Porenraum detektiert.

## 5.1.2 Porengrößen aus Kapillarflussporometrie

Zur experimentellen Bestimmung der Porengröße von porösen offenporigen Materialien wird die Kapillarflussporometrie (KFP) verwendet. Diese Methode wird sowohl im akademischen als auch im industriellen Bereich angewendet und erfreut sich großer Beliebtheit bei der Charakterisierung von porösen Polymermembranen [108, 241]. Das Messprinzip basiert auf der Flüssigkeits-Extrusionstechnik, bei der eine vollständig benetzte Membranprobe durch eine ansteigende Gasdruckdifferenz freigeblasen wird und die dabei ebenfalls ansteigende Flussrate des Gases detektiert wird. Die resultierende Messkurve wird als Nasskurve (Flussrate vs. Gasdruckdifferenz) bezeichnet. Als Gas dient hierbei zumeist Stickstoff, wobei die Druckerhöhung kontinuierlich mit der Druckscanmethode (engl. *pressure scan method*) [242] durchgeführt wird. Der benötigte Druck zur Entleerung einer Pore, wird dann über die Young-Laplace-Gleichung [108] mit dem Durchmesser  $d_{\text{KFP}}$  wie folgt verknüpft

$$\Delta p = \frac{4\gamma_{\text{FG}}\cos(\theta)a}{d_{\text{KFP}}}. \quad (5.2)$$

Als benetzende Flüssigkeit wird *Porefil*® verwendet, da diese als vollbenetzendes Fluid mit einem Kontaktwinkel von  $\theta = 0^\circ$  ( $\cos(0^\circ)=1$ ) für kontrollierte Bedingungen sorgt. Damit lässt sich die Gleichung 5.2 folgendermaßen vereinfachen

$$\Delta p = \frac{4\gamma_{\text{FG}}a}{d_{\text{KFP}}}. \quad (5.3)$$

Weiterhin ist  $a$  ein Formfaktor, der nicht kugelförmige Porenformen korrigieren soll. Basierend auf der Fachliteratur wird typischerweise ein Faktor von 0.715 angenommen [243].

Die Messmethode ermöglicht die Bestimmung der maximalen Porengröße, der mittleren Porengröße und der Porengrößenverteilung. Die maximale Porengröße resultiert direkt aus der Nasskurve und wird darin durch den Druck identifiziert, bei dem erstmalig eine Flussrate detektiert wird (Blasendruck). Für die Ermittlung der mittleren Porengröße sowie der zugrundeliegenden Porenverteilung muss neben der Nasskurve eine weitere Durchflussmessung im trockenen Membranzustand durchgeführt und die sogenannte Trockenkurve ermittelt werden. Durch die Halbierung aller Durchflusswerte, entlang der Trockenkurve, wird weiterhin die halbierte Trockenkurve bestimmt. Der Punkt, an dem sich nun die Nasskurve und die halbierte Trockenkurve schneiden, definiert die mittlere Porengröße  $d_{\text{KFP}}$ <sup>1</sup> [90, 108]. Der Bereich zwischen Blasendruck und vollständig entleerter Membran liefert die Porengrößenverteilung. Abbildung 5.1a) zeigt hierzu qualitativ den Messverlauf der KFP. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich der detektierte Durchmesser für einen anliegenden Druck  $\Delta p$  auf die minimalen Durchmesser entlang einer durchgehenden Pore bezieht, wodurch die KFP dazu neigt, die mittlere Porengröße zu unterschätzen. Des Weiteren werden isolierte bzw. Sackgassen-Poren bei der Messung ebenfalls vernachlässigt. Abbildung 5.1b) verbildlicht hierzu die Limitierungen der Kapillarflussporometrie.

Die KFP-Messungen wurden mit dem Messgerät *Porolux500* der Firma *Porometer* durchgeführt. Das vom Hersteller empfohlene Netzmittel ist unter dem Handelsnamen *Porefil®* bekannt. Laut Hersteller gehört es zu den Perfluorethern und weist eine sehr geringe Oberflächenspannung auf (vgl. Tab. 8.1).

---

<sup>1</sup> mean flow pore size (MFP)

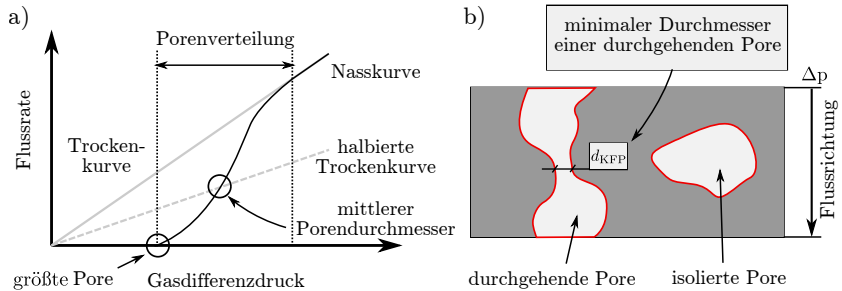


Abbildung 5.1: a) Qualitative Messkurven der Kapillarflussporometrie mit Blasendruck, mittlere Porengröße und Bereich der Porengrößenverteilung. b) Limitierungen der KFP.

### 5.1.3 Wickingexperiment

Wickingexperimente dienen der Beurteilung und Klassifizierung der Flüssigkeitsausbreitung in einer porösen Membran. Für das Experiment wird eine rechteckige Membranprobe mit den Abmessungen 75 mm × 25 mm (Länge × Breite) ausgestanzt und ca. 10 mm tief, senkrecht in ein Flüssigkeitsreservoir gestellt. Durch die spontane Benetzung der porösen Membran wird die Flüssigkeit direkt aufgesaugt und entgegen der Gravitations- und Reibungskräfte der viskosen Flüssigkeit durch den Porenraum transportiert. Um kontrollierte und reproduzierbare Bedingungen zu generieren, wird für die Versuche bei *Sartorius* ein speziell konzipiertes Steigzeitmessgerät verwendet, das die Höhe  $h$  der propagierenden Flüssigkeitsfront durch eine Kamera kontinuierlich detektiert und schließlich über die Zeit  $t$  auswertet. Die resultierende Wickingkurve beschreibt das charakteristische Wickingverhalten der untersuchten PPM, während als charakteristische Kenngröße die Zeit angesehen wird, die eine Flüssigkeitsfront für die gesamten 4 cm Ausbreitungslänge benötigt. Die sogenannte Wickingzeit dient hierbei als Vergleichsgröße der verschiedenen PPMs und wird in s/4 cm angegeben [60, 61]. Als Ausbreitungsflüssigkeit dient in der Regel Wasser, wobei für die vorliegende Arbeit zusätzlich die bereits aus



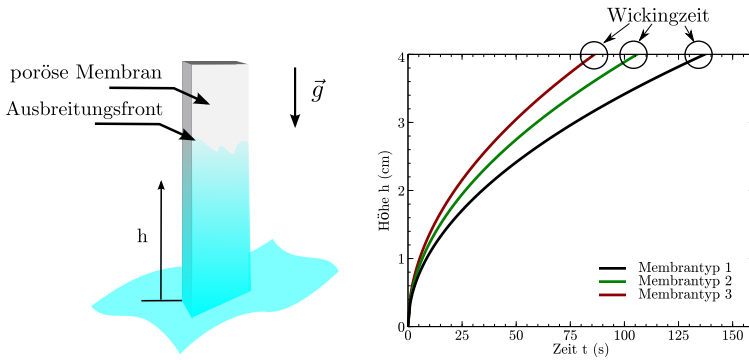


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Wickingexperiments mit einer 75 mm×25 mm großen Membranprobe. Die Ausbreitungsfront der Flüssigkeit in der porösen Membran (links) wird kontinuierlich detektiert und der zeitliche Verlauf geplottet (rechts). Durch die charakteristische Wickingzeit in s/4 cm lassen sich Membrantypen unterscheiden.

der Kapillarflussporometrie bekannte Flüssigkeit *Porefil*® verwendet wird. In Abbildung 5.2 sind hierzu das Wickingexperiment und die resultierenden Wickingkurven qualitativ für drei unterschiedliche Membranproben dargestellt.

## 5.2 Einfache, voxelbasierte Charakterisierung digitaler Abbilder

### 5.2.1 Interpretation der Voxelinformationen

Die computergestützte Charakterisierung digitaler Abbilder basiert auf segmentierten Gebieten, deren Informationen in Form von Voxelgittern räumlich erfasst werden.

Die Bilddaten der Membranstrukturen liegen im dreidimensionalen Raum  $\Omega \in \mathbb{R}^3$  und werden am kartesischen Koordinatensystem ausgerichtet. Die Gebietsinformationen sind hierzu in diskreten Feldern abgelegt, die in x-, y- und z-Koordinatenrichtung die Feldgrößen  $N_x \times N_y \times N_z$  besitzen und deren Werte  $I(\mathbf{x})$  in jedem Punkt bzw. Voxel  $\mathbf{x}$  wie folgt definiert werden können

$$I(\mathbf{x}) = \{\mathbf{x} = (i, j, k) \in \Omega | (i, j, k) \leq (N_x, N_y, N_z)\}. \quad (5.4)$$

Die in der Bildbearbeitung erfolgte Segmentierung erlaubt die Einteilung des gesamten Gebietes in zwei Regionen bzw. Phasen, wobei der Porenraum mit dem Subskript P und der Strukturraum mit S markiert ist. Die Zuweisung der Werte kann frei gewählt werden, sodass beispielsweise die betrachtete Region durch die Vordergrundvoxel mit dem Wert  $I_P(\mathbf{x}) = 1$  und der restliche Bereich als Hintergrundvoxel mit dem Wert  $I_S(\mathbf{x}) = 0$  wie folgt zusammengefasst werden kann

$$I_b(\mathbf{x}) = \begin{cases} I_P = 1 & \text{für } \mathbf{x} \in \Omega^+ \text{ Vordergrundvoxel} \\ I_S = 0 & \text{für } \mathbf{x} \in \Omega^- \text{ Hintergrundvoxel} \end{cases}.$$

Die Zuweisungen sind wichtige Definitionen, die bei der Aufbereitung der Eingabedaten für die Charakterisierungsmethoden Anwendung finden. Durch Invertierungsoperationen [96] kann der Fokus der entsprechenden Gebietsbereiche umgekehrt werden. In Abbildung 5.3 ist hierzu ein Ausschnitt der segmentierten und rekonstruierten Tomografiedaten im Voxelgitter dargestellt, wobei der Porenraum mit  $I_P(\mathbf{x}) = 1$  und der Strukturraum mit  $I_S(\mathbf{x}) = 0$  gekennzeichnet ist.

## 5.2.2 Porositätsbestimmung

Einerseits hat der ständige Fortschritt in den bildgebenden Verfahren dazu geführt, dass die Bildanalyse dazu genutzt werden kann, die Porosität über die

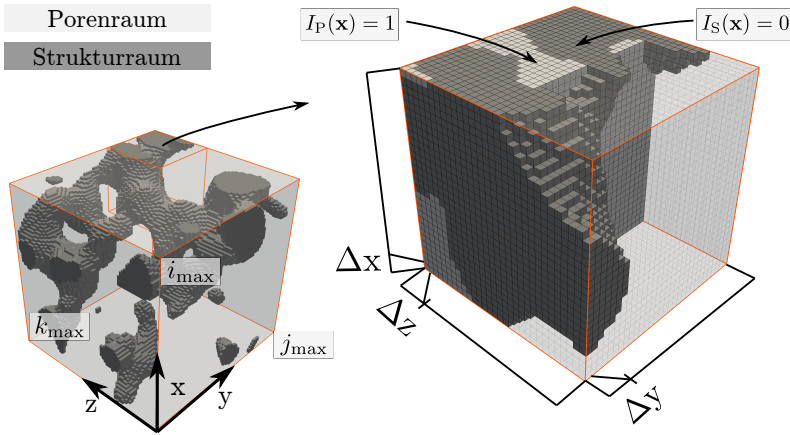


Abbildung 5.3: Darstellung eines Ausschnitts der segmentierten und rekonstruierten Tomografie-daten im Voxelgitter: Porenraum  $I_P(\mathbf{x}) = 1$ , Strukturraum  $I_S(\mathbf{x}) = 0$ .

Anzahl der Bildvoxel zu ermitteln [110]. Andererseits ist ein grundlegender Nachteil der bildgebenden Verfahren, dass nicht immer kontrastreiche Bild-daten vorliegen, wodurch die Bildbearbeitung erschwert wird und die präzise Einteilung in einen Poren- und Strukturraum nicht garantiert werden kann. Als Resultat ist die Porositätsbestimmung fehlerbehaftet.

Zur Bestimmung der Porosität  $\varepsilon$ , auf Basis des Voxelgitters, wird der Poren-raum mit  $I_P(\mathbf{x}) = 1$  und der Strukturraum mit  $I_S(\mathbf{x}) = 0$  belegt. Die Anzahl aller Voxel  $N_P$ , die dem Porenraum zugewiesen sind, repräsentiert das Porenraum-volumen. Dadurch resultiert aus der Aufsummierung aller Voxel des Poren-raums und der Gesamtanzahl aller Voxel im Gebiet  $N = N_x \cdot N_y \cdot N_z$  wie folgt die Porosität

$$\varepsilon = \frac{1}{(N_x \cdot N_y \cdot N_z)} \cdot \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} I_P(\mathbf{x}) = \frac{N_P}{N}. \quad (5.5)$$

### 5.2.3 Oberflächenbestimmung

Die Oberfläche der porösen Membranstruktur ist eine wichtige geometrische Größe. Sie verursacht den viskosen Reibungswiderstand und bietet gleichzeitig Platz zur Immobilisierung von Antikörpern im definierten Testbereich. Die einfachste Möglichkeit zur Bestimmung der Oberfläche, auf Basis eines Voxelgitters, stellt das Zählen der Voxelflächen zwischen Poren- und Strukturraum dar. Durch die ausschließliche Ausrichtung der Voxelflächen, entlang der kartesischen Koordinaten, wird allerdings die Oberfläche teils stark ( $\sim 50\%$  bei einer Kugeloberfläche) überschätzt [244]. Alternativ hierzu lässt sich die Oberfläche anhand der diskreten Flächenelemente zwischen dem Poren- und Strukturraum des Voxelgitters beschreiben. Die Gesamtfläche  $S$  wird dabei aus der Summe der normierten Flächennormalen  $|\mathbf{n}(\mathbf{x})|$  eines jeden Flächenelements an der Stelle  $\mathbf{x} \in \partial_S \Omega$  und der entsprechenden normalisierten Größe des Flächenelements  $\hat{S}$  wie folgt berechnet

$$S = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} \mathbf{n}(\mathbf{x}) \hat{S}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} |\nabla I(\mathbf{x})| \hat{S}(\mathbf{x}), \quad (5.6)$$

wobei die Flächennormale durch den normalisierten Gradienten  $|\nabla I(\mathbf{x})|$  aus zentralen Differenzen ermittelt wird. Mit  $\Delta x, \Delta y$  und  $\Delta z = 1$  resultiert für die Größe des skalierten Flächenelements ebenfalls  $\hat{S} = 1$ . Im Allgemeinen lässt sich die Oberfläche der Struktur, insbesondere bei einem diffusen Übergang zwischen dem Poren- und dem Strukturraum, durch Gradienten besser beschreiben, wobei die Erhöhung der räumlichen Auflösung die Güte der Oberflächenwerte steigert [244]. Die Abhängigkeit zwischen den Oberflächenwerten und der Auflösung wird in Abschnitt 6.2 diskutiert.

Die spezifische Oberfläche lässt sich weiterhin mit der Anzahl der gesamten Voxel  $N$  durch

$$S_v = \frac{S}{N} \quad (5.7)$$

berechnen.

## 5.3 Hybride Methode zu Beschreibung des Porenraums

Zur Bestimmung der mittleren Porengröße und Porengrößenverteilung (bzw. Stegdicke und Stegdickenverteilung) wurden die Vorteile aus verschiedenen Methoden kombiniert. Das dabei in dieser Arbeit entstandene hybride Konzept ermöglicht die lokale Bestimmung der Porengrößen im Porenraum, wobei eine extrahierte Medial-Achse mit einem gelösten Euklidischen Distanzfeld überlagert wird [90]. Die Methode lässt sich grob in drei Schritte untergliedern:

- i) Numerisches Lösen einer vorzeichenbehafteten Abstandsfunktion<sup>2</sup>, die ein Euklidisches Distanzfeld (EDF) im Porenraum generiert.
- ii) Extraktion der Medial-Achse (MA) im Porenraum, durch die Anwendung eines Skelettierungs-Algorithmus.
- iii) Filtern des EDFs durch die Koordinaten der Skelettlinie bzw. Medial-Achse.

Als Resultat kann jedem Punkt  $\mathbf{x}_s$  entlang der Skelettlinie ein Distanzwert zugeordnet werden, der Auskunft über den direkten Abstand zur Membranoberfläche gibt. Wird angenommen, dass dieser Abstand dem Radius einer Pore entspricht, ergibt sich daraus ein mittlerer Porenradius bzw. eine Porenverteilung. Durch die Segmentierung der digitalen Abbilder in einen Poren- und Strukturraum, mit dem Wert 1 (Pore) bzw. 0 (Struktur), wird die Charakterisierung des Porenraums initialisiert. Werden die digitalen Abbilder invertiert ( $0 \hat{=}$  Porenraum und  $1 \hat{=}$  Strukturraum), kann ebenso der Strukturraum untersucht und mittlere Stegdicken bzw. Stegdickenverteilungen gewonnen werden. Im Folgenden wird sich bei der Beschreibung allerdings auf den Porenraum konzentriert. Abbildung 5.4 zeigt hierzu eine isolierte Pore, anhand welcher die Methode präsentiert wird.

---

<sup>2</sup> engl. signed distance function

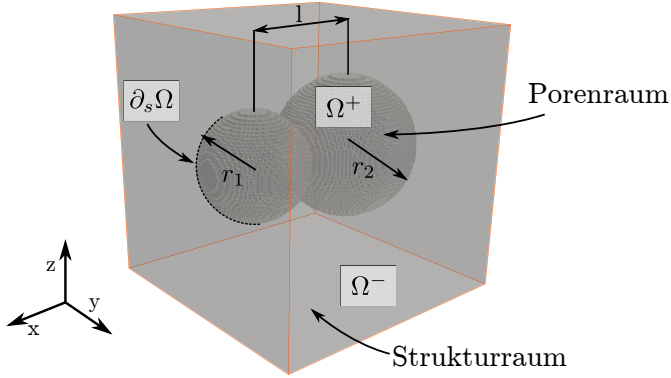


Abbildung 5.4: Isolierte Pore, die aus zwei verschmolzenen Poren mit dem Abstand  $l = 45$  und den Porenradien  $r_1 = 20$  und  $r_2 = 26$  (Werte in Voxelanzahl) besteht. Gebietsgröße :  $(100 \times 100 \times 100)$  Voxel.

### 5.3.1 Lösen des Euklidischen Distanzfeldes

Die vorzeichenbehaftete Abstandsfunktion  $D(\mathbf{x})$  dient der Bestimmung der kürzesten Euklidischen Distanz  $d(\mathbf{x}, \mathbf{b})$  zwischen einem Punkt  $\mathbf{x}$  im Porenraum  $\Omega^+$  und dem nächsten Punkt  $\mathbf{b}$  auf der Membranoberfläche  $\partial_s \Omega$ . Ist das betrachtete Gesamtgebiet  $\Omega$  teil des euklidischen Raums  $\Omega \subseteq \mathbb{R}^3$ , dann lässt sich allgemein der Abstand durch die euklidische Norm  $|\mathbf{x} - \mathbf{b}|_3$  der Differenzvektoren zweier Punkte  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{b}$  mit

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{b}) = |\mathbf{x} - \mathbf{b}|_3 = \sqrt{(x_1 - b_1)^2 + (x_2 - b_2)^2 + (x_3 - b_3)^2} \quad (5.8)$$

beschreiben. Mit der Initialisierungsfunktion  $f(x)$  ergibt sich die vorzeichenbehaftete Abstandsfunktion  $D(\mathbf{x})$  dann zu [245]

$$D(\mathbf{x}) = d(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \operatorname{sgn}(f(x)), \quad (5.9)$$

wobei die Funktion  $\text{sgn}(f(\mathbf{x}))$  je nachdem, ob  $\mathbf{x}$  im Poren-, Strukturraum oder direkt auf der Membranoberfläche liegt, folgende Werte annimmt

$$\text{sign}(f(\mathbf{x})) = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathbf{x} \in \Omega^+ \\ -1 & \text{für } \mathbf{x} \in \Omega^- \\ 0 & \text{für } \mathbf{x} \in \partial_s \Omega. \end{cases}$$

Die Membranoberfläche  $\partial_s \Omega$  wird also durch den Wert  $f(\mathbf{x}) = 0$  identifiziert. Zur Lösung von Gl. 5.9 wird diese typischerweise aus einem Spezialfall der Eikonalgleichung [246] als ein Randwertproblem formuliert

$$|\nabla f(\mathbf{x})| = 1, \quad (5.10)$$

mit

$$f(\mathbf{x}) = 0 \text{ für } \mathbf{x} \in \partial_s \Omega, \quad (5.11)$$

wobei die Eigenschaft des Gradienten  $\nabla(\cdot)$ , immer in die Richtung des steilsten Anstiegs zu zeigen, ausgenutzt wird. Zur Lösung von Gl. 5.10 gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie beispielsweise die *fast marching method*, die *fast sweep methods* und die Methoden, die auf der Lösung partieller Differentialgleichungen (PDE) basieren. Letztere wird in dieser Arbeit zur Lösung von Gl. 5.9 herangezogen, da bei einem angemessenen Rechenaufwand mit einer hohen Genauigkeit die diskreten Distanzwerte angenähert werden können. Die Idee dabei beruht auf der Formulierung von Gl. 5.9 in einer zeitabhängigen PDE

$$\frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial \tau} + \text{sign}(f(\mathbf{x})) \cdot (|\nabla f(\mathbf{x})| - 1) = 0. \quad (5.12)$$

Mit fortschreitendem numerischen Lösen von Gl. 5.12, über die fiktive Zeit  $\tau$ , konvergiert der Gradient mit zunehmendem Abstand von der Membranoberfläche gemäß Gl. 5.10, wodurch das entsprechende Distanzfeld  $D(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x})$  aus der Lösung resultiert. Durch den numerischen Lösungsprozess propagieren Informationen vom Randbereich  $\partial_s \Omega$  in das Gebietsinnere, weshalb numerische

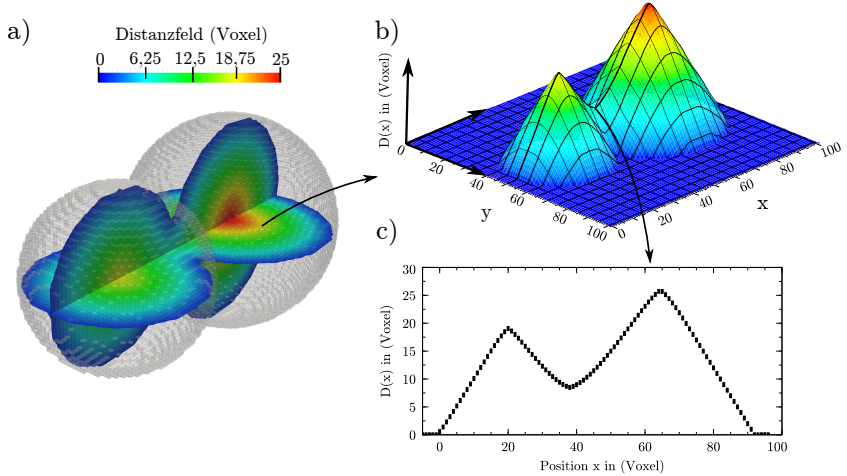


Abbildung 5.5: a) Gelöstes Distanzfeld  $D(x)$  des Porenraums; b) Profil von  $D(x)$  in der x-y-Ebene bei  $j = 50$ ; c) Profil von  $D(x)$  entlang der x-Koordinatenrichtung bei  $j = 50$  und  $k = 50$  (alle Angaben in Voxel).

Ungenauigkeiten auftreten. Durch die Verwendung eines geeigneten Diskretisierungsschemas für die räumlichen Ableitungen kann diesem numerischen Effekt entgegnet werden. In [116] wird hierzu empfohlen, Godunov's Verfahren zu verwenden, um die Informationen im Randbereich zu konservieren. Weiterhin wird häufig auch die folgende geglättete und vorzeichenbehaftete Abstandsfunktion  $S(f(\mathbf{x}))$  verwendet [245]

$$S(f(\mathbf{x})) = \frac{f(\mathbf{x})}{\sqrt{f(\mathbf{x})^2 + (\Delta x)^2}}, \quad (5.13)$$

um das numerische Lösungsverfahren zu stabilisieren, wobei  $\Delta x$  den Abstand im äquidistanten numerischen Voxelgitter repräsentiert.

Abbildung 5.5 zeigt beispielhaft das gelöste Distanzfeld  $D(\mathbf{x})$  für die isolierte Pore mit einer 1D-Schnittlinie und einer 2D-Schnittebene.



Die Extraktion einer Medial-Achse, basierend auf dem gelösten Distanzfeld, ist prinzipiell möglich, wobei diese durch lokale Extremwerte bzw. eine sprunghafte Änderung der Distanzfunktion  $D(\mathbf{x})$  detektiert werden kann. In mehrdimensionalen Räumen kann im Allgemeinen die sprunghafte Änderung des Gradienten durch den Laplace-Operator,  $\nabla^2 D(\mathbf{x})$  bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Aufstellung der Hesse-Matrix  $H_{ij}(D(\mathbf{x})) = \partial^2 D(\mathbf{x}) / (\partial x_i \partial x_j)$  und der Bestimmung der Determinante aus der resultierenden quadratischen Matrix, die aus den partiellen Richtungsableitungen von  $D(\mathbf{x})$  besteht. Wie in [116] gezeigt, gestaltet es sich allerdings schwierig, durch die diskrete Darstellung der Distanzfunktion die Extremwerte eindeutig auf eine Linie zu reduzieren, wodurch mediale Bereiche um die eigentliche Medial-Achse entstehen können. Des Weiteren suchen diese Methoden naturgemäß lokal nach Singularitäten, wodurch topologische Eigenschaften nicht zwangsläufig erhalten bleiben und Unterbrechungen im extrahierten Skelett entstehen können [114]. Um schlussendlich die Topologie des betrachteten Raums trotzdem auf eine Achse projizieren zu können, wird in dieser Arbeit ein Verdünnungsalgorithmus verwendet und die extrahierte Medial-Achse mit dem Distanzfeld  $D(\mathbf{x})$  überlagert.

### 5.3.2 Skelettierung

Unter der Skelettierung eines Objektes  $\mathcal{O} \subseteq \mathbb{R}^3$  wird die Medial-Achsen Transformation  $\text{MAT}(\mathcal{O})$  verstanden, wobei das Objekt sowohl den Poren- als auch den Strukturraum repräsentieren kann. Die Definition des Skeletts beruht im Allgemeinen auf der Ortskurve aller Zentren von Kugeln, die am Ort  $\mathbf{x}_s \in \mathcal{O}$  mit dem maximal möglichen Radius  $r_{\max}(\mathbf{x}_s)$  in das Objekt passen [114]. Die Transformation des Objekts  $\mathcal{O}$  kann somit wie folgt zusammengefasst werden

$$\text{MAT}(\mathcal{O}) = [\mathbf{x}_s, r_{\max}(\mathbf{x}_s)] \quad (5.14)$$

und bewahrt sowohl Form als auch Topologie von  $\mathcal{O}$ . Die extrahierte Medial-Achse wird durch die Menge aller Voxel  $\mathcal{X}$ , die zur Ortskurve der maximal möglichen Kreise (2D) bzw. Kugeln (3D) gehören, wie folgt beschrieben

$$\mathcal{X} = \{\mathbf{x} \in \mathcal{O} | \mathbf{x} = \mathbf{x}_s\}. \quad (5.15)$$

Hinsichtlich der Charakterisierung des Objektes lässt sich dabei zusätzlich die Datenmenge auf den relevanten Informationsgehalt reduzieren [247].

Zur Skelettierung gibt es eine Reihe an Methoden, die nach [114] ihrer Dimensionalität entsprechend eingeteilt werden können. Hierbei ist zu unterscheiden, ob bei der Skelettierung eines 3D-Objektes eine 1D-Kurve oder eine 2D-Fläche resultiert. Die Kurven-Skelettierung (KS) liefert demnach eine definierte Medial-Achse, wohingegen die  $MAT(\mathcal{O})$  bei der Flächen-Skelettierung (FS) je nach Objekt Kurven- und Flächenelemente liefert. Weiterhin können die Verfahren in i) Distanzfeldmethoden ii) Voronoi-Methoden und iii) Verdünnungsalgorithmen (engl. *thinning*) unterteilt werden [247].

Wie bereits erwähnt, bereitet die Detektierung von Singularitäten im Distanzfeld auf diskreten (voxelbasierten) Bildern Ungenauigkeiten, wobei die Erhaltung topologischer Eigenschaften nicht garantiert wird.

Voronoi-Diagramm-basierte Ansätze ermöglichen die Skelettierung bei der Erhaltung von topologischen Eigenschaften, so lange eine ausreichende Auflösung der Eingangsbilddaten gewährleistet wird. Vor allem bei der Skelettierung von 2D-Objekten findet diese Methode Anwendung. Allerdings entstehen bei der Anwendung auf 3D-Objekte im Voronoi-Diagramm unerwünschte Voronoi-Zellen, die weder einer Oberfläche noch der Medial-Achse zugeordnet werden können, und die somit, unabhängig von der Bildauflösung, die Skelettierung ohne weitere Bearbeitungsschritte erheblich erschweren [114].

Die Verdünnungsalgorithmen (VA) hingegen arbeiten gleichermaßen für den 2D- und 3D-Raum, wobei, ausgehend von der Oberfläche eines Objektes  $\mathcal{O}$ , durch kontinuierliches Erodieren der Objektvoxel die Medial-Achse resultiert

und dabei strikt die Topologie erhalten bleibt. Analog hierzu kann an einen Grasbrand gedacht werden, bei dem, ausgehend von den Rändern, die Grasfläche so lange brennt, bis sich schließlich die Feuerfronten in einer Linie treffen und sich gegenseitig löschen. Die resultierende Linie stellt dann die Medial-Achse der Grasfläche dar. Übertragen auf ein Objekt in einem Voxelgitter werden nur dann die Voxel "verbrannt", wenn sich die Topologie des Objektes nicht ändert. Fällt ein Voxel mit der Medial-Achse zusammen, so soll dieser nicht erodiert werden. Im Kontext der Verdünnungsalgorithmen werden die Voxel der Medial-Achse als *nicht-einfache Punkte* (engl. *non-simple points*) bezeichnet. Die VAs unterscheiden sich hauptsächlich durch die Reihenfolge der Voxelerodierung [248] und durch die Definition eines *einfachen Punktes* bzw. *nicht-einfachen Punktes* [114, 247]. Weiterhin ermöglicht der iterative Prozess die einfache Parallelisierung des Algorithmus durch simultanes Erodieren von *einfachen Punkten* an mehreren Orten im Objekt. Die einfache Umsetzung der Verdünnungsalgorithmen, bei gleichzeitiger Erfüllung des Ziels, die Topologie und Geometrie des Objektes zu erhalten, ist für die weitere Fokussierung auf Verdünnungsalgorithmen ausschlaggebend.

Die in dieser Arbeit im PACE3D -Framework umgesetzte Skelettierung folgt dem Verdünnungsalgorithmus nach Lee et al. [249] und extrahiert auf Basis der Erhaltung der Euler-Charakteristik und der Konnektivität des Objektes die Medial-Achse bzw. Medial-Fläche, weshalb hierbei im Allgemeinen eine Flächen-Skelettierung durchgeführt wird. Dazu wird zunächst jeder Punkt bzw. Voxel  $\mathbf{v} \in \mathcal{O}$  über zwei Typen von digitalen Nachbarschaften  $\mathcal{N}(\mathbf{v})$  überprüft. Der erste Typ hat genau sechs verbundene Nachbarn  $\mathcal{N}_6(\mathbf{v})$  in den direkten Richtungen entlang der kartesischen Koordinaten (x, y, z) und überprüft, ob der aktuelle Voxel auf der Objektoberfläche liegt, also ein Randvoxel ist. Der zweite Typ hingegen überprüft alle sechsundzwanzig verbundenen Nachbarvoxel  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$ , einschließlich der diagonalen Richtungen, und sorgt für die Erhaltung der Euler-Charakteristik sowie der Konnektivität. Abbildung 5.6 zeigt hierzu die Definitionen der Nachbarschaften eines Voxels  $\mathbf{v}$ .

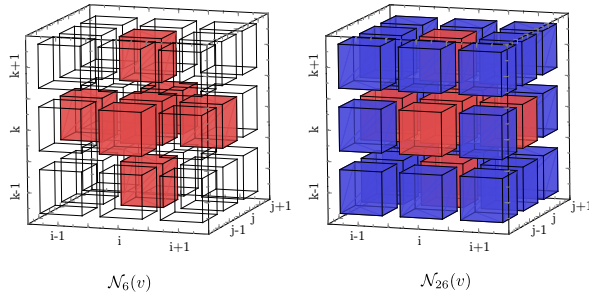


Abbildung 5.6: 3D-Stempel zur systematischen Überprüfung der Nachbarschaft um einen Voxel  $\mathbf{v}(i, j, k)$ .  $\mathcal{N}_6(\mathbf{v})$  prüft dabei nur in den direkten Richtungen entlang der kartesischen Koordinaten (x, y, z) (rote Nachbarvoxel) und  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$  schließt zusätzlich die diagonalen Richtungen mit ein (rote und blaue Nachbarvoxel).

Ausgehend vom zu untersuchenden Voxel dient dieser sogenannte 3D-Stempel in der digitalen Topologiebeschreibung zur systematischen Abtastung der Nachbarschaft des Voxels und letztendlich zur Überprüfung der topologischen Eigenschaften [250]. Eine dieser Eigenschaften stellt die Euler-Charakteristik dar, die für das gesamte Objekt  $\mathcal{O}$  wie folgt beschrieben werden kann

$$\chi(\mathcal{O}) = O(\mathcal{O}) - H(\mathcal{O}) + C(\mathcal{O}), \quad (5.16)$$

wobei  $O(\mathcal{O})$ ,  $H(\mathcal{O})$  und  $C(\mathcal{O})$  die Anzahl der verbundenen Objekte, Hohlräume und Löcher repräsentieren. In [249] wird gezeigt, dass die lokale Euler-Charakteristik  $G(\mathcal{O})$  nach der Aufsummierung aller lokalen Beiträge äquivalent zur gesamten EC des Objektes ist und somit die Komplexität zur Berechnung von  $\chi(\mathcal{O})$  reduziert werden kann. Anhand der direkten Nachbarschaft wird die lokale Euler-Charakteristik durch die *Nachsclage-Methode* berechnet, bei der eine hinterlegte Tabelle abgefragt wird, um in der  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$ -Nachbarschaft durch die Kombination aus Vorder- und Hintergrundvoxel die EC zu bestimmen. Lobregt et al. [251] unterteilten hierbei  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$  in 8 überlappende Oktante  $\mathcal{N}^2(\mathbf{v})$ , mit jeweils  $2 \times 2 \times 2$  Voxel, und summierten deren

Beiträge zur Charakteristik auf. Dadurch kann der Rechenaufwand erheblich reduziert werden, da sich der Aufwand im Gegensatz zu  $2^{26}$  Kombinationsmöglichkeiten von Vorder- und Hintergrundvoxel pro  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$  auf  $2^8$  Kombinationen pro Oktant reduziert. Basierend auf der Betrachtung von acht Oktanten *oct* pro Voxel in  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$  kann somit die lokale Euler-Charakteristik für die Gitterdarstellung mit

$$G_6(\mathcal{O}) = \frac{v}{8} - \frac{e}{4} + \frac{f}{2} - oct \quad (5.17)$$

bestimmt werden, wobei  $v$ ,  $e$  und  $f$  die Anzahl der Punkte, Kanten und Flächen in  $\mathcal{N}_6$  repräsentieren. Für  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$  bedeutet dies, dass jeder Punkt, jede Kante und jede Fläche achtfach, vierfach bzw. zweifach gezählt wird und muss daher entsprechend korrigiert werden.

Als zusätzliche Eigenschaft überprüft der Algorithmus die Konnektivität des Voxelpfades innerhalb der  $\mathcal{N}_{26}(\mathbf{v})$ -Umgebung. Auch zur Berechnung der Konnektivität wird die Oktantstruktur ausgenutzt und der Rechenaufwand durch eine geschickte Datenstruktur reduziert [249]. Im Grunde soll hierbei garantiert werden, dass sich die Anzahl der Objekte im Gebiet nicht ändert. Abbildung 5.7 zeigt hierzu beispielhaft den Unterschied zwischen *einfachen-* und *nicht-einfachen Punkten*.

Aus Abbildung 5.7 geht hervor, wie *nicht-einfache Voxel* und *einfache Voxel* definiert werden. So führt die Erodierung von Voxel (a) dazu, dass sich weniger Löcher  $C(\mathcal{O})$  im 1. Objekt befinden, wodurch die Euler-Charakteristik verändert wird. Auch das Herbeiführen von Hohlräumen  $H(\mathcal{O})$  im 1. Objekt, durch die Erodierung von Voxel (e), verändert dessen EC. Weiterhin führt das Erodieren von Voxel (b) zur Veränderung der Konnektivität, da aus dem 1. Objekt ein weiteres Objekt hervorgehen würde. Umgekehrt, darf auch Voxel (d) nicht erodiert werden, da somit ein komplettes Objekt verschwinden würde, welches Teil der Topologie des Porenraums ist. Das Erodieren von Voxel (f) und (g) hat weder auf die Euler-Charakteristik noch auf die Konnektivität einen Einfluss.

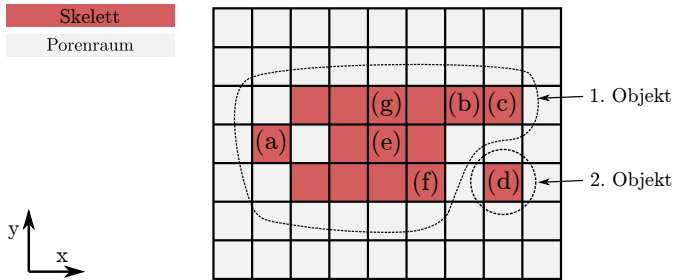


Abbildung 5.7: Beispielhafte Darstellung von (a)-(e) *nicht-einfachen Voxel*- und (f),(g) *einfachen Voxel*n während der Anwendung des Verdünnungsalgorithmus auf den bereits reduzierten Porenraum mit zwei getrennten Objekten.

Um die Topologie im Sinne der Euler-Charakteristik und der Konnektivität zu erhalten, folgt der Algorithmus einer definierten Abfolge und prüft dabei jeden Voxel auf die Erfüllung bzw. Nichterfüllung der geforderten Eigenschaften. Es wird so lange durch das Gebiet iteriert, bis keine Voxel mehr erodiert werden können und die *nicht-einfachen Voxel* der Medial-Achse  $\mathbf{x}_s$  zurückbleiben. Folgende Bedingungen müssen alle erfüllt sein, um einen Voxel eindeutig als *einfachen Punkt* identifiziert zu haben und löschen zu können [252]:

1. Der betrachtete Voxel muss an der Oberfläche des Objektes liegen. Dazu wird nur in sechs Richtungen, parallel zum kartesischen Koordinatensystem, gemäß der definierten  $\mathcal{N}_6(v)$ -Umgebung geprüft, damit die Verdünnung symmetrisch abläuft und keine exzentrische Verschiebung der Medial Achse provoziert wird.
2. Wenn der Voxel am Ende einer Linie liegt, muss dieser ebenfalls weiter existieren (vgl. Abb. 5.7 Voxel (c)).
3. Die Erodierung des Voxels darf nicht die Euler-Charakteristik ändern. Hierzu wird die *Nachschlagetabelle* (engl. look-up table) herangezogen [249].

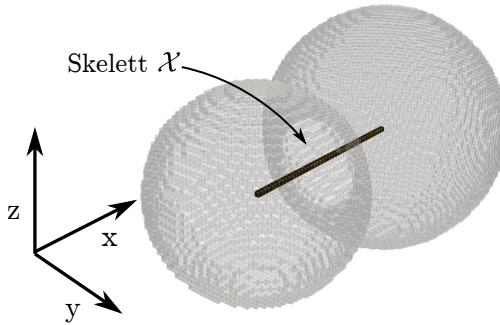


Abbildung 5.8: Resultat für die Bestimmung der Medial-Achse (MA) in der isolierten Pore.

4. Der aktuelle Voxel ändert nicht die lokale Konnektivität, d.h. Voxelpfade bleiben immer noch verbunden.

In Abbildung 5.8 ist die resultierende Medial-Achse  $\mathcal{X}$  der isolierten Pore dargestellt. Im Laufe dieser Arbeit werden die Bezeichnungen „Medial-Achse“ und „Skelett“ als gleichbedeutend angesehen.

### 5.3.3 Kombination der Medial-Achse mit dem Distanzfeld

Um die Vorteile aus beiden Verfahren nutzen zu können, wurde in dieser Arbeit das Euklidische Distanzfeld  $D(\mathbf{x})$  mit der extrahierten Medial-Achse  $\mathbf{x}_s \in \mathcal{X}$  kombiniert. Hierzu wurde das Distanzfeld mit den Koordinaten der Medial-Achse gefiltert

$$r(\mathbf{x}_s) = D(\mathbf{x}_s), \quad (5.18)$$

wodurch lokale Informationen über die Geometrie zugänglich gemacht werden. Bezogen auf den Porenraum eröffnet sich somit die Möglichkeit, räumlich die Transportpfade von Flüssigkeiten auf geometrischer Basis zu charakterisieren und des Weiteren lokale Porengrößen  $r(\mathbf{x}_s)$  sowie Porengrößenverteilungen

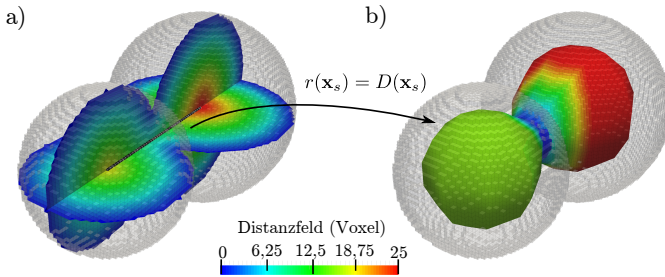


Abbildung 5.9: a) Überlagerung des Distanzfeldes  $D(\mathbf{x})$  mit den Koordinaten des Skeletts  $\mathbf{x}_s \in \mathcal{X}$ ; b) Beschreibung des Porenraums über lokale Porengrößen  $r(\mathbf{x}_s)$ .

zu beschreiben. In Abbildung 5.9 ist hierzu die Überlagerung des Skeletts mit dem Distanzfeld und die anschließende geometrische Annäherung des Porenraums durch Kugeln verbildlicht.

Zur Validierung der Methode wurde eine zylindrische Pore generiert und die Porengröße von 4 bis 10 Voxel im Radius variiert. Weiterhin wurden die Poren um  $45^\circ$  um die x-Achse gedreht, da dies durch das zugrundeliegende Voxelgitter den ungünstigsten Fall für die Abstandbestimmung darstellt. Abbildung 5.10 zeigt hierzu das Ergebnis der Validierung, mit der beispielhaften Darstellung einer zylindrischen Pore mit einem Porenradius von 10 Voxel.

Das Diagramm in Abbildung 5.10 zeigt, dass im betrachteten Bereich der Radien die absolute Abweichung zwischen dem gesetzten Porenradius  $r_{\text{soll}}$  und dem ermittelten Porenradius  $r_{\text{sim}}$  zwischen 2,5 % und 5,5 % liegt. Mit zunehmendem Porenradius nimmt dabei die Abweichung ab, wobei der Radius von der Methode prinzipiell unterschätzt wird. Begründen lässt sich dies mit der fehlerbehafteten Annäherung eines Kreises in einem kartesischen Voxelgitter. Die Annäherung verbessert sich mit der Erhöhung der Voxelanzahl pro Pore bzw. pro Oberfläche.

In Abbildung 5.11 ist hierzu beispielhaft die Anwendung der hybriden Methode anhand einer generierten Membranstruktur dargestellt. Es wurde sowohl



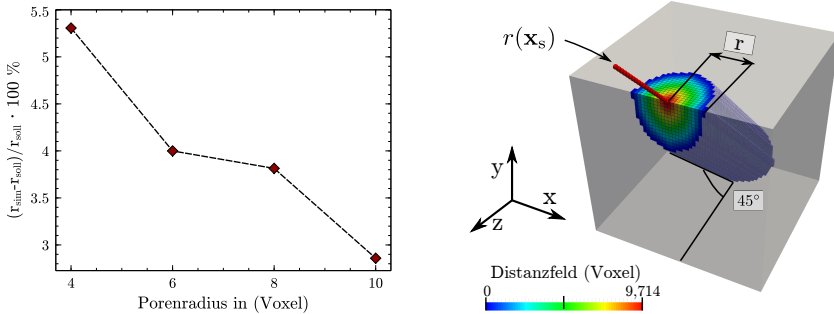


Abbildung 5.10: Validierung der kombinierten Methode für eine um 45° verdrehte zylindrische Pore. Der Porenradius wurde von 4 bis 10 Voxel variiert.

der Poren- als auch der Strukturraum untersucht, weshalb die Verteilungen der Poren- und Stegradien zugänglich gemacht werden kann.

Bei der Beurteilung von extrahierten Porengrößen sowie der Porengrößenverteilungen sei an dieser Stelle nochmals vermerkt, dass der Porenraum durch viele unterschiedlich große maximale Kugeln angenähert wird. Daher werden Porengrößen in extrem verzerrten Poren von der Methode tendenziell unterschätzt. Weiterhin wird nach dem derzeitigen Stand der komplette Porenraum als Pore interpretiert, weshalb keine Unterscheidung zwischen Poren und Porenengstellen stattfindet.

## 5.4 Simulationsgestützte Tortuositätsbestimmung

Zur computergestützten Bestimmung der Tortuosität des Porenraums, wird in der rekonstruierten Membranstruktur eine Laplace-Gleichung in einem kartesischen Gitter durch die Finite-Differenzen-Methode numerisch gelöst. Als

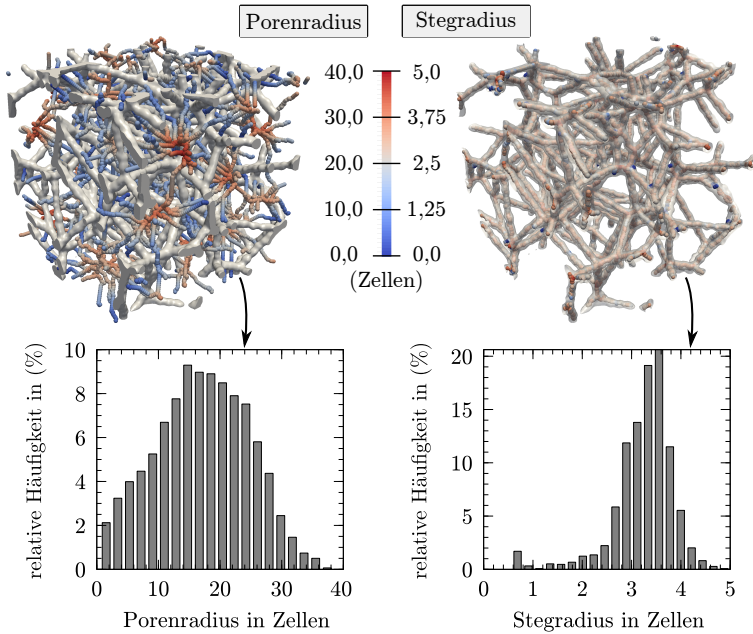


Abbildung 5.11: Visualisierung der hybriden Methode am Beispiel einer generierten Membranstruktur und Darstellung resultierender Poren- bzw. Stegradienverteilungen.

Sonderfall der Poisson-Gleichung, ist die Laplace-Gleichung eine homogene, partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\nabla \cdot (\lambda \nabla \Phi) = 0, \quad (5.19)$$

die als mathematisches Modell eine gemeinsame Basis für die Beschreibung unterschiedlicher physikalischer Zusammenhänge darstellt [124]. Daher kann in Gleichung 5.19  $\lambda$  als eine allgemeine Leitfähigkeit und  $\Phi$  als eine Potentialfunktion interpretiert werden. Unter der Annahme von quell- und wirbelfreien sowie stationären Potentialfeldern lassen sich damit beispielsweise Wärmeleitprozesse, die Diffusivität sowie die elektrische Leitfähigkeit beschreiben.

Des Weiteren genügen auch inkompressible, reibungsfreie Strömungsvorgänge, die sogenannten Potentialströmungen, einer Gleichung vom Laplace-Typ (Gl. 5.19).

Zur Ermittlung der Tortuosität wird die Analogie zwischen den physikalischen Vorgängen ausgenutzt und im Rahmen dieser Arbeit die elektrische Leitung als physikalischer Vorgang betrachtet. Hierzu wird eine Potentialdifferenz von  $\Delta\Phi = 1\text{ V}$  über zwei Ränder der Membranstruktur mit der Distanz  $L$  so angelegt, dass eine Flussrichtung durch den Porenraum vorgegeben wird. Aus folgender Differentialgleichung

$$\nabla \cdot (-\sigma_p \nabla \Phi) = 0 \quad (5.20)$$

lässt sich dann zusammen mit der bekannten intrinsischen Leitfähigkeit  $\sigma_p$  das Potentialfeld ermitteln, wobei eine homogene Neumann-Randbedingung als weitere Randbedingung auf der Oberfläche zwischen Poren- und Strukturraum definiert wird, die den Fluss normal zur Wand unterbindet. Als Resultat des örtlichen Gradienten des Potentialfeldes ( $\nabla\Phi$ ) ergibt sich der Strom  $I$  durch den Porenraum. Über das Ohm'sche Gesetz ( $U = RI$ ) folgt der effektive Widerstand  $R$ , der zur effektiven Leitfähigkeit führt [244]

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{I}{\Delta\Phi} \frac{L}{A}. \quad (5.21)$$

Hierbei repräsentiert  $L$  die direkte Länge des Transportweges und  $A$  die Querschnittsfläche. Aus der effektiven Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  und der idealen Leitfähigkeit  $\sigma_p$ , in Kombination mit der Porosität  $\varepsilon$ , lässt sich schließlich die Tortuosität  $\tau$  wie folgt ermitteln

$$\tau = \varepsilon \frac{\sigma_p}{\sigma_{\text{eff}}}. \quad (5.22)$$

Gleichung 5.22 folgt hierbei der Definition aus Gleichung 3.37 [214].

Zur Validierung der Tortuositätsbestimmung wurde ein Quasi-2D-Spalt betrachtet und dabei, durch Veränderung des Verkipfungswinkels zwischen  $\alpha =$

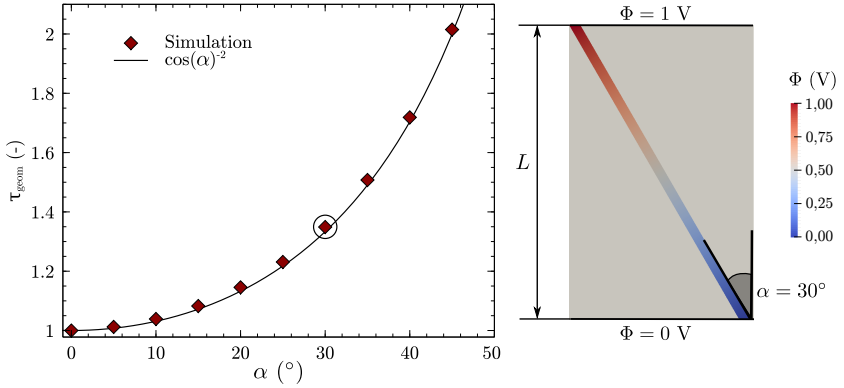


Abbildung 5.12: Validierung der Tortuositätsbestimmung anhand eines Quasi-2D-Spaltes mit variierendem Verkippungswinkel  $\alpha$ .

$0^\circ$  und  $\alpha = 45^\circ$ , die resultierende effektive Leitfähigkeit variiert. Mit zunehmendem Verkippungswinkel muss diese abnehmen, wodurch die Tortuosität zunimmt. Verglichen wurden diese Berechnungen mit der analytischen Lösung aus trigonometrischen Beziehungen wie folgt

$$\tau_a = \frac{1}{\cos(\alpha)^2}, \quad (5.23)$$

wobei die quadrierte Kosinusfunktion der Definition nach Gleichung 3.37 Rechnung trägt. Abbildung 5.12 zeigt hierzu einerseits die Geometrie des Spaltes, bei einer Verkippung von  $\alpha = 30^\circ$ , mit der als Randbedingung aufgetragenen Potentialdifferenz. Die Spaltbreite ist hierbei mit 40 Voxel aufgelöst. Des Weiteren sind die Ergebnisse der Simulationsreihe grafisch dargestellt, wobei jeder Punkt eine Simulation und die Linie die analytische Lösung repräsentieren. Mit einer maximalen Abweichung von 1,2 % in den betrachteten Verkippungsszenarien wird die Methode als validiert angesehen.

## 5.5 Permeabilitätsbestimmung mit Strömungssimulationen

Zur Bestimmung der Permeabilitäten in den untersuchten Membranstrukturen werden die Stokes-Gleichungen im Porenraum numerisch gelöst und die unbekannten Geschwindigkeits- und Druckfelder angenähert. Hierzu werden die Gleichungen, bestehend aus Kontinuitäts- und Impulsgleichungen, aus der kontinuierlichen in eine diskretisierte Form überführt und an fixen Punkten im Simulationsgebiet bei geeigneten Randbedingungen berechnet. Dies wird mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode auf einem sogenannten versetzten Gitter realisiert, das den Druck und die dazugehörigen Geschwindigkeiten in einem versetzten Schema auswertet, um unphysikalische Oszillationen im Druckfeld zu vermeiden [188]. Schließlich wird das Gesetz von Darcy verwendet, um die Permeabilität zu bestimmen.

### 5.5.1 Stokes-Gleichungen

Die computergestützte Permeabilitätsbestimmung der porösen Membranstrukturen basiert auf der Durchführung von Strömungssimulationen. Im Allgemeinen werden hierzu Ansätze wie die Lattice-Boltzman-Methode angewendet [118–120] oder die nichtlinearen, partiellen Differentialgleichungen nach Navier und Stokes (siehe Kap. 3.2) im Porenraum der Strukturen gelöst [75, 122]. Ist die Strömungsgeschwindigkeit sehr niedrig, das Fluid hoch viskos oder die charakteristische Größe der Geometrie sehr klein (d.h. kleine Reynolds-Zahlen ( $Re \ll 1$ )), dann können die konvektiven Terme (Trägheitsterme) in den Navier-Stokes-Gleichungen vernachlässigt werden. Die Strömungsverhältnisse werden dann von den Reibungs-, Druck- und Volumenkräften bestimmt. Wird weiterhin das Fluid als inkompressibel angenommen, lassen sich die Impulsgleichungen linearisieren und die Stokes-Gleichungen resultieren [188].

Die vorherrschenden Gleichungen dieser sogenannten schleichenden Strömung einer newtonschen Flüssigkeit, ohne den Einfluss der Gravitation, lassen sich mit

$$\mathbf{u} \cdot \nabla = 0 \quad (5.24)$$

und

$$0 = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (5.25)$$

beschreiben. Der totale Druckgradient  $\nabla P = \nabla p + \mathbf{s}$  kann hierbei in den lokalen Druckgradienten  $\nabla p$  und den aufgeprägten Druckgradienten  $\mathbf{s}$  zerlegt werden. Weiterhin beschreibt  $\mathbf{u} = (u, v, w)^T$  den lokalen Geschwindigkeitsvektor im Porenraum und  $\mu$  die dynamische Viskosität der Flüssigkeit. Die Terme lassen sich hierbei wie folgt schreiben

$$\nabla p = \left( \frac{\partial p}{\partial x}, \frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial p}{\partial z} \right)^T, \quad \Delta \mathbf{u} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}$$

$$\mathbf{u} \cdot \nabla = u \cdot \frac{\partial}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial}{\partial z} \quad .$$

## 5.5.2 Numerisches Lösungsverfahren

Zur Lösung der Gleichungen werden diese zunächst diskretisiert und in ein numerisches Gitter gelegt, das aus feststehenden Gitterpunkten  $\mathbf{x}_{i,j,k}$  besteht. Werden die Ursprünge der Gitterpunkte als lokale Koordinatensysteme betrachtet, dann können deren verbundenen Achsen als Gitterlinien gesehen werden, die gleichzeitig sogenannte Gitterzellen formen. Es existieren grundsätzlich die Ansätze der i) strukturierten Gitter und ii) unstrukturierten Gitter [190, 253]. Hauptsächlich unterscheiden sich beide Gitter in der Zellgeometrie und in der Anordnung der Gitterpunkte. Abbildung 5.13 zeigt hierzu beispielhaft die beiden Typen als 2D-Netze anhand eines Ausschnitts der rekonstruierten Bilddaten.

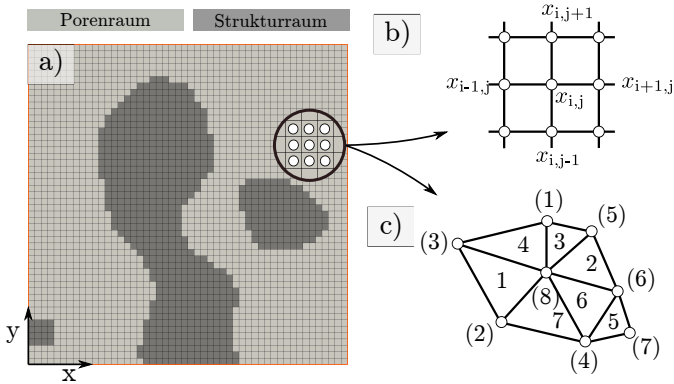


Abbildung 5.13: a) 2D-Ausschnitt der rekonstruierten Membran mit Poren- und Strukturraum; b) Strukturiertes Gitter auf Basis des Voxelgitters und c) unstrukturiertes Gitter mit Gitterpunkten und dreieckigen Zellen ohne gleichmäßige Indizierung.

Unstrukturierte Gitter müssen keine gleichmäßigen Gitterzellen- und Gitterpunktverteilungen aufweisen. Daher muss die Information der Nachbarschaftsbeziehungen der Gitterpunkte und Zellen entweder explizit hinterlegt sein oder während der Laufzeit bestimmt werden. Dies führt in der Regel zu einem hohen Speicherbedarf sowie zu einem erhöhten Rechenaufwand im Vergleich zu den strukturierten Gittern [188]. Bei der Abbildung komplexer Geometrien zeigen die unstrukturierten Gitter jedoch eine höhere Flexibilität auf. Im Gegensatz zu den unstrukturierten Gittern, die hauptsächlich zellenorientiert arbeiten<sup>3</sup>, verfolgen strukturierte Gitter ein punktorientiertes Schema. Hierbei werden die Gitterpunkte  $\mathbf{x}_{i,j,k}$  in einem regelmäßigen Raster abgebildet, wobei die Nachbarzellen durch sukzessives Erhöhen der Indizes  $i, j, k$  aufgeschlüsselt werden [190]. Dies erlaubt ein schnelles und effizientes Lösen der Gleichungen und begünstigt zudem die Parallelisierung des Lösungsprozesses. Liegen

<sup>3</sup> zum Beispiel, Finite-Volumen-Methode (FVM) oder Finite-Elemente-Methode (FEM)[190]

die Gitterpunkte äquidistant im Raum verteilt vor und sind am kartesischen Koordinatensystem ausgerichtet, dann werden diese strukturierten Gitter auch als kartesische Gitter bezeichnet, wobei kubische Gitterzellen resultieren. Letzteres stellt zusammen mit der Finite-Differenzen-Methode (FDM) die Grundlage der Diskretisierung von Gleichung 5.24 und 5.25 in einem punktorientierten Schema dar.

Die Grundidee der FDM liegt in der lokalen Annäherung der Terme der Differentialgleichung durch Differenzen und nutzt dabei die kontinuierliche Definition einer Ableitung

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)_i = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Psi(x_i + \Delta x) - \Psi(x_i)}{\Delta x}, \quad (5.26)$$

wobei  $\Psi$  die unbekannte Variable ist und beispielhaft die Differenz in  $x$ -Richtung gezeigt ist. Wird die Limesbetrachtung vernachlässigt, dann kann auf der Basis eines endlichen Abstandes  $\Delta x$  zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten  $x_i$  und  $x_{i+1}$  die rechtsseitige finite Differenz definiert werden

$$\left[\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right]_i^r := \frac{\Psi(x_i + \Delta x) - \Psi(x_i)}{\Delta x} = \frac{\Psi(x_{i+1}) - \Psi(x_i)}{\Delta x}. \quad (5.27)$$

In [188] wird hierzu gezeigt, dass sich diese finite Approximation aus einer Taylorreihe herleiten lässt. Weitere Differenzen, wie die linksseitige Differenz

$$\left[\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right]_i^l := \frac{\Psi(x_i) - \Psi(x_{i-1})}{\Delta x} \quad (5.28)$$

und die zentrale Differenz

$$\left[\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right]_i^c := \frac{\Psi(x_{i+1}) - \Psi(x_{i-1})}{2\Delta x}, \quad (5.29)$$

finden ebenfalls häufig Anwendung, wobei letztere als Mittelung der rechts- und linksseitigen Differenz interpretiert werden kann. Weiterhin kann für die erste Ableitung, durch die zweimalige Anwendung der Approximation, das



zentrale finite Differenzenschema für die zweite Ableitung wie folgt beschrieben werden

$$\left[ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right]_i^c := \frac{\Psi(x_{i+1}) - 2\Psi(x_i) + \Psi(x_{i-1}))}{\Delta x^2}. \quad (5.30)$$

Die Diskretisierung der einzelnen Terme zur Lösung von Gleichung 5.24 und 5.25 werden nachfolgend kurz skizziert, wobei sich hauptsächlich auf die x-Komponenten konzentriert wird. Ausführliche Beschreibungen der Schemata sowie des iterativen Lösungsprozesses sind in [254] zu finden. Zur Diskretisierung des Druckterms wird die rechtsseitige Differenz angewendet

$$\left[ \frac{\partial p}{\partial x} \right]_{i,j,k} := \frac{p(x_{i+1}) - p(x_i)}{\Delta x} \quad (5.31)$$

und führt damit dazu, dass der Gradient bei linearer Druckänderung auf der positiven Kante in x-Richtung des Gitterpunktes  $\mathbf{x}_{i,j,k}$  erscheint. Der Reibungsterm beinhaltet die zweiten räumlichen Ableitungen der Geschwindigkeiten und wird als Zentralfferenz gebildet. Für die x-Richtung wird diese wie folgt beschrieben

$$\left[ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_{i,j,k} := \frac{u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + u(x_{i-1}))}{\Delta x^2}. \quad (5.32)$$

Zuletzt wird die Divergenz betrachtet. Dabei werden die Ableitungen der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten nach ihrer Raumrichtung gebildet und addiert, sodass folgt

$$[\nabla \cdot \vec{u}]_{i,j,k} := \frac{u_{i,j,k} - u_{i-1,j,k}}{\Delta x} + \frac{v_{i,j,k} - v_{i,j-1,k}}{\Delta y} + \frac{w_{i,j,k} - w_{i,j,k-1}}{\Delta z}. \quad (5.33)$$

Jeder Gitterpunkt  $\mathbf{x}_{i,j,k}$  ist demnach mit einem Variablenwert und den Werten in den Nachbarschaftszellen verknüpft und liefert durch die Differenzierung jedes Terms eine algebraische Gleichung. Demnach lassen sich alle Gitterpunkte und deren Gleichungen zu einem linearen Gleichungssystem zusammenfassen

$$\mathbf{A}\Psi = \mathbf{b}, \quad (5.34)$$

wobei  $\mathbf{A}$  eine dünn besetzte, quadratische Koeffizientenmatrix,  $\Psi$  ein Vektor mit den unbekannten Variablenwerten in den Gitterpunkten und der Vektor  $\mathbf{b}$  bekannt sind [188, 190]. Demnach stellt jeder Gitterpunkt eine unbekannte Variable und damit einen Freiheitsgrad im System dar, zu deren Bestimmung eine passende Gleichung existieren muss. Im Randbereich sind die Werte der Variablen gegeben (Dirichlet-Bedingung), weshalb keine weitere Gleichung notwendig ist. Liegen in den Randbedingungen allerdings Ableitungen vor (Neumann-Bedingung), muss auch im Rand diskretisiert werden, um dem Gleichungssystem eine weitere Gleichung für die unbekannte Ableitung hinzuzufügen. Auf die angewendeten Randbedingungen wird nachfolgend eingegangen.

## Randbedingungen

Zur Lösung des Gleichungssystems müssen für die unbekannten Größen der Geschwindigkeit  $\mathbf{u}$  und des Drucks  $p$  Randbedingungen definiert werden. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Randbedingungen kurz vorgestellt. Dabei bezeichnet  $\mathbf{x}|_{\partial\Omega}^{1,2,s}$  die Position an einem beliebigen Rand und die Superskripte 1, 2,  $s$  repräsentieren den niederwertigen oder höherwertigen Rand bzw. die Substratoberfläche im Gebietsinneren. Weiterhin werden mit den Indizes  $n$  und  $t$  die normalen und tangentialen Komponenten bezeichnet.

### Dirichlet-Randbedingung

Bei der Dirichlet-Randbedingung wird der Strömungsgröße auf dem Rand ein fester Wert zugeschrieben. Es wird hierbei zwischen der homogenen Dirichlet-Bedingung, bei der die Größe den Wert Null erhält, und der inhomogenen

Dirichlet-Bedingung, mit dem Wert ungleich Null, unterschieden. Aus physikalischer Sicht erfahren Strömungen auf Substratoberflächen eine Verzögerung, die sich direkt auf der Oberfläche durch eine betragsmäßige Geschwindigkeit von Null äußert. Hierbei ist von der Haftbedingung die Rede [190], die numerisch durch die homogene Dirichlet-Randbedingung umgesetzt wird

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) \Big|_{\partial\Omega}^s = 0 \quad (5.35)$$

Beispielsweise wird zur Permeabilitätsbestimmung die Haftbedingung auf der Membranoberfläche  $\partial\Omega$  (Substratoberfläche) definiert.

### Neumann-Randbedingung

Eine weitere Möglichkeit stellt die Neumann-Randbedingung dar. Bei dieser Variante werden Ableitungen der Strömungsgrößen vorgegeben, wobei auch hier zwischen homogener (Ableitung = 0) und inhomogener (Ableitung  $\neq 0$ ) Neumann-Randbedingung unterschieden wird.

Als Beispiel hierfür findet die Ein-/Ausströmbedingung ebenfalls im Kontext dieser Arbeit Anwendung. Hierbei wird die Geschwindigkeit so eingestellt, dass sie am Rand divergenzfrei ist [255]

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}) \Big|_{\partial\Omega} = 0, \quad (5.36)$$

wobei der Druck als homogene oder inhomogene Dirichlet-Randbedingung auf dem entsprechenden Rand vorgegeben werden kann

$$p(\mathbf{n}) \Big|_{\partial\Omega} = 0 \quad \text{oder} \quad p(\mathbf{n}) \Big|_{\partial\Omega} \neq 0, \quad (5.37)$$

um eine eindeutige Lösung der Gleichungen zu gewährleisten. Hierbei wird der Vorteil genutzt, dass das Geschwindigkeitsprofil am Ausströmrand des Simulationsgebietes erhalten bleibt und dadurch beispielsweise Nachlaufzonen abgeschnitten werden können. Auch im Einstömrand kann dabei der Vorteil gegenüber einer Dirichlet-Randbedingung mit festgeschriebenem Geschwindigkeitswert ausgenutzt werden, da kein Kolbenprofil [190] in das Gebiet geschoben wird, sondern sich ein Geschwindigkeitsprofil frei entwickeln kann. Im Gegensatz zur Haftbedingung, wird bei der Rutschbedingung, als eine weitere Variante der Neumann-Randbedingung, zugelassen, dass ein Fluid reibungsfrei entlang einer Wand gleiten kann, allerdings in Normalenrichtung undurchlässig ist. Das heißt, die Geschwindigkeit normal zum Rand ist Null, wohingegen die Ableitung der Geschwindigkeit tangential zur Wand gleich Null ist

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{x}) \Big|_{\partial\Omega} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mathbf{v}_t(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\partial\Omega} = 0. \quad (5.38)$$

### Periodische Randbedingung

Für ein periodisches Problem, bei dem die Periodenlänge gleich der Gebietslänge ist, können die Werte für die Geschwindigkeit und den Druck auf den nieder- und höherwertigen Rändern (1 bzw. 2) ausgetauscht werden, da sie als gegenüberliegende Ränder identisch sind

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) \Big|_{\partial\Omega}^1 = \mathbf{v}(\mathbf{x}) \Big|_{\partial\Omega}^2 \quad \text{und} \quad p(\mathbf{x}) \Big|_{\partial\Omega}^1 = p(\mathbf{x}) \Big|_{\partial\Omega}^2 \quad (5.39)$$

Abbildung 5.14 zeigt hierzu beispielhaft für einen Ausschnitt der CT-Daten (links) und für eine generierte, periodische Membranstruktur (rechts) die Definition der Randbedingungen für eine beliebige Strömungsvariable  $\Psi$ .

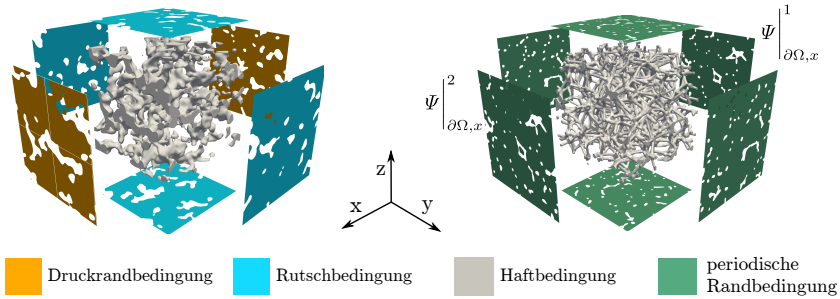


Abbildung 5.14: Randbedingungen der Strömungssimulationen zur Bestimmung der Permeabilität. Ausschnitt der CT-Daten mit Druck-, Rutsch- und Haftbedingung (links) und eine generierte Membranstruktur mit periodischen Rändern und Haftbedingung auf der Membranoberfläche (rechts).

### 5.5.3 Gesetz von Darcy

Für poröse Materialien mit komplexen Morphologien ist der Permeabilitätstensor a priori unbekannt. Daher wird zunächst aus der numerischen Lösung von Gleichung 5.24 und Gleichung 5.25 die lokale Geschwindigkeitsverteilung  $\mathbf{u}$  bei definierten Druckrandbedingungen (Ein-/Ausströmbedingung) ermittelt [123]. Zusammen mit der Porosität lässt sich dann nach Gleichung 3.44 der mittlere Geschwindigkeitsvektor  $\bar{\mathbf{U}} = (U_x, U_y, U_z)^T$  ermitteln und Gleichung 3.42 für den allgemeinen 3D-Fall wie folgt schreiben [221]

$$U_x = -\frac{1}{\mu} \left( K_{xx} \frac{\partial p_x}{\partial x} + K_{xy} \frac{\partial p_y}{\partial y} + K_{xz} \frac{\partial p_z}{\partial z} \right) \quad (5.40a)$$

$$U_y = -\frac{1}{\mu} \left( K_{yx} \frac{\partial p_x}{\partial x} + K_{yy} \frac{\partial p_y}{\partial y} + K_{yz} \frac{\partial p_z}{\partial z} \right) \quad (5.40b)$$

$$U_z = -\frac{1}{\mu} \left( K_{zx} \frac{\partial p_x}{\partial x} + K_{zy} \frac{\partial p_y}{\partial y} + K_{zz} \frac{\partial p_z}{\partial z} \right), \quad (5.40c)$$

wobei die Permeabilitätskomponenten der Haupt- und Nebendiagonale in folgender Matrizenform darstellbar sind

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ \vdots & K_{yy} & K_{yz} \\ \text{sym.} & \dots & K_{zz} \end{bmatrix}. \quad (5.41)$$

Zur Bestimmung des Tensors wird auf der Oberfläche die Haftbedingung definiert und als treibende Kraft ein Druckgradient der Membranstruktur aufgeprägt. Im Falle von realen Membranstrukturen liegen keine periodischen Ränder vor, wodurch an den verbleibenden äußeren Rändern die Rutschbedingung definiert wird, die keine Geschwindigkeit normal zum Rand zulässt (vgl. Abb. 5.14) und somit für die Strömung eine reibungsfreie Wand darstellt. Bei einem aufgeprägten Druckgradienten in x-Koordinatenrichtung  $\partial p_x / \partial x \neq 0$  ergeben sich damit für die Druckgradienten  $\partial p_y / \partial y = 0$  und  $\partial p_z / \partial z = 0$ , wodurch die Nebendiagonalen  $K_{xy}, K_{xz}, K_{yz} = 0$  ergeben und sich dann die Permeabilität  $K_{xx}$  beispielhaft aus der Vereinfachung von Gleichung 5.40a folgendermaßen bestimmen lässt

$$K_{xx} = \frac{U_x \mu L}{\Delta p}, \quad (5.42)$$

wobei  $\Delta p$  die aufgeprägte Druckdifferenz und  $L$  den Abstand der Druckränder beträgt. Durch ein systematisches Austauschen der Druck- und Rutschrandbedingungen können zusätzlich die Permeabilitäten in die y- bzw. z-Koordinatenrichtung ermittelt werden, wodurch die Bestimmung des vollständigen Permeabilitätstensors  $\mathbf{K}$  erfolgt.

## Validierung

Zur Validierung der Permeabilitätsbestimmung werden typischerweise analytische Untersuchungen anhand vereinfachter poröser Strukturen mit periodischen Rändern durchgeführt. Beispielsweise werden als Stegstruktur zweidimensionale Hindernisse [256, 257], Kugelpackungen [258] oder Zylinder mit definiertem Durchmesser angeordnet und gezielt analysiert [224]. Hierbei hat sich herauskristallisiert, dass die Porosität als Schlüsselparameter die Permeabilität stark kontrolliert. Ein sehr beliebter Ansatz, der beide Parameter in einen analytischen Zusammenhang bringt, basiert auf der Gebart-Gleichung [224]. Durch eine theoretische, numerische und experimentelle Analyse der Permeabilität in quadratisch und hexagonal angeordneten Zylindern leitete er folgenden Zusammenhang her

$$\frac{K}{r_l^2} = C \left( \sqrt{\frac{1 - \varepsilon_c}{1 - \varepsilon}} - 1 \right)^{\frac{5}{2}}. \quad (5.43)$$

Hierbei beschreibt  $r_l$  den Zylinderradius (bzw. den Stegradius in porösen Strukturen),  $\varepsilon$  die Porosität und  $\varepsilon_c$  die kritische Porosität, unter der keine Strömung mehr möglich ist. Für die hexagonale Anordnung beträgt diese,  $\varepsilon_c = 1 - \pi/(2\sqrt{3})$ . Weiterhin ist  $C$  ein geometrischer Faktor, der ebenfalls für die hexagonale Anordnung mit  $16/(9\sqrt{6}\pi)$  bestimmt wurde.

Die Validierungsrechnungen wurden in einem zweidimensionalen periodischen Gebiet durchgeführt, wobei der Zylinderradius mit 80 Zellen konstant gehalten wurde. Variiert wurde die Gebietsgröße durch eine Vergrößerung der Kantenlänge  $N_x$  in x-Richtung. Bei der hexagonalen Anordnung wird für die Kantenlänge  $N_y$  in y-Richtung die geometrische Beziehung  $N_y = \sqrt{3}N_x$  ausgenutzt. Angefangen bei  $N_x = 180$  wurde das Gebiet sukzessive vergrößert und

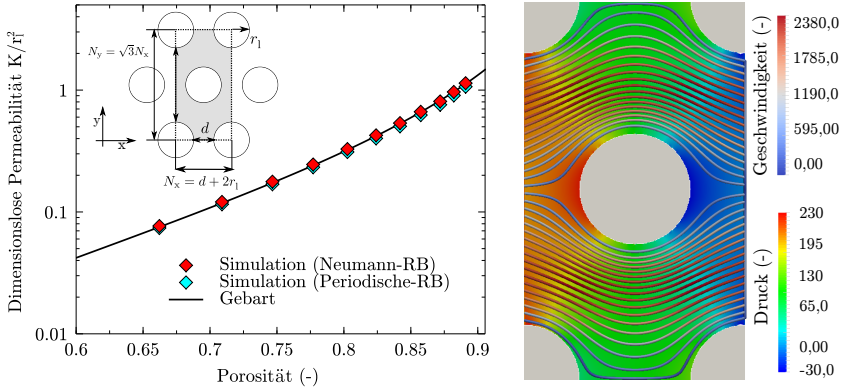


Abbildung 5.15: Validierung des Stokes-Lösers und der verwendeten Randbedingungen anhand der Gebart Gleichung (siehe Gl. 5.43 und [224]) für eine hexagonal angeordnete Struktur. Der Verlauf (links) zeigt die dimensionslose Permeabilität in logarithmischer Darstellung über die Porosität. Die visualisierte Simulation ist für die Porosität  $\epsilon = 0,78$  mit einer inhomogenen Neumann-RB.

die zugehörige Permeabilität ausgewertet [118]. Damit konnte ein Porositätsbereich von 0,65 bis 0,9 abgedeckt werden. Weiterhin wurde die Simulationsreihe sowohl für periodische als auch für nicht periodische Randbedingungen durchgeführt. Abbildung 5.15 zeigt hierzu die Ergebnisse mit einer Gegenüberstellung der Gebart-Gleichung und der Simulationsergebnisse.

## 5.6 Statistischer Ansatz zur Anisotropiebestimmung

Eine weitere Analyseverfahren befasst sich mit der Bestimmung der Anisotropie in porösen Mikrostrukturen. Hierzu wird in dieser Arbeit eine Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis (PCA)) durchgeführt, die auf Zweipunktkorrelationen (ZPK) von dreidimensionalen digitalen Abbildern



basiert. Die Aufbereitung der CT-Daten sowie die Generierung künstlicher Membranstrukturen mit ähnlichen Eigenschaften ist Teil dieser Arbeit. Die Analyse der Daten wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem Lehrstuhl von Prof. Dr. Surya R. Kalidindi vom Georgia Institute of Technology, Atlanta (USA), durchgeführt. Zur Berechnung der Zweipunktkorrelationen und der Hauptkomponenten werden Methoden angewendet, die in [127–129, 259] publiziert sind. Die Darstellung der generierten Strukturen im PC-Raum ist ebenfalls in [130] veröffentlicht. Die Untersuchung der in dieser Dissertation verwendeten CT-Daten, mit Hinsicht auf Anisotropie, wurde bisher noch nicht veröffentlicht. Zur besseren Interpretation der Ergebnisse werden nachfolgend die mathematischen Grundlagen der Methoden vorgestellt.

### 5.6.1 Berechnung der Zweipunktkorrelationen

Die statistische Charakterisierung basiert auf Funktionen, die in der Lage sind, den Grad der räumlichen Korrelation innerhalb einer Mikrostruktur im Sinne der Wahrscheinlichkeit einzufangen. Da poröse Polymermembrane unterschiedliche Morphologien, wie beispielsweise bikontinuierliche oder dispergierte Strukturen der Festphase aufzeigen können (vgl. Abb. 2.3), stehen auch eine Reihe von unterschiedlichen statistischen Funktionen zur Verfügung [107]. Durch die n-Punkt-Statistik lässt sich die meiste Information über die räumliche Verteilung generieren [260]. Die 1-Punkt-Statistik ist eine Untergruppe der n-Punkt-Korrelationen und repräsentiert die Volumenfraktion des lokalen Zustandes  $h$  der diskretisierten Mikrostruktur. Eine weitere Sonderform der n-Punktkorrelationen stellen die Zweipunktkorrelationen (ZPK) dar, welche die Wahrscheinlichkeit beschreiben, dass die lokalen Zustände  $h$  und  $h'$  am Anfang und am Ende eines Vektors  $\vec{r} = (r_x, r_y, r_z)^T$  auftreten. ZPK können mathematisch für ein diskretes Feld wie folgt ausgedrückt werden

$$f[h, h', r] = \frac{1}{S} \sum_{s=1}^S m[h, s] m[h', s + r]. \quad (5.44)$$

1	5	9	13
2	6	10	14
3	7	11	15
4	8	12	16

$m[1,8] = 0$
$m[2,8] = 1$

$m[1,9] = 1$
$m[2,9] = 0$

Abbildung 5.16: 2D-Darstellung des digitalen Abbildes der Mikrostruktur für die Zweipunktkorrelationen. Jeder Pixel repräsentiert einen lokalen Zustand, bei dem die Struktur in Grau und die Pore in Weiß gekennzeichnet ist. Die in Rot bzw. Blau markierten Pixel sind für die digitale Darstellung, wie zum Beispiel  $s = 8$  und  $s = 9$ .

Hierbei beschreibt  $m[h, s]$  ein Array, das die Volumenfraktion des lokalen Zustands  $h$  im Voxel  $s$  repräsentiert. Um genauer zu sein, beinhaltet  $s = 1, 2, \dots, S$  alle Voxel der digitalen 3D-Mikrostruktur und  $h = 1, 2$  definiert die lokalen Zustände, die sich entsprechend in Struktur und Pore einteilen lassen. Da in jedem Voxel nur ein Zustand zugelassen wird, kann der Wert für  $m$  nur 1 oder 0 annehmen. Daraus ergibt sich weiterhin, dass auch die Summe aus beiden Zuständen  $m[1, s] + m[2, s] = 1$  für jeden Voxel  $s$  gilt. Eine vereinfachte Darstellung der lokalen Zustände in diskreten Bilddaten ist in Abbildung 5.16 für ein 2D-Bild mit  $S = 16$  gezeigt. Weiterhin beschreibt  $r$  die Anzahl aller möglichen Vektoren  $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)^T$ , wobei davon ausgegangen wird, dass der Voxelindex  $s$  und Vektorindex  $r$  auf demselben Gebiet definiert sind [127, 128, 261]. Dies ermöglicht die Anwendung von schnellen Fourier-Transformationsalgorithmen (FFT), zur Bestimmung der gewünschte ZPK der Mikrostrukturen [262].

Die digitalen Abbilder der porösen Membranstrukturen werden im Zusammenhang mit ZPK als zweiphasiges System, bestehend aus Poren und einer festen Membranstruktur, betrachtet. Es ergeben sich dadurch vier Datenreihen der ZPK, die aus den Permutationen von  $h$  und  $h'$  resultieren. Zwei der Datenreihen sind sogenannte Autokorrelationen, wobei  $h = h'$  gilt, und entsprechen der Korrelation einer Phase mit sich selbst. Die anderen beiden sind

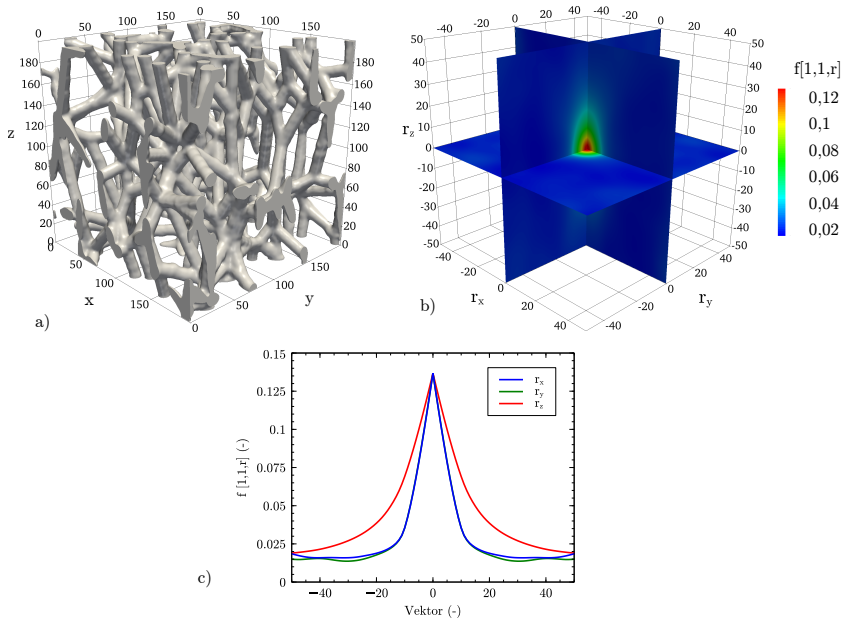


Abbildung 5.17: Beispiel einer generierten Membran mit  $S=200^3$  Voxeln (a), die dazugehörige Autokorrelation der Strukturphase (b) und die Statistik der Vektoren mit einer Komponente pro Koordinatenrichtung  $x$ ,  $y$  und  $z$  (c).

Kreuzkorrelationen mit  $h \neq h'$  und bilden statistisch die räumliche Korrelation zweier unterschiedlicher Phasen ab. In Abbildung 5.17 ist beispielhaft eine generierte Membranstruktur mit Streckung in  $z$ -Richtung und die dazugehörigen Zweipunktkorrelationen dargestellt. Typischerweise werden die Diagramme mit den Komponenten  $r_x$ ,  $r_y$ ,  $r_z$  des Vektors  $\mathbf{r}$  dargestellt, wobei die Länge und die Richtung variieren. Wie in Abbildung 5.17(c) zu sehen, ist eine wichtige Eigenschaft der Autokorrelation, dass die Statistik der ZPK für  $f[1, 1, \mathbf{r}]$  bei  $r = 0$  die Volumenfraktion der Strukturphase für alle Vektorkomponenten angibt. Wird die Länge der Vektoren erhöht, dann fallen die Werte der ZPK für  $r_x$  und  $r_y$  schneller als für  $r_z$ . Es ist also in  $z$ -Richtung wahrscheinlicher, am

Anfang- und Endpunkt des Vektors die Strukturphase zu finden, als es für die x- und y- Richtungen der Fall ist. Die Möglichkeit, diese Richtungsabhängigkeit einzufangen, ist für die Bestimmung einer Anisotropie grundlegend. Viele Standardmethoden zur Charakterisierung von Mikrostrukturen, wie Nächste-Nachbarn-Methoden [263] oder radiale Verteilungsfunktionen [264] sind hierzu nicht in der Lage.

## 5.6.2 Hauptkomponentenanalyse

Für die porösen Membranstrukturen mit  $S=200^3$  Voxel, liegt die Anzahl der nicht redundanten ZPK ebenfalls im Bereich von  $S$  [127–129]. Im Zusammenhang mit Korrelationsfunktionen kann diese Anzahl leicht extrem hoch und die Datenmenge sehr unhandlich werden. Beispielsweise ergeben sich für die Struktur in Abbildung 5.17 genau  $200^3/2 = 500000$  statistische Punkte. Die Division durch 2 ist möglich, da die Autokorrelation in Bezug auf den Ursprung symmetrisch ist [262]. Um die Datenmenge weiter zu reduzieren, wird eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) auf den Zweipunktkorrelationen durchgeführt. Bei der PCA handelt es sich um eine Hauptachsentransformation, bei der diese durch die Diagonalisierung der Korrelations- oder Kovarianzmatrix in linear unabhängige Komponenten (PC-Werte) zerlegt wird. Die ermittelten PC-Werte bilden sukzessive die maximale Varianz ab, d.h der erste PC-Wert (PC1) hat die höchste Varianz, der zweite PC-Wert (PC2) die zweitgrößte usw. Die PCA bildet damit die Daten in einem neuen Koordinatensystem ab, das die Stärke der Varianz aufschlüsselt. Weiterhin ergibt sich dadurch die sehr vorteilhafte Möglichkeit, Datenmengen anhand der PC-Werte zu reduzieren, da der Informationsgehalt mit zunehmenden PC-Werten abnimmt. In [127–129, 261] wurde gezeigt, dass sich damit die Dimension der zugrundeliegenden Statistik auf ein paar wenige Hauptachsen beschränken lässt.

Bei der Betrachtung eines Ensembles, bestehend aus  $J$  Mikrostrukturen mit jeweils  $S = 200^3$  Voxel, wird zunächst die Korrelationsmatrix mit der Dimension

$J \times S$  basierend auf den jeweiligen ZPK (siehe Gl. 5.44) aufgestellt. Anschließend wird daraus die normierte Kovarianzmatrix  $COV$  mit der Dimension  $S \times S$  und den Indizes  $k = 1..S$  und  $l = 1..S$  durch

$$COV_{k,l} = \frac{1}{J-1} \sum_{j=1}^J \left( f_j[1,1,k] - \frac{1}{J} \sum_{m=1}^J f_m[1,1,k] \right) \cdot \left( f_j[1,1,l] - \frac{1}{J} \sum_{m=1}^J f_m[1,1,l] \right) \quad (5.45)$$

ermittelt, wobei  $f_j[1,1,k]$  der Wert einer bestimmten ZPK  $f[1,1,r]$  für den Vektorindex  $r = 1..S$  der Membranstruktur  $j$  aller betrachteter Strukturen  $J$  ( $j \in J$ ) ist. Danach wird auf der Kovarianzmatrix  $COV$  eine Eigenwert- und Eigenvektorzerlegung durchgeführt, bei der die resultierenden Vektoren normiert und um die Mittelwerte der Zweipunktkorrelationen zentriert werden. Die Projektion in das neu aufgespannte Koordinatensystem verteilt die Daten schließlich um den Koordinatenursprung. Aus mathematischer Sicht kann die PCA-Darstellung der ZPK einer Membranstruktur  $j$  aus dem kompletten Ensemble der Mikrostrukturen wie folgt ausgedrückt werden [130]

$$f_j[1,1,r] \approx \sum_{i=1}^{R^*} \alpha_j[i] \varphi[1,1,r,i] + \bar{f}[1,1,r]. \quad (5.46)$$

Hierbei ist  $R^*$  die reduzierte Dimension des Datensatzes. Weiterhin repräsentieren  $\varphi[1,1,r,i]$  die orthogonalen Basisvektoren und damit die Hauptrichtungen im transformierten Koordinatensystem mit den entsprechenden Gewichten der Hauptkomponenten  $\alpha_j[i]$ , den sogenannten PC-Werten. Diese ermöglichen eine objektive Quantifizierung der Eigenschaften von Membranstrukturen, wobei  $i = 1, 2, \dots, R^*$  beinhaltet und zur Vereinfachung die PC-Werte mit  $PC_i$  markiert sind. Die Mittelwerte der ZPK werden durch  $\bar{f}[1,1,r]$  beschrieben. Abbildung 5.18 zeigt hierzu die Projektion eines Datensatzes (graue Punkte) aus dem  $xy$ -Koordinatensystem in ein neues Koordinatensystem ( $PC_1, PC_2$ ), mit einer

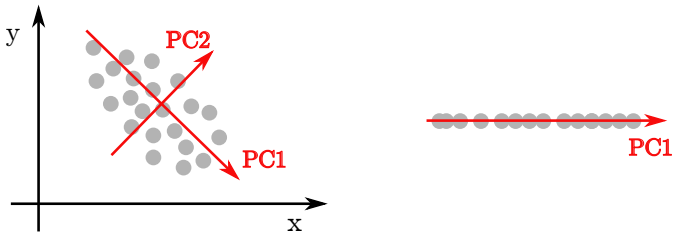


Abbildung 5.18: Projektion eines Datensatzes (graue Punkte) aus dem ursprünglichen xy-Koordinatensystem in ein neues orthogonales Koordinatensystem (PC1, PC2), mit einer Ausrichtung entlang der größten Varianz (links) und einer Reduktion der Datenmenge (rechts).

Ausrichtung entlang der größten Varianz der Daten und einer anschließenden Reduktion der Datenmenge.

Die Projektion der Daten in den PC-Raum hat zur Folge, dass die PC-Achsen keine direkte physikalische Bedeutung haben. Vielmehr schafft es die PCA, einen Blickwinkel auf große Datenmengen zu geben, bei dem die PC-Achsen die Perspektive mit größtem Informationsgehalt abbilden [127]. In Bezug auf die Charakterisierung der porösen Mikrostrukturen wird dadurch die größte Varianz in den Eigenschaften sichtbar, wobei a priori nicht bekannt sein muss, mit welcher Eigenschaft diese Varianz verknüpft ist. Diese Analyse von Strukturdaten zählt daher auch zur sogenannten unüberwachten Klassifikation (engl. unsupervised classification).



## 6 Extrahierte Eigenschaften der Membranstrukturen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierung gezeigt. Hierzu werden die CT-Datensätze computergestützt auf der Porenskala charakterisiert und gegebenenfalls mit makroskopischen Experimenten verglichen. Die Durchführung experimenteller Messungen wurde hierbei durch die *Sartorius Stedim biotech GmbH* unterstützt. Bei der Charakterisierung auf der Porenskala liegt zunächst der Fokus auf der Betrachtung der gesamten verwendbaren CT-Datensätze<sup>1</sup>, wobei am Ende der Membrancharakterisierung ebenfalls die Existenz eines repräsentativen Volumenelements überprüft wird. Letzteres ist hauptsächlich für die skalenübergreifende Flüssigkeitsausbreitung relevant. Weiterhin werden die gewonnenen Erkenntnisse aus den CT-Daten durch eine datengetriebene Charakterisierung ergänzt. Dazu werden mit dem Generierungsalgorithmus poröse Membranstrukturen generiert, deren Eigenschaften sich in einem definierten Spektrum befinden. Schlussfolgerungen aus der Analyse der CT-Daten können dadurch untermauert und zusätzlich neue Erkenntnisse gewonnen werden.

---

<sup>1</sup> Durch die Drehung der Membranproben mit anschließender Anpassung auf ein quaderförmiges Simulationsgebiet, muss der CT-Datensatz auf einen verwendbaren Ausschnitt reduziert werden.



## 6.1 Untersuchte Membrantypen

Insgesamt wurden in dieser Arbeit drei verschiedene Datensätze betrachtet, die alle durch hochauflösende Computertomografie-Messungen gewonnen wurden. Die Datensätze sind alphabetisch mit Großbuchstaben gekennzeichnet. Probe A und Probe B sind hierbei vom gleichen Membrantyp (MT1), wohingegen Probe C einen modifizierten Membrantyp (MT2) repräsentiert. Weiterhin besteht ein zeitlicher Versatz der Aufnahmen. Probe A wurde an der ESRF im Jahr 2015 tomografisch abgebildet, wohingegen Probe B und C aus dem Jahr 2017 stammen, dabei aber ebenfalls an der ESRF untersucht wurden. Die ursprüngliche Bildauflösung der Datensätze beträgt nach der Rekonstruktion 75 nm/Voxel. Alle Membrantypen werden in der medizinischen Diagnostik eingesetzt, weshalb deren Eigenschaften im Zusammenhang mit dem kapillargetriebenen Flüssigkeitstransport relevant sind. Tabelle 6.1 fasst hierzu die Informationen übersichtlich zusammen.

Tabelle 6.1: Bezeichnung der verwendeten Membrantypen, Chronologie der Tomografieaufnahmen sowie die rekonstruierten Bildauflösungen.

	Verwendungszweck	Jahr der Aufnahme	Bildauflösung
Probe A* (MT1)	med. Diagnostik	2015	75 nm/Voxel
Probe B* (MT1)	med. Diagnostik	2017	75 nm/Voxel
Probe C (MT2)	med. Diagnostik	2017	75 nm/Voxel

\*Probe A und Probe B sind vom gleichen Membrantyp (MT1) und aus derselben Charge.

## 6.2 Resampling der Bilddaten

Die Bildauflösung der 3D-CT-Daten beeinflusst die Ergebnisse der Membrancharakterisierung entscheidend. Naturgemäß muss die Bildauflösung an die Größenordnung der zu erfassenden Merkmale einer Mikrostruktur angepasst sein. Dadurch ergeben sich oftmals große Mengen an Bilddaten, deren computergestützte Bearbeitung und Analyse selbst bei ausreichendem Speicherbedarf aufwendig werden kann. Daher ist es gängige Praxis, die Bildauflösung durch das sogenannte Resampling auf eine handhabbare Größe zu skalieren.

Die Tomografiedaten der Membranstrukturen besitzen nach der Rekonstruktion eine Bildauflösung von 75 nm/Voxel. Für die physikalische Größe der Ausschnitte von ungefähr  $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$  ergeben sich dadurch Daten in der Größenordnung von  $1000 \times 1000 \times 2000$  Voxel. Um einerseits die Charakterisierung für den gesamten Bilddatensatz durchführen und dabei effizient charakterisieren zu können, wurde der Einfluss der Bildauflösung durch sukzessives Erhöhen der Voxelgröße überprüft.

Für das sogenannte Resampling der CT-Daten wurde zunächst ein kubischer Bildausschnitt aus der Probe A in der ursprünglichen Auflösung der Computertomografie mit der Kantenlänge von  $30\mu\text{m}$  gewählt. Je nach Vergrößerungsgrad des Voxelgitters wurden dann mehrere Voxel zusammengefasst, wobei im Bereich der Grenzflächen, zwischen Poren- und Strukturraum, die betroffenen Voxelwerte linear interpoliert wurden. Anschließend wurde die Voxeloberfläche mit einem Gauß-Filter geglättet und schließlich das gesamte Gebiet erneut segmentiert. Ausgehend von 75 nm/Voxel wurde die Voxelgröße bis zu 600 nm/Voxel schrittweise erhöht und für jede Bildauflösung die Permeabilität, die Größe der Oberfläche, der mittlere Porenradius, der mittlere Stegradius sowie die Porosität bestimmt.

Abbildung 6.1a) zeigt hierzu den Einfluss der Bildauflösung. Aufgetragen ist die relative Abweichung der gemessenen Membraneigenschaften  $\Psi$  zu den Eigenschaften bei der ursprünglichen Auflösung  $\Psi_{75\text{nm/Voxel}}$ . Der graue Bereich

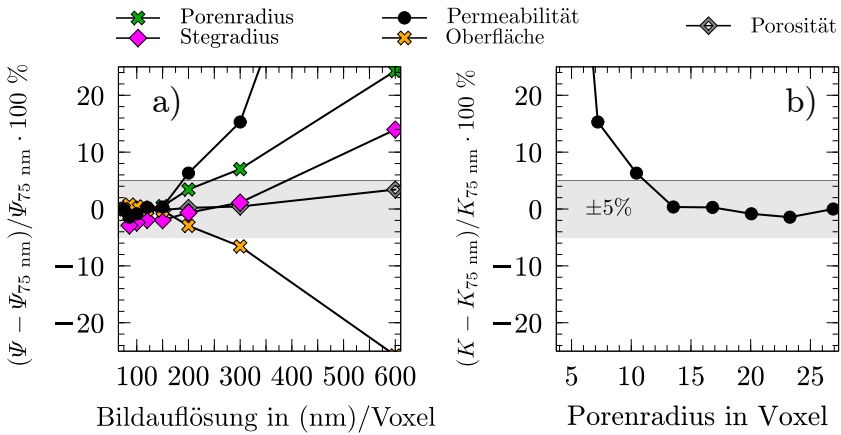


Abbildung 6.1: a) Einfluss der Bildauflösung der CT-Daten auf die computergestützte Bestimmung der Membraneigenschaften. Dargestellt ist die Abweichung zur Originalauflösung von 75 nm/Voxel. b) Einfluss der Diskretisierung des Porenradius auf die Permeabilität.

markiert die relative Abweichung von  $\pm 5\%$  und wird in dieser Arbeit als akzeptabel angesehen. Bis zu einer Voxelgröße von 150 nm/Voxel liegen die Abweichungen innerhalb der definierten Toleranzgrenze. Eine weitere Vergrößerung auf 200 nm/Voxel hat zur Folge, dass die Permeabilität um  $\sim 6\%$  abweicht. Dies geht mit der Abweichung in der Oberflächengröße einher. Mit erneuter Vergrößerung des Simulationsgebietes verstärkt sich dieser Trend weiter und zeigt damit, wie stark die Auflösung in einem kartesischen Voxelgitter die Annäherung der Membranoberfläche und damit die Permeabilität beeinflusst. Auch der Porenradius zeigt ab einer Auflösung von 200 nm eine ansteigende Abweichung von über  $5\%$ , die ebenso der mittlere Stegradius ab 300 nm aufweist. Bei einer Voxelgröße von 600 nm/Voxel sind erhebliche Abweichungen zu beobachten, die teilweise außerhalb des dargestellten Bereichs von  $\pm 25\%$  liegen. Durch die Resamplingmethode bleibt einzig die Porosität, unabhängig von der Bildauflösung, stabil.

Weiterhin ist in Abbildung 6.1b) verdeutlicht, wie sich die Diskretisierung durch die mittlere Anzahl der Voxel pro Porenradius auf die Permeabilität auswirkt. Erhält der Porenraum durch die Erhöhung der Bildauflösung mehr diskrete Berechnungspunkte zur Annäherung der Strömungsvariablen, dann erfolgt eine genauere Ermittlung der Permeabilität. Bis zu einer Anzahl von  $\sim 15$  Voxel im Porenradius liegt die Abweichung im Toleranzbereich. In Abbildung 6.2 ist hierzu die Auswirkung der Bildauflösung speziell für eine Strömungssimulation und damit für die Permeabilitätsbestimmung visualisiert. Von Abbildung 6.2a)-c) nimmt die Voxelgröße von 75 nm/Voxel über 150 nm/Voxel bis hin zu 300 nm/Voxel zu. Die nähere Betrachtung der in die x-Strömungsrichtung verlaufende Geschwindigkeitskomponente zeigt beispielhaft, wie sich diese unterscheiden. Während bei der niedrigsten Auflösung die lokal Geschwindigkeit den höchsten Wert erreicht, sinkt dieser mit zunehmender Bildauflösung. Als Folge sinkt auch die Permeabilität. Weiterhin ist in Abbildung 6.2c) unschwer zu erkennen, welchen Einfluss die Bildauflösung auf die Darstellung der Oberfläche ausübt. Mit einer Vergrößerung des Voxelgitters wird zwangsläufig mit weniger Voxeln gerechnet und folglich die Oberfläche wesentlich ungenauer beschrieben bzw. der Porenraum durch weniger diskrete Berechnungspunkte angenähert.

Die Bildauflösung, bei der sich alle untersuchten Membraneigenschaften noch innerhalb der Toleranzgrenze von  $\pm 5\%$  befinden, liegt bei 150 nm/Voxel vor. Daher wird als Resultat dieser Untersuchung die Bildauflösung für die nachfolgende Charakterisierung der Membranstrukturen auf 150 nm/Voxel gesetzt und dadurch der Porenraum mit  $\sim 10 - 15$  Voxeln pro Porenradius diskretisiert. Im Vergleich zu den Ausgangsbilddaten schrumpft die Anzahl der Voxel auf ein Achtel.

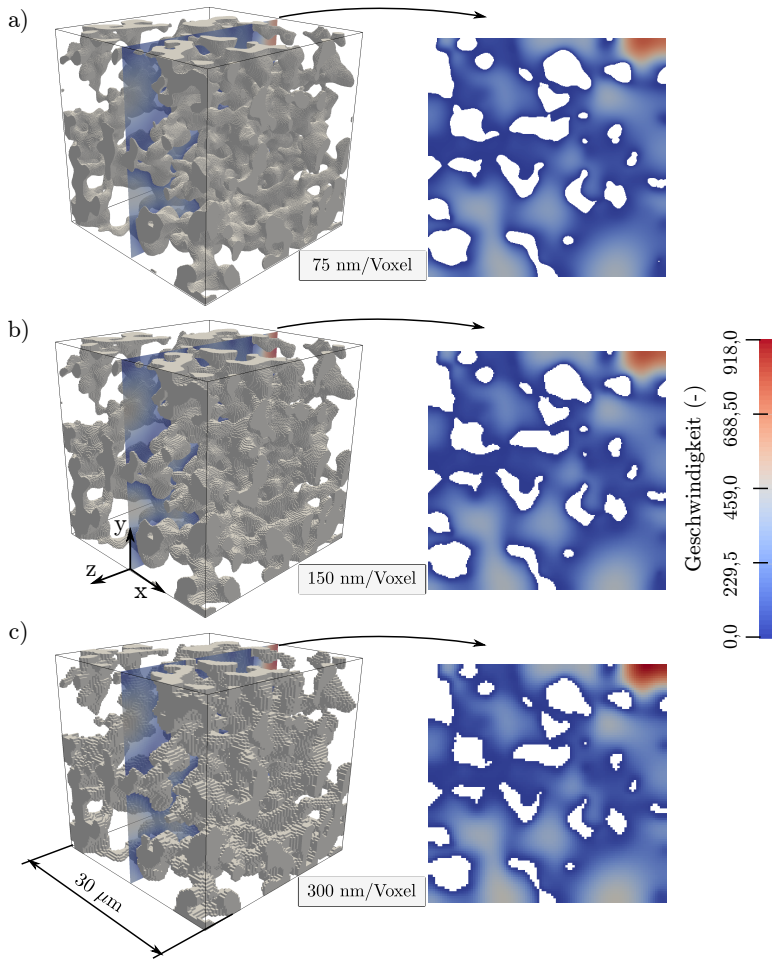


Abbildung 6.2: Visualisierung der Ergebnisse aus Strömungssimulationen für drei unterschiedliche Bildauflösungen: a) 75 nm/Voxel; b) 150 nm/Voxel und c) 300 nm/Voxel. Die Skalierung der Geschwindigkeitswerte ist für alle Bildauflösungen gleich gewählt.

## 6.3 Geometrische Charakterisierung

### 6.3.1 Porosität und spezifische Oberfläche

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, stellt die Segmentierung der Bilddaten eine große Herausforderung dar. Da die vorliegenden Graustufenwerte der rekonstruierten Tomografiedaten keine bimodale Verteilung aufzeigen, wird der Schwellwert so angepasst, dass experimentelle Messwerte getroffen werden. Nach den Voruntersuchungen aus dem vorhergehenden Abschnitt, sowie aus Kapitel 4.1.2, wurden die Bilddaten zuerst neu skaliert, sodass eine Bildauflösung von 150 nm/Voxel vorliegt. Anschließend wurde ein Gauß-Filter mit dem Spreizungsfaktor von  $\sigma = 3$  ausgewählt und letztendlich der Schwellwert zur Segmentierung angepasst. Die experimentellen Werte wurden durch die Wiegemethode ermittelt (vgl. Abs. 5.1.1). Für Probe A bzw. Probe B ergibt sich ein experimenteller Mittelwert der Porosität von 82 % und für Probe C von 89 %. Durch die Anpassung des Schwellwerts sind sehr genaue Porositätsanpassungen durch die Segmentierung möglich, wobei nochmals anzumerken ist, dass hauptsächlich der effektive Porenraum erfasst und damit die effektive Porosität ermittelt wird. Die segmentierten Bilddaten wurden schließlich durch die Anwendung von Gleichung 5.5 im Voxelgitter überprüft. In Tabelle 6.2 sind hierzu die Ergebnisse zu den Membrantypen zu finden. Angegeben sind die entsprechenden experimentellen Porositäten, die angepassten Schwellwerte zur Segmentierung, sowie die resultierenden Porositäten der konvertierten Membrandatensätze.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen wird Gleichung 5.6 im Voxelgitter der CT-Datensätze angewendet und durch die entsprechende Gebietsgröße geteilt. Damit ergibt sich durch die computergestützte Charakterisierung für Probe A und Probe B  $0,36 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$  und  $0,38 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$ . Für Probe C wurde eine etwas geringere Oberfläche mit  $0,26 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$  bestimmt. Ein Vergleich mit veröffentlichten Messungen der spezifischen Oberfläche erfolgte ebenfalls. In [90] wurden hierzu für den entsprechenden Membrantyp (MT1)

Tabelle 6.2: Überblick über die verwendeten Membrantypen mit den experimentellen Porositäten, sowie der relevanten Bildbearbeitungsparameter. Für den Gauß-Filter wurde in allen Datensätzen  $\sigma = 3$  gewählt.

	Exp. Porosität (%)	Schwellwert (-)	Porosität (%)
Probe A	82	129	82,3
Probe B	82	113	82,02
Probe C	89	101	88,9

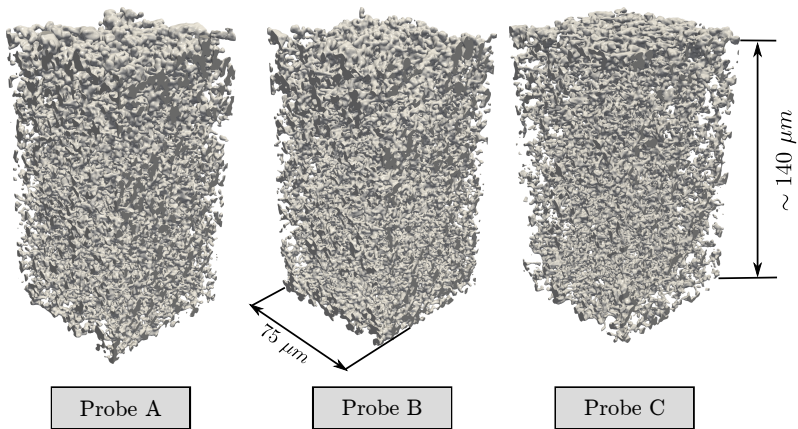


Abbildung 6.3: Dreidimensionale Darstellung der Membranproben A-C, wobei die Membranstruktur durch einen grauen Farbton visualisiert ist. Alle Proben werden über die gesamte Membrandicke von  $\sim 140 \mu\text{m}$ , bei einer Grundfläche von  $75 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$ , abgebildet.

BET-Messungen durchgeführt. Der berichtete experimentelle Wert liegt bei  $0,69 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$ . Des Weiteren wurde für MT2 ebenfalls die spezifische Oberfläche durch BET-Messungen gemessen und ein Wert von  $0,56 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$  ermittelt. Die verwendeten Messproben wurden aus der selben Charge wie Probe A bzw. B und Probe C entnommen. Tabelle 6.3 stellt die ermittelten Werte der spezifischen Oberfläche sowohl von der computergestützte Methode als auch von der BET-Messung gegenüber.

Tabelle 6.3: Zusammenfassung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Die Ergebnisse der BET-Messung für MT1 stammen aus [90].

	BET-Messung	Computergestützte Messung
Probe A (MT1)	$0,69 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$	$0,36 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$
Probe B (MT1)	$0,69 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$	$0,38 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$
Probe C (MT2)	$0,56 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$	$0,26 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$

Experimentell wurden spezifische Oberflächen bestimmt, die ungefähr doppelt so groß sind, wie die computergestützten Messwerte (45 %-54 % Abweichung vom Experiment). Auch in der Literatur wurden extreme Abweichungen im Zusammenhang mit BET-Messungen diskutiert [265, 266]. Dies ist vor allem damit zu begründen, dass die Größe der Oberfläche eine Eigenschaft ist, die sich je nach betrachteter Längenskala ändert [266]. Beispielsweise wird auf sehr kleinen Längenskalen im Nanometerbereich, die Oberflächenrauigkeit sichtbar. Da die BET-Messung die Anzahl der adsorbierten Stickstoffmoleküle mit der Oberflächengröße korreliert, kann es zu erheblichen Abweichungen kommen [265], sobald die Größe des Stickstoffmoleküls mit einer Querschnittsfläche von  $16,2 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$  die Größe der Oberflächenporen unterschreitet [266]. Eine Auftragsmessung, die an der *TU Dortmund*



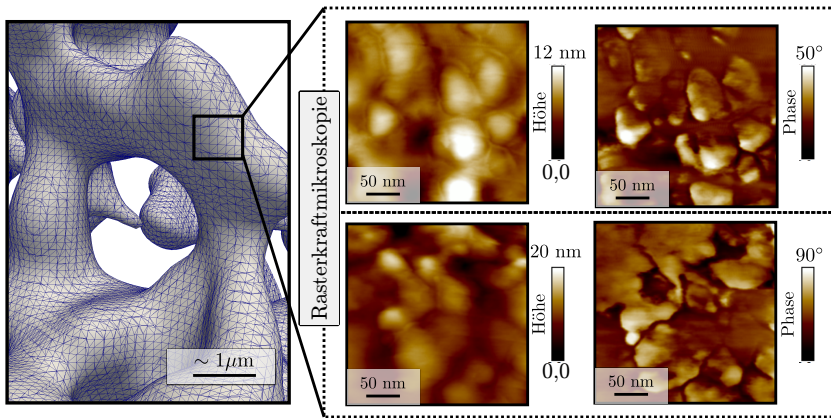


Abbildung 6.4: Glatte Oberfläche aus der Computertomografie (links) und mit Rasterkraftmikroskopie gemessene Höhenprofile der Stegoberflächen der realen CN-Membranen.

am Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften mit einem Rasterkraftmikroskop (RKM)<sup>2</sup> [13] durchgeführt wurde, zeigte im Falle der CN-Membran, dass eine Oberflächenrauigkeit vorliegt, die durch Mesoporen zwischen 10 nm und 20 nm verursacht wird. Abbildung 6.4 zeigt hierzu die Messergebnisse durch ein Höhenprofil der Stegoberflächen (rechts), im Vergleich zur glatten Oberfläche aus der Computertomografiemessung (links).

Im Vergleich zu den Gasmolekülen der BET-Messung löst die Computertomografie mit 75 nm/Voxel um mindestens 2 Größenordnungen gröber auf, wodurch die anhand der RKM-Messung gezeigte Oberflächenrauigkeit der CN-Membranen nicht sichtbar ist. Die unterschiedliche Auflösung der Oberfläche führt letztendlich zum beobachteten Unterschied zwischen der BET- und der voxelbasierten Messung. Im Bezug auf die Porositätsmessung durch die Wiegemethode deckt sich die Limitierung der nicht detektierbaren Mesoporen auf der Oberfläche der Membranstruktur mit der Einschränkung in der möglichen

<sup>2</sup> Messgerät: Veeco Dimension ICON SPM; Messmodus: Tapping Mode

Bildaufflösung der angewendeten Computertomografie. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass die Anpassung des Schwellwerts dem experimentellen Messwert der Porosität entspricht.

### 6.3.2 Poren- und Stegdickenverteilung

Die Poren- und Stegdickenverteilungen werden über die in Kapitel 5.3 vorgestellte Skelettierungsmethode ermittelt. Ausgangssituation ist stets die segmentierte Abbildung der Mikrostruktur, sodass die Skelettierung kontrolliert für den Poren- bzw. Stegraum durchgeführt werden kann. Die computergestützt ermittelte Verteilung der Porenradien wird weiterhin mit den experimentellen Ergebnissen der Kapillarflussporometrie verglichen. Abgesehen von der Verwendung von bildgebenden Methoden sind keine direkten experimentellen Methoden verfügbar, die die Bestimmung einer Stegdickenverteilung einer 3D-Mikrostruktur zulassen. Daher liefert die geometrische Charakterisierung hierzu einen vertiefenden Einblick.

#### Porenverteilungen

In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse der Porenradienverteilung dargestellt. Von oben nach unten sind hierzu pro Zeile die Verteilungen der Proben A bis C abgebildet. Auf Basis der extrahierten Skelette, mit den lokalen Porenradien  $r_p$  und insgesamt  $N$  zugrundeliegenden Werten, wurden zunächst die diskreten Porenwerte in Histogrammen zusammengefasst. Diese besitzen alle die gleiche Klassenbreite von  $b_p = 0,21 \mu\text{m}$ , wodurch ,abhängig vom minimalen  $r_p^{\min}$  und maximalen  $r_p^{\max}$  Porenradius, die Anzahl der Klassen  $i$  aus

$$i = \frac{r_p^{\max} - r_p^{\min}}{b_p} \quad (6.1)$$

resultieren. Die relative Häufigkeit  $H_i(r_p)$  der Porenradien  $r_p$  pro Klasse wurde dann mit

$$H_i(r_p) = \frac{h_i(r_p)}{N} \quad (6.2)$$

ermittelt. Hier entspricht  $h_i(r_p)$  der absoluten Häufigkeit, mit der die Porenradien pro Klasse auftauchen. Um eine quantitative Vergleichbarkeit der Histogramme zu ermöglichen, wurden weiterhin die diskreten Verteilungen der Porenradien an eine kontinuierliche Verteilungsfunktion angenähert. Auf Grund der asymmetrischen Ausprägung der Histogramme wurde die stetige Lognormalverteilung

$$f_{\log}(r_p) = \frac{a}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\log}r_p} \exp \left\{ -\frac{(\ln(r_p) - \mu_{\log})^2}{2\sigma_{\log}^2} \right\} \quad (6.3)$$

angenommen. Hierbei stellen  $\sigma_{\log}$  und  $\mu_{\log}$  die Anpassungsparameter der stetigen Lognormalverteilung und  $a$  einen Skalierungsfaktor dar. Mithilfe der Verteilungsparameter werden dann als Vergleichsgrößen der Median  $M$ , der Erwartungswert  $E$ , die Varianz  $\text{VAR}$  sowie die Schiefe  $\gamma_m$  der Verteilungen wie folgt ermittelt

$$M = e^{\mu_{\log}}, \quad E = e^{\mu_{\log} + \frac{\sigma_{\log}^2}{2}},$$
$$\text{VAR} = e^{2\mu_{\log} + \sigma_{\log}^2} \cdot (e^{\sigma_{\log}^2} - 1), \quad \gamma_m = (e^{\sigma_{\log}^2} + 2) \sqrt{e^{\sigma_{\log}^2} - 1}$$

Zusätzlich wurden die diskreten und kontinuierlichen Verteilungen der Proben einem statistischen Test unterzogen, um zu überprüfen, ob die diskreten Verteilungen einer Lognormalverteilung folgen. Hierzu wurde der Kolmogorow-Smirnow-Test (K-S-Test) herangezogen. Dieser K-S-Test ermöglicht den Vergleich von zwei Verteilungsfunktionen, ohne die zugrundeliegende Funktion überhaupt zu kennen. Demnach sind diese sogenannten nicht parametrischen

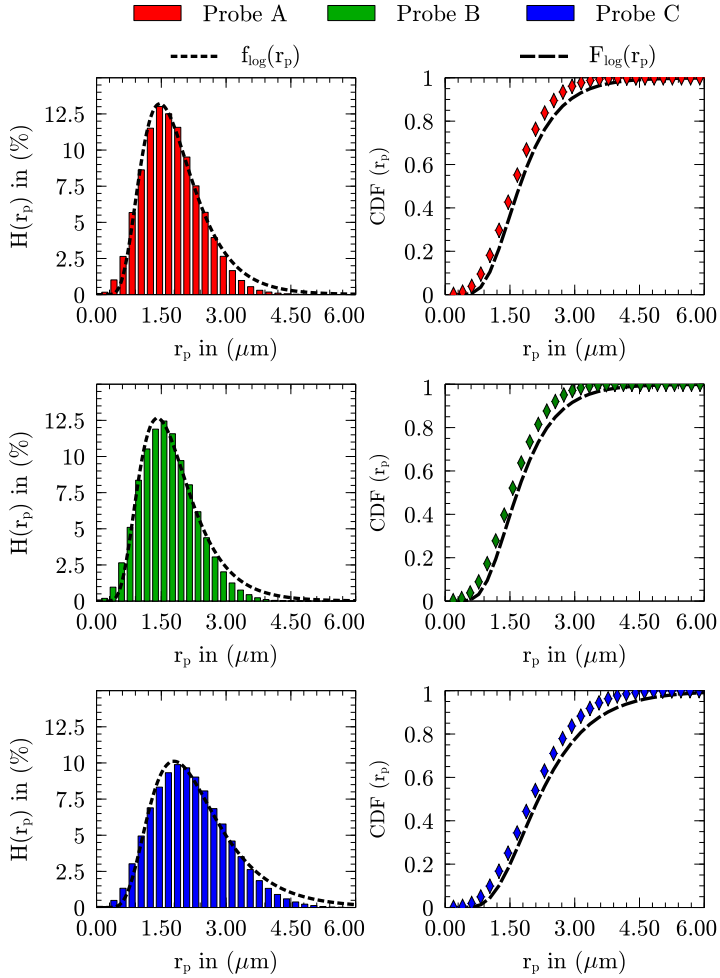


Abbildung 6.5: Resultierende Porenradienverteilung der Proben A, B und C in den jeweiligen Zeilen (von oben nach unten). Gezeigt ist die relative Häufigkeit  $H(r_p)$  der Porenradien  $r_p$  bei einer Klassenbreite von  $b_p = 0,21 \mu\text{m}$  (linke Spalte), sowie die kumulierten Verteilungsfunktionen  $F(r_p)$  (rechte Spalte).

Tests auch sehr gut geeignet, um diskrete Verteilungen zu überprüfen. Die kumulierten Verteilungsfunktionen (cumulative distribution function (CDF)) der diskreten Porenradienwerte  $F(r_p)$ , mit

$$F_i(r_p) = \sum_{n=1}^i h_n(r_p), \quad (\text{Klassen aufsteigend sortiert}) \quad (6.4)$$

und der stetigen Funktion mit logarithmischer Verteilung  $F_{\log}(r_p)$

$$F_{\log}(r_p) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\ln(r_p) - \mu_{\log}}{\sigma_{\log} \sqrt{2}} \right) \right], \quad (6.5)$$

dienen als Ausgangssituation des Vergleichs, wobei  $\operatorname{erf}()$  die Fehlerfunktion darstellt. Der K-S-Test überprüft dann das Zutreffen von zweiseitig formulierten Hypothesen, der Null- und der Alternativhypothese. Während die Nullhypothese  $H_0$  besagt, dass die Verteilung der diskreten Daten einer Lognormalverteilung folgt, lautet die Aussage der Alternativhypothese  $H_1$ , dass die Daten einer alternativen Verteilung folgen. Das Testkriterium wird für jeden diskreten Klassenwert anhand der absoluten Differenzen beider Verteilungen

$$KS_i := \max |F_i(r_p) - F_{\log}(r_p)| \quad (6.6)$$

ermittelt, wobei die maximale Abweichung  $KN^{\max}$  als Vergleichswert gesehen wird. Die kritischen Werte  $KS_c$  der Teststatistiken liegen tabellarisiert in der Literatur vor und sind von der jeweiligen Anzahl der Klassen und dem Signifikanzniveau  $\alpha$  abhängig [267]. Liegt mindestens ein Wert der Teststatistik über dem tabellierten kritischen Wert ( $KS^{\max} > KS_c$ ), dann wird die Nullhypothese verworfen.

Für alle Proben wurde die Nullhypothese nicht verworfen, weshalb eine Lognormalverteilung angenommen werden kann. Abbildung 6.5 zeigt hierzu in der rechten Spalte die kumulierten Verteilungen. Die Ergebnisse der Statistik

sowie die Kenngrößen der stetigen Verteilungen für die Proben A-C sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der statistischen Auswertung der Porenverteilung für Probe A-C, mit den Kenngrößen der Lognormalverteilung, sowie Resultate der Teststatistik.

	Probe A	Probe B	Probe C
$\bar{r}_p = M(r_p)$ in ( $\mu\text{m}$ )	1,73	1,67	2,16
$E(r_p)$ in ( $\mu\text{m}$ )	1,88	1,82	2,37
$\text{VAR}(r_p)$ in ( $\mu\text{m}$ )	0,76	0,75	1,02
$\gamma$ in ( $\mu\text{m}$ )	0,201	0,205	0,217
$KS_c$ bei ( $\alpha = 5\%$ )[267]	0,238	0,238	0,242
$KS^{\text{max}}$	0,088	0,116	0,076

Ein Vergleich der Verteilungskenngrößen aller Proben zeigt zunächst die Gemeinsamkeit einer rechtsschiefen (asymmetrischen) Verteilung, da die Schiefe  $\gamma_m$  in allen Messungen positiv ( $\gamma > 0$ ) ist. Bei näherer Betrachtung ist dies für die Proben auch plausibel, da der Median  $M(r_p)$  stets kleiner ist als der Erwartungswert  $E(r_p)$ . Weiterhin ergeben sich für die Probe A und B sehr ähnliche Eigenschaften der Verteilungen. Dies ist auch zu erwarten, da der gleiche Membrantyp tomografiert wurde. Probe C hingegen weicht merklich ab. So zeigt sich zum einen, dass ein größerer Porenradius vorliegt und zum anderen, dass auch die resultierende Standardabweichung in Probe C höher ist und somit eine breitere Verteilung vorliegt. Mit dem Median als geometrisches Mittel der Verteilungen liegt für Probe A und Probe B ein mittlerer Porenradius der Membranstrukturen von  $\bar{r}_{p,A} = 1,73\mu\text{m}$  und  $\bar{r}_{p,B} = 1,67\mu\text{m}$  vor. Der Porenradius von Probe C ist mit  $\bar{r}_{p,C} = 2,16\mu\text{m} \sim 25\%$  bzw.  $\sim 30\%$  größer.

Zur Validierung der computergestützten Messungen wurden weiterhin die Porenradien der Proben mittels Kapillarflussporometrie experimentell ermittelt

(vgl. Abschnitt 5.1.2). Hierzu wurde nach der Druckscannmethode bei unterschiedlichen Druckrampen (zwischen  $500 \text{ s bar}^{-1}$  und  $2000 \text{ s bar}^{-1}$ ) die Gasdruckdifferenz erhöht und die resultierenden Porenradien arithmetisch gemittelt. Abbildung 6.6 zeigt hierzu die experimentellen Ergebnisse, zusammen mit den computergestützten Messungen, bei einer Druckrampe von  $1000 \text{ s bar}^{-1}$ . Die experimentell ermittelten Messwerte wurden aus der korrigierten differentiellen Filterströmung gewonnen und geben an, bei welcher Porengröße der Volumenstrom um wie viel Prozent zugenommen hat und kann damit als relative Häufigkeit einer bestimmte Porengröße interpretiert werden [108]. Daraus lässt sich dann der mittlere Porenradius ableiten, der in der Porometrie als mean flow pore size (MFP) bezeichnet wird. Neben dem mittleren Porenradius lassen sich weiterhin die minimalen,  $\text{MFP}^{\min}$ , und maximalen Porenradien,  $\text{MFP}^{\max}$ , ermitteln. Letzteres wird über den sogenannten Blasendruck (engl. *bubble point*) bestimmt [268]. In Tabelle 6.5 sind die Validierungsergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Zusammenfassung des Vergleichs zwischen experimenteller und computergestützter Porenverteilung.

	Probe A	Probe B	Probe C
$\bar{r}_P = M(r_P)$ in ( $\mu\text{m}$ )	1,73	1,67	2,16
$r_P^{\max}$ in ( $\mu\text{m}$ )	6,64	6,20	6,41
$r_P^{\min}$ in ( $\mu\text{m}$ )	0,173	0,173	0,173
$\bar{r}_{\text{MFP}}$ in ( $\mu\text{m}$ )	$1,53 \pm 0,11$	$1,53 \pm 0,11$	$1,64 \pm 0,12$
$r_{\text{MFP}}^{\max}$ in ( $\mu\text{m}$ )	$1,88 \pm 0,04$	$1,88 \pm 0,04$	$2,13 \pm 0,05$
$r_{\text{MFP}}^{\min}$ in ( $\mu\text{m}$ )	$1,49 \pm 0,21$	$1,49 \pm 0,21$	$1,64 \pm 0,12$

Die experimentellen Messungen zeigen zunächst den gleichen Trend wie die computergestützte Charakterisierung, d.h. auch mit der Porometrie ist ein größerer mittlerer Porenradius für die Probe C gegenüber Probe A bzw. B detektierbar<sup>3</sup>. Im direkten Vergleich zwischen Experiment und Skelettierung ist weiterhin zu beobachten, dass die mittleren Porenradien für alle Proben größere Werte bei der Skelettierung annehmen. Dieser Trend ist ebenfalls bei den maximalen Porenradien zu erkennen. Grund dafür ist die limitierende Eigenschaft der Porometrie. Sobald der engste Querschnitt entlang eines Porenpfades erreicht wurde, wird der dabei anliegende Druck zum Porenradius zurückgerechnet (vgl. Abb. 5.1). Auch wenn sich der Porenquerschnitt nach der detektierten Engstelle wieder vergrößert, geht dies nicht mehr in die Messung mit ein, da eine größere Pore wiederum einem geringeren Druck entspricht. Damit unterschätzt die Porometrie den mittleren Porenradius. Die Skelettierung hingegen detektiert konsequent alle Porenradien im gesamten Porenraum der Membranstrukturen. Weiterhin ist in Abbildung 6.6 zu beobachten, dass die experimentellen Messungen für die relative Häufigkeit bei einem bestimmten Wert  $r_p$  ungefähr  $\sim 80\%$  (Probe A, Probe B) und sogar fast  $\sim 90\%$  (Probe C) der Porengrößen detektiert. Verursacht wird dies möglicherweise durch die hochporöse und sehr offenporige Membranamorphologie, bei der definierte Poren durch die Porometrie nicht erkannt werden. Damit sind Aussagen über zugrundeliegende Verteilungen mit der Kapillarflussporometrie für die untersuchten Membrantypen nicht möglich, da nur ein sehr enger Porenradienbereich extrahiert werden kann (vgl. Abb. 6.6 (rechte Spalte)).

Mit einer begründeten Abweichung der mittleren Porenradien, von  $\sim 13\%$  und  $\sim 9\%$ , zwischen Porometrie und Skelettierung, ist somit für Probe A bzw. Probe B eine validierte Bestimmung der Porenradien über die Skelettierungsmethode möglich. Die erhöhte Abweichung von knapp  $\sim 30\%$ , bei Probe C, wird

<sup>3</sup> Da Probe A und B den gleichen Membrantyp repräsentieren, sind die experimentellen Ergebnisse auf beide Proben übertragbar.



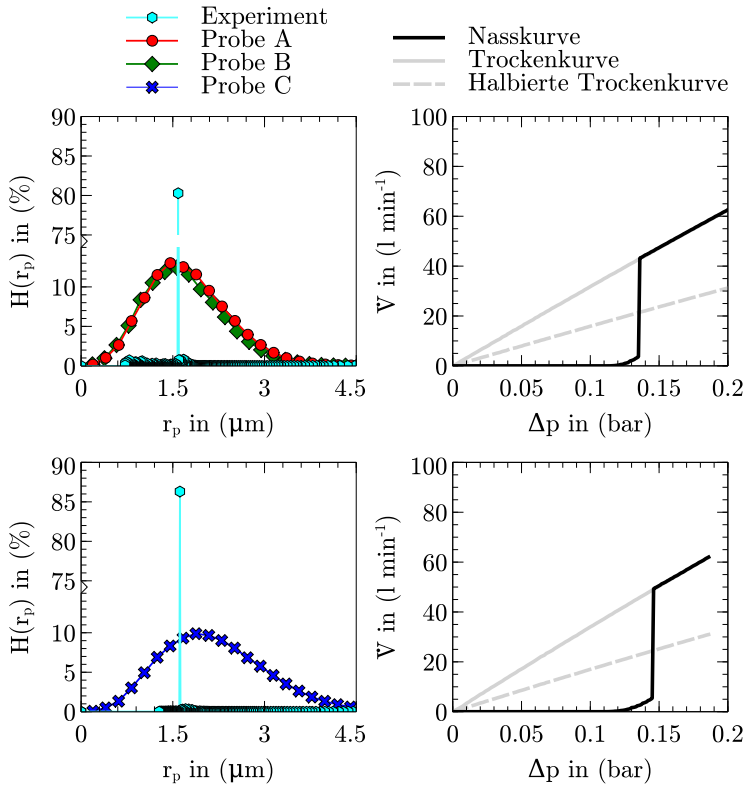


Abbildung 6.6: Durch Skelettierung ermittelte Porenverteilungen, zusammen mit Ergebnissen aus der Kapillarflussporometrie, bei einer Druckrampe von  $1000 \text{ s bar}^{-1}$ , für die Proben A und B (links oben) und für die Probe C (links unten). Die experimentellen Nasskurven, Trockenkurven und halbierten Trockenkurven der Messungen für Proben A und B (rechts oben) bzw. Probe C (rechts unten).

in Abschnitt 6.3.3 anhand der bestimmten Profilverläufe über die Membrandicke weiter diskutiert.

Auf Basis der CT-Datensätze können durch die Skelettierung ganze Porenradialverteilungen extrahiert und analysiert werden. Abbildung 6.7 zeigt hierzu beispielhaft für Membranprobe A das resultierende Skelett, einschließlich

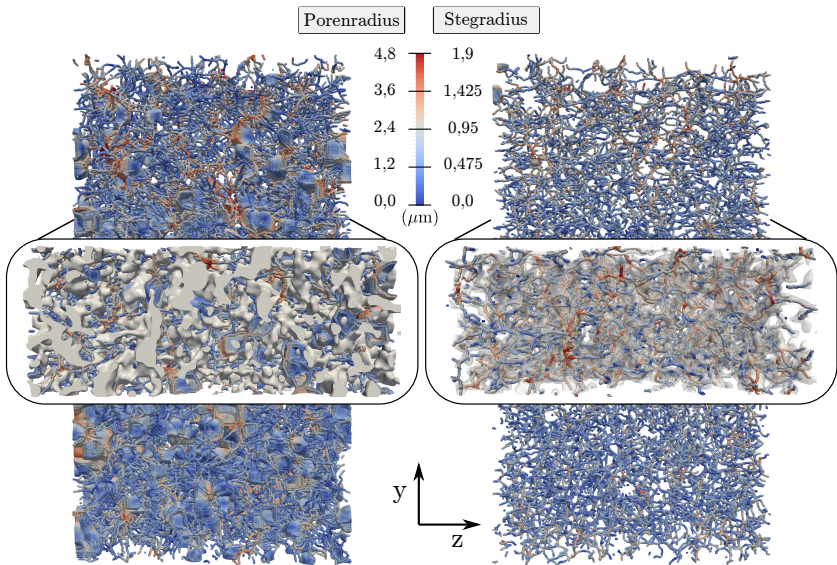


Abbildung 6.7: Visualisierung der extrahierten Skelette aus dem Poren- und dem Strukturraum am Beispiel der Membranprobe A. Die individuellen Positionen, entlang der Medial-Achse, sind nach dem lokal gemessenen Poren- bzw. Stegradus farblich kodiert.

Farbcodierung, die die lokalen Porenradien repräsentiert. Als weiterer großer Vorteil ist die Charakterisierung nicht nur auf den Porenraum beschränkt, sondern kann auch auf den Strukturraum der Materialmatrix angewendet werden. Auch hierfür ist in Abbildung 6.7 am Beispiel von Probe A das Ergebnis der hybriden Methode visualisiert. In beiden Fällen lassen die ortsbezogenen Informationen über Porenradien bzw. Stegradien auch die Darstellung von Profilen, beispielsweise über die Membrandicke, zu, worauf im weiteren Verlauf dieser Arbeit ebenfalls eingegangen wird.

## Stegdickenverteilungen

Analog zur Porenradienverteilung, wurde auch die Stegradienverteilung auf Basis der extrahierten Skelette im Strukturraum für jede Probe bestimmt. Die diskreten Stegradien  $r_s$  von insgesamt  $N$  erfassten Werten wurden auch hier in Histogrammen bei einer Klassenbreite von  $b_i = 68 \text{ nm}$  zusammengefasst und zur besseren Vergleichbarkeit an kontinuierliche Verteilungsfunktionen angenähert. Eine qualitative Beurteilung der Histogramme zeigt eine symmetrische Verteilung der relativen Häufigkeiten  $H(r_s)$ , weshalb zunächst von einer Normalverteilung

$$f_{\text{norm}}(r_s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_n r_s} \exp \left\{ -\frac{(r_s - \mu_n)^2}{2\sigma_n^2} \right\}, \quad (6.7)$$

ausgegangen wurde. Hierbei stellt  $\mu_n$  den Erwartungswert und  $\sigma_n$  die Standardabweichung dar, die als Vergleichsgrößen herangezogen werden. Im Gegensatz zur Lognormalverteilung fällt der Median mit dem Erwartungswert zusammen und kann für die Stegradienverteilung mit dem arithmetischen Mittel gleichgesetzt werden. Des Weiteren wurde auch für die diskreten Stegradienverteilungen und die angepassten stetigen Normalteilungen ein Kolmogorow-Smirnow-Test (K-S-Test) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Stegradienverteilungen werden in Abbildung 6.8 grafisch dargestellt.

Von oben nach unten werden in jeder Zeile die Verteilungen für die Proben A, B und C präsentiert. Die jeweiligen Zeilen zeigen weiterhin links die relativen Häufigkeitsverteilungen  $H(r_s)$  (siehe Gl. 6.2), zusammen mit den stetigen Verteilungsfunktionen  $f_{\text{norm}}(r_s)$ , und rechts die entsprechenden kumulativen Verteilungen der diskreten  $F_i(r_s)$ -Werte und der stetigen Funktion  $F_{\text{norm}}(r_s)$

$$F_{\text{norm}}(r_s) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{r_s - \mu_n}{\sigma_n \sqrt{2}} \right) \right]. \quad (6.8)$$

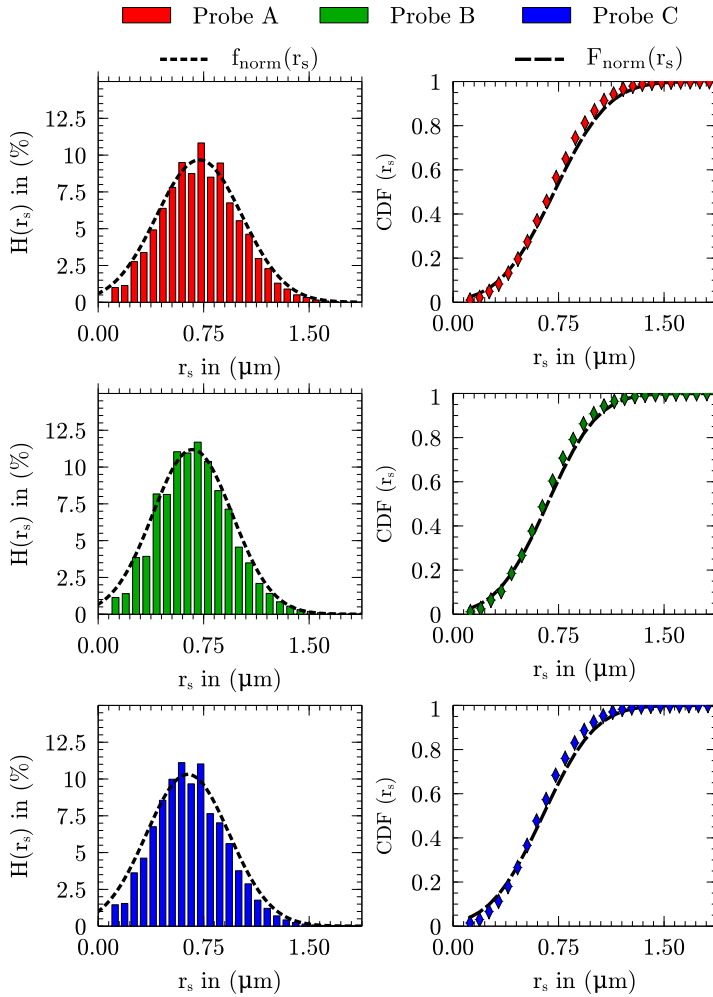


Abbildung 6.8: Resultierende Stegradienverteilung der Proben A, B und C. Gezeigt ist die relative Häufigkeit  $H(r_s)$  der Stegradien  $r_s$  (links) sowie die kumulativen Verteilungsfunktionen  $F(r_s)$  (rechts).

Auf Basis der kumulativen Verteilungen erfolgt die Berechnung des  $KS$ -Wertes durch

$$KS_i := \max |F_i(r_s) - F_{\text{norm}}(r_s)|. \quad (6.9)$$

Für die ermittelten Stegradienverteilungen liegen bei einem angenommenen Signifikanzniveau von 5 % für alle Proben die maximalen  $KS$ -Werte  $KS^{\text{max}}$  unter den jeweiligen kritischen Werten  $KS_c$ . Dadurch muss erneut die Nullhypothese mit der Annahme, dass die Verteilungen allgemeinen Normalverteilungen folgen, nicht verworfen werden. Eine allgemeine Normalverteilung kann deshalb angenommen werden. Tabelle 6.6 fasst hierzu die charakteristischen Kenngrößen für die Proben A-C sowie die Ergebnisse der Teststatistik zusammen.

Tabelle 6.6: Ergebnisse der statistischen Auswertung der Stegradienverteilungen für Probe A-C, mit den Kenngrößen der Normalverteilung, sowie Resultate der Teststatistik.

	Probe A	Probe B	Probe C
$\bar{r}_S = \mu_n$ in ( $\mu\text{m}$ )	0,72	0,67	0,64
$\sigma_n$ in ( $\mu\text{m}$ )	0,31	0,28	0,30
$KS_c$ bei ( $\alpha = 5\%$ )[267]	0,250	0,246	0,242
$KS^{\text{max}}$	0,056	0,056	0,061

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt zum einen, dass Probe A und Probe B erwartungsgemäß mit einem Unterschied von  $\sim 7\%$  einen sehr ähnlichen Erwartungswert für die Stegradien besitzt. Obwohl Probe C gegenüber Probe A und B einen deutlichen Unterschied im mittleren Porenradius ( $\sim 30\%$ ) aufzeigt, liegt der Erwartungswert der Stegradien mit  $\sim 12\%$  bzw.  $\sim 4\%$  in einem vergleichbaren Bereich. Weiterhin zeigen die Verteilungen eine vergleichbare Standardabweichung. Bei der Betrachtung der relativen Standardabweichung, die sich aus  $\mu_n/\sigma_n$  berechnen lässt, ist zu erkennen, dass mit Werten von 43 %, 47 % und 46 % für Proben A, B und C die Verteilungen sehr ähnlich sind.

42 % und 47 % für Probe A, B bzw. C breite Streuungen in den Verteilungen vorliegen.

Auch wenn die Stegradien sowie die entsprechenden Verteilungen bei allen Proben in ähnlichen Bereichen liegen, zeigt sich bei Probe C ein beachtlicher Unterschied in den mittleren Porengrößen. Diese sind bei den Proben A und B größer und resultieren in einer Erhöhung der Porosität in Probe C. Der nachfolgende Abschnitt beleuchtet unter anderem die Porosität und zeigt weiterhin charakteristische Merkmalsverläufe über die Membrandicke auf.

### 6.3.3 Profile der Eigenschaften

Bisher wurden die charakteristischen Poren- bzw. Stegradienverteilungen über die kompletten Ausschnitte betrachtet und somit wichtige Eigenschaften im Mittel extrahiert. Als nächster Schritt wurden die Verläufe verschiedener Eigenschaften entlang der x-,y- und z-Koordinatenrichtung durch eine schichtweise Analyse der CT-Daten bestimmt und damit einer der wesentlichen Vorteile der rein computergestützten Charakterisierung ausgenutzt. Zu den untersuchten Eigenschaften zählen die Porosität, die spezifische Oberfläche sowie die Poren- und Stegdicke.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die vertikale y-Koordinatenrichtung der Membrandicke folgt und die beiden lateralen x- und z-Koordinatenrichtungen für den Flüssigkeitstransport relevant sind. Hinsichtlich der strukturellen Charakterisierung werden die lateralen Richtungen weiterhin in die Produktionsrichtung (x-Richtung) und quer zur Produktionsrichtung (z-Richtung) eingeteilt. Des Weiteren wird produktionsbedingt bei der sichtbaren Membranoberfläche (makroskopische und nicht intrinsische Oberfläche) zwischen der Luft- und der Bandseite unterschieden. Da die Zuordnung nach den Computertomografiemessungen der Membranproben nicht mehr möglich war, erfolgte eine qualitative Zuordnung. Abbildung 6.9 zeigt hierzu für jede Probe die beiden Seiten mit den jeweiligen Zuordnungen.

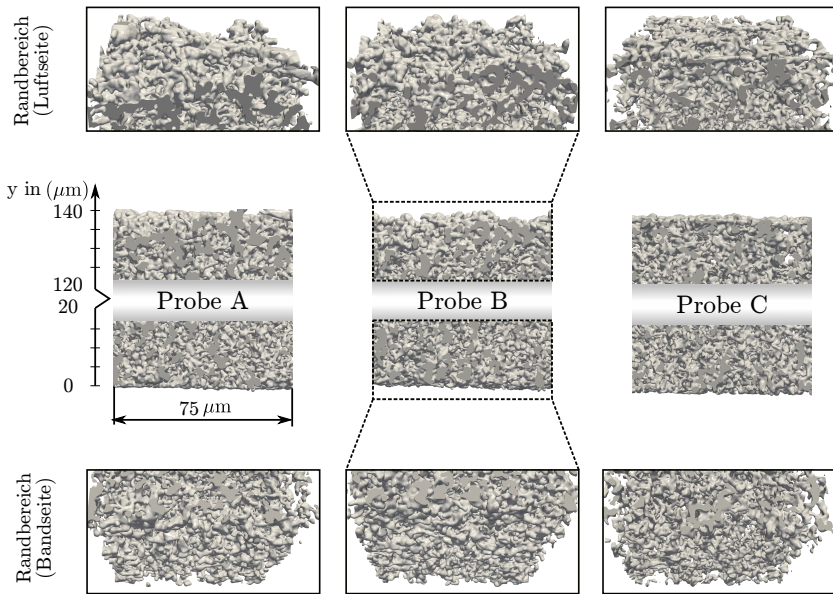


Abbildung 6.9: Darstellung der Randbereiche, mit Zuordnung in Band- bzw. Luftseite. Die Grundfläche beträgt  $(75 \times 75) \mu\text{m}^2$ .

Es ist deutlich zu erkennen, wie die Bandseite eine gleichmäßigere Flächencharakteristik aufzeigt. Dies ist auch zu erwarten, da das Metallband der Ziehmaschine während des Entstehungsprozesses der Membran als Auflagefläche dient und somit die Membranfläche bandseitig beeinflusst. Im Gegensatz hierzu besitzt die Luftseite einen zusätzlichen Freiheitsgrad und kann gegenüber der Luftatmosphäre eine unbeeinflusste Membranfläche entwickeln.

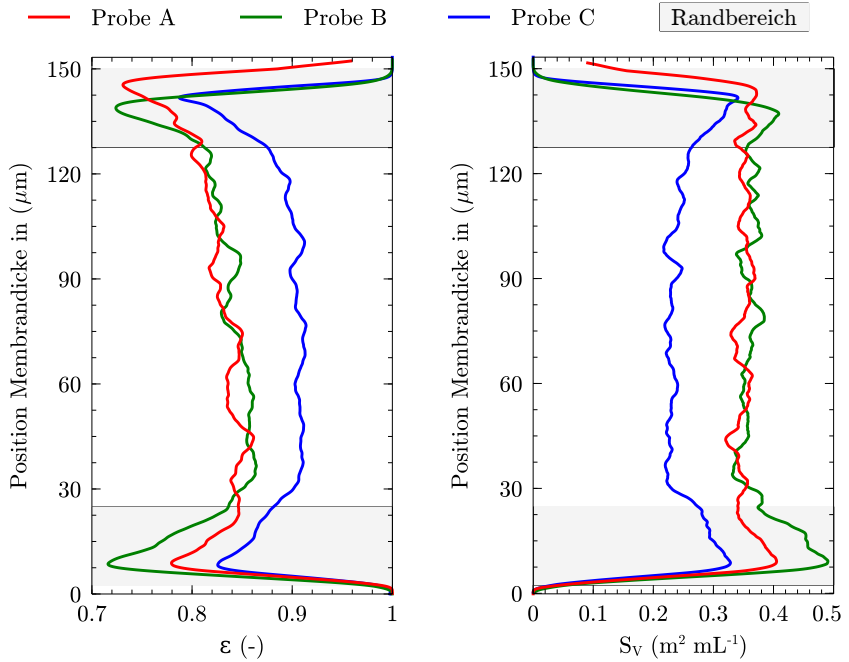


Abbildung 6.10: Verlauf der Porosität (links) und der spezifischen Oberfläche (rechts) über die Dicke der Membranproben (y-Koordinatenrichtung), wobei pro Position die Werte in der xz-Ebene gemittelt wurden. Der graue Bereich markiert qualitativ die Randbereiche.

### Membrandicke (y-Koordinatenrichtung)

Zur Ermittlung der Porositätsverläufe in die vertikale y-Koordinatenrichtung wurde durch Mittelung der Porosität in der xz-Ebene die Gleichung 3.32 angewendet

$$\varepsilon(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{N_x \cdot N_z} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{k=1}^{N_z} I_P(\mathbf{x}). \quad (6.10)$$

Abbildung 6.10 zeigt hierzu links die resultierenden Verläufe der Porosität über die Membrandicke.



Für alle Proben ist zu beobachten, dass sowohl luft- als auch bandseitig eine niedrigere Porosität im Vergleich zum restlichen Verlauf über die Membrandicke vorliegt. Dieser Porositätsgradient hat auf beiden Seiten eine Eindringtiefe von jeweils  $\sim 20\mu\text{m}$  und beträgt damit insgesamt  $\sim 28\%$  der Gesamtdicke. Die Unterschiede zwischen minimalen und maximalen Porositätswerten betragen für Probe A  $\sim 17\%$ , für Probe B  $\sim 20\%$  und für Probe C  $\sim 16\%$ , bei mittleren Porositäten von  $\epsilon_A = 82,4\%$ ,  $\epsilon_B = 82,02\%$  und  $\epsilon_C = 88,9\%$ . Im Vergleich zwischen den Proben liegen die minimalen und maximalen Messwerte im ähnlichen Prozentbereich und zeigen weiterhin keine gravierenden Unterschiede, im Bezug auf die Luft- bzw. Bandseite.

Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche  $S_V$  (siehe Gl. 3.34) wird entsprechend der Porosität vorgegangen. Pro Ebene wird die Länge des Interfaces zwischen Poren- und Strukturraum bestimmt und mit der Gesamtfläche in der Ebene wie folgt in ein Verhältnis gesetzt

$$S(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{N_x \cdot N_z} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{k=1}^{N_z} |\nabla I(\mathbf{x})| \hat{S}(\mathbf{x}). \quad (6.11)$$

Das rechte Diagramm in Abbildung 6.10 präsentiert grafisch die resultierenden Verläufe der spezifischen Oberflächen für die untersuchten Membranproben. Zunächst fällt auch bei den Profilen der spezifischen Oberflächen auf, dass luft- und bandseitig wieder Randbereiche mit relativ hohen Gradienten in den Oberflächen vorliegen. Bezogen auf die Eindringtiefe decken sich diese mit den Bereichen der Porositätsgradienten (jeweils  $\sim 14\%$  der Gesamtdicke). Weiterhin zeigt sich im Kernbereich von  $\sim 30\mu\text{m}$  bis  $\sim 120\mu\text{m}$ , dass die Struktur gleichmäßigere Eigenschaften besitzt. Die mittleren Werte für die spezifische Oberfläche betragen für Probe A und Probe B  $0,36 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$  und  $0,38 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$ . Für Probe C wurde eine geringere Oberfläche mit  $0,26 \text{ m}^2 \text{ mL}^{-1}$  ermittelt. Im Vergleich zur Porosität, bei der Probe C einen höheren Wert aufzeigt als Probe A bzw. B, ist somit für die spezifische Oberfläche ein umgekehrter Trend zu beobachten. Dieser äußert sich rein qualitativ durch eine Achsenspiegelung des

Verlaufs gegenüber der Porosität. Mit den bereits bekannten Messwerten für die Poren- und Stegradien lässt sich diese Beobachtung auch begründen. Bei der Annahme, dass ein gleiches Volumenelement von Probe A (Probe B) und Probe C untersucht wird, liegt bei Probe C, mit einer höheren Porosität, umgekehrt auch weniger Strukturvolumen vor ( $\psi_A > \psi_C$ ). Nun wurde bereits beobachtet, dass die mittleren Stegradiengrößen keine erheblichen Unterschiede aufzeigen, die mittleren Porenradien mit größeren Poren in Probe C allerdings schon. Als Konsequenz muss die resultierende Membranstruktur mit der höheren Porosität und den größeren mittleren Porenradien bei gleichen mittleren Stegradien eine geringere spezifische Oberfläche besitzen. In den Randbereichen ist dieser Trend ebenfalls zu beobachten und wird sogar noch durch die Zunahme der Stegradien und die Abnahme der Porosität verstärkt, wie in Abbildung 6.11 gezeigt. Des Weiteren zeigt sich für die Proben A und B auf der Bandseite eine stärkere Erhöhung der spezifischen Oberfläche, im Vergleich zur Luftseite, wohingegen die Probe C einen eher symmetrischen Verlauf aufzeigt. Für die Proben A, B und C ergeben sich hierbei prozentuale Erhöhungen der Minimal- zu Maximalwerte der spezifischen Oberfläche von 28 %, 49 % und 64 %.

Zur Erklärung der Asymmetrie im spezifischen Oberflächenverlauf von Probe A und B, sowie der Symmetrie bei Probe C, können weiterhin die Profile der mittleren Poren- und Stegradien herangezogen werden. Die Bestimmung dieser Verläufe basiert auf den Koordinaten der extrahierten Skelette  $\mathbf{x}_s \in \mathcal{X}$ , mit der Gesamtanzahl an Skelettpunkten von  $N_s$ , sowie auf den entsprechenden Werten der Distanzfelder  $D(\mathbf{x}_s)$ . Für den Poren- bzw. Strukturraum können somit auch hier die Werte an den vorhandenen Koordinaten ebenenweise durch die Anzahl der Skelettpunkte pro Ebene  $N_{s,xz}$  gemittelt werden

$$r_P(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{N_{s,xz}} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{k=1}^{N_z} D(\mathbf{x}_s). \quad (6.12)$$

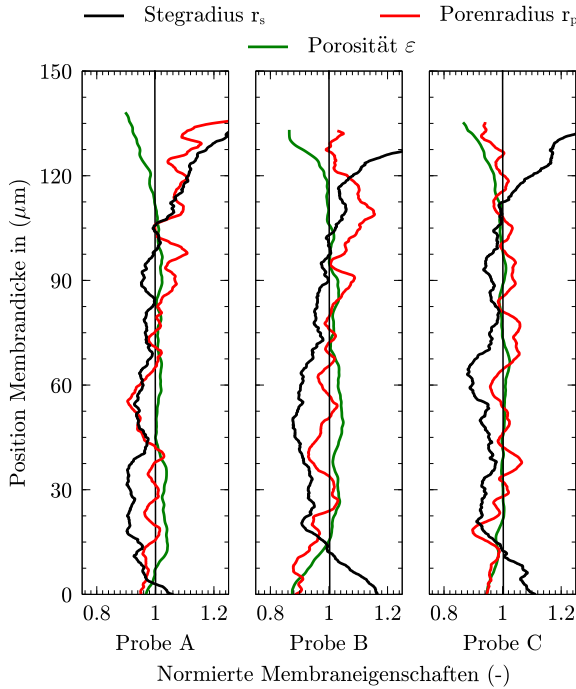


Abbildung 6.11: Direkter Vergleich des Verlaufs der Porosität, der Porenverteilung und der Stegradienverteilung. Die Verläufe sind mit den jeweiligen Mittelwerten normiert und wurden mit einem gleitenden Mittelwert von  $\pm 15$  Voxel geglättet.

Abbildung 6.11 zeigt hierzu die normierten Profile für die Poren-, die Stegradien und zusätzlich die Porosität, wobei die Messwerte durch einen gleitenden Mittelwert von  $\pm 15$  Voxel ( $\hat{=} \pm 2,25 \mu\text{m}$ ) geglättet wurden. Zur Normierung wurden als Bezugsgrößen die jeweiligen Mittelwerte verwendet.

Zum einen zeigt Abbildung 6.11, dass bei allen Proben die Bandseite ( $\mathbf{x}(i, j = 0, k)$ ) gleiche Tendenzen besitzt. So verringert sich die Porosität und der mittlere Porenradius, wohingegen sich der Stegradius erhöht. An der Luftseite ist

ebenfalls bei allen Proben die Porosität reduziert und die Stegradien sind vergrößert. Im Gegensatz zu Probe A und Probe B, bei denen die Porenradialen im luftseitigen Randbereich vergrößert sind und somit der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche entgegenwirken, zeigt sich bei Probe C eine Verringerung der mittleren Porengröße. Folglich zeigen die betrachteten Eigenschaften bei Probe C in den beiden Randbereichen ähnliche Verhältnisse, was sich wiederum in symmetrischen Profilen äußert. Probe A und B hingegen zeigen asymmetrische Eigenschaftsprofile (vgl. Abb. 6.10).

Es sei darauf hingewiesen, dass in Abbildung 6.11 die Profile im Randbereich zugeschnitten wurden, da speziell bei der Skelettierung des Porenraums die Topologie durch die Randbedingungen verfälscht werden kann. Daher wurden zur Darstellung als obere, sowie untere Grenze die Spitzenwerte der Porosität bzw. der spezifischen Oberfläche gewählt (vgl. Abb. 6.10).

### **Laterale Richtungen (x- und z-Koordinatenrichtungen)**

Zur Ermittlung der lateralen Eigenschaftsprofile wurde analog zur vertikalen Richtung vorgegangen und Gleichung 6.10, 6.11 und 6.12 in den xy- bzw. yz-Ebenen der CT-Daten angewendet.

In Abbildung 6.12 sind hierzu die Ergebnisse der Profile grafisch dargestellt. Darin zeigen die Zeilen die einzelnen Proben und die Spalten die Messrichtung. Wie in Abbildung 6.11 für die Membrandicke bereits gezeigt, werden auch hier die unterschiedlichen Eigenschaften für jede Probe und jede Richtung zusammen geplottet. Durch die Normierung auf die Mittelwerte ist diese Visualisierung möglich. Weiterhin lassen sich dadurch direkt die Abweichungen vom Mittelwert ablesen, wobei anzumerken ist, dass diese bei der Darstellung der Profile um  $\pm 15$  Voxel über einen gleitenden Mittelwert gefiltert wurden.

In Abbildung 6.12 ist zu erkennen, dass die Eigenschaftsverläufe aller Proben durch die Heterogenität der Mikrostrukturen schwanken. In x-Koordinatenrichtung ist dabei keine Abweichung vom Mittelwert zu beobachten, die größer

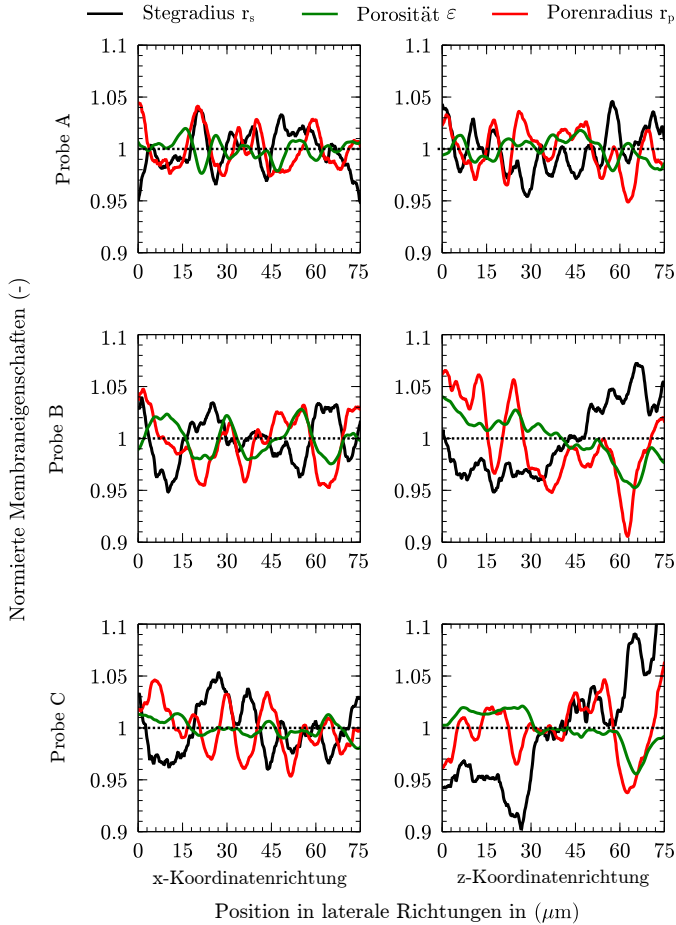


Abbildung 6.12: Eigenschaftsprofile in die beiden lateralen Richtungen. Aufgetragen sind die mit dem jeweiligen Mittelwert normierten Eigenschaften entlang der x- bzw. z-Koordinatenrichtung mit einer Gesamtlänge von 75  $\mu\text{m}$  (500 Voxel). Die Profile wurden mit einem gleitenden Mittelwert von  $\pm 15$  Voxel geglättet.

als  $\pm 6\%$  ist. Für die z-Koordinatenrichtung ist für Probe A ebenfalls eine relativ geringe Schwankung der Werte zu beobachten, wohingegen Probe B und

Probe C mit  $\sim 11\%$  im Maximalwert etwas stärker von den Mittelwerten abweichen. Im Vergleich zu den Eigenschaftsprofilen über die Membrandicke, bei denen durch die Randbereiche Abweichungen von über  $20\%$  beobachtet wurden, ist für die lateralen Richtungen keine weitere Einteilung in Bereiche notwendig. Hinsichtlich der lateralen Flüssigkeitsausbreitung sind also keine weiteren Bereiche mit variierenden Eigenschaften zu erwarten, die bei der makroskopischen Modellierung mit berücksichtigt werden müssen. In Abschnitt 6.6 wird diese Annahme durch die Existenzprüfung eines repräsentativen Volumenelements bestätigt.

## 6.4 Physikalische Charakterisierung

Bei der physikalischen Charakterisierung werden in dieser Arbeit Methoden angewendet, die auf partiellen Differentialgleichungen basieren und das Lösen von Transportvorgängen im Porenraum ermöglichen. Hierbei wird für die Tortuositätsbestimmung eine effektive Leitfähigkeit über das Lösen einer Laplace-Gleichung ermittelt und zur Permeabilitätsbestimmung die Stokes-Gleichung im Porenraum gelöst.

### 6.4.1 Tortuosität

Zur Bestimmung der Tortuosität  $\tau$ , wie in Kapitel 5.4 beschrieben, wird die Laplace-Gleichung Gl. 5.20 numerisch gelöst und dadurch die effektive Leitfähigkeit des komplexen Porenraumes bestimmt (vgl. Gl. 5.22). Hierzu werden als Randbedingungen eine Potentialdifferenz von  $\Delta\Phi = 1\text{ V}$  über zwei Ränder

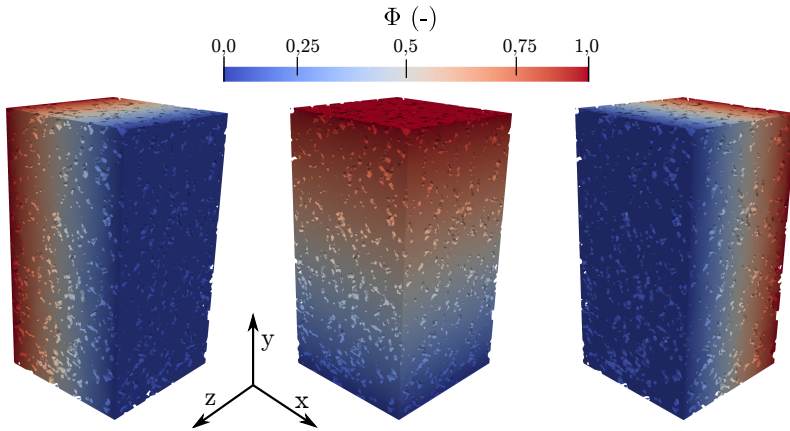


Abbildung 6.13: Resultierende Potentialfelder für Probe A. Gelöst wurde Gl. 5.20 unter einer angenommenen Potentialdifferenz von  $\Delta\Phi = 1\text{ V}$  und einer homogenen Neumann-Randbedingung. Die Gebietsgröße der Ausschnitte beträgt in der Grundfläche  $(75 \times 75)\mu\text{m}^2$  ( $500 \times 500$  Zellen) und je nach Probe in der Höhe zwischen  $132,75\mu\text{m}$  (885 Zellen) und  $138\mu\text{m}$  (920 Zellen).

der Membranstruktur definiert und die verbleibenden Ränder über eine homogene Neumann-Randbedingung als isolierend angenommen. Durch systematisches Austauschen der Randbedingungen wurde die Tortuosität der Membranproben entlang der x-, y- und z-Koordinatenrichtungen ermittelt. Abbildung 6.13 zeigt hierzu beispielhaft die resultierenden Potentialfelder  $\Phi$  für die Probe A.

Es wird also deutlich, dass alle möglichen Transportpfade im komplexen Porenraum berücksichtigt werden und in die Bestimmung der Tortuosität mit einfließen. In Abbildung 6.14 sind des Weiteren die Ergebnisse der Tortuositätsmessungen für alle untersuchten Proben grafisch gegenübergestellt und die einzelnen Messwerte für die x-, y- und z-Koordinatenrichtung aufgetragen.

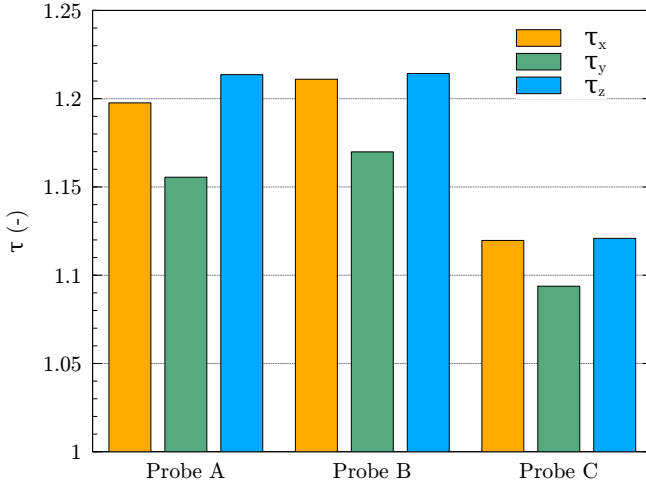


Abbildung 6.14: Ergebnisse der Tortuositätsmessungen für die Proben A, B und C.

Wie zu erwarten, zeigen Probe A und Probe B sehr ähnliche Tortuositäten in den Absolutwerten, die zwischen 1,15 und 1,21 liegen, wobei für Probe B konsistent höhere Tortuositäten gemessen wurden. Probe C zeigt hingegen niedrigere Tortuositätswerte, die sich zwischen 1,09 und 1,13 befinden. Die Unterschiede in den untersuchten Proben lassen sich in erster Linie mit den unterschiedlichen Porositäten begründen. Wird zunächst davon ausgegangen, dass alle Strukturen eine ähnliche Morphologie des Porenraums besitzen, dann ist nach Gleichung 3.41 zu erwarten, dass sich mit zunehmender Porosität die Tortuosität verringert ( $\tau \propto 1/\varepsilon^{m-1}$ ).

Aus den ermittelten Tortuositätswerten wird weiterhin über das Verhältnis der Minimal- und Maximalwerte ein Anisotropiegrad  $\eta_\tau$  wie folgt ermittelt

$$\eta_\tau = \frac{\tau_{\min}}{\tau_{\max}}, \quad (6.13)$$



wobei für eine isotrope Membranstruktur  $\eta = 1$  resultiert und mit steigender Anisotropie  $\eta < 1$  wird. Für die Proben A, B und C ergeben sich dadurch Anisotropiegrade von  $\tau_A = 0,95$ ,  $\tau_B = 0,96$  und  $\tau_C = 0,98$ . Von Probe A zu Probe B nimmt somit der Grad der Anisotropie ab. Für die lateralen Richtungen (x/z) lassen sich zusätzliche Anisotropiegrade ermitteln, die mit  $\tau_{A,lat} = 0,987$ ,  $\tau_{B,lat} = 0,998$  und  $\tau_{C,lat} = 0,998$  konsistent eine geringere Anisotropie, im Vergleich zu Minimal- und Maximalwert, aufzeigen. Dabei lassen sich auf Basis der sehr geringen Werte zunächst verschwindend geringe strukturelle Unterschiede der lateralen Richtungen vermuten. Tabelle 6.7 fasst hierzu die Ergebnisse der Anisotropiemessung zusammen und präsentiert des Weiteren die berechneten Anisotropiewerte aus der Tortuosität für Probe A-C.

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Tortuositätsmessungen für die Proben A, B und C, sowie Grad der Anisotropie für die Tortuosität  $\eta_\tau$ .

	Probe A	Probe B	Probe C
$\tau_x$ in (-)	1,198	1,211	1,119
$\tau_y$ in (-)	1,155	1,169	1,094
$\tau_z$ in (-)	1,214	1,214	1,121
$\eta_\tau = \frac{\tau_y}{\tau_z}$	0,95	0,96	0,98
$\eta_{\tau,lat} = \frac{\tau_x}{\tau_z}$ (lateral)	0,987	0,998	0,998

Bei näherer Betrachtung der Absolutwerte der Tortuosität ist zu beobachten, dass eine richtungsabhängige Staffelung auftritt. So ist bei allen untersuchten Proben die Tortuosität in vertikale Richtung (Membrandicke) am niedrigsten, gefolgt von der lateralen Richtung in Produktionsrichtung (x-Richtung). In die laterale Richtung, quer zur Produktionsrichtung (z-Richtung), wird schließlich der höchste Wert bestimmt. Über die Membrandicke ist damit die Gewundenheit des Transportpfades stets am geringsten und auch wenn die Unterschiede

in den lateralen Richtungen sehr gering sind, so ist die Gewundenheit quer zur Produktionsrichtung für alle Proben am stärksten. Durch die Betrachtung von Transportvorgängen wird zum ersten Mal in dieser Arbeit eine Richtungsabhängigkeit des Transportes durch die Membranstrukturen detektiert.

## 6.4.2 Permeabilität

Zur Bestimmung der Permeabilität werden die Stokes-Gleichungen im Porenraum der Membranproben numerisch gelöst. Als Randbedingungen werden hierzu die Druckrandbedingung (Ein-/Ausströmbedingung) und die Rutschbedingung auf den Gebietsrändern sowie die Haftbedingung auf der Membranoberfläche definiert (vgl. Abs 5.5.2). Weiterhin wird Wasser bei 20 °C als inkompressibles, newtonsches Fluid mit einer entsprechenden Viskosität von  $\mu = 1,0 \text{ mPa s}$  angenommen. Die anliegende Druckdifferenz wird mit 130 mbar in der Größenordnung des Kapillardrucks gewählt<sup>4</sup>. Um den gesamten Permeabilitätstensor zu erhalten, werden die Randbedingungen systematisch ausgetauscht, sodass für die x-, y- und z-Koordinatenrichtung jeweils ein Permeabilitätswert ermittelt werden kann. Da die Ränder mit Rutschbedingung für die Strömung in Normalenrichtung undurchlässig sind, treten quer zur Hauptströmungsrichtung nur geringe Geschwindigkeitskomponenten auf. Weiterhin sind die Druckgradienten quer zur Strömungsrichtung Null (vgl. Kap. 5.5.3). Daher werden die Nebendiagonalen (vgl. Gl 5.41) des Tensors vernachlässigt. Für die Proben A, B und C zeigt Abbildung 6.15 beispielhaft das Geschwindigkeitsfeld der Durchströmung in y-Richtung, die somit durch die Membrandicke verläuft.

In Abbildung 6.16 sind weiterhin die resultierenden Permeabilitäten  $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$  und  $K_{zz}$  für die Membranproben gegenübergestellt.

<sup>4</sup> Hierbei ist zu bemerken, dass der Druckgradient und die resultierende Geschwindigkeit, unabhängig von der gewählten Druckdifferenz, durch das Lösen der Stokes-Gleichungen linear zusammenhängen. Die Druckdifferenz beeinflusst also nicht die Permeabilitätsmessung.

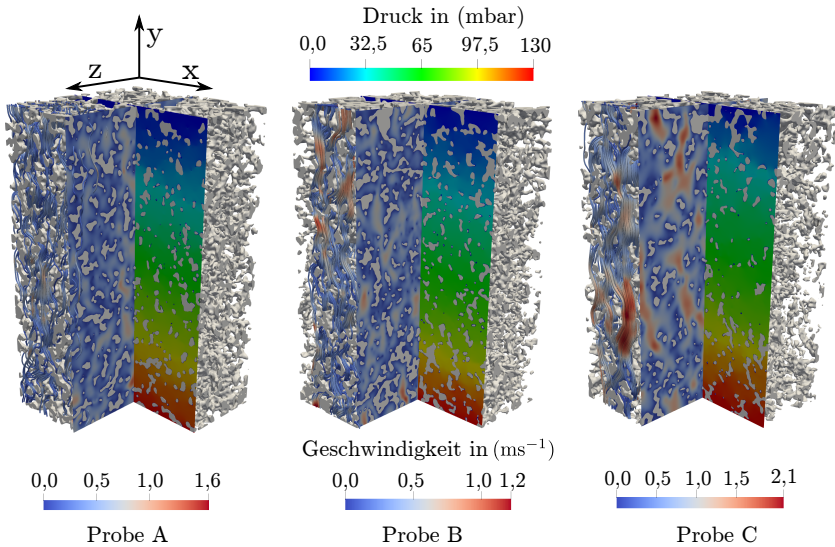


Abbildung 6.15: Visualisierung der Strömungssimulationen mit Druckdifferenz als Randbedingung. Gezeigt wird die Durchströmung der Membranproben in y-Koordinatenrichtung. Die Gebietsgrößen der Ausschnitte betragen in der Grundfläche  $(75 \times 75) \mu\text{m}^2$  ( $500 \times 500$ ) Zellen und je nach Probe in der Höhe zwischen  $132,75 \mu\text{m}$  (885 Zellen) und  $138 \mu\text{m}$  (920 Zellen).

Zunächst fällt direkt auf, dass für Probe A bzw. Probe B die berechneten Permeabilitäten zwar in einem ähnlichen Bereich liegen, allerdings konsistent niedrigere Werte für Probe B vorliegen. Gleichzeitig zeigt Probe C im Mittel mehr als doppelt so hohe Permeabilitätswerte auf. Zwischen den mittleren Permeabilitäten der Proben A und B liegt ein Faktor von 1,14, zwischen den Proben A und C ein Faktor von 2,1 und zwischen den Proben B und C ein Faktor von 2,4. Die Diskrepanz lässt sich mit der Kozeny-Carman-Gleichung 3.49 (KC-Gleichung) sehr gut erklären. Die KC-Gleichung bringt die Porosität  $\varepsilon$  und die spezifische Oberfläche  $S_V$  mit der Permeabilität in einen funktionellen Zusammenhang, wobei  $c$  einen geometrischen Anpassungsparameter darstellt [269]. Demnach ist  $K \propto 1/S_V^2$  bei  $\varepsilon = \text{konstant}$  bzw.  $K \propto \varepsilon^3$

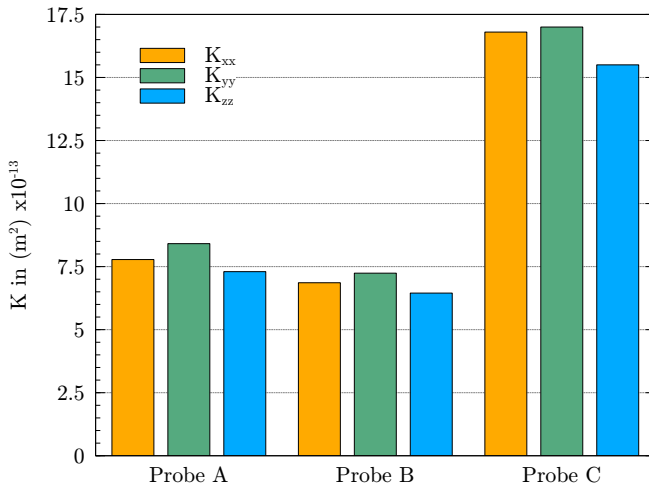


Abbildung 6.16: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen für die Proben A, B und C.

bei  $S_V = \text{konstant}$ , womit die Permeabilität nicht linear von den betrachteten Eigenschaften abhängt. Grundsätzlich nimmt nach der KC-Gleichung die Permeabilität mit zunehmender spezifischer Oberfläche oder mit abnehmender Porosität ab. Werden anhand der ermittelten Werte für die Porosität, sowie für die spezifische Oberfläche die Permeabilitäten abgeschätzt, dann ergibt sich auf Grund der leicht niedrigeren spezifischen Oberfläche bei gleicher Porosität eine höhere Permeabilität bei Probe A gegenüber Probe B. Der Faktor beträgt hierbei 1,11. Weiterhin lässt sich der Unterschied zwischen Probe A und C bzw. Probe B und C mit dem kumulierten Einfluss von  $\varepsilon$  und  $S_V$  ebenfalls abschätzen. Dabei sagt die KC-Gleichung bei einem gleichen geometrischen Anpassungsparameter einen Erhöhungsfaktor von 2,45 (Proben A und C) bzw. 2,73 (Proben B und C) voraus. Die ermittelten Ergebnisse sind durch vergleichbare Erhöhungsfaktoren plausibel, wobei zu bemerken ist, dass die Geometrie

einen starken Einfluss auf die Permeabilität ausübt. Bei einer gezielten Anpassung der KC-Gleichung an die Permeabilitätswerte muss der geometrische Parameter  $c$  berücksichtigt werden.

Aus den ermittelten Permeabilitätswerten lässt sich weiterhin ein Grad der Anisotropie bestimmen. Dieser Anisotropiegrad  $\eta$  wurde aus dem Verhältnis der minimalen und maximalen Permeabilitäten wie folgt gebildet [230]

$$\eta_K = \frac{K_{\min}}{K_{\max}}, \quad (6.14)$$

wobei für eine isotrope Membranstruktur  $\eta_K = 1$  resultiert und mit steigender Anisotropie  $\eta_K < 1$  wird. Durch die Definition einer Rutschrandbedingung auf den Gebietsrändern der CT-Daten, sind diese für die Flüssigkeit undurchlässig (vgl. Abs. 5.5.3). Die Strömung wird dadurch am globalen Koordinatensystem  $(x,y,z)$  ausgerichtet, wodurch das Hauptachsensystem des Permeabilitätstensors mit dem globalen System zusammenfällt. Dadurch können die Diagonaleinträge direkt ohne Hauptachsentransformation ins Verhältnis gesetzt werden. Für die Proben A, B und C ergeben sich somit Anisotropiegrade von  $\eta_{A,K} = 0,86$ ,  $\eta_{B,K} = 0,89$  und  $\eta_{C,K} = 0,91$ . Damit zeigt sich durch die Permeabilitätsmessung für Probe A die stärkste Anisotropie und für Probe C die schwächste Anisotropie. Zusätzlich wurden die Anisotropiegrade in den lateralen Richtungen bestimmt, wobei die Untersuchungen für Probe A und Probe B  $\eta_{A,B,\text{lat}} = 0,94$  und für Probe C  $\eta_{C,\text{lat}} = 0,92$  ergaben.

Des Weiteren ist bei näherer Betrachtung zu erkennen, dass alle Membranproben, wie bei der Tortuosität, ebenfalls eine Staffelung der hier gemessenen Eigenschaft besitzen. So zeigt die  $y$ -Richtung (Membrandicke) stets die höchste Permeabilität, gefolgt von der lateralen Richtung in Produktionsrichtung ( $x$ -Richtung). Am geringsten durchlässig ist die  $z$ -Koordinatenrichtung, die die laterale Richtung quer zur Produktionsrichtung darstellt. Das heißt, dass im Vergleich zu den beiden lateralen Strömungsrichtungen in Produktionsrichtung der Strömungswiderstand geringer ist als in die laterale Richtung quer zur Produktionsrichtung. Die höchste Durchlässigkeit zeigt die vertikale Richtung

entlang der Membrandicke. Im Vergleich zur Tortuosität zeigt sich ein reziproker Zusammenhang und äußert sich demnach durch die umgekehrte Staffelung mit der höchsten Tortuosität in der Richtung mit der geringsten Permeabilität ( $K \propto 1/\tau^2$ ) [202]. Die Auswirkung auf die resultierende kapillargetriebene Flüssigkeitsausbreitung in den lateralen Richtungen wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert. Tabelle 6.8 fasst die resultierenden Permeabilitätswerte, sowie die Anisotropiegrade zusammen.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen für die Proben A, B und C sowie die resultierenden Anisotropiegrade.

	Probe A	Probe B	Probe C
$K_{xx}$ in $(\text{m}^2) \times 10^{-13}$	7,78	6,86	16,83
$K_{yy}$ in $(\text{m}^2) \times 10^{-13}$	8,41	7,24	17,02
$K_{zz}$ in $(\text{m}^2) \times 10^{-13}$	7,30	6,45	15,54
$\eta_K = \frac{K_{zz}}{K_{yy}}$	0,86	0,89	0,91
$\eta_{K,\text{lat}} = \frac{K_{zz}}{K_{xx}}$ (lateral)	0,94	0,94	0,92

In puncto spezifischer Oberfläche wird davon ausgegangen, dass die Oberflächenrauigkeit, die sich durch Oberflächenporen auf den Strukturstege im Nanometerbereich äußert, keinen Einfluss auf die Permeabilität nimmt. Dies deckt sich auch mit Annahmen aus der Literatur, wonach Sackgassenporen zusammen mit den isolierten Poren den nicht leitenden Porenraum bilden und damit keinen Beitrag zum Flüssigkeitstransport leisten [202]. Werden die Mesoporen (2 nm-50 nm) auf der Membranoberfläche als Sackgassenporen deklariert, dann ist diese Annahme zulässig. Im Zusammenhang mit der Permeabilität wird daher der Porenraum mit der effektiven Porosität und der entsprechenden spezifischen Oberfläche definiert, wobei isolierte Poren und Sackgassenporen vernachlässigt werden.

## 6.5 Datengetriebene Charakterisierung - Anisotropiemessung

Die physikalische Analyse der Membranstrukturen ermöglichte im vorausgehenden Abschnitt unter anderem die Bestimmung der Tortuosität und der Permeabilität. Für alle drei Proben A, B und C zeigte sich eine richtungsabhängige Staffelung der Eigenschaften. Um diese anisotrope Charakteristik der Membranstrukturen näher untersuchen zu können, wurde eine datengetriebene Charakterisierung durchgeführt. Hierzu wurden nochmals die physikalischen Methoden aufgegriffen und des Weiteren eine statistische Methode, die Hauptkomponentenanalyse (PCA), herangezogen. In Kombination mit der Generierung von Membranstrukturen (vgl. Kap. 4.2), mit definierten Eigenschaften, werden weitere Blickwinkel auf die strukturelle Anisotropie der CT-Daten eröffnet.

Die Datengrundlage der datengetriebenen Charakterisierung wird durch ein generiertes Ensemble dargestellt, das aus insgesamt 8424 Membranstrukturen mit einer Gebietsgröße von  $(30 \times 30 \times 30) \mu\text{m}^3$  besteht. Die Strukturen besitzen unterschiedliche Eigenschaften, die sich in einem definierten Merkmalsbereich bewegen. Neben verschiedenen initialen Seed-Werten für das Voronoi-Diagramm wird die Morphologie durch die Porosität, die Porengröße (Anzahl der Voronoi-Punkte), sowie die künstliche Ausrichtung der Mikrostruktur über den Anisotropiefaktor (vgl. Kap. 4.2) beeinflusst. In Tabelle 6.9 sind hierzu die wichtigen Merkmalsbereiche zusammengefasst.

Tabelle 6.9: Merkmalsbereiche des generierten Ensembles für die datengetriebene Charakterisierung.

	$\epsilon$	$n$	$e$
Wertebereich	80 %-90 %	20-140	0,5-1.0

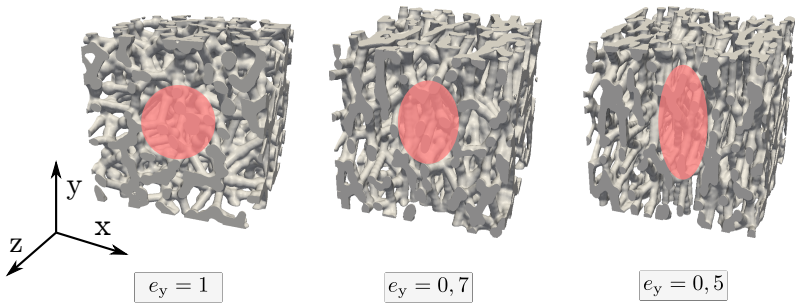


Abbildung 6.17: Generierte Membranstrukturen mit gleicher Porosität und identischer Anzahl an Voronoi-Punkten. Zur Verdeutlichung der aufgeprägten Anisotropie und der resultierenden Ausrichtung der Stege, nimmt der Anisotropiefaktor  $e_y$  für die  $y$ -Richtung von links nach rechts zu.

Abbildung 6.17 zeigt hierzu eine generierte Membranstruktur mit unterschiedlichen Anisotropiefaktoren und soll verdeutlichen, wie man sich die strukturelle Anisotropie als Ausrichtung der Stege für eine transversal isotrope Mikrostruktur vorzustellen hat (vgl. Kap. 3.6).

Ziel der datengetriebenen Charakterisierung ist einerseits die Bestätigung der gestaffelten Anisotropie in den Membranproben und die Verknüpfung der CT-Daten mit dem Anisotropiefaktor aus den generierten Membranstrukturen. Andererseits soll gezielt durch die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften die Verknüpfung mit den geometrischen Eigenschaften der generierten Membranstrukturen hergestellt werden. Durch die Verwendung der erstellten Datengrundlage soll damit eine verbesserte Vorhersage der Permeabilität ermöglicht werden.

### 6.5.1 Statistisch (PCA)

Zur statistischen Messung der Anisotropie, in den Membranstrukturen, wurde in dieser Arbeit eine Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component



analysis (PCA)) durchgeführt, die auf Zweipunktkorrelationen (ZPK) von dreidimensionalen digitalen Abbildern basiert (vgl. Kap. 5.6). Die digitalen Abbilder wurden hierbei zum einen mit dem bereits eingeführten Generierungsalgorithmus erstellt (vgl. Kap. 4.2) und zum anderen durch die vorgestellten CT-Daten gewonnen. Das generierte Ensemble wurde in [130] bereits veröffentlicht. Der Vergleich der einzelnen CT-Daten der Membranproben im Hauptkomponentenraum (PC-Raum) ist hingegen bisher noch nicht veröffentlicht. Für den Nachweis einer Anisotropie ist die künstliche Streckung der generierten Strukturen von besonderem Interesse, wobei zu bemerken ist, dass die Streckung nur in eine Richtung durch eine transversal isotrope Mikrostruktur realisiert wurde. Ziel der Analyse ist es, im transformierten Hauptkomponentenraum Überschneidungen zwischen den generierten und den realen Membranstrukturen zu beobachten und damit auch in den realen Strukturen eine Anisotropie durch die statistische Methode nachzuweisen.

Zunächst ergab die PCA, dass die ersten vier Hauptkomponenten 94 % der Varianz zwischen den Zweipunktkorrelationen im studierten Ensemble abbildet werden. Anhand der resultierenden Basisvektoren können die Merkmale identifiziert werden, die am meisten zum Unterschied der Mikrostrukturen beitragen. Der erste Basisvektor fängt nach [130] hauptsächlich die Porosität als dominantes Merkmal ein. Weiterhin trägt die Stegdicke bzw. die Anzahl der Voronoi-Punkte zur Varianz im Ensemble bei, wobei letzteres mit der resultierenden Porengröße zusammenhängt. Abbildung 6.18 zeigt hierzu die Ergebnisse der PCA für die ersten beiden Hauptkomponenten (PC1, PC2).

Die Farbverläufe in Abbildung 6.18 zeigen links für die PC1, dass mit zunehmender Porosität die PC1-Werte abnehmen. Mit einer zunehmenden Anzahl der gesetzten Voronoi-Punkte ändern sich die Poren- bzw. Stegradien und werden durch eine Zunahme der PC2-Werte eingefangen (vgl. Abb. 6.18 (rechts)). Des Weiteren wurde in [130] bereits berichtet, dass mit PC3 und PC4 die aufgeprägte Anisotropie der Mikrostrukturen abgebildet wird. In Abbildung 6.19

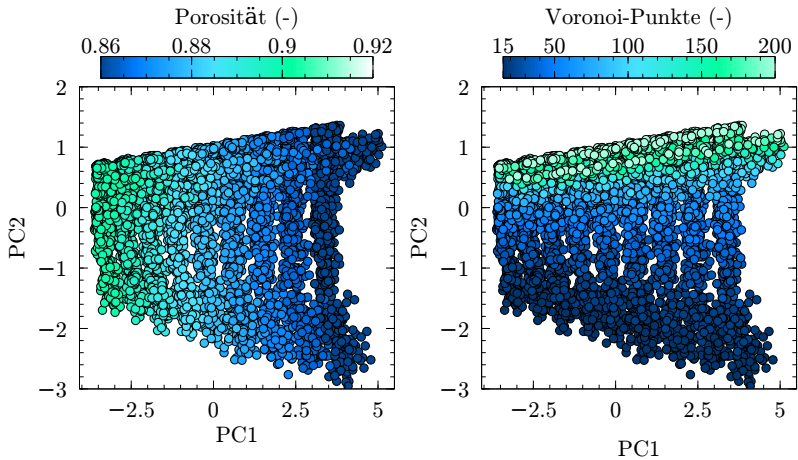


Abbildung 6.18: Die ersten beiden Hauptkomponenten der PCA. Gezeigt ist die Verteilung des Ensembles mit 8424 generierten Mikrostrukturen, die jeweils durch einen Punkt repräsentiert werden.

sind die PC-Werte mit den jeweiligen Streckungsrichtungen durch unterschiedliche Symbole dargestellt, wobei das Kreissymbol Strukturen ohne eine Streckung darstellt.

Für Mikrostrukturen, die eine Streckung in x-Richtung besitzen, sind demnach positive PC3- und PC4-Werte zu erwarten. Ebenso nehmen Strukturen mit einer Streckung in y-Richtung sowohl negative PC3- als auch negative PC4-Werte an. Bei Mikrostrukturen mit z-Streckungen werden schließlich positive PC3- und negative PC4-Werte adaptiert. Da im Falle einer aufgeprägten Anisotropie die Mikrostrukturen nur in eine Richtung gestreckt wurden, zeigt sich in den PC-Werten der Statistik ebenfalls eine klare Zuordnung. Die Aufteilung in drei mögliche Streckungsrichtungen äußert sich in der Ausrichtung der Punktcluster und schließt dadurch einen Winkel von näherungsweise  $120^\circ$  ein [130]. Weiterhin ist zu bemerken, dass im Allgemeinen die sortierten PC-Werte nicht nur eine Eigenschaft repräsentieren. Sie beinhalten gewichtete Kombinationen

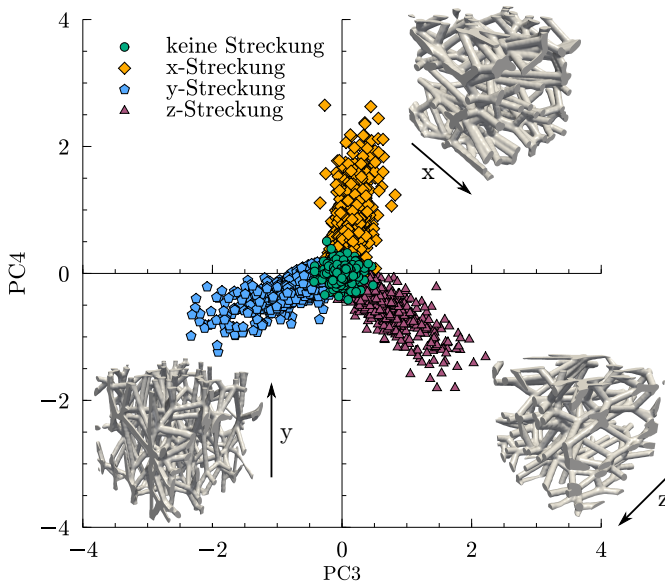


Abbildung 6.19: Die Hauptkomponenten PC3 und PC4 für das Ensemble. Die unterschiedlichen Symbole zeigen die Streckungen für die x-, y- und z-Koordinatenrichtung sowie keine bevorzugte Ausrichtung der Strukturen.

aus mehreren Merkmalen, wobei als signifikantes Beispiel PC1 zu nennen ist. Obwohl die erste Hauptkomponente von der Porosität dominiert wird, sind die Werte von der Porengröße leicht beeinflusst. Es ist bei näherer Betrachtung von Abbildung 6.18 und Abbildung 6.19 allerdings auch zu erkennen, dass die Merkmale sehr dominant in den PC-Werten ausgeprägt sind.

Um nun eine geometrische Anisotropie in den Proben A, B und C zu bestätigen, werden die CT-Daten mit den generierten Strukturen im PC-Raum verglichen. Hierzu wurden aus den CT-Daten ( $30 \times 30 \times 30$ )  $\mu\text{m}^3$  große Gebiete extrahiert. Abbildung 6.20 zeigt hierzu beispielhaft für jede Probe einen dieser Ausschnitte.

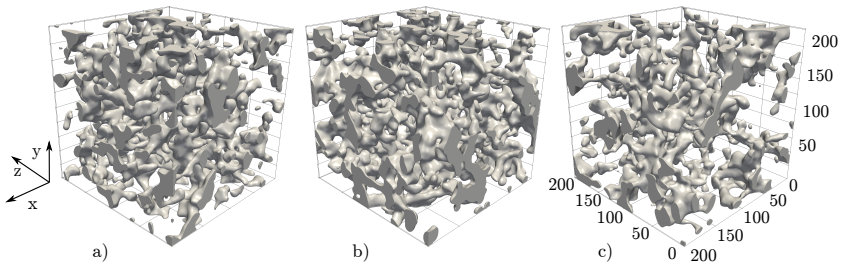


Abbildung 6.20: Ausschnitte aus den CT-Daten der Membranproben. a) Probe A im Kernbereich; b) Probe B im Randbereich; c) Probe C Übergang von Rand- zu Kernbereich.

Pro Probe ergaben sich dadurch 10 zusammenhängende Ausschnitte. Für jeden Ausschnitt wurden die ZPK ermittelt und die Ergebnisse in den bereits existierenden PC-Raum projiziert. In Abbildung 6.21a) sind die CT-Daten durch insgesamt 30 weitere Datenpunkte zusammen mit den generierten Strukturen im reduzierten PC-Raum dargestellt.

Es kann klar beobachtet werden, dass die resultierende Statistik für die CT-Daten mit den generierten Strukturen zusammenfällt. Vor allem ist zu erkennen, dass die Datenpunkte überwiegend im Bereich der generierten Strukturen mit y-Streckungsrichtung liegen. Dieses Resultat zeigt deutlich, dass in den Proben A, B, und C eine Ausrichtung der Stege und damit eine Streckung über die Membrandicke in y-Richtung vorliegt.

Neben den aufschlussreichen Einblicken, die durch die Darstellung im reduzierten PC-Raum zugänglich gemacht werden können, ist es weiterhin möglich, die Distanzen zwischen den Daten der Membranproben und den generierten Strukturen mit den ähnlichsten Streckungsmerkmalen zu berechnen. Dieser Schritt ist erlaubt, da die Hauptkomponentenanalyse die Abstände zwischen den Daten bei der Transformation beibehält [128, 270]. Zum Vergleich der Distanzen wurden die PC-Werte der CT-Daten für jede Probe gemittelt und damit auf drei Datenpunkte zusammengefasst [270]. In Abbildung 6.21b)-d) sind diese Punkte durch eingekreiste Sternsymbole gekennzeichnet. Basierend auf

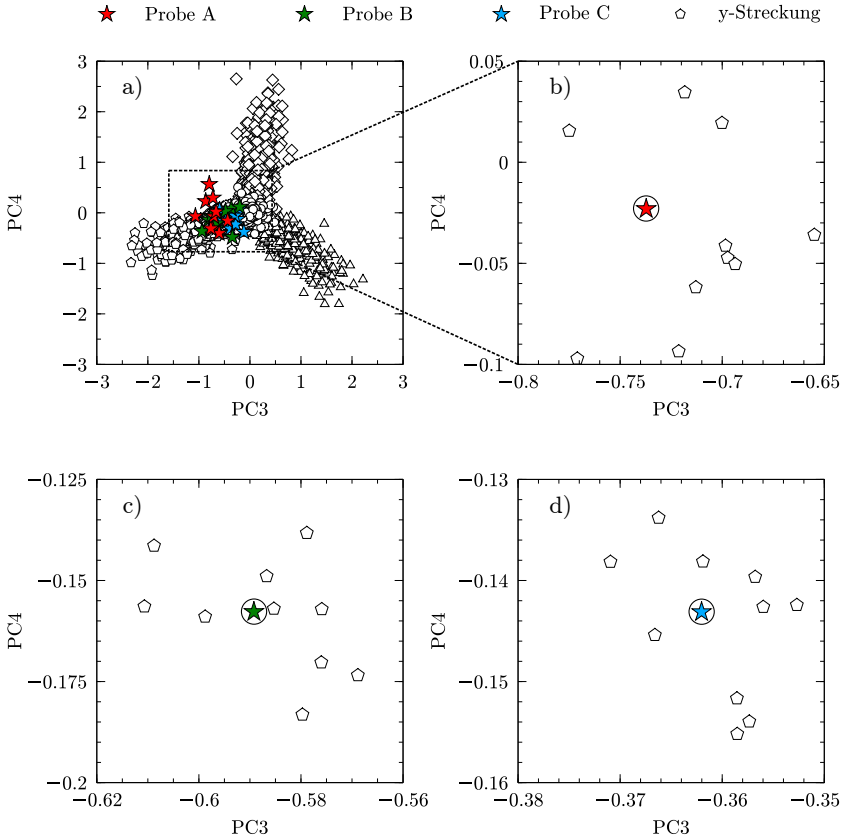


Abbildung 6.21: Ergebnisse der PCA für die Membranproben. a) Generierte Membranstrukturen, zusammen mit insgesamt 30 Datenpunkten aus den CT-Daten; b)-d) Distanzen zu den 10 nächsten generierten Strukturen, jeweils für Probe A, Probe B und Probe C.

den resultierenden Werten und den generierten Strukturen kann dann für die Streckungsähnlichkeit aus PC3 und PC4 die Distanz mit

$$D_{CT} = \sqrt{\sum_{i=3}^4 (\alpha_{CT}[i] - \alpha_1[i])^2} \quad (6.15)$$

berechnet werden. Hierbei stellt  $\alpha_{CT}$  und  $\alpha_1$  beispielhaft die Distanz zwischen einer Membranprobe (A, B oder C) und der ersten generierten Membranstruktur dar. Die Ergebnisse zu jeweils zehn generierten Strukturen, mit den ähnlichsten Streckungsmerkmalen, sind in Tabelle 6.10 für Proben A, in Tabelle 6.11 für Probe B und in Tabelle 6.12 für Probe C zusammengefasst.

Tabelle 6.10: Distanzen der zehn am ähnlichsten generierten Strukturen aus Abbildung 6.21b) zur Probe A.

Probe A			
	S-Faktor	S-Richtung	$D_{CT}$
1	0,5	y	0,043
2	0,7	y	0,046
3	0,6	y	0,047
4	0,5	y	0,051
5	0,9	y	0,054
6	0,7	y	0,056
7	0,9	y	0,061
8	0,8	y	0,072
9	0,7	y	0,081
10	0,5	y	0,083

Die Zusammenfassung der Ergebnisse für Probe A, B und C zeigen die Anisotropiefaktoren (S-Faktor), die Streckungsrichtungen (S-Richtung) und die berechneten Distanzen der zehn am ähnlichsten generierten Strukturen. Die bestimmten Strukturen zeigen eine Ausrichtung der Stege in y-Richtung. Probe A und Probe B befinden sich mit den berechneten Distanzen in einem Bereich zwischen minimal  $D_{CT} = 0,004$  und maximal  $D_{CT} = 0,083$ , bei Anisotropiefaktoren, die zwischen 0,5 (stärker gestreckt) und 0,9 (schwach gestreckt)

Tabelle 6.11: Distanzen der zehn am ähnlichsten generierten Strukturen aus Abbildung 6.21c) zur Probe B.

Probe B			
	S-Faktor	S-Richtung	$D_{CT}$
1	0,6	y	0,004
2	0,7	y	0,009
3	0,5	y	0,010
4	0,7	y	0,013
5	0,5	y	0,018
6	0,6	y	0,021
7	0,5	y	0,022
8	0,8	y	0,025
9	0,5	y	0,026
10	0,5	y	0,027

liegen. Für Probe C liegen die minimale und maximale Distanz der zehn ähnlichsten Strukturen zwischen  $D_{CT} = 0,005$  und  $D_{CT} = 0,012$ , bei detektierten Anisotropiefaktoren zwischen 0,5 und 0,7.

Auf Basis des generierten Ensembles, mit jeweils nur einer Streckungsrichtung in x-, y- oder z-Richtung, kann auch nur die Orientierung der Stege in eine Richtung aus den CT-Daten quantitativ ermittelt werden. Die Staffelung der Permeabilitätswerte lässt jedoch weiterhin vermuten, dass auch ein struktureller Unterschied zwischen der x- und z-Koordinatenrichtung vorliegt. Darauf deuten beispielsweise auch einige Ausschnitte der CT-Daten aus Probe A hin, die im projizierten PC-Raum nicht direkt mit den generierten Strukturen zusammenfallen. In Abbildung 6.21a) ist dies durch Datenpunkte zu erkennen, die zwischen den Streckungsrichtungen der y- und x-Richtung landen.

Tabelle 6.12: Distanzen der zehn am ähnlichsten generierten Strukturen aus Abbildung 6.21d) zur Probe C.

Probe C			
	S-Faktor	S-Richtung	$D_{CT}$
1	0,5	y	0,0050
2	0,6	y	0,0051
3	0,5	y	0,0061
4	0,5	y	0,0063
5	0,7	y	0,0092
6	0,6	y	0,0094
7	0,5	y	0,0102
8	0,5	y	0,0102
9	0,5	y	0,0118
10	0,5	y	0,0126

## 6.5.2 Physikalisch (Numerische Simulation)

Als weiterer Indikator einer strukturellen Anisotropie, wurde aus dem Ensemble eine Auswahl an Strukturen mit sowohl isotropem als auch anisotropem Charakter getroffen und durch Strömungssimulationen der Einfluss auf die resultierenden Permeabilitäten untersucht. Die Datengrundlage stellten insgesamt 455 Simulationsergebnisse aus ungestreckten und weitere 208 aus gestreckten Strukturen dar. Dazu wurden in den gestreckten Strukturen unterschiedliche Anisotropiefaktoren zwischen  $e = 0.5$  und  $e = 1$  gewählt, wobei eine Ausrichtung entlang der y-Koordinatenrichtung erfolgte. Somit wurden sowohl isotrope als auch transversal isotrope Materialien ausgewählt. Abbildung 6.22 zeigt hierzu beispielhaft das gelöste Geschwindigkeitsfeld in einer ungestreckten (a) und einer gestreckten Struktur (b), sowie die gewählten Definitionen der richtungsabhängigen Permeabilitäten.



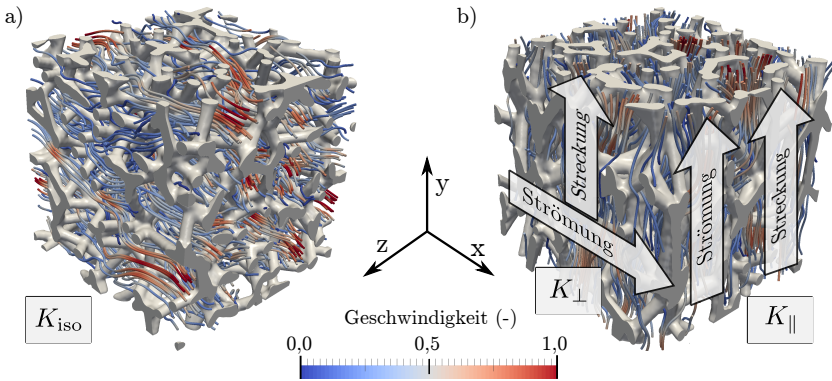


Abbildung 6.22: Resultierende Geschwindigkeitsfelder in einer ungestreckten (a) und einer gestreckten Membranstruktur (b). Bei den ungestreckten Strukturen spielt die Durchströmungsrichtung keine Rolle ( $K_{iso}$ ). Die gestreckten Strukturen werden in Streckungsrichtung ( $K_{\parallel}$ ) und quer zur Streckungsrichtung ( $K_{\perp}$ ) durchströmt. Die Gebietsgröße beträgt  $(200 \times 200 \times 200)$  Voxel.

Im Falle der gestreckten Membranstrukturen wurde die Permeabilität in Streckungsrichtung  $K_{\parallel}$  und quer zur Streckungsrichtung  $K_{\perp}$  untersucht, um den aufgeprägten Anisotropiefaktor  $e$  mit dem Grad der strukturellen Anisotropie  $\eta$  in Verbindung bringen zu können. Mit Hilfe der gewonnenen Korrelation soll es ermöglicht werden, die realen CT-Datensätze einem Anisotropiefaktor  $e$  zuzuordnen. Dadurch wird ebenfalls eine Vergleichbarkeit der statistischen Hauptkomponentenanalyse und der physikalischen Analyse über den Anisotropiefaktor angestrebt. Der Grad der Anisotropie wird hierzu, wie bereits beschrieben, aus dem Verhältnis der minimalen und maximalen Permeabilität gebildet [230]. Weiterhin wurde der Datensatz anhand der Kozeny-Carman-Gleichung analysiert und über den geometrischen Faktor  $c$  eine Verlinkung der Strukturparameter mit der Permeabilität erzielt.

### Transversal isotrope Membranstrukturen (Einfachstreckung)

Die Simulationsgebiete in den transversal isotrop generierten Membranstrukturen betragen  $(30 \times 30 \times 30 \mu\text{m}^3)$  und besitzen weiterhin periodische Ränder. Dadurch lassen sich für den numerischen Lösungsprozess periodische Randbedingungen definieren (vgl. Abs 5.5.2). Im Gegensatz zur Ein-/Ausströmbedingung, bei der die Divergenzfreiheit auf den Rändern eine weitere Gleichung darstellt, fällt dieser zusätzliche Freiheitsgrad bei periodischen Randbedingungen weg. Der Lösungsprozess ist dadurch vereinfacht und lässt sich zusätzlich durch das parallele Lösen der Gleichungen noch beschleunigen. Die Strömungsgleichungen wurden in den generierten Strukturen mit 32 CPUs parallel gelöst, wobei pro Simulation zwischen 10 min und 15 min Rechenzeit beansprucht wurden.

Zur Bestimmung des Anisotropiegrades  $\eta$ , wurden die Permeabilitäten in den Querrichtungen (x,z) zunächst gemittelt, da von einem transversal isotropen Material ausgegangen wird. In Abbildung 6.23a)-c) sind hierzu als Beispiel die Simulationsergebnisse für die Membranstrukturen mit den Anisotropiefaktoren  $e = 0,5$ ,  $e = 0,7$  und  $e = 1.0$  dargestellt, wobei zu erkennen ist, dass die Querrichtungen  $K_{\perp,x}$  und  $K_{\perp,z}$  für die gestreckten Strukturen zusammenfallen und die Permeabilität in Streckungsrichtung größer ist ( $K_{\parallel} > K_{\perp}$ ). Bei den isotropen Materialien ist weiterhin zu erkennen, dass erwartungsgemäß keine Richtungsabhängigkeit in der Permeabilität ersichtlich ist. Die Streuung der Permeabilitätswerte, bei gleicher spezifischer Oberfläche, ist mit der Variation der Porositätswerte zu begründen (vgl. Abb.6.24). Der Grad der Anisotropie kann dann für eine generierte Membranstruktur wie folgt berechnet werden

$$\eta = \frac{0,5 \cdot (K_{\perp,x} + K_{\perp,z})}{K_{\parallel}}. \quad (6.16)$$

Für eine ideal isotrope Membranstruktur resultiert der Wert  $\eta = 1$ . Mit zunehmender Anisotropie sind abnehmende Wert für  $\eta$  zu erwarten. Um eine Korrelation zwischen dem Grad der Anisotropie und dem Anisotropiefaktor

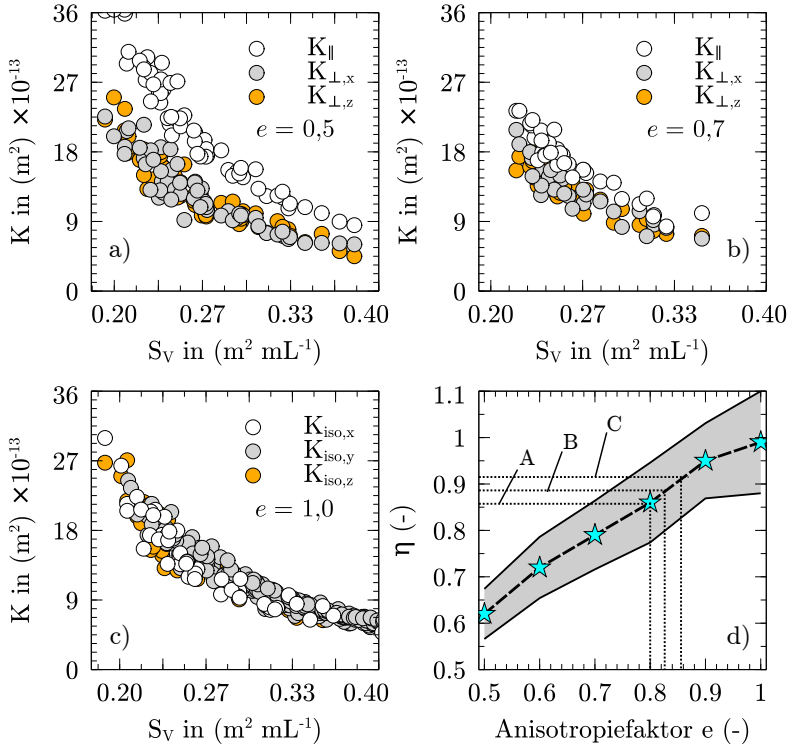


Abbildung 6.23: Ergebnisse der Anisotropiemessung für die transversal isotrope Membranstrukturen. a)  $e = 0,5$ , b)  $e = 0,7$ , c)  $e = 1,0$ , d) Bestimmung der Anisotropiegrade nach Gleichung 6.16.

der generierten Strukturen zu erhalten, wurde ein Anisotropiewert pro Membranstreckung bestimmt. Hierzu wurde  $\eta$  für alle Strukturen mit gleicher Streckung arithmetisch gemittelt und die Standardabweichung berechnet. In Abbildung 6.23d) sind hierzu die Ergebnisse für den Grad der Anisotropie über den Anisotropiefaktor der generierten Membranstrukturen zusammengetragen.

Es ist hierbei zu erkennen, dass mit abnehmendem Anisotropiefaktor  $e$  ebenfalls der Grad der Anisotropie  $\eta$  abnimmt. Weiterhin zeigt der graue Bereich in Abbildung 6.23d) die Standardabweichung der arithmetischen Mittlung. Die relativen Standardabweichungen befinden sich im Bereich von  $\sim 10\%$  und sind vor allem durch die Streuung der Eigenschaften im gewählten Merkmalsbereich bei einem gegebenen Anisotropiefaktor zu begründen. Werden zusätzlich die Anisotropiewerte der realen CT-Daten herangezogen, lassen sich trotzdem Aussagen über den Zusammenhang zwischen dem Anisotropiefaktor aus der Generierung und dem Grad der Anisotropie der realen Membranstrukturen herstellen.

Im Diagramm aus Abbildung 6.23d) wurden hierzu die ermittelten Anisotropiewerte der CT-Daten eingetragen und anschließend anhand der ermittelten Korrelation aus generierten Strukturen eine Anisotropiefaktor abgelesen. In Tabelle 6.13 sind hierzu die Ergebnisse zusammengefasst, wobei an dieser Stelle nochmals erwähnt sei, dass für die CT-Daten der Grad der Anisotropie über die minimale und maximale Permeabilität ermittelt wurde ( $\eta_{CT} = K_{min}/K_{max}$ ).

Tabelle 6.13: Abschätzung des Anisotropiefaktors  $e$  für die CT-Daten anhand des Grades der Anisotropie  $\eta$ .

	Probe A	Probe B	Probe C
Grad der Anisotropie $\eta$	0,87	0,89	0,91
Anisotropiefaktor $e$	0,8	0,84	0,86

Es kann durch diese Untersuchung gezeigt werden, dass sich über den Grad der Anisotropie die generierten Membranstrukturen mit den CT-Daten der realen Strukturen vergleichen lassen und daraus zusätzlich ein äquivalenter Anisotropiefaktor für die realen Membranstrukturen resultiert. Im Mittel liegt dieser für Probe A bei  $e = 0,8$ , für Probe B bei  $e = 0,84$  und für Probe C bei  $e = 0,86$ , wobei Bezug auf das Verhältnis zwischen y- und z-Richtung genommen wurde.

Weiterhin wurden die generierten Membranstrukturen anhand der Kozeny-Carman-Gleichung analysiert, um für die unterschiedlichen Richtungen der Flüssigkeitsausbreitung eine Vorhersage über die Permeabilität zu erhalten. Hierzu wurde diese mit den ermittelten Porositäten und den spezifischen Oberflächen der generierten Strukturen über den Geometriefaktor  $c$  an die simulierten Permeabilitätswerte angepasst. Abbildung 6.24 zeigt hierzu die resultierenden Permeabilitäten der isotropen Membranstrukturen  $K_{\text{iso}}$ , in Abhängigkeit von den ermittelten Porositäten  $\varepsilon$  und spezifischen Oberflächen  $S_V$ . Jedes Kreissymbol repräsentiert eine Simulation.

In Abbildung 6.24 fällt zunächst auf, dass im betrachteten Merkmalsbereich die spezifische Oberfläche einen stärkeren Einfluss auf die Permeabilität nimmt, im Vergleich zur Porosität. Mit einer zunehmenden Porosität der simulierten Membranstrukturen nimmt ebenfalls die Permeabilität zu ( $K \propto \varepsilon^3$ ). Nimmt bei konstanter Porosität die spezifische Oberfläche ab, so äußert sich dies durch eine Erhöhung der Permeabilität ( $K \propto 1/S_V^2$ ). Nach Kozeny-Carman ist dieses Verhalten zu erwarten. Die Anpassung der KC-Gleichung an die Simulationsdaten, mittels einer Anpassungsrechnung, ergab einen Geometriefaktor von  $c = 6.89$  für die isotropen Membranstrukturen.

Für die gestreckten Membranstrukturen wurde für jeden Anisotropiefaktor analog vorgegangen. Abbildung 6.25a) zeigt hierzu für die Anisotropiefaktoren 0,5, 0,7 und 0,9 die Permeabilitätsergebnisse in Streckungsrichtung  $K_{\parallel}$ .

Hierbei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Streckung ( $e$  nimmt ab) die Permeabilität in Streckungsrichtung ebenfalls zunimmt. Als Konsequenz konnte aus den simulierten Daten der Permeabilitätsmessungen ( $K_{\parallel}$ ) für jeden Anisotropiefaktor  $e_y$  ein Geometrieparameter über die Kozeny-Carman-Korrelation bestimmt werden. Wie in Abbildung 6.25b) gezeigt, steht der Geometriefaktor nach Kozeny und Carman mit dem Anisotropiefaktor  $e$  in einem linearen Zusammenhang. Wird die Anisotropie größer, dann steigt auch die Permeabilität in Streckungsrichtung. Weiterhin kann durch eine lineare Anpassung gezeigt werden, dass sich bei Erhöhung der Anisotropie ( $e \rightarrow 0$ ) ein Geometriefaktor von  $c = 2,3$  ergibt (vgl. Abb. 6.25b)). Dies deckt sich mit der Herleitung der

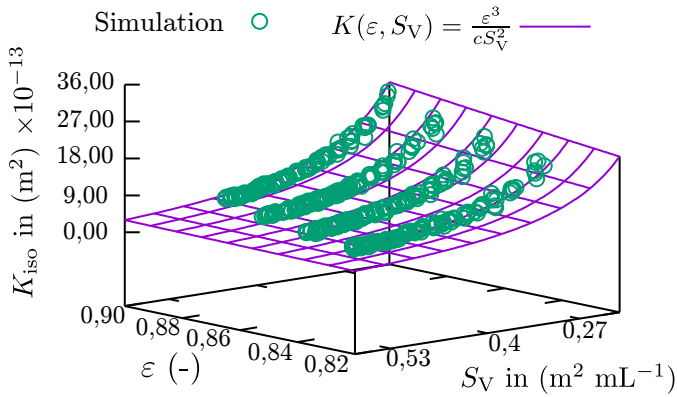


Abbildung 6.24: Simulierte Ergebnisse der Permeabilitätsrechnungen für generierte, isotrope Membranstrukturen. Anpassung der Simulationsdaten an die Kozeny-Carman-Gleichung (vgl. Abs. 3.5).

Kozeny-Carman-Gleichung, bei der für eine zylindrische Kapillare der Wert  $c = 2$  resultiert. Somit ergeben sich im Grenzfall durch die sehr starke Ausrichtung der Strukturstege geradlinige Strömungskanäle, die allerdings, basierend auf der komplexen Datengrundlage, nie einer perfekten Kapillare gleichen darf. In Tabelle 6.14 sind die resultierenden Geometrieparameter  $c$  für die jeweiligen Anisotropiefaktoren  $e$  zusammengefasst.

Tabelle 6.14: Ergebnisse zur Anpassung der Kozeny-Carman-Gleichung, an die Simulationsergebnisse aus Membranstrukturen mit aufgeprägter Anisotropie  $e$ , über den Geometrieparameter  $c$ .

Anisotropiefaktor $e$	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
Geometriefaktor $c$	6.88	6.19	5.73	5.31	5.07	4.49

Schließlich wurde die KC-Gleichung mit den ermittelten Geometrieparametern über die spezifische Oberfläche aufgetragen. Abbildung 6.26 zeigt hierzu die

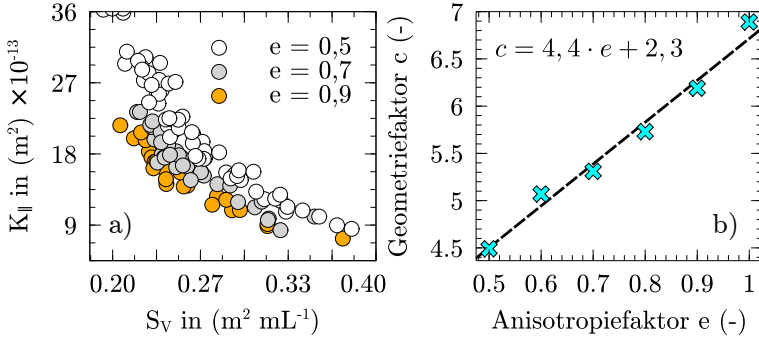


Abbildung 6.25: a) Permeabilitätsergebnisse in Streckungsrichtung für unterschiedliche Anisotropiefaktoren. b) Zusammenhang zwischen Geometriefaktor  $c$  und Anisotropiefaktor  $e$ .

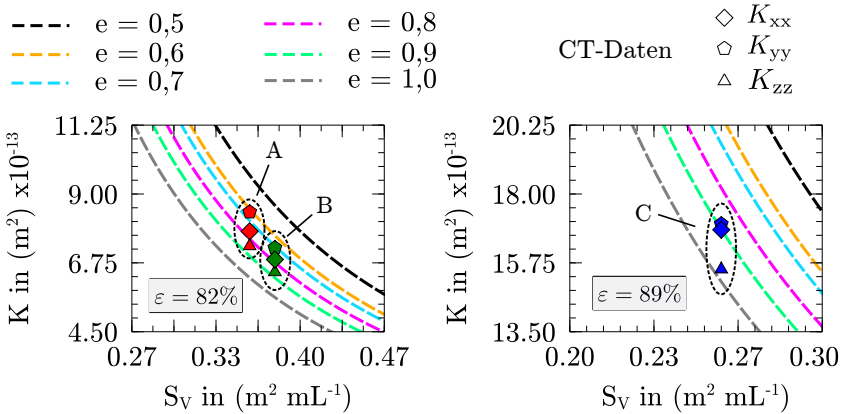


Abbildung 6.26: Vorhersage der Permeabilität anhand der angepassten Kozeny-Carman-Gleichung für eine Porosität  $\varepsilon = 82\%$  (links) und  $\varepsilon = 89\%$  (rechts). Die CT-Daten wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

Ergebnisse für eine angenommene Porosität von  $\varepsilon = 82\%$  (links) bzw.  $\varepsilon = 89\%$  (rechts).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Simulationsergebnisse mit zunehmender Ausrichtung der Strukturstege ( $e$  wird kleiner) eine Erhöhung der Permeabilität in Streckungsrichtung  $K_{||}$  vorhersagen. Werden weiterhin die Permeabilitätsergebnisse der CT-Daten zusammen mit den angepassten KC-Gleichungen geplottet, dann ist ersichtlich, dass die Vorhersagekraft der KC-Gleichung mit der generierten Datengrundlage eine hervorragende Übereinstimmung erzielt. Für die Proben A, B und C lassen sich somit je nach bevorzugter Ausbreitungsrichtung die entsprechenden Geometrieparameter wählen und je nach Porosität und spezifischer Oberfläche die Permeabilität vorhersagen.

## 6.6 Existenz repräsentativer Volumenelemente (RVE)

Bisher wurden die gemessenen Werte der verschiedenen Charakteristika aus den Gesamtstrukturen ermittelt. Um nachzuweisen, dass diese Werte auch repräsentativ sind, wurde eine sogenannte RVE-Analyse durchgeführt. Ziel hierbei war es, einerseits zu zeigen, dass die betrachteten CT-Daten ausreichend Informationen über die Mikrostruktur der Membranen beinhalten. Andererseits kann durch die RVE-Analyse auch gezeigt werden, dass die Abweichung von einem gewählten Referenzwert asymptotisch verläuft und damit keine zusätzlichen Informationen bei größeren Ausschnitten zu erwarten sind.

Zur Bestimmung der repräsentativen Volumenelemente wurde ein deterministischer Ansatz gewählt [87]. Wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben, werden demnach die Volumenelemente sukzessive vergrößert und die gemessenen Werte auf die bereits ermittelten Eigenschaftswerte der Gesamtstrukturen bezogen. Da die Verläufe der Eigenschaftsprofile über die Membrandicke in beiden Randbereichen (Luft- und Bandseite) Gradienten aufzeigen, wurde in der Analyse die Kantenlänge in  $y$ -Richtung fixiert. Weiterhin wurde auch die Kantenlänge in  $z$ -Richtung konstant gehalten und lediglich die Länge des Volumenelementes



(VE)  $l_{VE}$  in x-Koordinatenrichtung inkrementell vergrößert (vgl. Abb. 6.27 f)). Die Schrittweite betrug  $1,5\,\mu\text{m}$  (10 Voxel) und ergab pro Probe 50 Messungen. Fällt dabei die Abweichung  $\Delta_{VE}$  zwischen der gemessenen Eigenschaft im VE und der Eigenschaft in der Gesamtstruktur unter 5 %, dann wird von einem RVE mit der Kantenlänge  $l_{RVE}$  ausgegangen. Die Abweichung wird durch folgende Beziehung ermittelt [87]

$$\Delta_{VE} = \frac{\kappa_{VE} - \kappa_{\text{gesamt}}}{\kappa_{\text{gesamt}}} \cdot 100\%, \quad (6.17)$$

wobei  $\kappa$  allgemein für eine gemessene Eigenschaft im Volumenelement  $\kappa_{VE}$  bzw. in der Gesamtstruktur  $\kappa_{\text{gesamt}}$  steht. Die Analyse wurde in jeder Membranprobe für die Porosität  $\varepsilon$ , die spezifische Oberfläche  $S_V$ , den mittleren Porenradius  $r_p$ , den mittleren Stegradius  $r_s$  sowie für die Permeabilität  $K_{xx}$  durchgeführt.

Die Ergebnisse der RVE-Analyse sind in Abbildung 6.27 a)-e) zusammengefasst. Zunächst ist festzuhalten, dass die betrachteten Eigenschaften für alle Membranproben den maximalen Abweichungsbereich von  $\pm 5\%$  erreichen und damit für die untersuchten Merkmale RVEs vorliegen. Weiterhin zeigt sich, dass die Porosität erst gar nicht aus dem Toleranzbereich ausbricht und sogar stets unter  $1,5\%$  Abweichung bleibt. Im Gegensatz hierzu erreicht die Permeabilität im Schnitt erst ab einer Volumenelementlänge von  $32\,\mu\text{m}$  die repräsentativen Volumen der Proben A, B bzw. C und zeigt damit ein wesentlich sensibleres Verhalten<sup>5</sup>. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Abweichung von den Gesamtwerten der Proben für alle Eigenschaften asymptotisch verläuft. In Tabelle 6.15 sind die Kantenlängen der RVEs mit der maßgebenden Permeabilität zusammengefasst.

---

<sup>5</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass die Strömungssimulationen für jede Probe einmalig in der Gesamtstruktur durchgeführt wurden und anschließend die Auswertung mehrfach anhand von unterschiedlichen VEs umgesetzt wurde. Daher ist der Einfluss der Strömungsrandbedingungen auf die RVE-Analyse auf ein Minimum reduziert.

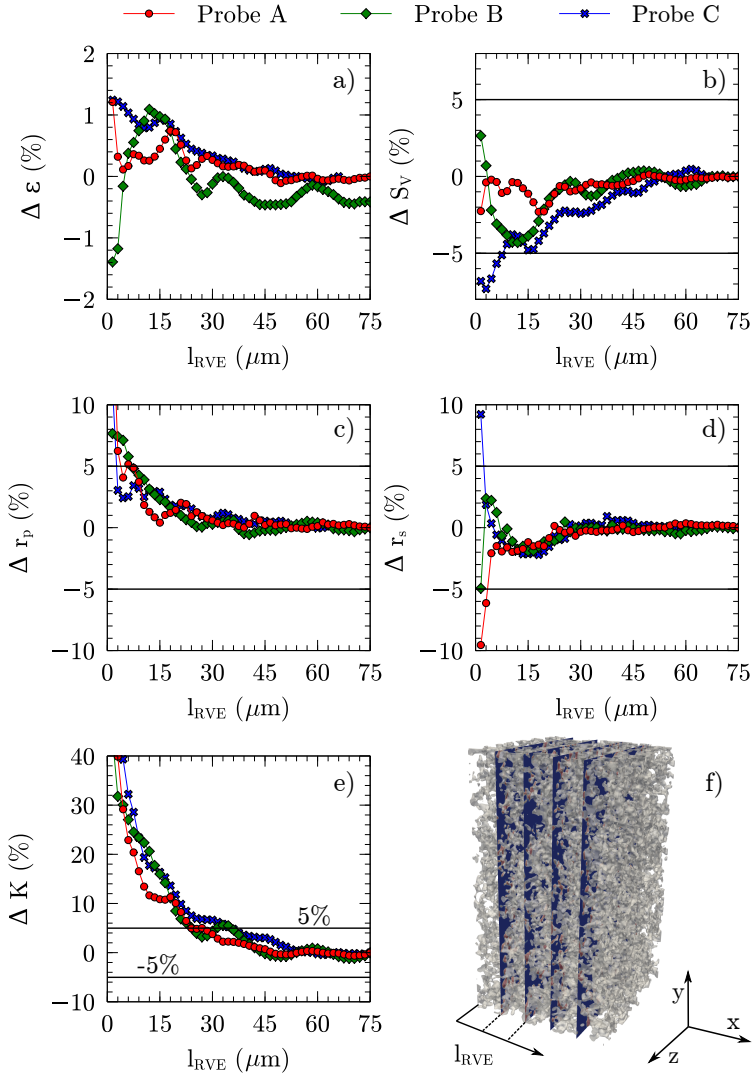


Abbildung 6.27: Analyse der repräsentativen Volumenelemente (RVE) für a) die Porosität  $\epsilon$ , b) die spezifische Oberfläche  $S_V$ , c) den mittleren Porenradius  $r_p$ , d) den mittleren Stegradius  $r_s$  und e) die Permeabilität  $K$  in x-Richtung. Das Volumenelement wird inkrementell in Schritten der Größe  $1,5 \mu\text{m}$  (10 Voxel) vergrößert.

Tabelle 6.15: Ergebnisse der RVE-Analyse für die Permeabilität in x-Richtung  $K_{xx}$ .

	Probe A	Probe B	Probe C
$l_{RVE}$ in ( $\mu\text{m}$ )	24	36	36
$l_y$ in ( $\mu\text{m}$ )	138	132,75	135
$l_z$ in ( $\mu\text{m}$ )	75	75	75

Eine wesentliche Voraussetzung der skalenübergreifenden Modellierung der Flüssigkeitsausbreitung liegt in der Existenz eines RVEs [87, 156]. Da für alle Proben ein RVE vorliegt, können die ermittelten Eigenschaften auch als effektive Parameter angesehen werden, mittels derer eine Ausbreitung durch makroskopische Modelle valide ist.

## 6.7 Einfluss des Schwellwertes auf die Eigenschaften

Die Bildbearbeitung stellt die Basis zur Konvertierung der Bilddaten in 3D-Modelle dar und ist damit ein wichtiger Schritt in der gesamten Prozesskette der computergestützten Charakterisierung. Vor allem, weil die tatsächlichen Membranstrukturen unbekannt sind, ist ein enormer Spielraum für die Bearbeitungsparameter anwendbarer Algorithmen vorhanden. Daher wurde zum Abschluss der Charakterisierung überprüft, wie sich der Schwellwert auf die geometrischen und physikalischen Eigenschaften auswirkt. Mit dem Einfluss auf die Permeabilitäten der Proben wurde weiterhin der Fokus auf die Anisotropie in den lateralen Richtungen gelegt, um hinsichtlich der später untersuchten Flüssigkeitsausbreitung abgesicherte Aussagen treffen zu können.

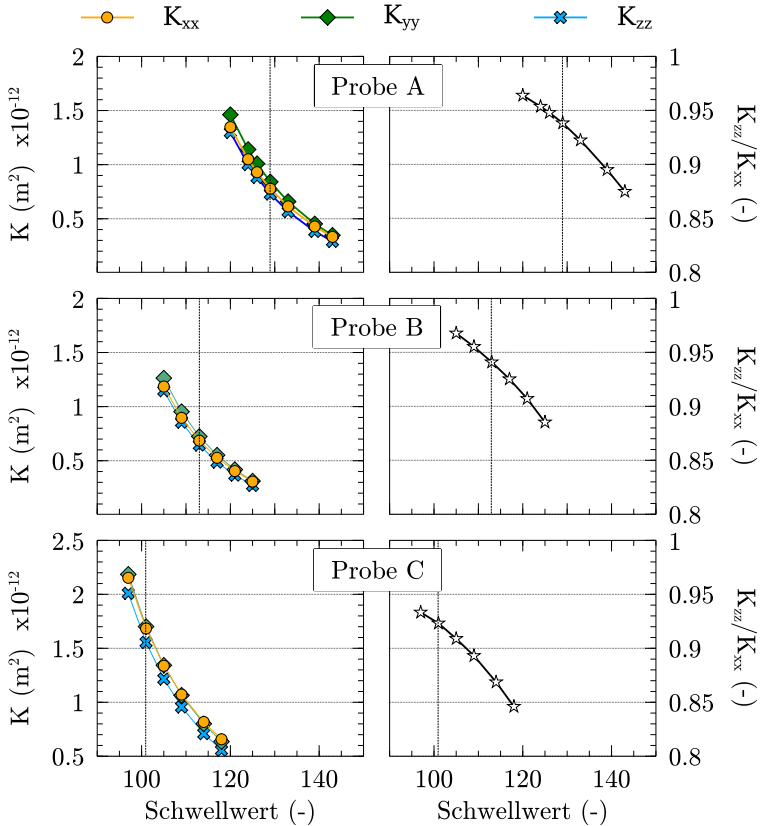


Abbildung 6.28: Einfluss des Schwellwertes auf die Permeabilität der Membranproben. Die erste Spalte zeigt den Vergleich der Permeabilität in die verschiedenen Richtungen und die zweite Spalte präsentiert das Verhältnis der beiden lateralen Richtungen  $K_{xx}$  und  $K_{zz}$ .

Zur Untersuchung des Einflusses auf die untersuchten Eigenschaften wurde der Schwellwert bei konstantem Gauß-Filter-Parameter systematisch so variiert, dass ein Porositätsbereich zwischen 70 % und 90 % entsteht. Für jeden Schwellwert wurde dann die Charakterisierung für die spezifische Oberfläche,

den mittleren Porenradius sowie den mittleren Stegradius durchgeführt. In Abbildung 6.29 sind hierzu die Ergebnisse grafisch dargestellt. Es fällt zunächst auf, dass Probe A in einem Bereich mit höheren Schwellwerten liegt, im Vergleich zu Probe B und C. Da Probe A nicht zusammen mit Probe B und C am ESRF in Grenoble tomografiert wurde, deutet diese Differenz auf unterschiedliche Einstellungen der Computertomografie hin. Trotz dieses Unterschiedes, zeigen Probe A und Probe B nahezu parallel verlaufende Trends für die Porosität, die spezifische Oberfläche und den mittleren Poren- und Stegradius auf. Auch zu Probe C gibt es keine unerwarteten Änderungen der Trends zwischen dem Schwellwert und den Eigenschaften. Die leichten Unterschiede in den Steigungen lassen sich mit den zugrundeliegenden Histogrammen begründen. Da die Bildaufnahmen unterschiedliche Verteilungen in den Helligkeitswerten besitzen, werden mit der Änderung des Schwellwerts nicht bei allen Proben gleich viele Voxel zum Porenraum segmentiert. Dies wirkt sich mehr oder weniger stark auf die restlichen Parameter aus. Weiterhin zeigt Abbildung 6.28 die Abhängigkeit der Permeabilität über den Schwellwert. Wie zu erwarten, zeigt sich der nicht lineare Zusammenhang zwischen der Permeabilität und der spezifischen Oberfläche ( $K \propto 1/S_V^2$ ), da mit zunehmendem Schwellwert,  $S_V$  ebenfalls zunimmt. Des Weiteren zeigt sich für alle Proben, dass die Trends in den lateralen Richtungen mit  $K_{xx} > K_{zz}$  bestehen bleiben und mit zunehmendem Schwellwert (abnehmender Porosität) sogar noch verstärkt werden.

## 6.8 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften der porösen Membranstrukturen durch geometrische, physikalische und datengetriebene Charakterisierungsmethoden extrahiert.

Bei den geometrischen Methoden wurde durch einfache, voxelbasierte Methoden zunächst die Porosität überprüft und mit der experimentell ermittelten

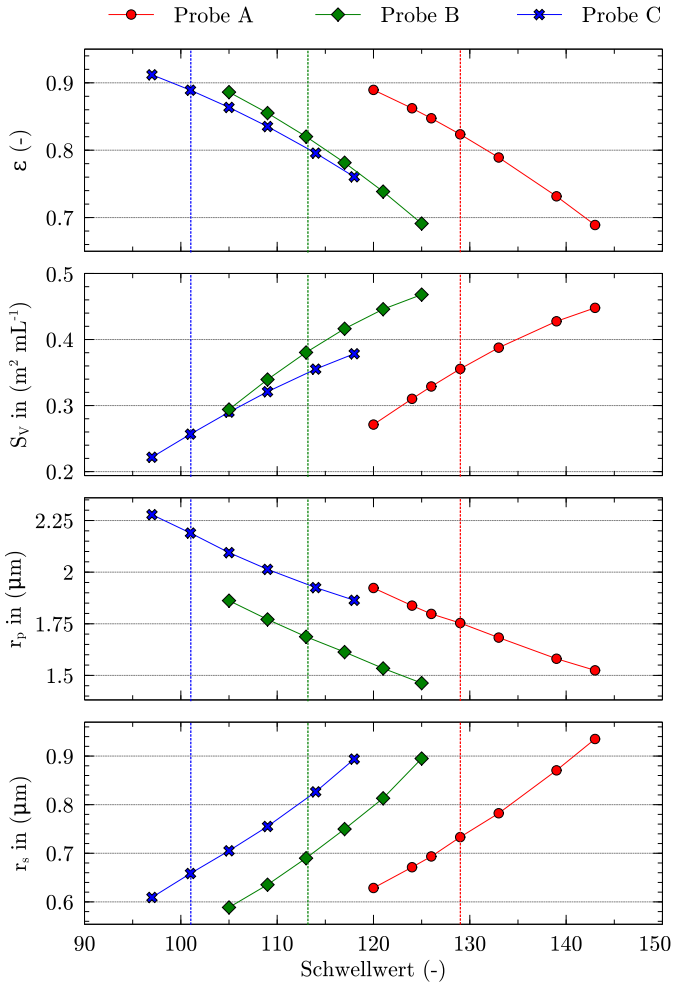


Abbildung 6.29: Einfluss des Schwellwertes auf die geometrischen Eigenschaften der Membranproben. Von oben nach unten ist die Porosität, die spezifische Oberfläche, der mittlere Porenradius und der mittlere Stegradus über den Schwellwert dargestellt.

Größe verglichen. Durch die zur Bildbearbeitung gewählten Schwellwertmethode war eine sehr gute Übereinstimmung zu erwarten. Bezüglich der spezifischen Oberfläche gab es hingegen große Abweichungen zwischen den Messwerten der digitalen Abbilder und den experimentellen Ergebnissen aus der BET-Messung. Experimentell wurden spezifische Oberflächen bestimmt, die ungefähr doppelt so groß sind, wie die computergestützten Messwerte (45 %-54 % Abweichung vom Experiment). Dies ist vor allem damit zu begründen, dass die Größe der Oberfläche eine Eigenschaft ist, die sich je nach betrachteter Längenskala ändert. Sobald die Stickstoffmoleküle mit einer Querschnittsfläche von  $16,2 \text{ \AA}^2$ /Molekül die Größe der Oberflächenporen unterschreiten, wird die Oberflächenrauigkeit aufgelöst. Im Vergleich zu den Gasmolekülen der BET-Messung löst die Computertomografie mit  $75 \text{ nm/Voxel}$  um mindestens 2 Größenordnungen gröber auf, weshalb es letztendlich zum beobachteten Unterschied zwischen BET- und voxelbasierter Messung kommt.

Mithilfe der entwickelten hybriden Methode konnten die mittleren Porengrößen sowie deren Verteilungen weiterhin in den komplexen Porenräumen der Membranproben ermittelt werden. Für die untersuchten Proben zeigten sich rechtsschiefe Verteilungsfunktionen, die jeweils einer Lognormalverteilung folgten. Die mittleren Porenradien der Membranstrukturen wurden zu  $\bar{r}_{P,A} = 1,73 \mu\text{m}$ ,  $\bar{r}_{P,B} = 1,67 \mu\text{m}$  und  $\bar{r}_{P,C} = 2,16 \mu\text{m}$  bestimmt. Der Vergleich mit der experimentellen Kapillarflussporometrie zeigte weiterhin einen ähnlichen Bereich der mittleren Porengrößen, wobei ein deutlicher Unterschied in den detektierten Verteilungen zu beobachten war. Während bei der geometrischen Charakterisierung eine tatsächliche Verteilung extrahiert werden konnte, ließen sich aus der Kapillarflussporometrie für die betrachteten makroporösen Membranen keine Verteilungskenngrößen gewinnen. Zusätzlich konnten die mittleren Stegdicken der Membranstruktur aus deren Verteilungen bestimmt werden. In allen Membranproben zeigte sich eine Normalverteilung, wobei die mittleren Stegradien bei  $\bar{r}_{S,A} = 0,72 \mu\text{m}$ ,  $\bar{r}_{S,B} = 0,67 \mu\text{m}$  und  $\bar{r}_{S,C} = 0,64 \mu\text{m}$  lagen.

Mit den voxelbasierten und der geometrischen Methode konnten zudem Eigenschaftsprofile entlang der jeweiligen Koordinatenrichtungen bestimmt werden. Als wesentliches Ergebnis konnte hierzu bei der Betrachtung des Profils der Membrandicke (y-Richtung) in den Randbereichen (Luft- und Bandseite) eine deutliche Abweichung der Eigenschaften gegenüber dem Kernbereich der Membran beobachtet werden. Dies ist vor allem mit der Herstellung über das Verdunstungsverfahren zu erklären, das den Entmischungsprozess über die Konzentrationserhöhung des Nichtlösungsmittels einleitet. Da die Verdunstung nur über die freie Oberfläche erfolgen kann, stellt sich zwangsläufig über die Höhe (y-Richtung) des zu Beginn vorliegenden, dünnen Polymerfilms ein Konzentrationsgradient ein, der die Entmischung im luftseitigen Randbereich früher startet (vgl. Abb. 2.4). Dadurch bilden sich beispielsweise dickere Stegradien aus, was dementsprechend für alle Proben detektiert wurde. Ein zusätzlicher Temperatureinfluss, der durch die temperierte Auflagefläche verursacht wird, könnte weiterhin an den starken Abweichungen der strukturellen Eigenschaften im bandseitigen Randbereich beteiligt sein (vgl. Kap. 2.1.2).

Anhand der physikalischen Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der Permeabilität und Tortuosität konnte erstmals eine strukturelle Anisotropie in den Membranproben beobachtet werden. Dabei zeigte sich eine Richtungsabhängigkeit in den Eigenschaften. Für die Permeabilität ergab sich von hoher zu niedriger Durchlässigkeit folgende Staffelung: i) y-Richtung (Membrandicke), ii) x-Richtung (Produktionsrichtung) und iii) z-Richtung (quer zur Produktionsrichtung). Der Vergleich der beiden lateralen Richtungen zeigte somit, dass die Durchlässigkeit für ein Fluid in Produktionsrichtung höher ist als quer zur Produktionsrichtung ( $K_{xx} > K_{zz}$ ). Die Tortuositätsbestimmung ergab ebenfalls eine Richtungsabhängigkeit der gemessenen Größen. So wurde folgende Staffelung in der Tortuosität detektiert, wobei die Reihenfolge von niedriger zu hoher Tortuosität aufgeführt wird: i) y-Richtung (Membrandicke),



ii) x-Richtung (Produktionsrichtung) und iii) z-Richtung (quer zur Produktionsrichtung). Für die lateralen Richtungen bedeutet dies, dass die Gewundenheit des Transportpfades in Produktionsrichtung geringer ist als quer zur Produktionsrichtung ( $\tau_{xx} < \tau_{zz}$ ). Da zwischen der Permeabilität und der Tortuosität ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang besteht ( $K \propto 1/\tau$ ), decken sich die detektierten Staffelungen gänzlich in ihrer Aussage. Folglich liegt mit den Membranstrukturen ein orthotropes Material vor.

Durch die Kombination aus einem Ensemble, bestehend aus 8424 generierten Membranstrukturen, und der datengetriebenen Charakterisierung wurde eine weitere Analysemethode auf die Membranproben angewendet. Hierzu wurden transversal isotrope Membranstrukturen mit unterschiedlichen Anisotropiefaktoren (0,5-1,0) generiert und zusammen mit den CT-Daten im Hauptkomponentenraum dargestellt. Als zentrales Resultat konnte auch hier die dominante Ausrichtung der Stege in y-Koordinatenrichtung (Membrandicke) nachgewiesen werden. Bei der Ausrichtung in die beiden lateralen Richtungen konnte allerdings für keine Membranprobe ein struktureller Unterschied nachgewiesen werden. Dies lässt sich vor allem damit begründen, dass die generierten Strukturen die Eigenschaft eines transversal isotropen Materials besitzen. Dadurch erfolgte die Stegausrichtung auch nur entlang einer Koordinatenachse (entweder x, y, oder z), woraus sich im Hauptkomponentenraum nur drei charakteristische Punkt-Cluster ergaben, die jeweils eine Streckungsrichtung repräsentierten. Sobald die CT-Daten mit den generierten Punkt-Clustern zusammenfallen, lässt sich auch nur auf eine einfache Ausrichtung der Stege zurückschließen, die gleichzeitig die dominante sein muss. Durch das Clustern der CT-Daten mit den generierten Membranstrukturen im Hauptkomponentenraum konnte als weiteres Resultat gezeigt werden, dass der Generierungsalgorithmus in der Lage ist, komplexe Strukturen zu generieren, die der offenporigen und hochporösen Morphologie der realen Membranen ähneln.

Als weiteres Ergebnis konnte mit der immensen Datengrundlage eine umfangreiche Simulationsstudie durchgeführt werden, aus der richtungsabhängige Korrelationen zwischen der Permeabilität, der Porosität sowie der spezifischen Oberfläche über die Kozeny-Carman-Gleichung hergeleitet werden konnten.

Zuletzt wurde gezeigt, dass in den CT-Daten der Membranproben jeweils ein repräsentatives Volumenelement für die relevanten Eigenschaften vorlag. Liegen demnach die Kantenlängen eines kubischen Volumenelements über  $l_{A,RVE} = 24\mu\text{m}$ ,  $l_{B,RVE} = 36\mu\text{m}$  und  $l_{C,RVE} = 36\mu\text{m}$ , dann besitzen die ermittelten Parameter statistisch vertretbare Werte, die gleichzeitig für die skalenübergreifende Modellierung eine wesentliche Grundlage darstellen.



# 7 Direkte Benetzungsmodellierung (Porenskala)

## 7.1 Die Phasenfeldmethode

Die Phasenfeldmethode hat sich in den vergangenen Jahren als ein mächtiges Werkzeug zur Modellierung von Prozessen auf der Mikroskala entwickelt. Sie wird beispielsweise zur Beschreibung von Erstarrungsvorgängen in Metallschmelzen [271, 272], Entmischungen in Polymerlösungen [30, 35, 273], Rissausbreitungen in Werkstoffen [274, 275], martensitischen Umwandlungen bei Stählen [276, 277] und bei der Benetzung von Substratoberflächen [135, 278] eingesetzt.

Neben der Verwendung gewöhnlicher Feldgrößen, wie zum Beispiel der Temperatur oder der Stoffmengen, zur Beschreibung des thermodynamischen Zustandes, wird bei der Phasenfeldmethode ein zusätzliches kontinuierliches Feld, das sogenannte Phasenfeld eingeführt, das aus Ordnungsparametern besteht. Dieses Feld nimmt konstante Werte im Phaseninneren jeder Phase an und wird zwischen den Phasen kontinuierlich interpoliert. Im Gegensatz zu den scharfen Grenzflächenmodellen (engl. sharp interface model), bei denen der Übergang zwischen einzelnen Phasen durch eine infinitesimal kleine Grenzfläche definiert ist, entsteht durch den kontinuierlichen Übergang ein Bereich mit finiter Breite. Es resultiert somit ein diffuser Übergang, womit auch die Einordnung der Phasenfeldmethode zu den diffusen Grenzflächenmodellen (engl.

*diffuse interface model*) begründet ist [279]. Durch den Ordnungsparameter kann die freie Oberfläche ständig im Simulationsgebiet lokalisiert und die numerische Behandlung freier Randwertprobleme erheblich erleichtert werden. Traditionell werden die Phasenfeldmodelle durch phänomenologische freie Energiefunktionale an die klassische Thermodynamik geknüpft, die wiederum über Phasenfeldparameter sowie andere problemrelevante Feldgrößen ausgedrückt werden. Die Ableitung sogenannter Evolutionsgleichungen aus den Energiefunktionalen ermöglicht die Minimierung der freien Energie im betrachteten System, die eine Grenzflächenbewegung der freien Oberfläche zur Folge haben kann. Hierzu wird ein Satz an nicht linearer partieller Gleichungen numerisch in Raum und Zeit gelöst. In der PACE3D -Simulationsumgebung [280] werden die Evolutionsgleichungen auf einem kartesischen Gitter gelöst, wobei für die räumlichen Ableitungen ein Finite-Differenzen-Verfahren angewendet und die zeitlichen Ableitungen mit einem expliziten Euler-Verfahren angenähert werden [255].

In diesem Kapitel soll die Flüssigkeitsausbreitung anhand der freien Oberfläche zwischen Luft und Wasser auf der Porenskala untersucht werden. Dadurch befinden sich zwei bewegliche Phasen im Porenraum, deren Grenzfläche mit der Substratoberfläche interagiert. Die Interaktion wird über eine energetische Benetzungsrandbedingung umgesetzt, wodurch ein zweiphasiger Phasenfeldansatz ausreicht, um das Benetzungsproblem numerisch beschreiben zu können. Daher wird nachfolgend die Phasenfeldmethode anhand eines Zweiphasensystem mit Fokus auf einer Benetzungsrandbedingung beschrieben. Für die Beschreibung von Multiphasenfeldern sei an dieser Stelle auf [281] verwiesen.

### 7.1.1 Der Ordnungsparameter

Die Phasenfeldmethode basiert auf einer geschickten Gebietsparametrisierung, mittels sogenannter Phasenfelder, die allgemein als Ordnungsparameter bezeichnet werden. Der Ordnungsparameter kann je nach Problemstellung

als Orientierungsparameter, lokale Volumenfraktion oder Konzentration einer Phase interpretiert werden [135]. Zur Parametrisierung wird in einem Gebiet  $\Omega \subset \mathbb{R}^d$  mit  $d \in \{1, 2, 3\}$  jede physikalisch unterscheidbare Region als ein Phasenfeld  $\phi_i(\mathbf{x}, t)$  verstanden, wobei jede Phase über  $i \in \mathbb{N} := 1, \dots, N$  indiziert wird und  $N$  die Anzahl der Phasenfelder beschreibt. Für das betrachtete Zweiphasensystem ist somit  $N = 2$ , wobei nachfolgend die beiden Phasen mit den Subskripten  $\alpha$  und  $\beta$  unterschieden werden. Weiterhin beschreibt jedes Phasenfeld  $\phi : \Omega \times \mathbb{R} \rightarrow [0, 1]$  eine kontinuierliche Funktion  $\phi_i(\mathbf{x}, t)$ , die die lokale Phasenfraktion an der Stelle  $\mathbf{x} \in \Omega$  zum Zeitpunkt  $t$  bzw. den thermodynamischen Zustand einer Phase abbildet. Dabei bewegen sich die Werte der Phasenfraktionen zwischen 0 und 1. Das zu einer Phase zugehörige Teilgebiet  $\Omega_\alpha := \{\mathbf{x} \in \Omega \mid \phi_\alpha = 1\}$  wird als Phaseninneres bzw. als Bulk bezeichnet. Im diffusen Übergangsbereich zwischen den benachbarten Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  variieren die Phasenfraktionen im Intervall  $\Omega_{\alpha\beta} := \{\phi_i \mid 0 < \phi_i < 1\}$ , wobei in jedem Punkt des Gebietes die Summenbedingung

$$\phi_\alpha(\mathbf{x}, t) + \phi_\beta(\mathbf{x}, t) = 1, \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (7.1)$$

zu erfüllen ist. Anhand eines Tropfens auf einer Substratoberfläche zeigt Abbildung 7.1 hierzu beispielhaft die Zuordnung der Phasenfeldparameter  $\phi_\alpha$  bzw.  $\phi_\beta$  sowie deren Verläufe über die diffuse Grenzfläche, auch Interface genannt. Über die Bedingung aus Gleichung 7.1 und der Substitution  $\phi := \phi_\alpha$  folgt

$$\phi_\beta = 1 - \phi \quad \text{und} \quad \nabla \phi_\beta = -\nabla \phi, \quad (7.2)$$

wobei  $\nabla \phi$  den Gradienten des Phasenfeldparameters darstellt. Im Falle eines Zweiphasensystems genügt es somit, den energetischen Zustand im System über einen Phasenfeldparameter  $\phi$  auszudrücken, wodurch auch nur eine Evolutionsgleichung gelöst werden muss, um die Grenzflächendynamik zu beschreiben.

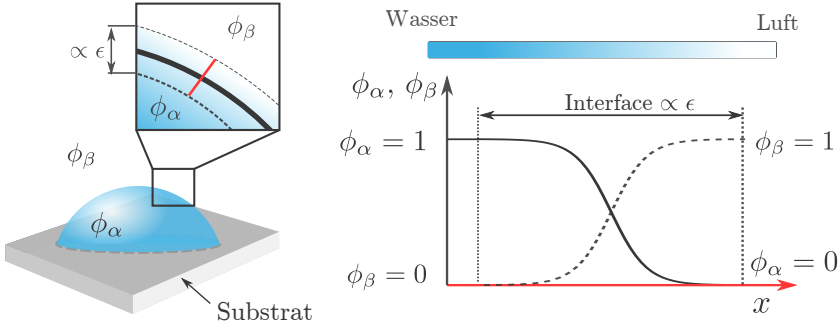


Abbildung 7.1: Zuordnung der Phasenfeldparameter  $\phi_\alpha$  (Wasser) und  $\phi_\beta$  (Luft) am Beispiel eines Tropfens auf einer Substratoberfläche sowie deren Verläufe über die diffuse Grenzfläche mit der Breite  $\epsilon$ .

## 7.1.2 Allen-Cahn-basierte Evolutionsgleichungen

Die freien Energiebeiträge in einem Gebiet  $\Omega$  mit mehreren Grenzflächen lassen sich im Allgemeinen in Grenzflächen- und Volumenbeiträge unterteilen. Im Kontext des Phasenfeldmodells werden Energiefunktionale angewendet, die sich typischerweise in der Grenzflächenenergiedichte  $W_1(\phi, \nabla\phi)$  und der volumetrischen Energiedichte  $W_{\text{Bulk}}(\dots)$  wie folgt schreiben lassen

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi) = \int_{\Omega} W_1(\phi, \nabla\phi) + W_{\text{Bulk}}(\dots) dV. \quad (7.3)$$

Während  $W_1(\phi, \nabla\phi)$  von den Phasenfeldparametern und deren Gradienten abhängig ist, kann  $W_{\text{Bulk}}(\dots)$  von beliebigen Größen beeinflusst werden [279]. Die Grenzflächenenergie des Zweiphasensystems wird mittels eines Ginzburg-Landau-typischen Funktional der Form

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\phi, \nabla\phi) &= \int_{\Omega} W_1(\phi, \nabla\phi) dV \\ &= \int_{\Omega} \epsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\epsilon} w(\phi) dV. \end{aligned} \quad (7.4)$$

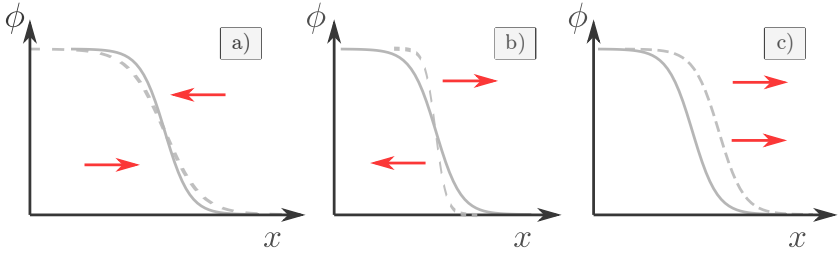


Abbildung 7.2: Einfluss der Terme im Energiefunktional a) Gradientenenergiedichte, b) potentielle Energiedichte, c) volumetrische Energiedichte (treibende Kraft).

formuliert. Hierbei skaliert die Breite des diffusen Übergangs mit  $\varepsilon$  (vgl. Abb. 7.1) [282]. Weiterhin beschreibt der Term  $\varepsilon a(\phi, \nabla \phi)$  die Gradientenenergiedichte, die sich für das Zweiphasensystem wie folgt schreiben lässt

$$\varepsilon a(\phi, \nabla \phi) = \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} |\nabla \phi|^2, \quad (7.5)$$

wobei  $\gamma_{\alpha\beta}$  die isotrope Oberflächenenergie zwischen den benachbarten Phasen repräsentiert. Der Term  $w(\phi)/\varepsilon$  steht für die potentielle Energiedichte und lässt sich reduziert auf das Zweiphasensystem mit einem Zwei-Hindernis-Potential wie folgt ausdrücken

$$\frac{1}{\varepsilon} w(\phi) := \begin{cases} \frac{16}{\varepsilon \pi^2} \gamma_{\alpha\beta} \phi(1-\phi), & \text{für } \phi \in [0, 1] \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (7.6)$$

Während die Gradientenenergiedichte eine Verbreiterung des diffusen Übergangs verursacht, richtet die potentielle Energiedichte das Interface wieder auf. Das Zusammenspiel beider Beiträge führt somit zu einem stabilen Grenzflächenbereich. Abbildung 7.2a)-b) zeigt hierzu qualitativ die Wirkung der Terme aus Gleichung 7.4 auf die diffuse Grenzfläche.



Durch die Anwendung eines in [135] ausführlich beschriebenen Variationsansatzes auf Gleichung 7.4

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}, \quad (7.7)$$

resultiert schließlich folgende zeitabhängige Evolutionsgleichung zur Beschreibung der Grenzflächenbewegung

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \varepsilon \left( \nabla \cdot a_{\nabla \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) - a_{\phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} w_{\phi_\alpha}(\phi), \quad (7.8)$$

wobei  $\tau$  einen Relaxationsparameter für die diffuse Grenzfläche beschreibt. Weiterhin werden mit den Notationen  $(\dots)_{\nabla \phi_\alpha}$  und  $(\dots)_{\phi_\alpha}$  die Ableitungen nach  $\partial/\partial \nabla \phi_\alpha$  bzw.  $\partial/\partial \phi_\alpha$  gekennzeichnet. Die resultierende Evolutionsgleichung wurde in [283] erstmals von Allen und Cahn zur Untersuchung von Antiphasen-Gebietsvergrößerungen vorgestellt, weshalb Gleichung 7.8 im Phasenfeldkontext auch als Allen-Cahn-Gleichung bezeichnet wird. Für den betrachteten zweiphasigen Anwendungsfall lässt sich Gleichung 7.8 mithilfe der Substitution aus Gleichung 7.2 wie folgt schreiben [281]

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi - \frac{1}{\varepsilon} \frac{16 \gamma_{\alpha\beta}}{\pi^2} \frac{(1 - 2\phi)}{2}. \quad (7.9)$$

Die aus Gleichung 7.9 resultierende Grenzflächenbewegung dient der lokalen Minimierung der Grenzflächenenergie und lässt sich mit der Grenzflächengeschwindigkeit  $v$  quantifizieren. In der Literatur sind hierzu einige Arbeiten zu finden [284–286], die zeigen, dass im „sharp interface limit“ ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ) die Bewegung der scharfen Grenzfläche proportional zur mittleren Krümmung  $H$  verläuft

$$v \propto H. \quad (7.10)$$

Im Gegensatz zu den Evolutionsgleichungen der Multiphasenfeldansätze wird in einem zweiphasigen System nur ein Phasenfeldparameter benötigt (vgl. Gl. 7.2), da dieser ausreicht, um die Summenbedingung aus Gleichung 7.1

zu garantieren. Damit entfällt auch die übliche Anwendung von Lagrange-Multiplikatoren, da diese im Kontext von Multiphasenfeldansätzen die Summenbedingung garantieren. In [287] wurde hierzu gezeigt, dass die für ein Zweiphasensystem hergeleitete Evolutionsgleichung unter Verwendung des Lagrange-Formalismus äquivalent zu Gleichung 7.8 ist.

Wie in [135] ausführlich diskutiert wurde, ist die Allen-Cahn-Evolutionsgleichung über eine nicht erhaltende Größe formuliert. Das bedingt eine zeitliche Änderung des Volumens einer Phase. Durch die Minimierung der freien Energie im Zweiphasensystem ist die zeitliche Volumenänderung negativ  $\int \phi_t dV < 0$ , wodurch beispielsweise die Oberfläche eines Tropfens so lange reduziert wird, bis dieser nach endlicher Zeit komplett verschwunden ist. Über einen zusätzlichen volumetrischen Energiebeitrag  $W_{\text{Bulk}}(\dots)$  lässt sich diesem Modellverhalten entgegenwirken.

### Volumenerhaltende Allen-Cahn-Gleichung

Für die Betrachtung der Grenzflächenbewegung eines Flüssigkeitstropfens mit konstantem Volumen muss Gleichung 7.4 modifiziert werden. In [288] wird eine Erweiterung des Ginzburg-Landau-Energiedichtefunktional vorgestellt, wobei ein zusätzlicher volumetrischer Energiedichtebeitrag

$$W_{\text{Bulk}}(\phi) = f_{\text{vp}}(\phi) \quad (7.11)$$

eingeführt wird, der vom nicht erhaltenden Phasenfeldparameter  $\phi$  abhängig ist. Dieser soll garantieren, dass die Volumina der Phasen im Gebiet erhalten bleiben. Aus Gleichung 7.3 ergibt sich folglich das erweiterte Ginzburg-Landau-typische Funktional

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla \phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla \phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{\text{vp}}(\phi) dV. \quad (7.12)$$

Hierbei stellt  $f_{vp}(\phi)$  eine sogenannte treibende Kraft dar, die nach [288] über das zeitabhängige Phasengewicht  $\chi(t)$  und die Interpolationsfunktion  $h(\phi)$  wie folgt beschrieben wird

$$f_{vp}(\phi) = \chi(t)h(\phi), \quad (7.13)$$

wobei in dieser Arbeit für die Interpolation der relevanten Größen im diffusen Übergangsbereichs folgendes Polynom gewählt wurde

$$h(\phi) = \phi^3(6\phi^2 - 15\phi + 10). \quad (7.14)$$

Die Interpolationsfunktion wurde nach [255] gewählt und ist im Allgemeinen vom Phasenfeldparameter abhängig. Im Bulk einer Phase ( $\phi = 1$ ) liefert die Funktion den Wert  $h(1) = 1$ , wohingegen außerhalb des Phasenbereichs ( $\phi = 0$ ) der Wert  $h(0) = 0$  vorliegt.

Durch die wiederholte Anwendung eines Variationsansatzes auf Gleichung 7.12 resultiert die erweiterte Evolutionsgleichung

$$\tau\varepsilon \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \varepsilon \left( \nabla \cdot a_{\nabla \phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) - a_{\phi_\alpha}(\phi, \nabla \phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} w_{\phi_\alpha}(\phi) - f_{vp, \phi_\alpha}(\phi). \quad (7.15)$$

Die Phasengewichte  $\chi(t)$  werden nun so ermittelt, dass folgende Gleichung erfüllt wird

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV = 0. \quad (7.16)$$

In [288] wird durch das Einsetzen von Gleichung 7.15 in Gleichung 7.16 gezeigt, dass die Bedingung einer Volumenerhaltung nur erfüllt wird, wenn die Gewichte wie folgt gewählt werden

$$\chi(t) = \frac{R(t)}{H(t)}. \quad (7.17)$$

Hierbei beschreibt  $R(t)$  die zeitliche Änderung des Integrals des Volumens und  $H(t)$  die zeitliche Änderung der Oberflächen der Phasenfraktion. Im Falle eines zweiphasigen Systems ( $N = 2$ ) wird in [135] gezeigt, dass

$$R(t) = -\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) dV \quad (7.18)$$

entspricht. Aus Gleichung 7.13, Gleichung 7.17 und Gleichung 7.18 folgt somit für den volumetrischen Energiebeitrag

$$f_{vp}(\phi) = \frac{\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} \frac{\partial w}{\partial \phi}(\phi) dV}{\int_{\Omega} \frac{\partial h}{\partial \phi}(\phi) dV} h(\phi). \quad (7.19)$$

Zur Beschreibung der Grenzflächendynamik mit volumenerhaltenden Phasenfraktionen wird der numerische Lösungsprozess in zwei Schritte eingeteilt. Im ersten Schritt wird Gleichung 7.15 gelöst. Im zweiten Schritt wird die Volumenänderung bestimmt und schließlich durch die treibende Kraft  $f_{vp, \phi_\alpha}(\phi)$  korrigiert [255].

### Allen-Cahn-Gleichung mit Gravitationsterm

Liegt bei der Betrachtung eines Tropfens mit konstantem Volumen eine Kapillarlänge vor, die größer als die charakteristische Kapillarlänge  $L_c$  ist (vgl. Tab. 3.2), wirkt sich die Gravitationskraft auf die Grenzflächenform und damit auf die Krümmung aus. Dies wird beispielsweise bei einem Flüssigkeitstropfen, der sich auf einer Substratoberfläche und in einer Gasatmosphäre befindet sichtbar. Überschreitet der Durchmesser des Wassertropfens die Kapillarlänge von 2,73 mm [70] liegt eine Verformung vor. Um den Beitrag der Gewichtskraft einer Flüssigkeit auf die diffuse Grenzfläche abbilden zu können, wird ein weiterer volumetrischer Energiebeitrag als treibende Kraft wie folgt definiert

$$W_{\text{Bulk}}(\phi) = f_{vp}(\phi) + f_G(\phi), \quad (7.20)$$

Die Kombination aus beiden Energiebeiträgen  $f_{vp}(\phi)$  und  $f_G(\phi)$  ermöglicht einerseits die Volumenerhaltung der Phasenfraktionen und andererseits die Abbildung der Grenzflächenverformung durch die Gravitation. Das modifizierte Ginzburg-Landau-Energiedichtefunktional liest sich dann wie folgt

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{vp}(\phi) + f_G(\phi) \, dV \quad (7.21)$$

und resultiert nach einer Variationsableitung zu der folgenden Evolutionsgleichung

$$\begin{aligned} \tau \varepsilon \frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = & \varepsilon \left( \nabla \cdot a_{,\nabla\phi_{\alpha}}(\phi, \nabla\phi) - a_{,\phi_{\alpha}}(\phi, \nabla\phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} w_{,\phi_{\alpha}}(\phi) \\ & - f_{vp,\phi_{\alpha}}(\phi) - f_{G,\phi_{\alpha}}(\phi). \end{aligned} \quad (7.22)$$

Der Energiebeitrag der Gravitation wird dabei als Lageenergie beschrieben

$$f_G(\phi) = \rho \mathbf{g} \mathbf{x} h(\phi), \quad (7.23)$$

wobei  $\rho$  die Dichte der Phase,  $\mathbf{g}$  der Gravitationsvektor,  $\mathbf{x}$  die Lage der Grenzfläche im Gebiet und  $h(\phi)$  die Interpolationsfunktion aus Gleichung 7.14 darstellt.

Ein weiteres Szenario, bei dem die Benetzung von der Gravitation beeinflusst wird, ergibt sich beispielsweise beim Flüssigkeitsanstieg in Kapillaren. Liegen hierbei Bond-Zahlen vor, die sich im Bereich  $Bo \approx 1$  bewegen, wird die Bewegung der freien Oberfläche durch den hydrostatischen Druck zunehmend ausgeglichen, bis sich schließlich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Da zumeist beim kapillaren Anstieg die Flüssigkeit aus einem sehr großen Reservoir bereitgestellt wird, verlangt die simulative Abbildung der Problemstellung nach einer weiteren Anpassung. Das große Reservoir wird in diesem Falle nicht abgebildet und das Einströmen in die Kapillare über eine spezielle Randbedingung

zugelassen. Da sich somit das Volumen der Flüssigkeit im Gebiet vergrößern soll, wird folgendes Ginzburg-Landau-Energiedichtefunktional verwendet

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_G(\phi) \, dV, \quad (7.24)$$

das den Gravitationseinfluss berücksichtigt und die Volumenänderung der Phasen im Gebiet zulässt. Die zu lösende Evolutionsgleichung lässt sich zu

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = \varepsilon \left( \nabla \cdot a_{,\nabla\phi_{\alpha}}(\phi, \nabla\phi) - a_{,\phi_{\alpha}}(\phi, \nabla\phi) \right) - \frac{1}{\varepsilon} w_{,\phi_{\alpha}}(\phi) - f_{G,\phi_{\alpha}}(\phi) \quad (7.25)$$

ableiten.

### 7.1.3 Benetzungsrandbedingung

Die bisher vorgestellten Erweiterungen des Ginzburg-Landau-Energiedichtefunktionals ermöglichen es, die Grenzflächenbewegung unter Einfluss der Gravitation bei erhaltenden und nicht-erhaltenden Phasenfeldern zu studieren. Da die Benetzung in porösen Membranstrukturen untersucht werden soll, muss ebenfalls das Benetzungsverhalten von Substratoberflächen beschrieben werden können. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wird ein Substrat nicht als Phasenfeld aufgefasst, sondern vielmehr als unbewegliche Region modelliert, auf deren Oberfläche eine spezielle Benetzungsrandbedingung greift. Diese Benetzungsrandbedingung wird in [278] sowie in [135] ausführlich beschrieben. Die Interaktion zwischen den beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  mit der Substratoberfläche  $S$  wird darin über einen zusätzlichen Grenzflächenenergiebeitrag  $f_w(\phi)$  in folgender Form modelliert

$$f_w(\phi) = (\gamma_{FS} - \gamma_{GS})h(\phi) + \gamma_{GS}, \quad (7.26)$$

wobei  $\gamma_{\text{FS}}$  und  $\gamma_{\text{GS}}$  die Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Substrat bzw. Gas und Substrat repräsentieren. Mit Gleichung 7.12 und Gleichung 7.26 wird die Energie im System bei einer Benetzung wie folgt beschrieben

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{\text{vp}}(\phi) \, dV + \int_{\partial\Omega_s} f_{\text{w}}(\phi) \, dS. \quad (7.27)$$

Auch hier lassen sich die entsprechenden Evolutionsgleichungen im Phaseninneren erneut über einen Variationsansatz mit

$$\tau\varepsilon \frac{\partial\phi_{\alpha}}{\partial t} = 2\varepsilon \gamma_{\text{FG}} \Delta\phi - \frac{1}{\varepsilon} w_{,\phi_{\alpha}}(\phi) - f_{\text{vp},\phi_{\alpha}}(\phi) \text{ in } \Omega \quad (7.28)$$

und auf dem Gebietsrand mit der Benetzungsrandbedingung

$$-2\varepsilon \gamma_{\text{FG}} \nabla\phi \cdot \mathbf{n} + (\gamma_{\text{FG}} - \gamma_{\text{FG}}) \frac{\partial h}{\partial\phi}(\phi) = 0 \text{ in } \partial\Omega_s \quad (7.29)$$

darstellen [278]. In mehreren Arbeiten wurde gezeigt, dass die Benetzungsrandbedingung aus Gleichung 7.29 im Gleichgewichtszustand den statischen Kontaktwinkel  $\theta_s$  auf  $\partial\Omega_s$  vorschreibt und somit das Youngsche Gesetz erfüllt (vgl. Gl. 3.15) [135, 278, 289].

Im Falle von beweglichen Grenzflächen, die sich im Nichtgleichgewichtssystem befinden, wird in [290] eine weitere Variante der Benetzungsrandbedingung (Gl. 7.29) folgender Form vorgeschlagen

$$\tau_w \frac{\partial\phi}{\partial t} = -2\varepsilon \gamma_{\text{FG}} \nabla\phi \cdot \mathbf{n} + (\gamma_{\text{FG}} - \gamma_{\text{FG}}) \frac{\partial h}{\partial\phi}(\phi) \text{ in } \partial\Omega_s. \quad (7.30)$$

Die zeitliche Entwicklung der Grenzflächen entlang der Substratoberfläche kann hierbei durch den kinetischen Relaxationskoeffizienten  $\tau_w$  beeinflusst werden. Dieser erlaubt der Flüssigkeitsoberfläche während einer Be- oder Entnetzung ( $\theta_s < 90^\circ$  bzw.  $\theta_s > 90^\circ$ ) gegenüber der Substratoberfläche einen Kontaktwinkel einzunehmen, der vom statischen Kontaktwinkel abweicht. In der Literatur wird der kinetische Koeffizient auch als Reibungskoeffizient

interpretiert, der den Einfluss von unterschiedlich rauen Oberflächen abbilden kann [291]. Hierzu ist es allerdings notwendig, die systemspezifische Größe  $\tau_w$  entweder an experimentellen Messkurven, beispielsweise der Kontaktwinkelhysterese, anzupassen oder mittels Molekulardynamiksimulationen zu ermitteln [291].

Da in dieser Arbeit qualitative Aussagen zum Benetzungsverhalten angestrebt werden, wird für alle Simulationen mit der Benetzungsrandbedingung von einem konstanten Wert von  $\tau_w = 1$  ausgegangen.

## 7.2 Benetzung von einfachen Kapillaren

In diesem Kapitel wird anhand von Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen die in dieser Arbeit verwendete Phasenfeldmethode validiert und das Benetzungsverhalten studiert. Die Simulationsstudie umfasst zum einen die Validierung der Phasenfeldmethode, durch die Untersuchung der resultierenden Oberflächenkrümmung in einer zylindrischen Kapillare. Dabei wird insbesondere auf die numerische Auflösung des diffusen Grenzflächenbereichs eingegangen. Zum anderen wird bei unterschiedlichen Querschnittsformen der Kapillaren, der Einfluss der Benetzungseigenschaften untersucht und dabei die resultierende Oberflächenkrümmung fokussiert. Es soll gezeigt werden, dass die Methode geeignet ist, die Benetzung von Substratoberflächen zu beschreiben und stellt damit die Grundlage für weiterführende Benetzungsuntersuchungen in den generierten und realen Zwillingen der Membranstrukturen dar.

### 7.2.1 Voruntersuchungen

Im ersten Teil wird der Fokus auf die Ausbildung der gekrümmten Oberflächen durch das diffuse Grenzflächenmodell gelegt. Ziel war die Validierung des Modellverhaltens, zusammen mit der angewendeten Benetzungsrandbedingung.



Hierzu wurde eine zylindrische Kapillare unter Vernachlässigung der Gravitation untersucht. Um trotz fehlender Gravitation einen Gleichgewichtszustand herbeiführen zu können, wurde im Energiefunktional der Term zur Volumenerhaltung mit betrachtet. Demnach wurde folgendes Modell aufgestellt und zur Validierung gelöst

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla \phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla \phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_{vp}(\phi) \, dV + \int_{\partial \Omega_s} f_w(\phi) \, dS.$$

Die Lösung aus Gleichung 7.15, zusammen mit Gleichung 7.30, lieferte schließlich den stationären Zustand einer ausgebildeten Grenzfläche im Gleichgewicht. Zur Untersuchung wurde zunächst der Grenzflächenparameter  $\varepsilon = \{1, 2, 3, 4, 5\}$  variiert, sodass die Anzahl der Stützpunkte  $N_1 \propto \varepsilon / \Delta x$  im diffusen Übergangsbereich zur Beschreibung des Profils zwischen 3 und 13 Zellen betrug. Hierzu wurde die Kapillargeometrie mit  $N_d = 20$  Zellen im Kapillardurchmesser, bei einer Länge von  $\Delta x = 1$  pro Zelle, im äquidistanten Gitter aufgelöst. Der Kontaktwinkel beträgt  $\theta = 60^\circ$ . Abbildung 7.3 zeigt hierzu exemplarisch den Gleichgewichtszustand für  $\varepsilon = 4$ .

Weiterhin wird in Abbildung 7.3 anhand des Ausschnitts einer Isofläche ( $\phi = 0,5$ ) die resultierende Form der freien Oberfläche hervorgehoben. Hierzu visualisiert des Weiteren Abbildung 7.4a) die Oberflächenform für unterschiedliche Grenzflächenbreiten durch rekonstruierte Isolinien, wobei die interpolierten Phasenfeldwerte ( $\phi = 0,5$ ) mit Symbolen repräsentiert werden. Weiterhin ist die analytische Lösung für die resultierende Oberfläche mit konstanter Krümmung durch die Kurve eines Kreisbogens gezeigt.

Der Vergleich zwischen der simulierten Oberflächenform und der analytischen Lösung zeigt für  $\varepsilon = 1$  große Abweichungen. Ab  $\varepsilon = 2$  bis  $\varepsilon = 5$  (Ende des Parameterbereichs) wird die Oberflächenkrümmung qualitativ besser wiedergegeben. Quantifiziert wird dies durch die Ermittlung der mittleren Krümmung

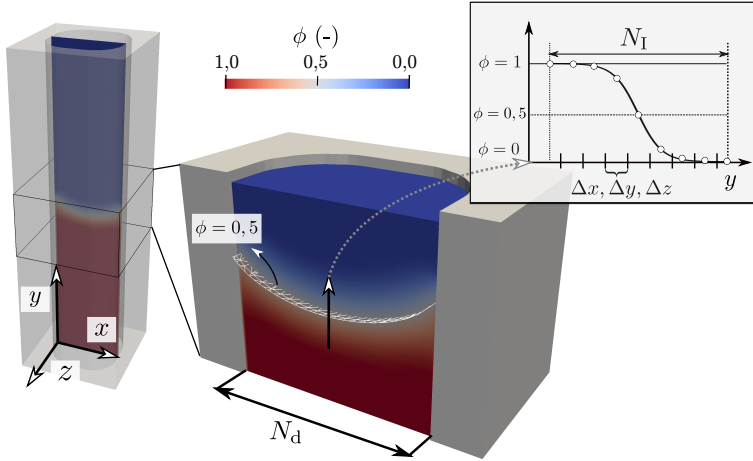


Abbildung 7.3: Darstellung der zylindrischen Kapillare sowie des resultierenden Phasenfeldes im Gleichgewicht. Der Kapillardurchmesser beträgt  $N_d = 20$  Zellen, bei einer Länge von  $\Delta x = 1$  pro Zelle.

der freien Oberfläche. Basierend auf dem resultierenden Phasenfeld  $\phi(\mathbf{x})$  erfolgte hierzu die Bestimmung über folgende Gleichung

$$H_{\text{sim}} = \frac{1}{N_S} \cdot \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} \frac{1}{2} \cdot \frac{\nabla \phi(\mathbf{x})}{|\nabla \phi(\mathbf{x})|} \quad \text{mit } \mathbf{x} \in \Omega_{\alpha\beta}, \quad (7.31)$$

wobei  $N_S$  die Anzahl aller Zellen  $\mathbf{x}$  darstellt, die sich im diffusen Oberflächenbereich  $\Omega_{\alpha\beta}$  befinden ( $\mathbf{x} \in \Omega_{\alpha\beta}$ ). Für die Krümmung einer benetzenden Flüssigkeit in zylindrischen Kapillaren existiert aus der Differentialgeometrie die analytische Lösung aus Gleichung 2.9 und wird hier nochmals mit den beiden Hauptkrümmungsradien  $R_1$  und  $R_2$ , dem Kapillarradius  $r_c$  und dem Kontaktwinkel  $\theta$  dargestellt

$$H_{\text{an}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{\cos(\theta)}{r}.$$

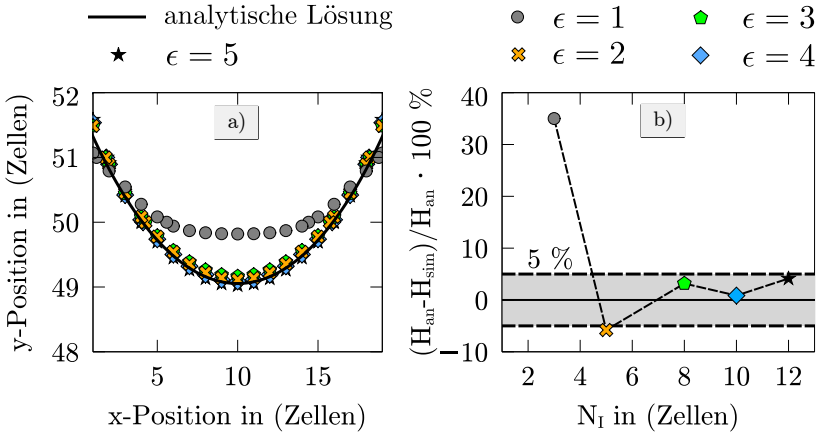


Abbildung 7.4: a) Abhängigkeit der Oberflächenform vom Grenzflächenparameter  $\epsilon$ . b) Resultierende Abweichung der mittleren Krümmung  $H$  bei unterschiedlicher Anzahl an Stützpunkten  $N_I$  im diffusen Übergang.

Abbildung 7.4b) zeigt hierzu die berechneten Abweichungen zwischen der simulierten und der analytischen Oberflächenkrümmung. Für den betrachteten Bereich des Grenzflächenparameters  $\epsilon$  ist zu beobachten, dass mit  $\epsilon = 1$  noch eine Abweichung von über 30 % vorliegt, die allerdings mit zunehmender Anzahl der Stützpunkte im diffusen Übergangsbereich  $N_I$  stark abnimmt. Mit  $\epsilon = 3$  ( $N_I = 8$ ) und  $\epsilon = 4$  ( $N_I = 10$ ) liegt die Abweichung innerhalb von 5 %. Die Verringerung der Abweichung lässt sich mit der Anzahl der Stützpunkte im diffusen Übergangsbereich begründen. Mit zunehmender Anzahl verbessert sich auch die numerische Beschreibung des kontinuierlichen Phasenfeldprofils. Bei  $\epsilon = 5$  vergrößert sich allerdings die Abweichung tendenziell wieder. Dieser Trend wurde auch in [135] für die Benetzung einer flachen Substratoberfläche beobachtet und ist vor allem mit der Benetzungsrandbedingung zu begründen. Nach [135] sollte für ein hydrophiles System die Anzahl der Stützpunkte zur Beschreibung des Profils zwischen 8 und 10 Zellen liegen.

Auch die hier durchgeführten Untersuchungen in einer zylindrischen Kapillare mit einer nicht flachen Substratoberfläche zeigen, dass die Abweichung zur mittleren Krümmung der freien Oberfläche bei einer Wahl von  $\varepsilon = 4$  ( $N_I = 10$ ) minimal ist, weshalb sich nachfolgend bei der Simulationskonfiguration an den Untersuchungen orientiert wurde.

Im zweiten Teil der Untersuchung wurde die Benetzung entlang paralleler Zylinder simuliert, wobei der Abstand der Zylinder  $d$  zwischen 25 und 50 Zellen variiert wurde (vgl. Abb. 7.5c)). Des Weiteren wurde der Kontaktwinkel  $\theta$  über die Benetzungsrandbedingung definiert und damit das resultierende Benetzungsverhalten für  $\theta = 40^\circ$ ,  $\theta = 50^\circ$  und  $\theta = 60^\circ$  untersucht. Der Fokus lag hierzu auf der Überprüfung des Modellverhaltens und der Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen der Bewegung der Grenzflächen  $v$  und der lokalen Krümmung  $H$ . Über die „sharp interface“-Lösung ist dies eindeutig vorgeschrieben. Insbesondere für die im Verlaufe dieser Arbeit durchgeführten Benetzungssimulationen in den porösen Membranstrukturen wird damit eine Interpretationsgrundlage gegeben. Für die Studie wurde explizit die Bewegung der Grenzfläche untersucht, weshalb zur Beschreibung des Nichtgleichgewichtszustands das folgende Funktional

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) \, dV + \int_{\partial\Omega_s} f_w(\phi) \, dS.$$

angewendet und die Gleichungen 7.8 und 7.30 hierzu gelöst wurden.

Die Ergebnisse der Studie werden in Abbildung 7.5) dargestellt. Zunächst zeigt Abbildung 7.5a) einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang zwischen der mittleren Krümmung und dem Abstand der Zylinder. Dieser ist für eine zylindrische Kapillare ( $H \propto 1/r$ ) zu erwarten und daher auch tendenziell für das untersuchte Setup plausibel. Weiterhin nimmt erwartungsgemäß die mittlere Krümmung mit zunehmendem Kontaktwinkel ab. In Abbildung 7.5b) ist ein linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Krümmung und der resultierenden Geschwindigkeit der freien Oberfläche zu beobachten. Dieses Verhalten

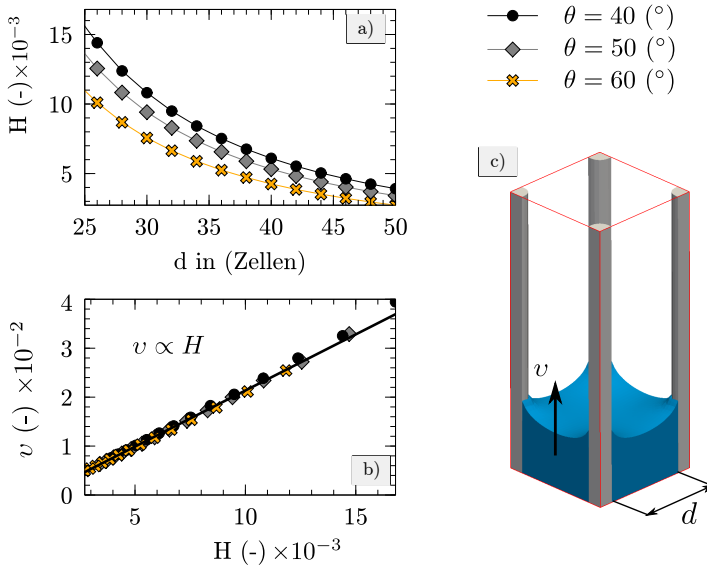


Abbildung 7.5: a) Mittlere Krümmung  $H$  über den Abstand  $d$  der Zylinder bei verschiedenen Kontaktwinkeln. b) Geschwindigkeit der Grenzfläche  $v$ , in Abhängigkeit von der mittleren Krümmung. c) Simulationssetup der Untersuchung.

folgt der „sharp interface“-Lösung ( $v \propto H$ ), die sich aus Gleichung 7.8 ergeben muss [285] und demnach zu erwarten ist.

## 7.2.2 Gleichgewichtszustände

Die Benetzung von Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen unter Gravitationseinfluss ist für diese Arbeit hauptsächlich aus zwei Gründen interessant. Zum einen kann durch die Variation der Benetzungseigenschaften eine weitere Validierung des Phasenfeldmodells erfolgen. Zum anderen lässt sich anhand der unterschiedlichen Querschnittsformen anschaulich zeigen, wie sich über die Änderung der Krümmung die freie Energie im System ändert und sich

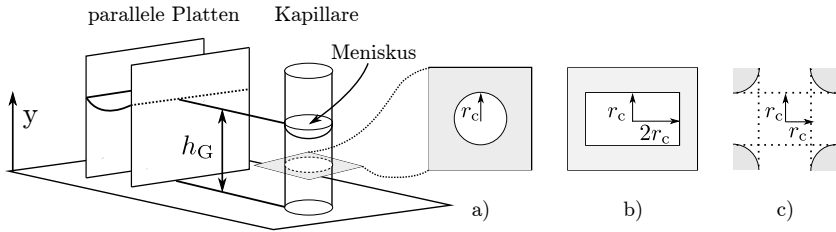


Abbildung 7.6: Quasi-2D-Spalt sowie einfache Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen: a) kreisförmig, b) rechteckig, c) offenporig.

dadurch auch unterschiedliche Gleichgewichtszustände finden. Für die folgenden Untersuchungen wurde das Energiefunktional aus Gleichung 7.24 zusammen mit Gleichung 7.26 aufgestellt, das hier nochmals vollständig gezeigt wird

$$\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f_G(\phi) \, dV + \int_{\partial\Omega_s} f_w(\phi) \, dS.$$

Gelöst wurden demnach Gleichung 7.25 zusammen mit Gleichung 7.30.

Zu Beginn wurde der Flüssigkeitsanstieg zwischen parallelen Platten simulativ bestimmt. Da hierbei nur ein Hauptkrümmungsradius vorliegt, kann diese Geometrie als 2D-Problem betrachtet werden. Weiterhin wurden neben Kapillaren mit kreisförmigem Querschnitt auch rechteckige Querschnittsgeometrien mit einem konstanten Seitenverhältnis von  $1/2$  untersucht. Zuletzt wurde ein offener Querschnitt generiert, der in vereinfachter Form die offenporigen Membranstrukturen nachempfinden soll. Daher wird diese Querschnittsform nachfolgend auch als „offenporiger Querschnitt“ bzw. als „offenporig“ bezeichnet. Die betrachteten Kapillaren sind in Abbildung 7.6a)-c) zusammengefasst, wobei ebenfalls die charakteristischen Radien  $r_c$  der Querschnittsgeometrien zu finden sind.

Die Größe des charakteristischen Radius  $r_c$  wurde zwischen  $0,5 \text{ mm}$  und  $1,5 \text{ mm}$  gewählt und der Kontaktwinkel bewegte sich zwischen  $\sim 36^\circ$  und  $\sim 78^\circ$ . Als

Flüssigkeit wurde des Weiteren Wasser angenommen. In Tabelle 7.1 sind die Annahmen der Simulation zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Angenommene Fluideigenschaften von Wasser sowie Zusammenfassung der Benetzungs- und Geometrieigenschaften.

$r_c$ (mm)	$\theta$ (°)	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	$\gamma$ (mN m <sup>-1</sup> )	$g$ (m s <sup>-2</sup> )
0,5 - 1,5	$\sim 36$ - $\sim 78$	1000	72	9,81

Für jedes Simulationssetup wurde im Gleichgewichtszustand die resultierende Anstiegshöhe über das Volumen der Flüssigkeitssäule  $V_F$  gemessen. Da dynamische Vorgänge, die zur Gleichgewichtslage führen, nicht mit betrachtet wurden, konnte das Simulationsgebiet auf den Bereich um die Grenzfläche reduziert werden. Der nicht abgebildete Bereich der Kapillaren wurde stattdessen über die Definition eines entsprechenden Nullniveaus  $h_{\text{null}}$  berücksichtigt. Des Weiteren wurde lediglich ein Viertel des Querschnitts abgebildet, wobei die Achsensymmetrie über eine Neumann-Randbedingung ausgenutzt wurde (vgl. Abb. 7.8). Da alle Kapillaren gleichmäßige Querschnittsformen entlang der Ausbreitungshöhe (y-Koordinatenrichtung) besitzen, konnte über das Flüssigkeitsvolumen<sup>1</sup> und die Querschnittsfläche  $A_F$  die Anstiegshöhe  $h_{G,\text{sim}}$  wie folgt bestimmt werden

$$h_{G,\text{sim}} = \left( \frac{V_F}{A_F} \right) + h_{\text{null}}. \quad (7.32)$$

Analytisch wurde die Gleichgewichtslage mit der Jurin-Gleichung bestimmt

$$h_G = \frac{2\gamma_{FG}H}{\rho g}, \quad (7.33)$$

<sup>1</sup> Der Grenzwert des Phasenfeldparameters wurde zur Volumenbestimmung auf  $\phi = 0,5$  gesetzt.

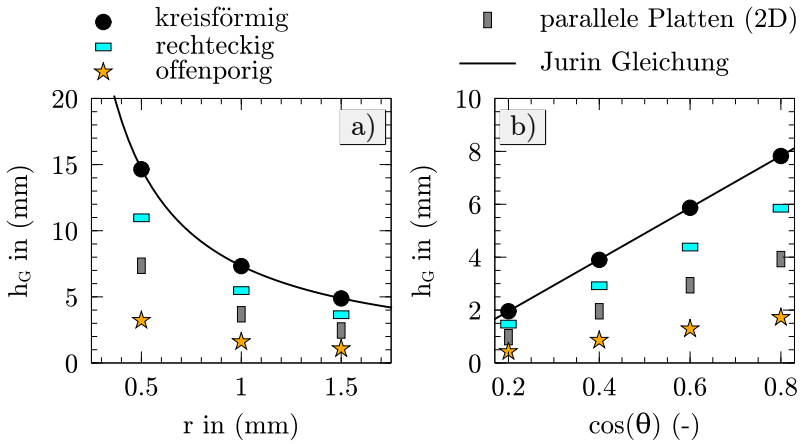


Abbildung 7.7: Gleichgewichtslagen  $h_G$  des Flüssigkeitsanstiegs in Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittformen zusammen mit der Jurin-Gleichung 7.33. a) Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von charakteristischen Radien. b) Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Kontaktwinkel  $\theta$ .

wobei diese nur für eine zylindrischen Kapillare anwendbar ist [70, 200]. Darüber hinaus ist in Gleichung 7.33 mit  $H = \cos(\theta)/r_c$  die mittlere Oberflächenkrümmung repräsentiert.

Die Ergebnisse der Benetzungsstudie sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Während Abbildung 7.7a) den Einfluss des charakteristischen Radius auf die Gleichgewichtshöhe zeigt, wird in Abbildung 7.7b) die Auswirkung des Kontaktwinkels präsentiert. Zunächst zeigt sich für alle untersuchten Kapillaren unabhängig von der Querschnittsform, dass die resultierende Gleichgewichtshöhe umso geringer wird, je größer der charakteristische Kapillarradius und der Kontaktwinkel ist. Für die zylindrische Kapillare ist des Weiteren eine sehr gute Übereinstimmung mit der Jurin-Gleichung zu beobachten, wodurch die Anwendbarkeit des vorgestellten Modellierungsansatzes für Benetzungsszenarien nochmals verdeutlicht wird. Dazu passend zeigt sich erwartungsgemäß beim quasi 2D-Spalt, dass die Anstiegshöhe halb so groß ist wie die



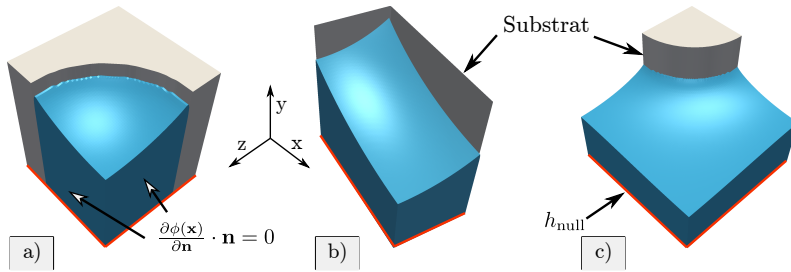


Abbildung 7.8: Visualisierung der Simulationsergebnisse. Gezeigt ist ein Viertel der Querschnitte und die zur Simulation angewendete Neumann-Randbedingung sowie die Ränder mit definiertem Nullniveau (rote Linien). Querschnittsformen: a) kreisförmig, b) rechteckig, c) offenporig.

der zylindrischen Kapillare. Weiterhin ist eine generelle Abstufung der Kapillargeometrien zu erkennen. Die höchste Gleichgewichtslage resultiert für die zylindrische Kapillare, gefolgt von der rechteckigen Kapillargeometrie. Den niedrigsten Anstieg zeigt die offenporige Geometrie. Dieses Verhalten ist mit den unterschiedlichen Oberflächenkrümmungen zu begründen. Die stärkste Krümmung zeigt offensichtlich die zylindrische Kapillare und die schwächste Krümmung ist im offenporigen Querschnitt zu vernehmen ( $\Delta p \propto H$ ). Der detektierte Unterschied soll mit Abbildung 7.8 nochmals hervorgehoben werden. Da beim offenporigen System kein geschlossener Umfang durch das Substrat gebildet wird, ergeben sich lokale Krümmungsradien, die gegenüber eines geschlossenen Umfangs mit vergleichbarem charakteristischen Radius um ein vielfaches größer sein können. Diese Erkenntnis ist einerseits für die direkten Benetzungssimulationen in den generierten Strukturen, insbesondere bei der Modellierung des Wickings auf der Makroskala von Interesse. Um den effektiven Kapillardruck richtig abbilden zu können, ist es besonders wichtig, die effektive Krümmung der offenporigen Membranstrukturen zu erfassen. In Kapitel 8 wird darauf vertiefend eingegangen.

## 7.3 Benetzung poröser Membranstrukturen (Porenskala)

Um ein besseres Verständnis über die Benetzungsvorgänge in den Membranstrukturen zu bekommen, werden in diesem Kapitel Simulationsstudien auf der Porenskala durchgeführt. Hierzu wurde die Phasenfeldmethode mit dem Energiedichtefunktional aus Gleichung 7.4 und der Benetzungsrandbedingung aus Gleichung 7.26 angewendet.

Ziel der Untersuchung war die qualitative Einschätzung der richtungsabhängigen Benetzung in den lateralen Richtungen. Mit Fokus auf den lokalen Krümmungseffekten der freien Oberfläche sollte der Einfluss der detektierten, strukturellen Anisotropie besser verstanden werden. Hierzu wurde die Flüssigkeitsausbreitung aus einem infiniten Reservoir simuliert [163], wobei sowohl die CT-Daten als auch generierte Membranstrukturen mit definierter Anisotropie Anwendung fanden.

### 7.3.1 Modellkonfiguration und Simulationsaufbau

**Infinites Reservoir** Bei der Annahme eines infiniten Reservoirs wird zugelassen, dass sich das Volumen im Simulationsgebiet verändern kann. Durch eine Neumann-Randbedingung können je nach Benetzungsverhalten (hydrophil, hydrophob) die Fluidphasen beliebig nachfließen oder aus dem Gebiet abfließen. Es wird somit beispielsweise von einem Szenario ausgegangen, bei dem der betrachtete Membranausschnitt von der Flüssigkeit komplett geflutet werden kann, wobei die treibende Kraft aus der Minimierung der freien Energie durch die Benetzung der Substratoberfläche resultiert. Folgender Modellansatz wurde hierzu gewählt

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_{\Omega} \left( \varepsilon a(\phi, \nabla \phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) \right) dV + \int_{\partial_s \Omega} f_w(\phi) dS.$$

Die Benetzungssimulationen wurden sowohl in generierten Membranstrukturen als auch in den CT-Aufnahmen der porösen Membranstrukturen durchgeführt. Unabhängig von den porösen Strukturen wurde initial der Porenraum teilweise mit Flüssigkeit gefüllt, um die Ausbildung der diffusen Grenzfläche zu ermöglichen. Der Sättigungsgrad  $S_W$  lässt sich hierzu wie folgt berechnen

$$S_W = \frac{V_f}{V_p} \cdot 100\%, \quad (7.34)$$

wobei  $V_f$  das Flüssigkeitsvolumen und  $V_p$  das Volumen des Porenraums beträgt. Der gewählte Bereich des initialen Sättigungsgrades ist dabei von der lateralen Richtung abhängig, in der die Flüssigkeitsausbreitung untersucht werden soll. Weiterhin wird für alle Gebietsränder eine Neumann-Randbedingung angenommen, die einerseits den Zufluss von Fluid in den Porenraum erlaubt und andererseits bei Kontakt mit der freien Oberfläche einen neutralen Kontaktwinkel von  $\theta = 90^\circ$  erzeugt [255]. Dadurch soll der Einfluss durch die Gebietsränder auf ein Minimum reduziert werden. Für alle Simulationen wurde angenommen, dass ein mit Luft gefüllter Porenraum durch Wasser als benetzende Flüssigkeit ersetzt wird. Die relevanten Benetzungseigenschaften werden nachfolgend in Tabelle 7.2 sowohl in dimensionsbehafteten als auch in dimensionslosen Größen zusammengefasst.

### 7.3.2 Generierte Membranen mit struktureller Anisotropie

Für die Untersuchung des Benetzungsverhaltens wurden zunächst Membranstrukturen mit bekannten Anisotropien generiert. Die makroskopischen Eigenschaften wurden hierbei an die der realen CT-Daten angeglichen, sodass eine Porosität von  $\varepsilon \approx 84\%$ , ein mittlerer Porenradius von  $r_p \approx 1,8\mu\text{m}$  und ein mittlerer Stegradius von  $r_p \approx 0,6\mu\text{m}$  vorlagen. Der Anisotropiefaktor wurde gezielt zwischen  $e_y = 1$  und  $e_y = 0,5$  variiert, wodurch eine isotrope Struktur

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der angenommenen Fluid- und Benetzungseigenschaften sowie der relevanten Simulationsparameter in physikalischer und numerischer (dimensionsloser) Form.

Parameter	physikalisch	numerisch
$\gamma_{FG}$	72 mN m <sup>-1</sup>	1
$\theta$	40°	-
$\Delta t$	1 ms	0,1
$\Delta x$	150 nm	1
$\varepsilon$	-	4

und weitere transversal isotrope Membranstrukturen mit unterschiedlich starker Ausrichtung in die y-Koordinatenrichtung resultierten. Um den Einfluss der Anisotropie zu erfassen, wurde in jeder Membranstruktur die Ausbreitung in die drei Raumrichtungen (x, y, z) separat betrachtet. Für alle Simulationen betrug der initiale Sättigungsgrad des Porenraums  $S_W \approx 10\%$ . Für die drei Ausbreitungsrichtungen zeigt Abbildung 7.9 hierzu die Anfangsbedingung am Beispiel der isotropen Membranstruktur.

In der Simulationsstudie wurde sowohl die zeitabhängige Sättigung des Porenraums betrachtet als auch die mittlere Krümmung der freien Grenzfläche über die Zeit gemittelt. Abbildung 7.10 zeigt hierzu das Benetzungsverhalten in den generierten Membranstrukturen. Dargestellt ist der Sättigungsgrad des Porenraums über die Simulationszeit.

Zunächst ist in Abbildung 7.10 zu erkennen, dass bei einem vergleichbaren Simulationszeitpunkt, zum Beispiel  $t_2$ , für verschiedene Membranstrukturen der

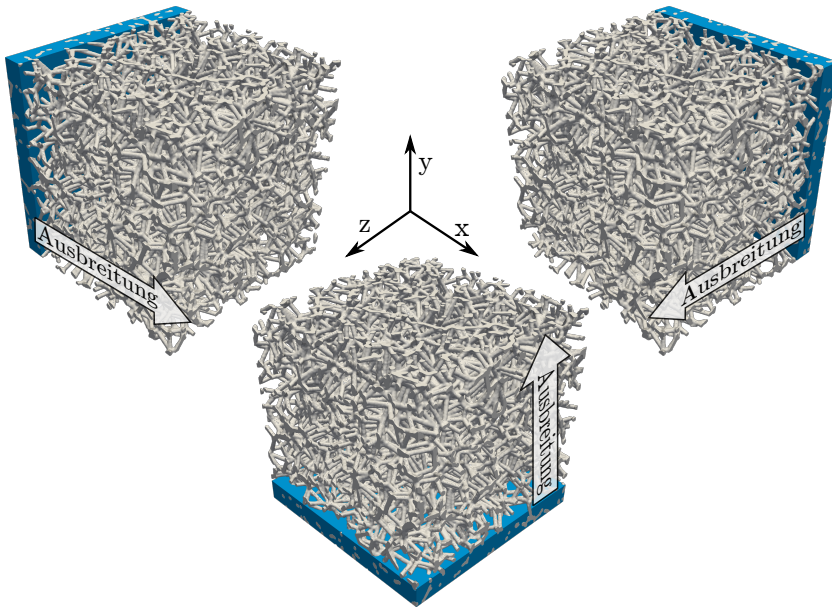


Abbildung 7.9: Initiales Setup für die Benetzungssimulationen. Der Sättigungsgrad beträgt zu Beginn  $S_W \approx 10\%$ . Die äußeren Gebietsränder werden mit einer Neumann-Randbedingung modelliert.

Porenraum unterschiedlich stark gesättigt ist. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit direkt mit der Sättigung des Porenraums zusammenhängt, folgt daraus auch eine variierende Grenzflächendynamik, die sowohl von den Ausbreitungsrichtungen als auch vom Anisotropiefaktor der porösen Membranstrukturen beeinflusst werden kann. So ist bei der generierten Membranstruktur mit einem maximalen Streckungsfaktor von  $e_y = 0,5$  zu beobachten, dass die aufgeprägte Ausrichtung der Stege in y-Richtung (vgl. Abb. 4.11) die Grenzflächenbewegung in die y-Koordinatenrichtung begünstigt. Dahingegen zeigt die Ausbreitung in die z-Richtung der identischen Membranstruktur eine relativ langsame Ausbreitungsdynamik. Dies ist vor allem damit zu begründen, dass die Stegausrichtung unterschiedliche Querschnittsformen der Poren verursacht

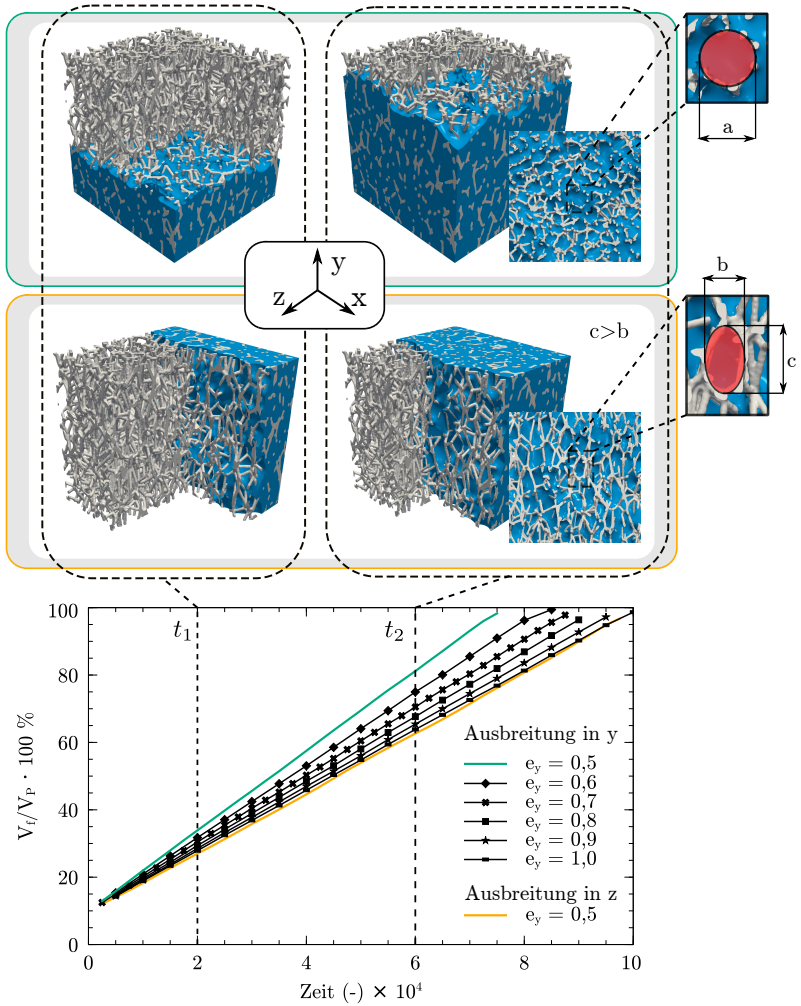


Abbildung 7.10: Sättigungsgrad der Ausbreitung in y-Richtung und in z-Richtung über die Simulationszeit. Zum Zeitpunkt  $t_1 = 2000$  und  $t_2 = 6000$  sind exemplarisch die Simulationsergebnisse für die transversal isotrope Membran mit dem Anisotropiefaktor  $e_y = 0,5$  visualisiert.

und damit die lokale Krümmung der freien Oberfläche beeinflusst. In Abbildung 7.10 wird dies durch die markierte Porengeometrie angedeutet. Bei der Ausbreitung in die Streckungsrichtung (y-Richtung) ähnelt die Querschnittsform eher einem Kreis, wohingegen bei der Ausbreitung quer zur Stegausrichtung (z-Richtung) eine elliptische Form ( $c > b$ ) resultieren kann. In den Voruntersuchungen aus Abschnitt 7.2 wurde bereits die Auswirkung der Querschnittsform einer Kapillare auf die Krümmung der freien Oberfläche diskutiert. Je stärker die Querschnittsform einem Kreis gleicht, desto höher ist auch die mittlere Krümmung. Weiterhin steigt mit der mittleren Krümmung der freien Oberfläche auch die Grenzflächengeschwindigkeit durch den Porenraum an ( $v \propto H$ ). So liegt das unterschiedliche Benetzungsverhalten in den komplexen Porengeometrien ebenfalls an den richtungsabhängigen lokalen Krümmungen. Durch die Messung der mittleren Oberflächenkrümmung konnte dies auch bestätigt werden. Die resultierenden mittleren Oberflächenkrümmungen beim Benetzen der generierten Membranstrukturen sind in Abbildung 7.11 zusammengefasst und für unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen gegenübergestellt. Die Krümmungswerte wurden hierbei mit der mittleren Krümmung der isotropen Membranstruktur bei einer Ausbreitung in y-Richtung normiert. Bei der zeitabhängigen Benetzung konnte somit beobachtet werden, dass bei einer Ausbreitungsrichtung in die Streckungsrichtung die mittlere Krümmung der Oberfläche im Mittel stets höher ist als bei einer orthogonal zur Streckungsrichtung erfolgte Ausbreitung der Flüssigkeit. Bei der isotropen Membranstruktur ( $e_y = 1$ ) zeigt sich erwartungsgemäß eine richtungsunabhängige mittlere Krümmung der Grenzfläche.

Mit der Untersuchung der Flüssigkeitsausbreitung in generierten Membranstrukturen konnte also gezeigt werden, dass beim Vorliegen einer strukturellen Anisotropie das Benetzungsverhalten direkt beeinflusst wird.

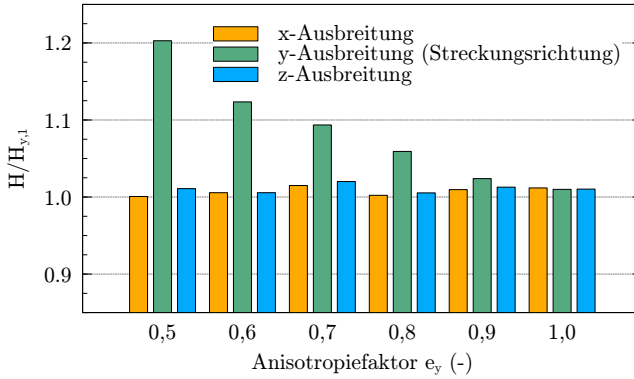


Abbildung 7.11: Mittlere Krümmung der freien Oberfläche für die unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen. Die Krümmungswerte wurden zeitlich gemittelt und auf die mittlere Krümmung in der isotropen Struktur bei der Ausbreitung in y-Richtung  $H_{y,1}$  normiert.

### 7.3.3 Reale Membranstrukturen (CT-Daten)

Bei der Simulationsstudie in den CT-Daten der realen Membranstrukturen soll insbesondere das Benetzungsverhalten in den lateralen Richtungen (x-,z-Richtung) untersucht werden, da ein makroskopisches Wicking in der Praxis auch nur für diese Richtungen relevant ist. Hierbei liegt der Fokus auf der bereits detektierten strukturellen Anisotropie, wobei die Einflussnahme dieser Richtungsabhängigkeit auf das Benetzungsverhalten geklärt werden soll.

Wie bei den Untersuchungen in den generierten Membranstrukturen musste auch bei den realen Membranstrukturen der Porenraum initial mit etwa  $S_W \approx 10\%$  gesättigt werden, um die Ausbildung einer diffusen Grenzfläche zu ermöglichen. Des Weiteren wurden die in Tabelle 7.2 zusammengefassten Benetzungseigenschaften sowie die aufgeführten Simulationsparameter gewählt. Die Eigenschaften der rekonstruierten und konvertierten 3D-Modelle (Probe A, B, C) der Membrantypen (MT1, MT2) sind in Tabelle 6.2, Tabelle 6.4 und



Tabelle 6.6 zu finden. Die Simulationsgebiete umfassten die gesamte Membrandicke, einschließlich der definierten Randbereiche (vgl. Abb. 6.9). Damit lagen für die Simulationen Gebietsgrößen vor, die in den lateralen Richtungen  $500 \times 500$  Zellen betragen. Dies entspricht in physikalischen Längen ( $75 \times 75$ )  $\mu\text{m}^2$ . Je nach Probe lag dabei die Höhe des Gebietes zwischen  $132,75 \mu\text{m}$  (885 Zellen) und  $138 \mu\text{m}$  (920 Zellen). Wie auch schon in der Simulationsstudie mit den generierten Membranstrukturen gezeigt wurde, dass die zeitabhängige Mittelung der Oberflächenkrümmung als Bewertungsgrundlage wichtige Aussagen zulässt, so wurde auch in den realen Membranstrukturen anhand der zeitlichen Sättigung des Porenraums eine mittlere Krümmung der freien Oberfläche bestimmt. In Abbildung 7.12a-d) ist hierzu das initiale Setup der Simulationen sowie ein Sättigungszustand zum Zeitpunkt  $t_1$  für die beiden lateralen Richtungen (x, z-Richtung) am Beispiel der Membranprobe A präsentiert. Weiterhin sind in Abbildung 7.12e) die zeitabhängigen Verläufe der Sättigungsgrade für Probe A, B und C gezeigt.

Bei näherer Beobachtung der Sättigungsverläufe fällt auf, dass sich bei allen Membranproben der Porenraum bei einer Flüssigkeitsausbreitung in die x-Koordinatenrichtung (Produktionsrichtung) schneller sättigt als bei der Ausbreitung in die z-Koordinatenrichtung. Hierbei ist zu bemerken, dass die unterschiedlichen maximalen Sättigungsgrade ( $< 100\%$ ) durch das Abbruchkriterium verursacht werden. Sobald die Flüssigkeitsfront den gegenüberliegenden Gebietsrand berührt, wurde die Simulation abgebrochen und eine ungewollte Einflussnahme der Randes unterbunden. Wie bei der Ausbreitung in den generierten Membranstrukturen liegt auch hier ein direkter Zusammenhang zwischen Grenzflächenkrümmung  $H$  und Grenzflächengeschwindigkeit  $v$  vor, weshalb auch bei einer Ausbreitung in x-Richtung im zeitlichen Mittel eine höhere mittlere Oberflächenkrümmung zu erwarten ist. Zur Überprüfung der Grenzflächenkrümmung wurde bei den Simulationen für jeden Zeitpunkt die mittlere Krümmung der Oberfläche nach Gleichung 7.31 ausgewertet und anschließend über den Zeitverlauf gemittelt.

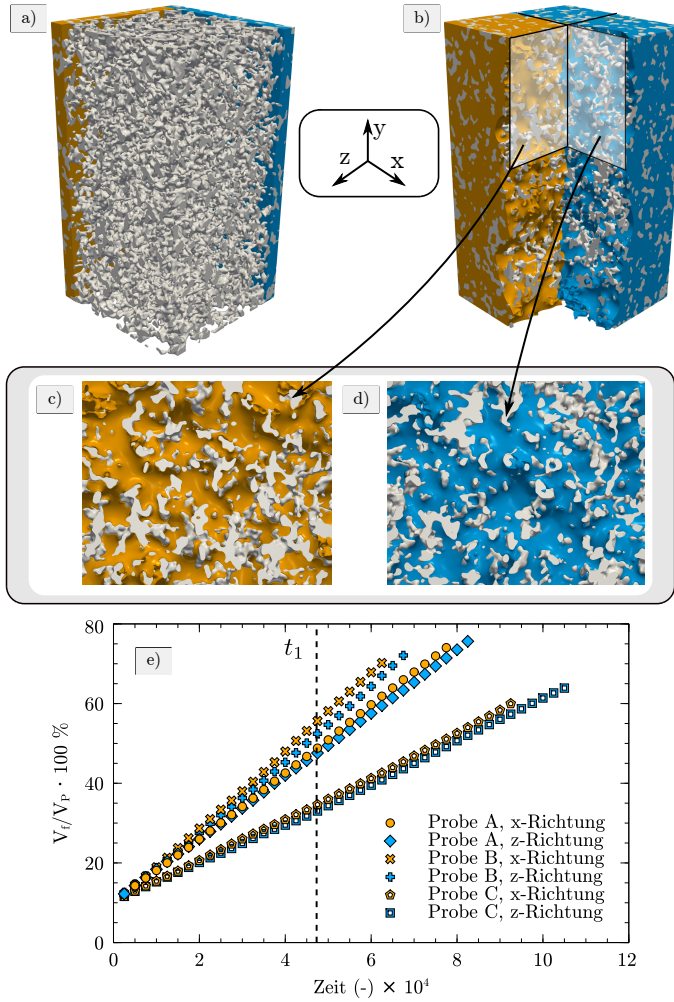


Abbildung 7.12: Visualisierung der Benetzungssimulation am Beispiel von Probe A: a) Initiales Simulationssetup für beide laterale Richtungen; b) Sättigungszustand zum Zeitpunkt  $t_1$ ; c) und d) vergrößerte Darstellung der freien Oberfläche; e) zeitliche Verläufe des Sättigungsgrades ( $V_f/V_p$ ) für alle Membranproben.

In Abbildung 7.13 ist die Auswertung in einem Histogramm zusammengefasst. Gezeigt sind die mittleren Oberflächenkrümmungen für Probe A, B und C, wobei die beiden lateralen Richtungen vergleichend gegenübergestellt wurden. Aus den präsentierten Ergebnissen wird deutlich, dass sich für alle Membranproben, der Grenzflächendynamik entsprechend, in x-Koordinatenrichtung auch die höhere mittlere Krümmung ausbildet. Dies ist erneut auf die lokale Porengeometrie zurückzuführen. Durch das beobachtete Verhalten in den generierten Membranstrukturen, bei denen sich durch die Stegausrichtung kreisähnliche und elliptische Porenquerschnitte formten, kann bei den realen Membranstrukturen von einem vergleichbaren Effekt ausgegangen werden. Das heißt, dass sich bei einer Ausbreitung in x-Richtung Porenquerschnitte ergeben, die stärker einem Kreisquerschnitt ähneln als bei einer Ausbreitung in z-Richtung. Allerdings ist der Unterschied rein qualitativ nicht sichtbar und auch das Verhältnis der Krümmungswerte beider lateralen Richtungen liegt mit 0,96 (Probe A), 0,96 (Probe B) und 0,95 (Probe C) unterhalb der physikalisch gemessenen, strukturellen Anisotropie (vgl. Tab. 6.8).

Des Weiteren zeigt sich in Abbildung 7.13, dass in Probe C generell eine niedrigere mittlere Krümmung vorliegt als es bei Probe A und B der Fall ist. Dies ist vor allem durch den Unterschied in der mittleren Porengröße zu begründen. Da bei konstantem Kontaktwinkel die mittlere Oberflächenkrümmung umgekehrt proportional zum Porenradius ist ( $H \propto 1/r$ ), liegt bei Probe C mit dem größeren mittleren Porenradius auch die geringere mittlere Krümmung vor.

Als weiteren Einfluss der Geometrie auf die Benetzung wurden die Randbereiche explizit untersucht. Wie in Kapitel 6.3.3 bereits gezeigt, liegen über den Membranhöhen charakteristische Verläufe vor. Diese zeigen vor allem in den beiden Randbereichen (Luft- und Bandseite) starke Abweichungen der Porengrößen, Stegdicken und der Porosität gegenüber dem Kernbereich. Durch die bereits erwähnte direkte Verknüpfung der Porengrößen mit der mittleren Krümmung sind für die Randbereiche ebenfalls Abweichungen zu erwarten. Daher wurden diese nochmals separat ausgewertet, wobei die Randbereiche

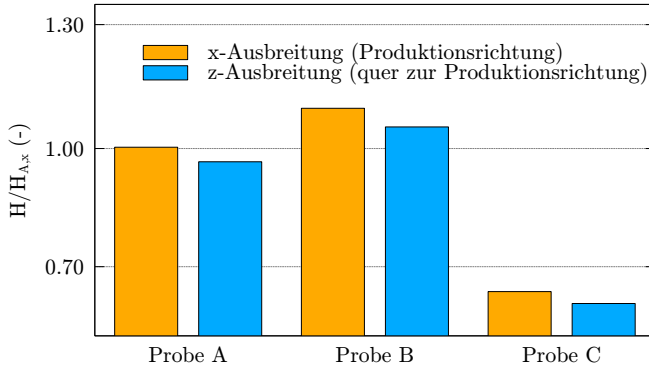


Abbildung 7.13: Mittlere Krümmung der freien Oberfläche beim Ausbreiten entlang der beiden lateralen Richtungen (x- und z-Richtung). Die Krümmungswerte wurden mit der mittleren Krümmung bei der Benetzung von Membranprobe A entlang der x-Koordinatenrichtung normiert.

mit einer beidseitigen Eindringtiefe von  $\sim 30\mu\text{m}$  definiert wurden. Die Abbildungen 7.14b) und c) zeigen hierzu die mittleren Oberflächenkrümmungen der definierten Bereiche, in Abhängigkeit von der lateralen Ausbreitungsrichtung. Durch die Gegenüberstellung der Membranbereiche lässt sich beobachten, dass insbesondere für Membranprobe B und Membranprobe C in den Randbereichen eine erhöhte mittlere Krümmung der freien Oberfläche vorliegt. Dabei ist im Vergleich zu den beiden Randbereichen bei Probe B bandseitig eine stärkere Krümmung zu sehen und bei Probe C die Luftseite dominant. Hingegen zeigt Probe A im bandseitigen Membranbereich relativ ausgeglichene Krümmungswerte, mit einem leichten Trend zu einer höheren Oberflächenkrümmung. Die in Abbildung 6.11 (Kap. 6.3.3) präsentierten Verläufe der Eigenschaften zeigen für die Porosität in den Randbereichen konsistente Abweichungen, wobei diese für alle Proben abnimmt und im luftseitigen Randbereich am niedrigsten ist. In Abbildung 7.14a) sind weiterhin die Verhältnisse aus den Stegdicken

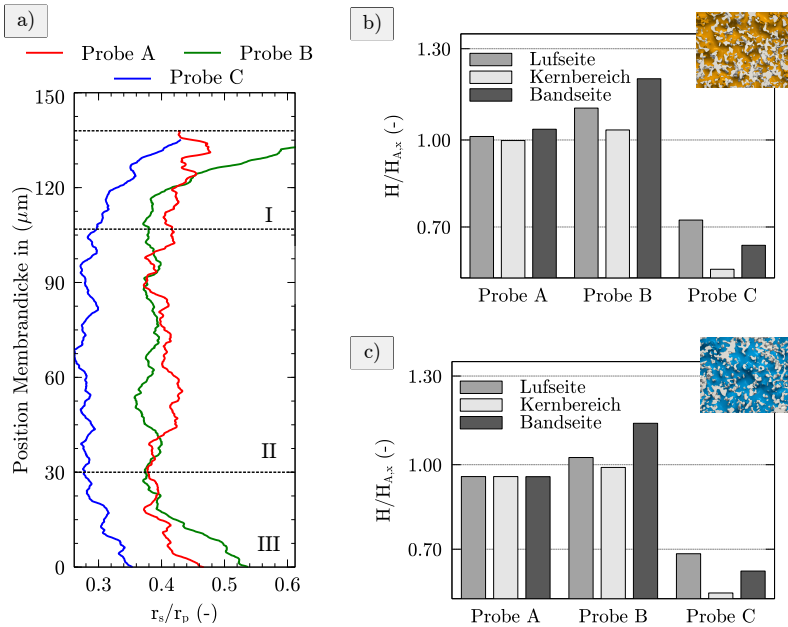


Abbildung 7.14: a) Verhältnis aus Stegdicke  $r_s$  und Porenradius  $r_p$  über die Membrandicke mit den eingeteilten Membranbereichen: I) Luftseite; II) Kernbereich; III) Bandseite. Mittlere Oberflächenkrümmungen: b) Ausbreitung in x-Koordinatenrichtung (Produktionsrichtung) und c) Ausbreitung in z-Richtung (quer zu Produktionsrichtung).

$r_s$  und den Porenradien  $r_p$  der jeweiligen Proben über die Membrandicke zusammengefasst. Dabei ist zu erkennen, dass das Verhältnis für Probe A über die gesamte Dicke nur relativ geringe Gradienten in den Randbereichen aufzeigt, aber für Probe B und C deutlich vom Kernbereich abweicht. Ein Vergleich von Probe A und Probe B zeigt, dass mit zunehmendem Verhältnis der Radien auch die mittlere Krümmung in den entsprechenden Bereichen zunimmt. Somit lässt sich über die Verhältnisse auch erklären, warum bei Probe A die Krümmungswerte relativ ausgeglichen sind und bei allen anderen Proben die

mittlere Oberflächenkrümmung zunimmt. Je größer das Verhältnis, desto höher ist auch die mittlere Krümmung, wobei eine abnehmende Porosität diesen Trend noch verstärkt.

Für die Benetzungssimulationen in den realen Membranstrukturen konnten zwei wesentliche Erkenntnisse gewonnen werden: i) Die bereits detektierte strukturelle Anisotropie wirkt sich ebenfalls auf die Benetzungsdynamik aus, wobei die Porengeometrie in x-Richtung (Produktionsrichtung) die Ausbreitungsdynamik begünstigt. Somit konnte eine richtungsabhängige mittlere Krümmung nachgewiesen werden. ii) Die Randbereiche zeigen durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften der Porosität, Porengröße und Stegdicke über die Membrandicke eine abweichende mittlere Oberflächenkrümmung. Diese nimmt mit dem Verhältnis aus Poren- und Stegradius zu. Letzteres wird auch im nachfolgenden Kapitel stärker beleuchtet und insbesondere dafür genutzt, einen effektiven Kapillarradius für die skalenübergreifende Modellierung der Flüssigkeitsausbreitung herzuleiten.

## 7.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde unter Verwendung eines Phasenfeldansatzes die Benetzung direkt auf der Porenskala untersucht. Als wesentliches Ergebnis konnte die Einflussnahme der Porengeometrie auf die mittlere Krümmung der freien Oberfläche beobachtet werden. Hierzu wurden zunächst Gleichgewichtszustände in einfachen Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittformen untersucht. Allgemein konnte hierzu beobachtet werden, dass ein geschlossener kreisförmiger Querschnitt die höchste mittlere Krümmung provoziert, die sich durch den höchsten Flüssigkeitsanstieg in der Kapillare äußert. Demnach nahm mit einer Abweichung vom kreisförmigen Querschnitt auch die mittlere Krümmung ab. Übertragen auf die Benetzung in generierten Membranstrukturen mit aufgeprägter Anisotropie konnte diese Tendenz ebenfalls beobachtet werden.

So zeigte sich bei einer Benetzung in die Streckungsrichtung eine höhere mittlere Oberflächenkrümmung, verglichen mit der Ausbreitung einer Flüssigkeit in die orthogonale Richtung. Bei näherer Untersuchung konnte weiterhin durch die Ausrichtung der Stege auch hier eine Porengeometrie beobachtet werden, die in Streckungsrichtung stärker einer Kreisform ähnelt und quer zur Streckungsrichtung eher einer elliptischen Porengeometrie gleich. Schlussendlich wurden die gewonnenen Kenntnisse genutzt, um in den realen Membranstrukturen, insbesondere für die lateralen Richtungen, das Benetzungsverhalten besser bewerten zu können. Die bereits detektierte strukturelle Anisotropie äußerte sich bei der richtungsabhängigen Benetzung ebenfalls durch eine höhere mittlere Krümmung der freien Oberfläche, bei einer Ausbreitung in die x-Koordinatenrichtung. Verglichen mit dem Benetzungsverhalten aus den generierten Membranstrukturen konnte abermals gezeigt werden, dass eine Ausrichtung der Stege vorliegen muss, die stärker in die Produktionsrichtung (x-Richtung) als quer zur Produktionsrichtung (z-Richtung) ausgeprägt ist. Basierend auf den unterschiedlichen Oberflächenkrümmungen herrscht als Konsequenz in die x-Richtung ein höherer Kapillardruck als in die y-Richtung.

## **8 Untersuchung des Wickingverhaltens (Anwendungsskala)**

In diesem Kapitel wird das Wickingverhalten der offenporigen porösen Membranstrukturen untersucht und skalenübergreifend vorhergesagt. Durch den makroskopischen Modellierungsansatz wird es ermöglicht, etwaige Einflussfaktoren der Flüssigkeitsausbreitung abzuschätzen. Mit Blick auf Umgebungsbedingungen während eines Testszenarios sowie mit Berücksichtigung der Morphologie können schließlich Membranstrukturen kreiert werden, deren Eigenschaften die Anforderung an die Anwendung in unterschiedlichsten LFAs umfassender treffen.

Zur Vorhersage des Wickingverhaltens auf der Anwendungsskala (Makroskala) wird ein Darcy-Ansatz gewählt, wobei, falls keine weiteren Angaben gemacht wurden, die zugrundeliegenden Annahmen in Kapitel 2.6.2 und Kapitel 3.4 getroffen wurden. Die Permeabilität und die Porosität der CT-Daten liegen durch die Charakterisierung in Kapitel 6 bereits vor. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die verwendbaren Ausschnitte der CT-Daten RVEs beinhalten. Die große Herausforderung der skalenübergreifenden Modellierung des Wickings liegt in der Bestimmung eines effektiven Kapillardrucks. Daher wird im Laufe dieses Kapitels eine geometrische Korrekturfunktion vorgestellt, die



auf einem Ersatzmodell basiert und die durch eine Simulationsstudie von Benetzungssituationen bestimmt wurde. Durch den Vergleich mit Wickingexperimenten wurde die Korrekturfunktion validiert, wobei als Wickingflüssigkeit *Porefil*® angewendet wurde.

Im Kontext des Wickingverhaltens mit Wasser wurden die Benetzungseigenschaften in imprägnierten Membranproben untersucht. Des Weiteren wurde gezeigt, wie die detektierte strukturelle Anisotropie mit einem anisotropen Wickingverhalten verbunden werden kann.

## 8.1 Eigenschaften der verwendeten Fluide

Die Herleitung einer Korrekturfunktion und die anschließende Validierung stellt die Basis zur Anwendung des Wickingmodells dar. Es sind somit zur experimentellen Validierung kontrollierte Bedingungen unabdingbar. Die Wickingexperimente zur Validierung wurden daher mit *Porefil*® durchgeführt. Dieses Fluid gehört zu den Perfluorethern und wird als newtonsches Fluid betrachtet. Es weist eine geringe Oberflächenspannung mit vollbenetzender Eigenschaft ( $\theta = 0^\circ$ ) auf. Als großer Vorteil wird bei *Porefil*® angenommen, dass es keinen unvorhersehbaren Einfluss von Tensiden der intrinsischen Membranoberfläche gibt, und dadurch keine Beeinflussung des Kontaktwinkels bzw. der Oberflächenspannung vorliegt. Weiterhin wird durch den niedrigen Dampfdruck davon ausgegangen, dass keine Verdunstungseffekte auftreten. Ebenso ist bei Cellulosenitrat keine Quellung der Struktur zu erwarten, wodurch die Morphologie der Membranstrukturen als konstant angenommen werden können. Somit sorgt *Porefil*® für kontrollierte Bedingungen, die eine Validierung des in dieser Arbeit vorgestellten Wickingmodells zulassen.

Die Wickingexperimente mit Wasser zielen in Kombination mit der Modellierung des Wickingverhaltens auf die Ermittlung der unbekannten Benetzungseigenschaften ab. Dabei ist sowohl der Kontaktwinkel als auch die Oberflächenspannung der dynamischen Beeinflussung durch Tenside ausgeliefert. Liegen

keine Tenside vor, kann die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Luft ermittelt werden. Die Dichte und die dynamische Viskosität sind für die betrachtete Flüssigkeitsausbreitung sehr wohl bekannt und werden im Wickingexperiment als konstant angenommen.

Tabelle 8.1 fasst die Fluideigenschaften für *Porefil*® und Wasser bei Raumtemperatur zusammen.

Tabelle 8.1: Fluideigenschaften von Wasser und *Porefil*®.

	Wasser	<i>Porefil</i> ®
$\gamma$ in (mNm <sup>-1</sup> )	72	16
$\mu$ in (mPa s)	1	2,2
$\rho$ in (kg m <sup>-3</sup> )	998	1800
$p_D$ in (Pa)	233,8	399

## 8.2 Makroskopischer Modellierungsansatz

Zur Vorhersage des Wickingverhaltens auf der Anwendungsskala wird ein Darcy-Ansatz gewählt. Hierzu lässt sich zunächst die 1D-Impulsbilanz aus Gleichung 3.22 für eine poröse Mikrostruktur in effektiven Parametern wie folgt schreiben [170]

$$\frac{2\gamma_{FG} \cos(\theta)}{r_{\text{eff}}} = \rho \frac{d(\dot{h}h)}{dt} + \frac{\varepsilon \mu h}{K} \dot{h} + \rho g h, \quad (8.1)$$

wobei  $r_{\text{eff}}$  den effektiven Porenradius repräsentiert.

Abhängig von den Verhältnissen der involvierten Kräfte, können dominante Terme in Gleichung 8.1 identifiziert und entsprechend weniger dominante Kräfte vernachlässigt werden. Wie in Kapitel 3.7 beschrieben, ist es somit möglich, das Lösungsverfahren der angewendeten Gleichung zu vereinfachen. Da der Kapillardruck die treibende Kraft der Flüssigkeitsausbreitung darstellt, wird die Kapillarkraft durch die Oberflächenspannung repräsentiert und mit der Gravitations- sowie der Trägheitskraft ins Verhältnis gesetzt. Da bei den PPMs sehr kleine Poren mit relativ großen Oberflächen vorliegen, kann von einer Beeinflussung der Strömungsvorgänge durch Reibungskräfte ausgegangen werden. Als relevante dimensionslose Kennzahlen werden die Bond-Zahl

$$Bo = \frac{\rho g r_P h_{\text{Wicking}}}{\gamma_{\text{FG}}}, \quad (8.2)$$

und die Weber-Zahl

$$We = \frac{\rho h^2 r_P}{\gamma_{\text{FG}}} \quad (8.3)$$

herangezogen (vgl. Tab. 3.2) [292]. Im Falle der in dieser Arbeit betrachteten PPMs ist durch die Ergebnisse der Charakterisierung von einem geometrischen Porenradius  $r_P$  von  $\sim 2\mu\text{m}$  auszugehen. Als Wickingflüssigkeiten wurden sowohl *Porefil*® als auch Wasser verwendet, deren Eigenschaften in Tabelle 8.1 zu finden sind. Die mittlere Wickinggeschwindigkeit über die Wickinglänge beträgt für Wasser  $\sim 0,3\text{mm s}^{-1}$  und ist für *Porefil*® durch die geringe Oberflächenspannung mit  $\sim 0,04\text{mm s}^{-1}$  noch wesentlich geringer. Weiterhin spielt speziell für die Bond-Zahl die maximale Steighöhe der Flüssigkeitsausbreitung mit  $h_{\text{Wicking}} = 4\text{cm}$  und die dadurch resultierende Flüssigkeitssäule als charakteristische Länge eine weitere Rolle. In Tabelle 8.2 sind die Abschätzungen der relevanten dimensionslosen Kenngrößen zusammengefasst.

Für die angenommenen Rahmenbedingungen des Wickings in den PPMs liegen Weber-Zahlen vor, die für beide untersuchten Flüssigkeiten zu sehr geringen Verhältnissen führen ( $We \ll 1$ ) [292]. Weiterhin zeigt die abgeschätzte

Tabelle 8.2: Dimensionslose Kenngrößen für die Vorhersage des Wickingverhaltens mit Wasser und *Porefil®*.

	Wasser	<i>Porefil®</i>
$Bo$ (-)	0,021	0,18
$We$ (-)	0,005	0,0007

Bond-Zahl für das Wicking mit Wasser ebenfalls ein geringes Verhältnis zwischen Gravitations- und Oberflächenkräften. Dies spricht für eine Vernachlässigung des Gravitationsterms in Gleichung 8.1. Im Zusammenhang mit *Porefil®* kann allerdings nicht von einem dominanten Wirken der Oberflächenkräfte gegenüber der Gravitationskraft ausgegangen werden. Es kann also generell die Trägheitskraft vernachlässigt werden. Speziell bei der Anwendung von *Porefil®* als Fluid muss allerdings der Gravitationsterm berücksichtigt werden. Gleichung 8.1 kann somit reduziert werden, wodurch sich ein Kräftegleichgewicht aus Kapillar-, Reibungs- und Gravitationskräften wie folgt ergibt

$$\frac{2\gamma_{FG}\cos(\theta)}{r_{\text{eff}}} = \frac{\varepsilon\mu h}{K}\dot{h} + \rho gh. \quad (8.4)$$

Wie in Gleichung 3.27 für die zylindrische Kapillare bereits eingeführt, so kann auch die makroskopische Gleichung über folgende effektive dimensionslose Koeffizienten zusammengefasst werden

$$b_{\text{eff}} = \frac{\mu}{2\gamma_{FG}\cos(\theta)} \frac{\varepsilon r_{\text{eff}}}{K} \quad \text{und} \quad c_{\text{eff}} = \frac{\rho g r_{\text{eff}}}{2\gamma_{FG}\cos(\theta)} \quad (8.5)$$

Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsfront lässt sich mit den effektiven Koeffizienten wie folgt beschreiben

$$\dot{h} = \frac{1}{b_{\text{eff}}} \frac{1}{h} - \frac{c_{\text{eff}}}{b_{\text{eff}}}. \quad (8.6)$$

Der Zusammenhang zwischen der Ausbreitungslänge ( $l$ -höhe)  $h$  und der verstrichenen Zeit  $t$  in einer porösen Membranstruktur lässt sich schließlich folgendermaßen beschreiben

$$h(t) = \frac{1}{c_{\text{eff}}} \left[ 1 + W \left( -e^{-1 - \frac{c_{\text{eff}}^2 t}{h_{\text{eff}}^2}} \right) \right]. \quad (8.7)$$

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Bestimmung des effektiven Kapillarradius  $r_{\text{eff}}$  für eine präzise Modellierung des Kapillardrucks entscheidend ist. Für geschlossene zylindrische Kapillaren ist der Kapillardruck über die Young-Laplace-Gleichung (vgl. Gl. 3.20) eindeutig bestimmbar. Im offenporigen und hochporösen Porenraum der PPMs kann der Kapillardruck nicht ohne Weiteres korrekt vorhergesagt werden. Daher wird im nachfolgenden Abschnitt eine Korrekturfunktion empirisch abgeleitet.

## 8.3 Korrekturfunktion für den effektiven Kapillardruck

### 8.3.1 Ersatzgeometrie der komplexen Membranstruktur

Zur Bestimmung des effektiven Porenradius der offenporigen und hochporösen Membranstrukturen wurde zunächst ein 3D-Ersatzmodell der komplexen Membranstruktur generiert. Dazu wurden als geometrische Parameter die Stegdicke und der Abstand der Stege zueinander festgelegt, mittels derer weiterhin unterschiedliche Ersatzgeometrien generiert wurden. Durch die Simulation von Benetzungsszenarien für jede Geometrie konnten effektive Krümmungen der Flüssigkeitsoberfläche ermittelt und mit den entsprechenden Geometrieparametern korreliert werden.

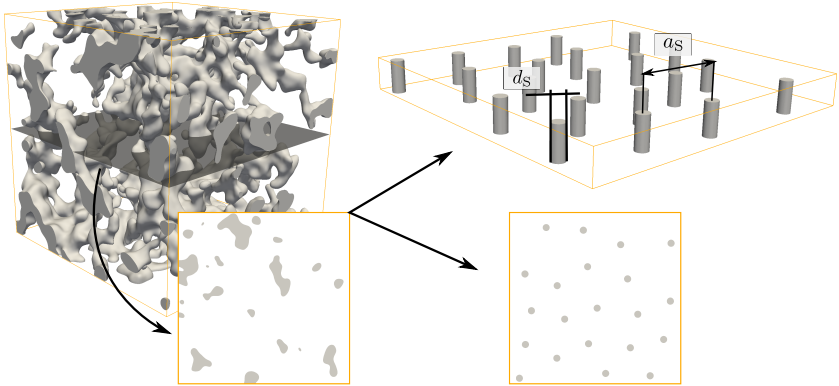


Abbildung 8.1: Ausschnitt einer Membran der CT-Daten (links) und das Ersatzmodell zur Herleitung einer Korrekturfunktion mit den Geometrieparametern  $d_S$  und  $a_S$  (rechts).

Das Ersatzmodell gründet auf der Vereinfachung der komplexen Membranomorphologie. Wie beispielsweise in Abbildung 6.3 gezeigt, stellen die PPMs ein hochporöses, offenporiges Porensystem dar. Da für die Benetzungsdynamik der Kapillardruck verantwortlich ist und dieser aus der Oberflächenkrümmung resultiert, lag der Fokus bei der Ableitung einer Korrekturfunktion in der Abhängigkeit zwischen der Geometrie und der resultierenden Krümmung. Daher wurde mittels Ersatzparametern ein vereinfachtes Porensystem generiert, das aus parallelen Stegstrukturen gebildet wird, die zudem an der Benetzungsrichtung orientiert sind. Als Ersatzparameter wurden die Stegdicke  $d_S$  und die Abstände der Stege  $a_S$  definiert. Abbildung 8.1 zeigt hierzu beispielhaft einen kleinen Ausschnitt ( $30^3 \mu\text{m}^3$ ) der komplexen Membranstruktur und stellt diesen dem Ersatzmodell mit den definierten Geometrieparametern gegenüber.

Auf Basis der Ersatzparameter wurde anschließend eine Simulationsstudie durchgeführt, bei der für jede Geometrie ein Benetzungsszenario simuliert wurde. Hierzu wurden insgesamt 5 Geometrien generiert, wobei der Abstand von  $a_S = 80$  Zellen konstant gehalten und der Durchmesser der Stege  $d_S$  zwischen 10 Zellen und 40 Zellen variiert wurde. Damit liegt das Verhältnis der

Geometrieparameter  $\lambda$  zwischen 0,125 und 0,5 und deckt folglich die realen Strukturverhältnisse der CT-Daten ab. Zur Generierung wurde ein Algorithmus angewendet, der zum Framework PACE3D gehört und ein kontrolliertes Platzieren von kreisförmigen Objekten in einer 2D-Ebene ermöglicht<sup>1</sup>. Anschließend wurden die 2D-Ebenen durch eine Vervielfachung und Stapelung der Ebenen aufgedickt, sodass 3D-Geometrien mit  $500 \times 500 \times 50$  Zellen entstehen. Als Resultat konnten somit Geometrien mit definierten Abständen kontrolliert generiert werden (s. Abb. 8.1(rechts)).

Für die Benetzungssimulationen wurde zunächst das 3D-Gebiet so initialisiert, dass eine Sättigung des Porenraums von  $\sim 0,5$  vorherrschte. Anschließend wurde Gleichung 7.15 mit periodischen Randbedingungen auf den Gebietsrändern und mit der Benetzungsrandbedingung auf den Stegstrukturen gelöst, bis sich eine stationäre Oberfläche ausgebildete. Hierzu wurde der Volumenerhaltungsterm mit gelöst. Für das Benetzungsverhalten der Membranoberfläche wurde der Kontaktwinkel bei  $\theta = 60^\circ$  als konstant angenommen und ist somit bekannt. Sobald der Gleichgewichtszustand erreicht war, wurde die mittlere Krümmung der Oberfläche numerisch bestimmt (vgl. Gl. 7.31) und mit dem Verhältnis der Geometrieparameter korreliert. Abbildung 8.2 visualisiert hierzu beispielhaft die Simulationsergebnisse für zwei unterschiedliche Geometrien. Die Ergebnisse der Simulationsstudie zeigen, dass sich mit zunehmendem Geometrieverhältnis  $\lambda$  die mittlere Krümmung  $H$  der Oberfläche vergrößert. Abbildung 8.3a) stellt diesen Zusammenhang grafisch dar. Wird nun davon ausgegangen, dass die ermittelte Krümmung einer effektiven Krümmung  $H_{\text{eff}}$  gleicht, dann lässt sich diese nutzen, um den mittleren Radius des Porenraums im Sinne der Young-Laplace-Gleichung zu beschreiben. Durch die Umstellung

---

<sup>1</sup> Der Algorithmus ist Teil der Preprocessing-Tools und findet innerhalb der sogenannten Füllalgorithmen im *FillNuke*-Tool Anwendung.

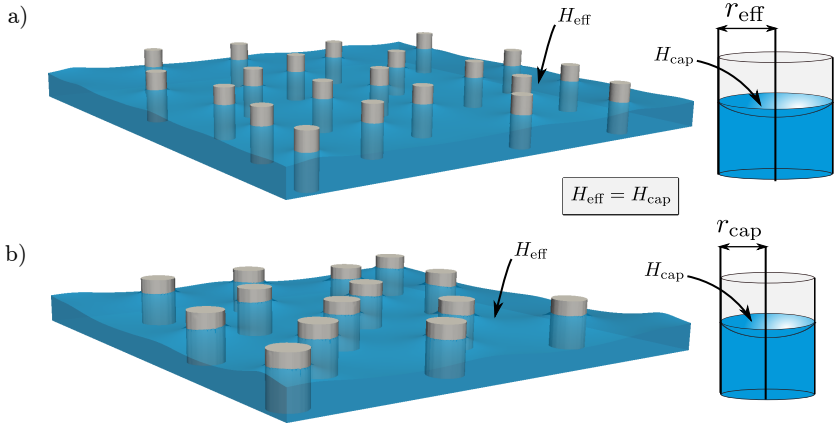


Abbildung 8.2: Ersatzmodell mit unterschiedlichen Geometrieparametern: a)  $d_S = 20$  und  $a_S = 80$ , b)  $d_S = 40$  und  $a_S = 80$ . Die Parameter sind in Zellen angegeben.

von Gleichung 2.9 lässt sich dann bei definiertem Kontaktwinkel  $\theta_c$  folgendermaßen ein effektiver Radius  $r_{\text{eff}}$  ermitteln

$$r_{\text{eff}} = \frac{\cos(\theta)}{H_{\text{eff}}}. \quad (8.8)$$

Abbildung 8.2 verdeutlicht diese Annahme, durch die entsprechenden Darstellungen der Geometrien als zylindrische Kapillaren nach Young-Laplace. Je geringer die effektive Krümmung, desto größer ist der effektive Radius  $r_{\text{eff}}$ . Die Annahme einer zylindrischen Kapillare, bei der Bestimmung von  $r_{\text{eff}}$ , erlaubt weiterhin die Berechnung des effektiven Kapillardrucks nach Young-Laplace

$$\Delta p_{\text{eff}} = \frac{\gamma_{\text{FG}} \cdot \cos(\theta)}{r_{\text{eff}}}. \quad (8.9)$$



Wird nun der effektive Kapillardruck  $\Delta p_{\text{eff}}$  ins Verhältnis zum klassischen Kapillardruck  $\Delta p_{\text{cap}}$  (vgl. Kapitel 3.3.3)

$$\Delta p_{\text{cap}} = \frac{\gamma_{\text{FG}} \cdot \cos(\theta)}{r_{\text{cap}}} \quad (8.10)$$

gesetzt, wobei nicht der effektive Radius sondern der halbierte geometrische Abstand der Stege  $a_S$  als Zylinderradius  $r_{\text{cap}} = a_S/2$  angenommen wird, dann ergibt sich bei gleichen Benetzungseigenschaften folgende Gleichung

$$F = \frac{\Delta p_{\text{eff}}}{\Delta p_{\text{cap}}} = \frac{r_{\text{eff}}}{r_{\text{cap}}}. \quad (8.11)$$

$F$  stellt hierbei das Verhältnis zwischen dem effektiven Kapillarradius und dem geometrischen Abstand der Stege dar, der als Radius von zylindrischen Kapillaren interpretiert wird. Übertragen auf die Simulationsstudie, lässt sich somit eine Korrekturfunktion ableiten, die bei der Kenntnis des geometrischen Kapillarradius auf den effektiven Kapillarradius schließen lässt. Hierzu wurde Gleichung 8.11 für unterschiedliche Geometrieverhältnisse bei konstantem  $r_{\text{cap}} = a_S/2$  ausgewertet. In Abbildung 8.3b) sind die Simulationsergebnisse und die resultierende Korrekturfunktion grafisch visualisiert.

Zur Ermittlung der Korrekturfunktion  $F(\lambda)$  wurde folgende exponentielle Gleichung herangezogen

$$F(\lambda) = \frac{a}{\lambda} + b \quad (8.12)$$

und durch eine Anpassung der freien Koeffizienten  $a$  und  $b$  an die Simulationspunkte aus Diagramm b) in Abbildung 8.3 erzielt. Hierbei ergaben sich Anpassungswerte von  $a = 1,980$  und  $b = 3,012$ . Der Kurvenverlauf zeigt, dass der Korrekturfaktor  $F$  mit abnehmendem Geometrieverhältnis  $\lambda$  zunimmt. Sinkt also das Verhältnis, stellt sich eine geringere effektive Krümmung ein, wodurch der resultierende effektive Radius ansteigt.

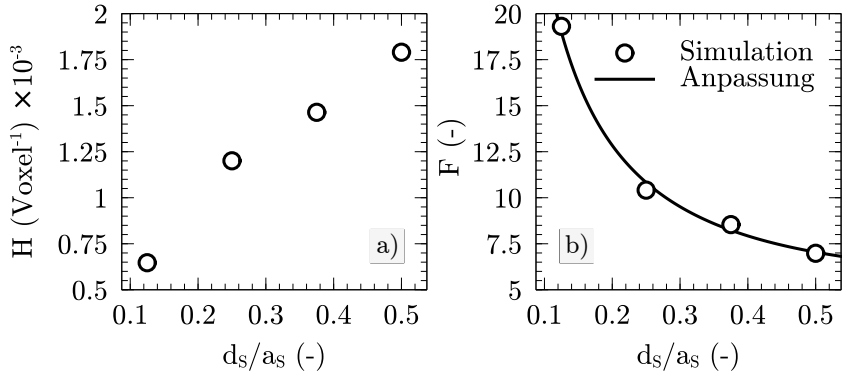


Abbildung 8.3: a) Die mittlere effektive Krümmung  $H$  über das Geometrieverhältnis  $\lambda$ . b) Korrekturfaktor in Abhängigkeit vom Geometrieverhältnis  $\lambda$ .

Weiterhin kann die Korrekturfunktion  $F$  als Bindeglied zwischen dem effektiven Kapillardruck aus Gleichung 8.9 und der klassischen Young-Laplace-Gleichung gesehen werden. Dies bedeutet, dass bei der Kenntnis des geometrischen Kapillarradius wie folgt auf den effektiven Kapillarradius geschlossen werden kann

$$r_{\text{eff}} = F(\lambda) \cdot r_{\text{cap}} \quad (8.13)$$

und schließlich der korrigierte bzw. effektive Young-Laplace-Druck wie folgt berechnet werden kann

$$\Delta p_{\text{eff}} = \frac{\gamma_{\text{FG}} \cdot \cos(\theta)}{F(\lambda) \cdot r_{\text{cap}}}. \quad (8.14)$$

Ein großer Vorteil dieser Korrekturfunktion liegt in der einfachen Beziehung aus der mittleren Oberflächenkrümmung und den vorliegenden Geometrieparametern. Letzteres ist durch die in dieser Arbeit entwickelten geometrischen Skelettierungsmethode zur Bestimmung der mittleren Poren- und Stegdickenverteilung zugänglich. Im nachfolgenden Abschnitt wird gezeigt, dass auf Basis der realen Geometrieparameter, die aus den CT-Daten extrahiert wurden,

die Korrekturfunktion im Zusammenhang mit dem makroskopischen Wickingmodell valide ist und die Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung erlaubt.

### 8.3.2 Validierung durch Wickingexperimente und Vergleich mit Ansätzen aus der Literatur

Zur Validierung des makroskopischen Wickingmodells wurden Wickingexperimente mit *Porefil*® als benetzendes Fluid durchgeführt. Dazu wurden sowohl Membranproben von Probe A (bzw. B) als auch von Probe C verwendet und dadurch eine Vergleichbarkeit zwischen experimentellen Messungen und modellierten Vorhersagen ermöglicht. Weiterhin wurden die Wickingexperimente mit Wasser durchgeführt. Da allerdings die Beeinflussung der Oberflächenspannung durch Tenside der intrinsischen Membranoberfläche unklar ist und nicht in den Rahmen dieser Arbeit fällt, wurde über das makroskopische Wickingmodell ein möglicher Bereich der Benetzungseigenschaften bestimmt.

Die Wickingexperimente wurden mit dem Steigzeitmessgerät durchgeführt, dass die Wickingmessung automatisch startet, die Flüssigkeitsfront über eine Kamera detektiert und die Messdaten erfasst. Für ausführlichere Informationen zum experimentellen Aufbau wird auf Kapitel 5.1.3 verwiesen. Zur Validierung wurden die Messungen ausschließlich entlang der lateralen Richtung, in Produktionsrichtung (x-Koordinatenrichtung), durchgeführt. Die Messergebnisse der Wickingzeit  $t_w$  für Probe A (bzw. Probe B) und Probe C mit *Porefil*® sind in Abbildung 8.4 als Boxplot grafisch dargestellt, wobei die Eigenschaften von *Porefil*® in Tabelle 8.1 zu finden sind. Im dargestellten Boxplot sind jeweils die Mittelwerte, sowie die entsprechenden Minimal- und Maximalwerte gezeigt. Weiterhin sind die Wickingverläufe dargestellt, wobei pro Probe drei Messungen durchgeführt wurden.

Im direkten Vergleich der Proben zeigt sich für Probe A (bzw. B) eine längere Wickingszeit im Vergleich zur Membranprobe C. Mit  $t_{w,AB} = 1046\text{ s}$  für Probe

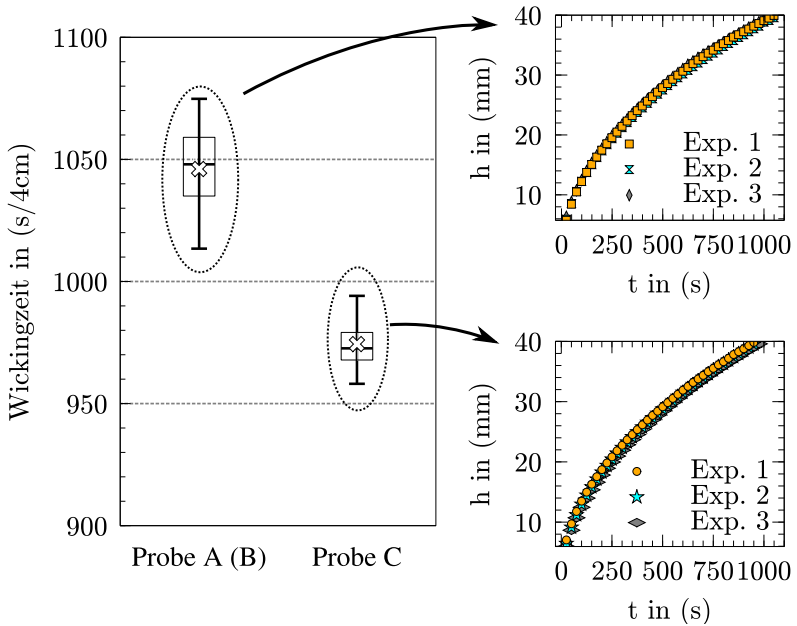


Abbildung 8.4: Gemessene Wickingzeiten für die Membranprobe A (bzw. B) und Membranprobe C mit *Porefil*® als Fluid. Boxplots mit Minimal- und Maximalwerten (links) und experimentelle Wickingverläufe (rechts).

A (B) und  $t_{w,C} = 974 \text{ s}$  für Probe C liegt eine Differenz von 72 s in der Wickingzeit zwischen den Membrantypen. Damit ist Membranprobe C beim Wicking mit *Porefil*®  $\sim 7\%$  schneller. Weiterhin ist bei den experimentellen Wickingverläufen zu erkennen, dass die Messung reproduzierbar ist, da die jeweiligen Messkurven aufeinander liegen.

Zur Validierung des makroskopischen Wickingmodells wird das gesamte Wickingverhalten betrachtet und die experimentelle Kurve mit der Vorhersage des Modells verglichen. Weiterhin werden bekannte Ansätze für den effektiven Porenradius aus der Literatur herangezogen und mit dem hier vorgestellten Ansatz verglichen.

Die Eigenschaften der Membranstruktur, die in das Wickingmodell fließen, wurden in Kapitel 6 auf Basis der CT-Daten bereits bestimmt und die dazu angewendeten Methoden ausführlich beschrieben. Für das Wickingmodell sind die Porosität, die mittlere Poren- und mittlere Stegradien sowie die Permeabilitäten relevant. Weiterhin müssen mit Hilfe von Gleichung 8.12 aus den ermittelten mittleren Poren und Stegradien für Probe A, B und C die Korrekturfaktoren  $F_A$ ,  $F_B$  bzw.  $F_C$  und somit effektive Porenradien berechnet werden. In Tabelle 8.3 sind hierzu die Eigenschaften der Membranstrukturen sowie die berechneten Korrekturfaktoren zusammengefasst.

Tabelle 8.3: Zusammenfassung der Struktureigenschaften einschließlich ermittelter Korrekturfaktoren für das Wickingmodell.  $r_P$  und  $r_e$  werden weiterhin zum Vergleich in Abb. 8.5 herangezogen.

	Probe A	Probe B	Probe C
$K_{xx}$ in $(\text{m}^2) \times 10^{-13}$	7,78	6,86	16,83
$r_P$ in $(\mu\text{m})$	1,73	1,67	2,16
$r_S$ in $(\mu\text{m})$	0,72	0,67	0,64
$F(\lambda = r_S/r_P) = \frac{1,98}{\lambda} + 3,012$	7,75	7,85	9,60
$r_{\text{eff}}$ in $(\mu\text{m})$	13,4	13,1	20,7
$\varepsilon$ in (%)	82,4	82,02	88,9
$S_V$ in $(\text{m}^2 \text{mL}^{-1})$	0,36	0,38	0,26
$r_h = \frac{2 \cdot \varepsilon}{S_V}$ in $(\mu\text{m})$	4,63	4,31	6,93
$r_e = 2 \cdot r_h$ in $(\mu\text{m})$ [151]	9,26	8,62	13,85

Es ist zu bemerken, dass die effektiven Porenradien, die sich aus der Korrekturrechnung ergeben, den geometrischen Porenradius bei Probe A (B) um einen Faktor von  $\sim 7,8$  und bei Probe C sogar um einen Faktor von 9,6 vergrößert.

Auch in der Literatur wird von einem experimentell ermittelten Korrekturfaktor von  $\sim 7$  berichtet, der zwischen dem geometrischen und dem effektiven Porenradius für die untersuchte poröse Struktur liegt [185].

Um die Notwendigkeit dieser Korrektur zu verdeutlichen, wurden für den effektiven Porenradius zwei zusätzliche Ansätze betrachtet und mit der in dieser Arbeit präsentierten Korrektur verglichen. Der erste Ansatz beschreibt den effektiven Kapillardruck ohne zusätzliche Korrekturen anhand des geometrischen Porenradius  $r_p$  aus Tabelle 8.3 [175]. Im Gegensatz hierzu beschreibt der zweite Ansatz den Kapillardruck anhand des hydraulischen Durchmessers  $d_h$ , wobei der effektive Porenradius dann über  $r_e = 2 \cdot r_h$  ermittelt wird [151, 174]. Der hydraulische Porenradius wird dabei mit Gleichung 3.35 berechnet.

Der Vergleich zwischen der Vorhersage des Wickingmodells und den experimentellen Messungen für die betrachteten Membranproben A-C ist in Abbildung 8.5a)-c) gezeigt. Da in Abbildung 8.4 bereits gezeigt wurde, dass die Experimente einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen, wird für jede Membranprobe nur noch eine Messung gezeigt (mit Symbolen gekennzeichnet) und ebenfalls das Wickingverhalten als Anstiegshöhe der Flüssigkeitsfront  $h$  über die verstrichene Zeit  $t$  präsentiert. Das Wickingmodell ist aus Gleichung 8.7 entnommen, wobei die Kurven die verschiedenen Ansätze zur Ermittlung des äquivalenten Porenradius repräsentieren. Die gepunktete Linie zeigt die Wickingvorhersage mit dem geometrischen Radius  $r_p$ , die gestrichelte Linie mit der hydraulischen Porengröße  $r_e = 2 \cdot r_p$  und die durchgehende Linie zeigt die Vorhersage mit dem effektiven Porenradius, der in dieser Arbeit empirisch hergeleitet wurde. Für alle betrachteten Membranproben zeigen sich bei der Vorhersage des Wickings beachtliche Unterschiede. So wird bei der Verwendung des geometrischen Porenradius der Kapillardruck in allen Fällen stark überschätzt, wodurch sich eine Wickingzeit ergibt, die deutlich unter dem experimentellen Wert liegt. Die Vorhersage mittels hydraulischer Porengröße unterschätzt ebenfalls die Wickingzeit mit einer Abweichung vom experimentellen Wert von minimal  $\sim 38\%$  für Probe A (B) und  $\sim 47\%$  bei Probe C. Im Gegensatz hierzu zeigt

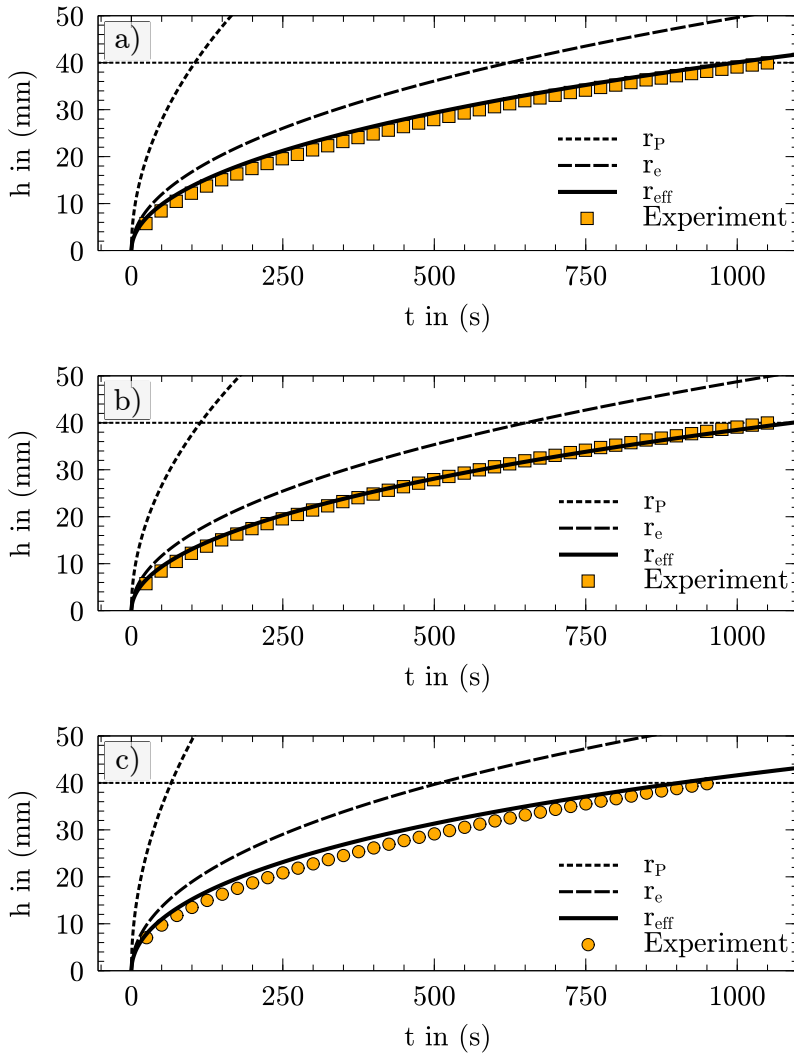


Abbildung 8.5: Vergleich der Wickingexperimente mit der modellierten Vorhersage des Wickings aus Gleichung 8.7 mit drei verschiedenen Ansätzen zur Ermittlung des effektiven Kapillarradius. a)-c) Probe A-C.

sich unter Verwendung des korrigierten, effektiven Porenradius eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der modellierten Vorhersage. Mit einer Abweichung von 4,8 % bei Probe A und 4,2 % bei Probe B, zum experimentellen Messwert, wird sowohl die Wickingszeit bei einer Wickinglänge von 4 cm getroffen, als auch der Wickingverlauf sehr gut angenähert. Auch bei der Vorhersage für Probe C zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Wickingzeiten, wobei eine Abweichung von 7 % vorliegt.

Auf der Basis der hier vorgestellten Korrekturfunktion ist somit eine Vorhersage des Wickingverlaufs für die hochporösen Membranstrukturen möglich. Die Vorhersage erfolgte ohne die Anpassung des Wickingmodells an experimentelle Messkurven, wodurch mit dem vorgestellten Ansatz, in Kombination mit der Charakterisierung digitaler Abbilder, das Wickingverhalten untersucht und weiterhin das Membranverhalten prognostiziert werden kann.

## **8.4 Ausgewählte Themen zum Wicking mit Wasser**

### **8.4.1 Benetzungseigenschaften bei imprägnierten Membranen**

Wie bereits erwähnt, sind CN-Membranen von Natur aus hydrophob. Um trotzdem die Flüssigkeitsausbreitung in der porösen Membran zu ermöglichen, werden die porösen CN-Membranen durch Netzmittel mit Tensiden vorbehandelt und die Oberflächenspannungen herabgesetzt. Dies kann durch den Netzmittelzusatz in der Gießlösung geschehen oder aber auch durch ein nachträgliches Netzmittelbad der ausgebildeten CN-Membran umgesetzt werden. Letzteres wird als Imprägnierung der Membran bezeichnet. In beiden Fällen wird davon ausgegangen, dass sich die Tenside auf der intrinsischen Membranoberfläche befinden (vgl. Abb. 8.6a)). Im Gegensatz zur Verwendung von *Porefil*® als



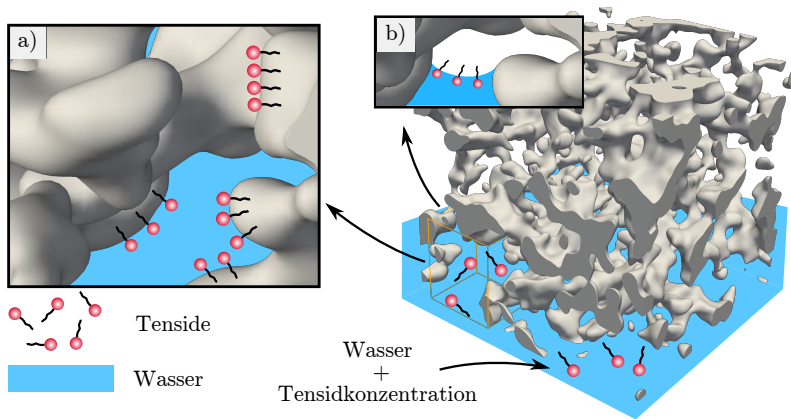


Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der Tenside in einer CN-Membran. a) Imprägnierte Membranoberfläche; b) Tenside an der freien Oberfläche zwischen Luft und Wasser.

Wickingflüssigkeit, ist bei der Verwendung von Wasser mit einer Interaktion zwischen den Tensiden und der freien Oberfläche zwischen Luft und Wasser zu rechnen. Dabei können sich die Tenside auf Grund ihres hydrophoben Molekülteils an der Flüssigkeitsoberfläche zwischen Wasser und Luft anreichern (vgl. Abb. 8.6b)). Folglich sinkt die Oberflächenspannung, wodurch der Kapillardruck zeitabhängig mit fortschreitendem Wicking beeinflusst werden kann. Befinden sich zusätzlich noch Tenside in der Wickingflüssigkeit, findet ebenfalls eine dynamische Beeinflussung der Benetzungseigenschaften ( $\gamma_{FG}$  und  $\theta$ ) statt [71]. Abbildung 8.6 zeigt hierzu schematisch die Situation beim Wicking von imprägnierten Membranen mit zusätzlicher Tensidkonzentration im Wasser.

In [293] wird speziell das Wicking bei unterschiedlichen Netzmittelkonzentrationen<sup>2</sup> im Wasser untersucht, wobei beobachtet wurde, dass bei porösen

<sup>2</sup> Als Tensid wurde Natriumlaurylsulfat (SDS) verwendet [293]

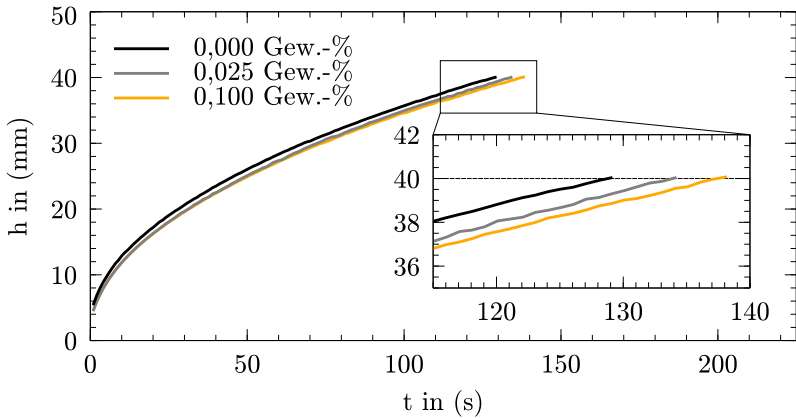


Abbildung 8.7: Abhängigkeit des Wickingverhaltens von der Tensidkonzentration des verwendeten Wassers. Ausgehend vom reinem Wasser (0,0 Gew.-%) zeigen die Kurven ansteigende Tensidkonzentration von 0,025 Gew.-% und 0,1 Gew.-%.

CN-Membranen ein kritischer Porenradius existiert, der zwischen  $0,45\mu\text{m}$  und  $3\mu\text{m}$  liegt. Wird dieser unterschritten, dann bleibt das Wickingverhalten von den Tensiden unbeeinflusst. Oberhalb des kritischen Porenradius zeigt sich mit zunehmender Netzmittelkonzentration eine zunehmende Beeinflussung des Wickings. Um festzustellen, ob bei den in dieser Arbeit untersuchten Membranproben der kritische Porenradius überschritten ist, wurden jeweils zwei Wickingexperimente mit Wasser bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen durchgeführt und die Wickingzeiten miteinander verglichen. Als Netzmittel wurde ein Natriumalkylsulfonat verwendet und die Konzentration ausgehend von reinem Wasser (0,0 Gew.-%) auf 0,025 Gew.-% und 0,1 Gew.-% erhöht. Als Membranprobe wurde die Probe A (bzw. B) verwendet, da hier ein kleinerer mittlerer Porenradius vorliegt und bei Probe C, bei einer beobachteten Beeinflussung, ebenfalls von einer Beeinflussung des Wickings durch Tenside auszugehen ist. Auf Grund der besseren Übersichtlichkeit zeigt Abbildung 8.7 hierzu beispielhaft die experimentellen Messergebnisse für je eine Messung.

Die Untersuchung zeigte, dass mit zunehmender Tensidkonzentration ein langsames Wicking vorliegt und somit der Kapillardruck herabgesetzt wurde. Im Mittel beider Messungen pro Konzentration liegen die Wickingzeiten bei 130 s/4cm, 135 s/4cm und 138 s/4cm. Im Vergleich zu Wasser ergeben sich damit Abweichungen in den Wickingzeiten, die mit  $\sim 4\%$  und  $\sim 6\%$  im einstelligen Prozentbereich liegen. Weiterhin ist im Vergleich einer Konzentration des Natriumalkylsulfonats von 0,025 Gew – % und 0,1 Gew – % zu beobachten, dass zu Beginn des Wickings der Verlauf noch nahezu identisch ist und erst mit fortschreitender Ausbreitung der Wickingfront, ein Unterschied in den Wickingkurven zu erkennen ist. Es ist somit ersichtlich, dass die Tenside Einfluss auf das Wicking nehmen und somit der kritische Porenradius nach [293] nicht unterschritten wird. Basierend auf diesen Beobachtungen kann daher eine Beeinflussung des Wickingverhaltens mit Wasser bei den in dieser Arbeit untersuchten Membranproben nicht ausgeschlossen werden.

Die experimentelle Untersuchung der zeitabhängigen Benetzungseigenschaften ist eine sehr herausfordernde Aufgabe, da die involvierten Prozesse, wie Konvektion und Diffusion von Tensiden, sowie die dynamische Veränderung der Oberflächenspannung durch Tenside (Marangoni-Effekt), auf der Porenskala ablaufen [294]. Auch die simulative Abbildung aller Prozesse verlangt nach komplexen numerischen Methoden und liegt nicht im Fokus dieser Arbeit. Da jedoch die effektiven Geometrie Größen im vorhergehenden Abschnitt validiert wurden, kann basierend auf dem Wickingmodell ein möglicher Bereich der schwierig ermittelbaren Benetzungseigenschaften eingegrenzt werden. Hierzu wird das Wickingmodell aus Gleichung 8.7 nach der Wickingzeit  $t_w$  wie folgt umgestellt

$$t_w = -\frac{b_{\text{eff}}}{c_{\text{eff}}^2} \cdot (\ln(-(c_{\text{eff}}h_w - 1)e^{h_w c_{\text{eff}} - 1}) + 1), \quad (8.15)$$

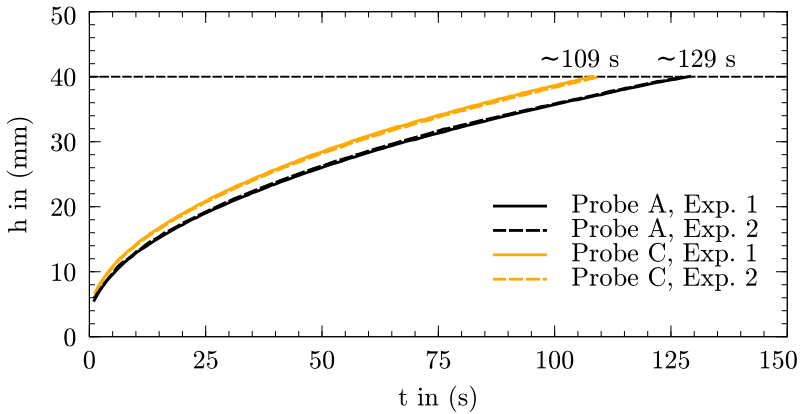


Abbildung 8.8: Wickingexperimente mit Wasser in den imprägnierten Membranproben MT1 und MT2. Gezeigt sind jeweils zwei Experimente, wobei die Ausbreitung in die laterale x-Koordinatenrichtung (Produktionsrichtung) detektiert wurde.

wobei für die Wickinglänge  $h_w = 4\text{ cm}$  und die effektiven Porenradien aus Tabelle 8.5 angenommen wurden. Durch die Variation der Oberflächenspannung  $\gamma_{FG}$  und des Kontaktwinkels  $\theta$  lässt sich ein Diagramm mit Isochronen entwickeln, das für Probe A (B) und C Aufschluss über die Wickingzeit bei unterschiedlichen Benetzungseigenschaften gibt. Die relevanten Bereiche werden dabei durch Wickingexperimente mit Wasser in die laterale x-Koordinatenrichtung ermittelt, wobei die verwendeten Membranen imprägniert wurden. Abbildung 8.8 zeigt hierzu die Ergebnisse für jeweils zwei Experimente mit reinem Wasser für Membrantyp 1 und Membrantyp 2.

Zunächst ist zu erkennen, dass das Wickingverhalten für MT1 und MT2 reproduzierbar ist, da die Wickingkurven der unterschiedlichen Proben nahezu identisch sind. Weiterhin ist zu beobachten, dass MT2 eine kürzere Wickingzeit und damit ein schnelleres Fließverhalten als MT1 aufzeigt. Mit  $\sim 109\text{ s}$  für

Probe C und  $\sim 129$  s für Probe A ist ein Unterschied von  $\sim 20\%$  zu beobachten. Auch bei den Wickingexperimenten mit *Porefil®* wurde eine schnellere Fließgeschwindigkeit bei MT2 detektiert.

Die Ergebnisse durch Anwendung von Gleichung 8.15 mit den ermittelten effektiven Werten aus Tabelle 8.3 für Probe A-C sind in Abbildung 8.9a)-c) grafisch dargestellt. Die angenommene Viskosität beträgt dabei 1 mPas. Zu sehen ist die Abhängigkeit der resultierenden Wickingzeit  $t_w$  in s/4 cm von den Benetzungseigenschaften ( $\gamma_{FG}$  und  $\theta$ ), wobei die Linien Isochronen, also Benetzungseigenschaften mit gleichen Wickingzeiten, repräsentieren. Weiterhin sind für jede Probe die Isochronen für die experimentell ermittelten Wickingszeiten von 129 s bzw. 109 s hervorgehoben, wobei der schraffierte Bereich zusätzlich einen Toleranzbereich von  $\pm 5\%$  markiert. Es ist zu beobachten, dass der schraffierte Bereich für alle Proben ähnliche Benetzungseigenschaften impliziert. Bei der Betrachtung von zwei Extremfällen wird dies weiterhin verdeutlicht. Im Falle einer vollständigen Benetzung ( $\theta = 0^\circ$ ) der Membranoberfläche kann die Oberflächenspannung im Mittel laut Wickingmodell nicht unter  $46 \text{ mN m}^{-1}$  (Probe A),  $50 \text{ mN m}^{-1}$  (Probe B) und  $43 \text{ mN m}^{-1}$  (Probe C) fallen. Ebenso kann die Annahme getroffen werden, dass kein Tensid die freie Oberfläche zwischen Luft und Wasser erreicht und damit als weiterer Extremfall die Oberflächenspannung konstant bei  $72 \text{ mN m}^{-1}$  bleibt. In diesem Fall verändern die Tenside lediglich den Kontaktwinkel, wobei nach der Vorhersage aus Abbildung 8.9a)-c) maximal  $51^\circ$  (Probe A),  $46^\circ$  (Probe B) und  $53^\circ$  vorliegen. Es ist somit ersichtlich, dass die Bereiche bei allen betrachteten Membranproben vergleichbar sind, wobei sich für die experimentell gemessenen Wickingzeiten entlang der entsprechenden Isochronen unendlich viele Eigenschaftspaare kombinieren lassen. Um diese genauer bestimmen zu können, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Erste Experimente zur Bestimmung des Kontaktwinkels auf einer imprägnierten CN-Membran mit Wasser wurden bereits bei der *Sartorius Stedim biotech GmbH* vorgenommen. Die Captive-Bubble-Methode [295], bei der eine Luftblase in Wasser unter der CN-Probe injiziert wird und beim Zusammentreffen

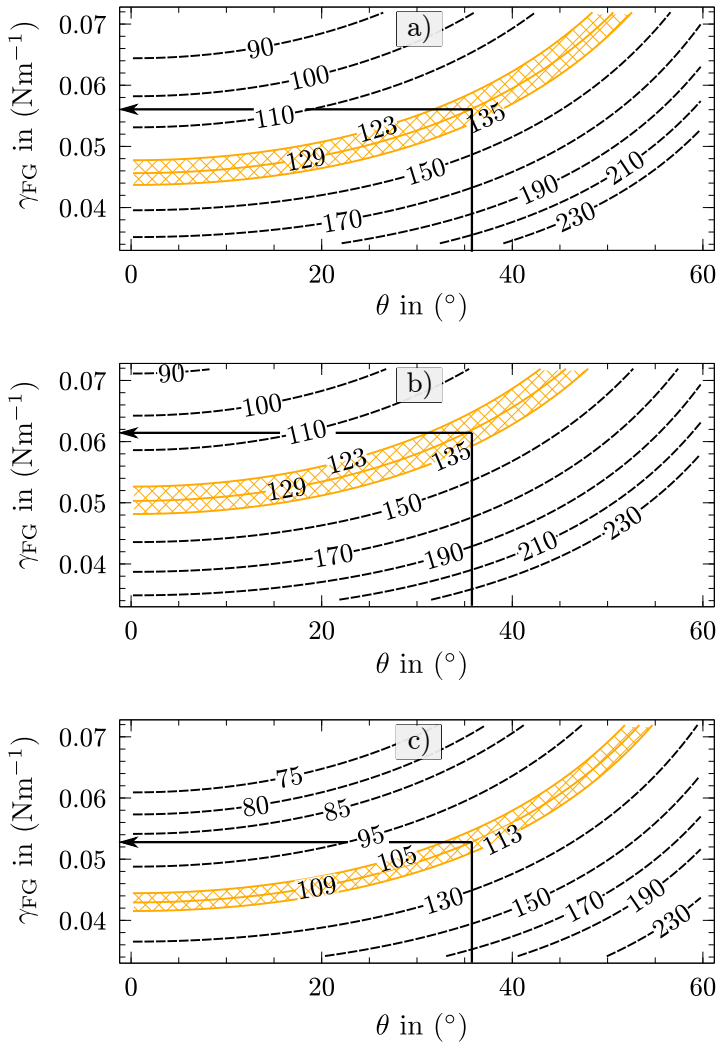


Abbildung 8.9: Abhängigkeit der Wickingzeit  $t_w$  in  $s/4\text{cm}$  von den Benetzungseigenschaften  $\gamma_{FG}$  und  $\theta$ . Dargestellt sind die nach Gleichung 8.15 berechneten Isochronen für a) Probe A, b) Probe B und c) Probe C.

mit der porösen CN-Membran einen Kontaktwinkel ausbildet, lieferte hierzu bei 3 Messungen einen mittleren Kontaktwinkel von  $36^\circ \pm 1$ . Unter der Annahme, dass dieser Kontaktwinkel als Benetzungseigenschaft der CM-Membran für alle Proben vorliegt, kann anhand der Isochronen in Abbildung 8.9a)-c) eine Oberflächenspannung ermittelt werden. Es resultieren damit aus dem Wickingmodell die Oberflächenspannungen zwischen Luft und Wasser von  $56 \text{ mNm}^{-1}$  für Probe A,  $61 \text{ mNm}^{-1}$  für Probe B und  $53 \text{ mNm}^{-1}$  für Probe C. Damit liegt für den Membrantyp 1, der Probe A und B repräsentiert, beim Wicking mit Wasser eine Oberflächenspannung von  $58,5 \text{ mNm}^{-1}$  und beim modifizierten Membrantyp 2 (Probe C) ein Oberflächenspannung von  $53 \text{ mNm}^{-1}$  im Mittel vor. Tabelle 8.4 zeigt die ermittelten Benetzungseigenschaften der Membranproben.

Tabelle 8.4: Ermittelte Benetzungseigenschaften beim Wicking von reinem Wasser in den imprägnierten Membranproben A, B und C.

	Probe A	Probe B	Probe C
$\gamma_{FG}$ in ( $\text{mNm}^{-1}$ )	56	61	53
$\theta$ in ( $^\circ$ )	36	36	36

Die unterschiedlichen Oberflächenspannungen sind nach [71] möglich und können auf die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen zurückzuführen sein. Je größer die intrinsische Fläche, desto mehr Tenside können immobilisiert werden und desto weniger Tenside bleiben zur Herabsetzung der Oberflächenspannung. Da die spezifische Oberfläche bei Probe C am geringsten ist, könnte auch hier beim Wickingprozess die geringste Oberflächenspannung durch die CN-Membran vorliegen.

## 8.4.2 Anisotropes Wickingverhalten

Experimentelle Beobachtungen bei der *Sartorius Stedim biotech GmbH* haben gezeigt, dass es im Wickingverhalten eine Diskrepanz zwischen der Flüssigkeitsausbreitung in Produktionsrichtung und quer zur Produktionsrichtung gibt. Auch in [69] wurde dieses Verhalten bei CN-Membranen dokumentiert. Als mögliche Ursache wurde darin die Ausrichtung der Stege in Produktionsrichtung diskutiert. Infolgedessen ergibt sich eine kürzere Wickingzeit.

Die umfassende Charakterisierung der CN-Membranen aus Kapitel 6.4.2 förderte eine strukturelle Anisotropie zu Tage, die ebenfalls als Ausrichtung der Strukturstege verstanden wird und die bedingt durch den Produktionsprozess entstehen kann. Am Beispiel der Permeabilitätsmessungen ist zu beobachten, dass die Durchlässigkeit in Richtung der Membrandicke (y-Koordinatenrichtung) am höchsten ist. Die beiden lateralen Richtungen, entlang derer hauptsächlich der Flüssigkeitstransport stattfindet, zeigten ebenfalls unterschiedliche Permeabilitäten, wobei in die Produktionsrichtung (x-Koordinatenrichtung) ein höherer Wert vorliegt als quer zur Produktionsrichtung (z-Koordinatenrichtung). Ob diese strukturelle Anisotropie das richtungsabhängige Wickingverhalten verursacht, soll nachfolgend beleuchtet werden.

Mithilfe einer experimentellen Versuchsreihe wurde zunächst das reale Verhalten der CN-Membranen am Beispiel des Membrantyps der Probe A und B gezeigt (MT1). Hierzu wurden Wickingexperimente mit Wasser in die beiden lateralen Richtungen durchgeführt und die Wickingzeiten für die Standardlänge von 4 cm miteinander verglichen. Für jede laterale Richtung wurden vier Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse aller vier Messungen pro Ausbreitungsrichtung sind in Tabelle 8.5 mit den resultierenden Mittelwerten und Standardabweichungen zusammengestellt.

Für die durchgeführten Messungen konnte eine mittlere Wickingzeit von 130 s/4cm in Produktionsrichtung und 151 s/4cm quer zur Produktionsrichtung bestimmt werden. So liegt für den unmodifizierten Membrantyp zwischen den Wickingzeiten der beiden lateralen Richtungen eine zeitliche Diskrepanz von 21 s, die



Tabelle 8.5: Ergebnisse der experimentellen Messungen für die beiden lateralen Ausbreitungsrichtungen des unmodifizierten Membrantyps (MT1).

Messung	1.	2.	3.	4.	$\bar{t}_w \pm \sigma$
$t_w$ in s/4cm (x-Richtung)	132	123	130	138	$130 \pm 6,2$
$t_w$ in s/4cm (z-Richtung)	154	139	153	159	$151 \pm 8,5$

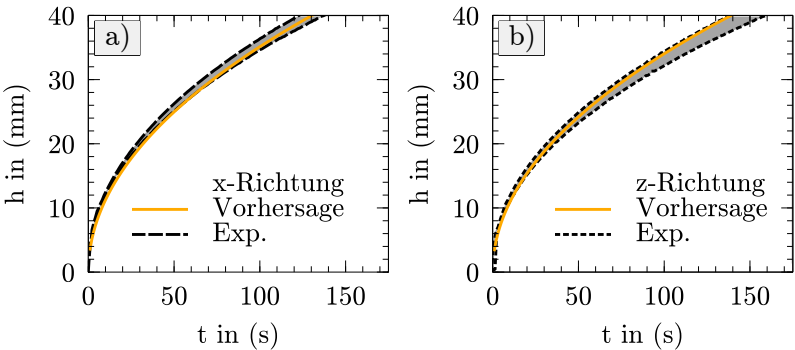


Abbildung 8.10: Vergleich der Wickingexperimente für den unmodifizierten Membrantyp (MT1) zwischen a) in Produktionsrichtung (laterale x-Richtung) und b) quer zur Produktionsrichtung (laterale z-Richtung).

bezogen auf die x-Richtung eine Erhöhung der Wickingzeit um  $\sim 16\%$  mit sich führt. Das resultierende Wickingverhalten der experimentellen Messungen ist in Abbildung 8.10 grafisch dargestellt.

Für beide Ausbreitungsrichtungen wurden die Messkurven mit der schnellsten und der langsamsten Wickingzeit visualisiert. Dadurch ergeben sich Streubänder, die durch graue Regionen zwischen den beiden Wickingkurven markiert wurden. Zusätzlich wurden die Vorhersagen des Wickingverhaltens mit Gleichung 8.7, sowie den geometrischen Eigenschaften aus Tabelle 8.3 und den Benetzungseigenschaften aus Tabelle 8.4 geplottet. Die Richtungsabhängigkeit

der Flüssigkeitsausbreitung wird im Wickingmodell über die lateralen Permeabilitäten ( $x$ -,  $z$ -Richtung) aus Tabelle 6.8 abgebildet.

Zunächst fällt auf, dass die Wickingkurven der Vorhersage im markierten Streubereich zwischen minimaler und maximaler Wickingzeit liegen. Die vorhergesagten Wickingzeiten befinden sich weiterhin für die Produktionsrichtung ( $x$ -Richtung) bei 131 s/4cm und bei einer Ausbreitung quer zur Produktionsrichtung bei 140 s/4cm. Damit ist deutlich zu erkennen, dass das anisotrope Wickingverhalten durch die strukturelle Anisotropie verursacht werden kann, wobei in die Produktionsrichtung eine höhere Permeabilität vorliegt und daraus eine kürzere Wickingzeit resultiert. Mit einer Differenz von 9 s liegt die resultierende Abweichung der Wickingzeit von der  $x$ -Richtung bei  $\sim 8\%$  und ist somit geringer als die experimentell ermittelte Abweichung. Auch beim modifizierten Membrantyp (MT2), der durch Probe C repräsentiert wird, ist ein anisotropes Wickingverhalten zu beobachten. Auf die Darstellung wird allerdings verzichtet, da auch hier die zeitliche Diskrepanz unterschätzt wird. Abbildung 8.11a) zeigt hierzu lediglich die Vorhersage des Wickingverlaufs des Wickingmodells für Probe C (MT2) und ergänzend zu Abbildung 8.10 die Vorhersage für Probe B (MT1).

Auch bei Probe B und Probe C werden unterschiedliche Wickingzeiten zwischen den beiden lateralen Richtungen vorhergesagt, wobei sich mit 8 s bei Probe B und mit 9 s bei Probe C Abweichungen zur  $x$ -Koordinatenrichtung von  $\sim 6\%$  (Probe B) und  $\sim 8\%$  (Probe C) ergeben. Die dabei resultierenden Fließgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Anstiegshöhe werden in Abbildung 8.11b) nach Gleichung 8.6 dargestellt. Es kann hierbei ein umgekehrt proportionales Verhalten der Fließgeschwindigkeit  $u$  zur Anstiegshöhe  $h$  beobachtet werden ( $\dot{h} \propto 1/h$ ), wobei durch die schnellere Wickingzeit mit Probe C auch höhere Fließgeschwindigkeiten im Vergleich zu Probe A (B) vorliegen. Durch die Vorhersage des Wickingmodells ist allerdings kein nennenswerter Unterschied in den Wickinggeschwindigkeiten der beiden lateralen Richtungen zu erkennen. Ob diese Aussage auch bei realen Verhältnissen gültig ist, muss in weiterführenden Arbeiten überprüft werden.

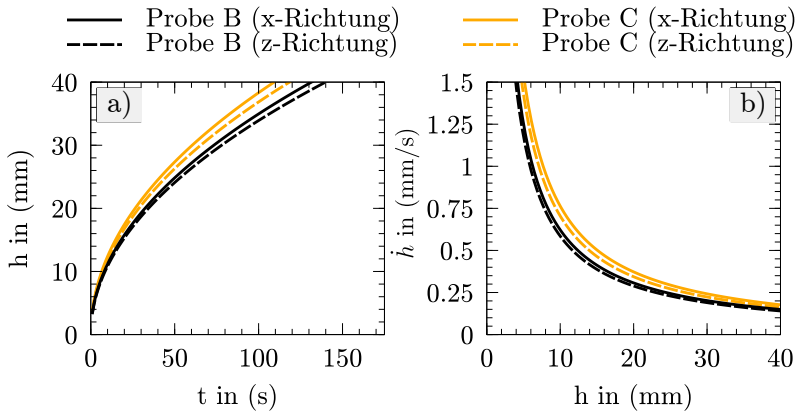


Abbildung 8.11: Vorhersage des Wickingverlaufs für Probe B und Probe C. a) Typische Wickingkurven; b) Anstiegsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Anstiegshöhe.

Auch wenn die Vorhersage des Wickingverhaltens im Vergleich mit experimentellen Messkurven für Probe A noch im Streubereich liegt, so wurde der Einfluss der strukturellen Anisotropie doch unterschätzt. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass das anisotrope Wickingverhalten auf die strukturelle Anisotropie zurückgeführt werden kann. Wie in [69] bereits angedeutet, ist durch die Ausrichtung der Stege in den CN-Membranen ein geringerer Strömungswiderstand und damit eine höhere Permeabilität in der Produktionsrichtung zu beobachten. Allerdings lässt sich die Differenz in den Wickingzeiten allein mit der Permeabilität als richtungsabhängige Größe im Wickingmodell nicht gänzlich erklären. Wie mit der Simulationsstudie in den realen Membranstrukturen auf der Porenskala bereits gezeigt wurde, gibt es einen weiteren richtungsabhängigen Einfluss der Geometrie, der sich über die Krümmung auf den Kapillardruck auswirkt.

### 8.4.3 Einfluss der Fluidtemperatur und Testlinienposition

Zum Aufzeigen von grundlegenden Einflussfaktoren auf das Wickingverhalten in porösen CN-Membranen wurde weiterhin eine Studie durchgeführt, bei der zum einen die Fluidtemperatur im Fokus stand. Da die Architektur eines Lateral Flow Immunassays eine weitere wichtige Designgröße darstellt, wurden zum anderen der Abstand  $x_L$  zwischen dem Reagenzienvlies und der Testlinie studiert.

Sind die charakteristischen Zeitskalen bekannt, dann lässt sich unter anderem durch die gezielte Beeinflussung der Fließgeschwindigkeiten  $u$  die Verweilzeit  $t_v$  im Testbereich regulieren, sodass die Größenordnungen der Zeitskalen angeglichen werden und folglich das Testsignal in seiner Sensitivität optimiert werden kann. Die Fließgeschwindigkeit korreliert direkt mit dem Abstand zwischen Reagenzienvlies und Testlinie. Mit einer Vergrößerung des Abstands  $x_L$  verringert sich umgekehrt proportional die Fließgeschwindigkeit bei erstmaligem Kontakt der Flüssigkeitsfront mit der Testlinie [60]. Dieser Punkt markiert gleichzeitig die maximale Geschwindigkeit im Testbereich, die durch das viskose Fließverhalten kontinuierlich abnimmt. Damit nimmt auch die Geschwindigkeit der mit transportierten Konjugatkomplexe kontinuierlich ab. Je niedriger die Fließgeschwindigkeit, desto mehr Zeit verbleibt einem Konjugatkomplex im Testlinienbereich zur Immobilisierung, wodurch die Sensitivität des Testsignals erhöht wird [60].

Für die Studie wurde davon ausgegangen, dass sich die Flüssigkeit in den Membranproben unter Anwendungsbedingungen ausbreitet. Das heißt, dass nicht mehr zwangsläufig ein Anstieg der Flüssigkeit entgegen der Gravitation erfolgt, sondern die Flüssigkeitsausbreitung in der Ebene passiert. Daher wird der hydrostatische Druck vernachlässigt. Abbildung 8.12 verbildlicht hierzu die angenommene Situation für die Designstudie mit dem Abstand der Testlinie  $x_L$  vom Reagenzienvlies sowie einen qualitativen Zusammenhang zwischen der Fließgeschwindigkeit und der Position der Testlinie.

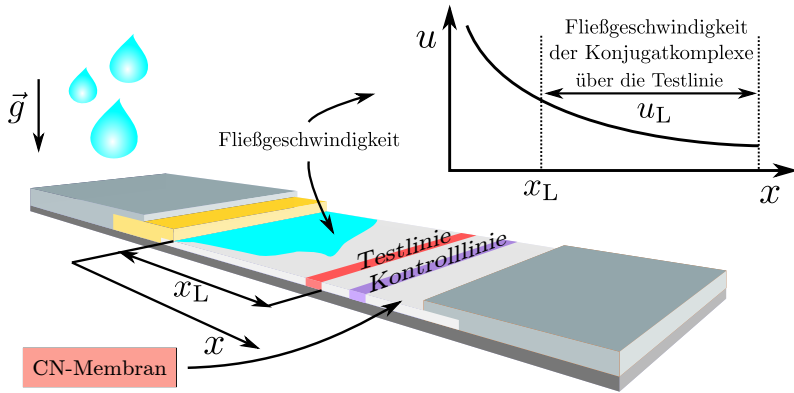


Abbildung 8.12: Annahmen bei der Designstudie. Abnahme der Fließgeschwindigkeit  $u$  mit zunehmender Ausbreitungslänge  $x$ .

Das Wickingmodell aus Gleichung 8.6 wird somit vereinfacht und die Fließgeschwindigkeit  $u$  im Testlinienbereich wie folgt beschrieben (vgl. Gl. 2.7)

$$u(x) = \delta \cdot \zeta \frac{1}{x}. \quad (8.16)$$

Die Koeffizienten  $\delta$  und  $\zeta$  fassen wie folgt die Fluid- bzw. Geometrieigenschaften (einschließlich konstantem Kontaktwinkel) zusammen

$$\delta = \frac{\gamma_{FG}}{\mu} \quad \text{und} \quad \zeta = \frac{2 \cdot \cos(\theta) \cdot K}{\varepsilon \cdot r_{\text{eff}}}. \quad (8.17)$$

Damit resultiert für die Ausbreitungszeit  $t(x)$  folgender Zusammenhang

$$t(x) = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{x^2}{2 \cdot \zeta}. \quad (8.18)$$

Sowohl die dynamische Viskosität als auch die Oberflächenspannung werden entscheidend von molekularen Wechselwirkungen geprägt. Mit steigender Temperatur werden diese geschwächt, wodurch beide Fluideigenschaften im

Betrag abnehmen. In [296] ist für die temperaturabhängige dynamische Viskosität folgende empirische Gleichung zu finden

$$\mu(T) = \frac{1795 \cdot 10^{-6}}{1 + 0,036 \cdot T + 0,000185 \cdot T^2}, \quad (8.19)$$

wobei  $T$  die Temperatur in ( $^{\circ}\text{C}$ ) darstellt und  $\mu(T)$  in (Pas) resultiert. Ein weiterer empirischer Ansatz aus [297] erlaubt die temperaturabhängige Ermittlung der Oberflächenspannung von Wasser gegenüber Luft wie folgt

$$\gamma_{\text{FG}}(T) = A \left( 1 - \frac{T + 275,15}{T_c} \right)^{B+C \cdot \frac{T+275,15}{T_c}}. \quad (8.20)$$

Hierbei beschreibt  $T_c$  die kritische Temperatur von Wasser, die bei 647 K liegt. Weiterhin besitzen die Anpassungsparameter die Werte  $A = 0,15488$ ,  $B = 1,64129$  und  $C = -0,75986$  [297].

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wird für Wasser als Wickingfluid ein Temperaturbereich zwischen  $5^{\circ}\text{C}$  und  $45^{\circ}\text{C}$  festgelegt. Für die Betrachtung der Oberflächenspannung wird dafür reines Wasser angenommen, da temperaturabhängige Korrelationen, die Tensidkonzentrationen berücksichtigen, nicht vorliegen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die geometrischen Größen der Membranomorphologie konstant bleiben ( $\zeta = \text{konst.}$ ) und somit keine Wärmeausdehnung der Struktur stattfindet. In Abbildung 8.13 ist das Verhältnis  $\delta$  aus der Oberflächenspannung und der dynamischen Viskosität temperaturabhängig dargestellt.

Da im betrachteten Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur  $\mu(T)$  stärker abnimmt als  $\gamma_{\text{FG}}(T)$ , ist ein Anstieg des Fluidkoeffizienten mit linearem Charakter zu beobachten ( $\delta \propto T$ ). Um nun die Abhängigkeit der Wickingzeit von der Temperatur zu betrachten, wurde Gleichung 8.18 angewendet und das temperaturabhängige Verhältnis der Fluideigenschaften  $\delta(T)$  miteinbezogen. Für die Wickinglänge wurde  $x = 4\text{ cm}$  angenommen. Abbildung 8.14a) zeigt hierzu die Vorhersage der Wickingzeiten für Probe A-C.

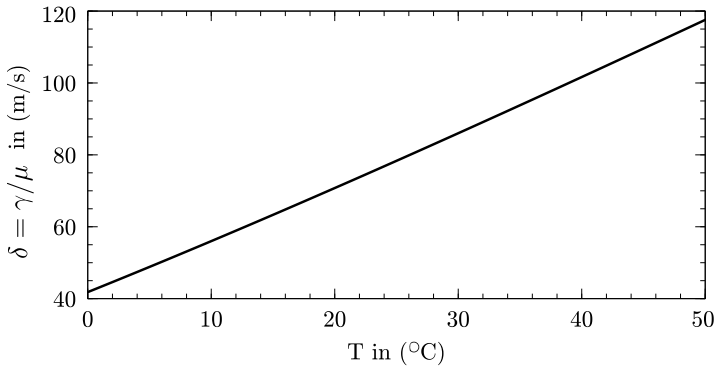


Abbildung 8.13: Temperaturabhängigkeit der Fluideigenschaften als Verhältnis aus der Oberflächenspannung  $\gamma$  und der dynamischen Viskosität  $\mu$ .

Es ist zu erkennen, dass das Wickingmodell für höhere Temperaturen kleinere Wickingzeiten vorhersagt. Dies äußert sich durch einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang zwischen Wickingzeit und Umgebungstemperatur. Dies ist auch plausibel, da beim ebenen Wicking die viskose Reibung dominiert und bei den Temperaturerhöhungen diese vermindert wird [68]. Bei allen Membranproben zeigt sich im Temperaturbereich von 5 °C bis 45 °C eine Verringerung der Wickingzeit um den Faktor 0,45. Da die geometrischen Eigenschaften  $\zeta$  für jede Probe als konstant angenommen wurde, ist dieser Faktor allein auf die Veränderung der Fluideigenschaften zurückzuführen ( $t \propto 1/\delta$ ). Im untersuchten Temperaturbereich resultiert somit aus Gleichung 8.18 das ermittelte Verhältnis der Wickingzeiten lediglich durch die Betrachtung der Fluideigenschaften aus  $\delta(T = 5^\circ\text{C})/\delta(T = 45^\circ\text{C}) = 0.45$ . Weiterhin kann für den betrachteten Temperaturbereich eine mittlere Änderung der Wickingzeit pro 1 °C

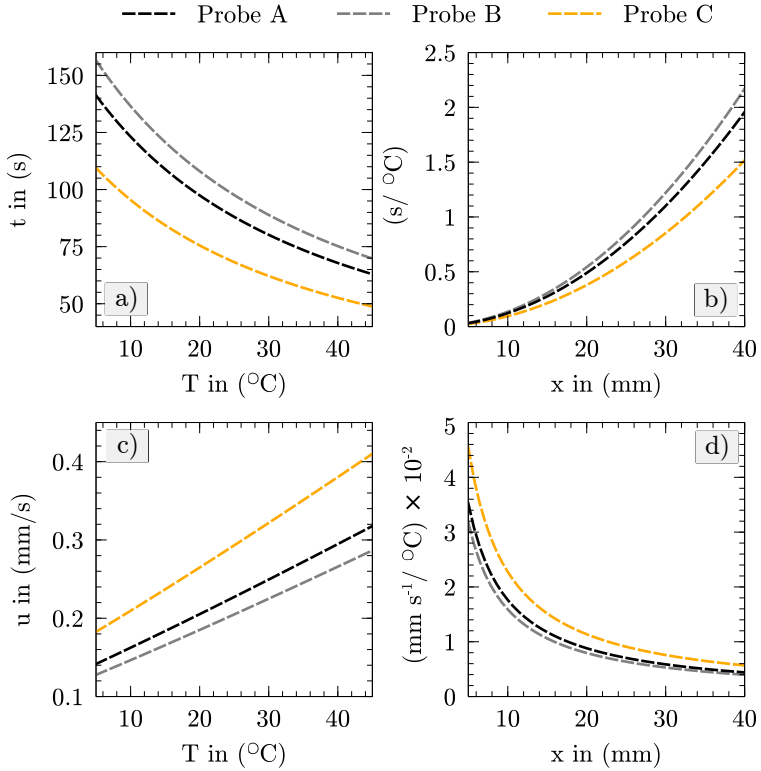


Abbildung 8.14: Einfluss der Umgebungstemperatur. a) Einfluss auf die Wickingzeit bei  $x = 40 \text{ mm}$ ; b) Temperaturabhängige Änderungsrate der Wickingzeit über die Ausbreitungslänge; c) Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit bei  $x = 40 \text{ mm}$ ; d) Temperaturabhängiger Geschwindigkeitsgradient über die Ausbreitungslänge.

abgeschätzt werden. Hierzu wurde die Differenz der Wickingzeiten bei minimaler und maximaler Temperatur  $T_{\min}$  bzw.  $T_{\max}$  mit der Temperaturdifferenz wie folgt ins Verhältnis gesetzt

$$\frac{\Delta t}{\Delta T} = \frac{x^2}{2 \cdot \zeta} \frac{\frac{1}{\delta(T=5^{\circ}\text{C})} - \frac{1}{\delta(T=45^{\circ}\text{C})}}{(T_{\max} - T_{\min})} \quad \text{in } (s/^{\circ}\text{C}) \quad (8.21)$$



und anschließend über die Ausbreitungslänge  $x$  dargestellt. Abbildung 8.14b) zeigt hierzu die resultierenden Verläufe für die Proben A-C. So ergibt sich eine Änderungsrate, die quadratisch von der Ausbreitungslänge abhängt. Für eine angenommene Position der Testlinie bei 40 mm, beträgt die Änderung der Wickingzeit pro  $1^\circ\text{C}$  ungefähr  $1,9\text{ s}/^\circ\text{C}$  für Probe A,  $2,2\text{ s}/^\circ\text{C}$  für Probe B und  $1,5\text{ s}/^\circ\text{C}$  für Probe C. Dies bedeutet, dass die Wickingzeit für 40 mm bei einer Temperaturerhöhung von beispielsweise  $20^\circ\text{C}$  bei Probe A um 38 s, bei Probe B um 44 s und bei Probe C um 30 s verringert wird. Die unterschiedlichen Änderungsraten zwischen Probe A, B und C basieren auf der Proportionalität der verschiedenen Geometrieigenschaften  $\zeta$ , die für Probe B den geringsten und für Probe C den größten Wert annehmen ( $\zeta_B < \zeta_A < \zeta_C$ ).

Weiterhin ist die temperaturabhängige Fließgeschwindigkeit in Abbildung 8.14c) dargestellt. Hierzu wurde Gleichung 8.16 angewendet, wobei auch hier eine Wickinglänge von 40 mm gesetzt wurde. Erwartungsgemäß zeigt sich nach der Vorhersage des Wickingmodells ein linearer Zusammenhang zwischen der Fließgeschwindigkeit und der Temperatur, wobei mit zunehmender Temperatur die Geschwindigkeit ebenfalls zunimmt ( $u \propto \delta(T)$ ). Dies entspricht den Beobachtungen einer Verringerung in der Wickingzeit. Die Größe der Geometrieigenschaften  $\zeta_B < \zeta_A < \zeta_C$  zeigt sich in den Fließgeschwindigkeiten durch unterschiedliche Steigungen der Geraden, wobei mit Probe C aufgrund der relativ hohen Permeabilität die größte Geschwindigkeitszunahme zu beobachten ist ( $u \propto \zeta$ ). Für die Geschwindigkeitszunahme an einer bestimmten Position kann des Weiteren wie folgt ein Geschwindigkeitsgradient pro  $1^\circ\text{C}$  ermittelt werden

$$\frac{\Delta u}{\Delta T} = \frac{\zeta}{x} \frac{\delta(T = 5^\circ\text{C}) - \delta(T = 45^\circ\text{C})}{(T_{\max} - T_{\min})} \quad \text{in } (\text{mm s}^{-1}/^\circ\text{C}). \quad (8.22)$$

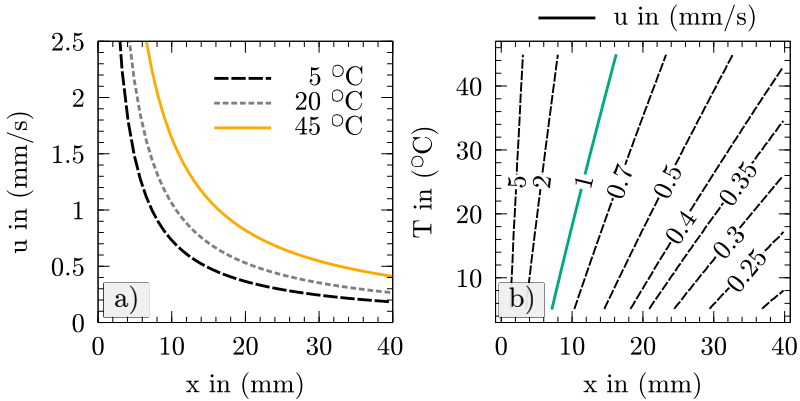


Abbildung 8.15: Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit  $u$  von der Ausbreitungslänge  $x$  und der Temperatur  $T$  für MT2. a) Fließgeschwindigkeit über die Ausbreitungslänge und b) Darstellung der Fließgeschwindigkeiten über Isolinien in mm/s.

In Abbildung 8.14d) ist dieser Geschwindigkeitsgradient über die Ausbreitungslänge  $x$  visualisiert. Durch diese Darstellung ist der umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen dem Temperaturgradienten und der Ausbreitungslänge zu erkennen. Damit wird vor allem klar, dass der Temperaturgradient je nach Position der Testlinie variiert. Während beispielsweise für Probe C die Testlinie bei 10 mm einen Gradienten von  $2,2 \times 10^{-5} \text{ mm s}^{-1} / ^\circ\text{C}$  aufweist, ist bei 40 mm ein Temperaturgradient von  $5,7 \times 10^{-6} \text{ mm s}^{-1} / ^\circ\text{C}$  zu erwarten. Bei einer Temperaturerhöhung von  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$  resultiert somit eine Geschwindigkeitszunahme von  $0,45 \text{ mm s}^{-1}$  bzw.  $0,11 \text{ mm s}^{-1}$ .

Weiterhin wurde Gleichung 8.16 angewendet, um die Fließgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ausbreitungslänge beurteilen zu können. Abbildung 8.15a) und b) zeigen hierzu die Ergebnisse für Probe C. Da für Probe A und B vergleichbare Abhängigkeiten vorliegen, wurde auf die grafische Darstellung verzichtet.

Die Fließgeschwindigkeit verhält sich umgekehrt proportional zur Ausbreitungslänge ( $u \propto 1/x$ ), wonach die Fließgeschwindigkeit im Testbereich mit zunehmender Distanz zwischen Reagenzienvlies und Testlinie abnimmt. In Abbildung 8.15b) ist des Weiteren der gesamte Temperaturbereich und der Bereich der Ausbreitungslänge dargestellt, wobei die Isolinien Parameterpaarungen von gleichen Fließgeschwindigkeiten in mm/s repräsentieren. Wird aufgrund der in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Größenordnung der Zeitskalen angenommen, dass die Fließgeschwindigkeit nicht über 1 mm/s liegen darf, dann sollte bei Probe C nach dem Wickingmodell zwischen dem Reagenzienvlies und der Testlinie ein minimaler Abstand von  $\sim 7$  mm bei  $5^\circ\text{C}$ ,  $\sim 10$  mm bei  $20^\circ\text{C}$  und  $\sim 16$  mm bei  $45^\circ\text{C}$  vorliegen. Durch die Annahme einer konstanten Geschwindigkeit für unterschiedliche Temperaturen ( $u(T_1) = u(T_2)$ ) kann weiterhin mit Gleichung 8.16 gezeigt werden, dass die Position der Testlinie  $x_L$  mit dem Verhältnis der Fluidkoeffizienten wie folgt skaliert

$$x_L(T_2) = \frac{\delta(T_2)}{\delta(T_1)} x_L(T_1). \quad (8.23)$$

Ist also die Position der Testlinie  $x_L(T_1)$  für eine Membranprobe bei definierter Geschwindigkeit und Temperatur bestimmt, kann über das Verhältnis der Fluidkoeffizienten  $\delta$  bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  die erforderliche Position so ermittelt werden, dass die Fließgeschwindigkeit konstant bleibt. Für die minimale und maximale Temperatur im betrachteten Temperaturbereich liegt das Verhältnis bei  $\delta(T = 45^\circ\text{C})/\delta(T = 5^\circ\text{C}) = x(T = 45^\circ\text{C})/x(T = 5^\circ\text{C}) = 2,24$ .

## 8.5 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde ein Darcy-basiertes Wickingmodell angewendet und durch eine Korrekturfunktion des Kapillardrucks erweitert. Hierbei wurde anhand eines geometrischen Ersatzmodells mit der Phasenfeldmethode das Benetzungsverhalten studiert. Als Resultat konnten geometrische Ersatzparameter festgelegt werden, die es ermöglichen, eine effektive mittlere Krümmung der Oberfläche und dadurch einen effektiven Kapillardruck zu bestimmen. Zur Ermittlung dieser geometrischen Parameter aus generierten bzw. realen Membranstrukturen findet die in dieser Arbeit ebenfalls vorgestellte hybride Charakterisierungsmethode Anwendung. Das heißt, dass sich mit den ermittelten mittleren Poren- und Stegradien ein effektiver Kapillardruck ableiten lässt, der gleichzeitig die treibende Kraft des Wickings darstellt. Im Vergleich sowohl mit Ansätzen aus der Literatur als auch mit durchgeführten Wickingexperimenten konnte als zentrales Resultat gezeigt werden, dass die Korrekturfunktion für die offenporigen und hochporösen Diagnostikmembranen, ohne Folienverstärkung, hervorragende Vorhersagen zur makroskopischen Flüssigkeitsausbreitung zulässt. Weiterhin wurden auf der Basis des erweiterten Modells ausgewählte Themen behandelt, bei denen der Einfluss der Anisotropie und der Temperatureinfluss auf das Wickingverhalten sowie die Detektion der vorherrschenden Benetzungseigenschaften in imprägnierten Membranen diskutiert wurden. Das aus Wickingexperimenten bekannte Verhalten, dass eine Flüssigkeitsausbreitung entlang der Produktionsrichtung tendenziell schneller verläuft als quer zur Produktionsrichtung der Membranherstellung, konnte ebenfalls mit dem Wickingmodell reproduziert werden. Ausschlaggebend hierfür ist die richtungsabhängige Permeabilität der Membranstrukturen, die für alle Membranproben in Produktionsrichtung höher ist. Des Weiteren konnten die Erkenntnisse aus der Charakterisierung der Membranstrukturen genutzt werden, um über das Wickingmodell bei imprägnierten Membranstrukturen

einen Bereich der anzunehmenden Benetzungseigenschaften zu ermitteln. Zuletzt konnte über temperaturabhängige Korrelationen für die Fluideigenschaften der Einfluss auf die resultierende Fließgeschwindigkeit untersucht werden, wobei zusätzlich eine Abhängigkeit von der Testlinienposition betrachtet wurde.

## 9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine skalenübergreifende Analyse in makroporösen Membranstrukturen durchgeführt. Hierzu wurden neue Methoden etabliert, mit denen digitale Zwillinge von den komplexen porösen Mikrostrukturen gewonnen werden können. Zur eigentlichen Analyse der Membranstrukturen wurden des Weiteren geometrische, physikalische und statistische Charakterisierungsmethoden verwendet. Die entwickelten Methoden zur Generierung und Charakterisierung wurden in Form von Algorithmen in das Softwarepaket PACE3D integriert. Zuletzt wurde die Benetzung auf der Porenskala anhand eines Phasenfeldansatzes direkt modelliert und die Flüssigkeitsausbreitung auf der Anwendungsskala über ein makroskopisches Wickingmodell thematisiert.

Im Bezug auf die Gewinnung digitaler Abbilder von makroporösen Membranstrukturen geht aus dieser Arbeit als wesentliches Ergebnis ein räumlicher Generierungsalgorithmus hervor, der in der Lage ist, die komplexe Struktur sowie spezielle Merkmale der porösen, offenporigen Membran nachzuempfinden. Damit können beispielsweise Membranstrukturen mit definierter Porosität, einstellbaren Stegdicken und Porengrößen sowie struktureller Anisotropie generiert werden. Des Weiteren wurden elementare Bildbearbeitungsschritte aufgezeigt, die notwendig sind, um aus Computertomografiebildern von Cellulosenitratmembranen ein 3D-Modell zu konvertieren.

Als zentraler Beitrag zur Charakterisierung poröser Materialien wurde eine hybride Methode entwickelt, die sich die Vorteile einer Medial-Achsen-Bestimmung und eines Euklidischen Distanzfeldes zu Nutze macht und dadurch

eine detaillierte Beschreibung der Poren- und Stegräume, inklusive der Verteilungen, ermöglicht. Zudem wurde in den digitalen Abbildern durch die Anwendung von statistischen Funktionen und der anschließenden Reduktion des gewonnenen Parameterraums, mittels einer Hauptkomponentenanalyse, das Potenzial der datengetriebenen Charakterisierung aufgezeigt. Als weitreichende Erkenntnis aus der Charakterisierung konnte erstmals durch die Anwendung der verschiedenen Methoden eine strukturelle Anisotropie in den Membrantypen nachgewiesen werden. Dabei zeigten sowohl die Ergebnisse der physikalischen Permeabilitäts- und der Tortuositätsmessung als auch die datengetriebene Charakterisierung eine dominante Ausrichtung der Stegstrukturen in Richtung der Membrandicke (y-Richtung). Weiterhin konnte über die physikalische Charakterisierung eine Staffelung der Anisotropie beobachtet werden, die neben der Membrandicke auf eine weitere Ausrichtung der Stege in Produktionsrichtung (x-Richtung) hindeutet. Durch die hohe Anzahl an porösen Membranstrukturen mit unterschiedlichen Struktureigenschaften, konnte des Weiteren die Permeabilität über die Kozeny-Carman-Gleichung mit der spezifischen Oberfläche und der Porosität für die untersuchten Membrantypen korreliert werden.

Aus den direkten Benetzungssimulationen mit der Phasenfeldmethode konnte gezielt der Einfluss von offenen und geschlossenen Geometrien bzw. von unterschiedlichen Querschnittsformen des Porenraums auf das Benetzungsverhalten untersucht werden. Als Resultat zeigte sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Porengeometrie und dem Benetzungsverhalten. Je stärker die Porengeometrie einem geschlossenen Kreisquerschnitt ähnelt, desto höher ist auch die mittlere Krümmung der freien Oberfläche bzw. der wirkende Kapillardruck. Anhand simulierter Gleichgewichtszustände wurde dies einerseits beim Flüssigkeitsanstieg in einfachen Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen gezeigt. Andererseits wurde mittels generierter Membranstrukturen mit struktureller Anisotropie gezeigt, dass die Stegausrichtung zu richtungsabhängigen Porengeometrien führt und daher das Benetzungsverhalten beeinflusst.

Je stärker dabei die Ausrichtung entlang einer Koordinatenachse ist, desto stärker ähnelt die Porengeometrie in Streckungsrichtung einem Kreisquerschnitt, und desto höher ist damit auch die mittlere Oberflächenkrümmung. Dies resultiert wiederum in einem richtungsabhängigen Kapillardruck. Mit den gewonnenen Erkenntnissen zum Benetzungsverhalten in anisotropen Membranstrukturen konnte die bereits detektierte Anisotropie schließlich durch Benetzungssimulationen in den lateralen Richtungen ( $x, z$ ) der realen Membranstrukturen mit den mittleren Krümmungswerten bestätigt werden. So zeigte sich für alle Membranproben die höhere mittlere Krümmung in Produktionsrichtung ( $x$ -Richtung) gegenüber der Orthogonalrichtung ( $z$ -Richtung).

Zuletzt wurde ein skalenübergreifendes Wickingmodell entwickelt, das eine echte Vorhersage der makroskopischen Flüssigkeitsausbreitung erlaubt. Als zentrales Resultat wurde hierzu eine Korrekturfunktion aus direkten Benetzungssimulationen in vereinfachten, offenporigen Materialsystemen abgeleitet, die die Bestimmung eines effektiven Kapillardrucks ermöglicht. Die Korrekturfunktion ist dabei von der mittleren Porengröße bzw. der mittleren Stegdicke der Membranstrukturen abhängig, die aus der in dieser Arbeit entwickelten hybriden Methode zur geometrischen Charakterisierung resultieren. Weiterhin wurden spezielle Themen zum Wicking von Wasser in den porösen Membranstrukturen behandelt, die sich einerseits mit der Einflussnahme von Tensiden befasst und andererseits die Auswirkung der strukturellen Anisotropie makroskopisch untersucht. Mit Hilfe von Wickingexperimenten konnten hierzu die Benetzungseigenschaften (Kontaktwinkel, Oberflächenspannung) beim Wicking mit imprägnierten Membranen ermittelt werden. Zudem wurde durch die Berücksichtigung der richtungsabhängigen Permeabilitäten ebenfalls ein anisotropes Wickingverhalten nachgewiesen, das eine schnellere Flüssigkeitsausbreitung in  $x$ -Richtung (Produktionsrichtung) als in  $z$ -Richtung (quer zur Produktionsrichtung) vorhersagt.





## 10 Ausblick

In dieser Arbeit wurden Methoden zur Rekonstruktion digitaler Abbilder erarbeitet und Methoden zur Charakterisierung derselbigen sowohl angewendet als auch neu entwickelt. Weiterhin wurden Benetzungssimulationen auf der Poren- und der Anwendungsskala durchgeführt. Insgesamt konnten damit wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der strukturellen Beschaffenheit und der daraus resultierenden Flüssigkeitsausbreitung gewonnen werden. Um die Thematik der skalenübergreifenden Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen weiter voranzutreiben, wird nachfolgend ein Ausblick für die behandelten Teilgebiete dieser Arbeit gegeben.

### Digitale Abbilder

Zur Gewinnung digitaler Abbilder wurden in dieser Arbeit zwei Methoden vorgestellt. Während eine Methode auf einem bildgebenden Verfahren beruht, stützt sich die zweite Methode auf der algorithmusbasierten Generierung von Membranstrukturen. Anhand der gewonnenen Mikrostrukturen konnten Charakterisierungen erfolgreich durchgeführt und Beziehungen zwischen den ermittelten Eigenschaften hergestellt werden. Da die digitalen Abbilder jedoch reine 3D-Informationen darstellen, lassen sich keine Rückschlüsse aus der zeitlichen Entwicklung der Morphologie ziehen. Als Bindeglied zwischen den Prozessparametern einerseits und der finalen Membranstruktur andererseits ist jedoch die Historie der Membranstruktur von großer Bedeutung. Durch die

Kenntnis der strukturellen Eigenschaften, zu jedem Zeitpunkt im Membranbildungsprozess, können die Prozessparameter, wie Temperatur, Fördergeschwindigkeit, etc. gezielt beeinflusst und die resultierenden Membraneigenschaften zu jedem Zeitpunkt vorhergesagt werden. Daher sollten als dritte Möglichkeit physikalische Simulationsmodelle zur Gewinnung digitaler Abbilder stärker in Betracht gezogen werden, die zusätzlich die zeitliche Entwicklung beobachtbar machen und eine vierdimensionale Charakterisierung (3D + t) ermöglichen. In [4, 273] werden hierzu Modelle diskutiert, die die Simulation des Membranbildungsprozesses unter Berücksichtigung diffusiver und hydrodynamischer Transportprozesse ermöglichen. In Abbildung 10.1a)-c) ist hierzu beispielhaft die zeitliche Entwicklung der Membranbildung, ausgehend von einer homogenen Polymerlösung, dargestellt. Die anschließend ermittelte zeitabhängigen Porosität und Permeabilität sind in Abbildung 10.1d) präsentiert.

## Computergestützte Charakterisierung

Die Charakterisierung von porösen Membranstrukturen auf der Porenskala und die damit verbundene Extraktion von intrinsischen Eigenschaften ist von immenser Bedeutung. Je mehr Informationen durch computergestützte Methoden aus den komplexen Mikrostrukturen zugänglich gemacht werden, desto präziser können die skalenübergreifenden Vorhersagen zur Flüssigkeitsausbreitung erfolgen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur geometrischen Charakterisierung des Porenraums mündet in der Abbildung des komplexen Porenraums durch eine oder mehrere Medial-Achsen, entlang derer lokale Porengrößen zu finden sind. Werden diese ortsbezogenen Erkenntnisse auf ein Netzwerk übertragen, können neue Informationen und strukturelle Korrelationen generiert werden. Die Graphentheorie liefert hierzu das Handwerkszeug, indem zunächst Poren und Porenengstellen detektiert werden und anschließend auf ein Netzwerk aus

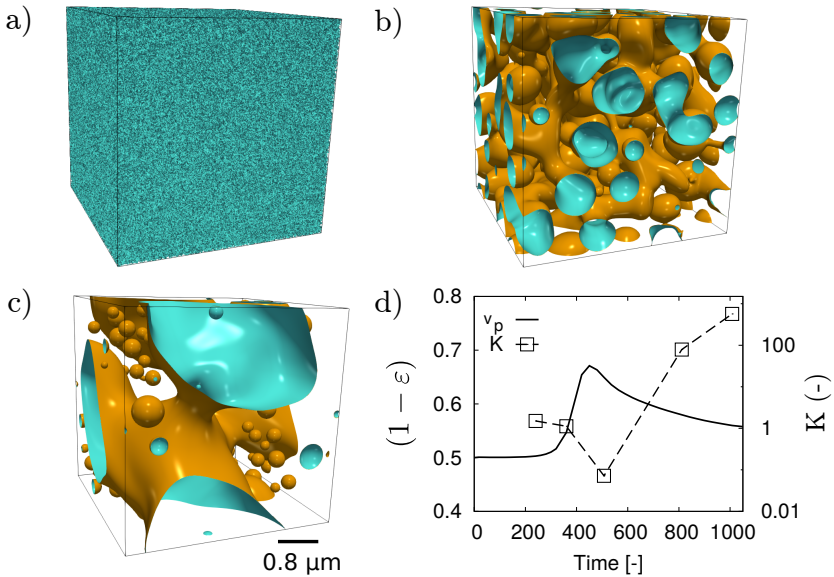


Abbildung 10.1: Momentaufnahmen der physikalischen Simulation des Membranbildungsprozesses. a)-c) zeigen die zeitliche Entwicklung, ausgehend von einer homogenen Polymerlösung. d) Zeitliche Entwicklung der Porosität und der Permeabilität. Mit Erlaubnis reproduziert aus [273], Copyright 2020, *Springer Nature*.

Knoten (Poren) und Kanten (Porenengstellen) übertragen werden. Damit werden die lokalen Informationen mit Nachbarschaftsbeziehungen erweitert, womit die Grundlage zur graphenbasierten Analyse gegeben ist. Eigenschaften wie die Konnektivität, die Verteilungen der Steglängen, die Ausrichtung der Stege, etc. sind nur einige zusätzliche Eigenschaften, welche die morphologische Charakterisierung begünstigen [88, 117]. Abbildung 10.2 zeigt hierzu beispielhaft, wie die Beschreibung des Porenraums über ein Graphennetzwerk aussieht.

Als weiterer Punkt ist die datenbasierte Charakterisierung von porösen Membranstrukturen zu sehen. Hierzu zählen Analysemethoden, deren Aussagen

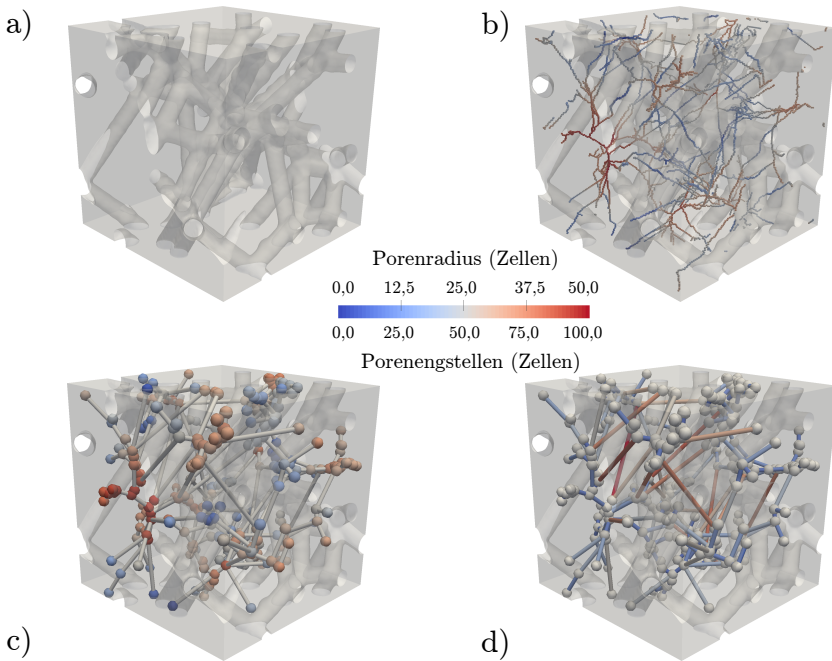


Abbildung 10.2: Extraktion eines Graphennetzwerks, das aus Poren (Knoten) und Porenengstellen (Kanten) aufgebaut ist. a) Porenraum einer generierten Struktur; b) das extrahierte Skelett mit Porenradien, c) Poren im Graphennetzwerk (Knoten); d) Längen der Porenengstellen (Kantengewichte).

sich auf großen Datenmengen stützen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Hauptkomponentenanalyse ist nur ein Beispiel. Voraussetzung ist die Verfügbarkeit von möglichst vielen Datensätzen, die sowohl auf statischen 3D- oder auf zeitabhängigen 3D+t-Daten beruhen. Durch die Verlinkung dieser Mikrostrukturdaten, mit deren physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel der Permeabilität, der Tortuosität, etc., und der anschließenden Analyse durch geeignete maschinelle Lernmethoden ist es möglich, bisher unbekannte Zusammenhänge zu finden, die nicht auf bekannten Gesetzmäßigkeiten beruhen müssen.

## Wickingmodellierung

Eine große Herausforderung bei der Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen ist die Überbrückung der beiden relevanten Längenskalen (Poren- und Anwendungsskala). In dieser Arbeit wurde ein Homogenisierungsansatz gewählt, der letztendlich die Anwendung des Darcy-Gesetzes unter der Scharfen-Front Annahme legitimiert und zusammen mit dem korrigierten Kapillardruck die Flüssigkeitsausbreitung für die Anwendungsskala vorhersagen kann.

Da die Untersuchung auf morphologische Einflussfaktoren ausgerichtet war, lag der Fokus in dieser Arbeit auf einzelnen Teststreifen mit konstantem Querschnitt entlang der Ausbreitungsrichtung. Hierbei wurde die strukturelle Anisotropie auf der Makroskala durch die richtungsabhängige Permeabilität berücksichtigt. Für weitere Arbeiten ist es allerdings unumgänglich, die Anisotropie über einen richtungsabhängigen Kapillardruck abzubilden. Die direkten Simulationen in den realen Membranstrukturen, mit der Phasensfeldmethode, haben hierzu bereits gezeigt, dass sich richtungsabhängige unterschiedliche Oberflächenkrümmungen einstellen. Des Weiteren bringt sowohl die Veränderung des Querschnitts, als auch die Aufspaltung der Teststreifen und die simultane Behandlung von mehreren parallelgeschalteten Testzonen weitere Herausforderungen mit sich [65, 66]. In beiden Fällen ist die Kontrolle der Geschwindigkeit für jeden einzelnen Teststrang extrem wichtig, da diese die Sensitivität direkt beeinflusst. Da der Lucas-Washburn-Ansatz für Teststreifen mit veränderlichem Querschnitt ungeeignet ist, müssen hierzu Ansätze gewählt werden, die beispielsweise auf dem Darcy-Gesetz oder der Richards-Gleichung aufbauen [64, 73, 74, 298]. Ebenfalls wurde sich bisher auf das Wicking in unverstärkten Membrantypen konzentriert, weshalb der Einfluss auf die Fließgeschwindigkeiten, durch die Verstärkung, noch unklar ist [299, 300].

Die Porennetzwerkmodelle (PNM) könnten zukünftig als weiteren Modellansatz zusätzliche Einblicke in die Flüssigkeitsausbreitung geben. Die Grundlage der PNMs stellt auch hier ein graphenbasiertes Netzwerk des Porenraums. Die

Porenengstellen werden darin im einfachsten Fall als zylindrische Kanäle modelliert, die die Poren miteinander verknüpfen. Der Zusammenhang zwischen dem Druckverlust und dem Volumenstrom für jeden Kanal, wird über einfache Ansätze, wie zum Beispiel dem Hagen-Poiseuille-Ansatz (einphasig) oder dem Lucas-Washburn-Ansatz (zweiphasig) abgebildet [88, 92, 301]. Bezogen auf den Informationsgehalt, liegen die PNM-Ansätze auf einer Mesoskala zwischen der Poren- und der Anwendungsskala.

Weiterhin kann auf der Grundlage einer präzisen Vorhersage der Flüssigkeitsausbreitung die Verknüpfung der konvektiven Transporteigenschaften mit den diffusiven Transportvorgängen bzw. kinetischen Reaktionen vorgenommen und das komplexe Zusammenspiel aller Vorgänge untersucht werden [19, 54].

## Materialdatenbanken

Als weiterer Punkt dürfen im Ausblick Mikrostrukturdatenbanken als materialwissenschaftliche Datengrundlage nicht fehlen. Diese können aus einer Vielzahl an Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Morphologien, physikalischen Eigenschaften und Materialien bestehen und stellen sowohl die Grundlage für die Optimierung bestehender als auch für die Entwicklung neuer Materialsysteme. Die Daten können hierzu aus Experimenten kommen oder rein digital generiert werden. Die Verbindung der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden zur i) Gewinnung digitaler Abbilder, ii) zur Charakterisierung der gewonnenen Mikrostrukturen und iii) zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel des resultierenden Fließverhaltens im Porenraum, ermöglicht den effizienten Aufbau dieser Datenbanken. Mit Blick auf die bereits angesprochenen datengestützten Analysemethoden, wie beispielsweise Ansätze des maschinellen Lernens, eröffnet sich eine völlig neue Perspektive auf geometrische und physikalische Korrelationen der Mikrostruktureigenschaften.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Ulbricht, “Advanced functional polymer membranes,” *Polymer*, vol. 47, no. 7, pp. 2217–2262, 2006.
- [2] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, and K. Matyjaszewski, “Design and preparation of porous polymers,” *Chemical reviews*, vol. 112, no. 7, pp. 3959–4015, 2012.
- [3] M. Stucki, M. Loepfe, and W. J. Stark, “Porous polymer membranes by hard templating—a review,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 20, no. 1, p. 1700611, 2018.
- [4] F. Wang, P. Altschuh, L. Ratke, H. Zhang, M. Selzer, and B. Nestler, “Progress report on phase separation in polymer solutions,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 26, p. 1806733, 2019.
- [5] V. P. Nguyen, M. Stroeve, and L. J. Sluys, “Multiscale continuous and discontinuous modeling of heterogeneous materials: a review on recent developments,” *Journal of Multiscale Modelling*, vol. 3, no. 04, pp. 229–270, 2011.
- [6] S. Ghosh, “Adaptive hierarchical-concurrent multiscale modeling of ductile failure in heterogeneous metallic materials,” *JOM*, vol. 67, no. 1, pp. 129–142, 2015.
- [7] T. D. Scheibe, E. M. Murphy, X. Chen, A. K. Rice, K. C. Carroll, B. J. Palmer, A. M. Tartakovsky, I. Battiato, and B. D. Wood, “An analysis platform for multiscale hydrogeologic modeling with emphasis on



- hybrid multiscale methods,” *Groundwater*, vol. 53, no. 1, pp. 38–56, 2015.
- [8] A. Boţan, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, and B. Coasne, “Bottom-up model of adsorption and transport in multiscale porous media,” *Physical Review E*, vol. 91, no. 3, p. 032133, 2015.
- [9] G. E. Kapellos, T. S. Alexiou, and A. C. Payatakes, “Theoretical modeling of fluid flow in cellular biological media: An overview,” *Mathematical biosciences*, vol. 225, no. 2, pp. 83–93, 2010.
- [10] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, and K. Unger, “Recommendations for the characterization of porous solids (technical report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, 1994.
- [11] L. Giorno, E. Drioli, and H. Strathmann, *Characterization of Porous and Dense Membranes*. Berlin [u.a.]: Springer, 2016, pp. 362–372. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8\\_993](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_993)
- [12] G. Z. Ramon, M. C. Wong, and E. M. Hoek, “Transport through composite membrane, part 1: Is there an optimal support membrane?” *Journal of membrane science*, vol. 415, pp. 298–305, 2012.
- [13] K. C. Khulbe, C. Feng, and T. Matsuura, *Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy*. Berlin [u.a.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- [14] S. D. Kimmins and N. R. Cameron, “Functional porous polymers by emulsion templating: recent advances,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 2, pp. 211–225, 2011.
- [15] S. Andrieux, A. Quell, C. Stubenrauch, and W. Drenckhan, “Liquid foam templating—a route to tailor-made polymer foams,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 256, pp. 276–290, 2018.

- 
- [16] D. R. Tree, K. T. Delaney, H. D. Cenicerros, T. Iwama, and G. H. Fredrickson, "A multi-fluid model for microstructure formation in polymer membranes," *Soft matter*, vol. 13, no. 16, pp. 3013–3030, 2017.
- [17] K. Ohlrogge and K. Ebert, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2012.
- [18] A. Kelly, "Why engineer porous materials?" *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 364, no. 1838, pp. 5–14, 2006.
- [19] D. Gasperino, T. Baughman, H. V. Hsieh, D. Bell, and B. H. Weigl, "Improving lateral flow assay performance using computational modeling," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 11, pp. 219–244, 2018.
- [20] D. Guy, B. Lestriez, and D. Guyomard, "New composite electrode architecture and improved battery performance from the smart use of polymers and their properties," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 6, pp. 553–557, 2004.
- [21] J. H. Zeng, Y. F. Wang, S. Q. Gou, L. P. Zhang, Y. Chen, J. X. Jiang, and F. Shi, "Sulfur in hyper-cross-linked porous polymer as cathode in lithium–sulfur batteries with enhanced electrochemical properties," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 40, pp. 34 783–34 792, 2017.
- [22] L. Nyholm, G. Nyström, A. Mihranyan, and M. Strømme, "Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 33, pp. 3751–3769, 2011.
- [23] T. Yamaguchi, F. Miyata, and S.-I. Nakao, "Polymer electrolyte membranes with a pore-filling structure for a direct methanol fuel cell," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 14, pp. 1198–1201, 2003.

- [24] B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaiekeh, and N. Hilal, “A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship,” *Desalination*, vol. 326, pp. 77–95, 2013.
- [25] P. Van de Witte, P. Dijkstra, J. Van den Berg, and J. Feijen, “Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation,” *Journal of membrane science*, vol. 117, no. 1-2, pp. 1–31, 1996.
- [26] D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, “Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. ii. liquid—liquid phase separation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 64, no. 1-2, pp. 1–11, 1991.
- [27] M. Metze, “Untersuchungen zur Bildung von porösen Membranen aus Cellulosederivaten nach dem Verdunstungsverfahren,” Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2014.
- [28] J. Mulder, *Basic principles of membrane technology*. Berlin [u.a.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- [29] H. Strathmann and K. Kock, “The formation mechanism of phase inversion membranes,” *Desalination*, vol. 21, no. 3, pp. 241–255, 1977.
- [30] Y. Mino, T. Ishigami, Y. Kagawa, and H. Matsuyama, “Three-dimensional phase-field simulations of membrane porous structure formation by thermally induced phase separation in polymer solutions,” *Journal of membrane science*, vol. 483, pp. 104–111, 2015.
- [31] V. A. Kosma and K. G. Beltsios, “Macrovoids in solution-cast membranes: Direct probing of systems exhibiting horizontal macrovoid growth,” *Journal of membrane science*, vol. 407, pp. 93–107, 2012.
- [32] L. Zeman and A. Zydney, *Microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications*. New York, Basel: Marcel Dekker INC, 1996.

- [33] H. Tanaka, "Viscoelastic phase separation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, no. 15, p. R207, 2000.
- [34] S. Hong and P. K. Chan, "Simultaneous use of temperature and concentration gradients to control polymer solution morphology development during thermal-induced phase separation," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 2, p. 025013, 2010.
- [35] S. Ghaffari, P. K. Chan, and M. Mehrvar, "Computer simulation of anisotropic polymeric materials using polymerization-induced phase separation under combined temperature and concentration gradients," *Polymers*, vol. 11, no. 6, p. 1076, 2019.
- [36] M. Sajid, A.-N. Kawde, and M. Daud, "Designs, formats and applications of lateral flow assay: A literature review," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, no. 6, pp. 689–705, 2015.
- [37] M. L. Boisen, V. H. F. Consortium, D. Oottamasathien, V. H. F. Consortium, A. B. Jones, V. H. F. Consortium, M. M. Millett, V. H. F. Consortium, D. S. Nelson, V. H. F. Consortium *et al.*, "Development of prototype filovirus recombinant antigen immunoassays," *The Journal of infectious diseases*, vol. 212, no. suppl\_2, pp. S359–S367, 2015.
- [38] K. Nielsen, W. Yu, L. Kelly, R. Bermudez, T. Renteria, A. Dajer, E. Gutierrez, J. Williams, J. Algire, and S. Torioni de Eschaide, "Development of a lateral flow assay for rapid detection of bovine antibody to anaplasma marginale," *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*, vol. 29, no. 1, pp. 10–18, 2007.
- [39] K. M. Koczula and A. Gallotta, "Lateral flow assays," *Essays in biochemistry*, vol. 60, no. 1, pp. 111–120, 2016.
- [40] A. Carrio, C. Sampedro, J. Sanchez-Lopez, M. Pimienta, and P. Campoy, "Automated low-cost smartphone-based lateral flow saliva

- test reader for drugs-of-abuse detection,” *Sensors*, vol. 15, no. 11, pp. 29 569–29 593, 2015.
- [41] K. Nielsen, W. Yu, L. Kelly, J. Williams, A. Dajer, E. Gutierrez, G. R. Cruz, T. Renteria, R. Bermudez, and J. Algire, “Validation and field assessment of a rapid lateral flow assay for detection of bovine antibody to anaplasma marginale,” *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*®, vol. 30, no. 3, pp. 313–321, 2009.
- [42] K. Ching, X. He, L. Stanker, A. Lin, J. McGarvey, and R. Hnasko, “Detection of shiga toxins by lateral flow assay,” *Toxins*, vol. 7, no. 4, pp. 1163–1173, 2015.
- [43] Z. Mei, W. Qu, Y. Deng, H. Chu, J. Cao, F. Xue, L. Zheng, H. S. El-Nezamic, Y. Wu, and W. Chen, “One-step signal amplified lateral flow strip biosensor for ultrasensitive and on-site detection of bisphenol a (bpa) in aqueous samples,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 49, pp. 457–461, 2013.
- [44] P. Aubry and D. Geale, “A review of bovine anaplasmosis,” *Transboundary and emerging diseases*, vol. 58, no. 1, pp. 1–30, 2011.
- [45] S. Shukla, H. Leem, J.-S. Lee, and M. Kim, “Immunochromatographic strip assay for the rapid and sensitive detection of salmonella typhimurium in artificially contaminated tomato samples,” *Canadian journal of microbiology*, vol. 60, no. 6, pp. 399–406, 2014.
- [46] B. Ngom, Y. Guo, X. Wang, and D. Bi, “Development and application of lateral flow test strip technology for detection of infectious agents and chemical contaminants: a review,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 397, no. 3, pp. 1113–1135, 2010.
- [47] H. Kuang, C. Xing, C. Hao, L. Liu, L. Wang, and C. Xu, “Rapid and highly sensitive detection of lead ions in drinking water based on a strip immunosensor,” *Sensors*, vol. 13, no. 4, pp. 4214–4224, 2013.

- [48] M. de Lourdes Moreno, Á. Cebolla, A. Muñoz-Suano, C. Carrillo-Carrion, I. Comino, Á. Pizarro, F. León, A. Rodríguez-Herrera, and C. Sousa, “Detection of gluten immunogenic peptides in the urine of patients with coeliac disease reveals transgressions in the gluten-free diet and incomplete mucosal healing,” *Gut*, vol. 66, no. 2, pp. 250–257, 2017.
- [49] N. De Giovanni and N. Fucci, “The current status of sweat testing for drugs of abuse: a review,” *Current medicinal chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 545–561, 2013.
- [50] E. C. Schramm, N. R. Staten, Z. Zhang, S. S. Bruce, C. Kellner, J. P. Atkinson, V. C. Kyttaris, G. C. Tsokos, M. Petri, E. S. Connolly *et al.*, “A quantitative lateral flow assay to detect complement activation in blood,” *Analytical biochemistry*, vol. 477, pp. 78–85, 2015.
- [51] G. E. Fridley, C. A. Holstein, S. B. Oza, and P. Yager, “The evolution of nitrocellulose as a material for bioassays,” *MRS bulletin*, vol. 38, no. 4, pp. 326–330, 2013.
- [52] E. M. Southern *et al.*, “Detection of specific sequences among dna fragments separated by gel electrophoresis,” *J mol biol*, vol. 98, no. 3, pp. 503–517, 1975.
- [53] W. N. Burnette, ““western blotting”: electrophoretic transfer of proteins from sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gels to unmodified nitrocellulose and radiographic detection with antibody and radioiodinated protein a,” *Analytical biochemistry*, vol. 112, no. 2, pp. 195–203, 1981.
- [54] J. D. Bishop, H. V. Hsieh, D. J. Gasperino, and B. H. Weigl, “Sensitivity enhancement in lateral flow assays: a systems perspective,” *Lab on a Chip*, vol. 19, no. 15, pp. 2486–2499, 2019.

- [55] S. Bhattacharya, S. Kumar, and A. K. Agarwal, *Paper Microfluidics: Theory and Applications*. Berlin [u.a.]: Springer Nature, 2019.
- [56] T. M. Klewitz, “Entwicklung eines quantitativen Lateral-Flow-Immunoassays zum Nachweis von Analyten in geringsten Konzentrationen,” Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2005.
- [57] R. Wong and H. Tse, *Lateral flow immunoassay*. Berlin [u.a.]: Springer Science & Business Media, 2008.
- [58] H. Stückmann, “Entwicklung immunchemischer Schnelltestverfahren,” Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2007.
- [59] J. L. Tonkinson and B. A. Stillman, “Nitrocellulose: a tried and true polymer finds utility as a post-genomic substrate,” *Front Biosci*, vol. 7, pp. c1–12, 2002.
- [60] M. A. Mansfield, *The Use of Nitrocellulose Membranes in Lateral-Flow Assays*. Totowa, NJ: Humana Press, 2005, pp. 71–85. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1007/978-1-59259-951-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-59259-951-6_4)
- [61] —, *Nitrocellulose Membranes for Lateral Flow Immunoassays: A Technical Treatise*. Totowa, NJ: Humana Press, 2009, pp. 1–19. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1007/978-1-59745-240-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-59745-240-3_6)
- [62] H. Li, D. Han, M. Hegener, G. Pauletti, and A. Steckl, “Flow reproducibility of whole blood and other bodily fluids in simplified no reaction lateral flow assay devices,” *Biomicrofluidics*, vol. 11, no. 2, p. 024116, 2017.
- [63] C. L. Berli and P. A. Kler, “A quantitative model for lateral flow assays,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 20, no. 7, p. 104, 2016.

- [64] Z. Liu, X. He, J. Han, X. Zhang, F. Li, A. Li, Z. Qu, and F. Xu, “Liquid wicking behavior in paper-like materials: mathematical models and their emerging biomedical applications,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 22, no. 11, p. 132, 2018.
- [65] E. Fu, S. A. Ramsey, P. Kauffman, B. Lutz, and P. Yager, “Transport in two-dimensional paper networks,” *Microfluidics and nanofluidics*, vol. 10, no. 1, pp. 29–35, 2011.
- [66] E. Elizalde, R. Urteaga, and C. L. Berli, “Rational design of capillary-driven flows for paper-based microfluidics,” *Lab on a Chip*, vol. 15, no. 10, pp. 2173–2180, 2015.
- [67] D. Danino and A. Marmur, “Radial capillary penetration into paper: limited and unlimited liquid reservoirs,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 166, no. 1, pp. 245–250, 1994.
- [68] D. Geogiou and E. P. Kalogianni, “Height–time and weight–time approach in capillary penetration: Investigation of similarities and differences,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 495, pp. 149–156, 2017.
- [69] N. Walji and B. MacDonald, “Influence of geometry and surrounding conditions on fluid flow in paper-based devices,” *Micromachines*, vol. 7, no. 5, p. 73, 2016.
- [70] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Berlin [u.a.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- [71] K. Lee, N. Ivanova, V. Starov, N. Hilal, and V. Dutschk, “Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 144, no. 1-2, pp. 54–65, 2008.



- [72] E. Fu, B. Lutz, P. Kauffman, and P. Yager, “Controlled reagent transport in disposable 2d paper networks,” *Lab on a Chip*, vol. 10, no. 7, pp. 918–920, 2010.
- [73] S. Mendez, E. M. Fenton, G. R. Gallegos, D. N. Petsev, S. S. Sibbett, H. A. Stone, Y. Zhang, and G. P. López, “Imbibition in porous membranes of complex shape: quasi-stationary flow in thin rectangular segments,” *Langmuir*, vol. 26, no. 2, pp. 1380–1385, 2009.
- [74] A. Ashari, T. Bucher, H. V. Tafreshi, M. Tahir, and M. Rahman, “Modeling fluid spread in thin fibrous sheets: Effects of fiber orientation,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, no. 9-10, pp. 1750–1758, 2010.
- [75] T. Bultreys, W. De Boever, and V. Cnudde, “Imaging and image-based fluid transport modeling at the pore scale in geological materials: A practical introduction to the current state-of-the-art,” *Earth-Science Reviews*, vol. 155, pp. 93–128, 2016.
- [76] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E. M. Hoek, “Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 7, pp. 3798–3817, 2011.
- [77] J. K. Ferri and K. J. Stebe, “Which surfactants reduce surface tension faster? a scaling argument for diffusion-controlled adsorption,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 85, no. 1, pp. 61–97, 2000.
- [78] “Artikelsuche auf Scopus®: digital twins, digital twin,” <https://www.scopus.com>, letzter Zugriff: 16. Januar 2020.
- [79] S. Bargmann, B. Klusemann, J. Markmann, J. E. Schnabel, K. Schneider, C. Soyarslan, and J. Wilmers, “Generation of 3d

- representative volume elements for heterogeneous materials: A review,” *Progress in Materials Science*, vol. 96, pp. 322–384, 2018.
- [80] S. Amziane and F. Collet, *Bio-aggregates based building materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 236-BBM*. Berlin [u.a.]: Springer, 2017, vol. 23.
- [81] C. J. Werth, C. Zhang, M. L. Brusseau, M. Oostrom, and T. Baumann, “A review of non-invasive imaging methods and applications in contaminant hydrogeology research,” *Journal of contaminant hydrology*, vol. 113, no. 1-4, pp. 1–24, 2010.
- [82] S. Wickramasinghe, J. Carlson, C. Teske, J. Hubbuch, and M. Ulbricht, “Characterizing solute binding to macroporous ion exchange membrane adsorbers using confocal laser scanning microscopy,” *Journal of membrane science*, vol. 281, no. 1-2, pp. 609–618, 2006.
- [83] M. Marroquin, T. Bruce, J. Pellegrino, S. R. Wickramasinghe, and S. M. Husson, “Characterization of asymmetry in microporous membranes by cross-sectional confocal laser scanning microscopy,” *Journal of membrane science*, vol. 379, no. 1-2, pp. 504–515, 2011.
- [84] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Berlin [u.a.]: Springer, 2013, vol. 45.
- [85] D. Wildenschild and A. P. Sheppard, “X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems,” *Advances in Water Resources*, vol. 51, pp. 217–246, 2013.
- [86] E. Maire and P. J. Withers, “Quantitative x-ray tomography,” *International materials reviews*, vol. 59, no. 1, pp. 1–43, 2014.
- [87] S. R. du Roscoat, M. Decain, X. Thibault, C. Geindreau, and J.-F. Bloch, “Estimation of microstructural properties from synchrotron

- x-ray microtomography and determination of the rev in paper materials,” *Acta Materialia*, vol. 55, no. 8, pp. 2841–2850, 2007.
- [88] M. J. Blunt, B. Bijeljic, H. Dong, O. Gharbi, S. Iglauer, P. Mostaghimi, A. Paluszny, and C. Pentland, “Pore-scale imaging and modelling,” *Advances in Water Resources*, vol. 51, pp. 197–216, 2013.
- [89] K. Bugelnig, P. Barriobero-Vila, and G. Requena, “Synchrotron computer tomography as a characterization method for engineering materials: The working group “synchrotron tomography” is headed by prof. dr. guillermo requena.” *Practical Metallography*, vol. 55, no. 8, pp. 556–568, 2018.
- [90] A. Ley, P. Altschuh, V. Thom, M. Selzer, B. Nestler, and P. Vana, “Characterization of a macro porous polymer membrane at micron-scale by confocal-laser-scanning microscopy and 3d image analysis,” *Journal of membrane science*, vol. 564, pp. 543–551, 2018.
- [91] B. Tjaden, J. Lane, P. J. Withers, R. S. Bradley, D. J. Brett, and P. R. Shearing, “The application of 3d imaging techniques, simulation and diffusion experiments to explore transport properties in porous oxygen transport membrane support materials,” *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 315–321, 2016.
- [92] Q. Xiong, T. G. Baychev, and A. P. Jivkov, “Review of pore network modelling of porous media: experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport,” *Journal of contaminant hydrology*, vol. 192, pp. 101–117, 2016.
- [93] C. B. Müller and J. Enderlein, “Image scanning microscopy,” *Physical review letters*, vol. 104, no. 19, p. 198101, 2010.
- [94] G. Martinez-Criado, J. Villanova, R. Tucoulou, D. Salomon, J.-P. Suuronen, S. Labouré, C. Guilloud, V. Valls, R. Barrett, E. Gagliardini

- et al.*, “Id16b: a hard x-ray nanoprobe beamline at the esrf for nano-analysis,” *Journal of synchrotron radiation*, vol. 23, no. 1, pp. 344–352, 2016.
- [95] L. Duval, M. Moreaud, C. Couprie, D. Jeulin, H. Talbot, and J. Angulo, “Image processing for materials characterization: Issues, challenges and opportunities,” in *2014 ieee international conference on image processing (icip)*. Paris: IEEE, 2014, pp. 4862–4866.
- [96] J. C. Russ, *The image processing handbook*. Boca Raton, FL: CRC press, 2016.
- [97] A. August, J. Ettrich, M. Rölle, S. Schmid, M. Berghoff, M. Selzer, and B. Nestler, “Prediction of heat conduction in open-cell foams via the diffuse interface representation of the phase-field method,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 84, pp. 800–808, 2015.
- [98] Y. Du, H. Liang, D. Xie, N. Mao, J. Zhao, Z. Tian, C. Wang, and L. Shen, “Design and statistical analysis of irregular porous scaffolds for orthopedic reconstruction based on voronoi tessellation and fabricated via selective laser melting (slm),” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 239, p. 121968, 2020.
- [99] C. Manwart, S. Torquato, and R. Hilfer, “Stochastic reconstruction of sandstones,” *Physical Review E*, vol. 62, no. 1, p. 893, 2000.
- [100] X. Kou and S. Tan, “A simple and effective geometric representation for irregular porous structure modeling,” *Computer-Aided Design*, vol. 42, no. 10, pp. 930–941, 2010.
- [101] F. Xiao and X. Yin, “Geometry models of porous media based on voronoi tessellations and their porosity–permeability relations,” *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 72, no. 2, pp. 328–348, 2016.

- [102] M. Yang, A. Nagarajan, B. Liang, and S. Soghrati, “New algorithms for virtual reconstruction of heterogeneous microstructures,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 338, pp. 275–298, 2018.
- [103] Z. Liang, C. Fernandes, F. Magnani, and P. Philippi, “A reconstruction technique for three-dimensional porous media using image analysis and fourier transforms,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 21, no. 3-4, pp. 273–283, 1998.
- [104] J. C. Tucker and A. D. Spear, “A tool to generate grain-resolved open-cell metal foam models,” *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, vol. 8, no. 2, pp. 247–256, 2019.
- [105] D. Reith, K. Bucior, L. Yelash, P. Virnau, and K. Binder, “Spinodal decomposition of polymer solutions: molecular dynamics simulations of the two-dimensional case,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 11, p. 115102, 2012.
- [106] D. R. Tree, T. Iwama, K. T. Delaney, J. Lee, and G. H. Fredrickson, “Marangoni flows during nonsolvent induced phase separation,” *ACS Macro Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 582–586, 2018.
- [107] R. Bostanabad, Y. Zhang, X. Li, T. Kearney, L. C. Brinson, D. W. Apley, W. K. Liu, and W. Chen, “Computational microstructure characterization and reconstruction: Review of the state-of-the-art techniques,” *Progress in Materials Science*, vol. 95, pp. 1–41, 2018.
- [108] M. Halisch, E. Vogt, C. Müller, A. Cano-Odena, D. Pattyn, P. Hellebaut, and K. van der Kamp, “Capillary flow porometry-assessment of an alternative method for the determination of flow relevant parameters of porous rocks,” in *Proceedings of International Symposium of the Society of Core Analysts*, Napa Valley, California, USA, 2013, pp. 16–19.

- [109] H. Giesche, “Mercury porosimetry: a general (practical) overview,” *Particle & particle systems characterization*, vol. 23, no. 1, pp. 9–19, 2006.
- [110] M. Lawrence and Y. Jiang, “Porosity, pore size distribution, micro-structure,” in *Bio-aggregates Based Building Materials*. Dodrecht: Springer, 2017, pp. 39–71.
- [111] L. M. Anovitz and D. R. Cole, “Characterization and analysis of porosity and pore structures,” *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, vol. 80, no. 1, pp. 61–164, 2015.
- [112] H. D. Baehr and K. Stephan, *Wärme-und Stoffübertragung*. Berlin [u.a.]: Springer, 1994, vol. 7.
- [113] D. Stoeckel, C. Kübel, M. O. Loeh, B. M. Smarsly, and U. Tallarek, “Morphological analysis of physically reconstructed silica monoliths with submicrometer macropores: effect of decreasing domain size on structural homogeneity,” *Langmuir*, vol. 31, no. 26, pp. 7391–7400, 2015.
- [114] A. Tagliasacchi, T. Delame, M. Spagnuolo, N. Amenta, and A. Telea, “3d skeletons: A state-of-the-art report,” in *Computer Graphics Forum*, vol. 35, no. 2. Wiley Online Library, 2016, pp. 573–597.
- [115] O. Nilsson and A. Söderström, “Euclidian distance transform algorithms: A comparative study,” Linköping University, Department of Science and Technology, Tech. Rep., 2007.
- [116] H. Xia and P. G. Tucker, “Distance solutions for medial axis transform,” in *Proceedings of the 18th International Meshing Roundtable*. Salt Lake City, Utah, USA: Springer, 2009, pp. 247–265.
- [117] X. Yin, H. Aslannejad, E. de Vries, A. Raoof, and S. Hassanizadeh, “Droplet imbibition into paper coating layer: Pore-network modeling

- simulation,” *Transport in porous media*, vol. 125, no. 2, pp. 239–258, 2018.
- [118] A. Nabovati, E. W. Llewellyn, and A. C. Sousa, “A general model for the permeability of fibrous porous media based on fluid flow simulations using the lattice boltzmann method,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, no. 6-7, pp. 860–869, 2009.
- [119] P. Yang, Z. Wen, R. Dou, and X. Liu, “Permeability in multi-sized structures of random packed porous media using three-dimensional lattice boltzmann method,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 106, pp. 1368–1375, 2017.
- [120] S. Shah, F. Gray, J. Crawshaw, and E. Boek, “Micro-computed tomography pore-scale study of flow in porous media: Effect of voxel resolution,” *Advances in water resources*, vol. 95, pp. 276–287, 2016.
- [121] J. Ettrich, “Fluid flow and heat transfer in cellular solids,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2014.
- [122] P. Mostaghimi, M. J. Blunt, and B. Bijeljic, “Computations of absolute permeability on micro-ct images,” *Mathematical Geosciences*, vol. 45, no. 1, pp. 103–125, 2013.
- [123] C. Daish, R. Blanchard, E. Pirogova, D. Harvie, and P. Pivonka, “Numerical calculation of permeability of periodic porous materials: Application to periodic arrays of spheres and 3d scaffold microstructures,” *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 118, no. 13, pp. 783–803, 2019.
- [124] W. Dahmen and A. Reusken, *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag, 2006.

- [125] B. Ghanbarian, A. G. Hunt, R. P. Ewing, and M. Sahimi, "Tortuosity in porous media: a critical review," *Soil science society of America journal*, vol. 77, no. 5, pp. 1461–1477, 2013.
- [126] J. Chaniot, M. Moreaud, L. Sorbier, T. Fournel, and J.-M. Becker, "Tortuosimetric operator for complex porous media characterization," *Image Analysis and Stereology*, vol. 38, no. 1, p. 25, Feb. 2019.  
[Online]. Available: <https://hal-ifp.archives-ouvertes.fr/hal-02150655>
- [127] S. R. Niezgod, Y. C. Yabansu, and S. R. Kalidindi, "Understanding and visualizing microstructure and microstructure variance as a stochastic process," *Acta Materialia*, vol. 59, no. 16, pp. 6387–6400, 2011.
- [128] S. R. Niezgod, A. K. Kanjarla, and S. R. Kalidindi, "Novel microstructure quantification framework for databasing, visualization, and analysis of microstructure data," *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, vol. 2, no. 1, pp. 54–80, 2013.
- [129] A. Çeçen, T. Fast, E. Kumbur, and S. Kalidindi, "A data-driven approach to establishing microstructure–property relationships in porous transport layers of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 144–153, 2014.
- [130] P. Altschuh, Y. C. Yabansu, J. Hötzer, M. Selzer, B. Nestler, and S. R. Kalidindi, "Data science approaches for microstructure quantification and feature identification in porous membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 540, pp. 88–97, 2017.
- [131] S. Curtarolo, G. L. Hart, M. B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, and O. Levy, "The high-throughput highway to computational materials design," *Nature materials*, vol. 12, no. 3, pp. 191–201, 2013.
- [132] M. Röding, E. Schuster, K. Logg, M. Lundman, P. Bergström, C. Hanson, T. Gebäck, and N. Lorén, "Computational high-throughput



- screening of fluid permeability in heterogeneous fiber materials,” *Soft matter*, vol. 12, no. 29, pp. 6293–6299, 2016.
- [133] S. Barbe, F. Wang, A. Kneer, M. Wirtz, M. Metze, C. Wenning, P. Altschuh, and B. Nestler, “Estimation of process parameters in industrial membrane manufacture using computational fluid dynamics,” in *Membrane Desalination – From Nanoscale to Real World Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 09 2020, ch. 10, in Druck.
- [134] R. T. Armstrong, A. Georgiadis, H. Ott, D. Klemin, and S. Berg, “Critical capillary number: Desaturation studied with fast x-ray computed microtomography,” *Geophysical Research Letters*, vol. 41, no. 1, pp. 55–60, 2014.
- [135] M. Ben Said, “Phasenfeldmodellierung und Simulation des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2018.
- [136] A. Golparvar, Y. Zhou, K. Wu, J. Ma, and Z. Yu, “A comprehensive review of pore scale modeling methodologies for multiphase flow in porous media,” *Advances in Geo-Energy Research*, vol. 2, no. 4, pp. 418–440, 2018.
- [137] H. Rusche, “Computational fluid dynamics of dispersed two-phase flows at high phase fractions,” Dissertation, University of London - Department of Mechanical Engineering, London, 2002.
- [138] F. O. Alpak, B. Riviere, and F. Frank, “A phase-field method for the direct simulation of two-phase flows in pore-scale media using a non-equilibrium wetting boundary condition,” *Computational Geosciences*, vol. 20, no. 5, pp. 881–908, 2016.
- [139] Y. Davit, C. G. Bell, H. M. Byrne, L. A. Chapman, L. S. Kimpton, G. E. Lang, K. H. Leonard, J. M. Oliver, N. C. Pearson, R. J. Shipley

- et al.*, “Homogenization via formal multiscale asymptotics and volume averaging: How do the two techniques compare?” *Advances in Water Resources*, vol. 62, pp. 178–206, 2013.
- [140] E. S. Palencia, *Non-homogeneous media and vibration theory*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag, 1980.
- [141] B. Bang and D. Lukkassen, “Application of homogenization theory related to stokes flow in porous media,” *Applications of Mathematics*, vol. 44, no. 4, pp. 309–319, Aug 1999. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1023/A:1023084614058>
- [142] M. Belhadj, E. Cancès, J.-F. Gerbeau, and A. Mikelić, “Homogenization approach to filtration through a fibrous medium,” Dissertation, INRIA, Le Chesnay, FR, 2004.
- [143] M. Griebel and M. Klitz, “Homogenization and numerical simulation of flow in geometries with textile microstructures,” *Multiscale Modeling & Simulation*, vol. 8, no. 4, pp. 1439–1460, 2010.
- [144] H. Neunzert and D. Prätzel-Wolters, *Mathematik im Fraunhofer-Institut: Problemgetrieben - Modellbezogen - Lösungsorientiert*. Berlin [u.a.]: Springer, 2014.
- [145] A. Mikelić, *Homogenization theory and applications to filtration through porous media*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000, pp. 127–214. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/BFb0103977>
- [146] L. Tartar, *The general theory of homogenization: a personalized introduction*. Berlin [u.a.]: Springer Science & Business Media, 2009.
- [147] J. Schröder, D. Balzani, and D. Brands, “Approximation of random microstructures by periodic statistically similar representative volume elements based on lineal-path functions,” *Archive of Applied Mechanics*, vol. 81, no. 7, pp. 975–997, 2011.

- [148] R. Atkin and R. Craine, “Continuum theories of mixtures: applications,” *IMA Journal of Applied Mathematics*, vol. 17, no. 2, pp. 153–207, 1976.
- [149] R. M. Bowen, “Incompressible porous media models by use of the theory of mixtures,” *International Journal of Engineering Science*, vol. 18, no. 9, pp. 1129–1148, 1980.
- [150] S. Whitaker, *The method of volume averaging*. Berlin [u.a.]: Springer Science & Business Media, 2013, vol. 13.
- [151] R. Masoodi and K. M. Pillai, *Wicking in porous materials: traditional and modern modeling approaches*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012.
- [152] D. Lasseux and F. J. Valdés-Parada, “On the developments of darcy’s law to include inertial and slip effects,” *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 345, no. 9, pp. 660–669, 2017.
- [153] M. Quintard and S. Whitaker, “Transport in ordered and disordered porous media ii: Generalized volume averaging,” *Transport in porous media*, vol. 14, no. 2, pp. 179–206, 1994.
- [154] L. Wang, L.-P. Wang, Z. Guo, and J. Mi, “Volume-averaged macroscopic equation for fluid flow in moving porous media,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 82, pp. 357–368, 2015.
- [155] C. Soulaine and M. Quintard, “On the use of a darcy–forchheimer like model for a macro-scale description of turbulence in porous media and its application to structured packings,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 74, pp. 88–100, 2014.
- [156] C. Péliou, J. Baccou, Y. Monerie, and F. Perales, “Determination of the size of the representative volume element for random quasi-brittle

- composites,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 46, no. 14-15, pp. 2842–2855, 2009.
- [157] I. Gitman, H. Askes, and L. Sluys, “Representative volume: existence and size determination,” *Engineering fracture mechanics*, vol. 74, no. 16, pp. 2518–2534, 2007.
- [158] M. Ostoja-Starzewski, “Microstructural randomness versus representative volume element in thermomechanics,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 69, no. 1, pp. 25–35, 2002.
- [159] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin, “Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach,” *International Journal of solids and structures*, vol. 40, no. 13-14, pp. 3647–3679, 2003.
- [160] J.-M. Hugo, E. Brun, and F. Topin, “Metal foam effective transport properties,” in *Evaporation, Condensation and Heat transfer*, A. Ahsan, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2011, ch. 14, pp. 279–302. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5772/21321>
- [161] L. Harper, C. Qian, T. Turner, S. Li, and N. Warrior, “Representative volume elements for discontinuous carbon fibre composites–part 2: Determining the critical size,” *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 2, pp. 204–210, 2012.
- [162] M. Iasiello, N. Bianco, W. K. Chiu, and V. Naso, “Thermal conduction in open-cell metal foams: Anisotropy and representative volume element,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 137, pp. 399–409, 2019.
- [163] E. Kissa, “Wetting and wicking,” *Textile Research Journal*, vol. 66, no. 10, pp. 660–668, 1996.

- [164] R. Lenormand, E. Touboul, and C. Zarcone, “Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media,” *Journal of fluid mechanics*, vol. 189, pp. 165–187, 1988.
- [165] R. Lucas, “Über das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten,” *Colloid & Polymer Science*, vol. 23, no. 1, pp. 15–22, 1918.
- [166] E. W. Washburn, “The dynamics of capillary flow,” *Physical review*, vol. 17, no. 3, p. 273, 1921.
- [167] R. Masoodi and K. M. Pillai, “A general formula for capillary suction-pressure in porous media,” *Journal of Porous Media*, vol. 15, no. 8, 2012.
- [168] J. Cai, E. Perfect, C.-L. Cheng, and X. Hu, “Generalized modeling of spontaneous imbibition based on hagen–poiseuille flow in tortuous capillaries with variably shaped apertures,” *Langmuir*, vol. 30, no. 18, pp. 5142–5151, 2014.
- [169] R. Masoodi, K. M. Pillai, and P. P. Varanasi, “Darcy’s law-based models for liquid absorption in polymer wicks,” *AIChE Journal*, vol. 53, no. 11, pp. 2769–2782, 2007.
- [170] N. Fries and D. Quéré, *Capillary transport processes in porous materials-experiment and model*. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2010.
- [171] B. J. Mullins, R. D. Braddock, and G. Kasper, “Capillarity in fibrous filter media: Relationship to filter properties,” *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 22, pp. 6191–6198, 2007.
- [172] B. M. Cummins, R. Chinthapatla, F. S. Ligler, and G. M. Walker, “Time-dependent model for fluid flow in porous materials with multiple pore sizes,” *Analytical chemistry*, vol. 89, no. 8, pp. 4377–4381, 2017.

- [173] S. Chwastiak, "A wicking method for measuring wetting properties of carbon yarns," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 42, no. 2, pp. 298–309, 1973.
- [174] R. Masoodi, K. M. Pillai, and P. P. Varanasi, "Role of hydraulic and capillary radii in improving the effectiveness of capillary model in wicking," in *ASME 2008 Fluids Engineering Division Summer Meeting collocated with the Heat Transfer, Energy Sustainability, and 3rd Energy Nanotechnology Conferences*. Jacksonville, Florida, USA: American Society of Mechanical Engineers, 2008, pp. 251–259.
- [175] S. Benltoufa, F. Fayala, and S. BenNasrallah, "Capillary rise in macro and micro pores of jersey knitting structure." *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*, vol. 3, no. 3, pp. 47 – 54, 2008.
- [176] H. Almoughni and H. Gong, "Capillary flow of liquid water through yarns: a theoretical model," *Textile Research Journal*, vol. 85, no. 7, pp. 722–732, 2015.
- [177] Y. R. Fei, C. Batty, E. Grinspun, and C. Zheng, "A multi-scale model for simulating liquid-fabric interactions," *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, vol. 37, no. 4, p. 51, 2018.
- [178] M. A. F. Zarandi, K. M. Pillai, and A. S. Kimmel, "Spontaneous imbibition of liquids in glass-fiber wicks. part i: Usefulness of a sharp-front approach," *AIChE Journal*, vol. 64, no. 1, pp. 294–305, 2018.
- [179] M. A. F. Zarandi and K. M. Pillai, "Spontaneous imbibition of liquid in glass fiber wicks, part ii: Validation of a diffuse-front model," *AIChE Journal*, vol. 64, no. 1, pp. 306–315, 2018.
- [180] N. Mao and S. Russell, "Capillary pressure and liquid wicking in three-dimensional nonwoven materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 3, p. 034911, 2008.

- [181] Y. Tang, J. Min, X. Zhang, and G. Liu, “Meniscus behaviors and capillary pressures in capillary channels having various cross-sectional geometries,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 10, pp. 2014–2022, 2018.
- [182] R. Hale, R. Ranjan, and C. Hidrovo, “Capillary flow through rectangular micropillar arrays,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 75, pp. 710–717, 2014.
- [183] Y. Nam, S. Sharratt, C. Byon, S. J. Kim, and Y. S. Ju, “Fabrication and characterization of the capillary performance of superhydrophilic cu micropost arrays,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 19, no. 3, pp. 581–588, 2010.
- [184] R. T. Armstrong, M. L. Porter, and D. Wildenschild, “Linking pore-scale interfacial curvature to column-scale capillary pressure,” *Advances in Water Resources*, vol. 46, pp. 55–62, 2012.
- [185] S. Ravi, R. Dharmarajan, and S. Moghaddam, “Measurement of capillary radius and contact angle within porous media,” *Langmuir*, vol. 31, no. 47, pp. 12 954–12 959, 2015.
- [186] J. J. De Pablo and J. D. Schieber, *Molecular Engineering Thermodynamics*. Cambridge, MA: Cambridge University Press, 2014.
- [187] J. Zierep and K. Bühler, *Grundzüge der Strömungslehre: Grundlagen, Statik und Dynamik der Fluide*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag, 2007.
- [188] J. H. Ferziger and M. Peric, *Numerische Strömungsmechanik*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag, 2008.
- [189] H. Oertel jr, M. Böhle, and T. Reviol, *Strömungsmechanik: Grundlagen-Grundgleichungen-Lösungsmethoden-Softwarebeispiele*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag, 2011.

- [190] E. Laurien and H. Oertel Jr, *Numerische Strömungsmechanik*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- [191] A. Kneer, “Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2014.
- [192] R. Brown, “The fundamental concepts concerning surface tension and capillarity,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 59, no. 3, p. 429, 1947.
- [193] A. Marchand, J. H. Weijs, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, “Why is surface tension a force parallel to the interface?” *American Journal of Physics*, vol. 79, no. 10, pp. 999–1008, 2011.
- [194] M. Sophocleous, “Understanding and explaining surface tension and capillarity: an introduction to fundamental physics for water professionals,” *Hydrogeology journal*, vol. 18, no. 4, pp. 811–821, 2010.
- [195] U. Nickel, *Lehrbuch der Thermodynamik: eine verständliche Einführung*. Erlangen: Phys-Chem-Verlag, 2010.
- [196] P. Roura and J. Fort, “Local thermodynamic derivation of young’s equation,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 272, no. 2, pp. 420–429, 2004.
- [197] M. V. Berry, “The molecular mechanism of surface tension,” *Physics Education*, vol. 6, no. 2, p. 79, 1971.
- [198] B. Zhmud, F. Tiberg, and K. Hallstenson, “Dynamics of capillary rise,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 228, no. 2, pp. 263–269, 2000.



- [199] N. Fries and M. Dreyer, “An analytic solution of capillary rise restrained by gravity,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 320, no. 1, pp. 259–263, 2008.
- [200] F. Caupin, M. W. Cole, S. Balibar, and J. Treiner, “Absolute limit for the capillary rise of a fluid,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 82, no. 5, p. 56004, 2008.
- [201] D. R. Hristov, C. Rodriguez-Quijada, J. Gomez-Marquez, and K. Hamad-Schifferli, “Designing paper-based immunoassays for biomedical applications,” *Sensors*, vol. 19, no. 3, p. 554, 2019.
- [202] A. Koponen, M. Kataja, and J. Timonen, “Permeability and effective porosity of porous media,” *Physical Review E*, vol. 56, no. 3, p. 3319, 1997.
- [203] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.
- [204] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers,” *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [205] S. S. Manickam, J. Gelb, and J. R. McCutcheon, “Pore structure characterization of asymmetric membranes: Non-destructive characterization of porosity and tortuosity,” *Journal of membrane science*, vol. 454, pp. 549–554, 2014.
- [206] M. A. Islam and M. Ulbricht, “Microfiltration membrane characterization by gas-liquid displacement porometry: Matching experimental pore number distribution with liquid permeability and bulk porosity,” *Journal of membrane science*, vol. 569, pp. 104–116, 2019.

- [207] B. Dietrich, W. Schabel, M. Kind, and H. Martin, “Pressure drop measurements of ceramic sponges—determining the hydraulic diameter,” *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 16, pp. 3633–3640, 2009.
- [208] D. Li, M. W. Frey, and Y. L. Joo, “Characterization of nanofibrous membranes with capillary flow porometry,” *Journal of Membrane Science*, vol. 286, no. 1-2, pp. 104–114, 2006.
- [209] H. Yasuda and J. Tsai, “Pore size of microporous polymer membranes,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 18, no. 3, pp. 805–819, 1974.
- [210] F. V. Warren and B. A. Bidlingmeyer, “Determination of pore size distributions of liquid chromatographic column packings by gel permeation chromatography,” *Analytical Chemistry*, vol. 56, no. 6, pp. 950–957, 1984.
- [211] J. R. Buckley and G. J. Nelson, “Experimental validation of the x-ray determined pore size distribution of porous hybrid motor grains,” in *AIAA Propulsion and Energy 2019 Forum*, Indianapolis, IN, 2019, p. 4097.
- [212] M. B. Clennell, “Tortuosity: a guide through the maze,” *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 122, no. 1, pp. 299–344, 1997.
- [213] L. Shen and Z. Chen, “Critical review of the impact of tortuosity on diffusion,” *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 14, pp. 3748–3755, 2007.
- [214] J. Joos, “Microstructural characterisation, modelling and simulation of solid oxide fuel cell cathodes,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2017.

- [215] J. Joos, T. Carraro, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “Reconstruction of porous electrodes by fib/sem for detailed microstructure modeling,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 17, pp. 7302–7307, 2011.
- [216] M. Mota, J. A. Teixeira, W. R. Bowen, and A. Yelshin, “Binary spherical particle mixed beds: porosity and permeability relationship measurement,” *Transactions of the Filtration Society*, vol. 1, no. 4, pp. 101 – 106, 2001.
- [217] J. Cai, Z. Zhang, W. Wei, D. Guo, S. Li, and P. Zhao, “The critical factors for permeability-formation factor relation in reservoir rocks: Pore-throat ratio, tortuosity and connectivity,” *Energy*, vol. 188, p. 116051, 2019.
- [218] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, C. Simon, A. Vidonne, A. Foissy, and J. Pagetti, “Hydraulic resistance measurements combined with electrical or diffusional resistance measurements for determination of pore size in mf membranes,” *Desalination*, vol. 141, no. 3, pp. 291–299, 2001.
- [219] C. T. Simmons, “Henry darcy (1803–1858): Immortalised by his scientific legacy,” *Hydrogeology Journal*, vol. 16, no. 6, p. 1023, 2008.
- [220] F. A. Dullien, *Porous media: fluid transport and pore structure*. Cambridge, MA: Academic press, 2012.
- [221] A. Liakopoulos, “Darcy’s coefficient of permeability as symmetric tensor of second rank,” *Hydrological Sciences Journal*, vol. 10, no. 3, pp. 41–48, 1965.
- [222] R. P. Chapuis and M. Aubertin, “On the use of the kozeny carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils,” *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 40, no. 3, pp. 616–628, 2003.

- [223] A. Costa, "Permeability-porosity relationship: A reexamination of the kozeny-carman equation based on a fractal pore-space geometry assumption," *Geophysical research letters*, vol. 33, no. 2, 2006.
- [224] B. R. Gebart, "Permeability of unidirectional reinforcements for rtm," *Journal of composite materials*, vol. 26, no. 8, pp. 1100–1133, 1992.
- [225] U. F. Kocks, C. N. Tomé, and H.-R. Wenk, *Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties*. Cambridge, MA: Cambridge university press, 1998.
- [226] J.-B. Clavaud, A. Maineult, M. Zamora, P. Rasolofosaon, and C. Schlitter, "Permeability anisotropy and its relations with porous medium structure," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 113, no. B1, 2008.
- [227] A. Huber and L. Gibson, "Anisotropy of foams," *Journal of Materials Science*, vol. 23, no. 8, pp. 3031–3040, 1988.
- [228] B. A. Szabo, "Permeability of orthotropic porous mediums," *Water Resources Research*, vol. 4, no. 4, pp. 801–808, 1968.
- [229] S. C. Cowin, "The relationship between the elasticity tensor and the fabric tensor," *Mechanics of materials*, vol. 4, no. 2, pp. 137–147, 1985.
- [230] P. Lang, A. Paluszny, and R. Zimmerman, "Permeability tensor of three-dimensional fractured porous rock and a comparison to trace map predictions," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 119, no. 8, pp. 6288–6307, 2014.
- [231] M. Ruzicka, "On dimensionless numbers," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, no. 8, pp. 835–868, 2008.
- [232] A. A. Sonin, "A generalization of the  $\pi$ -theorem and dimensional analysis," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 101, no. 23, pp. 8525–8526, 2004.

- [233] I. Manke, A. Haibel, A. Rack, S. Zabler, and J. Banhart, “Hochauflösende Tomographie mit Synchrotronstrahlung an Papier,” in *PTS-Workshop: Moderne Oberflächenanalytik und bildgebende Verfahren*, München, Workshop 10.5. – 11.5.2005, pp. 11.1–11.17.
- [234] J. Hsieh *et al.*, “Computed tomography: principles, design, artifacts, and recent advances.” Bellingham, WA: SPIE, 2009.
- [235] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “Nih image to imagej: 25 years of image analysis,” *Nature methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012.
- [236] L. d. F. D. Costa and R. M. Cesar Jr, *Shape analysis and classification: theory and practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc., 2000.
- [237] M. Sezgin and B. Sankur, “Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation,” *Journal of Electronic imaging*, vol. 13, no. 1, pp. 146–166, 2004.
- [238] N. Otsu, “A threshold selection method from gray-level histograms,” *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, vol. 9, no. 1, pp. 62–66, 1979.
- [239] F. Aurenhammer, “Voronoi diagrams—a survey of a fundamental geometric data structure,” *ACM Computing Surveys (CSUR)*, vol. 23, no. 3, pp. 345–405, 1991.
- [240] S. Sun, S. Feng, C. Ji, M. Shi, X. He, F. Xu, and T. J. Lu, “Microstructural effects on permeability of nitrocellulose membranes for biomedical applications,” *Journal of Membrane Science*, vol. 595, p. 117502, 2020.
- [241] C. Agarwal, A. K. Pandey, S. Das, M. K. Sharma, D. Pattyn, P. Ares, and A. Goswami, “Neck-size distributions of through-pores in polymer

- membranes,” *Journal of membrane science*, vol. 415, pp. 608–615, 2012.
- [242] M. A. De Bruyne, R. J. De Bruyne, and R. J. De Moor, “Capillary flow porometry to assess the seal provided by root-end filling materials in a standardized and reproducible way,” *Journal of Endodontics*, vol. 32, no. 3, pp. 206–209, 2006.
- [243] A. Jena and K. Gupta, “Liquid extrusion techniques for pore structure evaluation of nonwovens,” *International Nonwovens Journal*, no. 3, pp. 1 558 925 003os–1 200 313, 2003.
- [244] M. Ender, “Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2014.
- [245] G. Russo and P. Smereka, “A remark on computing distance functions,” *Journal of Computational Physics*, vol. 163, no. 1, pp. 51–67, 2000.
- [246] F. Gibou, R. Fedkiw, and S. Osher, “A review of level-set methods and some recent applications,” *Journal of Computational Physics*, vol. 353, pp. 82–109, 2018.
- [247] P. K. Saha, G. Borgefors, and G. S. di Baja, “A survey on skeletonization algorithms and their applications,” *Pattern Recognition Letters*, vol. 76, pp. 3–12, 2016.
- [248] M. Couprie and G. Bertrand, “Asymmetric parallel 3d thinning scheme and algorithms based on isthmuses,” *Pattern Recognition Letters*, vol. 76, pp. 22–31, 2016.
- [249] T.-C. Lee, R. L. Kashyap, and C.-N. Chu, “Building skeleton models via 3-d medial surface axis thinning algorithms,” *CVGIP: Graphical Models and Image Processing*, vol. 56, no. 6, pp. 462–478, 1994.

- [250] T. Y. Kong and A. Rosenfeld, “Digital topology: Introduction and survey,” *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, vol. 48, no. 3, pp. 357–393, 1989.
- [251] S. Lobregt, P. W. Verbeek, and F. C. Groen, “Three-dimensional skeletonization: principle and algorithm,” *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence*, no. 1, pp. 75–77, 1980.
- [252] H. Homann, “Implementation of a 3d thinning algorithm,” *Insight Journal*, vol. 421, pp. 1 – 4, 2007.
- [253] M. Icardi, G. Boccoardo, D. L. Marchisio, T. Tosco, and R. Sethi, “Pore-scale simulation of fluid flow and solute dispersion in three-dimensional porous media,” *Physical review E*, vol. 90, no. 1, p. 013032, 2014.
- [254] M. Griebel, T. Dornseifer, and T. Neunhoeffler, *Numerische Simulation in der Strömungsmechanik*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 1995.
- [255] M. Selzer, “Mechanische und strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2014.
- [256] R. Larson and J. J. Higdon, “Microscopic flow near the surface of two-dimensional porous media. part 1. axial flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 166, pp. 449–472, 1986.
- [257] —, “Microscopic flow near the surface of two-dimensional porous media. part 2. transverse flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 178, pp. 119–136, 1987.
- [258] A. S. Sangani and A. Acrivos, “Slow flow through a periodic array of spheres,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 8, no. 4, pp. 343–360, 1982.

- [259] S. R. Kalidindi and M. De Graef, “Materials data science: current status and future outlook,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 45, pp. 171–193, 2015.
- [260] S. Torquato, *Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties*. Berlin [u.a.]: Springer Science & Business Media, 2013, vol. 16.
- [261] P. Steinmetz, Y. C. Yabansu, J. Hötzer, M. Jainta, B. Nestler, and S. R. Kalidindi, “Analytics for microstructure datasets produced by phase-field simulations,” *Acta Materialia*, vol. 103, pp. 192–203, 2016.
- [262] D. T. Fullwood, S. R. Niezgoda, and S. R. Kalidindi, “Microstructure reconstructions from 2-point statistics using phase-recovery algorithms,” *Acta Materialia*, vol. 56, no. 5, pp. 942–948, 2008.
- [263] J. Hötzer, M. Jainta, P. Steinmetz, B. Nestler, A. Dennstedt, A. Genau, M. Bauer, H. Köstler, and U. Rude, “Large scale phase-field simulations of directional ternary eutectic solidification,” *Acta Materialia*, vol. 93, pp. 194–204, 2015.
- [264] Y. Jiao, F. Stillinger, and S. Torquato, “Modeling heterogeneous materials via two-point correlation functions: Basic principles,” *Physical Review E*, vol. 76, no. 3, p. 031110, 2007.
- [265] K. Kaneko and C. Ishii, “Superhigh surface area determination of microporous solids,” *Colloids and surfaces*, vol. 67, pp. 203–212, 1992.
- [266] N. Hu, N. Borkar, D. Kohls, and D. W. Schaefer, “Characterization of porous materials using combined small-angle x-ray and neutron scattering techniques,” *Journal of membrane science*, vol. 379, no. 1-2, pp. 138–145, 2011.
- [267] H. Rinne, *Taschenbuch der Statistik*. Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch, 1997.



- [268] E. Nagy, *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*. Amsterdam [u.a.]: Elsevier, 2018.
- [269] G. Mavko and A. Nur, “The effect of a percolation threshold in the kozeny-carman relation,” *Geophysics*, vol. 62, no. 5, pp. 1480–1482, 1997.
- [270] S. R. Niezgod, D. M. Turner, D. T. Fullwood, and S. R. Kalidindi, “Optimized structure based representative volume element sets reflecting the ensemble-averaged 2-point statistics,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 13, pp. 4432–4445, 2010.
- [271] J. Hötzer, P. Steinmetz, A. Dennstedt, A. Genau, M. Kellner, I. Sargin, and B. Nestler, “Influence of growth velocity variations on the pattern formation during the directional solidification of ternary eutectic Al-Ag-Cu,” *Acta Materialia*, vol. 136, pp. 335–346, 2017.
- [272] M. Kellner, W. Kunz, P. Steinmetz, J. Hötzer, and B. Nestler, “Phase-field study of dynamic velocity variations during directional solidification of eutectic nial-34cr,” *Computational Materials Science*, vol. 145, pp. 291–305, 2018.
- [273] F. Wang, L. Ratke, H. Zhang, P. Altschuh, and B. Nestler, “A phase-field study on polymerization-induced phase separation occasioned by diffusion and capillary flow—a mechanism for the formation of porous microstructures in membranes,” *Journal of sol gel science and technology*, vol. 94, no. 1, pp. 1–19, 2020.
- [274] D. Schneider, M. Selzer, J. Bette, I. Rementeria, A. Vondrous, M. J. Hoffmann, and B. Nestler, “Phase-field modeling of diffusion coupled crack propagation processes,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 142–146, 2014.
- [275] D. Schneider, E. Schoof, Y. Huang, M. Selzer, and B. Nestler, “Phase-field modeling of crack propagation in multiphase systems,”

- Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 312, pp. 186–195, 2016.
- [276] E. Schoof, C. Herrmann, D. Schneider, J. Hötzer, and B. Nestler, “Multiphase-field modeling and simulation of martensitic phase transformation in heterogeneous materials,” in *High Performance Computing in Science and Engineering’18*. Berlin [u.a.]: Springer, 2019, pp. 475–488.
- [277] E. Schoof, C. Herrmann, N. Streichhan, M. Selzer, D. Schneider, and B. Nestler, “On the multiphase-field modeling of martensitic phase transformation in dual-phase steel using j 2-viscoplasticity,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 27, no. 2, p. 025010, 2019.
- [278] M. Ben Said, M. Selzer, B. Nestler, D. Braun, C. Greiner, and H. Garcke, “A phase-field approach for wetting phenomena of multiphase droplets on solid surfaces,” *Langmuir*, vol. 30, no. 14, pp. 4033–4039, 2014.
- [279] N. Provatas and K. Elder, *Phase-field methods in materials science and engineering*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2011.
- [280] J. Hötzer, A. Reiter, H. Hierl, P. Steinmetz, M. Selzer, and B. Nestler, “The parallel multi-physics phase-field framework pace3d,” *Journal of computational science*, vol. 26, pp. 1–12, 2018.
- [281] D. Schneider, “Phasenfeldmodellierung mechanisch getriebener Grenzflächenbewegungen in mehrphasigen Systemen,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2016.
- [282] J. Hötzer, “Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2017.

- [283] S. M. Allen and J. W. Cahn, “A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening,” *Acta metallurgica*, vol. 27, no. 6, pp. 1085–1095, 1979.
- [284] K. Deckelnick, G. Dziuk, and C. M. Elliott, “Computation of geometric partial differential equations and mean curvature flow,” *Acta numerica*, vol. 14, pp. 139–232, 2005.
- [285] K. Elder, M. Grant, N. Provatas, and J. Kosterlitz, “Sharp interface limits of phase-field models,” *Physical Review E*, vol. 64, no. 2, p. 021604, 2001.
- [286] L. C. Evans, H. M. Soner, and P. E. Souganidis, “Phase transitions and generalized motion by mean curvature,” *Communications on Pure and Applied Mathematics*, vol. 45, no. 9, pp. 1097–1123, 1992.
- [287] A. N. Choudhury, “Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2013.
- [288] B. Nestler, F. Wendler, M. Selzer, B. Stinner, and H. Garcke, “Phase-field model for multiphase systems with preserved volume fractions,” *Physical Review E*, vol. 78, no. 1, p. 011604, 2008.
- [289] D. Jacqmin, “Calculation of two-phase navier–stokes flows using phase-field modeling,” *Journal of Computational Physics*, vol. 155, no. 1, pp. 96–127, 1999.
- [290] ———, “Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 402, pp. 57–88, 2000.
- [291] A. Carlson, “Capillarity and dynamic wetting,” Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2012.

- [292] C. Byon and S. J. Kim, “The effect of meniscus on the permeability of micro-post arrays,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, no. 11, p. 115011, 2011.
- [293] V. Starov, S. Zhdanov, and M. Velarde, “Capillary imbibition of surfactant solutions in porous media and thin capillaries: partial wetting case,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 273, no. 2, pp. 589–595, 2004.
- [294] S. Zhdanov, V. Starov, V. Sobolev, and M. Velarde, “Spreading of aqueous sds solutions over nitrocellulose membranes,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 264, no. 2, pp. 481–489, 2003.
- [295] J. Xue, P. Shi, L. Zhu, J. Ding, Q. Chen, and Q. Wang, “A modified captive bubble method for determining advancing and receding contact angles,” *Applied Surface Science*, vol. 296, pp. 133–139, 2014.
- [296] W. Bohl, *Elmendorf, Technische Strömungslehre, Auflage: 13, W. Würzburg: Vogel Buchverlag*, 2005.
- [297] V. Wärmeatlas, *Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 10. Auflage*. Berlin [u.a.]: Springer-Verlag, 2005.
- [298] A. Perez-Cruz, I. Stiharu, and A. Dominguez-Gonzalez, “Two-dimensional model of imbibition into paper-based networks using richards’ equation,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 21, no. 5, p. 98, 2017.
- [299] S. Hong and W. Kim, “Dynamics of water imbibition through paper channels with wax boundaries,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 19, no. 4, pp. 845–853, 2015.
- [300] Z. Liu, X. He, A. Li, Z. Qu, and F. Xu, “A two-dimensional mathematical model for analyzing the effects of capture probe

properties on the performance of lateral flow assays,” *Analyst*, vol. 144, no. 18, pp. 5394–5403, 2019.

- [301] J. Gostick, M. Aghighi, J. Hinebaugh, T. Tranter, M. A. Hoeh, H. Day, B. Spellacy, M. H. Sharqawy, A. Bazylak, A. Burns *et al.*, “Openpnm: a pore network modeling package,” *Computing in Science & Engineering*, vol. 18, no. 4, pp. 60–74, 2016.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Querschnitt einer dreidimensionalen, porösen Struktur mit der Gebietsgröße $\Omega$ und der Dicke $L$ . . . . .	11
2.2	Bildaufnahmen von porösen Polymermembranen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ FEI Quanta 200F. . . .	12
2.3	Übersicht zur Membranherstellung im Verdunstungsprozess. . . . .	17
2.4	Konzentrationsgradienten bei der Herstellung. . . . .	20
2.5	Schematischer Aufbau eines Lateral Flow Tests im nicht kompetitiven Sandwich-Format. . . . .	23
2.6	Architekturen von Lateral Flow Tests. . . . .	30
2.7	Übersicht zu den Längen- und Zeitskalen. . . . .	32
2.8	Übersicht zu den Beiträgen der letzten Jahren zum Thema Digitalen Zwillinge. . . . .	36
2.9	Qualitative Darstellung erzielbarer räumlicher Auflösungen von verschiedenen Bildgebungsverfahren. . . . .	39
2.10	Anwendbarkeit der experimentellen Methoden, in Bezug auf Porengrößen. . . . .	42
2.11	Schematische Darstellung der makroskopischen und mikroskopischen Längenskalen einer porösen Struktur, mit den entsprechenden charakteristischen Größen. . . . .	51
2.12	Qualitative Entwicklung von effektiven Eigenschaften als Funktion der Größe des Volumenelements (VE). . . . .	52

2.13	Schematische Darstellung der Flüssigkeitsausbreitung in einer porösen Membran mit der scharfen Front-Annahme. a) REM-Aufnahme der porösen Mikrostruktur; b) poröse Mikrostruktur als Kapillarbündel (Lucas-Washburn-Ansatz); c) Volumenmittelung, direkt aus der porösen Struktur (Darcy-Ansatz). . . . .	55
3.1	Qualitative Kraftwirkung auf ein Molekül. . . . .	64
3.2	Schematische Darstellung einer Couette-Strömung. . . . .	66
3.3	Interpretation der Oberflächenspannung anhand einer Phasengrenzfläche zwischen einer Flüssig- und einer Gasphase. . . .	71
3.4	Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens (F) in einer Gasatmosphäre (G), der eine feste Substratoberfläche (S) benetzt. . . .	74
3.5	Tropfen auf einem Substrat im Gleichgewichtszustand. . . . .	76
3.6	Kontrollvolumen mit den angreifenden Kräften zur Beschreibung des Flüssigkeitsanstiegs in zylindrischen Kapillaren. . . . .	78
3.7	Schematische Darstellung von Transportpfaden im Porenraum (Tortuosität) . . . . .	89
3.8	Schematische Darstellung einer porösen Membranstruktur. . . . .	92
3.9	Schematische Darstellung von drei Untergruppen anisotroper Materialien anhand gestreckter Poren bzw. ausgerichteter Stege. . . .	97
4.1	Schematische Anordnung der Strahlanlage ID16b. . . . .	103
4.2	Gauß-Funktion für den zweidimensionalen Raum. . . . .	107
4.3	Qualitativer Einfluss des Spreizungsfaktors $\sigma$ auf die Glättung der initial verrauschten Graustufenbilder. . . . .	109
4.4	Quantitativer Einfluss des Spreizungsfaktors $\sigma$ auf die Glättung der initial verrauschten Graustufenbilder. . . . .	110
4.5	Beispielhafte Histogramme von Bilddaten. . . . .	111
4.6	Qualitativer Vergleich der Segmentierung der Graustufenbilder. . . .	112
4.7	Prozess der Datenkonvertierung, ausgehend vom Rohdatensatz. . . .	113

4.8	Erläuterungen zum Generierungsalgorithmus. . . . .	116
4.9	Gegenüberstellung einer generierten Membranstruktur und einer REM-Aufnahme einer realen Membranstruktur. . . . .	117
4.10	Generierte Strukturen mit unterschiedlichen Morphologien. . . . .	118
4.11	Schematische 2D-Darstellung zur Erzeugung einer strukturellen Anisotropie in den generierten Membranstrukturen. . . . .	120
4.12	Darstellung eines quadratischen Porositätsverlaufs der generierten Membranstruktur. . . . .	120
5.1	Messkurven der Kapillarflussporometrie mit Blasendruck, mittlere Porengröße und Bereich der Porengrößenverteilung. . . . .	125
5.2	Schema des Wickingexperiments . . . . .	126
5.3	Darstellung eines Ausschnitts der segmentierten und rekonstruierten Tomografiedaten im Voxelgitter. . . . .	128
5.4	Isolierte Pore, die aus zwei verschmolzenen Poren mit dem Abstand $l = 45$ und den Porenradien $r_1 = 20$ und $r_2 = 26$ (Werte in Voxelanzahl) besteht. . . . .	131
5.5	Euklidisches Distanzfeld. . . . .	133
5.6	3D-Stempel zur systematischen Überprüfung der Nachbarschaft um einen Voxel. . . . .	137
5.7	Beispielhafte Darstellung von Voxeltypen. . . . .	139
5.8	Resultat für die Bestimmung der Medial-Achse (MA) in der isolierten Pore. . . . .	140
5.9	a) Überlagerung des Distanzfeldes $D(\mathbf{x})$ mit den Koordinaten des Skeletts $\mathbf{x}_s \in \mathcal{X}$ ; b) Beschreibung des Porenraums über lokale Porengrößen $r(\mathbf{x}_s)$ . . . . .	141
5.10	Validierung der kombinierten Methode für eine um $45^\circ$ verdrehte zylindrische Pore . . . . .	142
5.11	Visualisierung der hybriden Methode am Beispiel einer generierten Membranstruktur und Darstellung resultierender Poren- bzw. Stegradienverteilungen. . . . .	143



5.12	Validierung der Tortuositätsbestimmung anhand eines Quasi-2D-Spaltes mit variierendem Verkipfungswinkel. . . . .	145
5.13	a) 2D-Ausschnitt der rekonstruierten Membran mit Poren- und Strukturraum; b) Strukturiertes Gitter auf Basis des Voxelgitters und c) unstrukturiertes Gitter mit Gitterpunkten und dreieckigen Zellen ohne gleichmäßige Indizierung. . . . .	148
5.14	Randbedingungen der Strömungssimulationen zur Bestimmung der Permeabilität. . . . .	154
5.15	Validierung des Stokes-Lösers und der verwendeten Randbedingungen anhand der Gebart Gleichung (siehe Gl. 5.43 und [224]) für eine hexagonal angeordnete Struktur. . . . .	157
5.16	2D-Darstellung des digitalen Abbildes der Mikrostruktur für die Zweipunktkorrelationen. . . . .	159
5.17	Beispiel einer generierten Membran mit $S=200^3$ Voxeln (a), die dazugehörige Autokorrelation der Strukturphase (b) und die Statistik der Vektoren mit einer Komponente pro Koordinatenrichtung x, y und z (c). . . . .	160
5.18	Projektion eines Datensatzes aus dem ursprünglichen xy-Koordinatensystem in ein neues orthogonales Koordinatensystem. . . . .	163
6.1	Einfluss der Bildauflösung der CT-Daten auf die computergestützte Bestimmung der Membraneigenschaften. . . .	168
6.2	Visualisierung der Ergebnisse aus Strömungssimulationen für drei unterschiedliche Bildauflösungen. . . . .	170
6.3	Dreidimensionale Darstellung der Membranproben A-C . . . . .	172
6.4	Glatte Oberfläche aus der Computertomografie (links) und mit Rasterkraftmikroskopie gemessene Höhenprofile der Stegoberflächen der realen CN-Membranen. . . . .	174
6.5	Resultierende Porenradienverteilung der Proben A, B und C in den jeweiligen Zeilen. . . . .	177

6.6	Durch Skelettierung ermittelte Porenverteilungen, zusammen mit Ergebnissen aus der Kapillarflussporometrie. . . . .	182
6.7	Visualisierung der extrahierten Skelette aus dem Poren- und dem Strukturraum am Beispiel der Membranprobe A. . . . .	183
6.8	Resultierende Stegradienverteilung der Proben A, B und C. . . . .	185
6.9	Darstellung der Randbereiche, mit Zuordnung in Band- bzw. Luftseite. . . . .	188
6.10	Verlauf der Porosität (links) und der spezifischen Oberfläche (rechts) über die Dicke der Membranproben. . . . .	189
6.11	Direkter Vergleich des Verlaufs der Porosität, der Porenverteilung und der Stegradienverteilung. . . . .	192
6.12	Eigenschaftsprofile in die beiden lateralen Richtungen. . . . .	194
6.13	Resultierende Potentialfelder für Probe A. . . . .	196
6.14	Ergebnisse der Tortuositätsmessungen für die Proben A, B und C. . . . .	197
6.15	Visualisierung der Strömungssimulationen mit Druckdifferenz als Randbedingung. . . . .	200
6.16	Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen für die Proben A, B und C. . . . .	201
6.17	Generierte Membranstrukturen mit gleicher Porosität und identischer Anzahl an Voronoi-Punkten. . . . .	205
6.18	Die ersten beiden Hauptkomponenten der PCA. . . . .	207
6.19	Die Hauptkomponenten PC3 und PC4 für das Ensemble. . . . .	208
6.20	Ausschnitte aus den CT-Daten der Membranproben. . . . .	209
6.21	Ergebnisse der PCA für die Membranproben. . . . .	210
6.22	Resultierende Geschwindigkeitsfelder in einer ungestreckten (a) und einer gestreckten Membranstruktur (b). . . . .	214
6.23	Ergebnisse der Anisotropiemessung für die transversal isotropen Membranstrukturen. . . . .	216
6.24	Simulierte Ergebnisse der Permeabilitätsrechnungen für generierte, isotrope Membranstrukturen. . . . .	219
6.25	Permeabilitätsergebnisse in Streckungsrichtung für unterschiedliche Anisotropiefaktoren. . . . .	220

6.26	Vorhersage der Permeabilität anhand der angepassten Kozeny-Carman-Gleichung. . . . .	220
6.27	Analyse der repräsentativen Volumenelemente (RVE). . . . .	223
6.28	Einfluss des Schwellwertes auf die Permeabilität der Membranproben. . . . .	225
6.29	Einfluss des Schwellwertes auf die geometrischen Eigenschaften der Membranproben. . . . .	227
7.1	Zuordnung der Phasenfeldparameter. . . . .	236
7.2	Einfluss der Terme im Energiefunktional. . . . .	237
7.3	Darstellung der zylindrischen Kapillare sowie des resultierenden Phasenfeldes im Gleichgewicht. . . . .	247
7.4	Abhängigkeit der Oberflächenform vom Grenzflächenparameter $\epsilon$ . . . . .	248
7.5	Mittlere Krümmung $H$ über den Abstand $d$ der Zylinder bei verschiedenen Kontaktwinkeln. . . . .	250
7.6	Quasi-2D-Spalt sowie einfache Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen . . . . .	251
7.7	Gleichgewichtslagen $h_G$ des Flüssigkeitsanstiegs in Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen. . . . .	253
7.8	Visualisierung der Simulationsergebnisse. . . . .	254
7.9	Initiales Setup für die Benetzungssimulationen. . . . .	258
7.10	Sättigungsgrad der Ausbreitung in y-Richtung und in z-Richtung über die Simulationszeit. . . . .	259
7.11	Mittlere Krümmung der freien Oberfläche für die unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen (generierte Membranstrukturen). . . . .	261
7.12	Visualisierung der Benetzungssimulation am Beispiel von Probe A. . . . .	263
7.13	Mittlere Krümmung der freien Oberfläche beim Ausbreiten entlang der beiden lateralen Richtungen der CT-Daten (x- und z-Richtung). . . . .	265

7.14 Mittlere Oberflächenkrümmung der eingeteilten Membranbereiche (CT-Daten) . . . . .	266
8.1 Ausschnitt einer Membran der CT-Daten (links) und das Ersatzmodell zur Herleitung einer Korrekturfunktion mit den Geometrieparametern $d_S$ und $a_S$ (rechts). . . . .	275
8.2 Ersatzmodell mit unterschiedlichen Geometrieparametern. . . . .	277
8.3 Die mittlere effektive Krümmung $H$ über das Geometrieverhältnis $\lambda$ . . . . .	279
8.4 Gemessene Wickingzeiten für die Membranprobe A (bzw. B) und Membranprobe C mit <i>Porefil</i> ® als Fluid. . . . .	281
8.5 Vergleich der Wickingexperimente mit der modellierten Vorhersage des Wickings. . . . .	284
8.6 Schematische Darstellung der Tenside in einer CN-Membran. . . . .	286
8.7 Abhängigkeit des Wickingverhaltens von der Tensidkonzentration des verwendeten Wassers. . . . .	287
8.8 Wickingexperimente mit Wasser in den imprägnierten Membranproben MT1 und MT2 . . . . .	289
8.9 Abhängigkeit der Wickingzeit $t_w$ in $s/4\text{ cm}$ von den Benetzungseigenschaften $\gamma_{FG}$ und $\theta$ . . . . .	291
8.10 Vergleich der Wickingexperimente für den unmodifizierten Membrantyp (MT1). . . . .	294
8.11 Vorhersage des Wickingverlaufs für Probe B und Probe C. . . . .	296
8.12 Annahmen bei der Designstudie. . . . .	298
8.13 Temperaturabhängigkeit der Fluideigenschaften als Verhältnis aus der Oberflächenspannung $\gamma$ und der dynamischen Viskosität $\mu$ . . . . .	300
8.14 Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Wickingverhalten. . . . .	301
8.15 Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit $u$ von der Ausbreitungslänge $x$ und der Temperatur $T$ für MT2. . . . .	303



# Tabellenverzeichnis

2.1	Kommerziell erhältliche CN-Membranen mit den jeweiligen Porengrößen, Porositäten und den sogenannten Wickingzeiten. . . .	26
2.2	Charakteristische Zeitskalen für die Konvektion, Diffusion und Reaktionskinetik im Testbereich eines LFTs. . . . .	27
3.1	Auswahl an Korrelationen zur Vorhersage der Permeabilität $K$ . . . .	94
3.2	Relevante dimensionslose Kennzahlen für die Flüssigkeitsausbreitung in porösen Membranstrukturen. . . . .	99
6.1	Bezeichnung der verwendeten Membrantypen, Chronologie der Tomografieaufnahmen sowie die rekonstruierten Bildauflösungen.	166
6.2	Überblick über die verwendeten Membrantypen mit den experimentellen Porositäten, sowie der relevanten Bildbearbeitungsparameter. . . . .	172
6.3	Zusammenfassung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. .	173
6.4	Ergebnisse der statistischen Auswertung der Porenverteilung für Probe A-C, mit den Kenngrößen der Lognormalverteilung, sowie Resultate der Teststatistik. . . . .	179
6.5	Zusammenfassung des Vergleichs zwischen experimenteller und computergestützter Porenverteilung. . . . .	180
6.6	Ergebnisse der statistischen Auswertung der Stegradienverteilungen für Probe A-C, mit den Kenngrößen der Normalverteilung, sowie Resultate der Teststatistik. . . . .	186

6.7	Ergebnisse der Tortuositätsmessungen für die Proben A, B und C, sowie Grad der Anisotropie für die Tortuosität $\eta_\tau$ . . . . .	198
6.8	Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen für die Proben A, B und C sowie die resultierenden Anisotropiegrade. . . . .	203
6.9	Merkmalsbereiche des generierten Ensembles für die datengetriebene Charakterisierung. . . . .	204
6.10	Distanzen der zehn am ähnlichsten generierten Strukturen aus Abbildung 6.21b) zur Probe A. . . . .	211
6.11	Distanzen der zehn am ähnlichsten generierten Strukturen aus Abbildung 6.21c) zur Probe B. . . . .	212
6.12	Distanzen der zehn am ähnlichsten generierten Strukturen aus Abbildung 6.21d) zur Probe C. . . . .	213
6.13	Abschätzung des Anisotropiefaktors $e$ für die CT-Daten anhand des Grades der Anisotropie $\eta$ . . . . .	217
6.14	Ergebnisse zur Anpassung der Kozeny-Carman-Gleichung, an die Simulationsergebnisse aus Membranstrukturen mit aufgeprägter Anisotropie $e$ , über den Geometrieparameter $c$ . . . . .	219
6.15	Ergebnisse der RVE-Analyse für die Permeabilität in x-Richtung $K_{xx}$ . . . . .	224
7.1	Angenommene Fluideigenschaften von Wasser sowie Zusammenfassung der Benetzungs- und Geometrieigenschaften. .	252
7.2	Zusammenfassung der angenommenen Fluid- und Benetzungseigenschaften sowie der relevanten Simulationsparameter in physikalischer und numerischer (dimensionsloser) Form. . . . .	257
8.1	Fluideigenschaften von Wasser und <i>Porefil</i> ®. . . . .	271
8.2	Dimensionslose Kenngrößen für die Vorhersage des Wickingverhaltens mit Wasser und <i>Porefil</i> ®. . . . .	273

8.3	Zusammenfassung der Struktureigenschaften einschließlich ermittelter Korrekturfaktoren für das Wickingmodell. . . . .	282
8.4	Ermittelte Benetzungseigenschaften beim Wicking von reinem Wasser in den imprägnierten Membranproben A, B und C. . . . .	292
8.5	Ergebnisse der experimentellen Messungen für die beiden lateralen Ausbreitungsrichtungen des unmodifizierten Membrantyps (MT1). . . . .	294





# Anhang



## Beiträge in Printmedien

- S. Barbe, F. Wang, A. Kneer, M. Wirtz, M. Metze, C. Wenning, **P. Altschuh**, B. Nestler, "Estimation of process parameters in industrial membrane manufacture using Computational Fluid Dynamics", in *Membrane Desalination – From Nanoscale to Real World Applications*, Boca Raton, FL: CRC Press, 09 2020, ch. 10, in Druck.
- **P. Altschuh**, W. Kunz, M. Selzer, E. Martens B. Nestler, "Datengetriebene Analyse der Flüssigkeitsausbreitung in porösen Mikrostrukturen," *Hochschule Karlsruhe: Forschung aktuell*, pp. 79-82, 2020.
- F. Wang, L. Ratke, H. Zhang, **P. Altschuh**, B. Nestler, "A phase-field study on polymerization-induced phase separation occasioned by diffusion and capillary flow — a mechanism for the formation of porous microstructures in membranes," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 94, pp. 1-19, 2020.
- F. Wang, **P. Altschuh**, A. M. Matz, J. Heimann, B. S. Matz, B. Nestler, N. Jost, "Phase-field study on the growth of magnesium silicide occasioned by reactive diffusion on the surface of Si-foams," *Acta Materialia*, vol. 170, pp. 138-154, 2019.
- F. Wang\*, **P. Altschuh**\*, L. Ratke, H. Zhang, M. Selzer, B. Nestler, "Progress report on phase separation in polymer solutions," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 26, p. 1806733, 2019, (\*geteilte Hauptautorenschaft).
- A. Kneer, A. A. Gonzalez, P. L. Veluvali, **P. Altschuh**, E. Alesi, B. Nestler, "Groundwater remediation - numerical models and experiments," *Hochschule Karlsruhe: Forschung aktuell*, pp. 59-63, 2018.
- A. Ley, **P. Altschuh**, V. Thom, M. Selzer, B. Nestler, P. Vana, "Characterization of a macro porous polymer membrane at micron-scale by

Confocal-Laser-Scanning Microscopy and 3D image analysis,” *Journal of Membrane Science*, vol. 565, pp. 543-551, 2018.

- **P. Altschuh**, Y. C. Yabansu, J. Hötzer, M. Selzer, B. Nestler, S. R. Kalidindi, “Data science approaches for microstructure quantification and feature identification in porous membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 540, pp. 88-97, 2017.

## Konferenzbeiträge

- **P. Altschuh** et al., “Multiskalige Analyse der Flüssigkeitsausbreitung in porösen Strukturen.” BW-CAR: MDM-Doktorandenkolloquium (2019), Stuttgart, Vortrag
- **P. Altschuh** et al., “Scalebridging modeling approach for the prediction of capillary driven flows in diagnostic membranes. ” MSE (2018) - Materials Science and Engineering, Darmstadt, Vortrag
- **P. Altschuh** et al., “Methode zur makroskopischen Simulation des Flüssigkeitsanstiegs in mit porösen, offenporigen Mikrostrukturen gefüllten Kapillaren.” BW-CAR Forschungstag (2018), Stuttgart, Poster
- **P. Altschuh** et al., “A methodology for the determination of the effective pore radius, in the context of macroscopic fluid flow predictions in medical diagnostic membranes.” Euromembrane (2018), Valencia, Spanien, Vortrag
- **P. Altschuh** et al., “Upscaling-Ansatz für die Modellierung kapillargetriebener Strömungen in porösen Membranen.” Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen (2017), Köln, Poster

- **P. Altschuh** et al., *"Analysis of capillary-driven fluid propagation in complex porous membrane microstructures using a Voronoi-based generation algorithm."* CellMat (2016), Dresden, Vortrag
- **P. Altschuh** et al., *"Analysis of capillary-driven fluid propagation in complex, porous microstructures using experiments, digital image processing and numerical simulations."* Network Young Membranes (2016), Aachen, Vortrag
- **P. Altschuh** et al., *"Analysis of capillary-driven fluid propagation in complex, porous microstructures using experiments, digital image processing and numerical simulations."* Euromembrane (2016), Aachen, Poster

## Betreute studentische Arbeiten

- M. Laqua, „Entwicklung eines Algorithmus zur Überführung einer offenenporigen und hochporösen Mikrostruktur in ein Porennetzwerkmodell“, Masterarbeit, Hochschule Karlsruhe - Institut für Digitale Materialforschung, Karlsruhe, 2020.
- L. Griem, „Einfluss der geometrischen Anisotropie auf das Benetzungsverhalten poröser Membranstrukturen“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2020.
- F. Link, „Aufbereitung von Skeletten poröser Strukturen durch Graphen“, Projektarbeit, Hochschule Karlsruhe - Institut für Digitale Materialforschung, Karlsruhe, 2019.
- W. Kunz, „Simulative Benetzungsuntersuchung in porösen Membranstrukturen mithilfe der Phasenfeldmethode“, Masterarbeit, Karlsruher

Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2019.

- P. Zeltner, „Sensitivitätsanalyse der Segmentierung von CLSM-Datensätzen poröser Membranen“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2019.
- G. Pan, „Numerical capillary rise experiments with different cross sections“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2018.
- A. Elkhoshet, „Untersuchung eines quantitativen Modells zur Beschreibung der reaktiven und diffusiven Transportvorgänge in Lateral-Flow-Tests“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2018.
- X. Fu, „Bildverarbeitung und Parameterextraktion aus 3D-Datensätzen poröser Materialien“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2018.
- D. Pan, „Simulation und Evaluation der zeitabhängigen Strukturgestaltung von Polymermembranen“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2018.
- B. Frank, „Simulationsstudie zum hydraulischen Widerstand in generierten Sandstrukturen“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2017.
- I. Magouh, „Simulationsstudie zur Validierung von Pace3D für Umströmungsvorgänge von Hindernissen in einem Rohr“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für angewandte Materialien (IAM-CMS), Karlsruhe, 2017.