



过冷液滴冻结模式下的复辉枝晶形貌研究

宗晓晓¹, 牛喻樱¹, 蔡灝亭¹, 赵玉刚^{1,2*}

1. 上海理工大学能源与动力工程学院上海市动力工程多相流与传热重点实验室, 上海 200093

2. 中国空气动力研究与发展中心结冰与防除冰重点实验室, 绵阳 621000

* E-mail: ygzhaoh@usst.edu.cn

收稿日期: 2025-04-22; 接受日期: 2025-10-27; 网络版发表日期: 2026-01-20

国家自然科学基金(批准号: 52276079)资助项目

摘要 过冷液体处于亚稳态, 其非平衡凝固过程常伴随复辉现象, 并爆发式生成大量离散分布的枝晶, 这些枝晶的形貌特征与演化机制不仅决定了冰的微观结构, 还是理解复杂材料(如合金、半导体单晶硅等)非平衡相变中界面动力学的关键. 为探究过冷液滴冻结复辉阶段枝晶形貌特征的形成机制及热-动力学根源, 本文将三维液滴与 Hele-Shaw cell 中液滴冻结实验结果相结合, 系统考察了液滴在不同表面温度下的复辉枝晶生长过程. 实验结果表明, 随着表面温度的降低, 复辉枝晶形貌发生明显转变, 从离散枝晶演化为簇状晶体, 最终形成叠簇网状枝晶; 同时, 枝晶直径由粗(约 88~156 μm)显著变化至细(约 11~37 μm), 整体生长形态呈现细密紧凑化趋势. 本研究进一步定量分析了表面温度与枝晶平均直径、枝晶平均长度、枝晶孔隙率以及液滴不同高度冰相占比之间的关联, 为揭示过冷液滴冻结微观机制及调控枝晶组织形貌提供了重要的实验依据.

关键词 过冷, 非平衡相变, 液滴, 冻结, 复辉阶段, 枝晶, 冰形貌

1 引言

物质系统的相变行为普遍遵循热力学第二定律, 即自发过程向着吉布斯自由能(ΔG)降低的方向进行^[1]. 然而, 当介质被冷却至凝固点以下而未发生相变时, 会进入过冷态. 过冷态作为偏离平衡的亚稳态, 其自发向稳态转变过程中的晶体形成机制, 始终是凝聚态物理与材料科学领域的核心研究方向^[2]. 根据吉布斯自由能最小化原理, 过冷液体需克服临界形核势垒才能触发相变, 这一过程中释放的结晶潜热会引发复杂的热质传输与界面动力学耦合现象^[3]. 在此类非平衡相变

中^[4], 系统通过爆发式的枝晶生长快速释放过冷度蕴含的吉布斯自由能差, 形成具有分形特征的复杂形貌. 这种枝晶结构不仅是冰晶美学的基础, 更重要的是, 它还为理解广泛材料体系(如过冷合金定向凝固、半导体单晶硅生长)中的非平衡相变界面动力学提供了普适的物理模型^[5]. 然而, 枝晶的形成往往伴随着显著的危害. 在大气环境中, 飞机机翼表面的过冷水滴会在毫秒级时间内完成撞击、铺展与快速枝晶生长, 气动外形的改变对航空的安全造成严重威胁^[6]; 在生命科学领域, 低温保存过程中, 细胞内冰晶的无序生长如同微观利刃, 刺穿细胞并造成冷冻损伤, 致使细胞失

引用格式: 宗晓晓, 牛喻樱, 蔡灝亭, 等. 过冷液滴冻结模式下的复辉枝晶形貌研究. 中国科学: 技术科学, 2026, 56: 1244–1255

Zong X X, Niu Y Y, Cai H T, et al. Recalescent dendritic morphology during supercooled droplet freezing (in Chinese). Sci Sin Tech, 2026, 56: 1244–1255, doi: 10.1360/SST-2025-0085

活^[7], 在工业制造中, 金属材料在快速凝固时形成的枝晶结构, 会显著降低材料的塑性与韧性, 使其易在服役过程中发生脆性断裂^[8]. 这些宏观失效现象的本质, 均可追溯至微观尺度晶体结构的形成与演化规律. 因此, 深入探究晶体的生长规律, 对于预测和控制材料微观结构、优化其性能具有基础性意义.

作为晶体凝固的典型形态^[9,10], 枝晶生长的有关研究已形成系统的理论框架. 经典的Mullins-Sekerka理论^[11,12]通过引入界面稳定性判据, 揭示了枝晶尖端生长的动力学机制; 而Jackson-Hunt模型^[13]则进一步阐明了溶质扩散对枝晶形态的调控作用. 在众多凝固体系中, 水-冰相变因其系统纯净且可观测, 为揭示非平衡界面动力学本质提供了不可替代的理想模型. 早期学者对于水体系的研究主要聚焦体相过冷水中冰枝晶的生长特性^[14,15], 如Shibkov等人^[16,17]通过实验研究了过冷度0 K~20 K范围内的过冷水结冰的枝晶生长特征及其变化, 总结了自由结冰枝晶的生长规律, 并表明了热扩散在枝晶生长过程中占主导作用. 与金属凝固中溶质扩散主导的枝晶粗化不同, 冰枝晶的热扩散简化模型为理解复杂合金体系的非平衡相变提供了基准参照系. 随着研究深入, 固体基底对结冰过程的影响逐渐成为关注焦点. Kong等人^[18]通过实验探究了不同热导率和表面能的固体基质上水的结冰过程, 从模式、速度和形状等方面对基质结冰和自由结冰的枝晶进行了比较, 并探究了不同基质材料的影响. Chen等人^[19]对基底上冰晶结构生长进行了实验研究. 观察并记录了不同过冷度下晶体结构特征及其生长规律, 并从理论角度分析了热扩散对晶体生长的影响. 沈佳瑛等人^[20]通过实验研究发现, 过冷度和表面能显著影响近绝热壁面上冰的生长速率, 但对冰枝尖端形貌影响有限. 这表明壁面自由能主要通过改变冰的固有特性而非热传导过程来调控结冰行为. 在准二维液滴体系, Schremb等人^[21,22]研究了过冷度0 K~20 K时, 通过触发得到的液滴中的冰枝生长情况, 给出了由平面冰向枝晶冰转变的过冷度, 并且观察到多种枝状冰生长方式.

目前, 关于冰枝晶生长的研究主要集中在容器内体相过冷水中的枝晶形貌的动力学演化过程, 然而实际应用中, 过冷液滴的冻结过程更为常见且涉及更为复杂的相变行为. 针对上述研究空白, 本文聚焦过冷液滴冻结过程中的关键阶段——复辉, 致力于揭示该阶段枝晶形貌的演化规律及物理根源. 本研究将三维

液滴与二维Hele-Shaw cell中的液滴冻结过程相结合, 通过调控基底温度, 系统研究不同条件下复辉枝晶的形貌特征(如类型转变、尺寸分布、孔隙结构)及其在液滴空间中的分布规律. 研究成果旨在深化对冰枝晶成型微观机理的认知, 并为相关工程防护及材料凝固科学提供理论支撑.

2 实验装置

实验装置如图1(a)所示, 中心部分为低温集成装置, 通过半导体制冷片实现液滴的制冷. 将铜片放置在半导体制冷片上, 通过PID温控器控制表面温度(控温精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), 并用数据采集仪记录温度数据. 半导体制冷片的热面用导热硅脂贴在冷却台上, 以减少物理接触不良引起的热阻. 实验前, 整个低温平台装置置于封闭腔体内, 并用温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的氮气充满整个容器. 在实验过程中, 用玻璃毛细管逐个滴加去离子水液滴(电阻率大于 $18.3\text{ M}\Omega$), 保持每次实验三维液滴的体积为 $(30 \pm 0.1)\text{ }\mu\text{L}$, 液滴的整个凝固过程由高速相机进行记录, 通过LED冷光源调节背景光线的

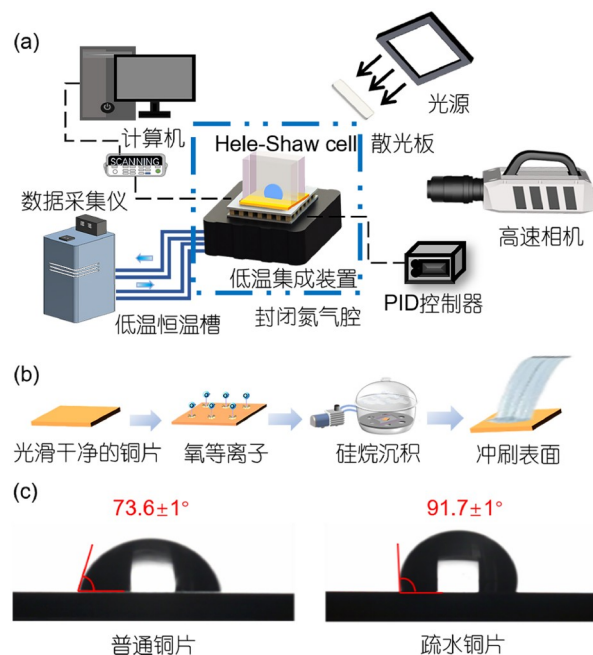


图1 (网络版彩图)实验装置和样品处理图. (a) 实验装置示意图; (b) 样品处理流程图; (c) 接触角的测量

Figure 1 (Color online) Schematic of experimental equipment and sample preparation. (a) Schematic diagram of the experimental setup; (b) sample preparation flowchart; (c) measurement of contact angle.

明暗程度.

在观测时, 三维液滴光散射严重, 无法追踪枝晶生长细节, 且枝晶在三维空间多方向生长, 互相遮挡, 难以分离单个枝晶进行定量分析. 因此, 本文在低温平台上搭建了一个Hele-Shaw cell, 通过对液滴切片实现对去离子水液滴凝固的二维过程更为清晰的观察与分析. 该装置主要由两块透明亚克力和底部铜片组成. 通过毛细针头滴加去离子水液滴, 形状大小与三维液滴中心截面大致相符. Hele-Shaw cell底板与制冷片之间充分涂抹导热硅脂, 以达到更好的导热效果.

液滴在疏水的状态下形状更为规则, 且根据异质成核理论, 同体积下的液滴, 接触角的增大可以延迟成核时间, 使液滴能够承受更大的过冷度^[23]. 因此, 实验以20 mm×20 mm×1 mm的紫铜片为基底, 表面清洁后对其进行疏水化处理. 如图1(b)为样品制备流程图, 首先依次采用1000~8000目的砂纸对铜片进行打磨, 去除氧化层与污渍. 然后使用0.5 mm金刚石研磨膏对打磨好的铜片进行电动抛光, 进一步消除细微划痕. 随后对干净光滑的铜片进行20 min氧气等离子处理, 在纳米结构上制造化学官能团, 以便后续疏水涂层与表面更好的键合, 制备出的疏水表面和(5±0.1) μL硅烷溶液放入干燥箱中抽真空30 min, 结束后关闭真空泵让硅烷蒸汽在低压的环境中沉积30 min. 最后取出表面, 迅速用去离子水冲刷表面, 最终得到键合良好的疏水涂层. 如图1(c)为液滴分别在未经表面处理的铜片与疏水铜片上接触角的测量, 在室温下, 实验表面具备很好的疏水效果, 接触角约为91.7°±1°, 过冷条件下接触角会有所下降. 每次实验前, 对制备好的表面用去离子水冲洗并在氮气流中干燥. 为系统探究枝晶形貌的演化规律, 本文在-3°C~-15°C的宽温域表面温度下对液滴进行了大量重复测试. 根据异质成核理论^[1], 异质成核势垒 ΔG_{het}^* 与成核位点接触角 θ 密切相关, 可表示为

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{4\pi\gamma^3(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{3\Delta g_v^2}, \quad (1)$$

式中 γ 为液滴表面张力, Δg_v 为单位体积自由能变化量. 该公式表明, 随着疏水表面的液滴接触角 θ 增大, 其异质成核势垒 ΔG_{het}^* 也会随之增大, 使得液滴在疏水表面上更易得到稳定规整的球冠形状. 尽管成核过程本身具有随机性的特点, 但疏水铜片还能显著增加液滴延

迟结冰时间, 使其可稳定承受该温度范围内的过冷度, 因此实验规律重复性高, 能够可靠捕捉枝晶形貌的演化特征, 液滴整体呈现出稳定的结冰行为.

3 结果与讨论

3.1 液滴结冰动力学

本文第一部分的实验通过高速摄像技术和热电偶测温方法, 记录了液滴结冰过程中内外结构和温度的动态演变特征, 描述了完整的液滴结冰动力学过程. 为了便于分析, 本文将液滴从开始降温到成核温度所需的时间定义为结冰延迟时间^[24]. 成核具有随机性, 研究其特性时需采用统计学分析方法才能获得具有代表性的统计规律. 本文通过改变底面温度, 对大量液滴样本的结冰延迟时间进行了统计分析. 图2为疏水表面上不同体积液滴的平均结冰延迟时间, 可见随着表面温度的降低, 平均结冰延迟时间大大减少, 且其标准差也有着减小的趋势. 这是由于在经典成核理论中对于给定体积的液滴, 更大的过冷度会导致临界成核半径减小, 界面处存在更多的临界核心, 成核密度的增加使得成核率随成核温度降低而显著增加^[25]; 对于给定温度条件下, 体积较大的液滴成核率更高, 具有更多成核位点, 成核率更大.

如图3(a)为静置去离子水液滴冻结的全过程, 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -8.9^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时, 液滴首先经历一段时间的降温, 当处于过冷状态下时, 液滴便会随机发生

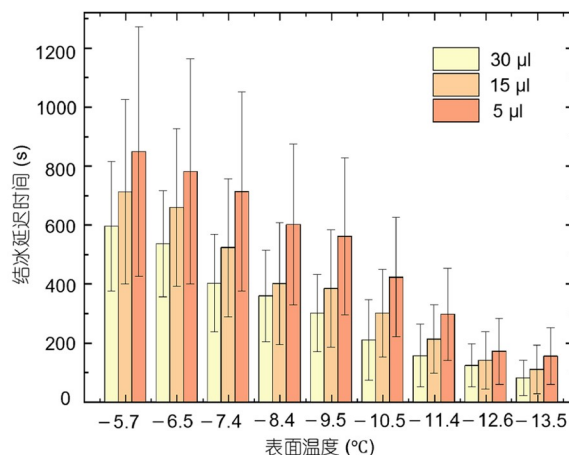


图2 (网络版彩图)不同体积液滴的结冰延迟时间
Figure 2 (Color online) Freezing delay of droplets at varying volumes.

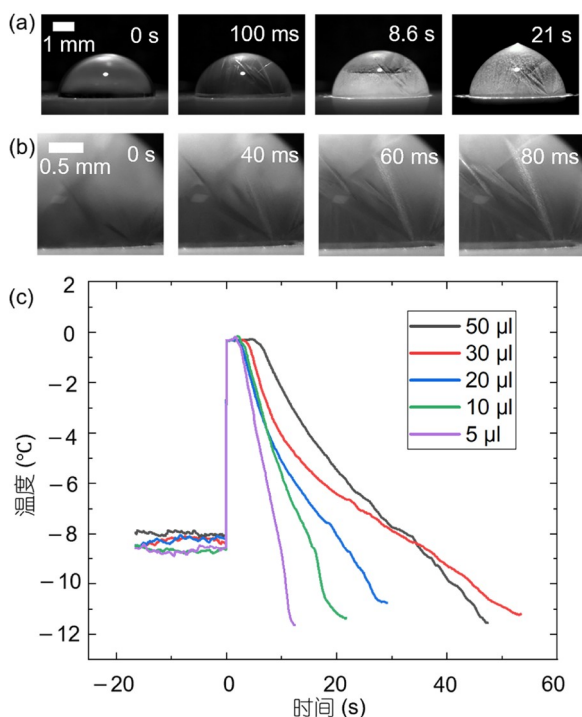


图3 单个液滴结冰动力学($T_{\text{sub}} = -8.9^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$). (a) 液滴结冰动力学; (b) 局部放大枝晶细节; (c) 不同体积液滴的热电偶测温数据

Figure 3 The freezing dynamics of a single droplet ($T_{\text{sub}} = -8.9^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$). (a) The freezing dynamics of a single droplet; (b) locally magnified dendritic details; (c) thermocouple temperature measurement data of droplets with different volumes.

成核复辉^[26,27]. 此时液滴的温度便是成核温度. 如图3(b)为局部放大枝晶细节, 在短暂的复辉阶段中, 枝晶从成核点向液相区内部快速延伸, 形成多孔的晶体构架^[28]. 在凝固相变的过程中, 释放的大量潜热使得液滴内部温度迅速恢复至凝固点 0°C , 根据能量守恒原理, 可得出冰水混合物中冰相部分的体积分数 $\gamma = c_{\text{p,water}} \Delta T / L$ ^[29,30], 通过引入代表显热和潜热之比的斯蒂芬数 St 可转化为 $\gamma = c_{\text{p,water}} St / c_{\text{p,ice}}$. 式中 $c_{\text{p,water}}$ 是水的比热容, $c_{\text{p,ice}}$ 是冰的比热容, ΔT 是液滴的过冷度, L 是水的凝固潜热, 一般取值为 334 J/g . 成核复辉后液滴进入等温阶段, 由于液滴内部形成了均匀分布的冰水混合物, 其温度一直保持 0°C . $t = 100 \text{ ms}$ 时枝晶生长完全, 同时在基底持续冷却的作用下, 冰锋面自下而上地逐渐推进. $t = 21 \text{ s}$ 时, 液滴内剩余的液体全部转变为固体, 填充枝晶间的间隙. 由于水在冻结过程中的体积膨胀, 最终液滴顶部会形成一个尖端^[31,32]. 图3(c)为不同

体积的液滴结冰过程中热电偶的测温数据. 由于足够长的过冷延迟时间, 使得相同表面温度下不同体积的液滴成核温度均约为 $-8.2^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$. 且体积较小的液滴过冷更均匀, 液滴内部温差较小, 更接近表面温度.

3.2 复辉枝晶生长过程

本研究在 $-3^{\circ}\text{C} \sim -15^{\circ}\text{C}$ 的温域内对各表面温度进行了多次重复实验, 从中分别选取 -6.5°C , -8.4°C 和 -12.6°C 三个温度参数进行展示, 核心依据是它们分别对应不同表面温度下枝晶形貌演化过程中的三个标志性阶段. 图4和5分别为不同表面温度下, 三维液滴结冰时复辉枝晶的生长过程的侧视图与俯视图. 同时, 为了改善弯曲的水滴界面引起的光学畸变^[33], 本文使用Hele-Shaw cell来观察不同表面温度下二维液滴的复辉枝晶生长过程. 如图5所示, 在相同表面温度下, 三维液滴与二维Hele-Shaw cell中液滴的复辉枝晶生长模式虽均呈现从离散枝晶到簇状枝晶最后形成叠簇网状枝晶的演化趋势, 但形貌特征与生长动力学存在显著差异. 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时, 由于过冷度较小, 界面处临界核心和成核点位较少. 此时复辉产生的固体枝晶在液滴体积中占比较少. 复辉枝晶从底部逐片独立生长, 呈现了分散且稀疏的独立片状晶体特征, 本文将其定义为离散枝晶. 如图4(a)所示, 三维液滴中离散枝晶从底部生长完全持续约 $t = 415 \text{ ms}$, 枝晶的宽度在三维空间内逐渐延伸. 由于动态枝晶生长使得成像没有保持在同一焦面导致侧视图观察时进一步细节的缺失. 如图5(a)所示, 从三维液滴俯视图中我们可见枝晶生长至 $t = 375 \text{ ms}$ 后高度基本不变, 但是足够大的三维液滴空间使得枝晶侧翼进一步缓慢扩展至约 $t = 835 \text{ ms}$ 时其延伸才完全结束. 较少的枝晶生长使得液滴内部透明度很高. 如图6(a)所示, 在二维液滴中, 离散枝晶从底部生长完全需约 $t = 1840 \text{ ms}$, 随着枝晶高度增加, 部分枝晶侧翼由光滑发展为波浪线轮廓, 枝晶生长过程中并没有分支结构. 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时, 由于过冷度的增大, 界面处成核点位增多, 此时枝晶占据整颗液滴的体积增加, 复辉枝晶从底面成簇生长, 呈现出分形团簇状晶体特征, 本文将其定义为簇状枝晶. 如图4(b)所示, 三维液滴侧视图中簇状枝晶从底部生长完全持续约 $t = 145 \text{ ms}$, 枝晶在三维空间内交错生长, 其生长过程有竞争干涉. 如图5(b)所示, 三维液滴俯视图中进一步展示了枝晶生长逐渐交

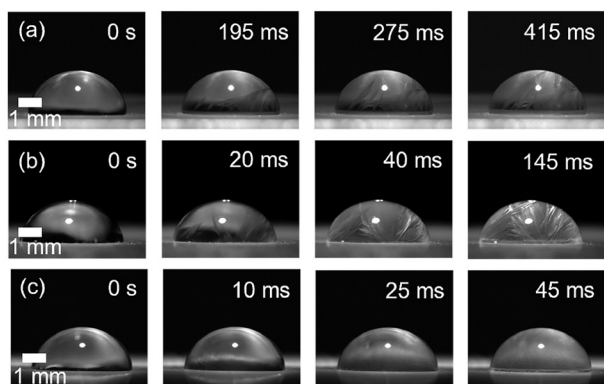


图4 三维液滴复辉枝晶生长过程的侧视图. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Figure 4 Side view of dendritic growth during the three-dimensional droplet recalescence stage. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

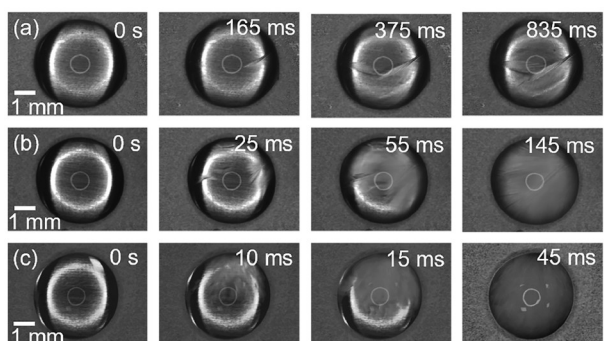


图5 三维液滴复辉枝晶生长过程的俯视图. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Figure 5 Top view of dendritic growth during the three-dimensional droplet recalescence stage. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

错覆盖整颗液滴的过程, 此时枝晶间的空隙减少, 较小的三维空间使得枝晶侧翼难以进一步地延伸扩展, 枝晶生长过程持续约 $t = 145 \text{ ms}$. 如图6(b)所示, 在二维液滴中, 簇状枝晶生长完全需约 $t = 380 \text{ ms}$, 随着枝晶高度增加, 侧翼会在平面内产生二次分支结构以填充内部空隙, 液滴整体透明度有所下降. 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时, 由于过冷度的进一步增大, 成核点位分布密集, 此时枝晶占据整颗液滴的体积进一步增加, 复辉枝晶以高度致密化的糊团状从底部迅速向上生长, 表现为致密的针状晶体结构, 本文将其定义为叠簇网状枝晶. 如图4(c)所示, 三维液滴侧视图中叠簇网状枝晶从底部生长完全仅需约 $t = 45 \text{ ms}$, 三维空

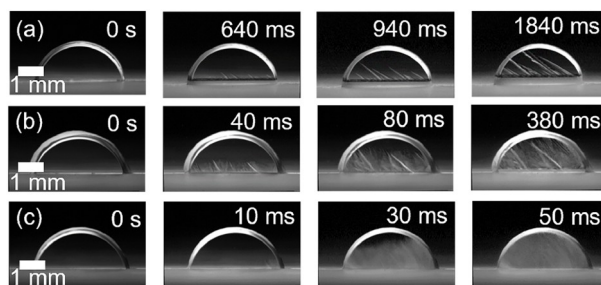


图6 二维液滴复辉枝晶生长过程. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Figure 6 Two-dimensional dendritic growth during droplet recalescence. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

间内过多的枝晶生长使得液滴内部变得模糊, 过程难以清晰观测. 如图5(c)所示, 三维液滴俯视图中可见细密的簇状枝晶从一侧迅速包裹液滴至另一侧, 持续约 $t = 45 \text{ ms}$. 如图6(c)所示, 在二维液滴中, 叠簇网状枝晶生长完全需约 $t = 50 \text{ ms}$, 枝晶侧翼产生大量二次分支甚至更高阶分支, 细密的枝晶迅速包覆整颗液滴形成致密针状网络, 液滴整体透明度大幅下降. 可见相同表面温度下两者枝晶类型一致, 但三维液滴生长更迅速, 枝晶呈现立体生长延伸特征, 而二维液滴因空间约束表现出平面化结构细节, 如波浪线侧翼、平面分支, 且生长周期更长. 如图7为不同表面温度下枝晶形貌示意图, 随着表面温度的降低, 复辉枝晶由离散枝晶(图7(a))演化为簇状枝晶(图7(b))最后转变为致密的叠簇网状枝晶(图7(c)).

三维与二维Hele-Shaw cell中的液滴枝晶生长类型一致, 但其生长过程中在速率、分支细节及形态演化等方面的差异, 核心源于传热路径差异与空间约束的共同作用, 二者协同调控着枝晶的生长动力学特征. 具体而言, 枝晶生长的核心驱动力是过冷度, 而过冷度的维持与消耗依赖于热量传递效率, 三维与二维体系的传热差异直接导致了枝晶生长速率的显著不同. 对于三维液滴, 通过计算比渥数 $Bi = hL/k$ 可得液滴与周围空气的换热情况, 式中, h 为液滴与周围空气的换热系数; L 为液滴特征长度; k 为介质的导热系数. 可知其值远小于1, 说明液滴内部导热热阻远小于其表面换热热阻. 且常见静止气态环境介质(如空气)因热导率极低, 液滴表面与空气的传热通常可视为绝热^[34]. 对于二维液滴, 傅里叶数 $Fo = \alpha t / l^2$ 的计算可知热量在亚克力中的传播程度. 式中, α 为亚克力的热扩散系数, τ 为

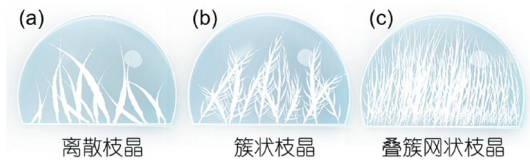


图 7 (网络版彩图)三维液滴复辉枝晶形貌示意图。(a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Figure 7 (Color online) Schematic diagram of three-dimensional droplet recalescent dendritic morphology. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

特征时间, l 为亚克力板厚度. 计算结果同样远小于 1, 表明两侧亚克力在传热分析中亦可当作绝热处理. 因此三维与二维液滴的热量均主要通过底部铜片传导. 由于三维液滴呈半球状, 底部与铜片直接接触, 固液接触面积较大; 而 Hele-Shaw cell 中的准二维液滴被限制在两块间距约 1 mm 平行亚克力之间, 固液接触面积显著减小. 更大的接触面积使铜片过冷度更大^[35], 液滴内温度梯度更小且能快速导出枝晶生长释放的潜热, 因此三维液滴中枝晶生长更迅速; 二维液滴则仅能通过底部较小面积传导散热, 低效的传热导致热量释放缓慢、过冷度消耗速率降低, 最终使枝晶生长显著延缓, 且低过冷度下枝晶往往难以完全生长至液滴顶部. 同时, 空间约束的定向限制进一步调控着枝晶的生长方向与形态细节. 二维液滴的间隙约束本质上是对三维生长空间的切片化限制: 仅允许枝晶在平行于亚克力的平面内自由生长, 垂直于间隙方向的生长被物理阻挡, 这种约束通过改变枝晶的生长竞争模式影响形态细节. 三维液滴无空间限制, 枝晶可沿三维空间任意方向生长, 有着侧向扩展或斜向分支. 过冷度较小时, 成核点位少, 枝晶无需竞争空间, 呈逐一独立生长的分散稀疏片状; 过冷度增大后, 成核点位增多, 枝晶通过生长延伸与侧向分支共同填充体积, 无需过度依赖平面内竞争. 而二维液滴因垂直方向生长受限, 枝晶仅能在平面内扩展, 生长空间被压缩至二维平面: 表面温度较高时, 枝晶虽仍为离散型, 但垂直生长受限迫使能量向平面内释放, 导致局部侧翼呈现独特的波浪线轮廓; 表面温度进一步降低时, 平面内空间竞争加剧, 枝晶必须通过二级甚至多级分支填充空隙.

综上, 三维与二维枝晶生长类型的一致性源于过冷度对成核的主导作用, 其核心驱动力未变, 而生长过程的不同则是传热效率差异与空间约束的定向限制

共同作用的结果.

3.3 复辉枝晶生长机理

在体相水自由枝晶生长的研究中, 经典 Ivantsov 方程^[36]指出生长的晶体可以采用抛物线界面的形状, 其尖端以恒定的速度移动, 并与尖端半径成反比^[15], 从热力学的角度来分析, 冰枝晶的生长是一个典型的扩散受到限制的传热过程^[37~39], 通过求解稳态热传导方程可得尖端生长模式有着以下关系式:

$$\Delta = \frac{c_p \Delta T}{H} = Pec^{Pe} \int_{Pe}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx, \quad (2)$$

式中佩克莱数 $Pec = vR / 2\alpha$, Δ 是无量纲过冷度, c_p 是单位体积的等压比热, ΔT 是过冷度, H 是单位体积的潜热, v 是尖端速度, R 是尖端半径, α 是热扩散率. Ivantsov 的解虽然为枝晶尖端生长动力学提供了理论基础, 但是其解仅能确定乘积 vR , 为了弥补这一局限性, LM-K 理论^[40,41]引入了稳定性因子, 更全面地阐述了枝晶尖端稳定性和枝晶侧向分支的特点.

与体相水中用毛细管触发所得的结构单一的自由枝晶^[42,43]不同, 液滴复辉枝晶生长过程中会产生更加多样复杂的结构^[44], 如图 6(a) 中部分枝晶上部逐渐演变为波浪形轮廓, 又如图 6(b) 中枝晶生长过程中进一步生长出大量密集且细窄的多级分支枝晶. 最重要的原因之一可能是基底材料的存在, 导致枝晶生长过程中周围环境的热状态不同^[17]. 液滴一旦成核便会向基底进行热传导, 铜的高热导率使得基底表面温度迅速回升至 0°C , 同时液滴上方的温度仍处于过冷, 因此温度差会导致液滴内部热扩散且枝晶生长过程中不同高度有着连续变化的过冷度 $\Delta T = f(H)$, 从而在此过程中呈现出分支结构的多样性.

图 8 为不同表面温度下液滴在 Hele-Shaw cell 中复辉过程的红外热成像, 清晰地呈现出枝晶生长过程中二维液滴表面温度的变化, 进一步揭示了结晶动力学与传热之间的关系^[45]. 在亚稳态阶段即液滴处于过冷而尚未冻结时, 整个液滴上下高度之间约有 $1^{\circ}\text{C} \sim 2^{\circ}\text{C}$ 的温差, 且随着表面温度的降低, 液滴内温差增加, 温度梯度变大. 随后液滴发生异质成核, 冰枝晶从底部向顶部生长, 液滴温度迅速回升至接近 0°C . 由于冰和水的发射率不同, 红外热成像中可以清晰呈现出枝晶生长的大致轮廓^[46], 符合前文所总结的形貌规律.

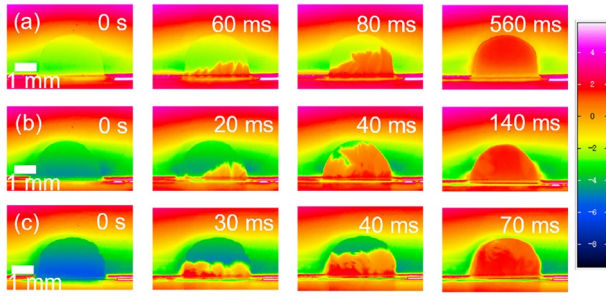


图8 二维液滴复辉枝晶生长过程的红外热成像. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Figure 8 Infrared images of two-dimensional dendritic growth during droplet recalescence. (a) $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

在液滴结冰的复辉阶段, 表面温度的变化影响了液滴内部的温度梯度, 从而直接影响着枝晶的生长行为和形貌特征. 如图8(a), 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时, 界面温度梯度较小, 冰枝尖端曲率较小导致包裹的热扩散层较厚, 传热缓慢, 潜热难以释放, 抑制了界面的扰动. 此时各向异性的作用不明显, 枝晶结构相对简单, 相界面相对稳定. 如图8(b)所示, 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时, 枝晶形貌发生显著变化, 表现为尺寸细化、密度增加, 并呈现出典型的枝状生长特征, 这标志着各向异性开始发挥作用^[47]. 如图8(c), 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时, 随着表面温度的进一步降低, 固液界面的温度梯度变得陡峭, 枝晶尖端曲率相应增加, 并且枝晶的迅速生长使其包裹枝晶尖端的局部热扩散层厚度急剧减小, 促进了热扩散过程, 使得潜热得以快速释放^[48,49]. 这种剧烈的热扰动引发了主枝的多级分叉现象, 不仅在主枝两侧形成次级枝晶, 甚至在次级枝晶上还进一步产生更高阶的分叉结构^[50]. 最终, 界面稳定性显著降低, 枝晶形貌演化为高度致密的针状网络结构, 细密的枝晶几乎占据整个液滴空间. 这一演化过程充分体现了温度的变化对枝晶生长动力学和形态特征的调控作用^[51].

3.4 枝晶具体参数随表面温度的变化

如图9(a), 为探究表面温度对枝晶直径与长度的影响, 本实验将枝晶主干的平均直径定义为 r , 将枝晶平均长度定义为 h . 为了避免三维液滴情况下的光学畸变, 对二维Hele-Shaw cell中液滴复辉枝晶直径进行了

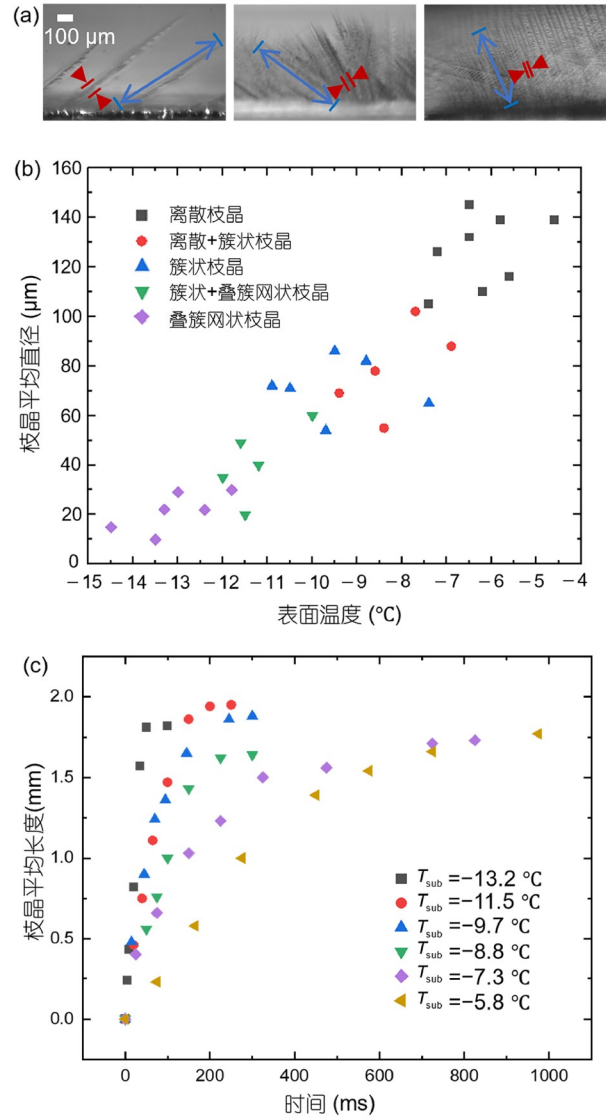


图9 枝晶平均直径与长度随表面温度的变化. (a) 枝晶平均直径与长度的测量; (b) 表面温度与枝晶平均直径的关系; (c) 表面温度与枝晶平均长度的关系

Figure 9 Variation of the average dendritic diameter and length with surface supercooling. (a) Measurement of average dendrite diameter; (b) relationship between surface supercooling and average dendrite diameter; (c) relationship between surface supercooling and average dendrite length.

多次测量. 如图9(b)为表面温度与液滴枝晶平均直径的关系, 随着表面温度的降低, 离散枝晶逐渐转变为簇状枝晶. 在转变的过程中, 液滴内部存在两种枝晶形貌, 温度越低, 簇状枝晶的占比越多, 离散枝晶的占比越少. 接着簇状枝晶再进一步转变为致密的叠簇网

状枝晶, 枝晶平均直径从粗(约88~156 μm)到细(约11~37 μm), 呈现细密且紧凑的生长特征. 如图9(c)为表面温度与枝晶平均长度的关系, 表面温度越低, 复辉枝晶生长时间越短, 生长速率越快; 表面温度越高, 复辉枝晶生长时间越长, 生长速率越慢. 在同一表面温度下, 复辉枝晶长度均随生长时间呈现先快速增加后趋于平稳的趋势. 实验观察发现, 受空间热扰动和界面能差异影响, 复辉枝晶生长方向存在随机取向偏差, 导致单个枝晶长度存在一定离散性, 但整体处于约1.5~2 mm的范围内. 通过上述分析, 进一步完善了表面温度对枝晶几何特征的调控规律.

为了更清晰地观察枝晶的形貌结构, 实验中对去离子水进行了番红花红染料的染色处理. 在液滴复辉过程完成后, 立即使用毛细管移除未凝固的液相部分. 图10(a)和(b)分别展示了染色液滴凝固后移除未结晶液相部分的俯视与侧视形貌. 如图10(c)为孔隙率计算的流程图. 为了定量分析枝晶生长特征, 本文对染色液滴俯视图内液滴区域进行分割并将图像转为灰度图, 根据图像中枝晶与移除液相部分的灰度差异设定合适的阈值并进行二值化处理^[52], 若因枝晶倾斜生长导致图内对比度不均, 则可分区域设定阈值并求平均. 对初步处理好的图片进一步消除噪点, 即可通过求得不同区域的面积进行孔隙率的计算. 将移除未结晶液相后形成的枝晶间隙区域定义为孔隙, 液滴已凝固高度处的水平横截面中圆形横截面的总面积定义为 S_{total} , 枝晶结构所占面积定义为 S_{crystal} , 则孔隙率 η 的计算公式为 $\eta = [(S_{\text{total}} - S_{\text{crystal}}) / S_{\text{total}}] \times 100\%$, 通过孔隙率的量化可以直接反应枝晶生长数量. 如图10(d)为表面温度随枝晶孔隙率的变化, 结果表明, 随着表面温度降低, 枝晶孔隙率有着逐渐减少的趋势. 符合公式中^[53]

$$xL = xc_{p,\text{ice}} + (1-x)c_{p,\text{water}}\Delta T, \quad (3)$$

表明的过冷度越大, 复辉阶段产生的固相部分枝晶的比例增加的基本规律. 式中, x 为液滴复辉后固相枝晶占比, L 为水的凝固潜热, 一般取值为334 J/g, ΔT 为过冷度, $c_{p,\text{ice}}$ 为冰的比热容, $c_{p,\text{water}}$ 为水的比热容. 最终所得孔隙率范围约70%~93%. 本研究以表面温度为变量, 将其等效为过冷度代入公式计算得复辉阶段冰相占比最多约16%, 表明冰枝晶体积占比有限; 结合枝晶斜向生长特征及形态观测, 有着侧视投影面积大但枝晶间空隙多的特点, 上述理论与形态分析共同阐明了高孔

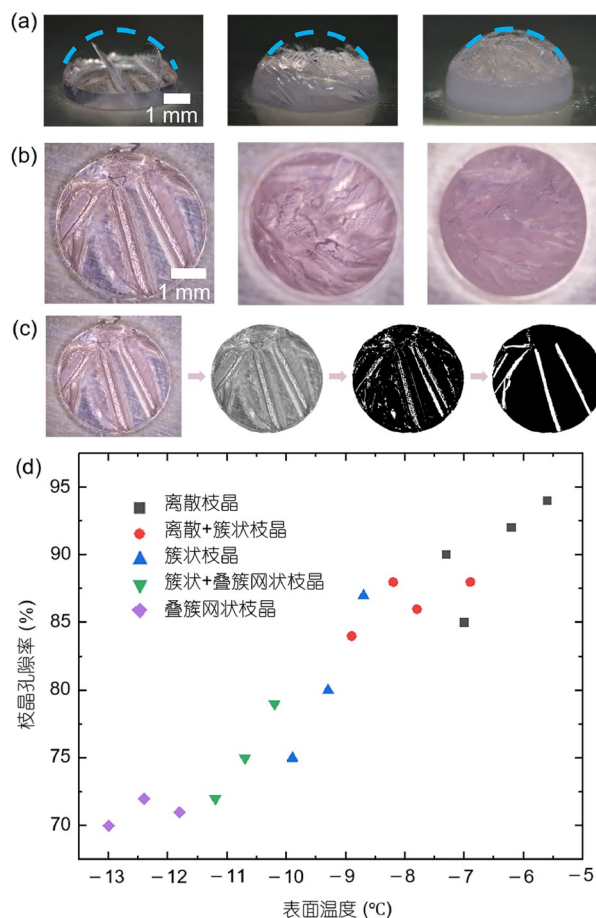


图10 (网络版彩图)枝晶孔隙率随表面温度的变化. (a) 染色液滴结冰后去除水相侧视图; (b) 染色液滴结冰后去除水相俯视图; (c) 孔隙率计算流程示意图; (d) 表面温度与枝晶孔隙率的关系

Figure 10 (Color online) Variation of dendritic porosity with surface supercooling. (a) Side view of dyed droplet absorbed water after freezing; (b) top view of dyed droplet absorbing water after freezing; (c) schematic diagram of porosity calculation process; (d) relationship between surface supercooling and dendrite porosity.

隙率的合理性.

如图11, 为了更准确地分析单个枝晶的生长特征并避免三维液滴中枝晶结构的相互遮挡, 本研究采用Hele-Shaw cell观测了液滴在不同高度处复辉过程中固相占比的变化. 实验结果表明, 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 测量高度/总高度约为0.2时, 冰相占比出现显著下降. 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时, 冰相占比的骤降点延迟至测量高度/总高度约0.85处出现. 在表面温度 $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下, 二维液滴截面的冰相占比均约为1, 且近乎不随高度变

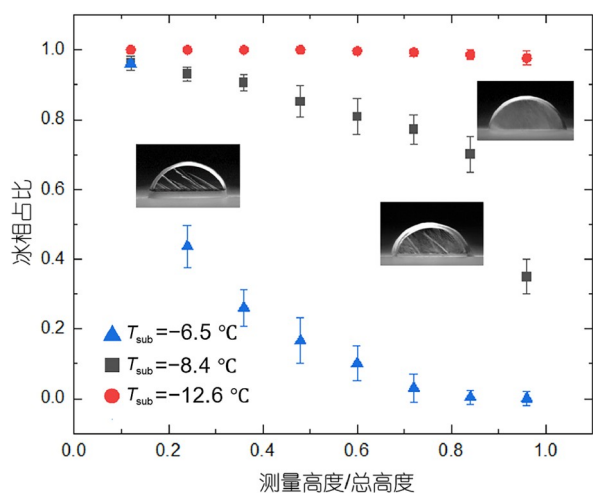


图 11 (网络版彩图)液滴不同高度冰相占比

Figure 11 (Color online) Proportion of ice phase at different heights within the droplet.

化。进一步分析发现,在不同表面温度下的液滴测量高度较低时,冰相占比均保持较高值。且表面温度越低,液滴冰相占比骤减时的液滴高度越高。

4 结论与讨论

本文主要研究了液滴在疏水表面上冻结时的复辉枝晶生长过程,分析了表面温度对复辉枝晶形貌的影响。

响,并量化了枝晶平均直径、枝晶平均长度、枝晶孔隙率和液滴不同高度冰相占比等参数,主要结论如下。

(1) 当表面温度 $T_{\text{sub}} = -6.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时,复辉枝晶表现为离散枝晶,分散且稀疏地从底部独立生长;当表面温度 $T_{\text{sub}} = -8.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时,复辉枝晶成簇地从底面生长,表现为簇状枝晶;当表面温度 $T_{\text{sub}} = -12.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时,复辉枝晶表现为叠簇网状枝晶,以糊团状从底部迅速向上生长。

(2) 表面温度对复辉枝晶形貌的影响显著。表面温度较高时,枝晶为稀疏片状结构,形态简单,相界面稳定,小界面温度梯度与低尖端曲率抑制了潜热释放和界面扰动;低表面温度下,枝晶尺寸细化、密度增加,各向异性主导生长,主枝多级分叉,最终形成高度致密针状网络结构,充分展现了温度对枝晶生长动力学和形态特征的调控作用。

(3) 在相同表面温度下,三维与二维Hele-Shaw cell液滴复辉枝晶生长类型基本相同,而传热效率的差异与空间约束的定向限制共同导致了其生长过程中速率、分支细节及形态演化等方面的不同。

(4) 随着表面温度的降低,枝晶占据液滴的体积逐渐增大;液滴冰相占比骤减时的液滴高度较高;枝晶的平均直径由粗(约 $88 \sim 156 \mu\text{m}$)显著变化为细(约 $11 \sim 37 \mu\text{m}$)。枝晶平均长度均随生长时间呈现先快速增加后趋于平稳的趋势,但整体处于约 $1.5 \sim 2 \text{ mm}$ 的范围内。

参考文献

- Fletcher N H. Size effect in heterogeneous nucleation. *J Chem Phys*, 1958, 29: 572–576
- Xu X, Hao Y, Wu Q, et al. Microstructure refinement mechanisms in undercooled solidification of binary and ternary nickel based alloys. *J Mater Res Tech*, 2023, 24: 737–758
- Porter D A, Easterling K E, Sherif M Y. Phase Transformations in Metals and Alloys, 3rd edition. Boca Raton: CRC Press, 2009. 1689–1699
- Wang H F, Wang K, Kuang W W, et al. The development of non-equilibrium solidification theories (in Chinese). *Sci Sin-Tech*, 2015, 45: 358–376 [王海丰, 王慷, 况望望, 等. 非平衡凝固理论的发展. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 358–376]
- Wei S L, Huang L J, Chang J, et al. Substantial undercooling and rapid dendrite growth of liquid Ti-Al alloy. *Acta Phys Sin*, 2016, 65: 096101
- Yi X. Numerical computation of aircraft icing and study on icing test scaling law (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Beihang University. 2007. 1–10 [易贤. 飞机积冰的数值计算与积冰试验相似准则研究. 博士学位论文. 北京: 北京航空航天大学. 2007. 1–10]
- Hai E, Li B, Zhang J, et al. Sperm freezing damage: The role of regulated cell death. *Cell Death Discov*, 2024, 10: 239
- Wang W. Simulation of fracture in bi-crystalline and cracked ice (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Harbin: Harbin Engineering University. 2024. 1–7 [王伟. 双晶冰和含裂纹冰的断裂模拟. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学. 2024. 1–7]
- Han X J, Yao W J, Wei B B. Rapid eutectic growth under free fall conditions. *Chin Sci Bull*, 2002, 47: 99–102
- Yao W J, Han X J, Wei B B. Deep undercooling and rapid dendrite growth of Cu-Sb alloy in drop tubes. *Chin Sci Bull*, 2002, 47: 824–828
- Mullins W W, Sekerka R F. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *J Appl Phys*, 1963, 34: 323–329

- 12 Mullins W W, Sekerka R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *J Appl Phys*, 1964, 35: 444–451
- 13 Meng G H, Xie H, Lin X. Estimation of rod-like phase spacing in melt-grown eutectic composites. *Sci China Tech Sci*, 2014, 57: 1794–1801
- 14 Pruppacher H R. Interpretation of experimentally determined growth rates of ice crystals in supercooled water. *J Chem Phys*, 1967, 47: 1807–1813
- 15 Gilpin R R. The effect of cooling rate on the formation of dendritic ice in a pipe with no main flow. *J Heat Transfer*, 1977, 99: 419–424
- 16 Shibkov A A, Golovin Y I, Zheltov M A, et al. Morphology diagram of nonequilibrium patterns of ice crystals growing in supercooled water. *Physica A-Statistical Mech its Appl*, 2003, 319: 65–79
- 17 Shibkov A A, Zheltov M A, Korolev A A, et al. Crossover from diffusion-limited to kinetics-limited growth of ice crystals. *J Cryst Growth*, 2005, 285: 215–227
- 18 Kong W, Liu H. A theory on the icing evolution of supercooled water near solid substrate. *Int J Heat Mass Transfer*, 2015, 91: 1217–1236
- 19 Chen G, Kong W, Wang L, et al. On the experimental and theoretical model for ice crystal characteristics near a substrate. *Int J Heat Mass Transfer*, 2020, 152: 119462
- 20 Shen J Y, Kong W L, Liu H. Investigation on substrate icing growth affected by surface energy in cusp of ice branch (in Chinese). *J Shanghai Jiaotong Univ*, 2018, 52: 918–923 [沈佳瑛, 孔维梁, 刘洪. 壁面表面能影响冰枝尖端生长机制研究. 上海交通大学学报, 2018, 52: 918–923]
- 21 Schremb M, Tropea C. Solidification of supercooled water in the vicinity of a solid wall. *Phys Rev E*, 2016, 94: 052804
- 22 Schremb M, Campbell J M, Christenson H K, et al. Ice layer spreading along a solid substrate during solidification of supercooled water: Experiments and modeling. *Langmuir*, 2017, 33: 4870–4877
- 23 Zhang B X, Ye J S, Zhang Y Y, et al. Research progress and outlook of the effect of wetting transition on the freezing of impinging droplets on superhydrophobic surfaces (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 142–153 [张本熙, 叶晋生, 张研毅, 等. 湿润转变对超疏水表面上撞击液滴结冰影响的研究进展及展望. 科学通报, 2023, 68: 142–153]
- 24 Li R H, Shi W Y, Feng L. Experimental investigation on re-icing of droplets on superhydrophobic surfaces (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2024, 4: 3524–3530 [李仁海, 石万元, 冯林. 超疏水表面上液滴的再结冰现象实验研究. 工程热物理学报, 2024, 45: 3524–3530]
- 25 Zhao Y, Guo Q, Lin T, et al. A review of recent literature on icing phenomena: Transport mechanisms, their modulations and controls. *Int J Heat Mass Transfer*, 2020, 159: 120074
- 26 Chen L Q, Dong Z Y, Feng H Y, et al. Design and implementation of a freezing point measurement platform based on dropwise freezing phenomenon (in Chinese). *Exp Vac Sci Technol*, 2023, 21: 1–7 [陈龙泉, 董智元, 冯浩岩, 等. 基于液滴冻结现象的凝固点测量实验设计与实现. 实验科学与技术, 2023, 21: 1–7]
- 27 Wu X M, Xu W F, Wang W C, et al. Experimental study on super-cooled drop freezing on cold surfaces (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2005, 26: 104–106 [吴晓敏, 许旺发, 王维城, 等. 冷面上过冷水珠冻结的实验研究. 工程热物理学报, 2005, 26: 104–106]
- 28 Cai H T, Zhang R M, Zhao Y G. Review on interfacial frosting and anti-/defrosting techniques (in Chinese). *J Refrig*, 2024, 45: 31–46 [蔡灏亭, 张瑞敏, 赵玉刚. 界面结霜机理及抑霜技术研究进展. 制冷学报, 2024, 45: 31–46]
- 29 Zhang X, Wu X M, Min J C. Numerical simulation of freezing process of a sessile supercooled water droplet on a cold wall (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2018, 39: 159–164 [张旋, 吴晓敏, 闵敬春. 冷壁上单个静止过冷液滴冻结过程的数值模拟. 工程热物理学报, 2018, 39: 159–164]
- 30 Zhang X. Research on freezing and impact processes of supercooled water droplet and their coupling characteristics (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Tsinghua University. 2019 [张旋. 过冷水滴的结冰与碰撞及其耦合特性研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学. 2019]
- 31 Marín A G, Enríquez O R, Brunet P, et al. Universality of tip singularity formation in freezing water drops. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 054301
- 32 Wang J, Liu Z, Gou Y, et al. Deformation of freezing water droplets on a cold copper surface. *Sci China Ser E*, 2006, 49: 590–600
- 33 Chu F, Li S, Zhao C, et al. Interfacial ice sprouting during salty water droplet freezing. *Nat Commun*, 2024, 15: 2249
- 34 Lyu S, Zhu X, Legendre D, et al. Liquid encapsulation in a freezing sessile drop. *Droplet*, 2023, 2: e90
- 35 Miao Y, Zhao Y, Gao M, et al. Characteristics of a freezing nanosuspension drop in two different schemes. *Appl Phys Lett*, 2022, 120: 091602
- 36 Ivantsov G P. Temperature field around a spherical, cylindrical, and needle-shaped crystal, growing in a pre-cooled melt. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1947, 58: 567–569
- 37 Koo K, Ananth R, Gill W N. Thermal convection, morphological stability and the dendritic growth of crystals. *AIChE J*, 1992, 38: 945–954
- 38 Tirmizi S H, Gill W N. Experimental investigation of the dynamics of spontaneous pattern formation during dendritic ice crystal growth. *J Cryst*

- [Growth](#), 1989, 96: 277–292
- 39 Gandin C A, Guillemot G, Appolaire B, et al. Boundary layer correlation for dendrite tip growth with fluid flow. [Mater Sci Eng-A](#), 2003, 342: 44–50
- 40 Langer J S, Müller-Krumbhaar H. Theory of dendritic growth—I. Elements of a stability analysis. [Acta Metall](#), 1978, 26: 1681–1687
- 41 Langer J S, Müller-Krumbhaar H. Theory of dendritic growth—II. Instabilities in the limit of vanishing surface tension. [Acta Metall](#), 1978, 26: 1689–1695
- 42 Teraoka Y, Saito A, Okawa S. Ice crystal growth in supercooled solution. [Int J Refrigeration](#), 2002, 25: 218–225
- 43 Toropova L V, Titova E A, Alexandrov D V, et al. Dendritic growth of ice crystals: A test of theory with experiments. [J Phys-Condens Matter](#), 2021, 33: 365402
- 44 Chen G. Study on evolution mechanism of ice adhesion during aircraft icing problem (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University. 2020 [陈功. 飞机结冰问题中附着力的演化机理研究. 博士学位论文. 上海: 上海交通大学. 2020]
- 45 Wang Y, Zhao P. Temperature-based analysis of droplet cooling and freezing on femtosecond laser textured surfaces. [Appl Therm Eng](#), 2022, 206: 118046
- 46 Yuan X, Zhang D, Wang Y, et al. Evolution of droplet freezing front and surface temperature on cold surface under forced convection. [Exp Therm Fluid Sci](#), 2025, 163: 111410
- 47 Libbrecht K G. Physical dynamics of ice crystal growth. [Annu Rev Mater Res](#), 2017, 47: 271–295
- 48 Hu S F, Kong W L, Liu H. The simulation of the velocity and morphology of ice dendrite growth using phase field method under different supercooling (in Chinese). [J Shanghai Jiaotong Univ](#), 2018, 52: 910–917 [胡书凡, 孔维梁, 刘洪. 基于相场法的不同过冷度冰枝生长形态及速率模拟. 上海交通大学学报, 2018, 52: 910–917]
- 49 Hu S F. The study on aircraft abnormal icing rate and synergistic change of ice induced aerodynamics (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University. 2019 [胡书凡. 飞机异常结冰速率及冰形气动协同规律研究. 博士学位论文. 上海: 上海交通大学. 2019]
- 50 Kotler G R, Tiller W A. Stability of the needle crystal. [J Cryst Growth](#), 1968, 2: 287–307
- 51 Alexandrov D V, Galenko P K. A review on the theory of stable dendritic growth. [Phil Trans R Soc A](#), 2021, 379: 20200325
- 52 Wang Y, Cheng Y. New perspectives on the droplet freezing nucleation and early crystal growth mechanisms. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2019, 140: 1023–1028
- 53 Buttersack T, Bauerecker S. Critical radius of supercooled water droplets: On the transition toward dendritic freezing. [J Phys Chem B](#), 2016, 120: 504–512

Recalescent dendritic morphology during supercooled droplet freezing

ZONG XiaoXiao¹, NIU YuYing¹, CAI HaoTing¹ & Zhao YuGang^{1,2}

¹Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

²Key Laboratory of Icing and Anti-/de-icing, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China

Supercooled liquids exist in a metastable state. Their non-equilibrium solidification process is often accompanied by recalescence phenomena. During the recalescence stage of explosive droplet freezing, numerous discretely distributed dendrites are generated. The morphological characteristics and evolution mechanisms of these dendrites not only determine the microstructure of the ice but are also key to understanding interface dynamics in the non-equilibrium phase transitions of complex materials (such as alloys, semiconductor monocrystalline silicon, etc.). To investigate the morphological characteristics of dendrites formed during the recalescence stage of supercooled droplet freezing, their formation mechanisms, and their thermodynamic and kinetic origins, this study combines experimental results from three-dimensional droplets with corresponding observations in a two-dimensional Hele-Shaw cell. It systematically investigates the dendritic growth process during recalescence in droplets at varying surface temperatures. The experimental results show that as the surface temperature decreases, the recalescent dendritic morphology undergoes a significant transformation, evolving from discrete dendrites into clustered crystals and ultimately forming an interlocking network-like dendritic structure. Concurrently, the dendrite diameter refines remarkably, decreasing from coarse (approximately 88–156 μm) to fine (approximately 11–37 μm), with the overall growth morphology exhibiting a trend towards densification and compactness. Furthermore, this study quantitatively analyzes the relationships between surface temperature and the average dendrite diameter, average dendrite length, dendrite porosity, as well as the proportion of the ice phase at different heights within the droplet. This provides crucial experimental evidence for revealing the microscopic mechanisms of supercooled droplet freezing and for controlling the morphology of dendritic microstructures.

supercooling, non-equilibrium phase transition, droplet, freezing, recalescence stage, dendrite, ice morphology

doi: [10.1360/SST-2025-0085](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0085)