

内生热与纳米增强对环形 PCM 凝固的竞争效应 *

滑名杰 范海龙[†]

(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

为揭示纳米增强复合相变材料中内生热效应对凝固动力学的调控机制, 本文以环形区域内相变材料的凝固过程为研究对象, 基于热传导理论与渐近分析方法, 对小 Stefan 数条件下含对流边界的 Stefan 问题进行了系统研究. 通过多尺度渐近分析, 刻画了四个空间尺度与五个时间尺度, 并在平衡凝固主导尺度上引入物性平均法, 建立了同时考虑内生热强度、纳米颗粒类型、纳米颗粒体积分数、环形几何参数及边界换热条件的统一数学模型. 在此基础上, 系统分析了内生热与纳米颗粒导热增强之间的竞争调控机制, 以及环形几何构形和边界对流换热对凝固过程的影响. 研究结果表明内生热作为热源项虽可补偿系统热损失, 但会削弱固-液界面温度梯度, 从而降低界面传热驱动力并延缓凝固前沿推进; 相比之下, 高导热纳米颗粒 (如 copper nanoparticles) 能够显著提高复合材料的等效导热性能, 加速界面迁移并缩短完全凝固时间, 且随着纳米颗粒体积分数增加, 这种强化作用也同步增强. 进一步分析发现, 完全凝固时间随内生热强度单调增加, 而随纳米颗粒体积分数单调降低, 表明内生热迟滞效应与纳米颗粒导热增强效应之间存在明显的竞争关系, 其中 Cu 纳米颗粒表现出最优的导热强化能力, 能够有效削弱内生热引起的凝固迟滞. 此外, 增大环形半径比可有效缩短导热路径, 当 β 由 0.05 增加至 0.5 时, 不同内生热工况下完全凝固时间均降低 90% 以上; 提高 Bi 数能够增强边界散热能力, 当 Bi 数由 10 增加至 100 时, 完全凝固时间进一步降低约 50%-60%, 但当 Bi 继续增大时, 其强化作用逐渐减弱. 上述结果表明, 合理优化环形几何构形、边界换热条件及纳米颗粒参数, 可有效抑制内生热带来的不利影响, 显著提高相变材料的释热性能. 本文从多物理场耦合角度阐明了内生热、纳米颗粒导热增强、环形几何构形及边界换热共同作用下环形复合相变材料的凝固动力学机制, 为热能存储与热管理系统中纳米复合相变材料的结构设计及参数优化提供了可靠的理论依据和定量设计框架.

关键词: 纳米增强相变材料, 内生热, 凝固, 渐近分析

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

1 引 言

相变材料 (PCM) 是一类典型的潜热储能材料, 在相变过程中能够吸收或释放大潜热, 因而被广泛应用于热能存储^[1-3]、电子设备热管理^[4-6]、建筑节能^[7,8]和冷链物流^[9,10]以及可再生能源利用^[11,12]等领域. 与传统显热储能材料相比, PCM 具有储热密度高、相变温度稳定等优势. 然而, 由于 PCM 导热系数较低导致其传热效率受限, 进而影响相变速率与其整体性能. 因此, 如何从理论层面揭示相变过程中的热传输机制及界面演化规律, 成为当前研究的关键科学问题之一. 相变过程本质上属于典型的移动边界问题, 其动力学行为可由非线性 Stefan 问题描述. 在多物理场耦合作用下, 固-液界面的演化不仅取决于热扩散过程, 还受到内热源项、材料非均匀性及边界条件等因素的共同影响. 已有研究表明, PCM 相变过程的演化会受到内生热强度、纳米颗粒特性、封装几何形状以及固-液界面动力学机制等因素的影响^[13,14]. 其中, 固-液界面的推进机制在多因素耦合作用下主导着相变过程中的热梯度、溶质浓度分布及相变速率等关键物理量, 从而对相变动力学与温度场演化起决定性作用. 通过调控相变过程中的热量输运路径与速率, 可在特定区域实现热量的高效传递与均匀分布, 进而有效抑制相变滞后, 促进液相向固相的有序、均匀转变, 优化整体温度场分布, 实现对相变过程的精准调控. 为提高 PCM 的传热性能, 研究者提出了多种强化手段, 其中引入高导热纳米颗粒构建纳米增强复合相变材料是一种有效方法. 例如, Aziz 等^[15]通过实验方法研究了巴西棕榈蜡与石蜡基纳米复合相变材料的凝固问题, 发现添加氧化石墨烯等纳米颗粒可显著提升复合材料的热导率与传热性能. Ismail 等^[16]研究发现将高热性能纳米颗粒复合至相变材料中, 可有效提升储热介质的热物性与系统储能效率, 使储热充电时间缩短, 显著增强聚光太阳能系统的运行效率与稳定性. Kittusamy 等^[17]研究发现在相变材料中加入不同体积分数的石墨烯纳米颗粒, 可以显著提升材料热导率, 缩短熔化时间. 在理论建模方面, 纳米增强 PCM 的热物性通常采用有效介质理论进行描述. 经典的 Maxwell 有效导热模型及其修正模型能够较好地预测低体积分数纳米颗粒复合材料的等效导热系数, 已成为纳米增强相变材料理论分析中应用最广泛的导热模型之一^[18-20]. 因此, 将有效导热模型与 Stefan 移动边界理论相结合, 为建立纳米增强 PCM 凝固过程的解析模型提供了重要理论基础.

随着高端储能技术的发展, 对 PCM 相变过程中温度场与界面形貌控制提出了更高要求. 单一强化手段在应对多物理因素耦合作用引发的复杂相变行为时存在一定局限. 近年来, 多因素协同强化方法逐渐受到关注. 例如, Zhang 等^[21]通过实验方法, 将新型分支结构翅片与纳米颗粒相结合, 揭示了该复合效应对

† 通信作者. E-mail: fanhailong_2011@163.com

第一作者. E-mail: 15534200922@163.com

* 内蒙古自然科学基金 (批准号: 2026MS0320) 资助的课题.

三管热交换器中相变材料在凝固过程中的性能影响. Yang 等^[22]通过实验分析了纳米颗粒类型和金属泡沫的协同作用对复合 PCM 存储效率的影响, 结果表明两者的协同作用可显著增强热量传递效率并优化温度场分布. Bondareva 和 Sheremet^[23]通过数值模拟, 研究了纳米增强和金属泡沫协同作用对复合 PCM 的影响, 结果表明两者的协同作用可显著提高相变材料热导率, 加速相变材料熔化, 为储能技术的热能调控提供了理论支持. Selim 和 Alqahtani^[24]通过建立多物理因素耦合模型, 系统揭示了容器形状、翅片和纳米颗粒对相变材料凝固过程中的演化规律, 为多物理因素协同作用优化技术奠定了基础.

目前关于含内生热 Stefan 问题的解析研究主要集中于平板、球形等简单几何, 并多采用单区域导热模型进行分析. Saad 等^[25]研究了球坐标系下内生热对相变材料凝固过程的影响, McCord 等^[26]则给出了内生热作用下平板 Stefan 问题的解析结果, 为含内生热移动边界问题的理论研究奠定了基础. 然而, 与经典平板 Stefan 问题相比, 环形结构具有显著的几何特性, 导致其温度场分布及界面演化规律均表现出不同于平板结构的动力学特征. 针对环形区域相变问题, Kothari 等^[27]和 Azad 等^[28]系统分析了环形区域 PCM 熔化与凝固过程中的传热特性; Lipnicki 和 Malolepszy^[29]建立了环形空间 PCM 凝固过程的解析模型, 为环形 Stefan 问题的理论分析提供了参考. 与此同时, 环形结构广泛应用于管壳式潜热储能器、电池热管理系统、电子器件散热封装以及核能蓄热组件等工程领域, 建立其凝固解析理论具有重要的理论意义和工程价值. 然而, 现有关于环形 PCM 凝固的研究主要集中于数值模拟或单一物理机制分析, 尤其是内生热诱导凝固迟滞效应与纳米颗粒导热增强效应之间竞争机制的理论分析尚未形成统一框架. 需要指出的是, 本文控制方程中的内生热项采用一般体积热源形式表示, 其符号决定热源性质, 因此所建立模型既适用于体积放热过程, 也适用于吸热过程. 鉴于本文主要关注内生热对凝固过程的热补偿作用及其引起的凝固迟滞机制, 结合电池热管理、核能蓄热等典型工程应用背景, 本文重点研究均匀放热型内生热工况. 文中纳米颗粒类型、体积分数及内生热强度均依据已有实验研究和理论分析中的典型参数范围选取, 并作为控制参数用于揭示不同因素对凝固动力学的影响规律, 而非针对某一特定材料体系进行参数拟合. 基于此, 本文建立了含内生热纳米增强相变材料环形 Stefan 问题数学模型, 将内生热效应与纳米增强效应统一纳入移动边界分析框架. 依托小 Stefan 数理论, 构建包含四个空间尺度和五个时间尺度的多尺度渐近分析体系, 系统揭示凝固全过程不同阶段的固-液界面演化规律, 进一步获得固-液界面位置、温度场分布及完全凝固时间的解析表达式, 构建凝固动力学解析预测手段, 阐明内生热迟滞效应与纳米颗粒导热强化效应之间的竞争调控机制, 为环形储热装置中纳米增强相变材料的优化设计提供理论依据, 同时为复杂几何条件下 Stefan 问题的多尺度解析研究提供参考.

2 理论模型

考虑如图1所示环形容器内纳米增强相变材料的凝固问题. 为建立导热主导的理论模型, 作如下假设: 凝固过程中体系体积保持不变, 且相变材料在固、液两相中的密度保持恒定; 单位体积内的内生热均匀分布, 且纳米颗粒在基液中均匀分散. 同时以小尺寸环形封装内的高粘度相变材料为研究对象, 此时液相流动受黏性作用抑制, 对应工况下的 Rayleigh 数远低于自然对流发生的临界值, 因此热量传递主要由导热机制控制, 自然对流效应可忽略. 基于上述假设, 本模型适用于低 Rayleigh 数条件下导热主导的凝固过程, 如小尺寸封装相变储热单元及高粘度相变材料体系.

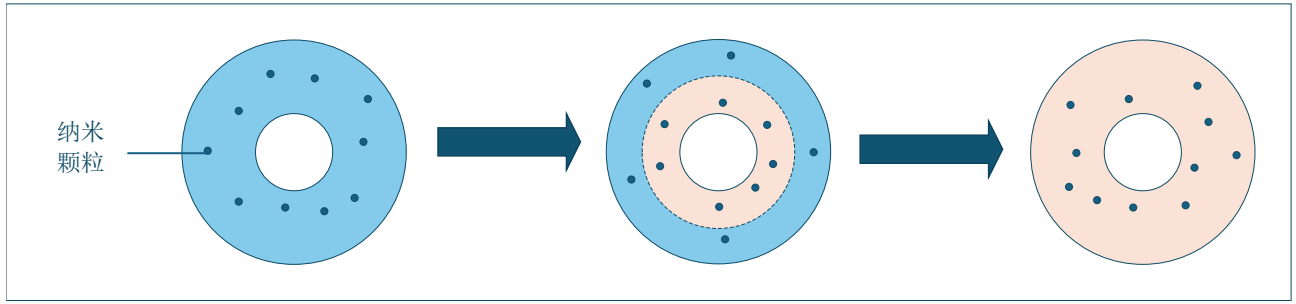


图 1 纳米增强相变材料凝固过程.

Fig. 1. Solidification process of nano-enhanced phase change materials.

2.1 控制方程

环形容器内纳米增强复合相变材料在相变过程中, 热输运以满足傅里叶定律的导热机制为主导^[30,31]. 在此基础上, 可在圆柱坐标系下建立如下的数学模型.

液相传热方程表示为

$$\frac{1}{\alpha_L} \frac{\partial T_L}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_L}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_L}{\partial r} + \frac{q}{k_L}, \quad b < r < r_{i(t)}, t > 0, \quad (1)$$

固相传热方程表示为

$$\frac{1}{\alpha_S} \frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_S}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_S}{\partial r} + \frac{q}{k_S}, \quad r_{i(t)} < r < a, t > 0. \quad (2)$$

在界面 $r = r_i(t)$ 上, 满足 Stefan 条件和温度连续性条件

$$k_S \left. \frac{\partial T_S}{\partial r} \right|_{r=r_i(t)} - k_L \left. \frac{\partial T_L}{\partial r} \right|_{r=r_i(t)} = \rho L \frac{dr_i}{dt}, \quad (3)$$

$$T_L(r_{i(t)}, t) = T_S(r_{i(t)}, t) = T_f. \quad (4)$$

在模型的内边界 $r = b$ 和外边界 $r = a$ 上分别满足广义对流边界条件和绝热条件

$$-k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=b} = h(T_\infty - T(r=b, t)), \quad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=a} = 0. \quad (6)$$

此外, 模型还满足下面的初始条件

$$T_L(r, t=0) = T_{\text{init}}, \quad r_i(t=0) = b. \quad (7)$$

其中 T 为温度, 下标 L 和 S 分别表示液相和固相. r 为径向坐标, $r_i(t)$ 表示由内壁向外推进的固-液界面位置, a 和 b 分别表示内半径和外半径. t 表示时间, α 为热扩散系数, 其定义为 $\alpha = k/(\rho c_p)$. k 为热传导系数, ρ 为密度, c_p 为比热容, L 为潜热, h 为对流换热系数, T_∞ 为环境温度, 其值低于相变材料的熔化温度 T_f . q 表示单位体积内生热强度, 其符号决定热源性质. 当 $q > 0$ 时表示体积放热过程, 当 $q < 0$ 时表示吸热过程. 本文主要关注内生热对凝固迟滞的影响, 因此重点研究 $q > 0$ 的均匀放热工况. 同时由于内边界为对流冷却边界而外边界绝热, 体系热量仅能通过内壁向环境散失, 因此凝固过程中径向热流方向由相变材料指向冷却壁. 内生热项仅改变热源强度及界面温度梯度, 而不改变本模型中的热传导方向.

根据界面位置 $r_i(t)$, 可以直接计算出固相分数

$$\Phi_S = \frac{r_i^2 - b^2}{a^2 - b^2}. \quad (8)$$

因此, 液相分数为 $\Phi_L = 1 - \Phi_S$.

2.2 无量纲化

选取长度尺度为圆环外半径 a , 时间尺度采用热扩散时间尺度 a^2/α_S , 温度尺度取为 $\Delta T = T_f - T_\infty$. 据此, 引入如下无量纲变量

$$\xi = \frac{r}{a}, \quad \xi_i = \frac{r_i}{a}, \quad \tau = \frac{\alpha_S t}{a^2}, \quad \theta = \frac{T - T_f}{\Delta T}. \quad (9)$$

同时定义主要无量纲参数为

$$\beta = \frac{b}{a}, \quad \text{Bi} = \frac{ha}{k_S}, \quad \text{Ste} = \frac{c_{p,S} \Delta T}{L}, \quad Q = \frac{qa^2}{k_S \Delta T}, \quad \tilde{\alpha} = \frac{\alpha_S}{\alpha_L}, \quad \tilde{k} = \frac{k_S}{k_L}, \quad \tilde{c}_p = \frac{c_{p,S}}{c_{p,L}}. \quad (10)$$

将 (9)-(10) 式代入无量纲前的方程 (1)-(8), 可得无量纲后的传热方程为

$$\frac{\partial \theta_L}{\partial \tau} = \frac{1}{\tilde{\alpha}} \left(\frac{\partial^2 \theta_L}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} + \frac{Q}{\tilde{k}} \right), \quad (11)$$

$$\frac{\partial \theta_S}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} + Q. \quad (12)$$

在界面和边界上满足下面的方程

$$\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi_i(\tau)} - \frac{1}{k} \left. \frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi_i(\tau)} = \frac{1}{\text{Ste}} \frac{d\xi_i}{d\tau}, \quad (13)$$

$$\theta_L(\xi = \xi_i(\tau), \tau) = \theta_S(\xi = \xi_i(\tau), \tau) = 0, \quad (14)$$

$$-\left. \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=\beta} = \text{Bi}(-1 - \theta(\xi = \beta, \tau)), \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0. \quad (16)$$

初始条件为

$$\theta_L(\xi = \xi_i(\tau), \tau) = \theta_{\text{init}}, \quad \xi(\tau = 0) = \beta. \quad (17)$$

固相分数为

$$\Phi_S = \frac{\xi_i^2 - \beta^2}{1 - \beta^2}. \quad (18)$$

2.3 纳米增强复合材料建模

纳米增强复合相变材料的等效热物性采用经典有效介质理论进行描述^[32]. 其中, 密度、比热容和潜热采用混合规则计算, 而热导率则采用考虑纳米颗粒与基体界面热阻修正的 Maxwell 有效介质模型. 相应热物性参数表示如下

$$\rho_{\text{npcm}} = (1 - \psi)\rho_{\text{pcm}} + \psi\rho_n, \quad c_{\text{npcm}} = \frac{(1 - \psi)(\rho c_p)_{\text{pcm}} + \psi(\rho c_p)_n}{\rho_{\text{npcm}}}, \quad (19)$$

$$L_{\text{npcm}} = \frac{(1 - \psi)(\rho L)_{\text{pcm}}}{\rho_{\text{npcm}}}, \quad \alpha_{\text{npcm}} = \frac{k_{\text{npcm}}}{\rho_{\text{npcm}} c_{\text{npcm}}}. \quad (20)$$

由于纳米颗粒尺度较小, 纳米颗粒与基液之间的界面热阻 (Kapitza thermal resistance) 会对热传递过程产生不可忽略的影响, 进而改变纳米复合材料的有效导热性能^[33]. 因此, 本文采用考虑界面热阻修正的等效颗粒导热率模型^[34], 即

$$k_n^* = \frac{d_n}{R_k + \frac{d_n}{k_n}}. \quad (21)$$

而纳米增强相变材料热导率和内生热可以表示为

$$k_{\text{npcm}} = k_{\text{pcm}} \left(\frac{k_n^* + 2k_{\text{pcm}} - 2\psi(k_{\text{pcm}} - k_n^*)}{k_n^* + 2k_{\text{pcm}} + \psi(k_{\text{pcm}} - k_n^*)} \right), \quad Q_{\text{npcm}} = \frac{qa^2}{k_{\text{npcm}} \Delta T}. \quad (22)$$

其中, 下标 n 、 pcm 和 $npcm$ 分别表示纳米颗粒、相变材料和纳米增强相变材料; d_n 表示纳米颗粒直径, R_k 表示 Kapitza 界面热阻. 本文取 $d_n = 20 \text{ nm}$, $R_k = 0.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$ [35]. 上述有效热物性模型假设纳米颗粒呈球形, 并均匀分散于基体相变材料中, 颗粒之间不存在明显团聚现象. 同时, 通过引入 Kapitza 界面热阻修正纳米颗粒等效热导率, 以考虑纳米颗粒与基体界面对热传递过程的影响. 该模型适用于低体积分数的纳米增强复合材料体系 (通常 $\psi < 0.2$) 的预测.

Cu、CuO和Al₂O₃三种典型高导热纳米颗粒作为增强相, 其热物性参数如表1所示. 由于三种纳米颗粒的热导率均高于基体相变材料 ($k_n > k_{pcm}$), 因此能够有效提高复合材料的等效热导率, 从而强化热扩散过程并加快凝固界面的推进.

表 1 纳米颗粒的热物理性质表

Table 1. Table of Thermophysical Properties of Nanoparticles

物性	Cu [36]	CuO [37]	Al ₂ O ₃ [37]
密度 (kg/m ³)	8954	6510	3970
比热 (J/kg K)	383	540	525
热导率 (W/m K)	400	33	17.65
热膨胀系数 (K ⁻¹)	1×10^{-4}	9×10^{-6}	8×10^{-6}

3 模型分析

下面从相变前、凝固中、凝固后三个阶段讨论环形 PCM 系统的凝固过程.

3.1 阶段 1: 相变前

在等温或恒定热流边界条件下, 相变材料通常会在初始时刻瞬间产生固相. 然而, 在实际对流换热边界条件下, 由于内表面存在有限的对流热阻, 体系在初始阶段会经历一段尚未发生相变的时间区间. 该时间尺度的存在与表面传热系数密切相关, 通常可由无量纲 Bi 数表征. 基于上述特征, 本文将这一无固相生成的初始阶段定义为第一区域 (Region I). 为刻画该阶段的主导物理过程, 将移动固-液界面缩放至内表面位置, 即 $\xi_i = \beta$, 对应的空间尺度记为 A 层. 在此尺度下, 相变尚未发生, 系统可等效为单相区域内的瞬态热传导

过程. 因此, 该阶段的控制方程及其相应的边界条件与初始条件为

$$\frac{\partial \theta_L}{\partial \tau} = \frac{1}{\tilde{\alpha}} \left(\frac{\partial^2 \theta_L}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} + \frac{Q}{\tilde{k}} \right), \quad (23)$$

$$-\frac{1}{\tilde{k}} \frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\beta} = \text{Bi}(-1 - \theta(\xi = \beta, \tau)), \quad (24)$$

$$\frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 0, \quad (25)$$

$$\theta_L(\xi = \xi_i(\tau), \tau) = \theta_{\text{init}}, \quad \xi(\tau = 0) = \beta. \quad (26)$$

为了求解该问题, 把 θ_L 分解为瞬态和准稳态分量, 即

$$\theta_L = \theta_{L,\text{ss}}(\xi) + \theta_{L,\text{tr}}(\xi, \tau). \quad (27)$$

把 (27) 代入表达式 (23)-(26), 解得

$$\begin{aligned} \theta_L &= \theta_{L,\text{ss}}(\xi) + \theta_{L,\text{tr}}(\xi, \tau) \\ &= -1 + \frac{Q}{2\tilde{k}^2\text{Bi}} \left(\frac{1}{\beta} - \beta \right) + \frac{Q}{2\tilde{k}} (\ln \xi - \ln \beta) - \frac{Q}{4\tilde{k}} (\xi^2 - \beta^2) - \sum_{n=1}^{\infty} C_n R_n(\lambda_n \xi) \exp \left(-\frac{1}{\tilde{\alpha}} \lambda_n^2 \tau \right), \end{aligned} \quad (28)$$

其中

$$R_n(\lambda_n \xi) = Y_0(\lambda_n \xi) \left[\text{Bi} J_0(\lambda_n \beta) + \frac{1}{\tilde{k}} \lambda_n J_1(\lambda_n \beta) \right] - J_0(\lambda_n \xi) \left[\text{Bi} Y_0(\lambda_n \beta) + \frac{1}{\tilde{k}} \lambda_n Y_1(\lambda_n \beta) \right], \quad (29)$$

$$Y_1(\lambda_n) \left[\text{Bi} J_0(\lambda_n \beta) + \frac{1}{\tilde{k}} \lambda_n J_1(\lambda_n \beta) \right] - J_1(\lambda_n) \left[\text{Bi} Y_0(\lambda_n \beta) + \frac{1}{\tilde{k}} \lambda_n Y_1(\lambda_n \beta) \right] = 0, \quad (30)$$

$$C_n = \frac{\int_{\xi=\beta}^1 \tilde{\xi} (\theta_{L,\text{ss}}(\tilde{\xi}) - \theta_{\text{init}}) R_n(\lambda_n \tilde{\xi}) d\tilde{\xi}}{\int_{\xi=\beta}^1 \tilde{\xi} R_n^2(\lambda_n \tilde{\xi}) d\tilde{\xi}}. \quad (31)$$

当内表面温度达到相变温度, 即 $\theta_L(\beta, \tau_0) = 0$ 时, 第一区域 (Region I) 结束. 此时刻 τ_0 标志着固液界面开始产生并向外移动. 随着界面的启动, 内表面附近首先形成一层极薄的固相层. 然而, 在该阶段的热过程中, 体系整体仍以液相导热为主导. 因此, 这一时间尺度可归类为第二区域 (Region II). 在该区域内, 由于界面附近存在显著的空间非均匀性, 问题呈现出多尺度特征, 可划分为两个典型空间尺度: 远离固液界面的外层 (B 层) 以及靠近固液界面的内层 (C 层). 具体而言, B 层描述的是远离界面的主体液相区域, 其物理行为可近似为单相液体的瞬态热传导过程, 与 A 层类似, 但此时边界条件简化为常数. 相比之下, C 层聚焦于界面邻域, 在该尺度下必须同时考虑固液两相耦合及移动边界条件.

进一步地, 对于 B 层而言, 当 $\tau > \tau_0$ 后, 其亦可视为界面启动后外区域的主导层. 从物理上看, 该区域仍由占主导体积的液相控制, 而固相仅局限于内表面附近的薄层. 为准确刻画该阶段的热传导行为, 需对相

关无量纲变量进行重新标度, 具体如下:

$$\tau = \tilde{\tau} + \tau_0, \quad \xi_i = \beta + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\xi}_i, \quad (32)$$

然后, 将温度 θ 展开为

$$\theta_L = \theta_{L,0} + \text{Ste}^{1/2} \theta_{L,1} + \mathcal{O}(\text{Ste}^2), \quad (33)$$

$$\theta_S = \theta_{S,0} + \text{Ste}^{1/2} \theta_{S,1} + \mathcal{O}(\text{Ste}^2), \quad (34)$$

$$\xi_i = \xi_{i,0} + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\xi}_{i,1} + \mathcal{O}(\text{Ste}^2). \quad (35)$$

在首阶 $\mathcal{O}(1)$ 下, 固相被消除. 由于 $\text{Ste}^{1/2}$ 在 ξ_i 中, Stefan条件也被移除, 因此留下 $\theta_L(\beta, \tilde{\tau}) = 0$ 作为内表面边界条件. 此时, 系统满足下面的控制方程、边界条件和初始条件

$$\frac{\partial \theta_{L,0}}{\partial \tilde{\tau}} = \frac{1}{\tilde{\alpha}} \left(\frac{\partial^2 \theta_{L,0}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_{L,0}}{\partial \xi} + \frac{Q}{\tilde{k}} \right), \quad (36)$$

$$\theta_{L,0}(\xi = \beta, \tilde{\tau}) = 0, \quad (37)$$

$$\left. \frac{\partial \theta_{L,0}}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0, \quad (38)$$

$$\theta_{L,0}(\xi, \tilde{\tau} = 0) = f(\xi), \quad (39)$$

其中 $f(\xi)$ 为 $\tau = \tau_0$ 时的温度.

为求解该模型, 把 $\theta_{L,0}$ 分解为瞬态和准稳态分量, 即

$$\theta_{L,0} = \theta_{L,0,\text{ss}}(\xi) + \theta_{L,0,\text{tr}}(\xi, \tau). \quad (40)$$

采用类似 A 层的求解方法, 可解得

$$\begin{aligned} \theta_{L,0}(\xi, \tilde{\tau}) &= \theta_{L,0,\text{ss}}(\xi) + \theta_{L,0,\text{tr}}(\xi, \tilde{\tau}) \\ &= \frac{Q}{2\tilde{k}} (\ln \xi - \ln \beta) - \frac{Q}{4\tilde{k}} (\xi^2 - \beta^2) + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{C}_n \tilde{R}_n(\tilde{\lambda}_n \xi) \exp \left(-\frac{1}{\tilde{\alpha}} \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{\tau} \right), \end{aligned} \quad (41)$$

其中

$$\tilde{R}_n(\tilde{\lambda}_n \xi) = J_0(\tilde{\lambda}_n \xi) Y_0(\tilde{\lambda}_n \beta) - J_0(\tilde{\lambda}_n \beta) Y_0(\tilde{\lambda}_n \xi), \quad (42)$$

$$J_1(\tilde{\lambda}_n) Y_0(\tilde{\lambda}_n \beta) - J_0(\tilde{\lambda}_n \beta) Y_1(\tilde{\lambda}_n) = 0, \quad (43)$$

$$\tilde{C}_n = \frac{\int_{\tilde{\xi}=\beta}^1 \tilde{\xi} (f(\tilde{\xi}) - \theta_{L,0,\text{ss}}(\tilde{\xi})) R_n(\lambda_n \tilde{\xi}) d\tilde{\xi}}{\int_{\tilde{\xi}=\beta}^1 \tilde{\xi} R_n^2(\lambda_n \tilde{\xi}) d\tilde{\xi}}. \quad (44)$$

该区域的另一空间尺度为 C 层, 其位于移动界面附近. 与 B 层不同, C 层聚焦于界面邻域内更小尺度的区域, 在该尺度下需要以更高的空间分辨率同时刻画固液两相及移动边界的耦合作用. 为此, 对时间与空间变量进行局部重标度, 引入以下伸缩变换

$$\tau = \tilde{\tau} + \tau_0, \quad \xi = \beta + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\xi}, \quad \xi_i = \beta + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\xi}_i. \quad (45)$$

在上述标度下, 系统需满足下面的方程

$$\beta \text{Ste} \frac{\partial \theta_L}{\partial \tilde{\tau}} + \text{Ste}^{3/2} \tilde{\xi} \frac{\partial \theta_L}{\partial \tilde{\tau}} = \frac{1}{\tilde{\alpha}} \beta \frac{\partial^2 \theta_L}{\partial \tilde{\xi}^2} + \frac{1}{\tilde{\alpha}} \text{Ste}^{1/2} \tilde{\xi} \frac{\partial^2 \theta_L}{\partial \tilde{\xi}^2} + \frac{1}{\tilde{\alpha}} \text{Ste}^{1/2} \frac{\partial \theta_L}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{1}{\tilde{\alpha}} \frac{Q}{\tilde{k}}, \quad (46)$$

$$\beta \text{Ste} \frac{\partial \theta_S}{\partial \tilde{\tau}} + \text{Ste}^{3/2} \tilde{\xi} \frac{\partial \theta_S}{\partial \tilde{\tau}} = \beta \frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \tilde{\xi}^2} + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\xi} \frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \tilde{\xi}^2} + \text{Ste}^{1/2} \frac{\partial \theta_S}{\partial \tilde{\xi}} + Q, \quad (47)$$

$$\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\xi}=\tilde{\xi}_i(t)} - \frac{1}{\tilde{k}} \left. \frac{\partial \theta_L}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\xi}=\tilde{\xi}_i(t)} = \frac{1}{\text{Ste}} \frac{d\tilde{\xi}_i}{d\tilde{\tau}}, \quad (48)$$

$$-\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\tau}=0} = \text{Ste}^{1/2} \text{Bi}(-1 - \theta_S(\tilde{\xi}=0, \tilde{\tau})), \quad \theta_S(\tilde{\xi}_i, \tilde{\tau}) = 0, \quad (49)$$

$$\theta_L(\tilde{\xi}_i, \tilde{\tau}) = 0, \quad \left. \frac{\partial \theta_L}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\xi}=\text{Ste}^{-1/2}(1-\beta)} = 0, \quad (50)$$

$$\tilde{\xi}_i(0) = 0, \quad \theta_L(\tilde{\xi}, 0) = f(\tilde{\xi}). \quad (51)$$

下面求解如下形式的渐近解

$$\theta_L = \tilde{\theta}_{L,0} + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\theta}_{L,1} + \mathcal{O}(\text{Ste}^2), \quad (52)$$

$$\theta_S = \tilde{\theta}_{S,0} + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\theta}_{S,1} + \mathcal{O}(\text{Ste}^2), \quad (53)$$

$$\tilde{\xi}_i = \tilde{\xi}_{i,0} + \text{Ste}^{1/2} \tilde{\xi}_{i,1} + \mathcal{O}(\text{Ste}^2). \quad (54)$$

在首阶近似下, 系统满足

$$\beta \frac{\partial^2 \tilde{\theta}_{S,0}}{\partial \tilde{\xi}^2} + Q = 0, \quad (55)$$

$$\beta \frac{\partial^2 \tilde{\theta}_{L,0}}{\partial \tilde{\xi}^2} + \frac{Q}{\tilde{k}} = 0, \quad (56)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{\theta}_{S,0}}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\tau}=0} = 0, \quad \tilde{\theta}_{S,0}(\tilde{\xi}_{i,0}) = 0, \quad (57)$$

$$\tilde{\theta}_{L,0}(\tilde{\xi}_{i,0}) = 0, \quad \tilde{\theta}_{L,0}(\infty) \sim 0. \quad (58)$$

容易求得

$$\tilde{\theta}_{S,0} = -\frac{Q}{4\beta} (\tilde{\xi} - \tilde{\xi}_{i,0}), \quad \tilde{\theta}_{L,0} = 0. \quad (59)$$

在一阶近似下，系统控制方程可写为

$$\beta \frac{\partial^2 \tilde{\theta}_{S,1}}{\partial \tilde{\xi}^2} + \frac{\partial \tilde{\theta}_{S,0}}{\partial \tilde{\xi}} = 0, \quad (60)$$

$$\beta \frac{\partial^2 \tilde{\theta}_{L,1}}{\partial \tilde{\xi}^2} + \frac{\partial \tilde{\theta}_{L,0}}{\partial \tilde{\xi}} = 0, \quad (61)$$

相应的边界与界面条件为

$$-\left. \frac{\partial \tilde{\theta}_{S,1}}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\tau}=0} = \text{Bi}(-1 - \tilde{\theta}_{S,0}(\tilde{\xi} = 0, \tilde{\tau})), \quad (62)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{\theta}_{S,0}}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\xi}=\tilde{\xi}_{i,0}} \tilde{\xi}_{i,1} + \theta_{S,1}(\tilde{\xi}_{i,0}, \tilde{\tau}) = 0, \quad (63)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{\theta}_{L,0}}{\partial \tilde{\xi}} \right|_{\tilde{\xi}=\tilde{\xi}_{i,0}} \tilde{\xi}_{i,1} + \tilde{\theta}_{L,1}(\tilde{\xi}_{i,0}, \tilde{\tau}) = 0, \quad (64)$$

$$\tilde{\theta}_{L,1}(\infty, \tau) \sim \tilde{a}(\tilde{\tau})(\tilde{\xi} - \tilde{\xi}_{i,0}). \quad (65)$$

求解上述方程可得固相与液相的一阶解分别为

$$\tilde{\theta}_{S,1} = (\tilde{\xi} - \tilde{\xi}_{i,0}) \left[\frac{Q}{8\beta^2} (\tilde{\xi} + \tilde{\xi}_{i,0}) - \text{Bi} \left(-1 - \frac{Q\tilde{\xi}_{i,0}}{4\beta} \right) \right] + \frac{Q\tilde{\xi}_{i,1}}{4\beta}, \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\theta}_{L,1} = & (\tilde{\xi} - \tilde{\xi}_{i,0}) \frac{Q(1-\beta^2)}{2k\beta} \\ & + (\tilde{\xi} - \tilde{\xi}_{i,0}) \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{C}_n \tilde{\lambda}_n \tilde{\xi} \left[J_0(\tilde{\lambda}_n \beta) Y_1(\tilde{\lambda}_n \beta) - J_1(\tilde{\lambda}_n \beta) Y_0(\tilde{\lambda}_n \beta) \right] \exp \left(-\frac{1}{\tilde{\alpha}} \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{\tau} \right). \end{aligned} \quad (67)$$

由外层（B 层）与内层（C 层）的匹配条件可确定出表达式 (67) 中的 $\tilde{a}$ 为

$$\tilde{a}(\tilde{\tau}) = \frac{Q\tilde{\xi}(1-\beta^2)}{2k\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{C}_n \tilde{\lambda}_n \tilde{\xi} \left[J_0(\tilde{\lambda}_n \beta) Y_1(\tilde{\lambda}_n \beta) - J_1(\tilde{\lambda}_n \beta) Y_0(\tilde{\lambda}_n \beta) \right] \exp \left(-\frac{1}{\tilde{\alpha}} \tilde{\lambda}_n^2 \tilde{\tau} \right). \quad (68)$$

3.2 凝固中

此前获得的渐近解主要适用于较短时间尺度下液相温度场的演化。然而，随着固液界面的持续推进，在更长时间尺度内，伴随潜热的不断释放，固相迅速增长并逐渐占据主导地位。此时，原有时间标度已不足以刻画系统的演化特征，因此有必要对控制相变过程的时间尺度进行重新标度。为此，引入新的慢时间变量 $\tilde{\tau} = \text{Ste}(\tau - \tau_0)$ ，从而将问题转化为描述界面演化主导过程的时间尺度。在该尺度下，系统的模型化为

$$\text{Ste} \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi_i} = \frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} + Q, \quad (69)$$

$$-\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} \right|_{\xi=\beta} = \text{Bi}(-1 - \theta_S(\xi = \beta, \tilde{\tau})), \quad (70)$$

$$\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi_i} = \frac{d\xi_i}{d\tau}, \quad (71)$$

$$\theta_S(\xi_i, \bar{\tau}) = 0, \quad (72)$$

$$\xi(0) = \beta. \quad (73)$$

需要指出的是上述模型忽略了液相显热对界面推进的贡献。为提高模型精度，下面采用物性平均法，将液相效应通过等效参数引入模型中。定义平均标度

$$\bar{\tau} = \bar{\text{Ste}} \left(\frac{\bar{\alpha} t}{a^2} - \bar{\tau}_0 \right), \quad \bar{\text{Ste}} = \frac{\bar{c}_p \Delta T}{L}, \quad (74)$$

其中平均物性参数为

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_S + \alpha_L}{2}, \quad \bar{c}_p = \frac{c_{p,S} + c_{p,L}}{2}. \quad (75)$$

据此，可将原问题转化为等效的物性平均 Stefan 问题，其控制方程可重写为

$$\bar{\text{Ste}} \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi_i} \left(\frac{d\bar{\tau}}{d\xi_i} \right)^{-1} = \frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} + Q, \quad (76)$$

并满足

$$-\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} \right|_{\xi=\beta} = \text{Bi}(-1 - \theta_S(\xi = \beta, \bar{\tau})), \quad (77)$$

$$\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi_i} = \left(\frac{d\bar{\tau}}{d\xi_i} \right)^{-1}, \quad (78)$$

$$\theta_S(\xi_i, \xi_i) = 0, \quad (79)$$

$$\bar{\tau}(\beta) = 0. \quad (80)$$

进一步，引入渐近展开形式

$$\theta_S = \theta_{S,0} + \bar{\text{Ste}} \theta_{S,1} + \mathcal{O}(\text{Ste}^2), \quad (81)$$

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 + \bar{\text{Ste}} \bar{\tau}_1 + \mathcal{O}(\text{Ste}^2).$$

由此可求得凝固中固相温度分布及界面演化时间的首阶解分别为

$$\theta_{S,0} = \frac{-\beta \{-4\text{Bi} + Q [\text{Bi}(\beta^2 - \xi_i^2) - 2\beta]\}}{4[1 + \text{Bi}\beta(\ln \xi_i - \ln \beta)]} (\ln \xi - \ln \xi_i) - \frac{Q}{4} (\xi^2 - \xi_i^2), \quad (82)$$

$$\bar{\tau}_0 = \int_{\beta}^{\xi_i} \frac{4\tilde{\xi}_i [1 + \text{Bi}\beta(\ln \tilde{\xi}_i - \ln \beta)]}{4\text{Bi}\beta - Q \left\{ \text{Bi}\beta(\beta^2 - \tilde{\xi}_i^2) - 2\beta^2 + 2\tilde{\xi}_i^2 [1 + \text{Bi}\beta(\ln \tilde{\xi}_i - \ln \beta)] \right\}} d\tilde{\xi}_i. \quad (83)$$

3.3 凝固后

当液相完全消失时, 凝固过程宣告结束. 此时移动界面推进至外边界, 即 $\xi_i = 1$, 体系中不再存在液相区域. 对应的时间称为总凝固时间 (或临界时间), 记为 τ_c . 为描述凝固完成后的热行为, 引入平移时间变量 $\tau = \tilde{\tau} + \tau_c$. 在该阶段, 由于体系仅由固相组成, 模型退化为无相变的纯导热问题, 其数学形式与 A 层类似, 但物理性质对应于固相区域. 控制方程及边界条件为

$$\frac{\partial \theta_S}{\partial \tilde{\tau}} = \frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} + Q, \quad (84)$$

$$-\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} \right|_{\xi=\beta} = \text{Bi}(-1 - \theta_S(\xi = \beta, \tilde{\tau})), \quad (85)$$

$$\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0, \quad (86)$$

$$\theta_S(\xi, 0) = g(\xi). \quad (87)$$

将上述问题的解分解为准稳态解与瞬态解之和, 可解得

$$\begin{aligned} \tilde{\theta}_S(\xi, \tilde{\tau}) &= \tilde{\theta}_{S,ss}(\xi) + \tilde{\theta}_{S,tr}(\xi, \tilde{\tau}) \\ &= -1 + \frac{Q}{2\text{Bi}} \left(\frac{1}{\beta} - \beta \right) + \frac{Q}{2} (\ln \xi - \ln \beta) \\ &\quad - \frac{Q}{4} (\xi^2 - \beta^2) - \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{C}_n \tilde{R}_n(\tilde{\lambda}_n \xi) \exp(-\tilde{\lambda}_n^2 \tilde{\tau}). \end{aligned} \quad (88)$$

其中展开系数 $\tilde{C}_n$ 为

$$\tilde{C}_n = \frac{\int_{\xi=\beta}^1 \tilde{\xi} (\tilde{\theta}_{S,ss}(\tilde{\xi}) - g(\tilde{\xi})) \tilde{R}_n(\tilde{\lambda}_n \tilde{\xi}) d\tilde{\xi}}{\int_{\xi=\beta}^1 \tilde{\xi} \tilde{R}_n^2(\tilde{\lambda}_n \tilde{\xi}) d\tilde{\xi}}, \quad (89)$$

径向特征函数满足

$$\tilde{R}_n(\tilde{\lambda}_n \xi) = -J_0(\tilde{\lambda}_n \xi) \left[\text{Bi} Y_0(\tilde{\lambda}_n \beta) + \tilde{\lambda}_n Y_1(\tilde{\lambda}_n \beta) \right] + Y_0(\tilde{\lambda}_n \xi) \left[\text{Bi} J_0(\tilde{\lambda}_n \beta) + \tilde{\lambda}_n J_1(\tilde{\lambda}_n \beta) \right], \quad (90)$$

特征值 $\tilde{\lambda}_n$ 由如下特征方程确定

$$Y_1(\tilde{\lambda}_n) \left[\text{Bi} J_0(\tilde{\lambda}_n \beta) + \tilde{\lambda}_n J_1(\tilde{\lambda}_n \beta) \right] - J_1(\tilde{\lambda}_n) \left[\text{Bi} Y_0(\tilde{\lambda}_n \beta) + \tilde{\lambda}_n Y_1(\tilde{\lambda}_n \beta) \right] = 0. \quad (91)$$

该结果表明, 在凝固完成后, 系统温度场将逐渐趋近于由内生热与边界传热共同决定的准稳态分布, 而瞬态项以指数形式衰减, 其衰减速率由特征值 $\tilde{\lambda}_n$ 控制.

需要指出的是, 本文的渐近解是在 $\text{Ste} \ll 1$ 的假设下推导出来的. 在物理上可以理解为潜热释放占主导地位, 而显热变化仅作为高阶修正项参与能量传递. 对于纳米增强相变材料, 其 Stefan 数定义为

$Ste = \frac{c_{npcm}\Delta T}{L_{npcm}}$. 其中, c_{npcm} 和 L_{npcm} 分别由式 (19) 和式 (20) 给出. 为验证本文渐近分析的适用性, 以工程中广泛应用的石蜡基 PCM 为例, 其典型热物性参数取为 $\rho_{pcm} = 760 \text{ kg/m}^3$, $c_{pcm} = 2400 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, $L_{pcm} = 1.79 \times 10^5 \text{ J/kg}$ [32]. 对于典型储热工况, 取特征温差 $\Delta T = T_f - T_\infty = 2 \text{ K}$. 此时纯 PCM 对应的 $Ste = 0.0268$. 进一步利用式 (19)–(20) 计算不同纳米颗粒体积分数下复合 PCM 的 Stefan 数, 结果如表 2 所示.

表 2 不同纳米颗粒体积分数下的 Stefan 数

Table 2. Stefan numbers for different nanoparticle volume fractions

ψ	Cu	CuO	Al ₂ O ₃
0.0	0.0268	0.0268	0.0268
0.1	0.0324	0.0326	0.0302
0.15	0.0357	0.0359	0.0322
0.2	0.0394	0.0397	0.0345

由表2可以看出, 在本文研究范围 $0 \leq \psi \leq 0.2$ [38,39] 内, 不同纳米颗粒体系对应的 Stefan 数均小于 0.04. 而当 Stefan 数增大至 $\mathcal{O}(1)$ 阶时, 显热贡献将显著增强. 此时本文的渐近解可能失去足够精度, 这时需要采用高阶渐近方法或其它方法求解.

4 讨论

4.1 内生热对凝固过程的影响

选取无量纲内生热参数 Q 的取值范围为 0.00–1.50 [40,41], 以表征凝固过程中不同内生热强度对凝固动力学的影响. 图2展示了不同内生热强度 Q 条件下, 固-液界面位置 ξ_i 随无量纲时间 τ 的演化规律. 可以观察到, 界面位置 ξ_i 随时间单调增加并最终趋近于 $\xi_i = 1$, 表明体系最终仍将完全凝固, 即内生热并不改变相变过程的终态, 而主要调控其动力学路径. 进一步比较不同 Q 的演化曲线可以发现, 随着内生热强度的增加, 界面推进曲线的斜率显著降低, 界面到达外壁所需时间明显延长. 特别是在中后期阶段 ($\xi_i > 0.6$), 曲线之间的分离程度明显增大, 表明内生热的抑制作用具有随时间累积增强的特征. 定量结果显示, 当 Q 每增加 0.2 时, 完全凝固时间约增加 20%, 说明内生热对界面推进具有持续且显著的抑制作用. 由表达式 (82) 易得 $\left. \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi_i} = \frac{A}{\xi_i} - \frac{Q}{2}\xi_i$. 这表明内生热项 $-\frac{Q}{2}\xi_i$ 的存在直接降低了固-液界面附近的径向温度梯度. 当内

生热强度 Q 增大时, 该负项进一步增强, 使界面处的导热通量持续减小, 从而削弱了凝固过程的相变驱动力. 根据 Stefan 条件, 界面推进速度与界面温度梯度成正比, 因此温度梯度的减小必然导致界面迁移速率降低, 最终表现为凝固时间的显著延长. 此外, 随着界面不断向外壁推进, 界面位置 ξ_i 逐渐增大, 内生热项 $-\frac{Q}{2}\xi_i$ 的影响同步增强, 使温度梯度进一步减弱. 因此, 内生热对界面迁移的抑制作用在凝固后期更加显著, 这与图2中不同曲线在中后期逐渐分离的演化规律完全一致. 图3给出了固相分数 Φ_s 随时间 τ 的变化规律. 可以看到, Φ_s 同样呈现单调增长并逐渐趋近于 1, 对应液相向固相的持续转化过程. 随着内生热强度的增大, Φ_s 的增长速率明显降低, 且不同 Q 曲线之间的差异随时间逐渐扩大. 这一趋势与界面位置 ξ_i 的演化规律高度一致, 表明内生热不仅延缓界面推进, 还在整体尺度上抑制固相生成速率, 从体积分数角度进一步验证了其对相变动力学的迟滞效应. 图4展示了不同内生热强度 Q 下体系温度随时间 τ 的演化行为. 结果表明, 随着 Q 的增加, 温度衰减速率显著降低, 体系在较长时间内维持较高温度水平. 对应地凝固完成时间明显延长, 其变化趋势与界面位置及固相分数的演化结果保持一致. 这说明内生热通过持续向体系补充热量, 有效抵消了外界散热及相变潜热释放所引起的温度下降, 从而延缓了系统进入完全凝固状态的进程.

综合图2-图4可以看出, 内生热对相变过程的影响体现出显著的热-动力学耦合特征. 在热力学层面, 内生热通过补偿系统热损失, 减缓整体温度衰减; 在动力学层面, 其改变了内部热流分布并削弱界面处的温度梯度, 从而降低相变驱动力并延缓界面推进. 两者共同作用, 使得相变过程整体呈现“温度维持-驱动力削弱-界面迟滞”的演化模式.

从定量角度来看, 当内生热强度 Q 每增加 0.2 时, 完全凝固时间可延长约 30-50 个无量纲时间单位. 这表明内生热是调控相变过程时间尺度的关键参数: 在需要延缓相变或延长热释放过程的应用中, 可通过提高 Q 实现; 而在需要快速凝固的场景下, 则应尽可能降低内生热效应. 上述结果为含内生热相变材料系统的性能调控与工程优化提供了明确的理论依据与定量指导. 值得注意的是, 内生热对相变过程的影响并非线性叠加, 而是在界面推进后期表现出更强的调控能力, 这一特征表明其作用机制与界面位置及温度场分布密切耦合.

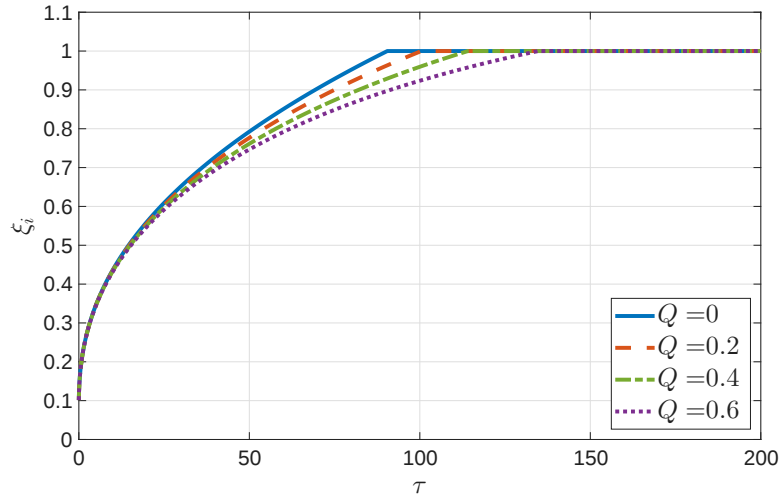


图 2 不同内生热强度 Q 条件下, 固-液界面位置 ξ_i 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$.

Fig. 2. Evolution of the solid-liquid interface position ξ_i with time τ under different internal heat generation intensities Q . The parameters are set as $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$.

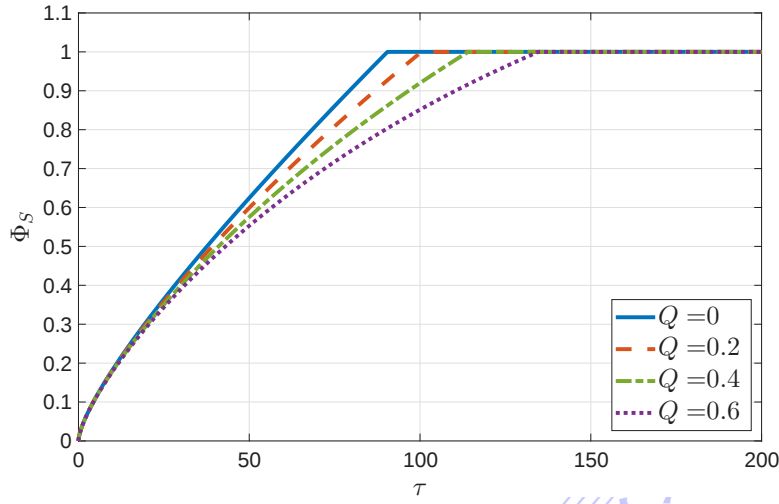


图 3 不同内生热强度 Q 条件下, 固相分数 Φ_S 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$.

Fig. 3. Evolution of the solid fraction Φ_S with time τ under different internal heat generation intensities Q . The parameters are set as $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$.

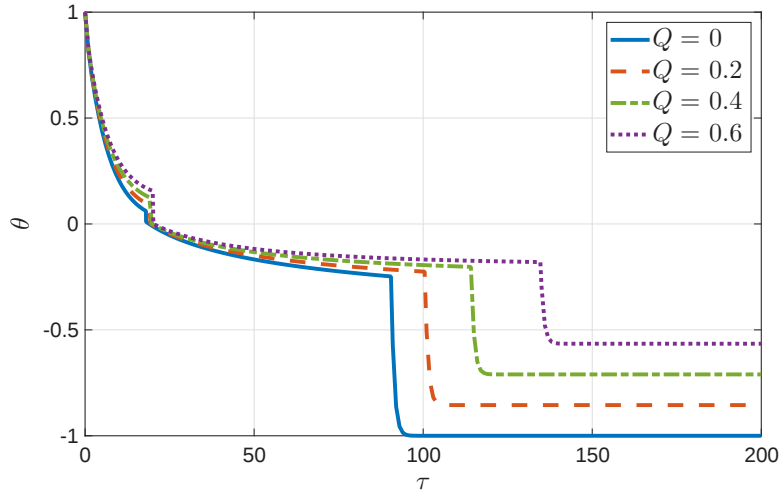


图 4 不同内生热强度 Q 条件下, 温度 θ 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

Fig. 4. Evolution of temperature θ with time τ under different internal heat generation intensities Q .

The parameters are set as $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

4.2 不同类型纳米颗粒对凝固过程的影响

为系统揭示纳米颗粒本征热物性对相变材料凝固行为的影响, 在固定纳米颗粒体积分数与内生热强度的条件下, 对添加 Cu、CuO 和 Al_2O_3 三类纳米颗粒的体系进行了对比分析.

图5给出了不同体系中固-液界面位置 ξ_i 随时间 τ 的演化规律. 可以观察到, 所有工况下界面均由内壁向外壁单调推进并最终趋近于 $\xi_i = 1$, 表明纳米颗粒类型不会改变凝固过程的终态, 但显著影响其动力学过程. 不同体系之间的界面推进速率存在明显差异: Cu 体系的界面曲线最为陡峭, 对应最快的推进速度; CuO 次之; Al_2O_3 体系最为平缓, 凝固最慢. 该大小规律与三种纳米颗粒的热导率 ($400\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、 $33\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 和 $17.65\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) 高度一致. 结合公式 (22) 可知, 复合材料的等效导热系数随颗粒导热率的提高而增强, 高导热的 Cu 纳米颗粒显著提升了体系的整体传热能力, 从而增强了界面处的热通量与相变驱动力, 导致界面推进加速. 图6进一步给出了固相分数 Φ_s 的演化过程. 作为宏观凝固进程的直接表征, Φ_s 随时间单调增加并最终趋近于 1. 不同纳米颗粒体系下, Φ_s 的增长速率呈现出与界面推进一致的大小规律: Cu 体系增长最快, 最早完成凝固; CuO 次之; Al_2O_3 最慢. 该结果表明, 导热性能的提升不仅加速了局部界面移动, 还促进了潜热在更短时间尺度内向外传递, 从而在整体尺度上加快了相变过程. 图7从热力学角度展示了体系温度 θ 随时间 τ 的演化行为. 在凝固过程中, 由于潜热释放的存在, 温度曲线通常表现出一

段下降速率减缓的“平台区间”。可以看出, Cu 纳米颗粒体系的温度下降最快, 其平台期最短甚至不明显, 表明潜热能够被迅速导出; 相比之下, CuO 和 Al_2O_3 体系的温度衰减较缓, 平台期更为显著. 这一差异来源于复合材料等效热物性的综合影响. 除导热系数外, 纳米颗粒还通过式 (21)-(23) 改变体系的等效密度与比热容, 进而影响热扩散系数及 Stefan 数. Cu 纳米颗粒兼具高导热率、高密度及相对较低比热容, 使其复合体系具有更大的热扩散能力和更快的热响应速度; 而 CuO 与 Al_2O_3 纳米颗粒虽能一定程度改善导热性能, 但整体热扩散能力提升有限. 综合图5-图7可以看出, 纳米颗粒类型通过其本征热物性对凝固过程产生主导性影响, 其中热导率是决定界面推进速率的关键因素, 而密度与比热容则通过影响热扩散过程进一步调制相变动力学. 在相同体积分数条件下, Cu 纳米颗粒表现出最优的传热强化效果, 具体体现为更快的界面推进、更短的完全凝固时间以及更迅速的温度响应.

上述结果表明, 通过合理选择纳米颗粒类型, 可以实现对相变材料凝固动力学的有效调控. 对于高功率密度储/放热应用, 应优先选用高导热纳米颗粒 (如金属颗粒) 以强化传热过程并缩短响应时间; 而对于需要延缓相变过程的应用, 则可选用导热性能较低的颗粒体系. 本文所建立的模型实现了从颗粒尺度热物性到宏观相变行为的跨尺度关联, 为纳米增强相变材料的设计与优化提供了可靠的理论依据. 值得注意的是, 不同纳米颗粒体系之间的差异在凝固后期更加显著, 表明热扩散过程在界面推进后期逐渐成为主导机制.

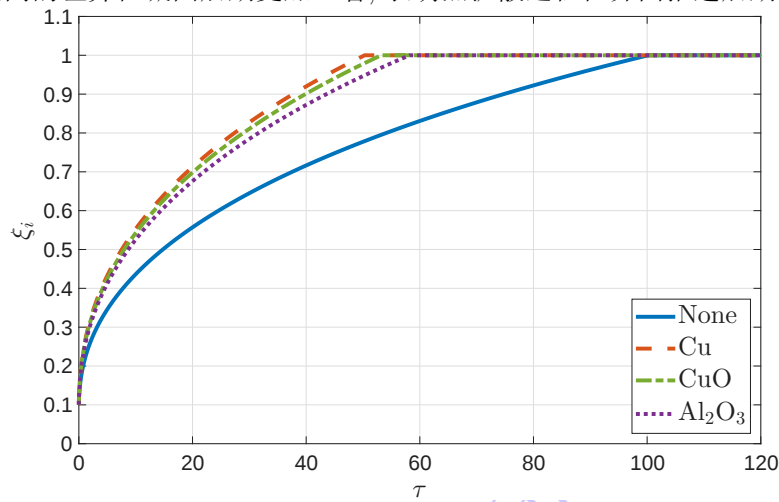


图 5 添加不同种类纳米颗粒时, 固-液界面位置 ξ_i 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$.

Fig. 5. Time evolution of the solid-liquid interface position ξ_i with time τ for different nanoparticle materials added. Parameters are $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$.

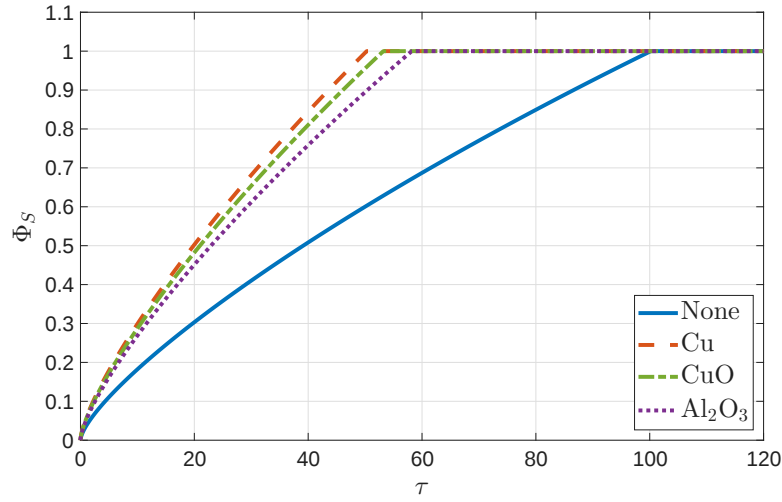


图 6 添加不同种类纳米颗粒时, 固相体积分数 Φ_S 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

Fig. 6. Time evolution of the solid fraction Φ_S with time τ for different nanoparticle materials added.

Parameters are $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

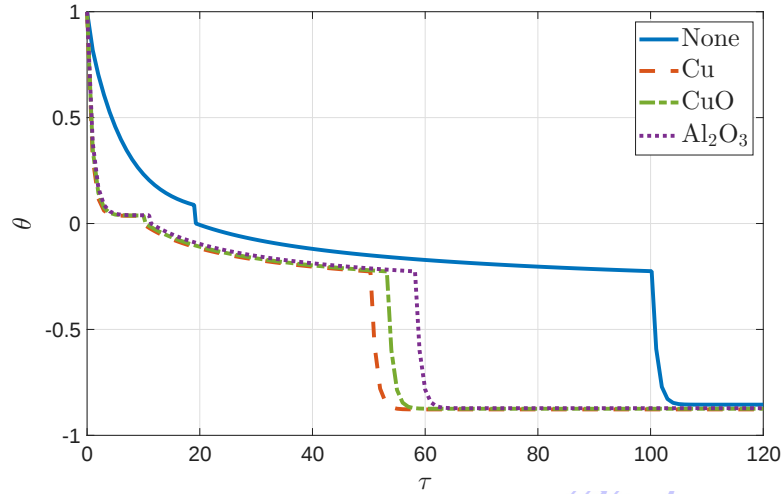


图 7 添加不同种类纳米颗粒时, θ 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

Fig. 7. Time evolution of temperature θ with time τ for different nanoparticle materials added.

Parameters are $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

4.3 纳米颗粒体积分数的调控效应

在固定内生热强度 Q 和纳米颗粒种类 (Cu) 的条件下, 考察体积分数 ψ 对复合相变材料凝固行为的影响. 选取 $\psi = 0$ 、 $\psi = 0.1$ 、 $\psi = 0.15$ 、 $\psi = 0.2$ 四种工况进行对比分析. 如图8和9所示, 固-液界面位置 ξ 与固相分数 ϕ_s 随无量纲时间 τ 的演化均表现出显著的 ψ 依赖性. 随着 ψ 增大, 界面推进速率与固相生成速率单调上升, 对应曲线斜率持续增大. $\psi = 0.2$ 时凝固过程最为迅速, 最早达到完全凝固 ($\phi_s = 1$); 而纯相变材料 ($\psi = 0$) 凝固最为缓慢. 结果表明, 引入高导热纳米颗粒可显著强化凝固动力学过程. 图10中温度 θ 随时间 τ 的变化曲线揭示了其内在的热力学机制. 随着 ψ 的增加, 体系整体降温速率显著提高; 同时, 由潜热释放引起的“温度平台期”明显缩短, 且平台温度有所降低. 根据式 (22), 复合材料的等效导热系数随纳米颗粒体积分数 ψ 的增加而单调提升. 更高的导热性能增强了系统内部及边界的热量传输能力, 使相变过程中释放的潜热能够更快地导出, 从而抑制界面附近的热量积聚, 维持较大的温度梯度并强化传热驱动力, 最终表现为凝固过程的整体加速.

综上, 纳米颗粒体积分数 ψ 是决定复合相变材料凝固性能的关键控制参数. 提高 ψ 可通过增强等效导热能力, 在动力学上加速界面迁移, 在宏观上缩短凝固时间, 并整体提升储/放能过程的响应速率.

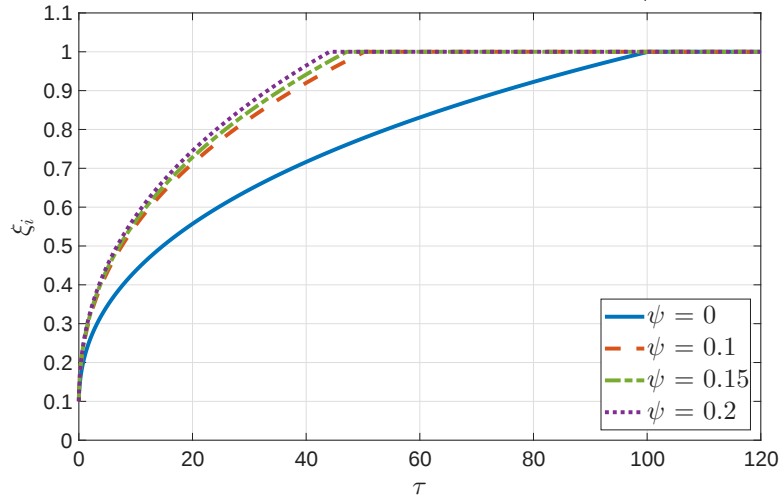


图 8 添加不同比例 Cu 纳米颗粒时, 固-液界面位置 ξ_i 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $Q = 0.2$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

Fig. 8. Time evolution of the solid-liquid interface position ξ_i with time τ for different nanoparticle volume fractions ψ (copper nanoparticles). Parameters are $Q = 0.2$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

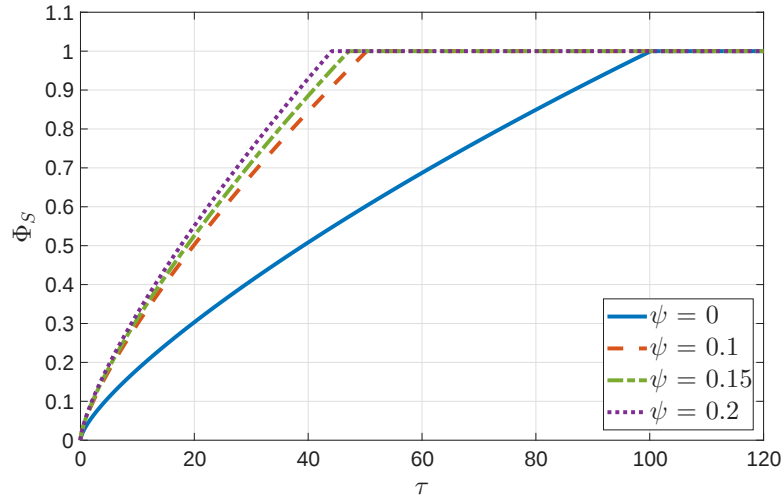


图 9 添加不同比例 Cu 纳米颗粒时, 固相体积分数 Φ_S 随时间 τ 的演化曲线. 参数取值为 $Q = 0.2$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

Fig. 9. Time evolution of the solid fraction Φ_S with time τ for different nanoparticle volume fractions ψ (copper nanoparticles). Parameters are $Q = 0.2$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 1\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

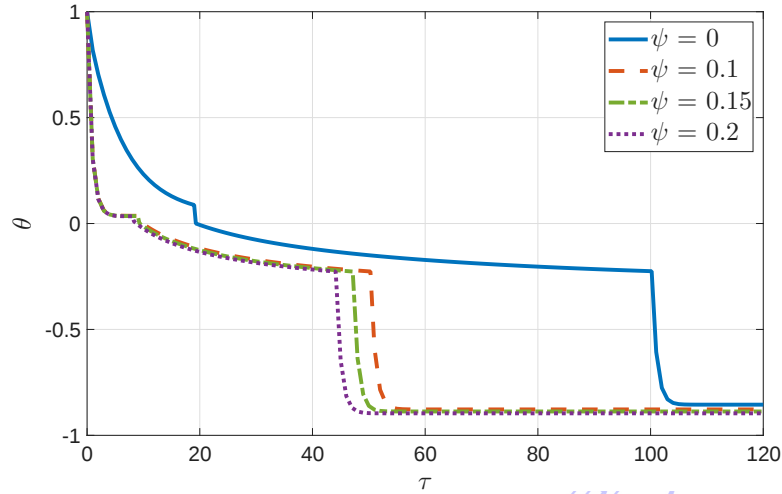


图 10 添加不同比例 Cu 纳米颗粒时, 温度 θ 随时间 τ 的的演化曲线. 参数取值为 $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

Fig. 10. Time evolution of temperature θ with time τ for different nanoparticle volume fractions ψ (copper nanoparticles). Parameters are $Q = 0.2$, $\psi = 0.1$, $\theta_{\text{init}} = 1$, $\beta = 0.1$, $\Delta T = 2\text{K}$, $h=200\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$.

4.4 内生热与纳米颗粒对凝固的竞争调控

为揭示多参数耦合作用下相变材料的凝固行为, 图11到图13系统展示了内生热强度 Q 与纳米颗粒体积分数 ψ 对凝固时间 τ 的协同影响. 总体而言, 三类纳米颗粒体系均呈现出一致的变化规律: 凝固时间 τ 沿 ψ 方向显著降低, 而沿 Q 方向单调增加, 表明内生热的抑制效应与纳米颗粒的促进效应之间存在着一种典型的竞争耦合关系. 对于 Cu 纳米颗粒体系 (图11), 由于其具有最高的导热系数, 凝固时间 τ 沿 ψ 方向下降最为陡峭, 体现出最强的导热强化能力. 随着体积分数增加, 复合材料的等效导热性能显著提高, 从而增强界面处的热通量并加速凝固前沿推进. 值得注意的是, 即使在较高内生热强度条件下, 较大的 ψ 仍能够有效缩短凝固时间, 说明 Cu 纳米颗粒能够显著削弱内生热所引起的凝固迟滞效应, 在三种体系中表现出最优的调控能力. 对于 CuO 纳米颗粒体系 (图12), 其整体变化趋势与 Cu 体系一致, 但凝固时间曲面整体上移, 表明在相同参数条件下其凝固过程更为缓慢. 这主要归因于 CuO 较低的导热系数, 其对复合材料等效导热性能的提升有限, 从而削弱了对内生热效应的抵消能力. 因此, 在相同体积分数条件下, 其对凝固过程的加速作用明显弱于 Cu 体系. 相比之下, Al_2O_3 纳米颗粒体系 (图13) 表现出最为平缓的曲面变化及最高的凝固时间水平, 说明其导热增强作用最弱. 在相同 Q 与 ψ 条件下, 该体系的凝固时间始终最大. 即使提高体积分数, 其对等效导热能力的改善仍较为有限, 难以有效补偿内生热导致的界面温度梯度减弱, 从而进一步延缓凝固过程.

综合三类纳米颗粒体系可以看出, 凝固过程本质上受内生热与纳米增强效应之间的竞争耦合作用所主导: 一方面, 内生热通过削弱固-液界面温度梯度延长凝固时间; 另一方面, 纳米颗粒通过提高等效导热系数强化界面传热并加速凝固过程. 同时, 纳米颗粒类型决定了该竞争机制的调控强度, 其导热系数越高, 对内生热迟滞效应的抵消能力越强, 从而表现出更显著的协同强化效果. 因此, 图11到图13所揭示的三维响应关系不仅直观刻画了参数耦合对凝固时间的影响规律, 也从机理层面明确了不同纳米颗粒体系的调控能力差异. 上述结果为多物理场耦合条件下复合相变材料凝固过程的定量预测与参数优化提供了可靠的理论依据.

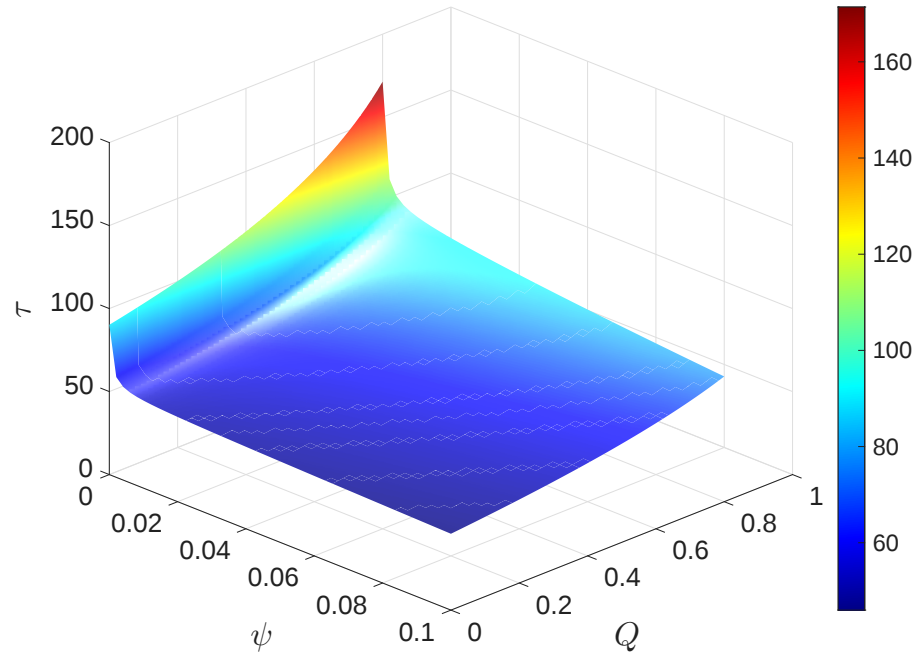


图 11 内生热强度 Q 与 Cu 纳米颗粒体积分数 ψ 对凝固时间 τ 的影响.

Fig. 11. Effect of internal heat generation intensity Q and Cu nanoparticles volume fraction ψ on the solidification time τ .

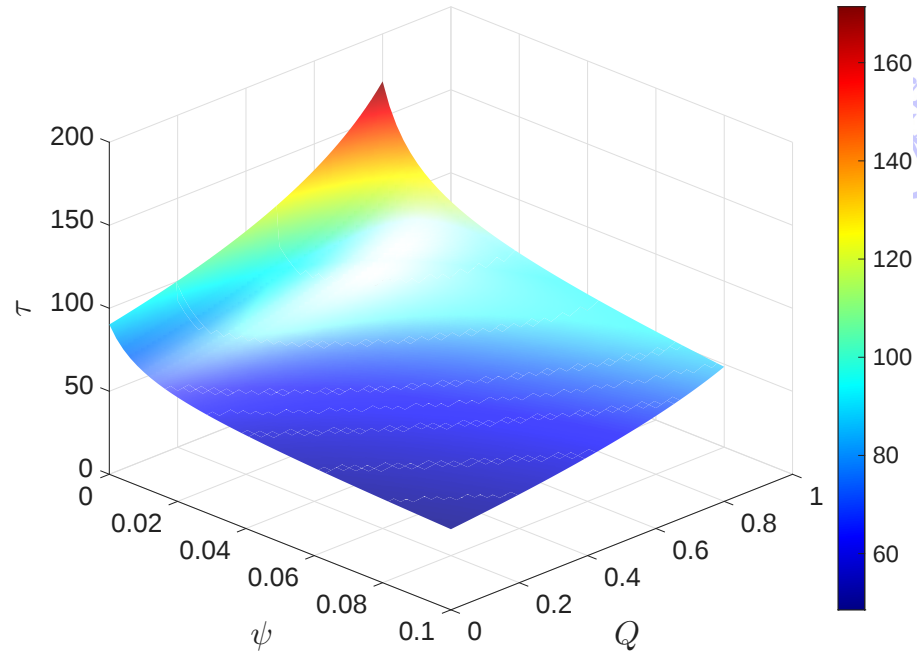


图 12 内生热强度 Q 与 CuO 纳米颗粒体积分数 ψ 对凝固时间 τ 的影响.

Fig. 12. Effect of internal heat generation intensity Q and CuO nanoparticles volume fraction ψ on the solidification time τ .

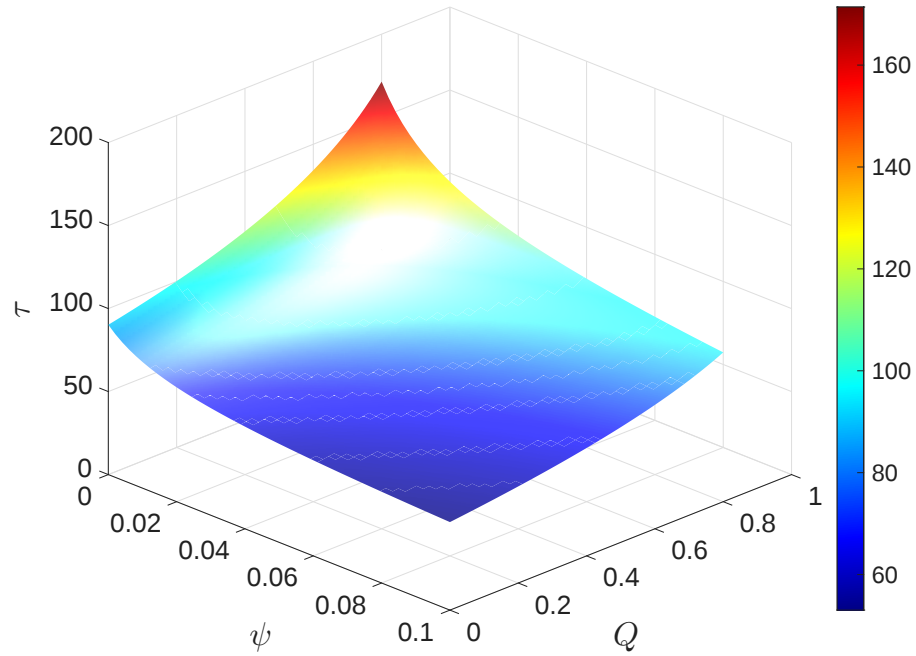


图 13 内生热强度 Q 与 Al_2O_3 纳米颗粒体积分数 ψ 对凝固时间 τ 的影响。

Fig. 13. Effect of internal heat generation intensity Q and Al_2O_3 nanoparticles volume fraction ψ on the solidification time τ .

4.5 环形几何构形和 Bi 数对凝固时间的影响

结合图14和图15可以看出, 环形几何参数 β 、Bi 数以及内生热强度 Q 共同决定了环形纳米增强 PCM 的凝固过程. 增大 β (减小 PCM 层厚度) 和提高 Bi 均能够有效缩短完全凝固时间, 而增大内生热强度则会延长凝固过程. 具体而言, 当 β 由 0.05 增加至 0.5 时, 不同内生热工况下的完全凝固时间均降低约 90%; 当 Bi 由 10 增加至 100 时, 完全凝固时间降低约 50%–60%, 表明合理优化环形几何构形和强化边界换热均能够显著提高体系的凝固效率. 另一方面, 内生热始终表现出抑制凝固的作用. 随着 Q 由 0 增加至 0.6, 在相同 β 或 Bi 条件下, 完全凝固时间均明显增加. 这是由于内生热作为体热源持续向 PCM 内部释放热量, 提高了固相内部的整体温度水平, 削弱了固液界面附近的温度梯度, 最终导致凝固过程延长. 值得注意的是, 内生热的影响与几何参数及边界换热条件之间存在明显的耦合特征. 如图14所示当 β 较小时, 不同内生热对应曲线之间的间距较大, 说明较厚的 PCM 层使内生热更容易在体系内部积聚, 其迟滞作用更加明显; 随着 β 增大, 导热路径缩短, 不同 Q 对应曲线逐渐靠近, 表明优化环形几何构形能够在一定程度上削弱内生热的不利影响. 类似地, 图15表明当 Bi 较小时, 由于外壁面对流换热能力有限, 体系释放热量主要受到边界热阻限制, 此时内生热所产生的附加热量难以及时散出, 因此不同 Q 之间表现出较大的凝固时

间差异. 随着 Bi 不断增大, 外部换热能力显著增强, 内生热产生的热量能够更快传递至冷壁, 不同内生热工况下的凝固时间逐渐趋于接近, 说明提高 Bi 能够有效抑制内生热引起的凝固迟滞效应. 当 Bi 继续增大时, 凝固过程逐渐由内部导热控制, 继续提高 Bi 对缩短凝固时间的促进作用趋于有限.

综上, 环形几何参数 β 、 Bi 数和内生热强度 Q 之间存在明显的竞争关系: 增大 β 和 Bi 通过缩短导热路径和强化边界散热促进凝固, 而内生热则通过降低界面温度梯度抑制凝固. 对于存在较强内生热的相变储热系统, 仅依靠提高边界换热能力难以完全消除其不利影响, 还应结合优化环形几何尺寸, 以进一步降低体系热阻、提高凝固速率和储热/释热性能.

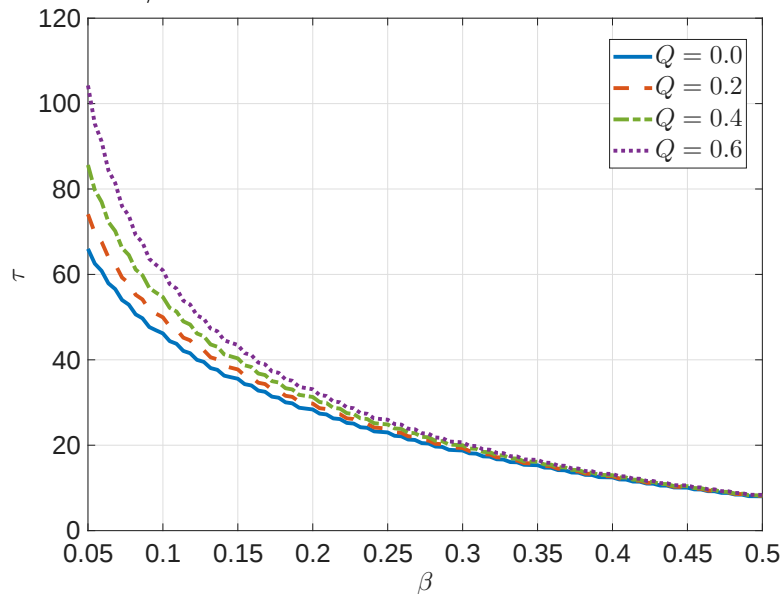


图 14 环形几何参数 β 对完全凝固时间 τ 的影响.

Fig. 14. Effect of the radius ratio β on the total solidification time τ .

4.6 模型验证

为验证本文理论模型的可靠性及适用性, 图16给出了纯 PCM 凝固过程中固液界面的演化曲线, 并与 Gortych 等^[42] 的实验结果进行了对比. 结果表明在凝固初期, 固液界面快速向外推进; 随着固相层厚度不断增加, 界面的推进速率逐渐放缓. 本文的模型精准捕捉到了这一由快变慢的非线性演化特征, 其预测结果与实验观测到的界面演化趋势保持一致, 验证了本文模型的合理性. 在此基础上, 图17进一步展示了纳米颗粒与内生热对凝固进程的调控作用. 相比于纯 PCM, 添加纳米颗粒可显著提升体系的等效导热性能, 从而加速界面推进并缩短完全凝固时间, 这一增强趋势与 Dhaidan 等^[43] 的研究结论一致; 相反, 内生热源因持续释放热量削弱了固液界面的温度梯度, 对界面推进产生了明显的迟滞效应. 该演化规律与 Alsulami

等^[44]的报道契合。上述对比结果表明, 本文提出的渐近解析模型能够合理预测纳米增强相变材料的凝固动力学行为。

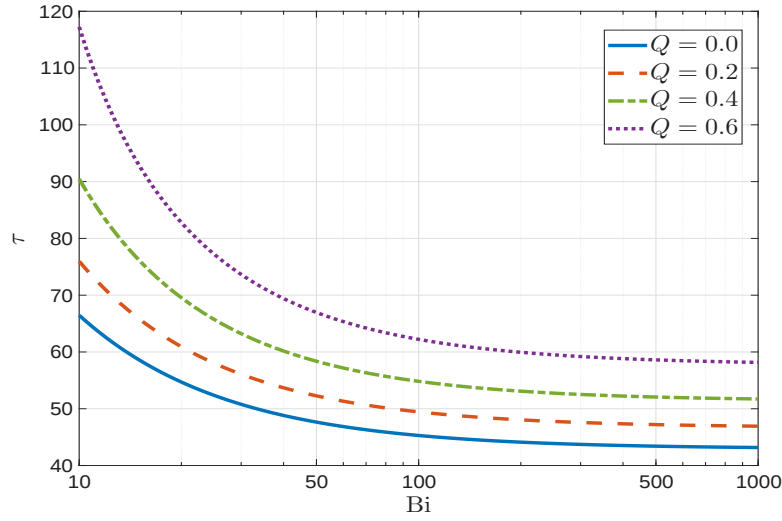


图 15 Biot 数对完全凝固时间 τ 的影响.

Fig. 15. Effect of the Biot number on the total solidification time τ .

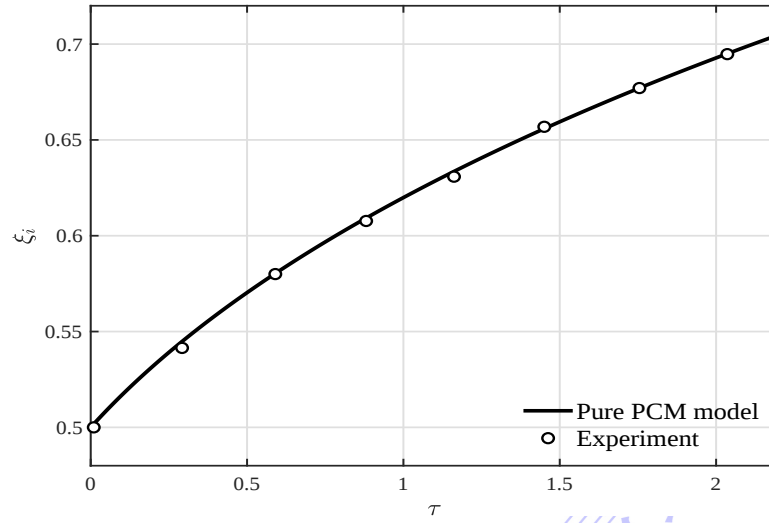


图 16 纯 PCM 界面演化预测结果与实验数据对比. 参数取值为 $\beta = 0.5$, $Bi = 5.1$, $Ste = 0.0372$, $\psi = 0$, $Q = 0$.

Fig. 16. Comparison of the predicted interface evolution of pure PCM with experimental data, where $\beta = 0.5$, $Bi = 5.1$, and $Ste = 0.0372$, $\psi = 0$, $Q = 0$.

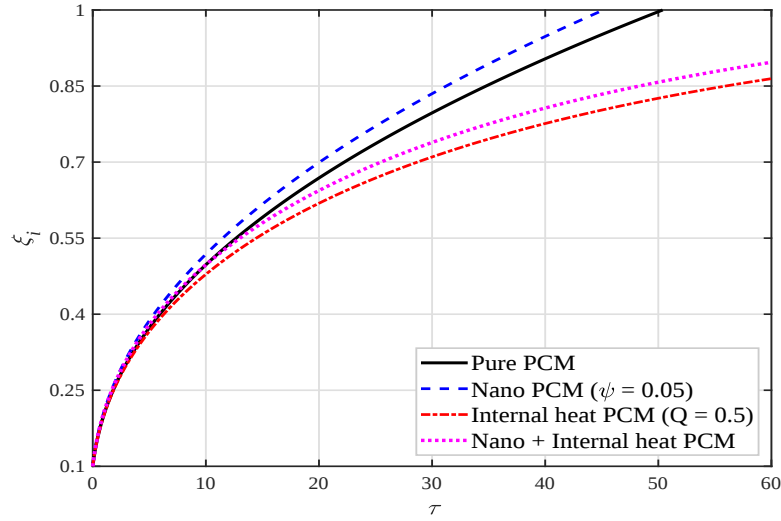


图 17 不同物理机制下固-液界面位置随无量纲时间的演化规律. 参数取值为 $\beta = 0.1$, $Bi = 5.1$, $Ste = 0.0372$, $\psi = 0.05$, $Q = 0.5$.

Fig. 17. Evolution of the solid-liquid interface position with dimensionless time under different physical mechanisms, with $\beta = 0.1$, $Bi = 5.1$, $Ste = 0.0372$, $\psi = 0.05$, and $Q = 0.5$.

5 结论

本文建立了考虑内生热与纳米增强效应共同作用的环形相变材料凝固理论模型, 基于多尺度渐近分析方法获得了凝固界面、温度场及完全凝固时间的解析表达式, 系统研究了内生热强度、纳米颗粒类型、体积分数、环形几何参数以及 Bi 数对凝固过程的影响规律. 主要结论如下:

(1) 内生热显著延缓相变材料的凝固过程. 内生热作为均匀体热源持续向体系补充能量, 提高了固相区域整体温度, 削弱了固-液界面附近的温度梯度, 从而降低界面的传热驱动力, 使凝固界面推进速度减慢. 随着内生热强度由 $Q = 0$ 增加至 $Q = 0.6$, 完全凝固时间持续增加, 说明内生热是影响凝固动力学的重要控制参数.

(2) 纳米颗粒能够通过提高复合 PCM 的有效导热性能促进凝固, 但其强化效果取决于纳米颗粒本征热物性. 在本文研究的三种纳米颗粒中, 由于 Cu 纳米颗粒具有最高的热导率, 因此能够最显著提高复合材料导热能力, 获得最短的完全凝固时间; CuO 和 Al_2O_3 纳米颗粒的强化效果相对较弱. 随着纳米颗粒体积分数增加, 凝固时间进一步缩短, 但这种增强作用受到内生热迟滞效应的竞争影响.

(3) 环形几何构形和边界换热条件对凝固过程具有重要调控作用. 增大环形半径比 β 可有效缩短导热

路径, 提高凝固速率; 当 β 由 0.05 增加至 0.5 时, 不同内生热工况下的完全凝固时间均降低约 90%。另一方面, 提高 Bi 数能够增强边界散热能力, 当 Bi 数由 10 增加至 100 时, 完全凝固时间降低约 50%-60%; 当 Bi 数继续增大后, 其强化作用逐渐减弱, 说明凝固过程由边界换热控制逐渐转变为内部导热控制。

(4) 内生热、纳米颗粒及环形结构参数共同决定了凝固动力学特性。其中, 内生热通过降低界面温度梯度抑制凝固, 而提高纳米颗粒导热能力、增大环形半径比及提高 Bi 数均能够促进热量传递并加快凝固过程。三者表现为典型的竞争调控关系, 为不同工程需求下相变储热系统的优化设计提供了理论依据。

需要指出的是, 本文建立的是导热主导条件下的小 Stefan 数渐近理论模型, 适用于低 Rayleigh 数、高黏度 PCM 以及纳米颗粒均匀分散的工况。对于高 Rayleigh 数条件下自然对流、纳米颗粒团聚与沉降以及异质成核等复杂物理过程, 其对凝固动力学的影响尚未考虑。未来将进一步建立考虑自然对流、颗粒界面传热及结晶动力学耦合的多物理场模型, 以更加准确地描述实际纳米复合相变材料的凝固行为。

参考文献

- [1] Zacharias A, Baby R, Maria H J, Thomas S 2025 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **210** 115195
- [2] Wang W J, Wang K, Li P C, Wang M 2023 *Chem. Eng. J.* **471** 144555
- [3] Liu K B, Wu C H, Gan H L, Liu C H, Zhao J T 2024 *J. Energy Storage* **97** 112844
- [4] Bianco V, Rosa M D, Vafai K 2022 *Appl. Therm. Eng.* **214** 118839
- [5] Zou L Q, Luo Y Y, Zhang J Y, Sheng X X, Chen Y, Lin P C 2023 *J. Energy Storage* **60** 106590
- [6] Wang Q C, Wang J, Ma K, Mao Q Z, Shi Y X 2024 *J. Energy Storage* **97** 112971
- [7] Ismail A, Wang J, Abiodun Salami B, Oyedele L, Otukogbe G 2023 *Constr. Build. Mater.* **401** 132877
- [8] Junaid M F, Rehman Z, Čekon M, Čurpek J, Farooq R, Cui H Z, Khan I 2021 *Energ. Buildings* **252** 111443
- [9] Zhang Y, Xu Y Q, Lu R W, Zhang S F, Hai A M, Tang B T 2023 *Postharvest Biol. Tec.* **203** 112409
- [10] Liu K, He Z F, Lin P C, Zhao X, Chen Q Y, Su H, Luo Y Y, Wu H J, Sheng X X, Chen Y 2022 *J. Energy Storage* **52** 104828

- [11] Zhang S, Oćłoń P, Klemeš J J, Michorczyk P, Pielichowska K, Pielichowski K 2022 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **165** 112560
- [12] Khan M I, Asfand F, Al-Ghamdi S G 2023 *Appl. Therm. Eng.* **219** 119546
- [13] Kurşun B, Toklu E, Polat F, Balta M 2024 *J. Energy Storage* **80** 110227
- [14] Wang Q R, Yang L, Song J Z 2023 *J. Energy Storage* **63** 107047
- [15] Aziz A, Anwer S, Abu-Nada E, Alazzam A 2026 *Energ. Convers. Manage.* **348** 120594
- [16] Ismail M M, Dincer I, Bicer Y 2024 *J. Energy Storage* **78** 110071
- [17] Kittusamy R K, Rajagopal V, Felix P G 2023 *Int. J. Heat Mass Tran.* **206** 123940
- [18] Maxwell J C 1873 *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Vol. 1) (Oxford: Clarendon Press) p440
- [19] Hamilton R L, Crosser O K 1962 *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1** 187
- [20] Shukla K N, Koller T M, Rausch M H, Fröba A P 2016 *Int. J. Heat Mass Tran.* **99** 532
- [21] Zhang J, Cao Z, Huang S, Huang X H, Han Y, Wen C, Honoré Walther J, Yang Y 2023 *Appl. Energy.* **342** 121158
- [22] Yang B, Zhang R R, Gao Z, Yu X H 2022 *Int. J. Therm. Sci.* **179** 107567
- [23] Bondareva N S, Sheremet M A 2024 *Energy* **296** 131123
- [24] Selim M M, Alqahtani H 2023 *J. Energy Storage* **65** 107257
- [25] Saad M A, Antonides G J 1975 *Combust. Flame* **25** 79
- [26] McCord D, Crepeau J, Siahpush A, Brogin J A F 2016 *Appl. Therm. Eng.* **103** 443
- [27] Kothari R, Sahu S K, Kundalwal S I 2019 *Heat Mass Transfer* **55** 769
- [28] Azad M, Groulx D, Donaldson A 2023 *J. Energy Storage* **57** 106308
- [29] Lipnicki Z, Małolepszy T 2020 *Energies* **13** 5561
- [30] Xu M H, Akhtar S, Mohit M, Zueter A F, Sasmito A P 2024 *Int. J. Therm. Sci.* **196** 108744

- [31] Barannyk L, Crepeau J C, Paulus P, Sakhnov A Y, Williams S 2024 *Int. Commun. Heat Mass* **159** 108150
- [32] Bechiri M, Mansouri K 2016 *Appl. Therm. Eng.* **104** 779
- [33] Alexeev D, Chen J, Walther J H, Giapis K P, Angelikopoulos P, Koumoutsakos P 2015 *Nano Lett.* **15** 5744
- [34] Khodayari A, Fasano M, Bigdeli M B, Mohammadnejad S, Chiavazzo E, Asinari P 2018 *Case Stud. Therm. Eng.* **12** 454
- [35] Timofeeva E V, Gavrilov A N, McCloskey J M, Tolmachev Y V, Sprunt S, Lopatina L M, Selinger J V 2007 *Phys. Rev. E* **76** 061203
- [36] Wijayanta A T, Xu M H, Mohit M, Akhtar S, Zueter A F, Sasmito A P 2025 *Case Stud. Therm. Eng.* **74** 106674
- [37] Sachan D, Bhattacharya J 2025 *Therm. Sci. Eng. Prog.* **66** 104031
- [38] Khanafer K, Vafai K 2011 *Int. J. Heat Mass Tran.* **54** 4410
- [39] Xuan Y M, Li Q 2000 *Int. J. Heat Fluid Fl.* **21** 58
- [40] Torabi M, Zhang K L 2014 *Energy* **65** 387
- [41] Torabi M, Zhang K L 2015 *Energ. Convers. Manage.* **89** 12
- [42] Gortych M, Lipnicki Z, Weigand B 2019 *Appl. Therm. Eng.* **161** 114140
- [43] Dhaidan N S, Khodadadi J M, Al-Hattab T A, Al-Mashat S M 2013 *Int. J. Heat Mass Tran.* **67** 455
- [44] Alsulami R A, Zope T M, Premnath K, Aljaghtham M 2023 *Appl. Therm. Eng.* **221** 119849

Competitive Effects of Internal Heat Generation and Nanoparticle Enhancement during Solidification of Annular PCM*

HUA Mingjie FAN Hailong[†]

(*College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, 010051, China*)

Abstract

The solidification behavior of nanoparticle-enhanced composite phase change material (PCM) with internal heat generation is of considerable importance for the design of advanced thermal energy storage and thermal management systems. However, the combined effects of internal heat generation and nanoparticle-induced thermal enhancement on the solidification dynamics in annular configurations have not yet been systematically elucidated. In this study, a theoretical model is established to investigate the Stefan problem associated with the solidification of nanoparticle-enhanced PCM containing uniform internal heat generation in an annular enclosure subjected to convective cooling. Under the small Stefan number assumption, a multi-scale asymptotic analysis is employed to derive analytical solutions for the temperature field, interface evolution, and total solidification time. Four spatial scales and five temporal scales are identified, and a unified mathematical framework is developed by incorporating the effective thermophysical properties of nanoparticle-enhanced PCM based on effective medium theory. The effects of internal heat generation intensity, nanoparticle type, nanoparticle volume fraction, annular geometry, and convective boundary conditions on the solidification process are systematically investigated. The results demonstrate that internal heat generation acts as a volumetric heat source that continuously compensates for heat loss within the solid region, thereby elevating the local temperature, weakening the

* Project supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia(Grant No. 2026MS0320).

[†] Corresponding author. E-mail: fanhailong_2011@163.com

The First Author. E-mail: 15534200922@163.com

temperature gradient at the solid-liquid interface, reducing the interfacial heat flux, and delaying the propagation of the solidification front. In contrast, high thermal conductivity nanoparticles significantly enhance the effective thermal conductivity of the composite PCM, accelerate heat transfer, and shorten the total solidification time. Among the three classes of nanoparticles considered, Cu exhibits the strongest enhancement effect owing to its exceptionally high thermal conductivity, whereas Al_2O_3 provides the weakest enhancement. A quantitative parametric analysis further reveals a pronounced competitive interaction between internal heat generation and nanoparticle-induced thermal enhancement. As shown in Fig. 11, the total solidification time increases monotonically with increasing internal heat generation intensity but decreases markedly with increasing nanoparticle volume fraction. Even under strong internal heat generation, increasing the volume fraction of copper nanoparticles effectively mitigates the solidification delay, indicating that enhanced thermal conduction can partially offset the adverse influence of internal heat generation. Furthermore, increasing the annular radius ratio and the Bi number significantly accelerates solidification by shortening the heat-conduction path and enhancing convective heat transfer, respectively. These findings clarify the dominant physical mechanism governing the competition between internal heat generation and nanoparticle enhanced thermal conduction during annular solidification. The proposed analytical model provides not only an efficient theoretical tool for predicting solidification behavior but also a quantitative framework for optimizing nanoparticle type, internal heat generation, annular geometry, and boundary heat transfer conditions in composite PCM-based thermal energy storage and thermal management systems.

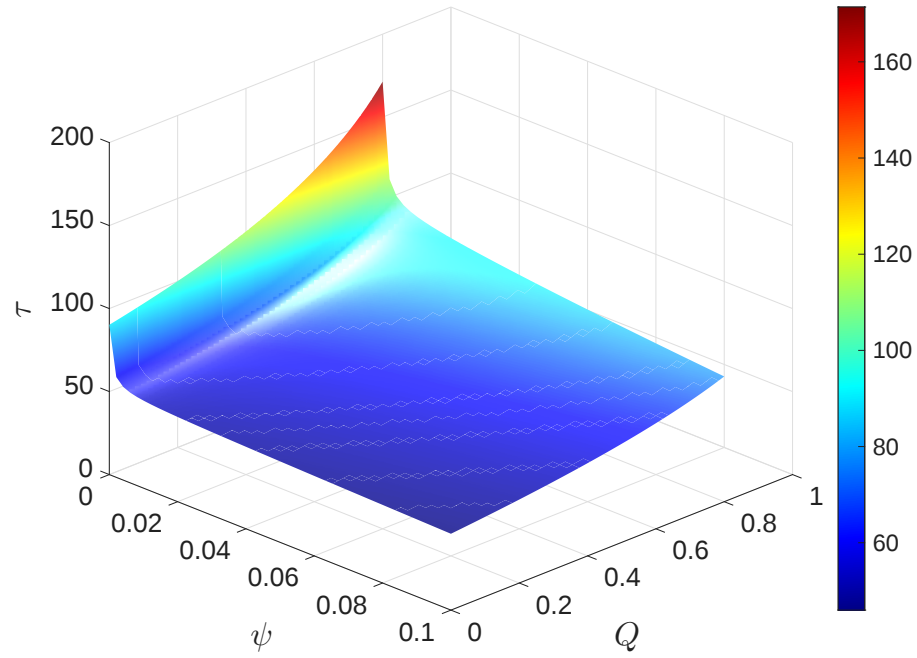


Fig. 11. Effect of internal heat generation intensity Q and copper nanoparticle volume fraction ψ on the solidification time τ .

Keywords: nano-enhanced phase change materials, internal heat generation, solidification, asymptotic analysis

录用稿件，非最终出版稿