

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GÓM XÓP TRÊN CƠ SỞ VI HẠT THỦY TINH CẦU RỒNG VÀ GÓM KẾT DÍNH BERLINIT (AlPO_4) LÀM VỎ CÁCH NHIỆT CHO PIN NHIỆT

Lương Trung Sơn, Phạm Mạnh Thảo*, Nguyễn Văn Kỳ, Lê Văn Toán

Khoa Hóa Lý Kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân sự

Đến Tòa soạn 6-11-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

The present work shows the manufacturing porous ceramics based on the berlinite-bonded alumina ceramics (AlPO_4) with the addition of hollow glass microspheres, Al_2O_3 and Cr_2O_3 . The prepared ceramics was characterized by XRD, TGA and SEM. Results showed the desired ceramics was obtained at rather low temperature with density of 0.30 to 0.40 g.cm^{-3} and its conductivity coefficient is of 0.10 to 0.12 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Produced ceramics was successfully used to make the insulation shell for two kinds of thermal batteries.

Keywords. Porous ceramic, insulation, thermal battery.

1. GIỚI THIỆU

Pin nhiệt là loại nguồn điện sử dụng một lần, làm việc ở nhiệt độ cao (thường từ 400 °C đến 700 °C phụ thuộc vào hệ điện hóa trong pin) [1]. Nó cung cấp dòng và điện áp làm việc lớn trong một khoảng thời gian ngắn. Nhờ có độ tin cậy cao, thời gian lưu trữ dài và hoạt hóa nhanh, pin nhiệt được ứng dụng trong kỹ thuật hàng không và quân sự làm nguồn điện cho tên lửa; nguồn kích ngòi nổ bom, đạn pháo và ghé nhảy dù [2]. Đây là dòng sản phẩm còn ít được nghiên cứu ở Việt Nam và hạn chế chuyển giao công nghệ trên thế giới.

Do làm việc ở nhiệt độ cao, dung lượng và độ ổn định khi làm việc của pin phụ thuộc rất nhiều vào khả năng cách nhiệt và giữ nhiệt của vỏ. Lớp vỏ cách nhiệt có thể chế tạo từ amiăng nhưng phổ biến hơn là lớp gốm xốp bám chắc bên trong lớp vỏ thép bảo vệ [1] (do vật liệu amiăng có nhược điểm là cơ tính kém và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người).

Yêu cầu của lớp vật liệu này là phải bám dính tốt vào lớp vỏ thép của pin (thường là inox có mác SUS304 và tương đương), có hệ số dẫn nhiệt nhỏ, có khả năng chịu được nhiệt độ hoạt động cao của pin, có độ bền cơ học đủ tốt để giữ được cụm bản cực bên trong. Ngoài ra nó cũng phải có thể tích rỗng lớn nhằm giảm áp suất do khí sinh ra ở nhiệt độ cao khi pin làm việc.

Để đạt được những yêu cầu đặt ra là khá khó khăn vì trong quá trình nung kết các vật liệu cách nhiệt thường tách rời khỏi nền thép do ít tương thích và co ngót nhiệt. Các vật liệu chịu được nhiệt độ làm

việc của pin thì thường có nhiệt độ nung kết khá cao (lớn hơn 900 °C) trong quá trình chế tạo gây ảnh hưởng tới cấu trúc thép [3]. Một số loại vật liệu đáp ứng được yêu cầu trên thì lại không đáp ứng được hệ số dẫn nhiệt thấp.

Nhằm giải quyết những khó khăn trên, để chế tạo lớp vỏ gốm cách nhiệt đạt các yêu cầu đặt ra bằng một quá trình hình thành gốm trực tiếp trên nền thép, chúng tôi đã lựa chọn phương pháp kết khối tiếp xúc giữa gốm kết dính AlPO_4 -berlinite với các hạt vi cầu thủy tinh rỗng có đường kính trung bình 60 μm , hệ số dẫn nhiệt rất thấp đóng vai trò cách nhiệt.

AlPO_4 dạng berlinite được hình thành từ phản ứng giữa Al_2O_3 và dung dịch $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2$. Trên thế giới, đây là loại vật liệu nhận được nhiều sự quan tâm gần đây [4-6]. Loại gốm này có ưu điểm là nhiệt độ nung kết thấp (khoảng trên 200 °C), độ bền nhiệt lớn và tương hợp tốt trên nền thép [4, 6]. Việc kết hợp đặc tính trên của gốm với các hạt vi cầu thủy tinh rỗng nhằm tạo ra loại vật liệu vô cơ xốp, cách nhiệt tốt, nhiệt độ nung kết thấp, bám dính tốt trên thép là điểm mới được đưa ra trong nghiên cứu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

- Hạt Hollow glass microspheres (vi cầu thủy tinh rỗng, viết tắt là HGMS) mã K15, dạng bột, khối lượng riêng 0,15 g.cm^{-3} ; của hãng 3M – USA. Thông số sản phẩm có kích thước hạt từ 20-80 μm ; hệ số dẫn nhiệt $\lambda = 0,055 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; chịu nhiệt đến 900 °C; cường độ

chịu nén khoảng 2 MPa. Hình thái của nguyên liệu được chúng tôi kiểm tra lại bằng ảnh SEM trước khi tiến hành làm thực nghiệm. H_3PO_4 đặc, hàm lượng $\geq 85\%$. loại PA (Trung Quốc). Al_2O_3 bột, hàm lượng $\geq 99\%$. loại PA (Trung Quốc). Cr_2O_3 bột, hàm lượng $\geq 99\%$. loại PA (Trung Quốc). OH dạng hạt rắn, hàm lượng lớn hơn 98%.

2.2. Dụng cụ, thiết bị đo

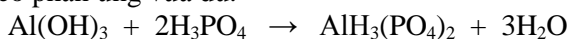
Các thí nghiệm thông thường được thực hiện với thiết bị tại Phòng thí nghiệm Nguồn điện – Khoa Hóa lý Kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân sự.

Các phương pháp đo phân tích nhiệt TGA được thực hiện trên máy TGA-DSC của hãng Parkin Elmer tại phòng thí nghiệm Vật liệu Quân sự – Khoa Hóa lý Kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân sự. Phương pháp đo kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện tại Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.

2.3. Chế tạo vật liệu

2.3.1. Chế tạo dung dịch $AlH_3(PO_4)_2$

Aluminum trihydrogen phosphate - $AlH_3(PO_4)_2$ được coi là muối kép của nhôm với monohydrogen phosphat và dihydrogen phosphat. Nó là chất đầu cho phản ứng hình thành $AlPO_4$ khi nung kết. Dung dịch $AlH_3(PO_4)_2$ có thể được điều chế từ $Al(OH)_3$ hay $AlOOH$ và H_3PO_4 với tỷ lệ thích hợp [5, 6]. Trong nghiên cứu này, dung dịch $AlH_3(PO_4)_2$ được chế tạo từ axit H_3PO_4 đặc (85%) và gel $Al(OH)_3$ theo phản ứng vừa đủ:

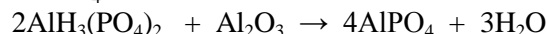


Lấy 64,5 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ hòa tan trong 100 ml nước cất cho phản ứng với dung dịch của 32,62 g KOH trong 300 ml nước, thu được kết tủa $Al(OH)_3$. Lọc kết tủa qua phễu lọc hút được khoảng 75 g gel $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$. Hòa tan lượng $Al(OH)_3$ này trong 26 ml H_3PO_4 đặc (85%) và thêm nước đến 100 ml, nồng độ dung dịch $AlH_3(PO_4)_2$ thu được khoảng 2 M.

2.3.2. Chế tạo vật liệu gốm cách nhiệt

Cứ 100 ml dung dịch $AlH_3(PO_4)_2$ nồng độ 2 M được trộn đều cùng 30 g hỗn hợp phối liệu bao gồm: 18 g HGMS, 10 g Al_2O_3 và 2 g Cr_2O_3 . Lượng HGMS, Al_2O_3 và Cr_2O_3 có thể được thay đổi cho phù hợp với ý định khảo sát nhưng tổng khối lượng hỗn hợp luôn giữ cố định là 30 g. Hỗn hợp sau đó được đổ khuôn trong vỏ thép inox 304. Già hóa ở nhiệt độ thường 2 ngày trước khi tháo khuôn, sau đó nung ở nhiệt độ 300 °C trong 2-3 giờ để hình thành

gốm $AlPO_4$.

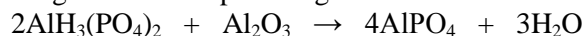


Sản phẩm cuối cùng được nung ở 700 °C trong 1 giờ nhằm loại bỏ hoàn toàn các thành phần có thể phân hủy sinh khí gây tăng áp suất trong vỏ pin khi làm việc.

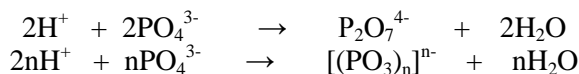
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát sự hình thành gốm kết dính $AlPO_4$

Sự hình thành gốm $AlPO_4$ diễn ra ở nhiệt độ khoảng 200 °C theo phản ứng:



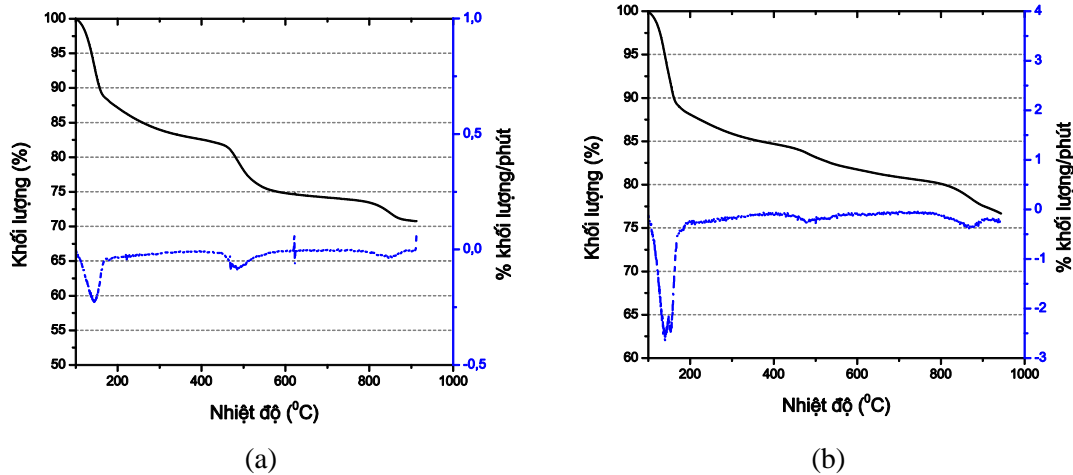
Hình 2 mô tả giản đồ phân tích nhiệt từ 100 °C đến trên 800 °C của mẫu $AlH_3(PO_4)_2$ (hình 1a) và hỗn hợp $AlH_3(PO_4)_2 + Al_2O_3$ (hình 1b). Trong trường hợp (a) không có Al_2O_3 , giản đồ cho thấy ba giai đoạn mất khối lượng tương ứng ở gần các nhiệt độ 120 °C; 450 °C và 850 °C. Theo [4], quá trình mất khối lượng nhiều nhất ở gần 120 °C chính là thời điểm bắt đầu hình thành gốm phosphat. Sau giai đoạn này thì ở 450 °C và 850 °C lần lượt là sự hình thành các pyrophosphat ($P_2O_7^{4-}$) và polyphosphat ($[PO_3]_n^{n-}$) theo các phản ứng:



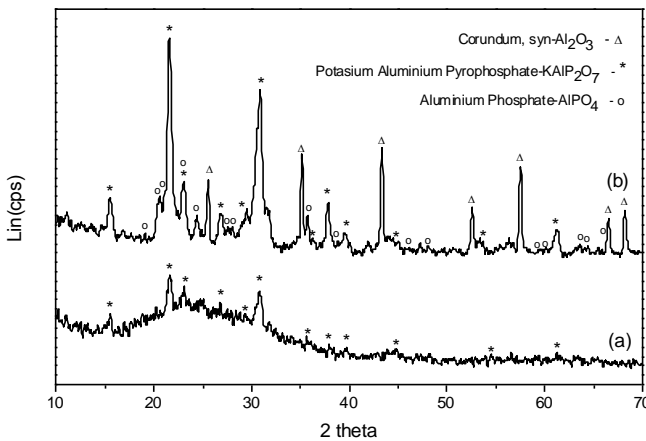
Với sự có mặt của Al_2O_3 ở giản đồ hình 1b, thì giai đoạn hình thành $AlPO_4$ ở gần 120 °C tăng rất mạnh, đồng thời sự mất khối lượng gần nhiệt độ 450 °C lại giảm đi. Có thể sự có mặt của Al_2O_3 đã giảm thiểu sự tạo thành pyrophosphat thông qua việc làm tăng mạnh phản ứng hình thành $AlPO_4$. Sự tạo thành nhiều hơn $AlPO_4$ trong trường hợp này hy vọng có thể cho lượng $AlPO_4$ dạng tinh thể đủ lớn để phát hiện được thông qua giản đồ XRD.

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên hình 2 của hai mẫu gốm từ $AlH_3(PO_4)_2$ trường hợp không có Al_2O_3 (đường a) và có Al_2O_3 (đường b) phù hợp với dự đoán về phản ứng hình thành gốm $AlPO_4$ từ giản đồ phân tích nhiệt TGA. Trong trường hợp gốm hình thành từ $AlH_3(PO_4)_2$ không có Al_2O_3 giản đồ nhiễu xạ chủ yếu ở dạng vô định hình với các đỉnh nhiễu xạ cường độ thấp tương ứng với vị trí trong thể chuẩn của pyrophosphat. Trường hợp $AlH_3(PO_4)_2$ có Al_2O_3 , ngoài pyrophosphat có thể nhận thấy sự có mặt của cả $AlPO_4$ tinh thể.

Như vậy lượng lớn Al_2O_3 xuất hiện trong phản ứng tạo gốm là cần thiết, ngoài việc làm tăng mạnh sự hình thành $AlPO_4$, nó còn giảm quá trình mất khối lượng do hình thành pyrophosphat ở 450 °C.



Hình 1: Giải đồ phân tích nhiệt TGA của
 (a) Aluminum trihydrogen phosphat
 (b) Aluminum trihydrogen phosphat + Al₂O₃



Hình 2: So sánh giải đồ XRD sau nung 4 giờ ở 400 °C. (a) Aluminum trihydrogen phosphat; (b) Aluminum trihydrogen phosphat + Al₂O₃

Khi có Al₂O₃, gốm có thể được nung kết trực tiếp trên vỏ thép tại nhiệt độ tương đối thấp (khoảng 300-600 °C), do sự hút khối ở 450 °C không đáng kể nên không có hiện tượng co ngót làm tách gốm khỏi vỏ thép. Cũng ở khoảng nhiệt độ đó, gốm được hoàn thiện và trong điều kiện nhiệt độ làm việc của pin nhiệt (dưới 700 °C) gốm không có biến đổi lớn nào (trên 850 °C gốm mới tiếp tục có sự biến đổi yếu hình thành polyphosphat).

3.2. Về nhiệt độ nung gốm

Từ những kết quả khảo sát sự hình thành gốm AlPO₄ có thể kết luận rằng nhiệt độ thích hợp cho giai đoạn đầu tiên của quá trình hình thành gốm là ở khoảng 300 °C, đây là nhiệt độ nằm trong hai khoảng mất khối lượng đầu tiên, nhiệt độ này đủ lớn để gốm được hình thành đồng thời đảm bảo lượng nước bay

hơi không quá nhanh gây ra hiện tượng nứt vỡ. Sau quá trình nung sơ bộ ở nhiệt độ 300 °C, gốm có thể được nâng lên nhiệt độ trên 600 °C (qua giai đoạn mất khối lượng thứ 2) nhằm hoàn thiện quá trình tạo gốm. Do nhiệt độ pin nhiệt có thể lên tới gần 700 °C nên gốm cần được nung lên đến nhiệt độ này, nhằm đảm bảo không còn phản ứng sinh khí nào còn xảy ra tại nhiệt độ hoạt động của pin nhiệt. Đến đây lớp vỏ gốm hoàn toàn có thể sẵn sàng làm việc.

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng HGMS và Cr₂O₃ đến chất lượng gốm

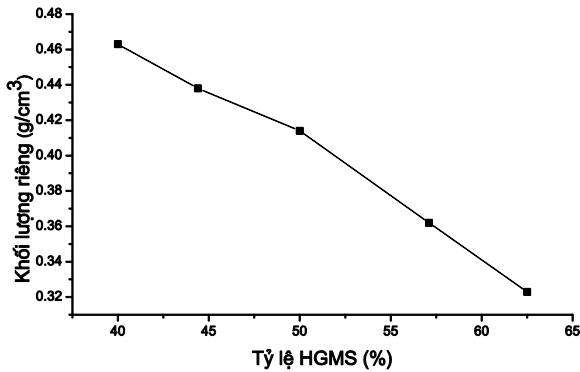
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng HGMS lên khối lượng riêng và kết cấu của vật liệu được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của tỉ lệ HGMS đến khối lượng riêng của mẫu vật liệu

Tỉ lệ khối lượng HGMS/khối lượng gốm xốp (%)	Sản phẩm		
	Khối lượng (g)	Thể tích (cm ³)	Khối lượng riêng (g.cm ⁻³)
40,0	3,04	6,56	0,463
44,4	3,25	7,42	0,438
50,0	2,92	7,05	0,414
57,1	2,65	7,32	0,362
62,5	2,48	7,67	0,323

Theo đồ thị trên hình 3, khi tăng lượng HGMS khối lượng riêng của sản phẩm giảm đi vì hạt HGMS có khối lượng riêng nhỏ hơn nhiều so với gốm kết dính. Mặc dù khối lượng riêng càng nhỏ thì khả năng cách nhiệt của gốm sẽ càng tốt, tuy nhiên nếu lượng

HGMS quá lớn, gồm kết dính không đủ để kết dính hết các hạt sẽ làm giảm cơ tính của sản phẩm. Trên thực tế với tỷ lệ HGMS lớn hơn 65% theo khối lượng, lớp vỏ gồm thường nứt vỡ sau quá trình nung kết. Vì thế tỷ lệ HGMS từ 50 % đến 60 % được coi là hợp lý cho quá trình chế tạo.



Hình 3: Biểu đồ ảnh hưởng của phần trăm khối lượng HGMS trên tổng khối lượng gồm xốp đến khối lượng riêng vật liệu

Theo B. Formanek và cộng sự [4], Cr₂O₃ cũng được đưa vào gồm cùng Al₂O₃ như một thành phần nhằm tăng cường độ cứng và sự tương thích với nền thép. Để so sánh ảnh hưởng đến độ cứng của lượng Cr₂O₃ trong mẫu gồm chúng tôi dùng phương pháp thả rơi vật nặng bằng việc dùng một mũi thép hình trụ nặng 18 g (mũi nhọn dài 18 mm, đường kính khối trụ là 3 mm, đường kính mũi nhọn 0,3 mm) thả rơi ở độ cao 40 cm và đo độ cắm sâu vào vật liệu. Kết quả được đưa ra trong bảng 2.

Như vậy, việc tăng hàm lượng Cr₂O₃ làm tăng thêm độ cứng của vật liệu (thông qua độ giảm của chiều dài cắm sâu). Hàm lượng Cr₂O₃ được giữ phù hợp ở khoảng 5% khối lượng phối liệu, đủ để tạo độ

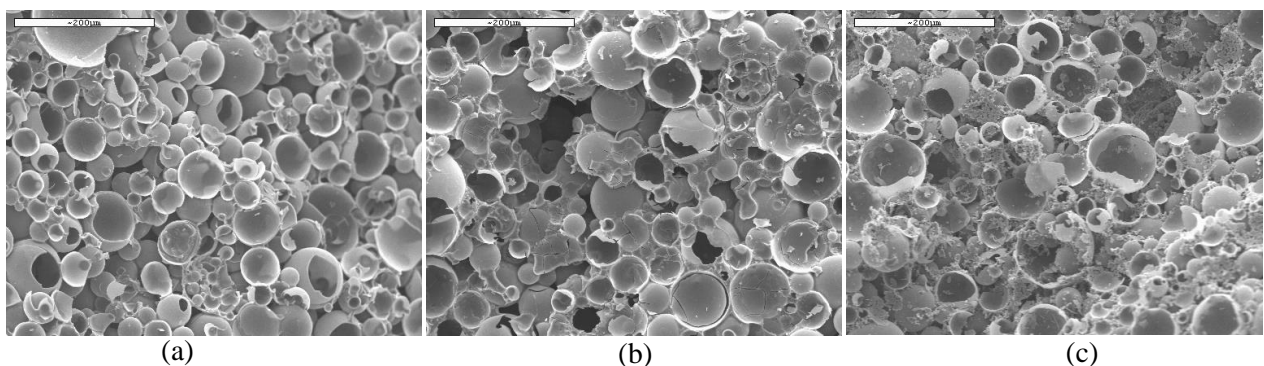
cứng cần thiết cho gồm mà không làm tăng tỷ trọng của vật liệu.

Bảng 2: Thành phần Cr₂O₃ ảnh hưởng độ cứng của vật liệu gồm

Tỷ lệ % khối lượng Cr ₂ O ₃ / khối lượng phối liệu (gồm HGMS+Al ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃)	Tỷ lệ % khối lượng HGMS/ khối lượng phối liệu	Độ cắm sâu của vật nặng (mm)			
		L1	L2	L3	TB
0	50	4,2	4,3	4,3	4,3
3,3		3,9	3,7	3,9	3,8
6,7		3,7	3,6	3,8	3,7
10		3,6	3,7	3,6	3,6

3.4. Hình thái và kết cấu của gồm xốp được chế tạo

Ảnh SEM của các mẫu gồm được chế tạo (hình 4b và 4c) cho thấy sự tương đồng với cấu trúc hạt HGMS ban đầu (hình 4a). Về cơ bản gồm kết dính AlPO₄ không làm thay đổi kết cấu dạng hạt rỗng của HGMS. Sự có mặt của Al₂O₃ và Cr₂O₃ tạo ra một lớp bột oxit nằm xen kẽ giữa các hạt HGMS (hình 4c) trong khi mẫu chỉ có AlH₃(PO₄)₂ chỉ tạo ra lớp gồm kết dính thông thường giữa các hạt vi cầu (hình 4b). Trong quá trình chế tạo sự có mặt của lớp oxit này cũng làm giảm nhiều sự co ngót trong quá trình nung kết nhờ làm chặt chẽ hơn kết cấu của vật liệu.



Hình 4: So sánh cấu trúc các mẫu gồm xốp được chế tạo

- (a) Hạt HGMS ban đầu
- (b) Mẫu gồm từ HGMS+AlH₃(PO₄)₂
- (c) Mẫu gồm từ HGMS với AlH₃(PO₄)₂+Al₂O₃+Cr₂O₃

Bảng 3: Bảng thành phần nguyên tố thu được qua phổ phân tích EDS

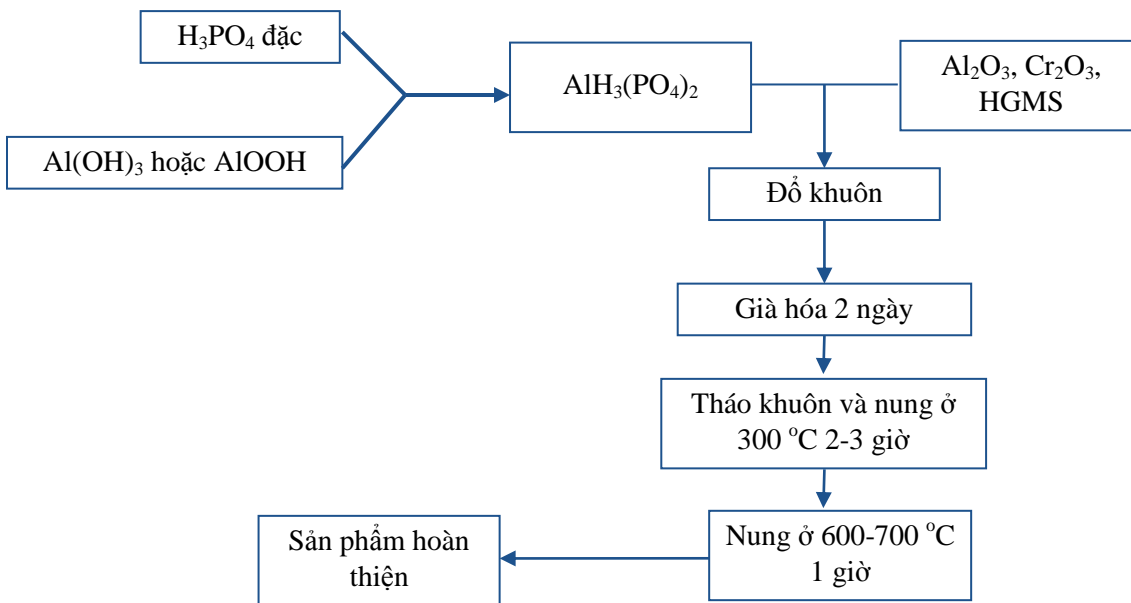
Nguyên tố, bức xạ	Tỷ lệ % nguyên tố
O, K	11,1
Na, K	18,5
Al, K	12,6
Si, K	37,5
P, K	15,0
Cr, K	5,3

Phổ phân tích nguyên tố EDS khẳng định các nguyên tố chủ yếu có mặt trong mẫu. Với Al, Cr và P của gốm kết dính và thành phần Na, Si, O của hạt vi cầu thủy tinh. Hàm lượng nguyên tố theo phân tích EDS được đưa ra qua bảng 3, với hàm lượng Cr

đạt khoảng 5,3 % trong khi Al là 12,6 % là khá tương đồng với khối lượng Al_2O_3 , Cr_2O_3 được đưa vào là 10 g và 2 g trong 30g hỗn hợp phối liệu (tương ứng Al đạt 17,6 % và Cr đạt 4,6 % khối lượng). Nguyên tố có mặt nhiều nhất trong mẫu là Si chiếm tới 37,5 % đây là nguyên tố chính trong thành phần của hạt cầu thủy tinh (chiếm khoảng 62,5 % khối lượng hạt HGMS).

3.5. Quy trình công nghệ chế tạo vỏ gốm cho pin nhiệt

Trên cơ sở các kết quả đã khảo sát, chúng tôi đề xuất sơ đồ công nghệ chế tạo sản phẩm hoàn thiện theo hình 5.



Hình 5: Sơ đồ công nghệ chế tạo gốm xốp cho vỏ pin nhiệt

Các nguyên liệu ban đầu là dung dịch $AlH_3(PO_4)_2$ và hỗn hợp Al_2O_3 , Cr_2O_3 cùng với HGMS được phối trộn thành dạng chảy sệt và đổ khuôn. Một quá trình làm giã trong khoảng 2÷3 ngày ở nhiệt độ thường nhằm giúp ổn định hỗn hợp phản ứng và định hình. Sau đó khuôn được tháo và gốm được nung cùng vỏ thép ở nhiệt độ 300 °C trong 2÷3 giờ. Ở giai đoạn cuối cùng nhiệt độ được nâng lên đến 700 °C trong 1 giờ trước khi làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Dạng thành phẩm được đưa ra trong hình 6.

3.6. T8 nghiệm độ cách nhiệt của sản phẩm

Để khảo sát khả năng cách nhiệt của vỏ gốm đã sử dụng thiết bị có sơ đồ được trình bày trên hình 7. Một nguồn điện bên ngoài cấp năng lượng với một công suất cố định thông qua một dây điện trở đặt



(a) (b)

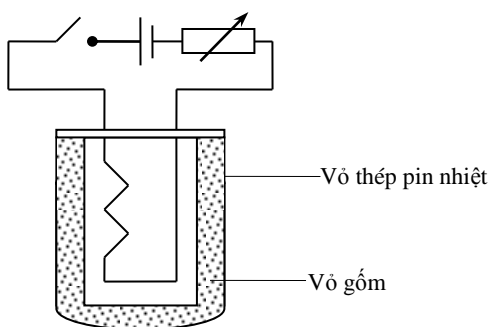
1- Lớp vỏ gốm cách nhiệt
2- Vỏ thép inox SUS304

Hình 6: Hai loại sản phẩm vỏ gốm hoàn thiện của pin nhiệt

(a) Sản phẩm vỏ gốm pin nhiệt loại nhỏ
(b) Sản phẩm vỏ gốm pin nhiệt loại lớn, lòng có rãnh

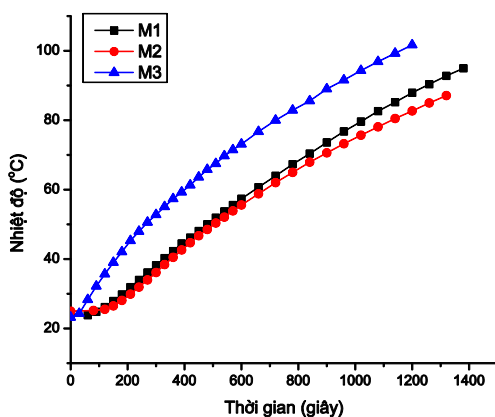
trong vỏ pin sau khi đã được dây kín nắp. Nhiệt độ thay đổi của vỏ pin trong quá trình thử nghiệm được ghi lại thông qua một cặp nhiệt điện kế loại K (độ chính xác $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) gắn bên ngoài vỏ thép. Với cùng một điều kiện thử nghiệm, tốc độ gia tăng nhiệt độ bên ngoài vỏ thép của pin chính là thước đo về độ cách nhiệt của lớp vỏ gốm đã được chế tạo.

Các thí nghiệm được thực hiện với mẫu M1 là vỏ thép inox 304 dày 1 mm, lớp vỏ cách nhiệt bằng vật liệu gốm khối lượng riêng $0,4\text{ g.cm}^{-3}$ được chế tạo dày 20 mm (hình 6a). Mẫu M2 thay thế vật liệu vỏ gốm cách nhiệt bằng vỏ amiăng cùng kích thước, khối lượng riêng $0,5\text{ g.cm}^{-3}$. Mẫu M3 là vỏ thép không có vật liệu cách nhiệt (cách nhiệt bằng lớp không khí dày 20 mm).



Hình 7: Sơ đồ thiết bị khảo sát khả năng cách nhiệt của vỏ gốm

Kết quả đo được tổng hợp trong hình 8 cho thấy đường biểu diễn tốc độ tăng nhiệt có sự khác biệt rõ rệt khi có vỏ gốm (đường M1) và không có vỏ gốm (đường M3). Tốc độ tăng nhiệt của vỏ gốm là khoảng $4\text{ }^{\circ}\text{C/phút}$. Trong khi đó với vỏ thép Inox không có lớp gốm cách nhiệt tốc độ tăng nhiệt có thể lên đến $8\text{ }^{\circ}\text{C/phút}$ vào giai đoạn đầu tiên.



Hình 8: So sánh khả năng cách nhiệt của vỏ gốm xốp được chế tạo (M1) với vỏ cách nhiệt bằng amiăng (M2) và vỏ thép (M3)

Trên cơ sở các phương pháp xác định hệ số dẫn nhiệt và tham khảo nguyên liệu hạt HGMS có hệ số dẫn nhiệt được cung cấp bởi nhà sản xuất $\lambda = 0,055\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ kết quả tính toán cho thấy hệ số dẫn nhiệt của vật liệu vỏ gốm dao động trong khoảng $0,10\div 0,12\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$. Trên thực tế thực nghiệm đo được tốc độ tăng nhiệt của vỏ gốm được chế tạo (đường M1) nằm sát với đường tốc độ tăng nhiệt của vỏ amiăng (đường M2). Theo QCVN 09:2013/BXD vỏ amiăng có khối lượng riêng $0,3\div 0,5\text{ g.cm}^{-3}$ hệ số cách nhiệt $0,09\div 0,13\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ khá phù hợp với giá trị tính được của vỏ gốm.

Mặc dù có thể thấy ở giai đoạn cuối tốc độ tăng nhiệt của các mẫu đều giảm dần, đây là giai đoạn nhiệt độ bên trong và bên ngoài vỏ pin gần bằng nhau, gradien nhiệt độ giảm làm giảm tốc độ truyền nhiệt ra bên ngoài của vật liệu. Nhưng giai đoạn đầu tiên là giai đoạn đặc biệt quan trọng do hoạt động của pin nhiệt chỉ thường diễn ra trong thời gian ngắn (các pin hoạt hóa nhiệt của một số loại tên lửa thường chỉ từ vài chục giây tới vài phút). Trong giai đoạn này lớp vỏ gốm có thể giúp giảm đến khoảng $1/3$ sự thất thoát nhiệt lượng ra môi trường.

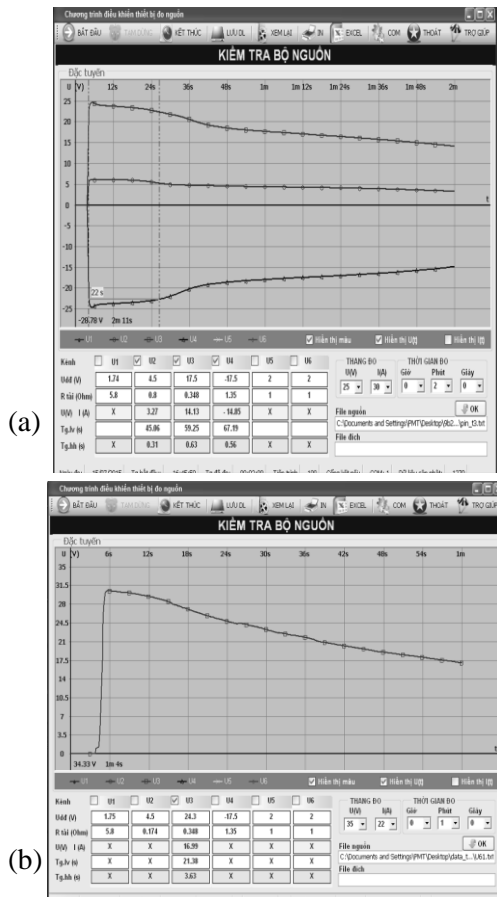
3.7. Kết quả thử nghiệm vỏ gốm cho pin nhiệt

Sản phẩm vỏ gốm đã được sử dụng làm lớp vỏ cách nhiệt cho hai loại pin nhiệt khác nhau. Vỏ hình 6a cho loại pin nhỏ, loại pin này có 03 nguồn riêng biệt có điện áp $+5\text{ V}$ và $\pm 20\text{ V}$, yêu cầu thời gian làm việc 30s với dòng làm việc 2 A. Vỏ hình 6b cho loại pin lớn hơn, chỉ có 01 nguồn, thời gian làm việc 15s ở điện áp trên 25 V với dòng 20 A. Kết quả phóng điện của các pin được ghi lại trên thiết bị kiểm tra bộ nguồn tại phòng thí nghiệm Nguồn điện – Khoa Hóa lý Kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân sự được đưa ra trong hình 9.

Các đường đặc tuyến cho thấy các pin làm việc ổn định, đáp ứng được các chỉ tiêu kỹ thuật đề ra. Vỏ gốm cách nhiệt đã hoạt động tốt, giữ nhiệt ổn định trong thời gian làm việc của pin nhiệt.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát điều kiện và cơ chế hình thành của gốm kết dính AlPO_4 chế tạo từ Al_2O_3 và Cr_2O_3 cùng với dung dịch $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2$, kết hợp với các hạt thủy tinh cầu rỗng (HGMS) tạo thành loại gốm xốp chịu nhiệt. Đây là loại vật liệu có nhiệt độ nung kết tương đối thấp, có khả năng hình thành trực tiếp trên nền thép. Đã đề xuất một quy trình chế tạo gốm xốp theo tỉ lệ thành phần như sau: Cứ 100 ml dung dịch $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2$ nồng độ 2 M được trộn đều cùng 30 g hỗn hợp phối liệu bao gồm: 18 g HGMS, 10g Al_2O_3 và 2 g Cr_2O_3 ; chế độ nung qua hai giai đoạn ở $300\text{ }^{\circ}\text{C}$



Hình 9: Đặc tuyến phóng điện của các pin nhiệt
 (a) Sản phẩm pin nhiệt loại nhỏ với vỏ gồm hình 6a
 (b) Sản phẩm pin nhiệt loại lớn với vỏ gồm hình 6b

Liên hệ: **Phạm Mạnh Thảo**

Học viện Kỹ thuật quân sự
 Số 136, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
 E-mail: thaom@gmail.com; Điện thoại: 0979821799.

trong 2÷3 giờ và 700 °C trong 1 giờ, đảm bảo vật liệu bám dính vào nền thép inox 304 không bị co ngót hay nứt vỡ.

Khối lượng riêng gốm đạt được từ 0,3 g.cm⁻³ đến 0,4 g.cm⁻³ có hệ số dẫn nhiệt khoảng 0,10÷0,12 W.m⁻¹.K⁻¹.

Đã áp dụng vật liệu gốm để chế tạo hai loại vỏ gốm cách nhiệt cho hai chủng loại pin nhiệt đảm bảo các yêu cầu kỹ thuật để pin hoạt động bình thường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. David Linden, Thomas B. Reddy. *Handbook of batteries 3rd Ed.*, MacGraw-Hill, 21.1-21.22 (2001).
2. Giancarlo C. S. Freitas, Fernando C. Peixoto, Ardson S. Vianna Jr. *Short communication Simulation of a thermal battery using Phoenix®*, Journal of Power Sources, **179**, 424-429 (2008).
3. Nguyễn Văn Quý. *Công nghệ vật liệu cách nhiệt*. Nxb. Xây dựng (2009).
4. B. Formanek, K. Szymański, B. Szczucka-Lasota, A. Włodarczyk. *New generation of protective coatings intended for the power industry*, Journal of Materials Processing Technology, 164-165, 850-855 (2005).
5. S. E. Grover, S. Y. Jeong, A. S. Wagh, T. R. West, *Low-temperature synthesis of berlinite-bonded alumina ceramics*, Proc. 101st Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, April 25-28 (1999).
6. Arun S. Wagh. *Chemically bonded phosphate ceramics*, Elsevier, 121-133 (2004).