Tb_4O_7 掺杂 Cr_2O_3-TiO_2 基高发射率涂层结构及辐射性能研究

杨震晓，倪立勇，杨杰，马康智，文波，曲栋

（航天材料及工艺研究所，北京 100076）

摘 要：目的 提高 Cr_2O_3-TiO_2 基陶瓷涂层的辐射性能。**方法** 以 Cr_2O_3、TiO_2、NiO、Tb_4O_7 为原料，经喷雾干燥及高温烧结致密化处理，制备成具有尖晶石和钙钛矿混合结构的 Cr_2O_3-TiO_2 基复合团聚型粉体，利用大气等离子喷涂法在 TC4 钛合金表面制备 Tb_4O_7 掺杂型 Cr_2O_3-TiO_2 基陶瓷涂层。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、IRE-2 红外辐射测试仪，分别对样品的显微组织结构、物相组成及辐射性能进行了表征。**结果** 团聚造粒后，复合粉体的球形度和流动性较好，可满足等离子喷涂连续使用。所制备的 Cr_2O_3-TiO_2 基陶瓷涂层的熔化状态较好，扁平化程度较高，涂层中掺杂的 Tb 元素分布均匀。Tb^{4+}、Tb^{3+}等稀土元素离子，取代 $NiCr_2O_4$ 尖晶石结构中半径相近的 Ni^{2+}、Cr^{3+}，导致单一晶体结构的整齐度被破坏，晶胞体积的变化引起晶体结构产生畸变，辐射条带显著加强和宽化。随着 Tb_4O_7 掺杂量的增多，涂层发射率逐渐上升，当掺杂量达到 7.5%时，涂层在 600 ℃的法向全发射率达到 0.91。**结论** Tb_4O_7 稀土氧化物的加入可以有效提高 Cr_2O_3-TiO_2 基陶瓷涂层的发射率，稀土掺杂诱发尖晶石晶体结构畸变，从而改善涂层的辐射性能。

关键词：等离子喷涂；Cr_2O_3-TiO_2 基涂层；高发射率；Tb_4O_7 掺杂；钙钛矿；辐射性能

中图分类号：TG174.442 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)05-0154-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.023

Microstructure and Radiation Property of Tb_4O_7 Doped Cr_2O_3-TiO_2-based High Emissivity Coating

YANG Zhen-xiao, NI Li-yong, YANG Jie, MA Kang-zhi, WEN Bo, QU Dong

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the radiation property of Cr_2O_3- TiO_2-based ceramic coating. Cr_2O_3, TiO_2, NiO and Tb_4O_7 were used as raw materials to prepare Cr_2O_3-TiO_2-based composite powders with mix structures of spinel and perovskite by spray drying and high temperature sintering densification treatment. Tb_4O_7 doped Cr_2O_3-TiO_2-based high emissivity coatings were prepared on TC4 titanium alloy surface by atmospheric plasma spraying. The microstructure, phase composition and radiation property of samples were respectively characterized by SEM, XRD, and IRE-2 infrared radiometer. The sphericity and fluidity of the composite powders were preferable after agglomeration and suitable for continuous plasma spray. The prepared Cr_2O_3-TiO_2-based ceramic coatings were in good melting state and high flatting degree and the distribution of Tb elements doped in the coatings was uniform. The doped rare earth elements like Tb^{4+} and Tb^{3+} ions replaced Ni^{2+} and Cr^{3+} with similar radius in the $NiCr_2O_4$ spinel. Thus, the uniformity of the single crystal structure was damaged, and the change of the cell volume inevitably caused the lattice distortion, then the radiation belt was strengthened and widened obviously. The emissivity of coat-

收稿日期：2017-12-04；修订日期：2018-01-21

Received：2017-12-04；**Revised**：2018-01-21

作者简介：杨震晓（1988—），男，硕士研究生，工程师，主要研究方向为热喷涂技术。

Biography：YANG Zhen-xiao (1988—), Male, Master, Engineer, Research focus: thermal spray technology.

ings went up as the content of Tb_4O_7 increased, and the normal total emissivity ran up to 0.91 at 600 ℃ when the dopant amount of Tb_4O_7 reached 7.5wt.%. The addition of rare earth oxide like Tb_4O_7 can effectively improve the emissivity of Cr_2O_3-TiO_2-based ceramic coating, and the doped rare earth can cause crystal structure distortion of spinel, so as to improve the radiation property of coating.

KEY WORDS: plasma spraying; Cr_2O_3-TiO_2-based coating; high emissivity; Tb_4O_7 doping; radiation property

高发射率材料主要通过热辐射形式将热量传导出去，在高温下表现出优异的辐射性能，具有良好的散热、节能作用。高温高发射率材料应用领域广泛，既可应用于航天飞行器表面，将因气动加热带来的热量辐射回空间环境中，起到散热、降温的作用；也可应用于工业窑炉、石化加热炉等内壁，使更多的热量在炉内反复辐射，提高炉体内的热交换效率，延长高温炉的使用寿命[1-2]。

国外自 20 世纪 60 年代起，对高温高发射率材料展开研究，最初主要是用于涂料及整体烧结陶瓷块体材料。美国、英国、日本等国研究分析了 SiC、Fe_2O_3 等具有良好辐射性能的材料，发现单一材料反映出来的辐射性能有限，并且 SiC、Fe_2O_3 等在使用过程中发射率明显下降，可通过掺杂稀土氧化物来提高材料的发射率[3-5]。国内对于高发射率材料的研究从 20 世纪 80 年代兴起。徐庆等[6]采用 Fe_2O_3、MnO_2、Co_2O_3、CuO 过渡金属氧化物为原料，高温固相合成立方尖晶石固溶体，其在 2.5~25 μm 特定波段具有较高的发射率。税安泽等[7]以过渡金属氧化物 Fe_2O_3 和 MnO_2 为主要原料，掺杂少量的 CuO 和 Co_2O_3，制得的材料在整个红外波段内都具有较高的发射率。闻荻江等[8]通过固相合成法制备 Sm^{3+}稀土离子掺杂的陶瓷材料，其在大于 8 μm 波段的平均发射率超过 0.90。张英等[9]制备出稀土离子掺杂 Co_2O_3-ZnO-NiO-Fe_2O_3 陶瓷材料，Ce^{3+}含量为 0.5%时，8~14 μm 波段的发射率超过 0.90。目前，对由多种过渡金属氧化物以及稀土掺杂组成的混合结构高发射率材料在高温条件下的发射率研究比较少。

本文采用团聚造粒和高温烧结法制备掺杂 Tb_4O_7 的 Cr_2O_3-TiO_2 基粉体，利用大气等离子喷涂技术在钛合金表面制备了具备尖晶石结构和钙钛矿混合结构的 Tb_4O_7 掺杂型 Cr_2O_3-TiO_2 基高发射率涂层，分析了涂层的物相及显微组织结构，并探讨其高温辐射性能。

1　试验

1.1　试验材料

将 Cr_2O_3 粉（纯度≥99.9%，1~10 μm，沈阳石化微粉材料有限公司）、TiO_2 粉（纯度≥99.9%，1~10 μm，沈阳石化微粉材料有限公司）、NiO 粉（纯度≥99.5%，1~10 μm，江苏泰禾金属工业有限公司）、Tb_4O_7 粉（纯度≥99.0%，1~10 μm，赣州立业稀土有限公司）按照表 1 所示配比进行混合，对应的试样标记为 TB2.5、TB5.0、TB7.5，再以 $m_{原料}$:$m_{乙醇}$=1:1 加入无水乙醇，放入尼龙罐中，以 ZrO_2 球作为球磨介质球磨 24 h。然后将混合浆料取出，置于喷雾干燥设备中进行团聚造粒处理，最后将获得的团聚粉体置于马弗炉中在 1600 ℃下烧结 3 h，制得复合粉体材料。

表 1　Cr_2O_3-TiO_2 基高发射率涂层粉末配比
Tab.1 Powder component ratio of Cr_2O_3-TiO_2 based high emissivity coating

wt.%

试样标号	Cr_2O_3	TiO_2	NiO	Tb_4O_7
TB2.5	67.5	20	10	2.5
TB5.0	65	20	10	5.0
TB7.5	62.5	20	10	7.5

1.2　涂层制备工艺

采用欧瑞康美科公司（Oerlicon Metco）的大气等离子喷涂设备（喷枪型号 F4MB）制备 NiCrAlY 粘结层（厚度约为 100 μm）和 Cr_2O_3-TiO_2 基复合涂层（厚度约为 300 μm）。表 2 为所采用的大气等离子喷涂工艺参数。采用 TC4 钛合金作为试样基体材料，用于涂层金相组织分析和 XRD 物相检测分析的试样大小为 12 mm×12 mm×8 mm，用于发射率测试的试样尺寸为ϕ25.4 mm×10 mm。

表 2　APS 制备 NiCrAlY 粘结层和 Cr_2O_3-TiO_2 基高发射率涂层的工艺参数
Tab.2 Process parameters for NiCrAlY bonding coat and Cr_2O_3-TiO_2-based high emissivity coating prepared by APS

涂层类型	电流/A	电压/V	主气流量/(L·min^{-1})	辅气流量/(L·min^{-1})	送粉量/(g·min^{-1})	喷涂距离/mm
NiCrAlY	630	68	38	8	45	110
Cr_2O_3-TiO_2基涂层	700	75	38	12	32	100

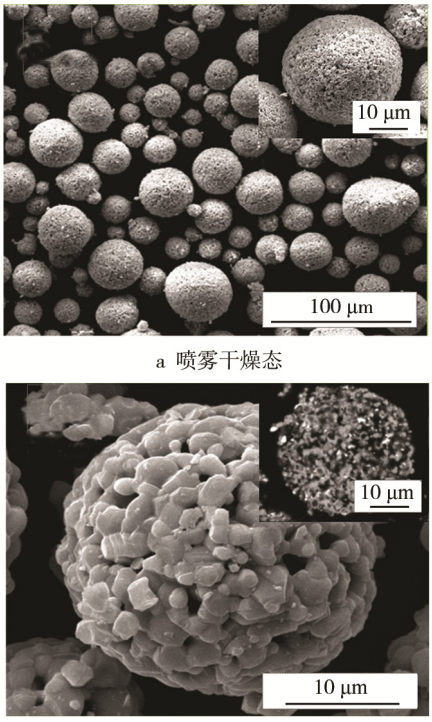
1.3　粉体及涂层性能表征

采用扫描电子显微镜（Quanta 600，FEI，USA）对团聚造粒获得的粉体和等离子喷涂得到的涂层的微观形貌进行分析。采用 X 射线衍射仪（D8，Bruker，Germany）对粉体和涂层进行 XRD 物相检测分析。采用武汉产品质量监督检验所（国家红外及工业电热产品质量监督检验中心）的 IRE-2 型红外辐射测试仪测量涂层的辐射性能（即法向全发射率），测试条件根据 GB/T 7287—2008《红外辐射加热器试验方法》，测试温度为 400~800 ℃，红外辐射测试仪的测量精度为±0.01（比辐射率单位，ε 在 0.30~0.95 范围）。

2　结果及分析

2.1　复合粉体形貌及物相分析

图 1 为 Tb_4O_7 掺杂型 Cr_2O_3-TiO_2 基复合粉体烧结前后的微观形貌。团聚造粒后，粉体球形度较好，表面相对光滑致密，几乎无孔洞。从图 1b 右上角单颗粒粉体截面形貌可以看出，Cr_2O_3、TiO_2、NiO、Tb_4O_7 四种原始粉末在单个球形颗粒中呈弥散分布。团聚造粒后的粉体经过烧结后出现孔隙，并且颗粒之间发生“融合”，颗粒之间界面模糊，粉体的流动性略有下降（喷雾干燥态粉体的流动性由 36 s/50 g 降到 58 s/50 g）。这是由于粉体中的粘结剂和残余水分在高温烧结条件下发生挥发、蒸发，造成粉体中形成孔洞，随着烧结温度的升高，孔隙增多，这些孔隙阻碍了粉体顺畅流动，相互之间摩擦力增大，从而造成粉体流动性变差。



a 喷雾干燥态

b 喷雾干燥+1600 ℃高温烧结态

图 1　Cr_2O_3-TiO_2 基复合粉体烧结前后表面及剖面微观形貌照片

Fig.1 Surface and cross-section morphology of Cr_2O_3-TiO_2-based composite powder before and after sintering: a) Spray dried state, b) Spray dried +sintered state at 1600 ℃

图 2 为 Tb_4O_7 掺杂型 Cr_2O_3-TiO_2 基复合粉体烧结前后 XRD 图谱。复合粉体烧结前，原始成分 Cr_2O_3、TiO_2、NiO、Tb_4O_7 没有发生化学反应，但经过烧结后，四种原始粉末之间发生化学反应，粉体中的 Cr_2O_3、TiO_2、NiO 含量有所降低，部分 Cr_2O_3、TiO_2、NiO 的衍射峰甚至消失，并在相应的峰上出现衍射强度极高的 $NiCr_2O_4$ 尖晶石相，同时伴随 $TbCrO_3$、$TiCrO_3$ 两种钙钛矿结构相生成。

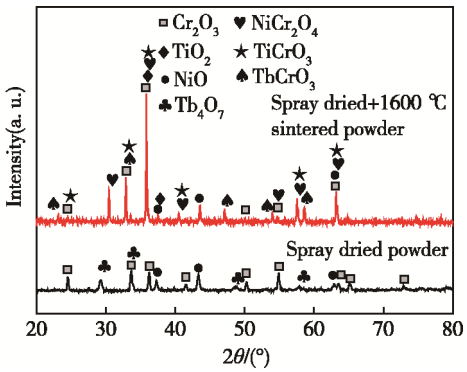
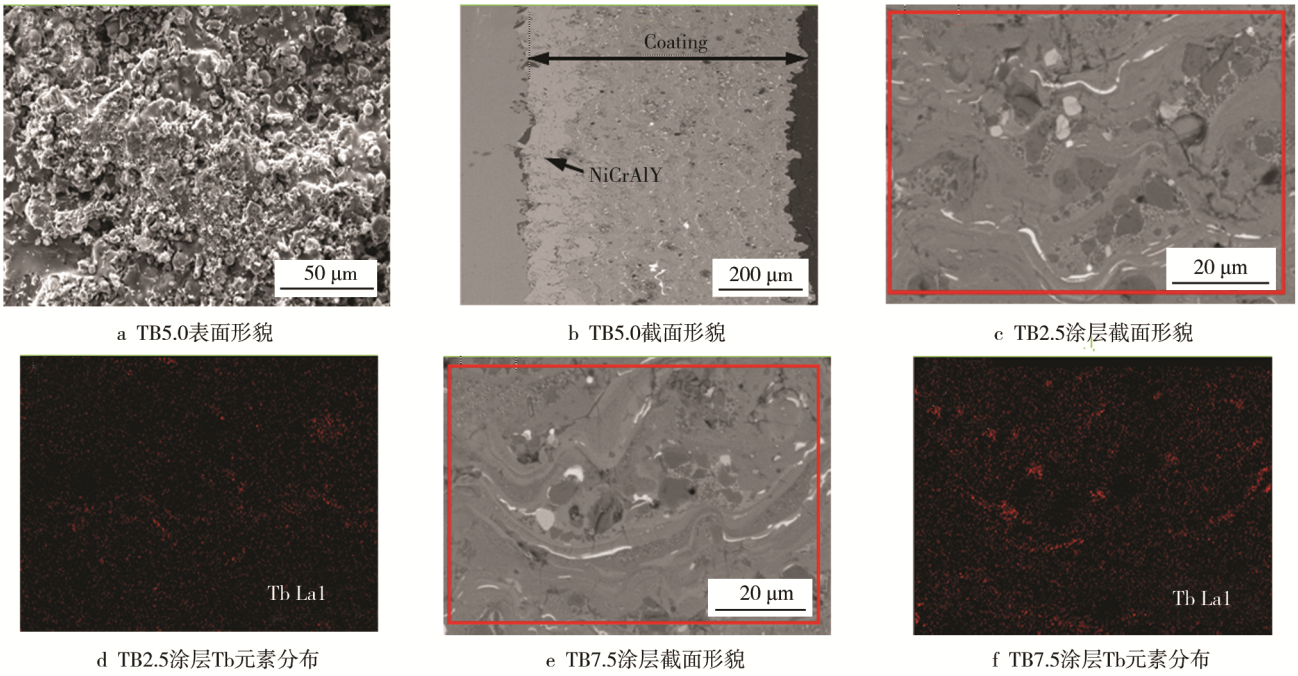


图 2　Cr_2O_3-TiO_2 基复合粉体烧结前后 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Cr_2O_3-TiO_2-based composite powder before and after sintering

2.2　涂层的形貌

Tb_4O_7 掺杂型 Cr_2O_3-TiO_2 基复合涂层表面和截面微观组织形貌如图 3 所示。从图 3a 可以看出，涂层表面熔融态颗粒呈现“煎蛋”状铺展，这是由于熔化后的陶瓷粉末快速撞击到基体时产生铺展效应造成的。从图 3b 可见，涂层呈典型的热喷涂层状结构，涂层熔化状态较好，扁平化程度较高，且 NiCrAlY 粘结层与 Cr_2O_3-TiO_2 基复合涂层、钛合金基材均结合良好，三者之间无明显界面出现，粘结层起到较好的过渡、缓冲作用。涂层截面放大后可以发现，层状结构之间的夹杂为部分未完全熔融颗粒，孔隙主要出现在未熔融粒子搭接的边缘处，如图 3c、e 所示。从图 3d、f 元素面扫描图可以看出，涂层中掺杂的 Tb 元素分布较为均匀，且随着 Tb_4O_7 掺杂量的增大，Tb 元素含量逐渐提高。另外，涂层中局部存在富 Tb 区（对应图 3e 所示的亮白色未熔颗粒或扁平化组织），这是由未发生化学反应的游离态 Tb_4O_7 颗粒所造成的 Tb 元素富集区。从图 3c、e 截面形貌可以看出，富 Tb 区同时也是孔隙较多的区域。因此，可通过提高粉末的熔融程度，减少未熔颗粒的数量，从而降低涂层中的孔隙率。



a TB5.0表面形貌　b TB5.0截面形貌　c TB2.5涂层截面形貌

d TB2.5涂层Tb元素分布　e TB7.5涂层截面形貌　f TB7.5涂层Tb元素分布

图 3　Cr_2O_3-TiO_2 基涂层微观形貌照片

Fig.3 Microstructure of Cr_2O_3-TiO_2-based coating: a) Surface morphology of TB5.0; b) Cross-section morphology of TB5.0; c,d) Cross-section morphology and Tb element distribution of TB2.5 coating; e,f) Cross-section morphology and Tb element distribution of TB7.5 coating

2.3　涂层 XRD 物相分析

图 4 为 Tb_4O_7 掺杂 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层 XRD 图谱。从图 4 可以看出，三种涂层的衍射峰基本一致，均出现了 $NiCr_2O_4$ 尖晶石结构相和 $TiCrO_3$、$TbCrO_3$ 两种钙钛矿结构相，这与烧结态粉体的物相基本一致，说明等离子喷涂过程未对粉体中的相结构产生影响，粉体中的尖晶石结构相经等离子喷涂后被完好保存到涂层中。当 Tb_4O_7 掺杂量为 2.5%时，涂层中以 $NiCr_2O_4$ 尖晶石结构相和 $TiCrO_3$ 为主，随着 Tb_4O_7 掺杂量的提高，涂层中形成了 $TbCrO_3$。掺杂量为 7.5%的 TB7.5 样品中，$NiCr_2O_4$ 尖晶石结构相的衍射峰相对 TB5.0 样品的有放大趋势，同时两种钙钛矿结构相（$TiCrO_3$、$TbCrO_3$）的衍射峰也出现了增强现象。$NiCr_2O_4$ 尖晶石和 $TiCrO_3$、$TbCrO_3$ 钙钛矿同时出现在一种涂层材料中，可大幅提高涂层的辐射性能[10]。

$NiCr_2O_4$ 尖晶石是 AB_2O_4 型晶体的代表性结构，其中 A 离子为二价正离子，位于四面体间隙中，B 离子为三价正离子，位于八面体间隙中，其结构在高温下比较稳定。涂层体系中的过渡金属离子 Ti^{4+}以及掺杂的稀土元素离子 Tb^{4+}、Tb^{3+}能替代 $NiCr_2O_4$ 结构中离子半径相近的 Ni^{2+}、Cr^{3+}，使得单一晶体结构的整齐度被掺杂离子破坏，晶格结点上占据的离子变得多样化，掺杂后晶胞在价态、离子半径、体积和质量等方面均发生了不同程度的改变，晶胞体积变化必然会引起晶体结构产生畸变，晶格对称性明显降低，Tb^{4+}、Tb^{3+}掺杂离子与尖晶石结构中原有离子存在较大的偶极矩，当晶格发生振动时，偶极矩会进一步增大。$NiCr_2O_4$ 尖晶石本征晶体辐射条带与由 Tb^{4+}、Tb^{3+}等掺杂离子能级跃迁产生的辐射光谱条带相互叠加、放大，进而形成很宽的强辐射条带，从而提高涂层发射率[11-12]。另外，$TiCrO_3$ 和 $TbCrO_3$ 属于典型钙钛矿结构，这种钙钛矿结构自带位错、空位等内部微观缺陷，晶体内部正负电荷的中心无法重合，从而产生相应的电偶极矩，增强晶格振动的活性和辐射带，从而进一步改善涂层的辐射性能[13-14]。

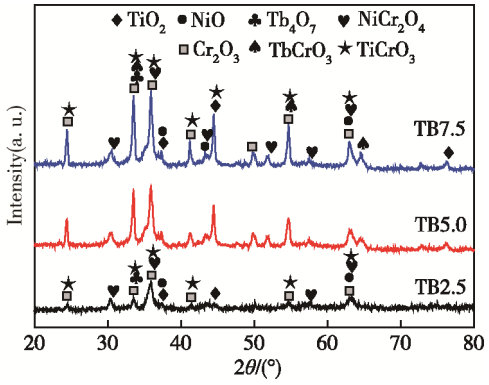


图 4　不同 Tb_4O_7 掺杂量 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Cr_2O_3-TiO_2-based coating with Tb_4O_7 in different doping ratio

2.4　Tb_4O_7 掺杂量对涂层辐射性能的影响

图 5 为不同 Tb_4O_7 掺杂量 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层辐射

性能。从图 5 可以看出，掺杂 Tb_4O_7 的 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层的法向全发射率相比无掺杂的均有提高，Tb_4O_7 掺杂量较小时，涂层发射率变化不明显；而随着 Tb_4O_7 掺杂量的增多，涂层发射率逐渐上升。这是由于随着 Tb^{4+}、Tb^{3+}掺杂增多，促使 $NiCr_2O_4$ 尖晶石结构中更多的 Ni^{2+}、Cr^{3+}被取代，生成更多的 $TbCrO_3$ 钙钛矿结构化合物，从而提高了涂层的辐射性能。掺杂量为 7.5% 的 TB7.5 样品在 400~800 ℃时的法向全发射率均超过 0.90，且在 600 ℃时样品的法向全发射率达到极值 0.91。

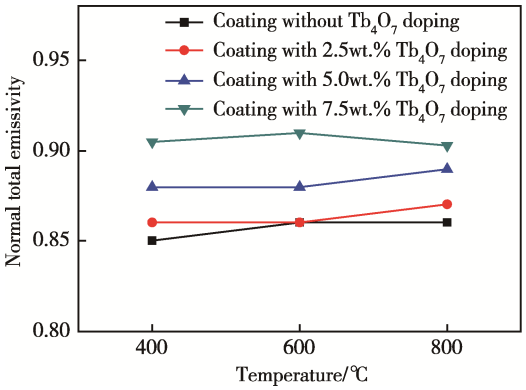


图 5　不同掺杂比例的 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层辐射性能

Fig.5 Radiation property of Cr_2O_3-TiO_2-based coating with Tb_4O_7 in different doping ratio

3　结论

1）采用团聚造粒和致密化工艺制备了适用于大气等离子喷涂的 Tb_4O_7 掺杂型 Cr_2O_3-TiO_2 基复合粉体。团聚造粒后，复合粉体的球形度好，表面较光滑致密，几乎无孔洞，原始粉末在球形颗粒中弥散分布。经过烧结后，粉体颗粒之间发生“融合”反应生成 $NiCr_2O_4$ 尖晶石结构相，同时伴随 $TiCrO_3$、$TbCrO_3$ 钙钛矿相生成。

2）采用大气等离子喷涂制备的 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层呈典型的热喷涂层状结构，涂层熔化状态较好，扁平化程度和致密度较高，且 NiCrAlY 粘结层与 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层、基材均结合良好。

3）掺杂 Tb_4O_7 的 Cr_2O_3-TiO_2 基涂层的发射率相比无掺杂的均有提高，并且随着 Tb_4O_7 掺杂量的增多，涂层发射率逐渐上升，当 Tb_4O_7 掺杂量达 7.5%时，涂层在 600 ℃时的法向全发射率达到 0.91。

4）$NiCr_2O_4$ 尖晶石本征晶体辐射条带与由 Tb^{4+}、Tb^{3+}等掺杂离子能级跃迁产生的辐射光谱条带相互叠加、放大，进而形成很宽的强辐射条带，从而提高涂层的辐射性能。

参考文献：

[1] HE X D, LI Y B, WANG L D. High Emissivity Coatings for High Temperature Application: Progress and Prospect[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 5120- 5129.

[2] THROCHAROUS E, DESHPANDE R, DILLON A C. Evaluation of a Pyroelectric Detector with a Carbon Multiwalled Black Coatings in the Infrared[J]. Applied Optics, 2006, 45(6): 1093-1097.

[3] 汤大新，杨钧，王淑华. 日本红外辐射陶瓷材料的最新进展[J]. 物理, 1988, 17(11): 666-670.
TANG Da-xin, YANG Jun, WANG Shu-hua. The Lastest Development of Infrared Radiation Ceramic Materials in Japan[J]. Physics, 1988, 17(11): 666-670.

[4] HIDDEN G, BOUDOU L, MARTINEZVEGA J. Development of Nanoparticle-Polysiloxane Composites for Spacecraft Applications[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(8): 1079-1084.

[5] CRESSIE E, HOLCOMBE J R, LLOYD R. High Emissivity Coating: US, 5668072A[P]. 1997-09-16.

[6] 徐庆，陈文. Fe-Mn-Co-Cu 体系尖晶石的结构和红外辐射特性[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 385-388.
XU Qing, CHEN Wen. Microstructure and Infrared Radiant Properties of Fe-Mn-Co-Cu System Spinel[J]. Acta Mineralogiga Sinica, 2001, 21(3): 385-388.

[7] 税安泽，蔡洪兵，张全胜. 高发射率红外辐射涂料的制备与性能研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(4): 1008-1013.
SHUI An-ze, CAI Hong-bing, ZHANG Quan-sheng. Study on Preparation and Properties of Infrared Radiant Coating with High Emissivity[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(4): 1008-1013.

[8] 张英，闻荻江. Sm^{3+}掺杂 $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 红外辐射陶瓷材料的研究[J]. 红外技术, 2008, 30(1): 54-56.
ZHANG Ying, WEN Di-jiang. Study on Sm^{3+} Doped $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ Infrared Radiant Ceramics[J]. Infrared Technology, 2008, 30(1): 54-56.

[9] ZHANG Ying, WEN Di-jiang. Infrared Emission Properties of RE (RE= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy) and Mn Co-doped $Co_{0.6}$ $Zn_{0.4}Fe_2O_4$ Ferrites[J]. Materials Chemistry Physics, 2012, 131: 575-580.

[10] 姜泽春，陈大梅，李文瑛. 尖晶石族矿物的热辐射性质研究[J]. 矿物学报, 1993, 13(4): 382-390.
JIANG Ze-chun, CHEN Da-mei, LI Wen-ying. Thermally Radiative Properrties of Spinel-group Minerals[J]. Acta Mineralogiga Sinica, 1993, 13(4): 382-390.

[11] 欧阳德刚，胡铁山，罗安智. 高辐射材料辐射机理的研究[J]. 钢铁研究, 2002, 2(1): 40-43.
OUYANG De-gang, HU Tie-shan, LUO An-zhi. Study on Radiant Mechanism for High Radiant Materials[J]. Research on Iron & Steel, 2002, 2(1): 40-43.

[12] 张英，闻荻江. Tb^{4+}掺杂 $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 尖晶石红外辐射材料的合成[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(2): 341-344.
ZHANG Ying, WEN Di-jiang. Synthesis of Tb^{4+} Doped $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ Infrared Radiant Spinel Materials[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2008, 37(2): 341-344.

[13] 李统业，王豫. 稀土氧化物基功能陶瓷的非线性电学行为研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2009.
LI Tong-ye, WANG Yu. Study on Nonlinear Electrical Behavior of Rare Eearth Oxide Based Functional Ceramics[D]. Chengdu: Southwest Jiao Tong University, 2009.

[14] 刘芸芸. 大气等离子喷涂法制备高温高红外辐射率陶瓷涂层[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
LIU Yun-yun. Atmosphere Plasma Spray to Produce Ceramic Coating with High Infrared Emissivity at High Temperature[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.