

碳基陶瓷隔热瓦表面高发射耐烧蚀 抗氧化涂层的制备及性能

李奕臻, 朱时珍, 王 辉, 马 壮, 柳彦博

(北京理工大学 冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 本实验采用大气等离子喷涂技术在碳基陶瓷隔热瓦 ZrB_2 -SiC-玻璃内涂层表面制备镍铬尖晶石高发射涂层以提高其抗氧化耐烧蚀性能。利用 XRD 和 SEM 对粉体和涂层的相结构和微观形貌进行分析, 采用氧-乙炔火焰对涂层进行烧蚀试验。结果表明, 在 Cr_2O_3 :NiO 摩尔比为 1:1.2, 1200 °C 固相反应 2 h 后, 可以得到物相较纯的 $NiCr_2O_4$ 尖晶石粉体; Cr_2O_3 :NiO 摩尔比不变, 掺入质量分数 15% TiO_2 、25% MnO_2 , 1200 °C 固相反应 2 h 可以得到复杂的混合尖晶石粉体。纯 $NiCr_2O_4$ 涂层及掺杂 $NiCr_2O_4$ 涂层的发射率在 1~22 μm 波段分别达到 0.955 和 0.954。喷涂后纯 $NiCr_2O_4$ 发生了轻微的分解, 发射率有所降低, 而掺杂 $NiCr_2O_4$ 相结构稳定, 不易分解, 发射率稳定。氧-乙炔火焰烧蚀考核结果表明, 当火焰温度高于 2000 °C 时, 掺杂 $NiCr_2O_4$ 涂层表面温度比纯 $NiCr_2O_4$ 涂层降低了 240 °C, 其红外辐射性能优于纯 $NiCr_2O_4$ 涂层。掺杂 $NiCr_2O_4$ 涂层能耐受大于 2000 °C/300 s 烧蚀考核, 具有良好的高发射耐烧蚀性能。

关键词: 碳基陶瓷隔热瓦; 耐烧蚀高发射涂层; 等离子喷涂; 镍铬尖晶石

中图分类号: TQ174.75⁺8.16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0533-07

碳基陶瓷隔热瓦因为具有耐高温、低密度、低热传导系数等优异性能, 在高温热防护领域具有巨大发展潜力^[1-4]。但是其表面疏松多孔、强度低, 碳纤维在 450 °C 以上的有氧环境中易氧化, 制约了其在飞行器热防护领域的应用^[5,6], 对其进行涂层防护可以有效地提高其服役能力^[7,8]。基于其高温高压高速含氧气流的服役环境, 涂层应具有较高的红外辐射性能, 将热量向外辐射, 在降低自身温度的同时进一步起到隔热作用^[9-13]。

由维恩位移定律可知, 要使材料在高温下具有高发射率, 则需要提高材料在 1~5 μm 波段的发射性能。对材料进行合理的掺杂, 使自由载流子、杂质载流子吸收增加, 可以改善材料在 1~5 μm 波段的红外辐射性能^[14,15]。由基尔霍夫定律可知, 材料的吸收率越大, 其发射率也越大, 由于掺杂离子使晶体缺陷增加, 晶格振动对称性降低, 非简谐振动增加; 杂质能级的存在还可以产生光谱吸收, 从而使材料全波段的发射率得到提高。尖晶石型晶体属于立方晶系 $Fd3m$ 空间群、 AB_2O_4 型化合物^[16]。其中 A 可以是 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 等二价金属离子, B 可以是 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 等三价金属离子。不同金属离子间易发生类质同象置换, 形成混合尖晶石, 易于进行掺杂^[17]。镍铬尖晶石体系红外辐射陶瓷涂层发射率较高, 是中、

高温高发射率的首选材料, 对其进行掺杂可进一步提高发射率^[18]。顾幸勇等^[19]以 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 为原料, 研究了制备工艺对 Fe-Mn-Cu 系红外辐射陶瓷材料的结构及发射率的影响。研究发现, 在 1090 °C 条件下急冷可得到反尖晶石结构和混合尖晶石结构, 发射率可达到 0.93。叶菲等人^[20]选用 CuO 和 MnO_2 替代 NiO , Mn 可与多种元素形成反尖晶石和混合尖晶石结构, CuO 可以作为助溶剂降低烧结温度, 也可以形成混合尖晶石结构, 在铜基体上喷涂厚度 90 μm 的该红外材料, 最高发射率可以达到 0.90。

目前对于红外辐射材料的应用主要集中于工业窑炉的蓄热节能、涂料的保温等领域^[21], 对其耐烧蚀性能及高温条件下的相稳定性则少有研究。本实验以改善碳基陶瓷隔热瓦的抗氧化耐烧蚀性能为目的, 采用大气等离子喷涂技术在已经制备了 ZrB_2 -SiC-玻璃内涂层的碳基陶瓷隔热瓦基体表面制备镍铬尖晶石高发射耐烧蚀抗氧化涂层, 以探究其高发射性能、相稳定性对高温抗氧化耐烧蚀性能的影响。

1 实 验

所用原料有: Cr_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 及 MnO_2 , 粒度均为 1~3 μm (纯度 99%; 华威锐科有限公司)。碳基陶

瓷隔热瓦, 规格 20 mm×20 mm×10 mm。采用固相法按表 1 配比在 1200 °C 合成纯 NiCr₂O₄ 和掺杂 NiCr₂O₄ 粉体。将原始粉体喷雾造粒得到球形造粒粉, 在 1200 °C 保温 2 h 进行致密化处理, 以提高颗粒的内聚强度。最后将得到的球化粉在制备好的碳基陶瓷隔热瓦的 ZrB₂-SiC-玻璃 (30%) 内涂层表面进行等离子喷涂。采用氧-乙炔火焰对涂层进行烧蚀考核, 使用红外测温仪对其表面实时测温。利用高温热电偶标定不同距离下的焰流的温度。

通过 S-4800 型扫描电子显微镜观察粉体及涂层的微观形貌, 利用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪分析粉体及涂层烧蚀前后的物相变化。采用 PE Lambda750 型红外辐射测量仪对粉体及涂层在室温下法向波段发射率进行检测。采用北京钢铁研究总院制造的 FL4-1 型霍尔流量计 (漏斗法) 对粉体流动性和松装密度进行测量。

2 结果与讨论

2.1 高发射粉体的制备

2.1.1 成分比对纯 NiCr₂O₄ 粉体相成分的影响

由于 NiO 高温下易挥发, 故过量加入一些 NiO 以弥补挥发损失。按照表 1 的配比 a、b 混合原料粉, 1200 °C 下固相反应 2 h。图 1 是不同成分配比粉体固相反应后的 XRD 图谱。配比 a 粉体合成的 NiCr₂O₄ 存在大量

表 1 高发射粉体成分配比

Table 1 Distribution ratio of high emission powder

Process	Cr ₂ O ₃ :NiO (mol ratio)	TiO ₂ content, ω/%	MnO ₂ content, ω/%
a	1:1.6	-	-
b	1:1.2	-	-
c	1:1.2	15	25

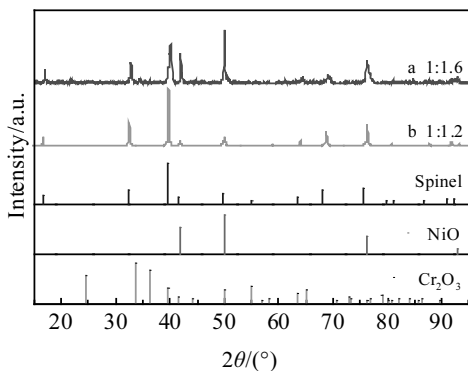


图 1 不同成分配比粉体固相反应后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of powders with different distribution ratios after solid-phase reaction

NiO, 说明粉体中 NiO 含量偏高, 固相烧结过程中 NiO 未完全反应。配比 b 粉体得到较纯的 NiCr₂O₄, 说明 Cr₂O₃ 与 NiO 充分反应。故采用配比 b (Cr₂O₃:NiO=1:1.2), 可制备出纯 NiCr₂O₄ 粉体。

2.1.2 掺杂尖晶石粉体的物相成分

在优化配比的较纯 NiCr₂O₄ 基础上添加 25%MnO₂ 和 15%TiO₂, 1200 °C 下固相反应 2 h 得到掺杂 NiCr₂O₄ 粉体。图 2 是掺杂高发射粉固相反应后的 XRD 图谱。产物的峰位与尖晶石的峰位匹配良好, 存在少量 NiTiO₃。

过渡金属离子间的类质同象置换行为与其离子半径及八面体择位能 (OSPE) 的大小有关。表 2 为各离子半径及八面体择位能。由表 2 可知, 由于 Cr³⁺OSPE 最大, 优先进入八面体间隙, Mn³⁺半径小于 Cr³⁺, OSPE 稍小于 Cr³⁺, 故 Mn³⁺仍可进入八面体间隙。Mn²⁺ OSPE 为 0, 优先占据四面体间隙。而 Ti³⁺八面体择位能较小, 不能进入八面体间隙, 结合 XRD 图谱中 NiTiO₃ 的形成, Ti³⁺的掺杂效果不明显。通过固相反应, 样品中可能有 Ni_(1-y)Mn_y(Mn_xCr_{1-x})₂O₄ 等混合尖晶石相形成。

2.2 喷雾造粒后粉体的性能

经喷雾造粒后制得的高发射团聚粉体, 霍尔流量

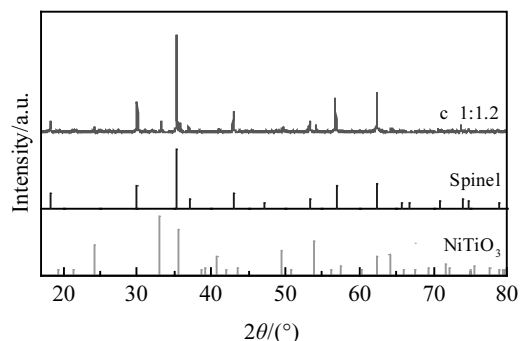


图 2 掺杂 NiCr₂O₄ 粉体固相反应后 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of doped NiCr₂O₄ powder after solid-phase reaction

表 2 各离子半径及八面体择位能

Table 2 Radius and OSPE of each ion

Ion	R/nm	OSPE/J·mol ⁻¹
Mn ²⁺	0.067	0
Mn ³⁺	0.058	105.93
Cr ²⁺	0.073	71.18
Cr ³⁺	0.062	195.53
Ni ²⁺	0.069	95.46
Ni ³⁺	0.056	-
Ti ³⁺	0.067	28.80

计测得纯 NiCr_2O_4 团聚粉松装密度为 1.313 g/cm^3 ，流动性为 60 s/50 g；掺杂团聚粉松装密度为 1.598 g/cm^3 ，流动性为 29 s/50 g。团聚煅烧后的粉体球形度良好，成分分布均匀，流动性好，满足喷涂工艺的要求。

固相反应之后掺杂尖晶石粉体与纯 NiCr_2O_4 粉体均具有较高的发射率，1~22 μm 波段分别为 0.954 和 0.955，3~5 μm 波段发射率分别为 0.932 和 0.924，掺杂尖晶石由于自由载流子、杂质载流子吸收增加，故 3~5 μm 波段发射率略高于纯 NiCr_2O_4 粉。

2.3 等离子喷涂制备涂层的相结构及发射率

图 3 是纯 NiCr_2O_4 粉和掺杂粉通过等离子喷涂制备的涂层的 XRD 图谱。纯 NiCr_2O_4 喷涂后经过高温焰流的冲击，部分分解为 Cr_2O_3 、 NiO ，说明高温下 NiCr_2O_4 稳定性较差。掺杂 NiCr_2O_4 粉喷涂后主要物相仍为复杂尖晶石结构，高温下较稳定，基本没有发生分解。而掺杂粉中少量的 NiTiO_3 相未被检测到，说明在等离子高温焰流下 NiTiO_3 分解挥发，故在喷涂后的涂层中未检测到峰位。喷涂后，掺杂尖晶石涂层和纯 NiCr_2O_4 涂层在 1~22 μm 波段发射率变化不大，分别为 0.945 和 0.931。但是在 3~5 μm 波段，掺杂尖晶石涂层发射率为 0.931，而纯 NiCr_2O_4 涂层由于发生部分分解发射率降至 0.88。

2.4 氧-乙炔火焰烧蚀考核

2.4.1 涂层的抗氧化烧蚀行为

表 3 是纯 NiCr_2O_4 涂层和掺杂涂层烧蚀考核结果。在相同烧蚀距离条件下，掺杂 NiCr_2O_4 涂层表面温度均低于 NiCr_2O_4 涂层，说明掺杂 NiCr_2O_4 涂层在高温下发射率高于纯 NiCr_2O_4 涂层，向外辐射出更多的热量，导致涂层温度较低。

2.4.2 涂层烧蚀后物相分析

图 4a 为纯 NiCr_2O_4 涂层烧蚀后的 XRD 图谱。通

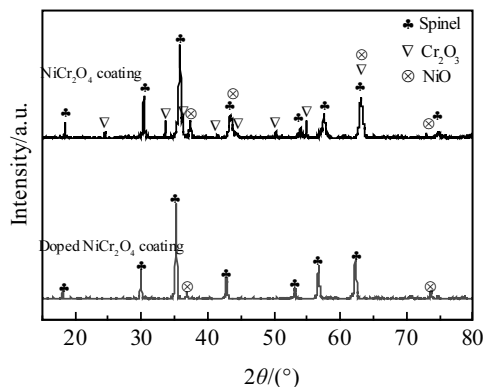


图 3 高发射涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of high emission coating

表 3 高发射涂层氧-乙炔火焰氧化烧蚀考核结果
Table 3 Results of ablation of high emission coating by oxyacetylene flame

Sample	Coating	Time/ s	Distance/ mm	Flame temperature/°C	Surface temperature/°C
1#	NiCr_2O_4	300	145	> 1800	1500
2#	NiCr_2O_4	300	120	> 2000	1600
3#	NiCr_2O_4	300	97	> 2200	1700
4#	Doped NiCr_2O_4	300	145	> 1800	1260
5#	Doped NiCr_2O_4	300	120	> 2000	1360
6#	Doped NiCr_2O_4	300	97	> 2200	1670

过对比 1#、2#及 3#样品的结果可知，随着烧蚀距离的减小，烧蚀温度逐渐升高，衍射峰逐渐变宽。说明 NiCr_2O_4 结晶度逐渐降低，且 NiCr_2O_4 主峰高度降低，存在大量 NiO ，说明温度越高，涂层分解越严重。结晶度的降低及涂层的分解均不利于涂层高发射率的保持。图 4b 是掺杂涂层烧蚀之后的 XRD 图谱。4#、5#和 6#样品检测到的峰位基本可以和尖晶石峰位相匹配，仅存在少量 NiO ，说明与纯镍铬尖晶石涂层相比，掺杂尖晶石涂层高温下不易分解，涂层稳定性更好，而高温相的稳定性可使材料保持高温下的高发射性能。

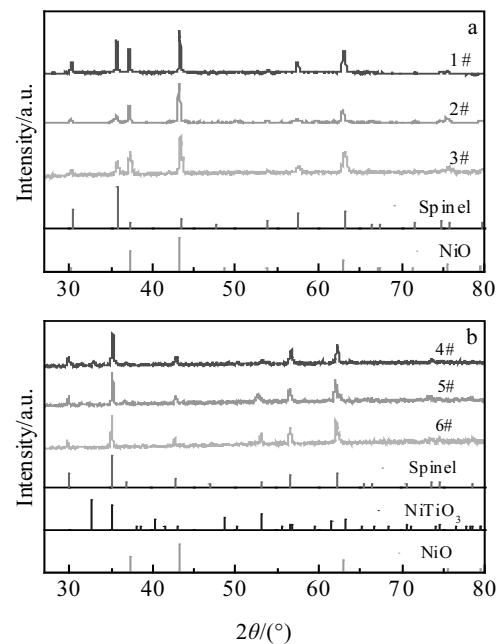


图 4 高发射涂层烧蚀后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of high emission coating after ablation:

(a) NiCr_2O_4 coating and (b) doped NiCr_2O_4 coating

2.4.3 涂层烧蚀后的形貌分析

图 5 是纯 NiCr_2O_4 涂层和掺杂尖晶石涂层样品的烧蚀前后的表面宏观形貌。结合图 4 涂层烧蚀后的物相分析结果，图 5b 纯 NiCr_2O_4 涂层约 1800 °C 烧蚀后表面分解变色，图 5c 纯 NiCr_2O_4 涂层约 2000 °C 烧蚀后颜色变暗，表面有裂纹产生，图 5d 纯 NiCr_2O_4 涂层约 2200 °C 烧蚀后涂层基本分解挥发殆尽，表面有一定的光泽，推测为内层玻璃相逸出所致。而掺杂尖晶石涂层烧蚀后由于高温相稳定性较好，未发生明显的颜色变化。同时由 5d 和 5h 可知，在约 2200 °C 焰流温度的烧蚀条件下，虽然涂层未发生明显的破坏，但该考核温度下基体发生严重变形，显然超出基体的温度承受范围。

图 6 和表 4 是纯 NiCr_2O_4 涂层的 1#~3# 样品烧蚀后的表面微观形貌及表面 EDS 能谱分析结果。在 1800 °C，涂层存在 1 区烧蚀损失严重的疏松的 NiCr_2O_4 和 2 区紧密堆积的未烧蚀尽的 NiCr_2O_4 。到 2000 °C，出现 3 区熔融 NiO 的晶粒，即 NiCr_2O_4 在高温下发生分解生成 NiO ，并且中心区温度较高， NiO 发生了熔融再结晶，区域 4 与 1800 °C 烧蚀时情况一致。2200 °C 时，涂层 5 区由完全流平的玻璃相物质包裹未熔的陶瓷颗粒。能谱分析显示，玻璃相为 SiO_2 和 Al_2O_3 ，此时中心区温度过高，出现裂纹，氧气侵入导致内涂层氧化，内涂层中含有的 ZrB_2 、 SiC 和玻璃相烧蚀后通过烧蚀

缝隙流到涂层表面。陶瓷颗粒含有 Zr 元素，说明内层 ZrB_2 被氧化生成了 ZrO_2 。区域 6 主要是由网状组织包裹矩形颗粒组成。经能谱分析确认，该网状组织是经焰流冲刷后的 NiCr_2O_4 ，其中内部包裹的是 NiO 颗粒。

图 7 和表 5 是掺杂 NiCr_2O_4 涂层的 4#~6# 样品烧蚀后的表面微观形貌及表面 EDS 能谱分析结果。由图 7a, 7d 可以看出，4# 样品烧蚀后，涂层由多边形颗粒紧密堆积在一起，涂层致密。能谱分析发现，颗粒主要含有 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Ni 等元素，说明该多边形晶粒应该是掺杂之后形成的混合尖晶石，尖晶石重结晶后形成致密晶粒堆积的结构。由图 7b 可以看出，5# 样品表面形貌基本和 4# 样品一致，但是放大之后（图 7e）发现涂层中部分晶粒发生挥发，同时更多晶粒发生熔融。结合能谱发现，区域 2 元素主要是 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Ni ，说明突出的掺杂尖晶石被火焰逐渐烧蚀。由图 7c, 7f 可以看出，6# 样品表面形貌与其他 2 个样品相比有很大不同。涂层表面是由多边形晶粒包裹颗粒组成的。颗粒成分主要是 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Ni 、 Si （区域 4），说明颗粒应该是混合尖晶石，而周围多边形晶粒主要成分是 Si 、 C （区域 3）。从宏观形貌图中可以看出，6# 样品发生了一定变形，火焰烧蚀到内层，内涂层玻璃物质流出， SiC 也被带出到外层，从而形成了这种玻璃相连续包裹尖晶石颗粒的结构。

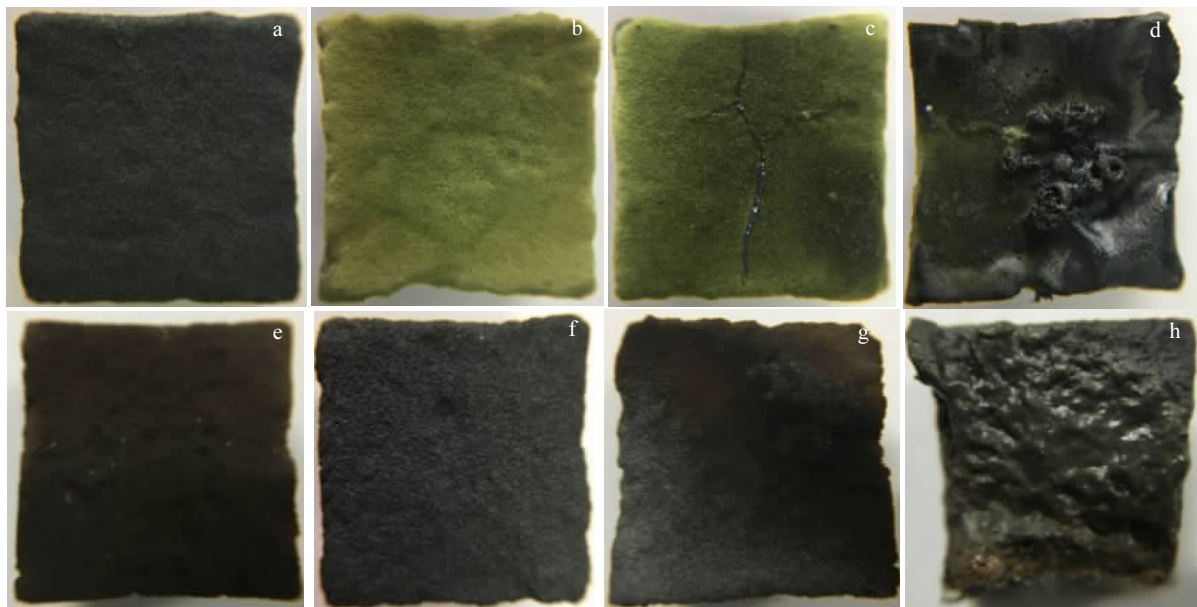


图 5 高发射涂层烧蚀前后表面宏观形貌

Fig.5 Macroscopic morphologies of high-emission coatings before and after ablation: (a) NiCr_2O_4 coating before ablation, (b) 1#, (c) 2#, (d) 3#; (e) doped NiCr_2O_4 coating before ablation, (f) 4#, (g) 5#, (h) 6#

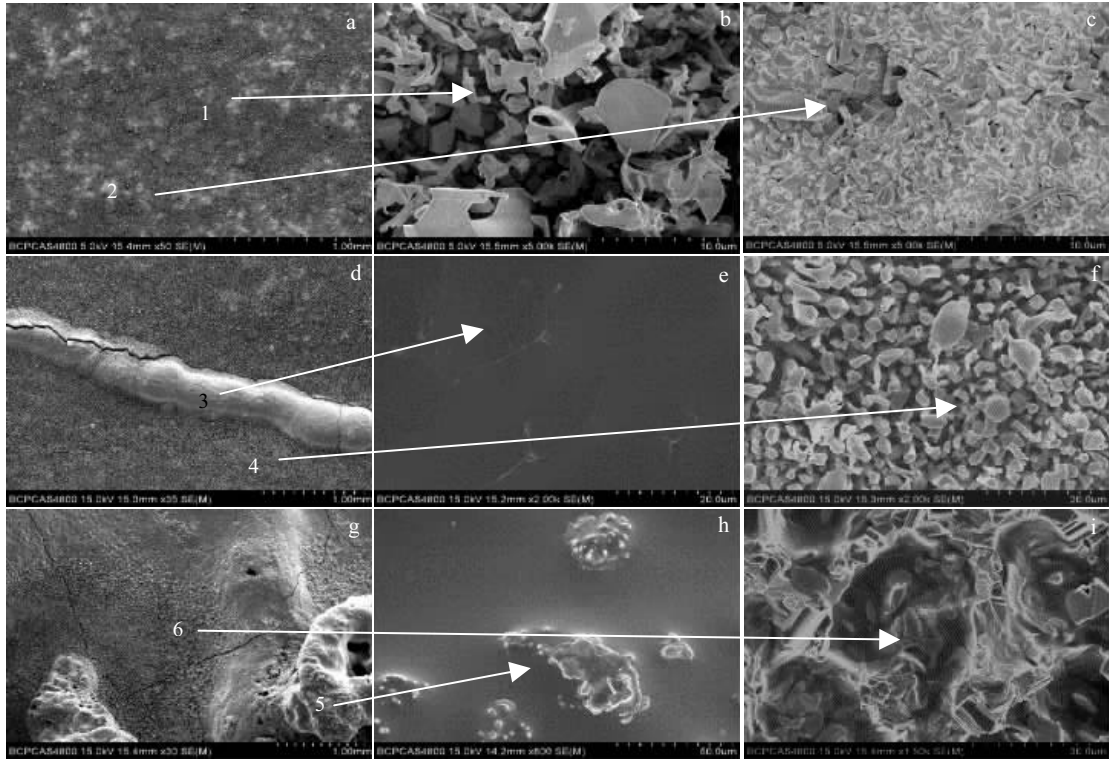


图 6 纯 NiCr₂O₄ 涂层烧蚀后的表面微观形貌

Fig.6 SEM images of the NiCr₂O₄ coatings after ablation: (a~c) 1#, (d~f) 2#, and (g~i) 3#

表 4 图 6 中 NiCr₂O₄ 涂层烧蚀后表面 EDS 能谱分析结果

Table 4 EDS results of the NiCr₂O₄ coatings after ablation marked area 1, 3, 5 in Fig.6 (at%)

Area	Ni	Cr	O	Si	Zr
1	58.45	18.25	23.29	-	-
3	88.95	-	11.05	-	-
5	-	-	16.65	63.19	20.15

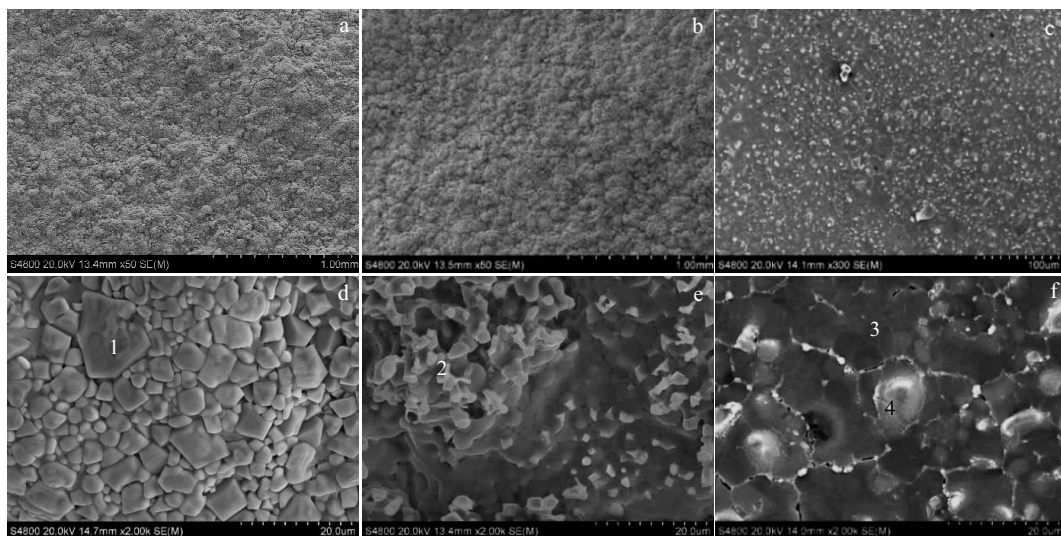


图 7 掺杂 NiCr₂O₄ 涂层烧蚀后的表面微观形貌

Fig.7 SEM images of the doped NiCr₂O₄ coatings after ablation: (a, d) 4#, (b, e) 5#, and (c, f) 6#

表 5 图 7 中掺杂 NiCr₂O₄ 涂层烧蚀后表面能谱分析结果
Table 5 EDS results of the doped NiCr₂O₄ coatings after ablation marked area 1~4 in Fig.7 (at%)

Area	Si	Ti	Cr	Mn	Ni	C	Au	O
1	-	6.76	24.18	33.77	21.74	-	1.12	12.43
2	-	8.26	22.01	32.89	25.11	-	1.57	10.16
3	21.63	4.18	3.80	4.77	4.80	32	0.99	27.82
4	8.22	5.03	39.61	19.12	17.04	-	2.23	8.75

与纯 NiCr₂O₄ 涂层相比, 在相同烧蚀环境下, 掺杂尖晶石涂层表面温度更低, 抗烧蚀效果更好。造成该现象的原因是掺杂尖晶石涂层中的混合尖晶石比纯镍铬尖晶石更稳定, 高温下涂层不易发生分解, 保留了原有尖晶石相。而混合尖晶石相在高温下发射率依然较高, 能更好地起到减少涂层表面热量的作用。此外, 即使外涂层缺陷处产生裂纹, 内涂层的玻璃相也会流出, 形成硅酸盐玻璃相连续相, 阻止氧气进一步侵入。掺杂尖晶石涂层相稳定性更好, 具有更好的耐烧蚀性能。

3 结 论

1) 当 Cr₂O₃、NiO 摩尔比为 1:1.2, 1200 °C 固相反应 2 h 后可以得到物相比较纯的 NiCr₂O₄ 尖晶石粉体; Cr₂O₃:NiO 摩尔比不变, 掺入质量分数为 15%TiO₂、25%MnO₂, 1200 °C 固相反应 2 h 可以得到复杂的混合尖晶石粉体。

2) 采用大气等离子喷涂技术制备纯 NiCr₂O₄ 和掺杂尖晶石高发射外涂层, 2 种涂层发射率在 3~5 μm 波段分别达到 0.924 和 0.932。纯 NiCr₂O₄ 喷涂时发生了轻微的分解, 3~5 μm 波段发射率出现降低, 而掺杂 NiCr₂O₄ 不易分解, 发射率保持稳定。制得的涂层致密, 与内涂层结合良好。

3) 掺杂尖晶石涂层比纯 NiCr₂O₄ 涂层具有更好的高温相稳定性。当火焰温度高于 2000 °C 时, 掺杂尖晶石涂层表面温度比纯 NiCr₂O₄ 涂层降低了 240 °C, 该涂层能耐受大于 2000 °C, 300 s 烧蚀考核, 掺杂尖晶石涂层具有良好的高发射耐烧蚀性能。

参考文献 References

[1] Tului M, Lionetti S, Pulci G *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(18): 4394
 [2] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 5887
 [3] Costil S, Lukat S, Verdy C *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(1-2): 68
 [4] Wang Guanghai(王广海), Chen Yufeng(陈玉峰), Han Ding(韩丁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材

料与工程)[J], 2015, 44(S1): 761
 [5] Zhang Jie(张杰), Wei Xin(魏鑫), Zheng Liming(郑力铭), *et al. Journal of Propulsion Technology*(推进技术)[J], 2008, 29(4): 488
 [6] Yan Liansheng(闫联生), Li Hejun(李贺军), Cui Hong(崔红) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2005(9): 41
 [7] Wu Yongbin(武勇斌), He Xiaodong(赫晓东), Li Mingwei(李明伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S3): 323
 [8] Yang Hailong(杨海龙), Hu Shengbo(胡胜泊), Wang Xiaoting(王晓婷) *et al. Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2016, 46(5): 46
 [9] Chen Yufeng(陈玉峰), Hong Changqing(洪长青), Hu Chenglong(胡成龙) *et al. Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2017(5): 311
 [10] Behrens B, Mark Müller. *Acta Astronautica*[J], 2004, 55(3-9): 529
 [11] Zou Junfeng(邹军锋), Li Wenjing(李文静), Liu Bin(刘斌) *et al. Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2015, 45(4): 10
 [12] Bird R K, Wallace T A, Sankaran S N. *Journal of Spacecraft and Rockets*[J], 2004, 41(2): 213
 [13] Wu Yongbin(武勇斌), He Fei(何飞), Sui Chao(隋超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S3): 275
 [14] Sun Handong(孙汉东), Fan Zhen(樊震), Chang Dading(常大定). *Infrared Technology*(红外技术)[J], 1990, 12(3): 31
 [15] Lu Lei(陆磊), Fan Xi'an(樊希安), Hu Xiaoming(胡晓鸣) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015(1): 38
 [16] Fan Xianping(樊先平), Hong Zhanglian(洪樟连), Weng Wenjian(翁文剑). *Scientific Foundations of Inorganic Non-metallic Materials*(无机非金属材料科学基础)[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2004
 [17] Liu Jun(刘俊), Lei Yuerong(雷跃荣), Chen Ximing(陈希明) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2008, 22(11): 26
 [18] Ouyang Degang(欧阳德刚), Hu Tieshan(胡铁山), Luo Anzhi(罗安智) *et al. Research on Iron and Steel*(钢铁研究)[J], 2002(1): 40
 [19] Gu Xingyong(顾幸勇), Luo Ting(罗婷), Zhang Aihua(张爱华) *et al. Infrared Technology*(红外技术)[J], 2007, 29(8): 472
 [20] Ye Fei(叶菲), Ye Weiping(叶卫平), Cheng Xudong(程旭东). *Infrared Technology*(红外技术)[J], 2010, 32(5): 263
 [21] Gao Guangrui(高广睿), Li Ying(厉英), Hu Dan(呼丹) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(S1): 238

Preparation and Performance of High Emission Ablation-Resistance and Anti-Oxidation Coatings on the Surface of Carbon-Based Ceramic Tile

Li Yizhen, Zhu Shizhen, Wang Hui, Ma Zhuang, Liu Yanbo

(National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A Ni-Cr spinel high-emission ablation-resistant anti-oxidation coating was prepared by atmospheric plasma spraying technology, on the surface of a carbon-based ceramic thermal insulation tile substrate, on which a ZrB₂-SiC-glass inner coating had been prepared. The phase structure and morphology of the powder and coating were examined by XRD and SEM, and the coating was ablated by oxygen-acetylene flame. The results show that when the mole ratio of Cr₂O₃:NiO is 1:1.2, the pure NiCr₂O₄ spinel powder can be obtained by the solid phase reaction at 1200 °C for 2 h. To get complex spinel powder, 15 wt% TiO₂ and 25 wt% MnO₂ were added to the former constitute system and the same fabrication method was applied. The emissivity of NiCr₂O₄ high-emission coatings and NiCr₂O₄-doped high-emission coatings reach 0.955 and 0.954, respectively in the 1~22 μm band. The NiCr₂O₄ slightly decomposes after spraying, and the emissivity is reduced. The Mn-Ti doped NiCr₂O₄ phase structure is stable without decomposition, and the emissivity is stable. The result of the ablation shows that the surface temperature of Mn-Ti doped NiCr₂O₄ coating is lower than that of NiCr₂O₄ coating, decreased by 240 °C, and the infrared radiation performance is far higher than that of NiCr₂O₄ coating, when the flame temperature is higher than 2000 °C. Mn-Ti-doped NiCr₂O₄ coating is more stable than NiCr₂O₄ coating at high temperatures, which keeps high emission performance. The Mn-Ti doped NiCr₂O₄ coating remains stable after the 2000 °C/300 s ablation assessment, maintaining a better radiation and ablation resistance.

Key words: carbon-based ceramic thermal insulation tile; ablation-resistance high emission coating; plasma spraying; Ni-Cr spinel

Corresponding author: Zhu Shizhen, Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68912712, E-mail: zhusz@bit.edu.cn