

# HIDRODINAMSKI POJAVI PRI IZHLAPEVANJU KAPLJIC

URŠA URŠIČ

Fakulteta za matematiko in fiziko  
Univerza v Ljubljani

Učinek kavnega obroča se pojavi v kapljicah, katerih kontaktna linija je zapeta na podlago. Izhlapevanje bi prosto kontaktno črto pomaknilo proti središču, ker pa podlaga tega ne dopušča, se pojavi radialni tok navzven, ki kompenzira izhlapele tekočino. Ta tok je laminaren in odnaša morebitne nehlapljive delce na rob. Nastane usedlina, skoncentrirana na robu izhlapele kapljice. Marangonijev tok pa poganja gradient površinske napetosti, ki nastane zaradi temperaturnih razlik v tekočini ali pa zaradi razlik v sestavi ob površini večkomponentne kapljice. Ta tok je radialen in sklenjen.

## HYDRODYNAMICS IN EVAPORATING DROPLETS

Coffee stain effect occurs in droplets with pinned contact line. Without pinning, the evaporation of fluid would move the contact line towards the centre. In the case with a pinned contact line the fluid near edge must be compensated with an outward radial flow. This is a laminar flow that carries potential colloid particles towards the contact line, resulting in a nonuniform stain after the fluid is evaporated. Marangoni flow is guided by the surface tension gradient, which occurs due to temperature gradient or concentration gradient in multicomponent droplets. The flow is radial and vortical.

### 1. Uvod

To delo je namenjeno grobem pregledu hidrodinamskih procesov pri sušenju kapljic. V poglavju 2 je opisano sušenje enokomponentne kapljevine. Podrobneje sta obrazložena efekt kavnega obroča (angl. coffee stain effect) v poglavju 2.1 in Marangonijev tok v poglavju 2.2. Za tem nastopi poglavje o dvokomponentni kapljevini (poglavje 3) in model sušeče se kapljevine za tak primer 3.1. Na koncu so prikazani poskusi v podporo navedenim teorijam.

Sušenje kapljev in je pomemben življenjski proces. Sušenje potu ob športni aktivnosti in v vročih dneh nas ohlaja, izhlapevanje vode iz okolja je ključnega pomena za kroženje vode v ekosistemu, nezanemarljiva pa je tudi pomembnost sušenja barve na slikarjevem platnu. Poznavanje hidrodinamike znotraj sušičih se kapljic vzbuja zanimanje šele zadnjih nekaj desetletij. Deegan s sodelavci je en prvih pomembnejših raziskovalcev na tem področju. Z izhlapevanjem kapljic in s tem povezano hidrodinamiko se je začel ukvarjati proti koncu 20. stoletja [1]. Kajiya in sodelavci so zaznavali oblike usedlin s pomočjo fluorescentnih delcev [6]. Ti so v kombinaciji z daljšim osvetlitvenim časom fotografiranja zelo uporabna metoda za opazovanje toka. To so s pridom uporabili tudi Kang in sodelavci v svojih opazovanjih Marangonijevega toka [7] ter tudi Hu in Larson v raziskavi Marangonijevega toka in kavnega efekta [5]. Ta tema pa ni zanimiva le v teoriji, ampak tudi iz industrijskega vidika. Small in sodelavci [11] opisujejo, kako s pomočjo kavnega efekta pridobivajo ogljikove nanocevke, Smalyukh in sodelavci [12] so raziskali nalaganje DNK na rob sušičih se kapljic, uporabnost Marangonijevega toka pa so našli tudi v kmetijstvu, saj le ta lahko spodbudi enakomerno omakanje rastlin poskropljenih z insekticidi [10]. Zanimiva tema pa je tudi tiskanje elektronskih komponent vezja, kjer je oblika posušene usedline ključnega pomena za njihove električne lastnosti [9].

Ključnega pomena za dinamiko kapljevine v statičnih kapljicah je **izhlapevanje**. Kljub temu, da temperatura tekočine ni dovolj visoka za fazni prehod, bo nekaj kapljevine prešlo v plinasto fazo. Zaradi termičnega gibanja, gradniki kapljevine trkajo med seboj. Ko gradnik blizu površja dobi toliko energije, da premaga parni tlak, se ta odcepi od kapljice. Parni tlak je delni tlak plina

opazovane snovi v okolici. Vsaka pobegla molekula odvede delček energije iz kapljice, zato pa se površina ohlaja. Kondenzacija je ravno nasproten proces, kjer se prosti delci združijo s kapljico, saj je to energijsko ugodneje. Ta dva procesa sta zastopana v enakem obsegu, ko je okoliški plin nasičen s snovjo iz kapljice. Za obravnavo tokov v tem delu privzamemo, da je okoliško sredstvo razsežen nenasičen zrak pod temperaturo faznega prehoda kapljevine v plinasto stanje, zato do nasičenja ne pride. Izhlapevanje je odvisno od temperature, koncentracije opazovane snovi v okolici in gibanja okolice. Sušenja kapljic zaradi faznega prehoda tukaj ne bomo obravnavali.

**Difuzija** je proces gibanja delcev od višje koncentracije k nižji. Difuzijsko enačbo izpeljemo iz **kontinuitetne enačbe in difuzijskega zakona**. Kontinuitetna enačba se glasi

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (1)$$

v kolikor ni izvorov ali ponorov.  $\mathbf{j}$  je difuzijski tok, ki ima enote količine snovi na kvadratni meter na enoto časa,  $\rho$  pa gostota snovi. Difuzijski zakon pa je oblike

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho. \quad (2)$$

$D$  je difuzijska konstanta, ki je značilna za snov. Iz tega sledi difuzijska enačba, ki povezuje časovni odvod gostote snovi po času z drugim odvodom gostote po kraju,  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\nabla^2\rho$ . V mnogih primerih je bolj prikladno rokovati s koncentracijami, zato difuzijsko enačbo lahko zapišemo tudi v sledeči obliki. Koncentracija naj bo definirana kot delež mase opazovane snovi v sistemu  $c = m/m_{\text{cel}}$ .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2c \quad (3)$$

Soroden proces je **prevajanje toplote**, kjer se toplota prenaša s področij z višjo temperaturo k nižji. V zgornjih enačbah le koncentracijo  $c$  nadomestimo s temperaturo  $T$ , difuzijska konstanta pa je oblike  $\lambda/\rho c_p$ , kjer je  $\lambda$  toplotna prevodnost,  $\rho$  gostota,  $c_p$  pa specifična toplota pri stalnem tlaku.

Pogledali smo enačbe, ki opisujejo vzrok za transport snovi, zdaj pa zapišimo še **Stokesovo enačbo**, ki opisuje obnašanje gibaajoče se kapljevine. V tem članku privzamemo, da kapljice sestavlja nestisljiva newtonska tekočina (viskoznost je konstantna). V tem primeru ima Stokesova enačba obliko

$$\mu\nabla^2\mathbf{v} - \nabla p + \mathbf{f} = 0; \quad \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (4)$$

kjer je  $\mu$  viskoznost,  $\mathbf{v}$  je vektor hitrosti tekočine,  $p$  je tlak,  $\mathbf{f}$  pa so zunanje sile, ki jih bomo tu zanemarili. Druga enačba pride iz zakona o ohranitvi mase  $\partial\rho/\partial t + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) = 0$ , kjer upoštevamo, da je gostota konstantna.

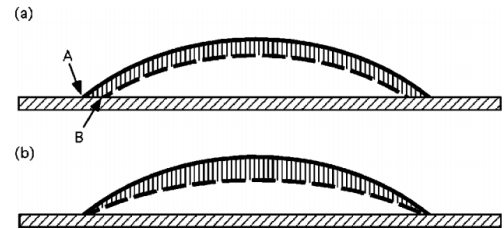
Eksperimentalno raziskovanje sušenja kapljic običajno temelji na fotografiji in videu. Med sušenjem je hitrostni profil mogoče fotografirati ob prisotnosti nehlapljivih delcev, ki naj jih bo dovolj malo, naj bodo dovolj lahki in naj ne motijo makroskopskih lastnosti tekočine. Pogosto za boljšo vidljivost uporabijo fluorescentne delce. Druga možnost je opazovanje oblike usedline po tem, ko se tekočina posuši.

## 2. Hidrodinamika sušenja

### 2.1 Efekt kavnega obroča

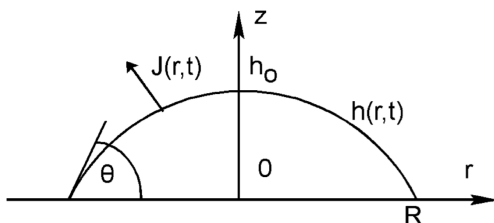
Pri kavnem efektu pride do radialnega toka navzven, ki za seboj pusti obročasto usedlino na robu izhlapele kapljice. Deegan in sodelavci so opisali pojav s pomočjo višinsko povprečene radialne hitrosti tekočine [2], Hu in Larson pa sta natančneje opisala hitrostni profil [4].

Izhlapevanje tekočine je vseprisotno po površini kapljice. To pomeni, da tekočina na robu izhlapi prav do podlage in zato se rob premakne proti središču. Ko pa dejavniki, kot je na primer groba podlaga, preprečijo zdrsanje roba proti notranjosti, mora tam priti do kompenzacije izhlapele tekočine. To povzroči radialni tok proti robu. Za kavni pojav je torej ključnega pomena zapeta kontaktna linija (angl. pinned contact line). Razliko v spreminjanju oblike kapljice pri prosti in zapeti kontaktni črti prikazuje slika 1.



**Slika 1.** Skica izvora radialnega toka. (a) Če rob kapljice ni pripet, bo zaradi izhlapevanja izginila šrafirana plast tekočine in rob se bo premaknil od A do B. To je energijsko najbolj ugoden pojav. (b) V primeru, ko je rob fiksni zaradi različnih dejavnikov, pa mora radialni tok navzven nadomestiti izhlapelo tekočino [2].

V splošnem je oblika kapljice določena z ravnovesjem sil na površini. Te so posledica gravitacije, površinske napetosti, toka v kapljici in uhajanja delcev v ozračje. V našem primeru vzamemo dovolj majhno kapljico, da površinska napetost prevlada nad gravitacijo, tokovi pa so dovolj majhni, da lahko njihov vpliv zanemarimo. V tem primeru privzamemo, da ima kapljica obliko sferične kape, ki jo prikazuje slika 2.



**Slika 2.** Kapljica je v obliki sferične kapljice na ravni podlagi [2].

Izberemo cilindrični koordinatni sistem.  $h(r, t)$  je višina sferične kape ob času  $t$  in pri oddaljenosti  $r$  od izhodišča. Pri nekem kontaktnem kotu  $\theta$  ima kapljica obliko

$$h(r, t) = \sqrt{\frac{R^2}{\sin^2 \theta} - r^2} - \frac{R}{\operatorname{tg} \theta}; \quad r < R, \quad (5)$$

kjer se odvisnost od časa skriva v časovno spreminjajočem se kotu  $\theta$ .  $R$  je polmer kapljice.

Sušenje kapljice izvedemo v brezvetrnem okolju.

Privzamemo, da je zrak tik ob površju kapljice nasičen z izhlapelo tekočino (koncentracija naj bo  $c_v$ ). Z oddaljenostjo od kapljice pa se koncentracija  $c$  približuje tisti iz zraka  $c_\infty$ . Razlika v koncentraciji povzroča tok v skladu z difuzijsko enačbo 3. V [4] so pokazali, da se ravnovesje za majhne kapljice premera 1 mm vzpostavi že po stotinki sekunde, zato lahko obravnavamo profil koncentracije kot stacionaren primer. Od difuzijske enačbe zato ostane le Laplaceova enačba

$$\nabla^2 c = 0 \quad (6)$$

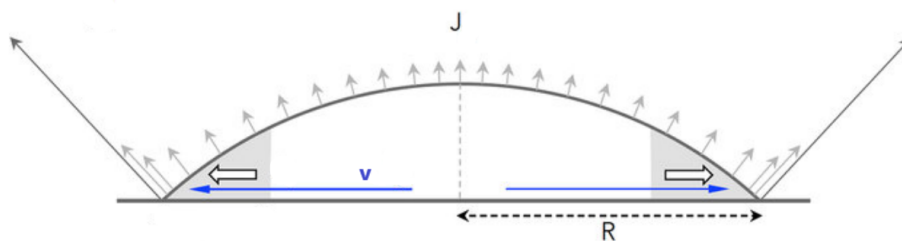
z robnimi pogoji

$$c = c_v; \quad r < R, \quad z = h(r, t),$$

$$c = c_\infty; \quad r = \infty, \quad z = \infty,$$

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = 0; \quad r > R, \quad z = 0.$$

Slednji predstavlja pogoj, da masni delci ne morejo prodreti v podlago.  $\mathbf{j}$  je masni tok,  $\mathbf{n}$  pa je normala podlage. Za tok velja  $\mathbf{j} = -\rho_{\text{zrak}} D \nabla c$ , kar sledi iz difuzijskega zakona. S pomočjo navedenih izrazov, lahko izračunamo tok izhlapevanja na površini kapljice. Izkaže se, da tok narašča proti robu kapljice, kjer je matematično tok neskončno velik. To je posledica nezvezne odvedljivosti robnih pogojev. Tok na površini je shematično predstavljen na sliki 3.



Slika 3. Tok izhlapevanja na površini kapljice se veča od središča proti robu [8]

Želimo povezati izgubo mase v kapljici s tokom izhlapevanja. Kontinuitetno enačbo za notranjost kapljice integriramo po volumnu kapljice

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{j}_m dV, \quad (7)$$

kjer je  $\mathbf{j}_m$  masni tok znotraj kapljice,  $\rho$  pa njena gostota. Ko integriramo levo stran, dobimo spremembo mase v času, za desno stran pa lahko uporabimo teorem Gauss-Ostrogradskega.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \oint_S \mathbf{j}_m \cdot \mathbf{n} dS. \quad (8)$$

Pravokotna komponenta  $\mathbf{j}_m$  na stiku med podlago in kapljico je 0, saj tekočina ne prodira v podlago. Na meji med tekočino in zrakom pa tok v pravokotni smeri določa le izhlapevanje. Tok na robu mora biti zvezen, drugače bi dobili neskončno spremembo mase v intervalu časa, kar pa ni mogoče. Zato sta zunanji tok  $\mathbf{j}$  in tok znotraj kapljice  $\mathbf{j}_m$  enaka.

Predpostavimo, da se gostota tekočine ne spreminja drastično, zato lahko iz spreminjanja volumna določimo časovni potek kontaktnega kota  $\theta(t)$ , s čimer točno poznamo obliko kapljice.

Opisali smo dogajanje zunaj in na robu kapljice, zdaj pogledajmo še idejo za izračun hitrostnega profila znotraj kapljice. Za kapljico velja Stokesova enačba (4), ki se v cilindričnih koordinatah zapiše kot

$$\mu \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (9)$$

$$\mu \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial p}{\partial z}, \quad (10)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (11)$$

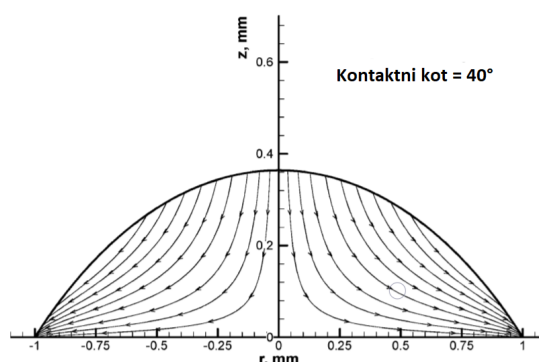
$v_r$  in  $v_z$  sta  $r$  in  $z$  komponenti hitrosti znotraj kapljice,  $\mu$  je viskoznost,  $p$  pa je tlak. Omenili smo že, da je kapljica tako majhna, da gravitacije ne upoštevamo. Tlak znotraj kapljice je torej konstanten:  $p = p_0 + 2\gamma \sin \theta / R$ , kjer je  $p_0$  zračni tlak,  $\gamma$  pa površinska napetost. Popravek  $\sin \theta$  pride zaradi definicije  $R$ , v enačbi pa nastopa radij namišljene polne sfere. Desni strani pri enačbah 9 in 10 sta enaki 0. Robna pogoja za komponenti hitrosti pa sta še

$$v_z = 0; \quad z = 0,$$

ker tekočina ne prodira v podlago, ter pogoj za hitrost ob površini kapljice

$$\mathbf{v} = \frac{\partial h}{\partial t} \hat{e}_z + \frac{\mathbf{j}_m}{\rho}; \quad r < R, \quad z = h(r, t),$$

kjer je prvi člen na desni posledica spreminjanja višine kapljice, drugi pa pride iz povezave toka in hitrosti  $\mathbf{j}_m = \rho \mathbf{v}$ .



Slika 4. Hitrostni profil v sušči se kapljici pri kavnem pojavu, dobljen z numerično metodo končnih elementov [4].

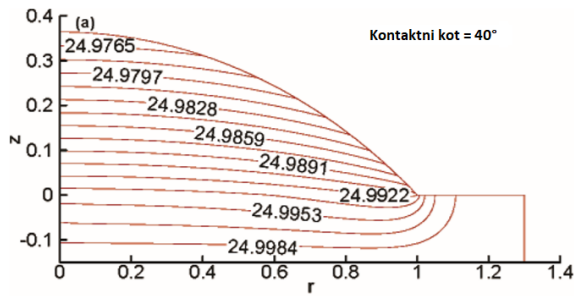
Končne izračune predstavljenega problema sta numerično napravila Hu in Larson v [13]. Hitrostni profil, ki sta ga pri tem dobila pa prikazuje slika 4. Pri računanju sta uporabila metodo končnih elementov. Opisani rezultat se dobro ujema z nekaterimi eksperimenti, npr. izhlapevanje vodnih kapljic, pri drugih pa je rezultat precej drugačen. Izkaže se, da v splošnem ne smemo zanemariti ohlajanja površine zaradi izhlapevanja. V naslednjem poglavju bomo upoštevali tudi ta dejavnik.

## 2.2 Marangonijev tok

Italijanski fizik Carlo Marangoni je ugotovil, da gradient površinske napetosti poganja tok proti področju z višjo površinsko napetostjo. Spremembo površinske napetosti lahko povzroči več dejavnikov, tudi sprememba temperature ali sestave tekočine. Tako kot nastali tok, se po omenjenem fiziku imenuje tudi Marangonijevo število. To število je brezdimenzijska vrednost, ki opisuje ali bo Marangonijev tok v tekočini prevladal nad viskoznostjo ali ne. Marangonijevo število je definirano kot

$$\text{Ma} = -\frac{d\gamma}{dT} \frac{h\Delta T}{\mu D}, \quad (12)$$

Faktor  $d\gamma/dT$  predstavlja odvod površinske napetosti po temperaturi,  $h$  je višina kapljice,  $\mu$  je viskoznost,  $D$  pa termična difuzijska konstanta. Marangonijevega toka ne bomo opazili pri vrednostih manjših od 80.



Slika 5. Primer temperaturnega profila vodne kapljice na stekleni podlagi [4].

V tem primeru opisujemo kapljico, ki ima enake lastnosti, kot smo jih opisali v razdelku 2.1, le da upoštevamo temperaturno odvisnost površinske napetosti in prevajanje toplote. Pri izhlapevanju pobegli delci s seboj odnesejo nekaj energije, zato se površina ohlaja. Opravka imamo torej s prevajanjem toplote. V difuzijski enačbi (3) odvod po času nadomestimo s totalnim odvodom po času, saj moramo upoštevati še gibanje tekočine.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T = -\frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 T \quad (13)$$

Za majhne kapljice se izkaže, da je časovna odvisnost tako majhna, da jo lahko zanemarimo. Utemeljeni razlogi za to so navedeni v [4]. Ostane nam torej Laplaceova enačba za temperaturo,

$$\nabla^2 T = 0, \quad (14)$$

z robnimi pogoji

$$j_Q = H(\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}); \quad z = h(r, t), \quad r < R$$

$j_Q$  je velikost toplotnega toka, ki je na površini kapljice sorazmeren toku izhlapevanja  $j$ , ki je enak kot v poglavju 2.1, tako kot tudi višinski profil kapljice  $h(r, t)$ .  $H$  je latentna toplota snovi pri izhlapevanju. Podlaga naj bo na začetku sobne temperature, zato na stiku zraka s podlago ni toplotnega toka

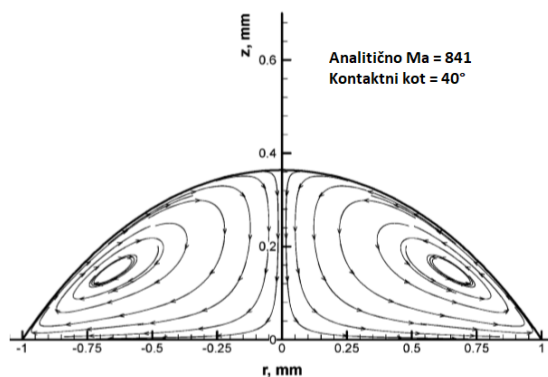
$$j_Q = 0; \quad r > R, \quad z = 0.$$

Podlaga naj bo debeline  $h_p$ , na spodnji strani podlage pa naj bo temperatura konstantna

$$T = T_\infty; \quad z = -h_p, \quad \forall r.$$

Povezava med toplotnim tokom in temperaturo je  $\mathbf{j}_Q = -D\nabla T$ . Temperaturni profil, ki se ga izračuna na ta način prikazuje slika 5. Koncentracijo zunaj kapljice  $c$  in tok izhlapevanja  $\mathbf{j}$  spet dobimo iz enačbe (6) z opisanimi robnimi pogoji. Tudi časovno odvisnost kontaktnega kota  $\theta$  bi opisali na enak način kot pri kavnem pojavu. Zopet se poslužimo Stokesove enačbe za newtonsko nestisljivo tekočino (enačbe (9-11)). Robni pogoji so podobni kot prej, le da v tem primeru tlak na površini kapljice ni konstanten. Površinska napetost je v splošnem odvisna od temperature, odvisnost pa opišejo le empirične enačbe. Za nekatere snovi so vrednosti tudi tabelirane. Površinska napetost pada s temperaturo. Tudi iz slike 5 lahko vidimo, da temperatura na površini ni konstantna. Posledično se tudi površinska napetost spreminja, kar povzroči strižno napetost na površini. To požene tok ob površini navzgor. Rezultat, ki so ga numerično izračunali [4], prikazuje slika 6.

Marangonijev tok v enokomponentnih kapljicah je izključno termičnega izvora. V praksi se le redko pojavi, saj hitro pride do kontaminacije kapljev in s snovmi prisotnimi v zraku ali na površini. Opazimo ga pri nekaterih alkoholih, katerih površina je odpornejša na zunanje dejavnike. Predvsem voda zelo hitro privlači snovi iz zraka ali pa že od samega začetka vsebuje nečistoče. Te snovi pogosto delujejo kot surfaktanti in lahko drastično spremenijo lastnosti površine in posledično površinske napetosti, da je njen gradient premajhen, da bi pognal znaten tok. Marangonijev tok v vodi je eksperimentalno težko doseči, saj je dovolj zgolj 300 molekul surfaktanta na  $\mu\text{m}^2$  površine [5].



Slika 6. Hitrostni profil v kapljici s pripadajočim Marangonijevim številom  $Ma = 841$  [4].

Marangonijev tok in radialni tok proti robu sta vseprisotna pri kakršnikoli kapljevini. V različnih primerih en prevladuje nad drugim in od tega je odvisna usedlina posušene kapljice. V vodnih raztopinah je Marangonijev tok šibek zaradi že omenjenega vpliva surfaktantov, zato praviloma pride do kavnega pojava.

### 3. Mešana tekočina

Poznavanje hlapenja večkomponentne kapljice je v interesu mnogim strokam. Z načrtovanjem sestave tekočine lahko zagotovimo željeno obliko posušene snovi. Tega si želijo proizvajalci sprejev, barv, itd., ključnega pomena pa je tudi pri že omenjenem tiskanju vezij.

#### 3.1 Model

Za začetek predpostavimo, da je snov sestavljena iz dveh komponent, ki se dobro mešata med seboj. Vsaka od teh komponent ima svojo gostoto, površinsko napetost, difuzijsko konstanto, viskoznost in druge lastnosti. Sestavo kapljice opišemo z masnima deležema  $y_A$  za snov A in  $y_B$  za snov B. Koncentraciji snovi A in B po kapljici v splošnem nista homogeni. Zato so vse našteje lastnosti krajevno in časovno odvisne;  $\rho(r, z, t)$ ,  $\gamma(r, z, t)$ ,  $D_{AB}(r, z, t)$ ,  $\mu(r, z, t)$ , itd.;  $D_{AB}$  je difuzijska konstanta med obema komponentama. Dodatni pogoj za hitrost toka, dobimo iz kontinuitetne enačbe za vsako od komponent

$$\rho \left( \frac{\partial y_{A(B)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla y_{A(B)} \right) = \nabla \cdot (\rho D_{AB} \nabla y_{A(B)}) - \frac{\partial m_{A(B)}}{\partial t} \delta_{\Gamma}, \quad (15)$$

kjer indeksi pri masnih deležih nakazujejo na to, da enačba velja za obe komponenti,  $\rho$  je skupna gostota tekočine,  $\mathbf{v}$  je izpovprečena hitrost tekočine. Zadnji člen predstavlja ponor mase vsake komponente zaradi izhlapevanja,  $\delta_{\Gamma}$  pa označuje delta funkcijo za rob kapljice  $\Gamma$ . Tretji člen je dodatek k toku zaradi medsebojne difuzije.

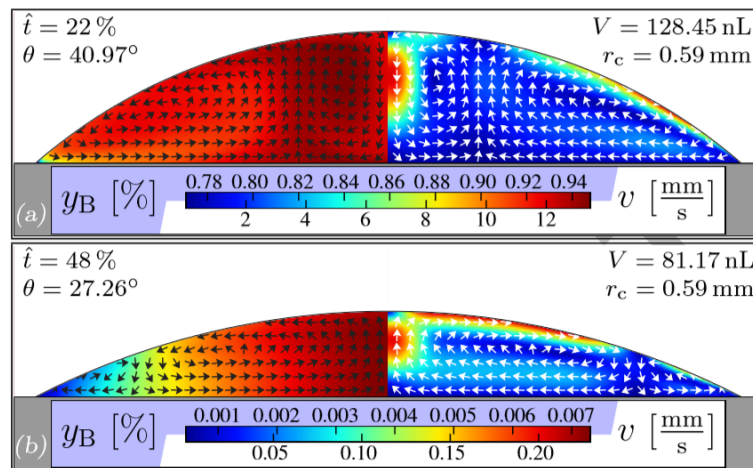
Ključna opazka pri kombiniranih tekočinah je tudi ta, da sta hitrosti izhlapevanja vsake od komponent različni. To privede do razlike v koncentraciji na robu in v notranjosti. Izhlapevanje komponent A in B v okoliškem plinu C, so Diddens in kolegi [3] opisali z enačbama

$$\frac{\partial m_\nu}{\partial t} - \mathbf{j}_\nu \cdot \mathbf{n}_\Gamma - y_\nu \sum_{\xi=A,B,C} \frac{\partial m_\xi}{\partial t} = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial m_\nu}{\partial t} - \mathbf{j}_\nu^g \cdot \mathbf{n}_\Gamma - y_\nu^g \sum_{\xi=A,B,C} \frac{\partial m_\xi}{\partial t} = 0. \quad (17)$$

Vsaka od enačb velja za  $\nu = A, B, C$ , kjer količini z nadpisom  $g$  predstavljata difuzni tok  $\mathbf{j}^g$  in masni delež  $y^g$  plinaste snovi, brez nadpisa,  $\mathbf{j}$  in  $y$ , pa za tekočo snov. Druga enačba predstavlja kontinuitetno enačbo za koncentracije izhlapelih komponent v okoliškem plinu, zato je bilo potrebno upoštevati tudi okoliški plin kot dodatno C-komponento. Obe enačbi imata obliko kontinuitetne enačbe, kar pomeni, da prva dva člena predstavljata klasično obliko kontinuitetne enačbe, tretji pa predstavlja masno spremembo zaradi spremembe koncentracije ene od komponent, ki je nastala zaradi masnega toka ostalih komponent. Omenimo še, da sta  $\mathbf{j}$  in  $\mathbf{j}^g$  oblike  $\mathbf{j}_\nu = -\rho D_{AB} \nabla y_\nu$  in  $\mathbf{j}_\nu^g = -\rho^g D_{\nu C} \nabla y_\nu^g$ .

Primer rezultatov, izračunanih s pomočjo opisanih idej, je prikazan na sliki 7. Opazimo, da se pojavita dva vrtinca na vsaki polovici kapljice in da s časom potujeta proti robu. Usedlina v tem primeru ni skoncentrirana na robu ali v središču, tako kot pri enokomponentnih kapljicah, ampak je porazdeljena po celem območju kapljice. Ta porazdelitev pa je odvisna od sestave kapljice.

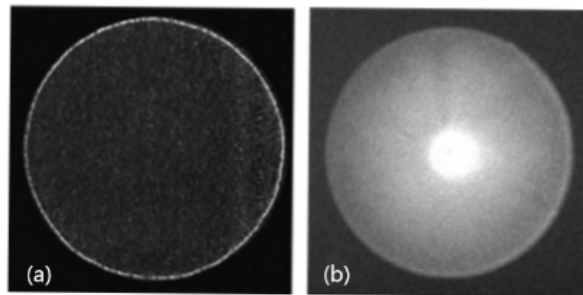


**Slika 7.** Kapljica, sestavljena iz vode in etanola. Leva stran prikazuje koncentracijo etanola v vodi, desna pa velikost hitrosti toka tekočine v kapljici. S puščicami je označen hitrostni profil. (a) Hitrostni profil ob času 0.22 celotnega časa sušenja, (b) ob času 0.48 celotnega časa sušenja [3].

#### 4. Primeri eksperimentov

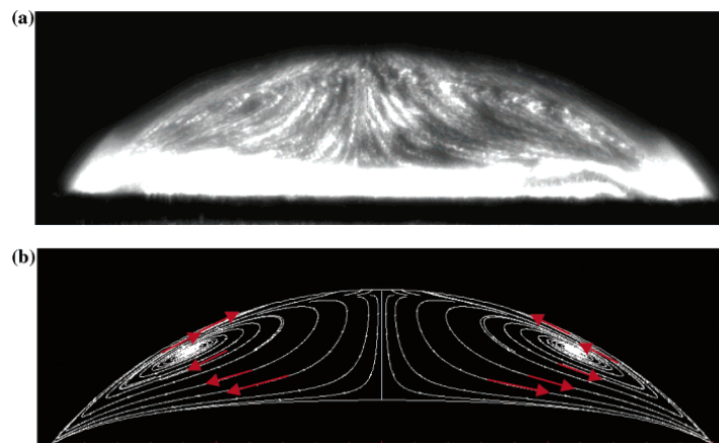
Eksperiment, ki je potrdil, da Marangonijev tok lahko prevlada nad kavnim efektom, je bil objavljen v članku [5]. Opazovali so usedlino posušene kapljice in opazili različne rezultate glede na sestavo kapljice. V prvem primeru je bilo topilo voda, kjer je zaradi hitrega onesnaženja površine s surfaktantom Marangonijev tok zelo šibek. Prevladuje kavni efekt in dobimo usedlino, kjer je večinoma vsa snov nabrana na robu. V drugem poskusu pa so za topilo vzeli oktan, pri katerem se pojavi močan Marangonijev tok. To še ne pomeni, da radialnega toka proti robu, kot pri kavnem efektu, ni. Marangonijev tok je le precej močnejši in zato nosi večino delcev. Usedlina je tu skoncentrirana v središču kapljice (slika 8).





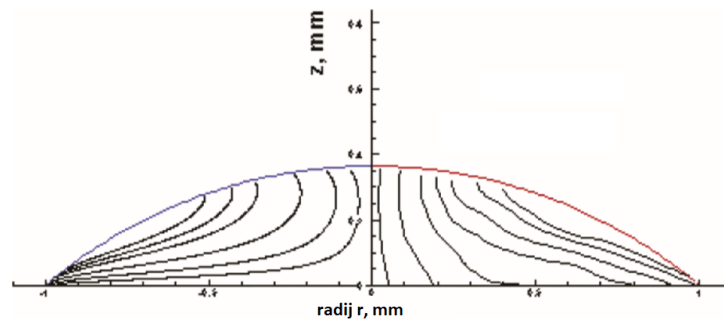
**Slika 8.** Usedline pri sušenju (a) koloidnih delcev v vodi in (b) koloidnih delcev v oktanu [5].

Primer eksperimenta, ki potrjuje teorijo za Marangonijev tok, opisano v poglavju 2.2, prikazuje slika 9. Kapljica iz oktana vsebuje netopne fluorescentne delce PMMA, s katerimi sledijo toku. Da so lahko opazovali prerez kapljice, so prečno ravnino osvetlili z lasersko svetlobo. Svetlejši spodnji del kapljice je posledica lomljenja svetlobe na sferični površini. To so upoštevali tudi pri računu opazovanega hitrostnega profila in rezultat se zelo dobro sklada z eksperimentom. Oktan je odpornejši na vpliv surfaktantov, PMMA delci pa so bili skrbno očiščeni pred uporabo. Po pričakovanjih je v tem primeru res prevladal Marangonijev tok. Izračunana vrednost Marangonijevega števila v tem primeru je  $Ma = 45\,800$ , kar je precej več od prehodne vrednosti  $Ma = 80$ .



**Slika 9.** Tok v sušeči se kapljici oktana; (a) eksperimentalno, (b) po izračunih za  $Ma = 45\,800$  [5].

Pri opazovanju hidrodinamike v vodni kapljici Marangonijevega toka niso opazili. Kot omenjeno je voda zelo dovzetna za nečistoče, ki vplivajo na površinsko napetost, zato gradient površinske napetosti zaradi temperature ni dovolj velik, da bi pognal tok ob površini navzgor. Teorijo opisano v poglavju 2.1, kjer ne upoštevamo gradienta površinske napetosti, so primerjali z rezultati eksperimenta, kar prikazuje slika 10. Eksperiment so izvedli s posebno optično metodo sledenja delcem (out-of-focus particle tracking method), ki je opisana v [5]. Trajektorije se dokaj dobro ujemajo z napovedjo. Teoretično bi v vodi pričakovali znaten Marangonijev tok, saj je Marangonijevo število za vodo okrog  $Ma \sim 1000$ . Eksperimentalno pa naj bi imela  $Ma = 8$ . Vpliva surfaktantov še vedno ni mogoče preprečiti, zato Marangonijev tok v vodi ostaja šibek.



**Slika 10.** Tokovnice v kapljici vode. Leva stran prikazuje teoretično napoved, desna pa rezultate eksperimentov [5].

Opisane teorije in primeri eksperimentov se nanašajo na majhne kapljice v obliki sferične kapice, kjer zanemarimo gravitacijo. Vpliva surfaktantov prav tako ne upoštevamo. Za primere, ki se drastično razlikujejo od predpostavk, navedene teorije ne držijo. Vpliv surfaktantov je le delno raziskan, zato ostaja odprt problem. Neraziskani so tudi pojavi pri kapljicah različnih oblik, predvsem n-kotnikov.

## 5. Zaključek

V tem članku smo spoznali procese pri sušenju kapljic. V razdelku 2 smo obravnavali dva osnovna hidrodinamska procesa, ki se pojavita pri sušenju kapljic na sobni temperaturi. Tako imenovan efekt kavnega obroča (angl. coffee stain effect) se zgodi, ko se kontaktna linija kapljice pripne na podlago. Pojavi se radialni tok navzven, ki nadomesti izhlapljeno tekočino iz roba. Ko so kapljici dodani kolidni delci, se bodo ti ob hlapenju nabirali na robu. Drugi pojav je Marangonijev tok. Tudi ta teče v radialni smeri, a je za razliko od toka pri kavnem pojavu vrtničen. Narekuje ga gradient površinske napetosti, ki zagotovi spremembo v tlaku, ta pa požene tok. Krajevna odvisnost površinske napetosti je lahko posledica temperaturne razlike po površini ali pa nehomogene sestave kapljice. Ta dva pojava smo si ogledali za enokomponentno hlapljivo tekočino. V poglavju 3 smo omenili primer, ko je opazovana tekočina sestavljena iz večih komponent. Pogledali smo eksperimentalne primere sušenja kapljic in opazili, da se le-ti ujema z navedenimi teorijami, v kolikor upoštevamo predpostavke.

Obravnavane kapljice so dovolj majhne, da lahko zanemarimo gravitacijo, zato smo zanje lahko predpostavili obliko sferične kapice, ozračje je bilo brezvetrno. Pri kavnem pojavu po predpostavki nimamo gradienta površinske napetosti. V realnih kapljicah se pojavita oba tokova, le da v odvisnosti od sestave kapljice en od teh prevlada. To opisuje Marangonijevo število, ki narekuje Marangonijev tok, če je večje od 80.

Predstavljeni članek obravnava teme, ki so pomembne v različnih industrijsko in raziskovalno usmerjenih področjih. Kavni pojav nosi velik pomen pri ekstrahiranju DNK, saj se njene verige ob sušenju raztopine nalagajo na rob. Opazili so, da se pri tem tudi uredijo in tvorijo različne vzorce. Tudi pridobivanje nanocevk temelji na nalaganju materiala na rob sušeče se kapljice. Pri omakanju podlage Marangonijev tok lahko odriva kontaktno linijo stran od središča. To so uporabili pri izdelavi škropiv za poljske rastline. V teh primerih sta bila ugodna oba skrajna pojava. Za pridobivanje enakomerne usedline, pa je pomembno uravnovešenje obeh tokov. Tega si želijo pritiskanju električnih komponent vezja, ki bi s pravimi lastnostmi lahko tvorili elektronska vezja. To je le nekaj primerov uporabe, mnogo pa jih je še neodkritih.

## 6. Zahvala

Zahvaljujem se izred. prof. dr. Mihi Ravniku za vodnje skozi nastajanje tega članka, prav tako pa mi je bil v veliko pomoč Aleksander Matavž.

### LITERATURA

- [1] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greb Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653):827, 1997.
- [2] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greg Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical review E*, 62(1):756, 2000.
- [3] C Diddens, Johannes GM Kuerten, CWM Van der Geld, and HMA Wijshoff. Modeling the evaporation of sessile multi-component droplets. *Journal of colloid and interface science*, 487:426–436, 2017.
- [4] Hua Hu and Ronald G Larson. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21(9):3963–3971, 2005.
- [5] Hua Hu and Ronald G Larson. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14):7090–7094, 2006.
- [6] Tadashi Kajiyama, Daisaku Kaneko, and Masao Doi. Dynamical visualization of coffee stain phenomenon in droplets of polymer solution via fluorescent microscopy. *Langmuir*, 24(21):12369–12374, 2008.
- [7] Kwan Hyoung Kang, Hee Chang Lim, Hee Woong Lee, and Sang Joon Lee. Evaporation-induced saline rayleigh convection inside a colloidal droplet. *Physics of Fluids*, 25(4):042001, 2013.
- [8] Jin Young Kim, Kun Cho, Seul-a Ryu, So Youn Kim, and Byung Mook Weon. Crack formation and prevention in colloidal drops. *Scientific reports*, 5:13166, 2015.
- [9] A Matavž, RC Frunză, A Drnovšek, V Bobnar, and B Malič. Inkjet printing of uniform dielectric oxide structures from sol-gel inks by adjusting the solvent composition. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(24):5634–5641, 2016.
- [10] Alex D Nikolov, Darsh T Wasan, Anoop Chengara, Kalman Koczó, George A Policello, and Istvan Kolossvary. Superspreading driven by marangoni flow. *Advances in colloid and interface science*, 96(1-3):325–338, 2002.
- [11] William R Small, Chris D Walton, Joachim Loos, and Marc in het Panhuis. Carbon nanotube network formation from evaporating sessile drops. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26):13029–13036, 2006.
- [12] Ivan I Smalyukh, Olena V Zribi, John C Butler, Oleg D Lavrentovich, and Gerard CL Wong. Structure and dynamics of liquid crystalline pattern formation in drying droplets of dna. *Physical review letters*, 96(17):177801, 2006.
- [13] Gonzalo Vazquez, Estrella Alvarez, and Jose M Navaza. Surface tension of alcohol + water from 20°C to 50°C. *Journal of chemical and engineering data*, 40(3):611–614, 1995.