

Hidrofób folyadékfelületen létrejövő cseppprobbanás jelenségének vizsgálata

Tasnádi Bálint, Rossz Koppány

Eötvös József Gimnázium és Kollégium, Tata

mentor: dr. Szeidemann Ákos

1. Absztrakt

Kísérleteinkben egy ismert áramlástan jelenség, a Marangoni-effektus egyik izgalmas esetét vizsgáltuk. Magával a problémával a 2022-es IYPT verseny kiírásában találkoztunk, így több hónapos kutatómunkánk eredményeit mutathatjuk be a dolgozatban. A jelenség lényege, hogy ha egy hidrofób folyadékfelületre egy jól megválasztott folyadékelegy (pl. víz-etanol) egy cseppjét ejtjük, akkor bizonyos kezdeti feltételek esetén a folyadék felszínére hulló csepp szétterülés után kisebb cseppekre esik szét. A jelenség alapvető oka az elegy illékonyabb komponensének párolgása miatt a hidrofób felülettel való érintkezés közben kialakuló felületi feszültség gradiens.

Méréseink célja elsősorban a szakirodalomban található eredmények reprodukálása volt. Ez önmagában kihívást jelentett számunkra, ugyanis sem a vizsgálatra alkalmas technikai összeállítás, sem a változtatható paraméterek és változók mérése, majd az eredmények kiértékelése nem triviális. A cseppprobbanást nagy méretű Petri-csészében hoztuk létre. A megfelelő képanyag elkészítéséhez saját fejlesztésű, speciális megvilágítást (használt lapmonitorból) alkalmaztunk. Méréssorozatainkban változtattuk mindhárom folyadék anyagi minőségét (olyan esetet is, amelyre nem találtunk irodalmi adatot), az elegy százalékos összetételét, valamint a csepp méretét. A kiértékelés során vizsgáltuk a csepp terülésének, majd összehúzódásának időbeli lefolyását, a kialakuló cseppek méretét és számát.

A jelenségnek számos természeti és ipari alkalmazása van, ezért a folyamat létrejöttének határeseteit, illetve a dinamikáját is érdemes pontosan feltárni. Középiskolai laboratóriumban végzett munkánkkal ezt kívántuk támogatni.

2. Bevezető

A Marangoni-hatás egy határfelület menti áramlás, amit egy felületi feszültség -gradiens indukál. A felületi feszültség-gradienst indukálhatja hőmérséklet-gradiens [20], vagy, mint esetünkben, felületaktívanyagkoncentráció-gradiens [1-10; 19]. Ez a hatás szerepet játszik egyes élőlények víz felületén történő mozgásában [1], de fontos tényező a félvezető gyártásban is, a szilíciumlemezeket a többiek között Marangoni-hatás segítségével is szárítják [2].

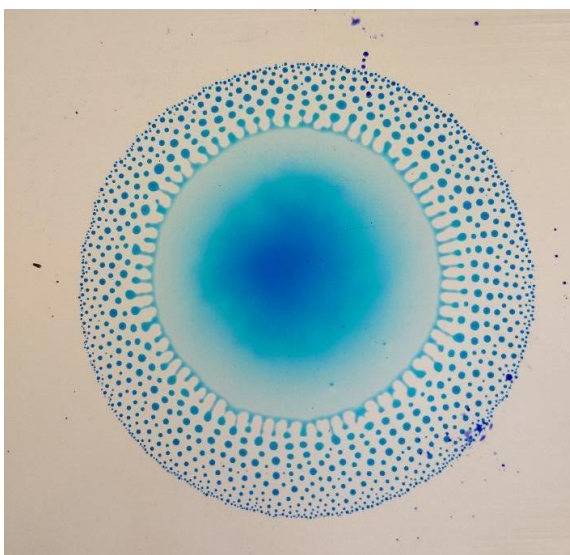
2.1 Irodalmi áttekintés

Az eddigi tanulmányok a témáról többnyire olyan esetekről számolnak be, amikor a felületifeszültség-gradienst hagyományos felületaktív anyagok behozatalával (nátrium-alkil-szulfátok, alkil-trimetilammónium-halidok) érik el [3-6].

Eredetileg azonban az ún. borkönnyekben fedezték fel a jelenséget [7]. Ebben az esetben a felületaktív anyag a bor etil-alkoholja, és a felületifeszültség-gradienst ennek az egyenetlen párolgása okozza: ahogy a bor a pohár falára kerül, nedvesíti azt, azonban idővel az alkohol elpárolog, növelve a maradék folyadék felületi feszültségét, ez Marangoni-áramokhoz vezet a pohárban lévő borból az üveg felé, amik könnyeszerű oszlopokban mutatkoznak meg. Ezt a jelenséget azóta pontosabban is vizsgálták [8].

2.2 Célkitűzés

Dolgozatunk egy, a borkönnyekhez mechanizmusában hasonló jelenséget mutat be: párolgás indukálta Marangoni-hatást egy olajágyra cseppentett elegy terülésében. A problémát a 2021-22-as IYPT témái között ismertük meg. Az IYPT probléma hivatalos leírása: „Előfordulhat, hogy ha egy víz és más folyadék (pl.: alkohol) keverékéből egy cseppet hidrofób folyadék (pl.: olaj) felszínére csöppentünk, akkor a létrejövő csepp több kisebb cseppekre esik szét. Vizsgáld meg a szétesést befolyásoló paramétereket és a véglegesen kialakuló cseppek méretét.”[22]. A konkrét jelenséget eddig három tanulmány írta le: először Keiser és munkatársai [9] vizsgálták a csepp terülését, az elegyek párolgási rátáit és a csepp vastagság-profilját, majd Hasegawa és Manzaki [10] vizsgálták a hőmérséklet hatását, Seyfert és Marin [24] pedig a színezékanyag hatását.



1. ábra: Csepprobbanás (saját felvétel)

3. Elméleti megalapozás

3.1 Nedvesítés

A jelenség feltétele, hogy a csepp elterüljön az olajon. A terülés feltétele a nedvesítés, azaz, hogy legyenek másodrendű kölcsönhatások a csepp és az olaj között (adhéziós erők), illetve ezek nagyobbak legyenek a cseppen belüli másodrendű kölcsönhatásoknál (kohéziós erők). Az adhéziós erők a csepp terüléséhez vezetnek, a kohéziósak a csepp gömbölyödéséhez (2. ábra). Így a jelenség feltétele:

$$W_{adh} - W_{koh} > 0$$

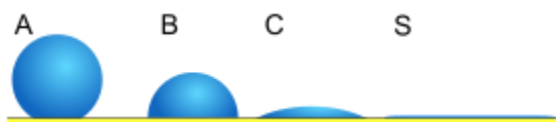
$$(\gamma_{ma} + \gamma_{oa} - \gamma_{mo}) - (2\gamma_{ma}) > 0$$

$$\gamma_{oa} - \gamma_{mo} - \gamma_{ma} > 0$$

Bevezethetünk egy S területi paramétert:

$$S = \gamma_{oa} - \gamma_{mo} - \gamma_{ma}$$

Terülést várunk, ha $S > 0$.



2. ábra Nedvesítés fokai: A – nincs nedvesítés; B – alacsony nedvesítés; C – magas nedvesítés; S – tökéletes nedvesítés (MesserWoland, CC-BY-SA-2.5)

3.1.1 Nedvesítés víz és olaj között

A vízben dipólusos molekulái között erős másodrendű kötésrendszer van jelen (hidrogénkötés), így nagyok a kohéziós erők. Az olaj – esetünkben napraforgóolaj, nagyrészt gliceril trioleát – hosszú szénláncai apolárisak, nagyon gyengék az adhéziós erők, így a csepp nem terül el.

3.1.2 Nedvesítés alkohol és olaj között

Kis szénatomszámú alkohol molekulák között több másodrendű kölcsönhatás is van: hidrogénkötés, dipól-dipól kölcsönhatás, diszperziós kölcsönhatás. Egy alkohol molekula csak egy hidrogénkötést tud kialakítani, míg egy víz molekula kettőt, így az egyértékű alkoholokban gyengébbek a hidrogénkötések, mint a vízben, így az alkoholon belüli kisebbek a kohéziós erők, mint a vízben.

Van másodrendű kölcsönhatás alkohol molekulák és olajok között: diszperziós kölcsönhatás. Kohéziós erők kisebbek, mint a víznél, adhéziós erők nagyobbak, így az alkohol elterül.

3.1.3 Nedvesítés víz-alkohol elegy és olaj között

Az alkohol kialakít másodrendű kötések a vízzel és az olajjal is, így, ha az elegy kezdeti alkohol-koncentrációja elég nagy, az elterül. Ezek alapján a jelenség feltétele az, hogy az elegy alkoholtartalma, ϕ_0 , nagyobb, mint egy határkoncentráció, ϕ_c . Az 1. táblázat tartalmazza ϕ_c általunk meghatározott értékeit különböző alkoholokra, illetve acetona. ϕ_c értékét addig növeltük, amíg nem tapasztaltuk a jelenséget.

Általánosságban elmondhatjuk, hogy kis szénatomszámú alkoholoknál ϕ_c a szénatomszámmal csökken, ahogy azt a Traube-szabály is leírja.

Felületaktív anyag	ϕ_c	Gőznyomás (kPa) 20°C-on
Metanol	0,875±0,025	13,02 ^[11]
Etanol	0,6375±0,0225	5,79 ^[12]
1-Propanol	0,375±0,025	1,99 ^[13]
2-Propanol	0,350±0,025	4,4 ^[14]
1-Butanol	-	0,73 ^[13]
Aceton	0,763±0,013	25,54 ^[15]
Víz	-	2,34

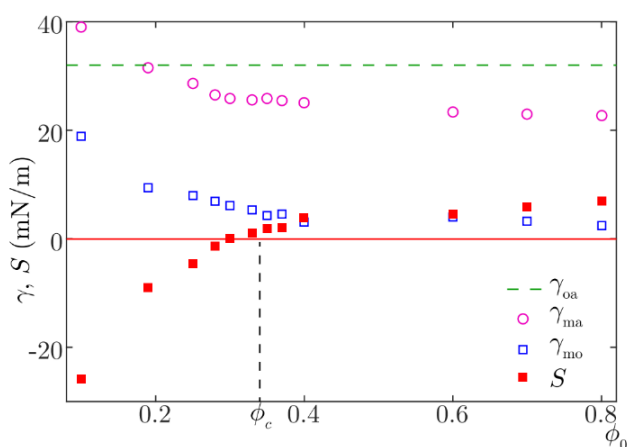
1. táblázat ϕ_c különböző anyagokra

Nagyobb szénatomszámú alkoholok sokkal rosszabbul oldódnak vízben, így azoknál a jelenség nem figyelhető meg. Emellett ezek az anyagok nehezebben is párolognak, így a jelenség tovább tart.

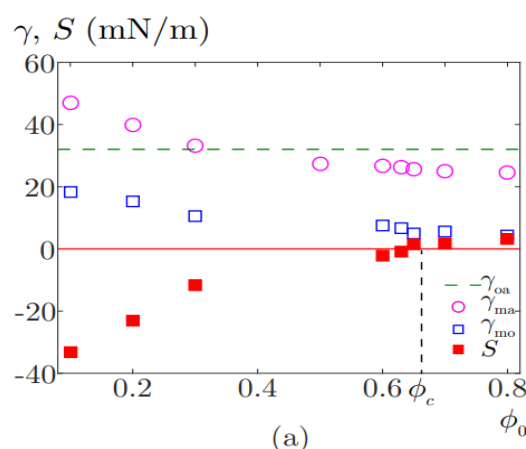
Az alkohol típusa a határkoncentráción kívül a jelenség sebességében is szerepet játszik, konkrétan az egyes anyagok párolgási rátája, amit kvalitatívan a gőznyomásuk ad meg (1. táblázat). A jelenséget akkor lehet pontosan számszerűen leírni, ha a használt felületaktív anyag párolgásához képest elhanyagolható a víz párolgása. Etanol esetében ez a közelítés helyes: a jelenség időtartamában (nagyságrendileg 30 másodperc) az etanol párolgási rátája sokkal nagyobb a használt koncentrációkon, mint a vízé [16; 9], így a víz párolgását tekinthetjük elhanyagolhatónak.

3.2 Felületi feszültségek

Az egyes fázisok közötti felületi feszültségeket nem volt lehetőségünk megmérni, ezért [9] méréseit használjuk. Az olaj-levegő (γ_{oa}), keverék-olaj (γ_{mo}), illetve a keverék-levegő (γ_{ma}) felületi feszültségeket ábrázolva látszik, hogy az alkohol koncentráció növelésével az egyes felületi feszültségek csökkennek, így az S területi paraméter nő, zérushelye ϕ_c , a felületaktív anyagra jellemző kritikus koncentráció.



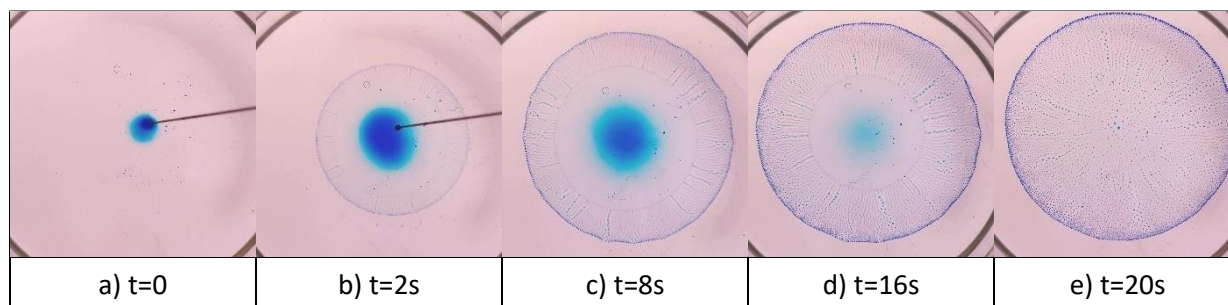
3. ábra: Felületi feszültségek és S paraméter 2-propanolra [9]



4. ábra: Felületi feszültségek és S paraméter etanolra [9]

3.3 Terülés

Ha $\phi_0 > \phi_c$, a csepp elterül az olajon (5/a; b; c; d; e ábra). A terülés közben a csepp vastagsága nem állandó, kijebb vékonyabb. Ezt kvalitatívan a belső csepp színéből is meg lehet határozni (5c. ábra).



5. ábra: A jelenség szakaszai. A csepp térfogata: $\Omega_0 = 50\mu\text{l}$; $\phi_0 = 0,450$ 2-propanol. A keverékhez metilkék indikátort adtunk. (saját felvételek)

Terülés közben az alkohol állandóan párolog, és mivel annak párologása csak a felülettől és időtől függ:

$$\Delta m \propto At$$

a csepp koncentrációja nem egyenletesen változik: a vékonyabb részeiben gyorsabban csökken, mint a közepén. A helyi koncentrációval viszont a helyi felületi feszültség is változik, és amikor eléri ϕ_c -t, a felületi feszültség túllépi a terüléshez elégséges maximumot, tehát $S < 0$, a terülés megáll.

Mivel a belső csepp közepén a legvastagabb, feltételezhetjük, hogy közepén a koncentráció folyamatosan ϕ_0 a jelenség idejében.

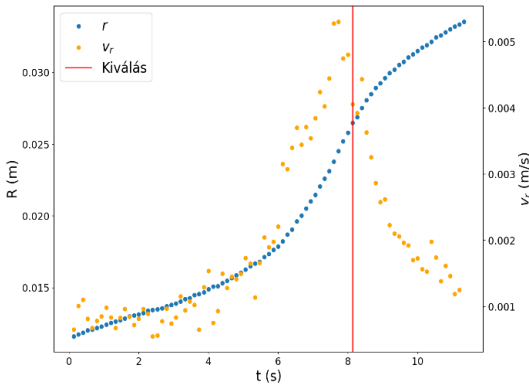
3.3.1 Marangoni áram

A cseppben az alkohol párologása által indukált felületi feszültség-gradiens Marangoni áramokhoz vezet. Az ezt hajtó feszültség arányos a felületi feszültség gradiens nagyságával:

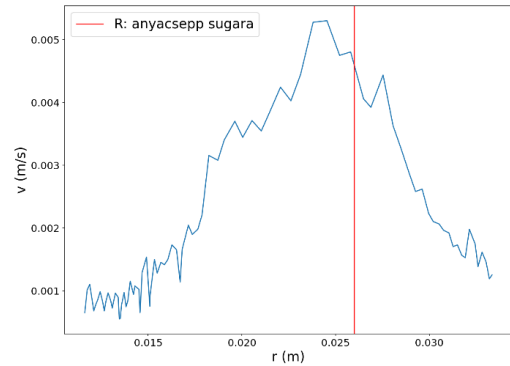
$$\sigma_M \propto \frac{\Delta\gamma}{R_{max}}$$

ahol $\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_0$, hiszen a belső csepp közepén a koncentráció ϕ_0 , a szélén pedig ϕ_c . Fontos megjegyezni, hogy ez az összefüggés csak akkor igaz, ha a csepp területe megállt, azaz a perem koncentrációja ϕ_c , így a továbbiakban csak a maximális sugárra tudunk összefüggéseket felállítani.

Az áramlási sebesség méréséhez CaCO_3 port szórtunk a már elterült csepp felszínére. A por mozgását követve azt láttuk, hogy a csepp közepén a sebesség nagyon alacsony, majd nő az "anyacsepp" pereméig, ahol a kiválás után az olajon fékeződik (6. és 7. ábra).

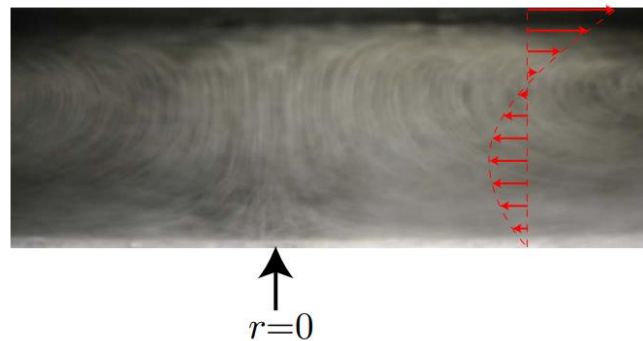


6. ábra: A cseppbe szórt CaCO_3 por sugár-idő, illetve sebesség-idő grafikonja. Saját mérés.



7. ábra: A cseppbe szórt CaCO_3 por sebessége az anyacsepp középpontjától való távolság függvényében. Saját mérés.

Az olajgygyba hungarocell gyöngyöt helyeztünk, majd annak is követtük a mozgását. A csepp felületére szórt krépor és az olaj felső részébe tett polisztirol gyöngy sebessége közel egyenlő volt, tehát nincs nyírás a keverék csepp és az olaj között. Ezt megerősíti [9] mérése is: az olajgygyban SiO_2 részecskék mozgását oldalról követték, a részecskék sebesség-profilja (vörös) az olajgygyban mutat nyírást (8. ábra).



8. ábra: Az olajba szórt kvarchomok por képei egymásra illesztve. A vörös sebesség-vektorok nyírásra utalnak. [9]

Az olajban látható nyírás arra utal, hogy a viszkózus disszipáció az olajban történik, nem látható nyírás az olaj és a keverék csepp között. Így gyakorlatilag tekinthetjük az olajat és a keverék cseppet egy közeghatárnak, $\gamma = \gamma_{mo} + \gamma_{ma}$ effektív felületi feszültséggel.

Az olajban az áramlás az olaj felületéről indul, és lefele terjed. Vastagsága az idő függvényében: $\delta(t) \approx 5,0\sqrt{\nu t}$ [17], ahol ν az olaj kinematikai viszkozitása, $\nu \approx 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ napraforgóolajra. Nálunk az olaj 10 mm magas volt, ezt δ pár másodpercen belül eléri, míg a jelenség több, mint fél percig tart. Így jó közelítés, hogy a jelenség folyamán az olaj áramlási mélysége H (az olajgygy mélysége), tehát abban a viszkózus feszültség $\sigma_o = \frac{\eta_{olaj} V_{olaj}}{H}$ (newtoni viszkozitás törvény).

Hogy megfeleljünk a feszültségkontinuitásnak, egyenlővé tesszük a tangenciális feszültségeket a határfelületnél [18]:

$$\sigma_M = \sigma_o$$

$$V_{Rmax} \propto \frac{\Delta\gamma H}{\eta_{olaj} R_{max}}$$

Vezessük be τ -t, mint a jelenség karakterisztikus idejét. Feltételezzük, hogy igaz, hogy

$$\tau \propto \frac{R_{max}}{V_{Rmax}}$$

Az elpárolgott alkohol mennyiség arányos az idővel, a területtel (sugár négyzete), és a párolgási fluxus és sűrűség szorzatával:

$$(\phi_0 \Omega_0 - \phi_t \Omega_t) = \rho j_v \pi \int_{t_0}^t R^2(t) dt$$

Ahol $j_v = \frac{\Delta m}{\Delta t \rho}$, a párolgási sebesség osztva a sűrűséggel.

Abban a pillanatban, amikor $\tau \sim t$, azaz $R = R_{max}$, igaz, hogy

$$(\phi_0 \Omega_0 - \phi_c \Omega_{Rmax}) \propto \rho j_v R_{max}^2 \tau$$

hiszen az a koncentráció, aminél a csepp nem terül tovább a kritikus koncentráció. Mivel az R -t függvény R_{max} -ra tengelyesen tükrös, τ arányos lehet R_{max} eléréséhez szükséges idővel, vagy a teljes robbanás idejével.

Ha feltételezzük, hogy a jelenség során a víz nem párolog, akkor felhasználhatjuk a víz megmaradását:

$$(1 - \phi_0) \Omega_0 = (1 - \phi_c) \Omega_{Rmax}$$

Ezt az előző arányosságba helyettesítve Ω_{Rmax} kiesik.

Innen algebrai úton eljuthatunk a következő összefüggésig:

$$R_{max}^2 \tau \propto \frac{\Omega_0 \left(\frac{\phi_0 - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)}{j_v}$$

j_v állandónak vehető [9].

Az eddigi összefüggéseket egyesítve:

$$R_{max} \propto \left(\frac{(\phi_0 - \phi_c) \Delta \gamma H \Omega_0}{(1 - \phi_c) \eta_o j_v} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Ahol:

ϕ_0 a kezdeti keverék tömegszázalékos koncentrációja

ϕ_c a terüléshez szükséges minimális koncentráció

$\Delta \gamma = \gamma_c - \gamma_0$

H az olajkád mélysége

Ω_0 a cseppentés térfogata

η_o az olaj dinamikai viszkozitása

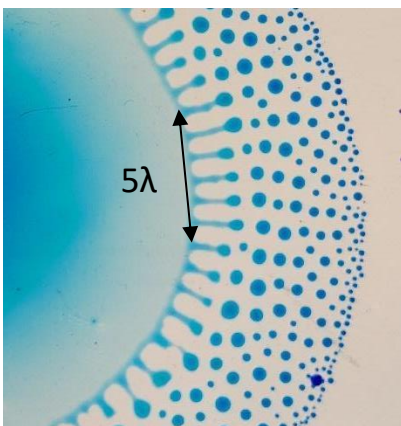
j_v az alkohol párolgási fluxusa, tömegre vetített párolgási sebesség és a sűrűségének hányadosa

A továbbiakban R_{max} -ként hivatkozunk a mért maximális sugárra, R^* -ként pedig a fenti összefüggés segítségével számított karakterisztikus sugárra. Méréseinkkel bebizonyítjuk, hogy a kettő között valóban egyenes arányosság áll fent.

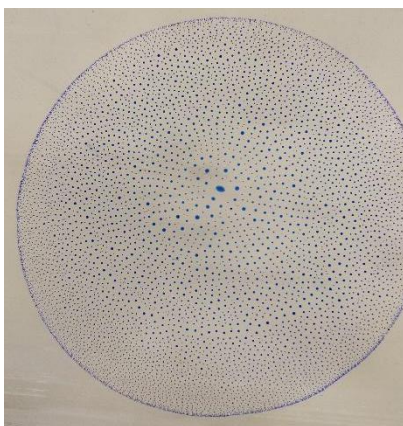
3.4 Cseppprobbanás

A terülés megálltával a felületi feszültség gradiens továbbra is fennáll, így a Marangoni áram nem áll meg: folyadékot mozgat a csepp közepéből a pereme felé. Mivel tovább már nem terül a csepp, vagy a terülés lassabb, mint a Marangoni áram, kialakul egy vastag, instabil perem. A cseppentéstől néhány tizedmásodperc alatt a perem instabilitása addig nő, hogy ujjszerű cseppforrások alakulnak ki, amelyekből a jelenség teljes ideje alatt kis cseppek válnak ki. Ezek a leválások nagy térfogatvesztést okoznak, így az anyacsepp összemegy.

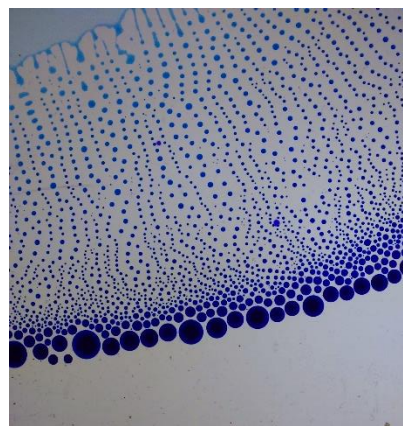
Erre a jelenségre több különböző elmélet is létezik. Egyesek a Plateau-Rayleigh instabilitáshoz hasonlítják [4; 9], mások a Rayleigh-Taylor instabilitáshoz, és a hullámhosszt az Eötvös-szám segítségével határozzák meg [19], megint mások a kapilláris számot használják fel [20; 21]. Utóbbival mutatnak méréseink némi egyezést, azonban azok nagy szórása miatt az egyezés nem bízható. A kezdeti koncentráció növelésével az instabilitás λ hullámhossza (9. ábra) csökken, a maximális sugár, illetve a karakterisztikus idő nő, így nagyobb kezdeti koncentrációnál több végső cseppet várunk.



9. ábra: Az instabilitás közelről,
 $\phi_0 = 0,400$ 2-propanol. Saját felvétel



10. ábra: A végső cseppek
 $\phi_0 = 0,450$ 2-propanol. Saját felvétel.

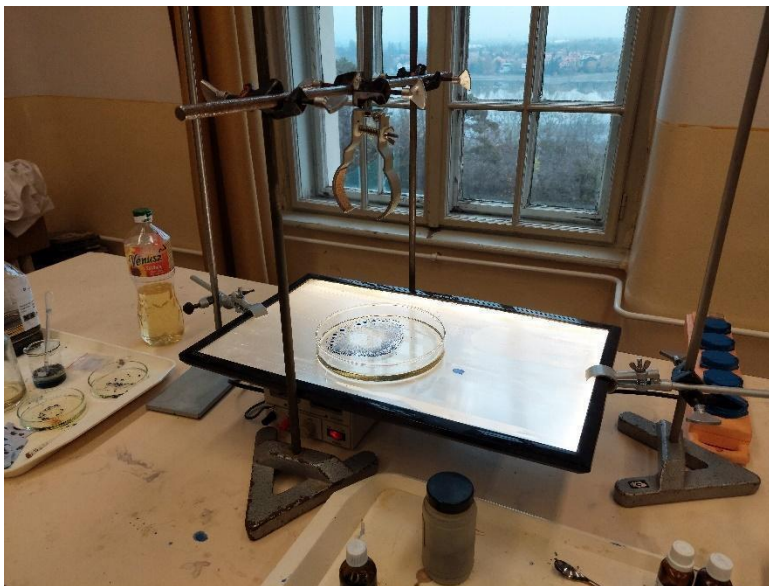


11. ábra: Kis cseppek koagulációja a
külső peremen. $\phi_0 = 0,500$ 2-
propanol. Saját felvétel.

Miután az anyacsepp teljesen összemegy, csak a kis cseppek maradnak (9. ábra). A kirepülő kis cseppek lefékeződnek az olajon, majd koagulálnak (10. ábra). Ezt segíti a további párolgás, ami növeli a kis cseppek felületi feszültségét, így azok közelednek egymáshoz. Néhány perc múlva az összes kis csepp az eredeti cseppentés helyszínére kerül.

4. Gyakorlati megvalósítás

A jelenség pontos vizsgálata gyakorlati szempontból nem triviális feladat. Néhány mikrométer vastag folyadékréteget kell úgy vizualizálni, hogy az pontosan elemezhető legyen, így kulcsfontosságú a megvilágítás. Először egy hagyományos írásvetítővel próbálkoztunk, azonban a pontszerű fényforrásra túl érzékeny volt a kameránk. Az ideális megoldást egy rossz LCD monitor újrahasznosítása hozta el: az LCD réteget eltávolítottuk, és az eredeti LED háttérvilágítást nagyobb teljesítményű LED szalagra cseréltük. A diffúzor rétegeket visszahelyezve egy homogén megvilágítót kaptunk, amin méréseinket egy 20cm átmérőjű Petri-csészében végezhetjük.

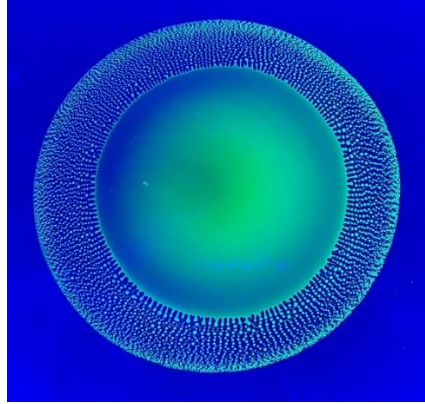


12. ábra: A mérési összeállítás.

Szintén nem triviális feladat a pontos cseppentés: minél gyorsabban és pontosabban kell az olajra cseppenteni a keveréket. Kisebb térfogatokra ($10\mu\text{l} \leq \Omega_0 \leq 80\mu\text{l}$) Hamilton fecskendőt használtunk, közepesekre (100; 150 μl) mikropipettát, nagyobbakra 1ml-es üveg mérőpipettát.

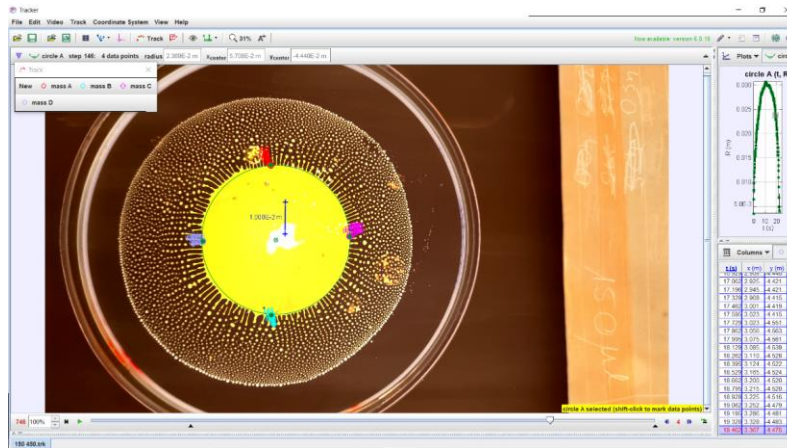
Annak érdekében, hogy a csepp könnyen látható legyen, célszerű azt megfesteni. Ételszínezéket használva túlságosan megváltoztatnánk az elegy koncentrációját, így metilkék indikátor port használtunk. Mivel a metilkék egy nagyon potens színezék, 10g elegybe elégséges körülbelül 0,01g színezék. Nagyobb koncentrációkon a csepp jobban elterül, vékonyabb réteget alkot, így több indikátort igényel. Az alkohol párolgásával az indikátor kiválik az oldatból, kedvezőtlen eredményt hozva. Ideálisan interferometriát kéne használni, így nem lenne szükség színezékre [9], azonban vékonyfilm-interferencia csak elég kis cseppentési térfogatoknál ($\sim < 10\mu\text{l}$) működne.

Egy másik célravezető vizualizációs megoldás lehet a fluoreszcencia. A keverékekbe néhány század gramm fluoreszcein nátrium sót adtunk, majd a petri-csészét 490 nm hullámhosszú LED szalaggal világítottuk meg (13. ábra). Ez a megoldás előnyösebb lehet a hagyományos színezékeknél, mert kevesebb indikátor is elégséges lehet, és vízben sokkal jobban oldódik, mint a metilkék, így elkerülhetjük a kiválást.



13. ábra: fluoreszcenciás vizualizáció

A videót 4K 30fps-ben rögzítettük, ami kellő felbontást biztosított a kis cseppek felismeréséhez. A területet a *Tracker – Video Analysis and Modeling Tool* szoftverrel végeztük (14. ábra).

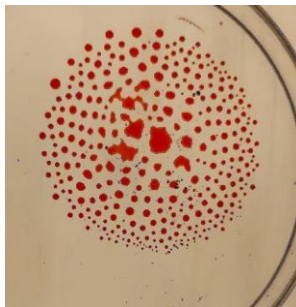


14. ábra: A terület elemzése a *Tracker* szoftver segítségével

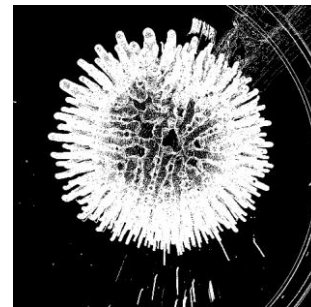
A kis cseppek felismerését egy *cv2* alapú *Python* programmal valósítottuk meg. Minden képkockát levágunk, hogy a petri-csészén kívül ne elemezzen, majd binarizáljuk, felismerjük a kontúrokat, és megszámloljuk azokat.



$100\mu\text{l } \phi_0 = 0,425$ 2-propanol-víz elegy, $t=t_{\text{exp}}$, binarizálva



$100\mu\text{l } \phi_0 = 0,425$ 2-propanol-víz elegy, $t=t_{\text{exp}}$, kontúrok bejelölve



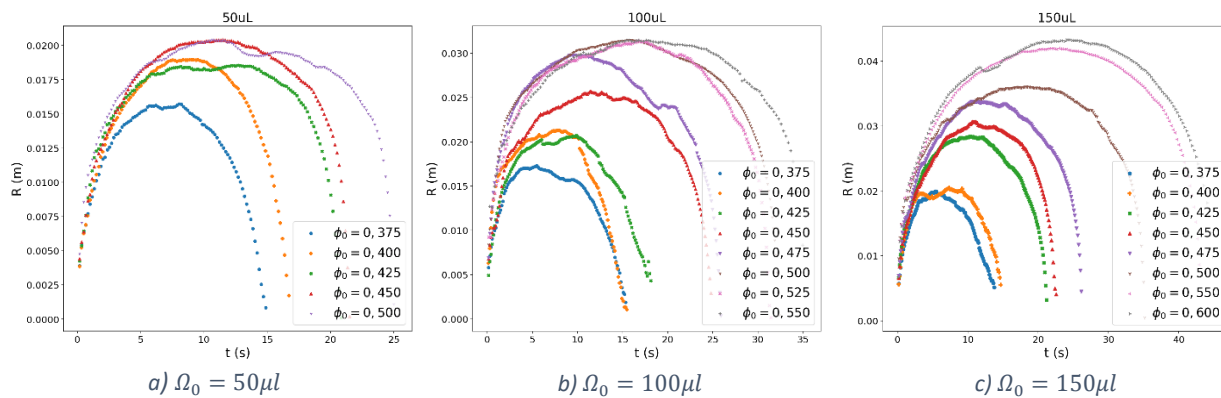
$100\mu\text{l } \phi_0 = 0,425$ 2-propanol-víz elegy, kontúrok egymásra illesztve

15. ábra: a cseppfelismerés menete

5. Eredmények

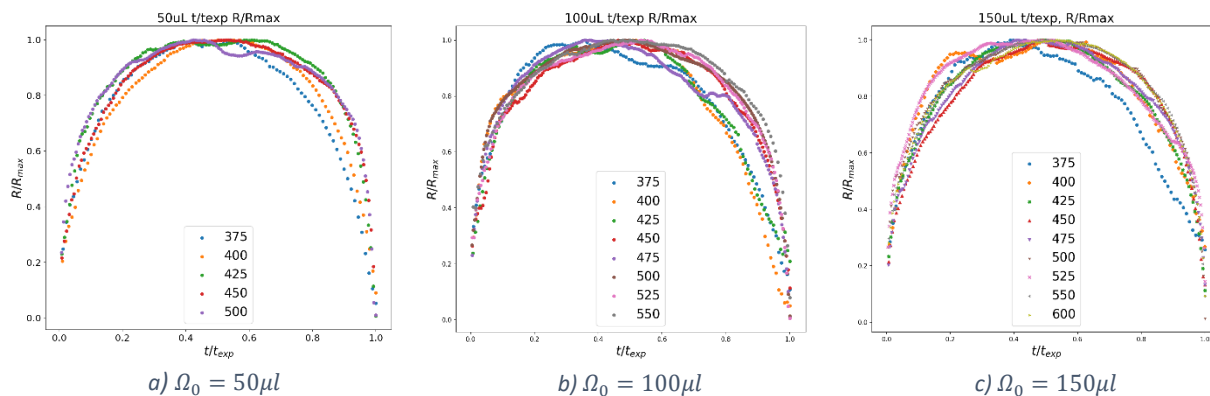
5.1 Belső csepp sugara az időben

A belső csepp sugarát körillesztéssel határoztuk meg a *Tracker* segítségével. Azt az idő függvényében ábrázolva különböző koncentrációjú keverékekre azt láttuk, hogy az összes függvény hasonló alakú, a koncentráció növelésével R_{max} és t_{exp} nő (16. ábra).



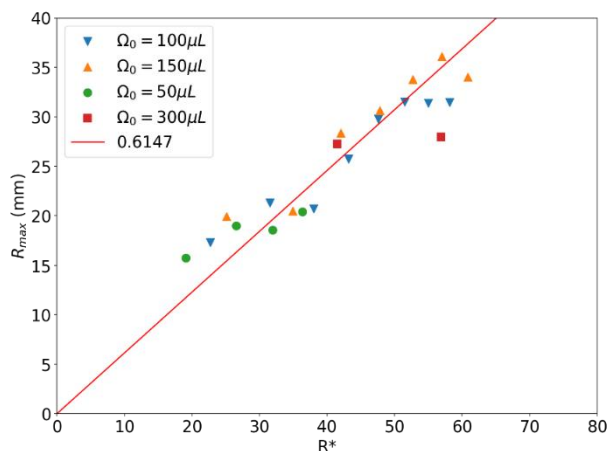
16. ábra: A belső csepp R sugara az időben. 2-propanol (saját mérések)

A függvényeket R_{max} -ra és t_{exp} -re normálva az összes pont egy görbére esik (17. ábra), ezért használhattunk az elméleti leírásban arányossági törvényeket R_{max} és t_{exp} meghatározására.



17. ábra: A belső csepp sugara az idő függvényében, R_{max} -ra és t_{exp} -re normálva. 2-propanol (saját mérések)

A várható karakterisztikus sugárra kialakított elméleti modellre jól illeszkednek a mérési adatok (18. ábra).



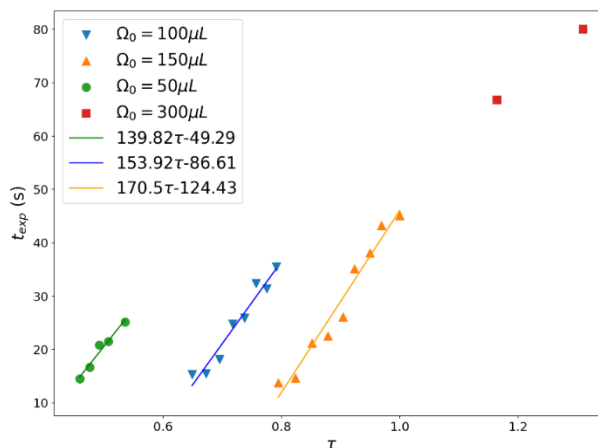
18. ábra: Számított R^* és mért R_{max} . Az egyenes origón átmenő illesztés. (saját mérések)

Az elméleti leírást ki lehet fejezni a jelenség τ karakterisztikus idejére is:

$$\tau \propto \left(\frac{(\phi_0 - \phi_c) \eta_o \Omega_0}{(1 - \phi_c) \Delta \gamma H j_v} \right)^{\frac{1}{2}}$$

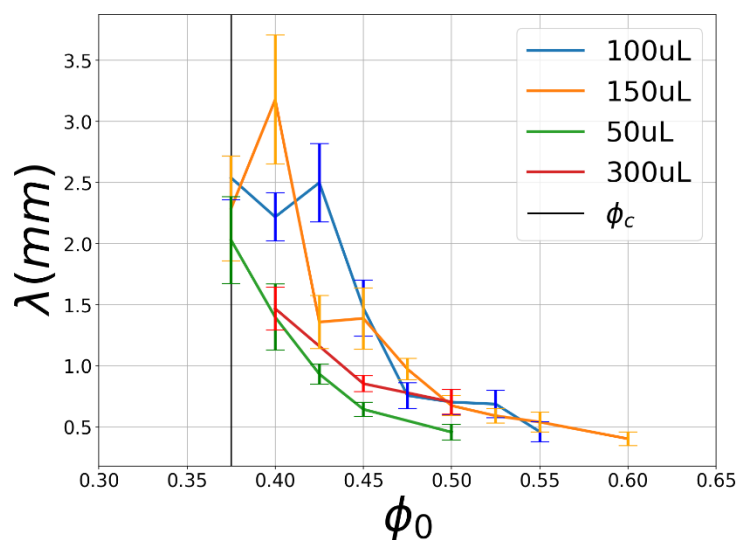
Ezt a méréseinkkel összehasonlítva azt látjuk, hogy az azonos térfogatú cseppentések mind ugyanolyan meredekségű egyenesre illeszkednek, tehát az elméletünk részben helyes, azonban a különböző zérushelyek egy tranziens jelenségre utalnak (19. ábra).

Nagy hibák vannak jelen az idő méréseiben, nagyrészt a jelenség elejének és végének pontos meghatározása miatt.



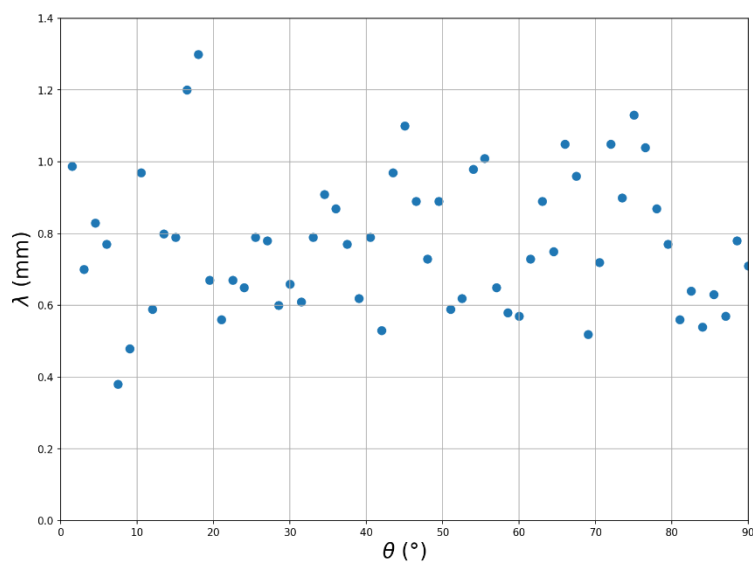
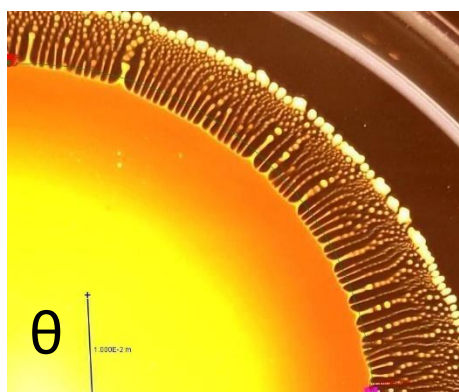
19. ábra: Számított τ és mért t_{max} . Az egyenesek illesztések. (saját mérések)

5.2 Instabilitás hullámhossza



20. ábra: Instabilitás hullámhossza ϕ_0 függvényében. 2-propanol (saját mérések)

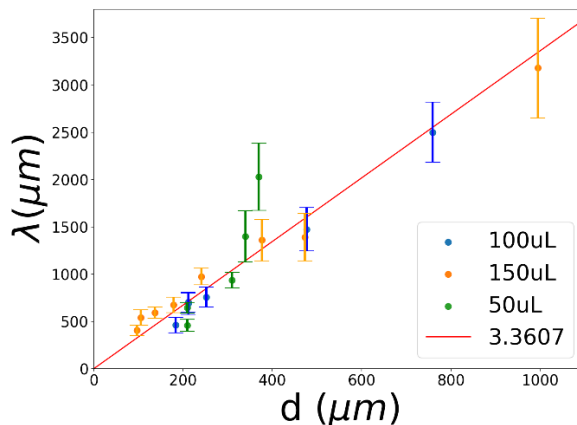
Az instabilitás hullámhossza (λ) két cseppforrás távolsága. Ez a hullámhossz egy cseppentésen belül időben gyakorlatilag állandó, így az anyacsepp növekedésével új források jelennek meg, csökkenésével pedig eltűnnek. Ez a mérés 5 szomszédos forrás távolságai átlagából készült (20. ábra), viszont egy cseppen belül nagy λ szórása (21. ábra)



21. ábra: Instabilitás hullámhossza egy cseppen belül (saját mérések)

Plateau-Rayleigh elmélet

A Plateau-Rayleigh instabilitásra jellemző, hogy egyszerű esetekben a leginstabilabb hullámhossz $\lambda = 9,01d$, ahol d a perem vastagsága. Méréseink mutatnak egyezést ezzel az elmélettel, azonban az illesztett egyenes meredeksége nem 9 (22. ábra).



22. ábra: instabilitás hullámhossza a maximális sugár elértekor a perem szélessége függvényében (saját mérések)

Dawn és Troian elmélete

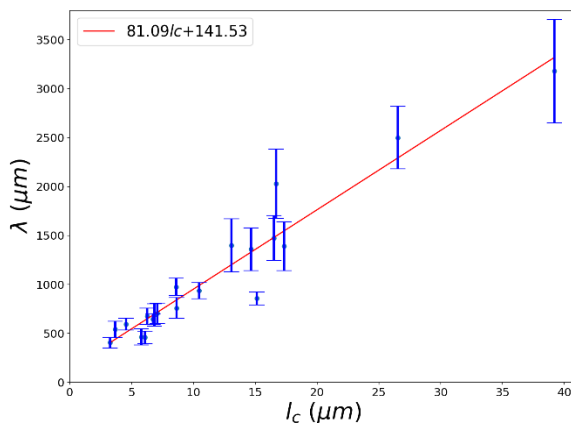
Dawn és Troian [20] egy hőmérséklet-gradiensnek kitett, függőlegesen áramló folyadékréteg instabilitását vizsgálták. Elméletük szerint a folyadékréteg instabilitásának hullámhossza arányos egy l_c karakterisztikus hosszal:

$$\lambda \propto l_c = h_{\min}(3Ca)^{\frac{1}{3}}$$

ahol $h_{\min}$ a vastag perem előtti legkisebb vastagság, $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ pedig a kapilláris szám. Felhasználva a korábbi V_{Rmax} -ra vonatkozó arányosságot:

$$\lambda_{Rmax} = h_{\min} \left(3 \frac{\eta_{kev} \Delta \gamma H}{\eta_{olaj} R_{max} \gamma} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

Méréseink ezzel az elmélettel is mutatnak egyezést (23. ábra).



23. ábra: instabilitás hullámhossza a maximális sugár elértekor l_c függvényében (saját mérések)

A színezék hatása az instabilitás hullámhosszára

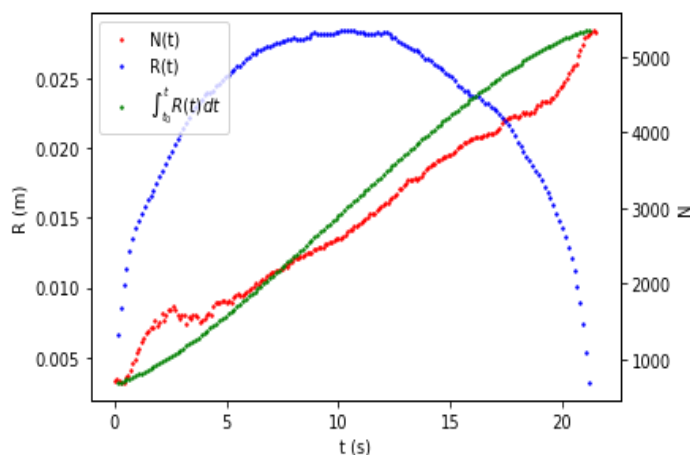
Seyfert és Marin [24] vizsgálatai alapján a színezőanyag nagyban befolyásolja a jelenség paramétereit, különös tekintettel az instabilitás hullámhosszára, és így a kis cseppek számára. Az instabilitás mérése során tapasztalt jelentős szórás nagyban nehezíti az elméletek ellenőrzését, ez a szórás viszont tapasztalataink szerint a metilkék színezék koncentrációjával csökken. Célravezető lehet, ha metilkék helyett fluoreszceint használunk, hiszen az emissziós fényét sokkal kisebb koncentrációkon is érzékelhetjük. Munkánk további részében ezt a vizualizációs módszert szeretnénk tovább vizsgálni.

5.3 Végző cseppek száma

A csepprobbanás sokezer kis cseppet eredményez. A cseppek száma az időben könnyedén leírható lenne a következőként:

$$N(t) = 2\pi \int_{t_0}^t \frac{R(t)}{\lambda(t)} f(t) dt$$

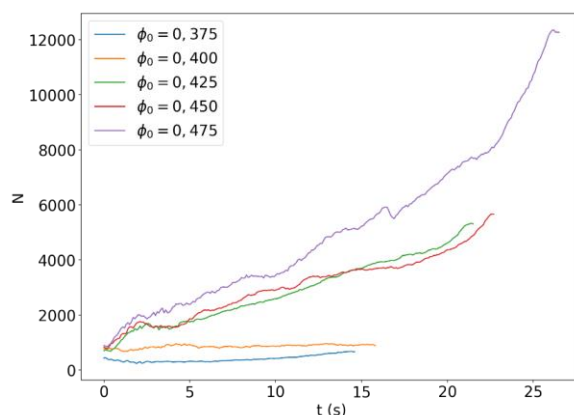
Ehhez azonban ismerni kéne az instabilitás hullámhosszát és frekvenciáját, aminek mérése nagyon pontatlan. Ha feltételezzük, hogy ezek időben állandóak (ez vizuálisan jogos feltételezés lehet), akkor $N(t) \propto \int_{t_0}^t R(t) dt$, ezt trapéz módszerrel jól ki lehet számítani (24. ábra).



24. ábra: Csepp belső sugara, annak integráltja, és a felismert cseppek száma az idő függvényében (utóbbi kettő normálva van).

$$\phi_0 = 0,425; \Omega_0 = 150 \mu l, 2\text{-propaol (saját mérések)}$$

Ez sok hibára világít rá. A képfelismerés csak éles kép esetén működik, és amikor a kis cseppek kirepülnek, képük elmosódik a kezdetleges kameránk (okostelefon) miatt. A jelenség végén ezek megállnak, így a felismert cseppek száma megugrik. Ennél is jelentősebb a koaguláció, főleg nagyobb koncentrációkon, ami többeszes cseppvesztéshez vezet. $\phi_0 = 0,500$ feletti koncentrációkon gyakorlatilag lehetetlen felismerni a kis cseppeket a jelenlegi vizualizációs rendszerünkkel.



25. ábra: Felismert cseppek száma az időben. $\Omega_0 = 150\mu\text{l}$, 2-propanol (saját mérések)

A darabszámok pontos vizsgálata jobb képi eszközöket és további munkát igényel.

6. Kitekintés: más anyagok

A jelenség feltétele, hogy a kezdeti elegy teljesen nedvesítse az 'olajat', illetve hogy az egyik komponens sokkal illékonyabb legyen, mint a másik, és enélkül a csepp nedvesítési képessége csökkenjen. *Keiser, et al.* alkohol helyett egy halogénezett étert (metoxinonafluorobután) és víz helyett egy halogénezett szénhidrogént (perfluorodekalin) javasol, szilikonolaj ágyon. Mi sikeresen előidéztük a jelenséget acetonnal, bár a gyors párolgása miatt nem lehet olyan pontosan vizsgálni, mint a 2-propanolt.

7. Összefoglalás

Méréseinkkel vizsgáltuk a jelenség létrejöttének feltételeit, az egyes fázisok összetételét, illetve a sikeresen áthidaltuk a vizsgálat technikai nehézségeit. A területre felállított elméletünk jól összefoglalja az eddigi tanulmányokat, és ki is egészíti azokat. A terület mérése jól egyezik a rá vonatkozó elmélettel és a már meglévő tanulmányokkal. Munkánkkal reméljük, hogy népszerűsíteni tudjuk ezt a különleges hidrodinamikai jelenséget.

8. További tervek

Eddigi munkánkat folytatva szeretnénk vizsgálni az alternatív vizualizációs módszereket, elsősorban a fluoreszcein lehetőségeit az instabilitás vizsgálata során. Az instabilitás vizsgálatához szintén szükséges h_{min} pontos mérése, ezt interferometriával kívánjuk elérni.

Használt jelölések, rövidítések

- W_{adh} : adhéziós erők a keverék és az olaj között
- W_{koh} : kohéziós erők a keveréken belül
- γ_{ma} : keverék és levegő közötti felületi feszültség
- γ_{mo} : keverék és olaj közötti felületi feszültség
- γ_{oa} : olaj és levegő közötti felületi feszültség
- S : területi paraméter
- $\phi_c = \frac{m_{alkohol}}{m_{alkohol} + m_{víz}}$: keverék területéhez szükséges minimális koncentráció
- ϕ_0 : keverék kezdeti koncentrációja
- V_M : a Marangoni áramlás sebessége
- $V = V_M$: a csepp és az olaj áramlási sebessége
- $\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_0$: a belső csepp közepe és pereme közötti felületi feszültség különbség R_{max} -nál
- R : a belső csepp sugara
- R_{max} : a belső csepp maximális sugara
- $\gamma = \gamma_{mo} + \gamma_{ma}$: az olaj és a keverék effektív felületi feszültsége
- σ_M : Marangoni feszültség a cseppben
- σ_o : viszkozus feszültség az olajban
- δ : az olajban lévő viszkozus áramlás mélysége
- H : az olajág mélysége
- $\tau \sim t_{exp}$: a jelenség karakterisztikus ideje
- $R^* \sim R_{max}$: a belső csepp karakterisztikus sugara
- j_v : az alkohol párolgási fluxusa
- t_{exp} : a jelenség időtartama
- h_{min} : a vastag perem előtti minimális vastagság [9] becslése alapján

Hivatkozások

- [1] Bush, J. W., & Hu, D. L. (2006). WALKING ON WATER: Biocomotion at the Interface. *Annual Review of Fluid Mechanics Vol 38.*, 339-369. doi:10.1146/annurev.fluid.38.050304.092157
- [2] Wim Fyen, F. H. (2008). Chapter 19 - A Detailed Study of Semiconductor Wafer Drying. *William Andrew Publishing*, (old.: 795-854.). doi:10.1016/B978-0-323-29960-2.00019-8.
- [3] Roché, M., Li, Z., Griffiths, I. M., Le Roux, S., Cantat, I., Saint-Jalmes, A., & Stone, H. A. (2014). Marangoni Flow of Soluble Amphiphiles. *Physical Review Letters* 112., 20-23. doi:10.1103/PhysRevLett.112.208302
- [4] Wodlei, F., Sebilliau, J., Magnaudet, J., & Pimienta, V. (2018). Marangoni-driven flower-like patterning of an evaporating drop spreading on a liquid substrate. *Nature Communications* 9., 820. doi:10.1038/s41467-018-03201-3
- [5] Kim, H., Muller, K., & Shardt, O. (2017). Solutal Marangoni flows of miscible liquids drive transport without surface contamination. *Nature Physics* 13., 1105-1110. doi:10.1038/nphys4214

- [6] Sanatkaran, N., Kulichikhin, V. G., Malkin, A. Y., & Foudazi, R. (2018). Spreading of Oil-in-Water Emulsions on Water Surface. *Langmuir* 34, 37, 10974-10983. doi:10.1021/acs.langmuir.8b01435
- [7] Thomson, J. (1855). On certain curious Motions observable at the Surfaces of Wine and other Alcoholic Liquors. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.*, 330-333.
- [8] Fournier, J., & Cazabat, A. (1992). Tears of Wine. *Europhysics Letters* 20., 517-522.
- [9] Keiser, L., Bense, H., Colinet, P., Bico, J., & Reyssat, E. (2017). Marangoni Bursting: Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer. *Physical Review Letters* Vol. 118., 7-17. doi:10.1103/PhysRevLett.118.074504
- [10] Hasegawa, K., & Manzaki, Y. (2021). Marangoni fireworks: Atomization dynamics of binary droplets on an oil pool. *Physics of Fluids* 33. doi:10.1063/5.0041346
- [11] Gibbard H.F.; Creek J.L.: Vapor pressure of Methanol from 288.15 to 337.65 K. *J.Chem.Eng.Data* 19 (1974) 308-310
- [12] Kahlbaum G.W.A.; von Wirkner C.G.: 1.Hälfte (Vol. 2a). *Monograph* (1897) 1-222 (Dortmund Data Bank)
- [13] Kemme, Herbert R.; Kreps, Saul I., Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, 1969, 14, 1, 98-102
- [14] ILO International Chemical Safety Cards (ICSC)
- [15] Ambrose, D.; Sprake, C.H.S.; Townsend, R., Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXIII. The vapour pressure of acetone, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1974, 6, 7, 693-700
- [16] O'Hare, K.; Spedding, P.; Grimshaw, J.: Evaporation of the Ethanol and Water Components Comprising a Binary Liquid Mixture. 118-128. 2008/05/15 Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing
- [17] Schlichting, Hermann (1979), Boundary-Layer Theory, 7th ed., McGraw Hill, New York, U.S.A. 160. oldal
- [18] R. Shankar Subramanian: Boundary Conditions in Fluid Mechanics, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University, Potsdam, New York 13699
- [19] Hooshanginejad, A.; Jung, S. Buoyancy-Marangoni Fingering of a Miscible Spreading Drop. *Symmetry* 2022, 14, 425. <https://doi.org/10.3390/sym14020425>
- [20] Dawn E. Kataoka, Sandra M. Troian, A Theoretical Study of Instabilities at the Advancing Front of Thermally Driven Coating Films, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 192, Issue 2, 1997, p. 350-362, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5018>.
- [21] Pierre-Gilles Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré: Capillarity and Wetting Phenomena, 271-275., *Springer New York, NY*, 2003.
- [22] http://hypt.elte.hu/wp-content/uploads/2022/09/Problema_k_magyar_2022.pdf
- [23] Zhao, C., Sprittles, J., & Lockerby, D. (2019). Revisiting the Rayleigh–Plateau instability for the nanoscale. *Journal of Fluid Mechanics*, 861, R3. doi:10.1017/jfm.2018.950
- [24] Seyfert, C; Marin, Alvaro: Influence of added dye on Marangoni-driven droplet instability. *Phys. Rev. Fluids* Vol. 7; issue 4; 2022. doi: 10.1103/PhysRevFluids.7.043602