

## 水基有机溶剂液膜冻结初期表层冰片生长机制\*

孙宇阳<sup>1)</sup> 牛喻樱<sup>1)</sup> 宗晓晓<sup>1)</sup> 赵玉刚<sup>1)2)†</sup>

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)

(2025年7月9日收到; 2025年9月5日收到修改稿)

液滴及液膜冻结广泛存在于自然界与工程应用中, 近年多组分流滴体系已揭示界面流动与溶质再分布的普遍机制. 然而, 液滴界面曲率与视场限制使对单个分离冰片的连续显微原位观测受限. 鉴于液滴与液膜在冻结过程中的界面传热与溶质传输机理具有相似性, 本文采用平坦多组分流膜体系, 观察在冷表面上对异丙醇-水二元液膜在不同过冷度下的冻结过程, 开展对单个分离冰片的显微原位研究. 实验发现冰片外形随过冷度由六棱锥逐渐转变为十二棱锥和圆锥形, 并伴随透明度下降. 建立了考虑溶质扩散、热扩散与马兰戈尼效应的物理模型, 揭示了冰片形貌变化的主导机制. 结果表明, 冰片结构演化受溶质浓度梯度主导, 流动与扩散的竞争控制其各向异性生长特征. 本文为多组分流膜冻结过程中的界面动力学提供了新见解.

**关键词:** 二元液膜, 溶质扩散, 热扩散, 马兰戈尼效应**PACS:** 47.61.-k, 47.55.pf, 66.10.cg, 44.35.+c**DOI:** 10.7498/aps.74.20250902**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250902

## 1 引言

液滴在表面上的凝固行为在自然界和工程实践中普遍存在, 冻结液滴在表面上的积累会导致一系列有害后果. 例如, 结冰会对空气源热泵系统<sup>[1-3]</sup>、风力涡轮机<sup>[4,5]</sup>、航空器飞行安全<sup>[6-8]</sup>、高压输电线<sup>[9,10]</sup>造成严重影响. 已有大量研究一直致力于提高对凝固过程中冰晶成核<sup>[11-15]</sup>和生长<sup>[16-20]</sup>的复杂动力学的理解, 涵盖了广泛的因素, 如环境介质影响<sup>[21,22]</sup>、液滴初始惯量<sup>[23-26]</sup>、液滴的组成<sup>[27-33]</sup>和基底的特性<sup>[34-39]</sup>.

对于纯水液滴的冻结行为已有较为深入的研究, 近年来研究者的关注逐渐转向多组分流滴体系. 在此类体系中, 冻结常伴随着复杂的界面流动和溶质再分布<sup>[40,41]</sup>, 进而产生表面张力梯度, 引发马兰戈尼流动, 显著影响冻结过程与最终形

貌. Ahmadi等<sup>[42]</sup>在对肥皂泡冻结的研究中首次发现在等温过冷条件下, 底部冻结释放的潜热会在气-液界面上诱发强烈的热马兰戈尼流动. 这种流动会将冰晶从冻结前沿撕裂并卷入液膜之中, 形成所谓的“雪球效应”. 在此基础上, Wang等<sup>[43]</sup>将马兰戈尼流主导的冻结研究拓展至过冷乙醇-水二元液滴体系. 在低浓度液滴的冻结过程中, 冻结前沿附近的浓度梯度所诱导的界面张力差, 引发持续向上的马兰戈尼流动, 从而促使液滴顶部整体抬升. Wang等<sup>[44]</sup>进一步增大乙醇组分的浓度, 在冻结前沿处, 乙醇的局部富集引发了溶质马兰戈尼流, 驱动从母相中分离的冰片沿液滴界面迁移, 呈现出类似肥皂泡冻结中的“雪球效应”.

已有研究主要聚焦于多组分流滴的冻结行为及其界面流动机制, 然而弯曲界面与有限视场使得在显微尺度下对单个迁移冰片的连续原位表征仍然困难. 鉴于液滴与液膜在冻结过程中的界面传热

\* 国家自然科学基金(批准号: 52276079)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ygzhaoy@usst.edu.cn

与溶质传输机理具有相似性<sup>[45,46]</sup>, 平坦液膜能够提供更可控的界面条件与更稳定的显微成像窗口, 从而为单片冰的生长动力学研究创造条件. 现有液膜结冰工作多集中于纯水液膜或受限几何 (Hele-Shaw) 中的晶体生长与形貌演化<sup>[33,47]</sup>; 相较之下, 针对冷表面上二元液膜在气-液界面非受限条件下的冻结过程仍缺乏相关针对性的系统研究. 本文研究冷表面上过冷异丙醇-水二元液膜结冰过程中分离冰片的生长动力学, 在文献调研范围内首次报道了不同过冷度下气液界面冰片的形貌变化, 其中对冰片形状随液膜过冷度的演化进行定量表征, 对晶体结构的差异进行定性表征, 并在此基础上建立冰片生长的物理模型.

## 2 实验装置与方法

### 2.1 实验材料制备

取 40 mL 异丙醇 (2-Propanol, Sigma-Aldrich) 加去离子水至 100 mL, 得到体积分数为 40% 的异丙醇溶液, 配置完的溶液需要在室温静置 24 h 以保证异丙醇与水充分混合. 为得到完全铺展的液膜需要将硅片基底进行亲水处理, 将硅片依次浸泡在丙酮, 乙醇和去离子水中并施加超声 30 min, 通氮气吹干, 将清洗过的硅片暴露在氧等离子体中 30 min. 经过上述处理的硅片是超亲水的, 图 1(b) 所示将  $(5.0 \pm 0.1) \mu\text{L}$  去离子水滴落在样品上时形成较小的接触角 ( $\theta < 10^\circ$ ) 证实了这一点.

### 2.2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 经处理的硅片放置在半导体制冷片上, 其温度由直流电源、PID 控制器、热沉和低温恒温槽控制. 半导体制冷片热端用导热硅脂贴在热沉上, 以保证热端充分散热, 制冷片温度由 PID 控制器控制. 整个热沉平台被固定在 XY 轴位移台上以实现单个冰片的原位观察. 图像采集系统包括 sCMOS 相机 (PCO 4.2 edge)、显微镜镜头、冷光源和半透半反镜. 相机位于样品正上方, 相机以每秒 50 帧的速度拍摄, 使用 ImageJ 软件对获取的图像进行处理和测量. 使用冷光源和半透半反镜是为了实时调控在明场和暗场的观察.

实验中, 使用移液器将  $(100 \pm 1) \mu\text{L}$  体积分数为 40% 的异丙醇溶液轻轻地转移到超亲水硅片上, 由于其超亲水性, 溶液完全铺展在基底上形成液

膜, 根据体积和铺展面积得出液膜厚度  $\delta = (160 \pm 1.6) \mu\text{m}$ . 然后将半导体制冷片的温度降低到实验所需温度, 同时启动相机记录冻结过程. 本文将底面过冷度 ( $\Delta T$ , 以下简称过冷度) 定义为  $\Delta T = T_m - T_s$ , 其中是异丙醇溶液冰点 ( $T_m = -18.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $T_s$  是基底温度. 由布置在制冷片上的热电偶测量, 所用热电偶精度为  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . 基底过冷度  $\Delta T$  范围为  $4\text{--}15 \text{ }^\circ\text{C}$ , 由于在到达更大的过冷度前, 基底就触发异质成核, 过冷度的范围受到限制.

基底和液膜一起加载到制冷平台上并启动降温程序, 结冰成核总是发生在液膜边缘, 在冻结过程中母相分离出大量冰片覆盖整个气液界面如图 1(c) 所示, 这是由于马兰戈尼流撕裂冰相导致的<sup>[42]</sup>, 冰片总体上由液膜边缘向中心迁移生长. 本文主要研究单一冰片的形貌和生长过程, 图 1(c) 紫色虚线框选部分所示阶段. 在液膜成核后利用 XY 轴位移台缓慢移动整个平台实现对单个冰片从初始冰核中撕裂 ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) 到基本生长成型 ( $\sim 400 \mu\text{m}$ ) 的过程的显微原位观察, 如图 1(d), (e) 所示.

## 3 结果分析

### 3.1 冰片生长动力学过程

为研究不同过冷度下冰片的生长动力学过程, 本文选取过冷度为  $(4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  和  $(12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ . 设定冰片直径约为  $50 \mu\text{m}$  时作为观察起点. 实验发现, 冰片在从液滴中分离之初便呈现出不同的初始形貌, 如图 2(a), (b) 所示. 在低过冷度条件 ( $\Delta T = (4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下, 冰片以平板冰的形式生长, 轮廓在整个生长过程中保持基本不变, 如图 2(c) 所示. 而在高过冷度条件 ( $\Delta T = (12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下, 冰片在刚分离时仍为六边形, 但随后轮廓逐渐转变为近似圆形如图 2(d) 所示. 此外, 高过冷度条件下的冰片透明度下降, 厚度增大, 存在更复杂的晶体结构.

为了进一步验证冰片的晶体结构特征, 采用明暗场切换观察方式进行实验, 明场和暗场观察方式如图 3(a), (b) 所示. 以明场观察为初始时刻  $t_0$ , 随后快速切换至暗场模式, 切换时间不超过  $0.2 \text{ s}$ , 并利用相机记录图像序列. 实验结果显示, 在低过冷度下, 冰片在暗场下几乎不可见, 说明其为准二维结构, 即冰晶主要在气液界面内生长, 在垂直方向上几乎无层叠结构, 整体呈透明状态. 而在高过冷

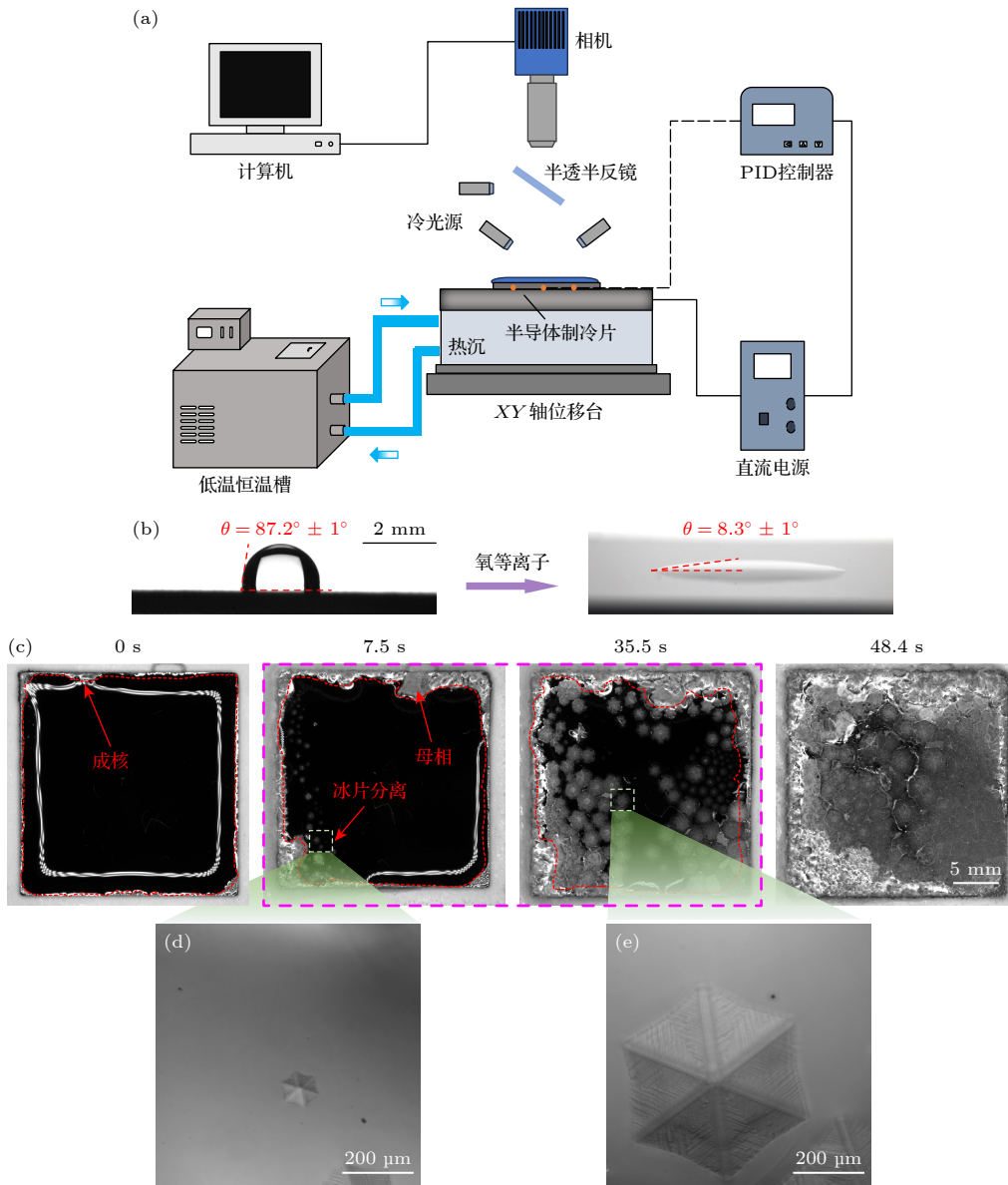


图 1 (a) 实验装置示意图; (b) 硅片处理前后接触角对比; (c)  $\Delta T = (5.5 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  时异丙醇-水液膜冻结过程; (d), (e) 对单个冰片的显微观察的时间起点和终点

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the experimental setup; (b) comparison of contact angles before and after plasma treatment of monocrystalline silicon wafers; (c) freezing process of isopropanol-water liquid film at  $\Delta T = (5.5 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d), (e) the beginning and ending of microscopic observation of a single ice flake.

度下, 冰片在暗场下呈现明显的乳白色, 表明其具有三维结构, 冰片不仅沿气液界面生长, 同时向液相内部垂直生长, 形成复杂微结构并增强光散射<sup>[48]</sup>.

值得注意的是, 在较高过冷度条件下, 冰片周围可观察到清晰的纹影结构, 如图 2(b) 红色箭头所示. 光线在具有折射率梯度  $\nabla n_L$  的介质中传播时, 其路径将发生偏折, 此偏折效应直接导致光强分布的变化, 形成纹影图案<sup>[49]</sup>. 折射率  $n_L$  与液膜的组分  $c$  和温度  $T$  的空间分布有关<sup>[50]</sup>, 因此纹影的产生可归因于以下两种机制: 1) 冰片生长过程中显著

的溶质偏析效应, 使得其周围液相局部溶质浓度升高, 进而在空间上形成非均匀的折射率分布. 2) 由于冻结过程释放潜热, 局部温度场也存在明显梯度. 因此可以认为纹影图案是液膜中溶质浓度或温度的空间分布的表征. 说明冰片周围的溶质扩散和热扩散对冰片的生长动力学有着重要影响, 这与水平 Hele-Shaw 中二元组分溶液结冰过程类似<sup>[51,52]</sup>, 不同的是, 气液界面冰片垂直方向的生长并不受限, 因此冰片不仅沿气液界面生长, 同时也在垂直方向生长.

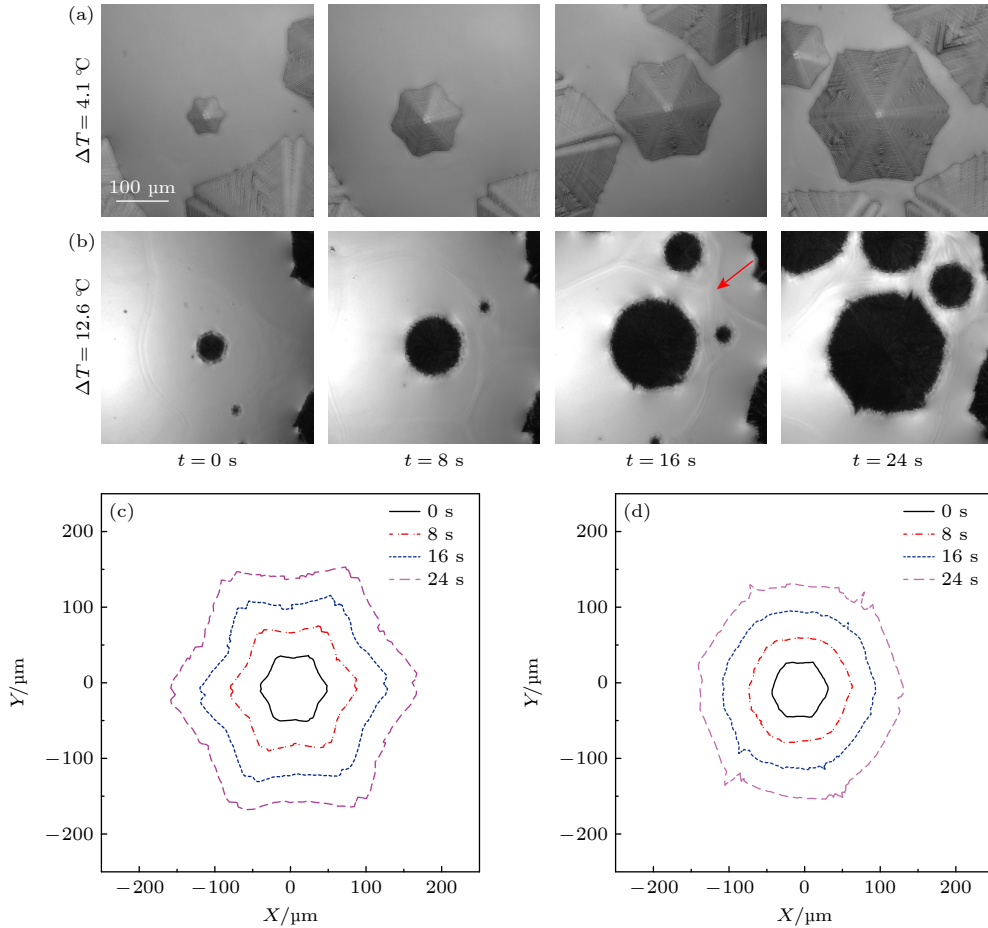


图 2 (a), (b) 不同过冷度下冰片生长动力学过程 (a)  $\Delta T = (4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $\Delta T = (12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ . (c), (d) 不同过冷度下冰片轮廓的变化 (c)  $\Delta T = (4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $\Delta T = (12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2. (a), (b) Kinetic processes of ice flakes growth at different supercooling degrees: (a)  $\Delta T = (4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $\Delta T = (12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ . (c), (d) Changes of ice flake profiles at different supercooling degrees: (c)  $\Delta T = (4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $\Delta T = (12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ .

在冻结过程中, 过冷度  $\Delta T$  不仅直接影响冰片的生长驱动力, 还显著调控其周围的热扩散和溶质扩散行为, 较高的过冷度对应更剧烈的放热过程和更强烈的溶质偏析, 从而在冰片周围形成更陡峭的温度与浓度梯度, 进而影响冰片的生长形貌与生长动力学. 因此, 为进一步揭示温度和溶质扩散场对冰片生长模式的影响, 有必要在不同过冷度条件下, 开展对冰片几何特征的定量研究. 实验结果如图 4(a) 所示, 随着过冷度  $\Delta T$  从约  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  升高至  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , 冰片的轮廓形貌依次由六棱锥逐渐演化为十二棱锥, 最终转变为近似圆锥形. 为定量描述形貌随过冷度的演化趋势, 引入形状因子, 其中  $s_1$  和  $s_2$  的定义见图 4(b). 基于形状因子  $\beta$  与形貌特征可将冰片的生长过程划分为 3 种典型模式, 如图 4(c) 所示, 模式 I 定义为冰片以平板冰形式沿径向扩展, 轮廓表现为六棱锥; 模式 II 定义为冰片生长方式转变为

枝晶生长, 轮廓逐渐演化为十二棱锥, 并逐渐接近圆锥, 并且有  $\beta \propto \Delta T$ ; 冰片进一步向更复杂的三维结构转变, 轮廓趋近圆锥形,  $\beta$  趋于稳定, 定义为模式 III.

### 3.2 冰片形貌变化的物理机制

本文提出一种物理模型解释冰片形貌变化机制, 在异丙醇-水二元液膜的冷冻过程中, 界面形貌的演化同时受到温度场和溶质分布影响. 晶体生长是系统自由能最小化过程的体现<sup>[53,54]</sup>, 通常认为冰相沿界面法相速度:

$$v_n \propto -\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n}, \quad (1)$$

其中,  $v_n = v_h \hat{x} + v_v \hat{z}$ , 相变过程中的 Gibbs 自由能  $\Delta G$  可以表示为<sup>[55]</sup>

$$\Delta G = \Delta H_f - T^K \Delta S, \quad (2)$$

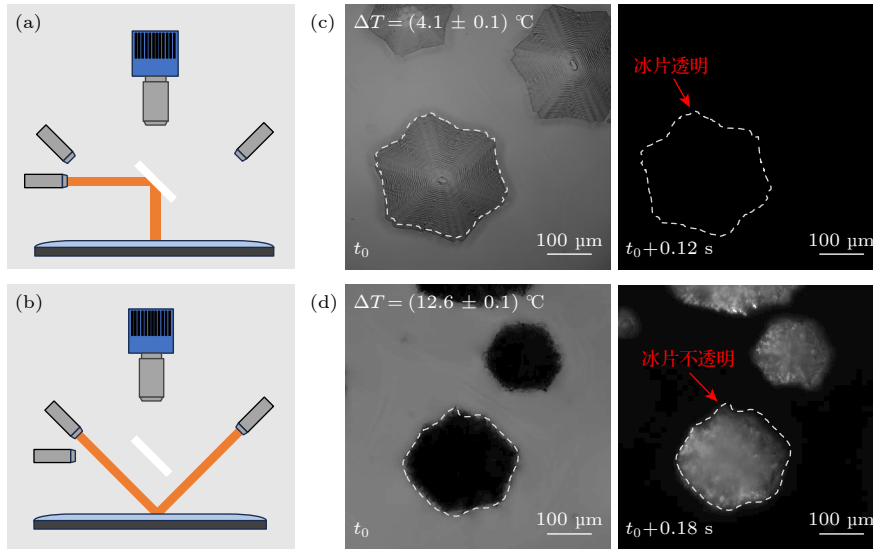


图 3 明场以及暗场观察对比 (a) 明场观察示意图; (b) 暗场观察示意图; (c)  $\Delta T = (4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  暗场下无法观察到冰片, 冰片几乎透明; (d)  $\Delta T = (12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  暗场下观察到冰片为白色且不透明

Fig. 3. Comparison of bright-field as well as dark-field observation: (a) Schematic of bright-field observation; (b) schematic of dark-field observation; (c) ice flakes could not be observed in the dark-field at  $\Delta T = (4.1 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ , and the ice flakes were almost transparent; (d) ice flakes were observed to be white and opaque in the dark-field at  $\Delta T = (12.6 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ .

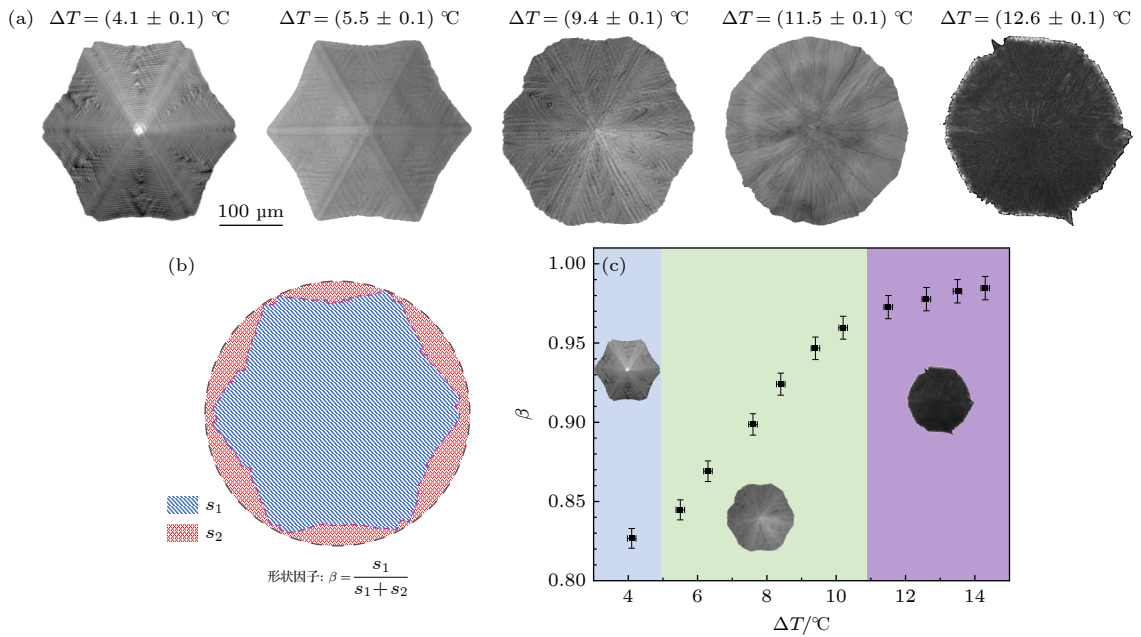


图 4 (a) 不同过冷度下分离冰片形貌; (b) 形状因子定义; (c) 形状因子随过冷度变化规律

Fig. 4. (a) Morphology of separated ice flakes at different supercooling degrees; (b) definition of shape factor; (c) variation rule of shape factor with supercooling degree.

其中,  $\Delta G$  为纯物质单位体积自由能变化,  $\Delta H_f$  为单位体积相变焓变即潜热,  $\Delta S$  为单位体积相变熵变,  $T^K$  和  $T_m^K$  为热力学温标下的系统温度和溶液冰点. 当  $\Delta G = 0$  时, 有  $\Delta S = \Delta H_f/T^K = \Delta H_f/T_m^K$ , 代入 (3) 式得

$$\Delta G = \frac{\Delta H_f}{T_m^K} (T_m - T). \quad (3)$$

对于溶质的影响, 使用等效平衡温度  $T_m^{\text{eff}} = (\Delta T + mc)$  近似 [52], 其中  $m$  为液相线斜率, 通常  $m < 0$ . 可以得到含溶质系统在相变过程中的 Gibbs 自由能差  $\Delta G_c$ :

$$\Delta G_c \sim \frac{\Delta H_f}{T_m^K} (\Delta T + mc). \quad (4)$$

进而, 根据 (1) 式和 (4) 式可以得到:

$$\mathbf{v}_n \propto - \left[ \frac{\partial(\Delta T)}{\partial n} + \frac{\partial c}{\partial n} \right]. \quad (5)$$

对 (5) 式法向梯度展开:

$$\mathbf{v}_n \propto \left( \frac{\partial T}{\partial x} - m \frac{\partial c}{\partial x} \right) \hat{x} + \left( \frac{\partial T}{\partial z} - m \frac{\partial c}{\partial z} \right) \hat{z}. \quad (6)$$

冰片沿水平和垂直方向的速度  $v_h$  和  $v_v$  有如下关系:

$$v_h \propto \frac{\partial T}{\partial x} - m \frac{\partial c}{\partial x}, \quad v_v \propto \frac{\partial T}{\partial z} - m \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (7)$$

对过程中的热扩散和溶质扩散的特征时间进行估算, 考虑到结冰过程中的溶质偏析导致冰片附近的表面张力  $\gamma_{\text{low}}$  小于远离冰片的表面张力  $\gamma_{\text{high}}$ , 进而产生马兰戈尼流 [56], 该流动主要是沿界面方向的水平流动  $u_h$ , 对界面附近溶质浓度场影响显著. 而在垂直方向上, 受重力、液体黏性及液膜厚度限制, 不易形成大尺度垂直流  $u_v$ , 因此本文忽略垂直方向的流动  $u_v$  对传热传质的影响, 同时垂直方向的传质距离  $\delta$  和水平方向的传质距离  $\tilde{l}$  数值相近, 所以可以合理地认为垂直方向上的传质特征时间  $\tau_m^v$  大于水平方向上的传质特征时间  $\tau_m^h$ , 水平方向溶质扩散的特征时间可以近似为  $\tau_m^h = \tilde{l}^2 / D^{\text{eff}}$ , 其中  $\tilde{l}$  为水平方向的传质距离, 按照观测起点冰片平均间距估计, 根据实验测量得  $\tilde{l} = 250 \mu\text{m}$ , 使用有效溶质扩散系数 [57]  $D^{\text{eff}} = D - \frac{\Delta c}{4\pi\eta} \frac{d\gamma}{dc}$  修正马兰戈尼流动对传质过程的影响, 其中  $D$  为异丙醇在水中扩散系数,  $\eta$  为液体动力黏度,  $d\gamma/dc$  为表面张力随浓度变化系数,  $\Delta c$  是冰片相界面附近浓度差.

半导体制冷片位于基底下提供冷源, 导致气-液界面与基底之间存在显著的温度差. 由于液膜厚度仅为  $(160 \pm 1.6) \mu\text{m}$ , 温度梯度主要沿膜厚方向建立, 即以垂直方向为主. 因此忽略水平方向热扩散, 那么热扩散的特征时间可近似为  $\tau_T = \delta^2 / \alpha$ , 其中  $\alpha$  为液体的热扩散率. 随着过冷度的增加, 始终有  $\tau_m^h \gg \tau_T$  表明热扩散显著快于溶质扩散. 因此, 在冻结过程中可以合理地认为温度场瞬时建立热平衡, 即  $\frac{\partial T}{\partial z} \approx \frac{\Delta T}{\delta}$ , 而主要的空间非均匀性来源于溶质浓度场, 图 2(b) 所示的纹影图案正是这一效应的光学体现. 需要注意的是, 冰晶在形成瞬间会释放潜热, 从而造成局部温升. 然而, 由于液膜厚度极小, 热量可迅速通过垂直方向导出, 不易在水平方向累积. 同时估算 Rayleigh 数:

$$Ra = \frac{g\beta\Delta T\delta^3}{\nu\alpha} \sim \frac{10 \times 10^{-4} \times 10 \times (10^{-5})^3}{10^{-6} \times 10^{-7}} \sim 10^{-4},$$

$g$  为重力加速度,  $\beta$  为热膨胀系数,  $\Delta T$  为竖直方向的温度差,  $\nu$  为运动黏度, 分析数量级发现 Rayleigh 数远低于形成自然对流所需的临界值. 这表明在本体系中, 即使存在局部温度升高, 液膜也不足以触发显著的热对流. 由此可以认为, 冻结过程中冰片附近的流动主要仍由溶质偏析与马兰戈尼效应主导, 而非热对流所致. 那么, (7) 式可改写为

$$v_h \propto -m \frac{\partial c}{\partial x}, \quad v_v \propto \frac{\Delta T}{\delta} - m \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (8)$$

根据 (8) 式可知, 过冷度  $\Delta T$  较小时, 随着过冷度  $\Delta T$  的增大, 溶质在水中的自扩散系数  $D$  下降, 相界面周围溶质浓度增大, 形成更大的浓度差  $\Delta c$ , 强化马兰戈尼流, 增强了水平组分输运,  $\partial c / \partial x$  增大, 冰片水平方向生长速度增大. 然而垂直方向上, 溶质扩散主要是组分的自扩散, 随着过冷度的下降在冰片下方更容易出现溶质堆积, 即  $\partial c / \partial z$  较小, 同时由于  $\Delta T$  较小, 垂直方向的生长速度  $v_v$  较小, 水平方向为冰片的主要生长方向, 因此在较低过冷度时, 冰片几乎是单层透明的, 同时  $v_h$  较小时, 相界面能保持稳定, 即 Mullins-Sekerka 不稳定性较弱 [58], 冰片表现为六边形轮廓和平板状冰晶结构如图 5(a) 所示.

随着  $v_h$  升高, 导致 Mullins-Sekerka 不稳定性增强, 冰片转而以枝晶的形式生长如图 5(b) 所示. 然而过冷度  $\Delta T$  进一步增大, 实验发现冰片轮廓逐

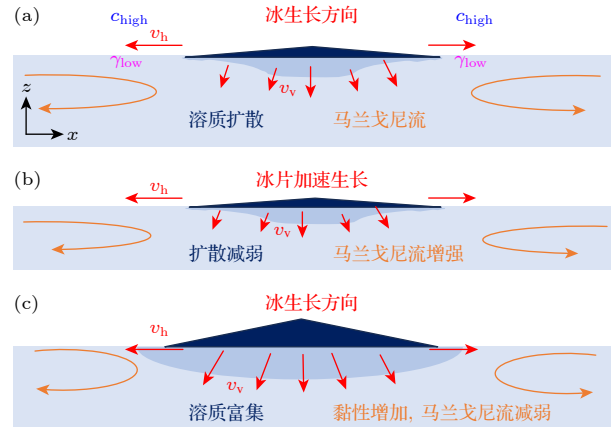


图 5 物理机制示意图 (a) 低过冷度下结冰偏析与马兰戈尼流的产生; (b) 过冷度增加溶质扩散减弱, 浓度差增加马兰戈尼流增强, 冰片加速生长; (c) 大过冷度下马兰戈尼流减弱导致溶质富集

Fig. 5. Schematic diagram of the physical mechanism: (a) Icing segregation and production of Marangoni flow at low subcooling; (b) weakened solute diffusion, enhanced Marangoni flow, and accelerated growth of ice flakes at increasing subcooling; (c) weakened Marangoni flow at large subcooling leading to solute enrichment.

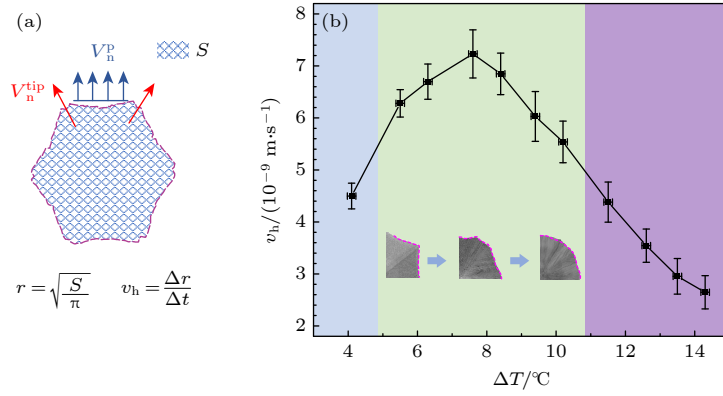


图 6 (a) 冰片水平方向生长速度定义; (b) 冰片水平方向生长速度随过冷度变化

Fig. 6. (a) Definition of the horizontal growth velocity of the ice flakes; (b) horizontal growth velocity versus supercooling.

渐转变为十二边形. 对于六边形冰片而言, 其生长具有明显的各向异性, 对于近似六边形的冰片而言尖端速度  $V_n^{tip}$  与平板速度  $V_n^p$  的关系通常有  $V_n^{tip} \approx 0.86V_n^p$ . 较快的尖端生长会加剧局部溶质偏析, 同时过冷度  $\Delta T$  的增大伴随着马兰戈尼流动的减弱, 体系溶质扩散能力下降, 使尖端附近更易进入传质受限状态, 进而导致冰片尖端生长受到抑制. 已有的研究<sup>[59]</sup>表明纯水在深度过冷区黏性  $\eta$  的急剧上升而扩散系数  $D$  的下降幅度小于爱因斯坦-斯托克斯关系的预期. 鉴于异丙醇-水溶液亦为氢键参与的混合液<sup>[60]</sup>, 本文推测其在过冷状态下黏度-扩散耦合具有与纯水相似的特点. 由此本文认为液体黏度  $\eta$  的上升阻碍了流动, 导致马兰戈尼流的减弱, 局部溶质逐渐累积, 降低  $\partial c / \partial x$ , 导致冰片局部生长速度降低.

随着过冷度  $\Delta T$  的进一步增大, 冰片周围出现溶质堆积, 冰片整体的水平生长受到限制, 轮廓转变为圆形. 这解释了形状因子  $\beta$  随过冷度  $\Delta T$  的线性变化. 此时垂直方向的生长  $v_v$  不再可以忽略, 冰片同时沿气液界面和液相方向生长见图 5(c). 尽管目前没有直接观测到冰片下方的生长情况, 但是冰片透明度下降以及晶体微结构导致冰片变为乳白色提供了间接证据, 因此, 本文仅量化了水平方向的生长速度, 发现其与模型预测的趋势能很好对应. 为了在不同形貌间保持方法的一致性与可比性, 更客观反映整体生长动力学, 如图 6(a) 所示, 将冰片水平方向生长速度定义为  $v_h = \Delta r / \Delta t$ , 其中等效半径  $r = \sqrt{S/\pi}$ ,  $S$  为冰片水平投影面面积. 图 6(b) 中冰片水平生长速度随过冷度先升后缓的趋势, 与理论模型中对于界面推进速度的预测相

吻合.

本文进一步系统地考察体积分数为 30%—50% 的异丙醇-水混合溶液在不同过冷度条件下冰片的生长模式, 如图 7 所示. 实验结果表明, 生长模式由模式 I 向模式 II 的转变发生在  $\Delta T = 4.5^\circ\text{C}$  附近, 此转变对应于界面 Mullins-Sekerka 不稳定性由稳定向不稳定的跨越; 而模式 II 向模式 III 的转变边界则随过冷度  $\Delta T$  呈近似线性变化, 其分界线基本对应  $T = -27.8^\circ\text{C}$ . 该分界线对应马兰戈尼流动强度在经历最大值后随温度下降而逐渐衰减, 该流动的减弱, 导致水平溶质运输不足, 界面附近组分富集, 导致冰片水平方向生长受限生长并进入模式 III. 这表明本文所构建的理论模型能够较好地预测冰片生长模式的演化规律及其转变边界, 验证了界面流动和溶质扩散对晶体生长动力学的耦合调控作用.

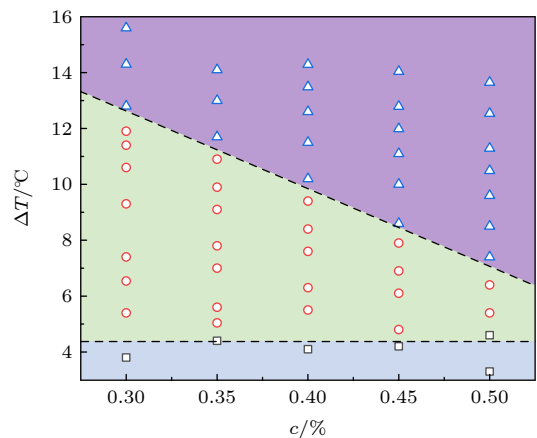


图 7 冰片生长不同生长模式相图

Fig. 7. Phase diagram of different growth modes of ice flakes.

## 4 结 论

本文利用在超亲水硅片静置的异丙醇-水二元液膜, 研究撕裂冰片的生长行为和形貌特征, 随着过冷度的增加, 冰片轮廓经历了丰富的变化, 从六边形经过十二边形, 到最后的圆形. 建立冰片生长动力学与液膜溶质扩散、热扩散以及马兰戈尼效应耦合的物理模型. 冰片的晶体结构在  $\Delta T < 4.5$  °C 时, 冰片是准二维单层透明的, 并且以平板冰的形式生长, 随着过冷度的增加, 冰片转变为以枝晶的形式生长. 最终在大过冷度 ( $T < -27.8$  °C), 转变为具有复杂结构的乳白色冰片.

## 参考文献

- [1] Wu X M, Chu F Q, Ma Q, Zhu B 2017 *Appl. Therm. Eng.* **118** 448
- [2] Li L Y, Liu Z L, Li Y X, Dong Y W 2017 *Int. J. Heat Mass Transfer* **113** 166
- [3] Li K, Miao Y M, Xia D Y, Liu N, Zhang H, Dou B L, He Q Z, Zhao Y G, Li C, Mohtaram S 2024 *Appl. Therm. Eng.* **248** 123282
- [4] Wang P, Zhou W S, Bao Y Q, Li H 2018 *Struct. Control Health Monit.* **25** e2138
- [5] Wei K X, Yang Y, Zuo H Y, Zhong D Q 2020 *Wind Energy* **23** 433
- [6] Cebeci T, Kafyeke F 2003 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **35** 11
- [7] Cao Y, Wu Z, Su Y, Xu Z 2015 *Prog. Aeronaut. Sci.* **74** 62
- [8] Hu H B, He Q, Yu S X, Zhang Z Z, Song D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 104703 [胡海豹, 何强, 余思潇, 张招柱, 宋东 2016 物理学报 **65** 104703]
- [9] He Z W, Zhuo Y Z, Wang F, He J Y, Zhang Z L 2019 *Soft Matter* **15** 2905
- [10] Ji K P, Rui X M, Li L, Leblond A, McClure G 2015 *Comput. Struct.* **157** 153
- [11] Gurganus C, Kostinski A B, Shaw R A 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 1449
- [12] Gurganus C, Kostinski A B, Shaw R A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6195
- [13] Inada T, Tomita H, Koyama T 2014 *Int. J. Refrig.* **40** 294
- [14] Fletcher N H 1958 *J. Chem. Phys.* **29** 572
- [15] Wildeman S, Sterl S, Sun C, Lohse D 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 084101
- [16] Jung S, Tiwari M K, Doan N V, Poulikakos D 2012 *Nat. Commun.* **3** 615
- [17] Wang Y, Cheng Y 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **140** 1023
- [18] Peppin S S L, Elliott J A W, Worster M G 2006 *J. Fluid Mech.* **554** 147
- [19] Zhao Y, Yan Z, Zhang H, Yang C, Cheng P 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **165** 120609
- [20] Marín A G, Enríquez O R, Brunet P, Colinet P, Snoeijer J H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 054301
- [21] Yan X, Au S C Y, Chan S C, Chan Y L, Leung N C, Wu W Y, Sin D T, Zhao G L, Chung C H Y, Mei M, Yang Y C, Qiu H H, Yao S S 2024 *Nat. Commun.* **15** 1567
- [22] Lyu S, Zhu X, Legendre D, Sun C 2023 *Droplet* **2** e90
- [23] Fang W Z, Zhu F Q, Zhu L L, Tao W Q, Yang C 2022 *Commun. Phys.* **5** 51
- [24] Jin P H, Yan X, Hoque M J, Rabbi K F, Sett S, Ma J C, Li J Q, Fang X L, Carpenter J, Cai S J, Tao W Q, Miljkovic N 2022 *Cell Rep. Phys. Sci.* **3** 100894
- [25] Zhang X, Liu X, Wu X M, Min J C 2020 *J. Eng. Thermophys.* **41** 402 (in Chinese) [张旋, 刘鑫, 吴晓敏, 闵敬春 2020 工程热物理学报 **41** 402]
- [26] Dong Q Q, Hu H B, Chen S Q, He Q, Bao L Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 054702 (in Chinese) [董琪琪, 胡海豹, 陈少强, 何强, 鲍路瑶 2018 物理学报 **67** 054702]
- [27] Ivall J, Hachem M, Coulombe S, Servio P 2015 *Cryst. Growth Des.* **15** 3969
- [28] Zhao Y, Yang C, Cheng P 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 14
- [29] Jiang Y P, Zhao Y G, Zhang H, Yang C, Cheng P 2024 *Cell Rep. Phys. Sci.* **5** 4
- [30] Zeng H, Wakata Y, Chao X, Li M B, Sun C 2023 *J. Colloid and Interf. Sci.* **648** 736
- [31] Dang Q, Song M L, Dang C B, Zhan T Z, Zhang L 2022 *Langmuir* **38** 7846
- [32] Miao Y M, Zhao Y G, Gao M, Yang L, Yang C 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 091602
- [33] Chu F Q, Li S X, Zhao C J, Feng Y H, Lin Y K, Wu X M, Yan X, Miljkovic N 2024 *Nat. Commun.* **15** 2249
- [34] Schutzius T M, Jung S, Maitra T, Graeber G, Köhne M, Poulikakos D 2015 *Nature* **527** 82
- [35] Graeber G, Schutzius T M, Eghlidi H, Poulikakos D 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114** 11040
- [36] Zhuo Y H, Xiao S B, Håkonsen V, He J Y, Zhang Z L 2020 *ACS Mater. Lett.* **2** 616
- [37] Zhu Z B, Zhang X, Zhao Y G, Huang X Y, Yang C 2022 *Int. J. Therm. Sci.* **171** 107241
- [38] Lambley H, Graeber G, Vogt R, Gaugler L C, Baumann E, Schutzius T M, Poulikakos D 2023 *Nat. Phys.* **19** 649
- [39] Chu F Q, Wu X M, Zhu Y 2017 *J. Eng. Thermophys.* **38** 352 (in Chinese) [褚福强, 吴晓敏, 朱毅 2017 工程热物理学报 **38** 352]
- [40] Chen R H, Phuoc T X, Martello D 2011 *Int. J. Heat Mass Transfer* **54** 2459
- [41] Bhuiyan M H U, Saidur R, Amalina M A, Mostafizur R M, Islam A 2015 *Procedia Eng.* **105** 431
- [42] Ahmadi S F, Nath S, Kingett C M, Yue P, Boreyko J B 2019 *Nat. Commun.* **10** 2531
- [43] Wang F, Chen L, Li Y Q, Huo P, Gu X, Hu M, Deng D S 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 014002
- [44] Wang F, Zeng H, Du Y, Tang X, Sun C 2024 arXiv: 2407.20555v1 [physics.flu-dyn]
- [45] Moore M R, Mughal M S, Papageorgiou D T 2017 *J. Fluid Mech.* **817** 455
- [46] Thiévenaz V, Jossierand C, Séon T 2020 *Phys. Rev. Fluids* **5** 041601
- [47] Schremb M, Campbell J M, Christenson H K, Tropea C 2017 *Langmuir* **33** 4870
- [48] Campbell J M, Sandnes B, Flekkøy E G, Måløy K J 2022 *Cryst. Growth Des.* **22** 2433
- [49] Babich A, Bashkatov A, Yang X, Mutschke G, Eckert K 2023 *Int. J. Heat Mass Transfer* **215** 124466
- [50] Tokgoz S, Geisler R, van Bokhoven L J A, Wieneke B 2012 *Meas. Sci. Technol.* **23** 115302
- [51] Zhang M K, Gao C, Ye B, Tang J C, Jiang B 2019 *Cryobiology* **86** 47
- [52] Li J Q, Rahman M, Patel S, Bogner R H, Fan T H 2022 *Cryst. Growth Des.* **22** 6917

- [53] Kurz W, Fisher D J 1992 *Fundamentals of Solidification 5th Edition* (Switzerland: Trans Tech Publication Ltd) pp56–59
- [54] Libbrecht K 2017 *Annu. Rev. Mater. Res.* **47** 271
- [55] Zhao Y, Guo Q, Lin T, Cheng P 2020 *Int. J. Heat Mass Transfer* **159** 120074
- [56] Lohse D, Zhang X 2020 *Nat. Rev. Phys.* **2** 426
- [57] Kitahata H, Yoshinaga N 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 134906
- [58] Mullins W W, Sekerka R F 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 444
- [59] Dehaoui A, Issenmann B, Caupin F 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** 12020
- [60] Pothoczki S, Pethes I, Pusztai L, Temleitner L, Csókás D, Kohara S, Ohara K, Bakó I 2021 *J. Mol. Liq.* **329** 115592

## Growth mechanism of surface ice flakes at the initial stage of freezing of water-based organic solvent liquid film\*

SUN Yuyang<sup>1)</sup> NIU Yuying<sup>1)</sup> ZONG Xiaoxiao<sup>1)</sup> ZHAO Yugang<sup>1)2)†</sup>

1) (Shanghai 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)

2) (Key Laboratory of Icing and Anti/De-Icing, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China)

( Received 9 July 2025; revised manuscript received 5 September 2025 )

### Abstract

Freezing of multicomponent droplets and thin films is ubiquitous in natural environments and engineered settings. Previous studies on multicomponent droplets, including Marangoni-driven self-lifting droplets and soap-bubble freezing, have identified the roles of interfacial flow and solute redistribution, often exhibiting a snow-globe effect of migrating ice particles. Curvature and field-of-view constraints in droplet systems hinder continuous observation of a single object. Here, utilizing the comparability of interfacial heat and mass transfer between droplets and films, we employ a flat isopropanol-water binary film on a cooled substrate to achieve high-resolution, time-resolved in-situ microscopy observation of individual separated ice flakes within a supercooling ( $\Delta T$ ) range of the substrate. Experiments show that with the increase of  $\Delta T$ , the external shape of ice flakes evolves from hexagonal pyramid to dodecagonal pyramid and ultimately to a nearly-conical form, accompanied by the decrease of transparency. We quantify morphological evolution by using a shape factor  $\beta$  and qualitatively distinguish crystal-structure differences by combining bright-field and dark-field microscopy. A minimal model that couples solute and thermal diffusion with Marangoni stress rationalizes the observations: solute-concentration gradients primarily drive structural evolution, while the competition between advection and diffusion governs anisotropic growth. These results provide mechanistic insight into interfacial freezing dynamics of multi-component liquid films and establish flat-film microscopy as a platform for single-flake kinetics.

**Keywords:** binary liquid film, solute diffusion, thermal diffusion, Marangoni effect

**PACS:** 47.61.-k, 47.55.pf, 66.10.cg, 44.35.+c

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250902

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250902

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52276079).

† Corresponding author. E-mail: [ygzha@usst.edu.cn](mailto:ygzha@usst.edu.cn)



## 水基有机溶剂液膜冻结初期表层冰片生长机制

孙宇阳 牛喻樱 宗晓晓 赵玉刚

### Growth mechanism of surface ice flakes at the initial stage of freezing of water-based organic solvent liquid film

SUN Yuyang NIU Yuying ZONG Xiaoxiao ZHAO Yugang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 224701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250902

CSTR: 32037.14.aps.74.20250902

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250902>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 二元混合物在液体层上发生马兰戈尼爆裂的研究

Study on Marangoni explosion of binary mixtures in liquid layer

物理学报. 2024, 73(7): 074702 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231364>

#### 离散波导热扩散耦合机理及其应用

Thermal diffusion coupling mechanism and its application of discrete waveguide

物理学报. 2023, 72(24): 246601 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230204>

#### 基于Marangoni效应的液-液驱动铺展过程

Liquid-liquid-driven spreading process based on Marangoni effect

物理学报. 2021, 70(18): 184701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210485>

#### 基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制

Mechanism of long-range hydrophobic force based on cavitation of metastable liquid film

物理学报. 2024, 73(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231109>

#### 磁场对二元合金凝固过程中糊状层稳定性的影响

Effect of magnetic field on stability in mushy layer during binary alloy solidification

物理学报. 2021, 70(6): 066401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201748>

#### 液体中高压脉冲电场产生扩散气泡的规律

Law of diffusion bubbles produced by high-voltage pulsed electric field in liquid

物理学报. 2023, 72(21): 214701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230443>