



纳米颗粒对 Sn-Bi-Zn 储热合金显微组织及热物理性能的影响

王青萌¹, 程晓敏^{1,2}, 王秀丽¹, 程千驹¹, 杨 怡¹

(¹黄冈师范学院机电与智能制造学院, 湖北 黄冈 438000; ²武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 比热容对材料的传热效率起着至关重要的影响。本研究重点探究与基体合金密度相近的第二相纳米氧化钐 (Sm_2O_3)、纳米碳化钨 (WC) 以及纳米镍 (Ni) 颗粒对合金基体显微组织及热物理性能的影响。采用 X 射线衍射相分析 (XRD)、电子探针显微形貌分析 (EPMA) 和 X 射线荧光光谱 (XRF) 等方法, 对合金的物相组成与显微结构进行了表征; 同时, 运用差示扫描量热仪 (DSC) 和激光闪射法 (LFA), 对合金的热物理性能展开了全面分析。研究结果表明, 第二相纳米颗粒的添加改变了共晶相的形貌, 并在复合合金中诱导形成了超细晶粒, 改变了合金中电子和声子传热的贡献比例。在液态状态下, 第二相固体纳米颗粒与熔融金属之间会形成有序结构。随着温度升高, 破坏这些有序结构需要额外吸收热量, 进而导致比热容增大。

关键词: 纳米颗粒; Sn-Bi-Zn 储热合金; 比热容增强; 储热系统

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1091

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2058-10

Effect of nanoparticles on microstructure and thermophysical properties of Sn-Bi-Zn heat storage alloys

WANG Qingmeng¹, CHENG Xiaomin^{1,2}, WANG Xiuli¹, CHENG Qianju¹, YANG Yi¹

(¹School of Mechatronics and Intelligent Manufacturing, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, Hubei, China; ²School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: Specific heat capacity plays a crucial role in the heat transfer efficiency of materials. This study focuses on exploring the effects of second-phase nano samarium oxide, nano tungsten carbide, and nano nickel particles with densities similar to that of the alloy matrix on the microstructure and thermophysical properties of the alloy matrix. The phase composition and microstructure of the alloy were characterized using methods such as X-ray diffraction phase analysis, electron probe microanalysis, and X-ray fluorescence spectroscopy. The thermal and physical properties of the alloy were comprehensively analyzed using differential scanning calorimetry and laser flash analysis. The results indicate that the addition of second-phase nanoparticles changes the morphology of the eutectic phase and induces the formation of ultrafine grains in the composite alloy, altering the contribution ratio of electron and phonon heat transfer in the alloy. In the liquid state, an

收稿日期: 2025-12-08; 修改稿日期: 2025-12-26。

基金项目: 湖北省自然科学基金项目 (2025AFD355); 湖北省揭榜制科技项目 (2025BEB064)。

第一作者: 王青萌 (1990—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为新能源材料与器件, wangqingmeng@whut.edu.cn; 通信作者: 程晓敏, 博士, 教授, 研究方向为材料科学及先进制造技术, chengxm@whut.edu.cn。

引用本文: 王青萌, 程晓敏, 王秀丽, 等. 纳米颗粒对 Sn-Bi-Zn 储热合金显微组织及热物理性能的影响[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2058-2067.

Citation: WANG Qingmeng, CHENG Xiaomin, WANG Xiuli, et al. Effect of nanoparticles on microstructure and thermophysical properties of Sn-Bi-Zn heat storage alloys[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2058-2067.

ordered structure is formed between the second-phase solid nanoparticles and the molten metal. As the temperature increases, breaking these ordered structures requires additional heat absorption, which increases the specific heat capacity.

Keywords: nanoparticles; Sn-Bi-Zn thermal storage alloy; enhanced specific heat capacity; thermal storage system

在全球能源转型背景下, 各国相继出台政策推动新能源发展, 以降低对化石能源的依赖^[1]。太阳能热利用作为重要方向之一, 在太阳能热发电、工业余热回收及建筑供暖等领域展现出广阔应用前景。其中, 传热与蓄热材料是实现能量高效转换与稳定输出的关键, 其蓄热与传热机制研究是提升系统整体效率的基础^[2-4]。传统传热蓄热介质(如熔盐和导热油)普遍存在工作温度受限、易分解变质、腐蚀性强及安全风险高等问题, 制约了其在高性能储热系统中的进一步应用^[5-9]。相比之下, 多组分金属合金因具有蓄热密度高、导热系数大、工作温度范围宽和流动性良好等优势, 近年来逐渐成为高温及中低温传热蓄热材料的重要候选体系^[10-12]。

前期研究开发的 Sn-Bi-Zn 三元低熔点合金体系, 熔点约为 135℃, 兼具成本低、环境友好、力学性能与加工性能良好等优点, 在中低温储热领域具有显著应用潜力^[13-14]。然而, 与多数金属合金类似, 该体系固有比热容偏低, 导致单位质量或体积的蓄热能力有限, 难以满足高功率密度储热系统的需求^[15-19]。因此, 在保持其原有优良热物理与服役性能的前提下, 提升 Sn-Bi-Zn 合金比热容, 成为其工程化应用亟需突破的关键科学问题。现有研究表明, 纳米颗粒掺杂是提升储热介质比热容的有效策略, 但相关研究存在明显偏向性: 多数研究集中于熔盐、导热油等非晶态介质, 而针对金属合金体系的研究相对匮乏且机制不明^[20-22]。在有限的合金基研究中, Pan 等^[23]发现 WC 纳米颗粒可异常增强 Cu-Ag 合金热传输性能, 但未阐明微观机制; 李洪运等^[24]采用搅拌铸造法制备纳米 ZrO₂ 增强 Mg-6Zn 合金, 仅观察到颗粒团聚现象及力学性能变化, 未涉及比热容调控规律。总体而言, 纳米颗粒在合金体系中的比热容增强机制研究存在显著缺口: 一方面, 金属合金与熔盐、导热油在晶体结构、界面结合方式上差异显著, 纳米颗粒在合金中的分散行为、与基体的相互作用规律尚未明确; 另一方面, 现有研究未系统探究纳米颗粒类型对合金显微组织

重构的影响, 也未建立显微组织演变与比热容增强的构效关系, 导致纳米颗粒在合金基储热材料中的应用缺乏理论指导。

基于上述研究空白, 本研究以前期开发的 Sn-Bi-Zn 低熔点储热合金为基体, 选取 Sm₂O₃、WC、Ni 三种与基体密度相近的纳米颗粒作为改性相, 揭示不同类型纳米颗粒对 Sn-Bi-Zn 合金物相组成、显微组织(晶粒尺寸、相分布)的调控规律, 阐明纳米颗粒诱导超细晶粒形成的机制及其对热物理性能的影响, 筛选出最优改性纳米颗粒类型。本研究创新点主要体现在系统对比了三种不同类型纳米颗粒的改性效果, 明确纳米颗粒诱导 Sn-Bi-Zn 合金形成超细晶粒的微观机制, 揭示液态合金中纳米颗粒与熔融金属的有序结构形成机制, 为比热容增强提供了全新解释。

1 材料与方法

按照设计成分, 将相应质量的金属原料依次放入小型熔炼炉中, 设定温度为 350℃。为防止熔炼过程中金属元素氧化, 通入惰性保护气体, 同时持续搅拌, 制备出成分均匀的 Sn-Bi-Zn 基体合金。采用真空熔炼-粉末冶金复合工艺, 将 Sn-Bi-Zn 合金基体与第二相纳米颗粒(粒径 40 nm, 采购于 Aladdin 化学材料试剂公司)进行混合制备。具体流程为: 先通过真空熔炼(真空度 10⁻²~10⁻⁴ Pa, 温度 400~500℃)获得均匀合金熔体, 再加入纳米颗粒经超声波分散处理后, 通过粉末冶金工艺压制成型并烧结致密化。通过 X 射线荧光光谱仪(XRF, Axios advanced)对合金进行成分分析, 图 1 为样品制备过程示意图, 表 1 为所有合金样品的实际成分比例。

采用差示扫描量热仪(DSC, STA449C/3/G)测定合金样品的相变温度和比热容数据。取样品质量约为 20 mg, 置于刚玉坩埚中, 为保护实验仪器正常使用, 在坩埚上加盖带孔盖子。分别测量空坩埚以及装有样品的刚玉坩埚的热流, 再结合测量结

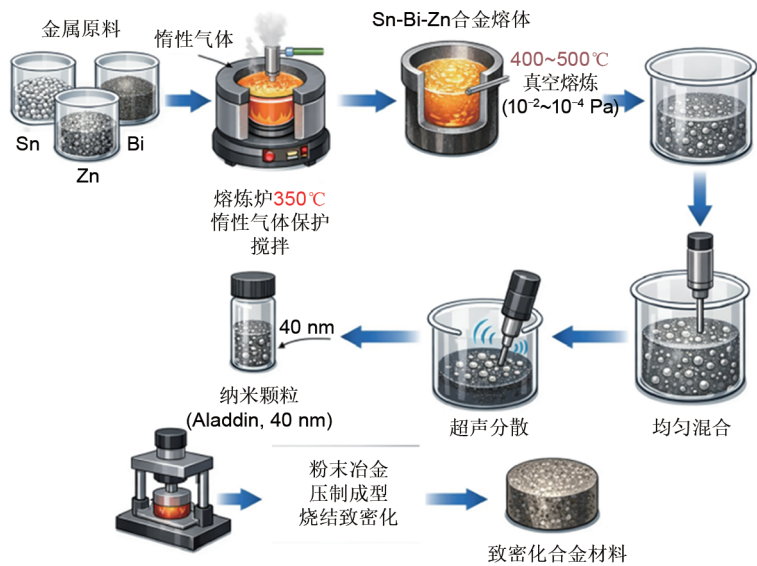


图1 合金样品制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of alloy sample preparation process

表 1 纳米复合合金成分

Table 1 The composition of nanocomposite alloy

编号	合金名义成分	XRF 测试成分质量分数/%							
		Sn	Bi	Zn	Sm	W	C	Ni	其他
A1	(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm ₂ O ₃	45.31	45.75	2.48	5.3	—	—	—	1.16
A2	(Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC	46.86	48.33	1.98	—	0.41	0.79	—	1.63
A3	(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni	46.68	48.68	2.22	—	—	—	1.1	1.32

果计算出每个样品的比热容。依据 ASTM E1269-11^[25]测试标准，实验升温速率设定为 5.0℃/min，温度范围为室温至 300℃，比热容测量精度需保证到小数点后两位。

使用热膨胀分析仪（DIL 402C）测定合金样品的热膨胀系数。按照 ASTM E831-06^[26]测试标准，升温速率为 2.0℃/min，温度范围为 30~80℃，样品尺寸为 5 mm×5 mm×20 mm。

采用激光闪射法（LFA 457）在室温下测定合金样品的热扩散系数，样品尺寸设定为 2.5 mm×10 mm×10 mm。结合其他实验数据，通过式(1)计算合金的导热系数，式中 α 为热扩散系数， ρ 为密度， c_p 为定压比热容。

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \tag{1}$$

合金在高温下的密度通过式(2)计算，式中 $\Delta L/L_0$ 为相对伸长率， ρ_0 为采用阿基米德法测得的样品在室温下的密度。

$$\rho = \rho_0 (1 + \Delta L/L_0)^{-3} \tag{2}$$

利用 X 射线衍射仪（XRD，D8 ADVANCE）

和 X 射线荧光光谱仪（XRF）对样品的物相组成进行测试分析；通过电子探针显微分析仪（EPMA，JXA-8230）观察合金的显微结构；借助 X 射线能谱仪（EDS，NCAx-ACT）分析合金成分。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 EPMA 分析

图 2 为合金 A1-A3 的 X 射线衍射（XRD）图谱。图 2(a)为 A1 合金，主要由固溶体及氧化钐组成，与基体合金相比，图谱中出现了新的峰线。结合 XRF 测试结果（表 1），A1 合金中 Sm 元素实际质量含量为 5.3%，远高于设计添加量，推测可能存在 XRF 测试中 Sm 元素特征 X 射线与基体 Sn、Bi 元素特征峰重叠的现象，导致 Sm 元素含量测试值偏高。图 2(b)为混有质量分数为 0.5% 纳米碳化钨颗粒的 Sn-50Bi-2Zn 合金，由于 WC 密度较大，会在液态合金底部偏聚，所以特征峰比较明显。图 2(c)为混有质量分数为 0.5% 的纳米金属镍颗粒的基体合金。结果表明，基体合金中 Sn、Bi 元素峰位及

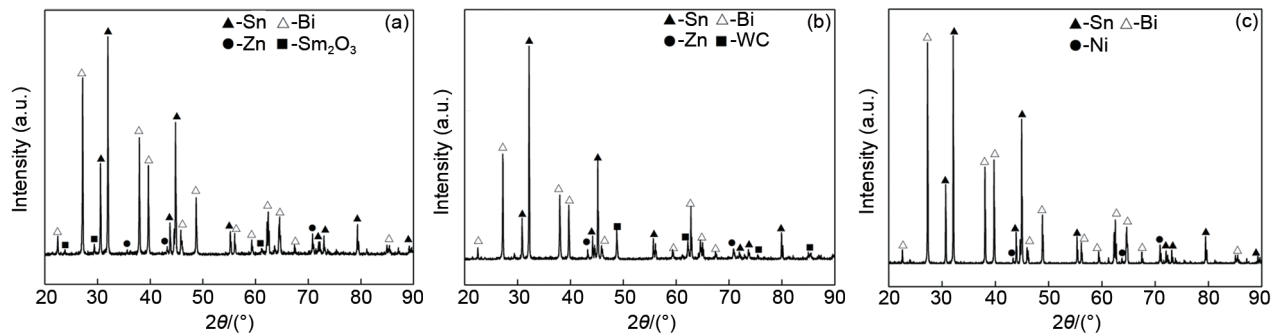


图2 合金XRD图谱: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni
Fig. 2 Alloy XRD pattern: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni

峰强基本没有变化, 出现了Ni相, 由于添加量较少, 强度不明显。

图3展示了合金的显微结构, 左侧为低倍照片, 右侧为高倍照片, 表2为指定区域的EDS分析结果。如图3(a)、(b)所示, 共晶组织主要由白色富铋相、灰色富锡相和深色富锌相组成。(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃合金的微观结构与基体合金差别不大, 没有检测到纳米氧化钐颗粒可能是由于添加量很少, 且氧化物颗粒与合金基体结合不好, 制样抛光时有磨损丢失。其中, A点为富Bi相, 原子组成为Bi 94.27%、Sn 5.73%; B点为富Sn相, 原子组成为Sn 90.59%、Bi 9.41%。图3(c)和(d)为(Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC合金的微观结构, 对比基体合金微观形貌可以看出(Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC合金的微观结构中均匀分布着较大的黑色颗粒, 而且Bi相的分布更加分散。EDS结果显示微观结构主要由Bi相, 深Sn相, Zn相和细小的WC颗粒组成, 图中D点元素组成为Sn 38.08%、Bi 61.10%、W 0.39%、C 0.43%。图3(e)、(f)为(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni合金的微观结构图, 对比基体合金微观形貌可以看出(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni合金的微观结构更加均匀, Sn相和Bi相没有明显的偏聚, 而且针状富Zn相区域明显减少。EDS结果显示微观结构主要由Bi相, Sn相, Zn相和Ni相组成, 图中E点原子组成为Sn 7.83%、Bi 80.76%、Zn 2.64%、Ni 8.77%。对比三种合金微观形貌可以发现, (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni合金的微观形貌最致密。

这一现象的核心机制在于Ni纳米颗粒与Sn-Bi-Zn基体间独特的界面作用与晶体学匹配特性: Ni的原子半径(0.124 nm)与Sn(0.140 nm)、Bi(0.155 nm)等基体金属原子差异较小, 且Ni与

Sn之间存在一定的晶格匹配关系, 使得Ni纳米颗粒可作为异质形核核心, 显著细化共晶相区的层片间距, 减少晶界处的空隙缺陷。相比之下, Sm₂O₃纳米颗粒为陶瓷相, 与金属基体间的界面能差异较大, 导致其与基体的润湿角大于90°, 无法形成有效的冶金结合, 易在界面处产生间隙, 且在制样过程中易发生脱落, 因此对组织致密化无明显贡献。而WC纳米颗粒虽然为金属陶瓷相, 但由于其密度

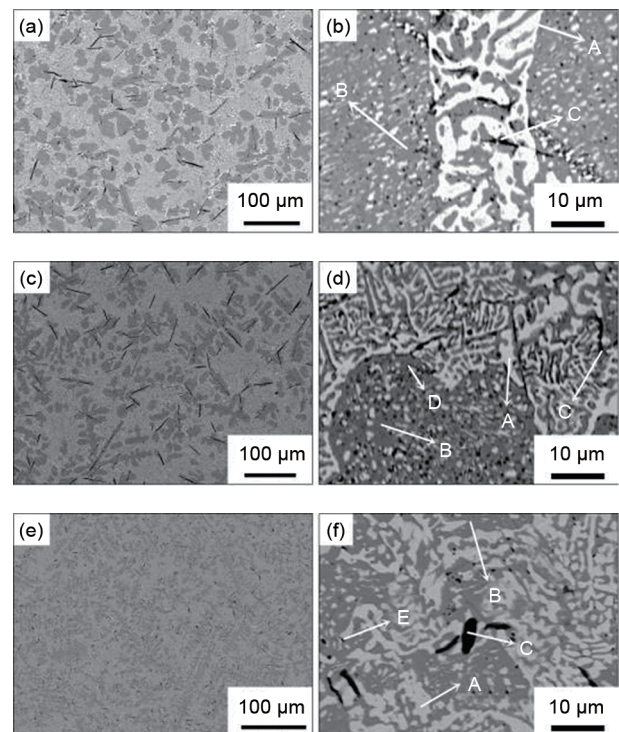


图3 合金EMPA照片: (a)、(b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (c)、(d) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (e)、(f) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni

Fig. 3 Microstructure images of alloy: (a), (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (c), (d) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (e), (f) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni

表2 图3中金属间相的原子组成 (单位: %)

Table 2 The chemical composition of intermetallic phases in Fig. 3 (Unit: %)

合金元素	A	B	C	D	E
Sn	5.73	90.59	25.29	38.08	7.83
Bi	94.27	9.41	16.01	61.10	80.76
Zn	—	—	58.71	—	2.64
Sm	—	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—
W	—	—	—	0.39	—
C	0	—	—	0.43	—
Ni	—	—	—	—	8.77

可能的物相 富Bi相 富Sn相 富Zn相 共晶组织+WC 共晶组织+Ni

(15.63 g/cm³) 远高于 Sn-Bi-Zn 基体 (约 8.3 g/cm³), 在液态合金中易发生重力偏聚, 难以均匀分散, 仅能在局部区域发挥作用, 无法实现整体组织的致密化改善。

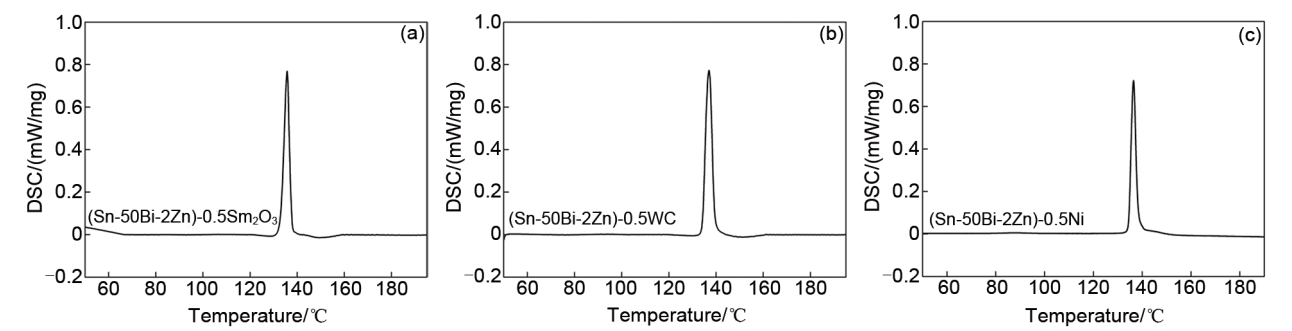


图4 纳米复合合金 DSC 分析曲线: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni
Fig. 4 DSC analysis curve of the alloy: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni

表3 合金相变温度及潜热

Table 3 Melting point and latent heat

合金	相变温度/℃			相变潜热 /(J/g)
	起始	峰值	终止	
A1	133.01	135.74	137.60	46.31
A2	133.68	136.58	138.54	47.99
A3	134.48	136.44	138.26	47.07

合金比热容的变化曲线如图5所示, 表4为合金在不同物态下的平均比热容。比热容测试结果的近似真值取三次测量的算术平均值[基体 Sn-Bi-Zn 合金比热容为 0.21 J/(g·K)]^[13]。添加 0.5 % 纳米氧化钐颗粒后, 基体合金比热容提升了 0.03 J/(g·K), 提升了 14%。添加 0.5% 碳化钨颗粒后, 基体合金比热容提升了 0.05 J/(g·K), 提升了 23.8%。添加

2.2 相变焓及比热容分析

合金的熔化温度和熔化焓结果如图4所示, 相应的实验数据如表3所列。实验结果显示, 合金的 DSC 曲线呈现单一吸热峰, 表明合金具有优异的熔化一致性。A1~A3 纳米复合合金的熔点分别为 133.01℃、133.68℃、134.48℃, 相变焓分别为 46.31 J/g、47.99 J/g、47.07 J/g。由上述数据可知, 加入纳米颗粒后, 熔点最多降低了 2.48℃。相变焓最多提升了 1.31 J/g, (基体 Sn-Bi-Zn 合金熔点为 135.49℃, 相变焓为 47.62 J/g)^[13]说明纳米颗粒的添加对基体合金相变温度和相变潜热的影响不明显, 变化幅度不足 5%。原因为纳米颗粒的添加量较低, 未改变合金的主要物相组成, 其相变过程仍由 Sn-Bi-Zn 三元共晶反应主导。从热力学角度来看, 相变温度与潜热主要取决于基体的化学组成与晶体结构, 少量纳米颗粒的加入仅能在界面处产生局部微区影响, 无法改变整体相变的热力学平衡条件。

0.5% 纳米镍颗粒后, 液态下基体合金比热容提升了 0.13 J/(g·K), 提升了 54%。对比三种不同纳米颗粒发现, 纳米镍颗粒的效果更加明显。其增强效应源于独特的表面效应与界面作用机制, Ni 纳米颗粒具有极高的比表面积 (40 nm 粒径的 Ni 颗粒比表面积可达 40~60 m²/g), 其表面原子处于高能量的不饱和状态, 与液态 Sn-Bi-Zn 基体接触时, 表面 Ni 原子与基体金属原子之间形成强烈的化学吸附作用, 进而诱导界面区域形成有序原子排列层。这种有序结构的原子排列规整度高于基体相, 在温度升高过程中, 需要额外吸收能量来破坏这种有序排列, 从而显著提升合金的比热容。该有序结构为纳米颗粒与基体间形成的界面有序层, 其存在已被相关研究证实——通过高分辨透射电镜 (HRTEM)

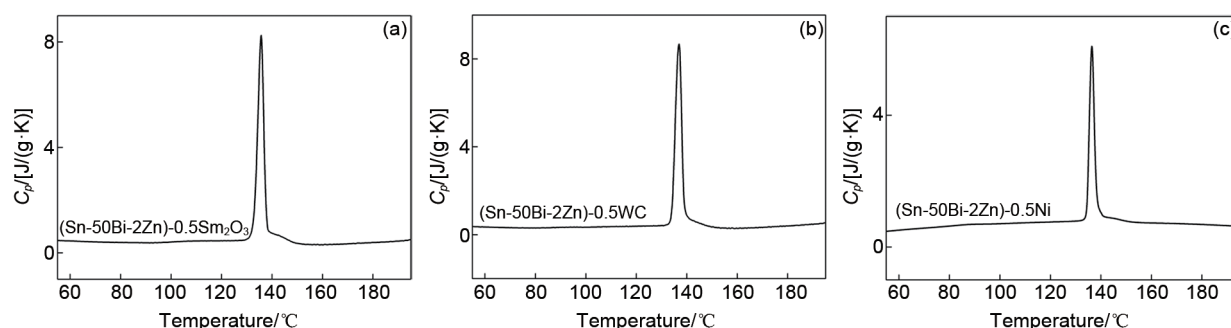
图5 合金比热曲线: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5NiFig. 5 Specific heat curve of alloy: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni

表4 合金在不同温度的比热容

Table 4 Specific heat of alloy at different temperatures

样品	温度/°C	50	60	80	100	120	150	160	170
A1	比热容/[J/(g·K)]	0.28	0.24	0.25	0.23	0.23	0.23	0.22	0.24
	平均值/[J/(g·K)]		0.24					0.23	
A2	比热容/[J/(g·K)]	0.27	0.26	0.25	0.27	0.28	0.26	0.23	0.24
	平均值/[J/(g·K)]		0.26					0.24	
A3	比热容/[J/(g·K)]	0.27	0.25	0.31	0.36	0.36	0.39	0.37	0.35
	平均值/[J/(g·K)]		0.30					0.37	

可观察到纳米颗粒表面原子与基体原子的规则排列^[27-29]。从表4可以看出, 液态下(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃和(Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC的比热容小于固态下的比热容, Sm₂O₃纳米颗粒为离子晶体, 表面能较低, 与金属基体间仅形成物理吸附, 无法形成稳定的界面有序结构, 且其本身比热容较低, 因此增强效果有限。WC纳米颗粒虽然比热容较高, 但由于其密度远高于基体, 在液态合金中发生重力偏聚, 导致局部区域纳米颗粒浓度过高而团聚, 降低了有效作用面积, 进而削弱了对比热容的增强效果, 结果与微观形貌分析一致。

2.3 热膨胀及密度分析

图6为三种纳米复合合金的热膨胀曲线。图6(a)所示结果表明, 合金的伸长率随温度升高呈线性变化, 直至达到稳定状态, 其数值分别为 0.992×10^{-3} 、 0.872×10^{-3} 和 0.859×10^{-3} 。对比基体合金伸长率可以发现, 添加纳米颗粒后基体合金的伸长率均有不同程度的提升。纳米颗粒弥散分布于晶界处, 相当于在晶界上设置了“障碍物”, 阻碍了高温下晶界的滑移变形, 从而提升了合金的高温稳定性, 表现为伸长率的降低。其中, Ni纳米颗粒的抑制效果最为显著, 因为其与基体形成的金属间化合物与晶界结合更牢固, 对晶界滑移的阻碍作用更

强。图6(b)显示, 三种合金的热膨胀系数随温度的变化不大, 因为纳米颗粒添加量仅在0.5%的范围内, 因此合金的热膨胀系数保持相对稳定。平均数值分别为 25.01°C^{-1} 、 16.32°C^{-1} 和 $16.43 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, 均大于基体合金 $14.29 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 的热膨胀系数。从热膨胀机理来看, 热膨胀系数与原子间结合力密切相关, Sm₂O₃、WC等陶瓷相纳米颗粒的原子间结合力(离子键、共价键)远大于金属基体(金属

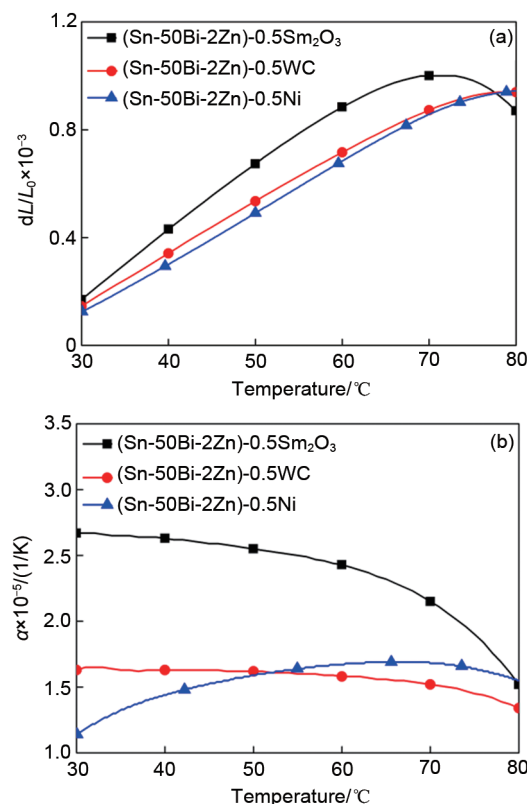


图6 合金线性热膨胀系数随温度的变化: (a) 相对伸长率, (b) 线性热膨胀系数

Fig. 6 Temperature dependence of the linear thermal expansion coefficient of test alloys: (a) relative elongation, (b) linear thermal expansion coefficient

键),但由于其添加量少且分散不均,无法有效降低整体热膨胀系数。

根据式(2)和液态合金的实验数据,计算得到纳米复合合金的密度随温度的变化曲线如图7所示。三种合金样品在室温下的密度分别为 8.32 g/cm^3 、 8.40 g/cm^3 、 8.38 g/cm^3 ,数据为10次测量的平均值。结果表明,添加少量纳米镍颗粒并不会显著提高基体合金的密度,因为选用的纳米颗粒与合金基体密度近似,便于合金与纳米颗粒更好地结合分散。从密度-温度曲线可以看出,所有合金的密度均随温度升高而降低。这一现象是随着温度升高,合金体积略有膨胀,而质量保持不变,最终导致合金密度略有下降,这一变化趋势与基体合金一致。

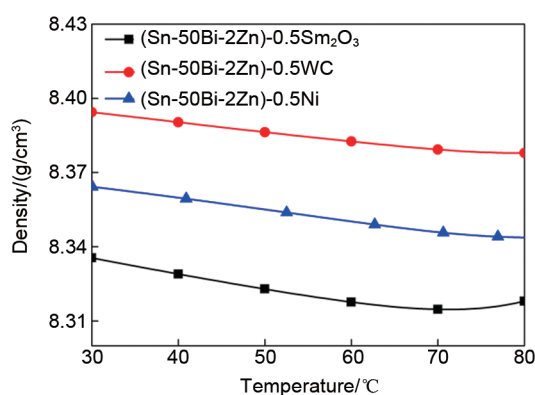


图7 密度-温度曲线

Fig. 7 Density-temperature curve

2.4 热扩散系数及热导率分析

采用激光闪射法测定纳米复合合金室温下的热扩散系数,测试结果分别为 $14.42\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $14.97\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $17.18\text{ mm}^2/\text{s}$,基体 Sn-Bi-Zn 合金热扩散系数为 $18.19\text{ mm}^2/\text{s}$ ^[13]。(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃ 和 (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC 的热扩散系数分别降低了 $3.77\text{ mm}^2/\text{s}$ 和 $3.22\text{ mm}^2/\text{s}$,而(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni 的热扩散系数降低幅度较小,为 $1.01\text{ mm}^2/\text{s}$ 。因在传热过程中,Sm₂O₃与基体为物理结合,界面存在间隙,形成了明显的界面热阻,对电子和声子的散射作用强烈;WC颗粒的偏聚导致局部界面浓度过高,产生了大量的界面缺陷,同样增强了散射效应。而Ni纳米颗粒与基体结合较好,界面过渡区连续且无明显缺陷,电子和声子可通过界面有序层实现高效传输,因此散射效应较弱,热扩散系数下降幅度最小。

图8为式(1)计算出的纳米复合合金的导热系数随温度的变化曲线。(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃的平

均导热系数为 27.4 W/(m·K) , (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC 的平均导热系数为 31.8 W/(m·K) , (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni 的平均导热系数为 42.9 W/(m·K) 。(Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni 合金导热系数与基体 Sn-50Bi-2Zn 的导热系数相比提升幅度明显,提升了1.58倍。由以上数据可知,添加镍纳米颗粒作为第二相颗粒时,由于碰撞和散射作用,合金的热扩散系数降低,进而影响合金的传热效率,但随着合金比热容的增大,最终计算得到的导热系数反而增大。A3 合金导热系数的优异表现,源于其均匀致密的超细晶粒结构与Ni纳米颗粒的协同作用:超细晶粒增加了热传输路径,而Ni纳米颗粒本身具有高导热性,可作为“热桥”促进热量传递,同时与基体形成的良好界面减少了界面热阻,最终实现了“高蓄热-高导热”的性能协同。

目前,学术界已开展了大量研究,以阐明纳米颗粒增强比热容的机制^[30-34]。这种增强效应可能源于纳米颗粒本身固有的比热容效应、纳米颗粒与基体材料之间吸附层的形成,或者两种材料之间界面热阻的存在,进而提高基体材料的比热容。本研究提出,固态合金导热系数的增强可能是由于纳米颗粒改变了共晶相的形貌,并在复合合金中诱导形成了超细晶粒^[35],如图2(a)、(c)、(e)所示,这种变化改变了合金中电子和声子传热的贡献比例。复合合金在液态下比热容的增强,可能是由于第二相固体纳米颗粒与液态熔融金属之间形成了有序结构。要进行更直接的微观热分析,需要改进观测方法,例如采用 3ω 法分离导热系数、比热容和热扩散系数,并建立更精细的理论模型。尽管如此,这一发现对于开发和应用兼具优异强度与高导热性的纳米颗粒增强型传热蓄热合金仍具有重要意义。

3 结论

本研究系统探究了添加质量分数为0.5%的Sm₂O₃、WC、Ni 三种纳米颗粒对 Sn-50Bi-2Zn 基体合金物相组成、微观结构及热物理性能的影响,结论如下。

三种复合合金均保留基体的Sn相、Bi相及Zn相,且纳米颗粒对微观形貌调控效果存在差异。其中, (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni 合金微观结构最致密, Sn相、Bi相无明显偏聚,针状富Zn相区域显著减少,这源于Ni纳米颗粒与基体的良好晶格匹配性及

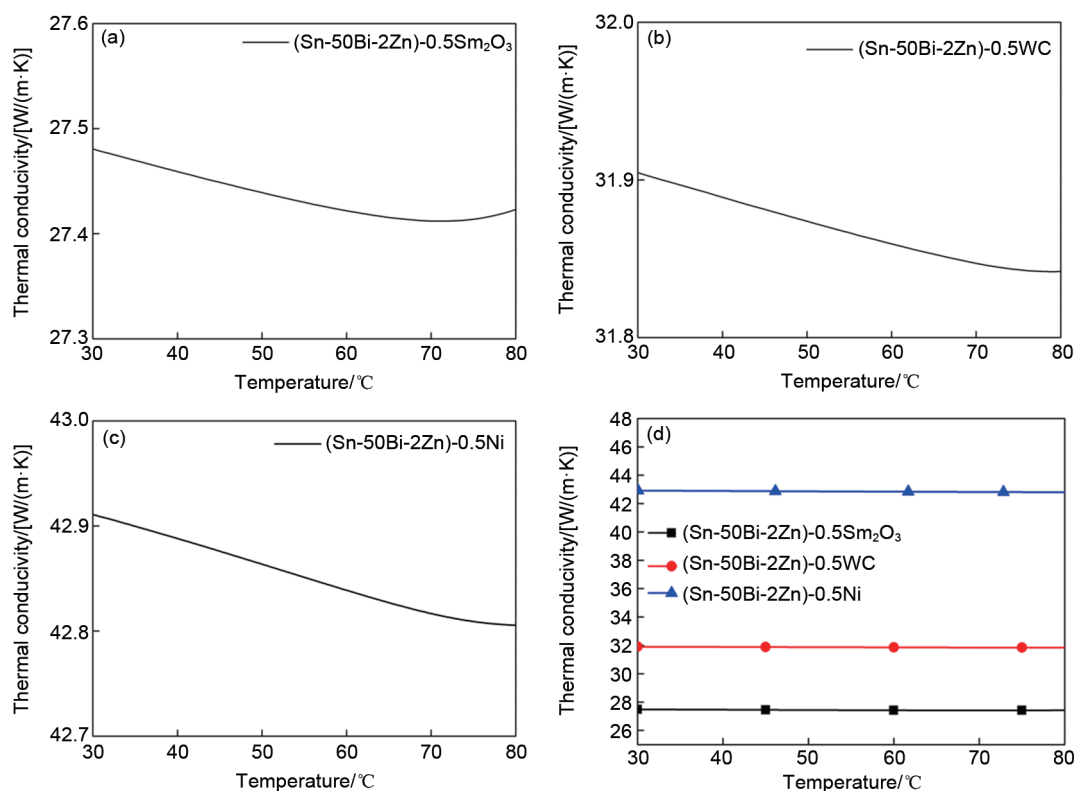


图8 合金比热曲线: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni, (d) 导热系数曲线

Fig. 8 Specific heat curve of alloy: (a) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃, (b) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC, (c) (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni, (d) thermal conductivity curve

金属间化合物的弥散强化作用; (Sn-50Bi-2Zn)-0.5WC 合金中 Bi 相分布更分散, 可见均匀黑色 WC 颗粒, 但因密度差异导致的偏聚限制了其效果; (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Sm₂O₃ 合金与基体结构差异较小, 主要由于陶瓷相纳米颗粒与金属基体的界面相容性较差。

三种合金熔点、相变焓变化幅度均不足 5%, 但纳米颗粒对比热容增强效果显著, 最高可使基体比热容提升 54%。Ni 纳米颗粒的增强效果最优, 归因于其高比表面积诱导的界面有序结构及金属间化合物的高比热容贡献; 而 Sm₂O₃ 和 WC 纳米颗粒因界面作用较弱或分散性不佳, 增强效果有限。热膨胀与密度性能保持稳定, 热膨胀系数随温度变化小, 密度均随温度升高而降低, 与基体变化趋势一致。

热扩散与导热系数测试中, (Sn-50Bi-2Zn)-0.5Ni 合金表现最优, 其热扩散系数下降幅度最小 (1.01 mm²/s), 且因比热容增大抵消了热扩散系数下降的影响, 导热系数相比基体提升 1.58 倍, 达到

42.9 W/(m·K), 为高性能传热蓄热合金的开发提供了重要参考。

合金比热容增强源于双重机制: 固态下, 纳米颗粒诱导的超细晶粒增加了晶界面积, 提升晶格振动能量储存能力; 液态下, 纳米颗粒与熔融金属形成有序结构, 温度升高时破坏该结构需额外吸收热量。Ni 纳米颗粒因分散均匀性好、与基体界面结合紧密, 两种机制均能充分发挥作用, 故增强效果最显著。

参考文献

- [1] KHAN M I, ASFAND F, AL-GHAMDI S G, et al. Realizing the promise of concentrating solar power for thermal desalination: A review of technology configurations and optimizations[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, 208: 115022. DOI:10.1016/j.rser.2024.115022.
- [2] LIU W Y, BIE Y, XU T, et al. Heat transfer enhancement of latent heat thermal energy storage in solar heating system: A state-of-the-art review[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 46: 103727. DOI:10.1016/j.est.2021.103727.
- [3] CHAI Z C, FANG M H, MIN X. Composite phase-change

- materials for photo-thermal conversion and energy storage: A review[J]. *Nano Energy*, 2024, 124: 109437. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109437.
- [4] WANG G, PANG S C, JIANG T L. A brief review of liquid heat transfer materials used in concentrated solar power systems and thermal energy storage devices of concentrated solar power systems[J]. *Engineering Reports*, 2023, 5(2): e12576. DOI: 10.1002/eng2.12576.
- [5] EL FAR B, RIZVI S M M, NAYFEH Y, et al. Study of viscosity and heat capacity characteristics of molten salt nanofluids for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 210: 110503. DOI:10.1016/j.solmat.2020.110503.
- [6] PÉREZ-VALSECA A D, AGUILAR-MADERA C G, HERRERA-HERNÁNDEZ E C, et al. Upscaled heat transfer coefficients for a liquid metal-cooled fast nuclear reactor[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 165: 120622. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120622.
- [7] 陈吉翔, 殷戈, 陈国庆, 等. 铅铋合金/硅酸锆颗粒双介质相变储热性能及演化规律数值研究[J]. *电力科技与环保*, 2023, 39(5): 457-464. CHEN J X, YIN G, CHEN G Q, et al. Numerical study on the heat storage performance and evolution law of lead-bismuth alloy/zirconium silicate particles dual-media phase change[J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2023, 39(5): 457-464.
- [8] PRANESH RAO K M, PRABHU K N. Compositional and bath temperature effects on heat transfer during quenching in molten $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ salt mixtures[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(3): 1860-1868. DOI:10.1007/s11665-020-04692-2.
- [9] MÜLLER-TREFZER F, NIEDERMEIER K, DAUBNER M, et al. Experimental investigations on the design of a dual-media thermal energy storage with liquid metal[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 213: 118619. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.118619.
- [10] GIACONIA A, IAQUANIELLO G, METWALLY A A, et al. Experimental demonstration and analysis of a CSP plant with molten salt heat transfer fluid in parabolic troughs[J]. *Solar Energy*, 2020, 211: 622-632. DOI:10.1016/j.solener.2020.09.091.
- [11] HOSSEINI S A, ROMANO G, GREANEY P A. Enhanced thermoelectric performance of polycrystalline $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloys through the addition of nanoscale porosity[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2591. DOI:10.3390/nano11102591.
- [12] SOROKIN A P, KUZINA Y A. Physical modeling of hydrodynamic and heat transfer processes in liquid-metal cooled nuclear power facilities[J]. *Thermal Engineering*, 2019, 66(8): 533-542. DOI: 10.1134/S0040601519080093.
- [13] WANG Q M, CHENG X M, LI Y Y, et al. Microstructures and thermal properties of Sn-Bi-Pb-Zn alloys as heat storage and transfer materials[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(4): 350-358. DOI: 10.1007/s12598-019-01206-5.
- [14] 王青萌, 刘志, 程晓敏, 等. In 元素对 Sn-Bi-Zn 传热储热合金高温容器相容性的影响[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(1): 9-18.
- WANG Q M, LIU Z, CHENG X M, et al. Effect of In on high-temperature corrosion properties of Sn-Bi-Zn heat transfer and heat storage alloy[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(1): 9-18.
- [15] SALYAN S, PRAVEEN B, SINGH H, et al. Liquid metal gallium in metal inserts for solar thermal energy storage: A novel heat transfer enhancement technique[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 208: 110365. DOI:10.1016/j.solmat.2019.110365.
- [16] BLANCO-RODRÍGUEZ P, RODRÍGUEZ-ASEGUINOLAZA J, RISUEÑO E, et al. Thermophysical characterization of Mg-51%Zn eutectic metal alloy: A phase change material for thermal energy storage in direct steam generation applications[J]. *Energy*, 2014, 72: 414-420. DOI:10.1016/j.energy.2014.05.058.
- [17] FANG D, SUN Z, LI Y Y, et al. Preparation, microstructure and thermal properties of MgBi alloys as phase change materials for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 92: 187-193. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2015.09.090.
- [18] GANCARZ T, BERENT K. The applications of Cu substrate in liquid metal cooling systems[J]. *Materials Letters*, 2018, 227: 116-119. DOI:10.1016/j.matlet.2018.05.053.
- [19] 王琛, 王成龙, 张衍, 等. 液态铅铋合金管内流动传热特性研究[J]. *原子能科学技术*, 2021, 55(5): 822-828. WANG C, WANG C L, ZHANG Y, et al. Investigation on flow heat transfer characteristic of lead-bismuth eutectic alloy[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2021, 55(5): 822-828.
- [20] MONDRAGÓN R, JULIÁ J E, CABEDO L, et al. On the relationship between the specific heat enhancement of salt-based nanofluids and the ionic exchange capacity of nanoparticles[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 7532. DOI: 10.1038/s41598-018-25945-0.
- [21] LI Z, CUI L, LI B R, et al. Enhanced heat conduction in molten salt containing nanoparticles: Insights from molecular dynamics [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 153: 119578. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119578.
- [22] HUANG Z Z, LI Q, QIU Y. Enhancements in thermal properties of binary alkali chloride salt by Al_2O_3 nanoparticles for thermal energy storage[J]. *Energy*, 2024, 301: 131584. DOI: 10.1016/j.energy.2024.131584.
- [23] PAN S H, GUAN Z Y, LI X C. Unusual thermal performance in Cu-60Ag by WC nanoparticles[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 265: 115010. DOI:10.1016/j.mseb.2020.115010.
- [24] 李洪运, 任良, 乐启焱, 等. 纳米 ZrO_2 颗粒增强 Mg-6Zn 合金复合材料组织及性能[J]. *铸造*, 2022, 71(7): 862-867. LI H Y, REN L, LE Q C, et al. Microstructure and properties of Mg-6Zn alloy reinforced by nano- ZrO_2 particle[J]. *Foundry*, 2022, 71(7): 862-867.
- [25] ASTM International. Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry: E1269-11[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
- [26] American National Standards Institute. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis: E831-06[S]. New York: American National Standards

- Institute, 2006.
- [27] SABOORI A, DADKHAH M, FINO P, et al. An overview of metal matrix nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets; mechanical, electrical and thermophysical properties[J]. *Metals*, 2018, 8(6): 423. DOI:10.3390/met8060423.
- [28] WANG B X, ZHOU L P, PENG X F. Surface and size effects on the specific heat capacity of nanoparticles[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2006, 27(1): 139-151. DOI: 10.1007/s10765-006-0022-9.
- [29] JO B, BANERJEE D. Enhanced specific heat capacity of molten salt-based nanomaterials: Effects of nanoparticle dispersion and solvent material[J]. *Acta Materialia*, 2014, 75: 80-91. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.05.005.
- [30] SHEN H H, ZHANG J W, HU J T, et al. A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2): 248. DOI:10.3390/nano9020248.
- [31] SKWAREK A, KRAMMER O, HURTONY T, et al. Application of ZnO nanoparticles in $\text{Sn}_{99}\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}$ -based composite solder alloys[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1545. DOI:10.3390/nano11061545.
- [32] ZHANG B B, TAO N R, LU K. A high strength and high electrical conductivity bulk Cu-Ag alloy strengthened with nanotwins[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 129: 39-43. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.10.022.
- [33] TONG X, YOU G Q, DING Y H, et al. Effect of grain size on low-temperature electrical resistivity and thermal conductivity of pure magnesium[J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 261-264. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.07.037.
- [34] MAO J, WANG Y M, KIM H S, et al. High thermoelectric power factor in Cu-Ni alloy originate from potential barrier scattering of twin boundaries[J]. *Nano Energy*, 2015, 17: 279-289. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.09.003.
- [35] LU L, SHEN Y F, CHEN X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper[J]. *Science*, 2004, 304(5669): 422-426. DOI:10.1126/science.1092905.