



热障涂层微观结构的 X 射线与扫描电镜研究

胡鹏飞¹, 林 杰¹, 姜 云¹, 陈静涛¹, 孙银洁², 谢 忱¹, 鲁 波^{1*}

(1. 上海大学 分析测试中心, 上海 200444; 2. 航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

摘要: 高温陶瓷热障涂层的厚度、裂纹、孔隙及孔隙率等微观结构是评价涂层热障性能的关键参考, 该文以三层结构热障涂层为研究对象, 并用三维 X 射线显微镜与扫描电子显微镜, 从二维和三维视角研究了热障涂层形貌、厚度、孔隙及孔隙率等结构特征。涂层服役前后的二次电子和背散射电子扫描分析表明, 涂层具有自愈合层致密性结构和内层非致密瑕疵区存在。三维 X 射线显微镜采集的三维图像大尺度展示了裂纹以及孔隙等微观结构信息。通过灰度值分析, 评判了自愈合层的致密度及其强阻氧性能, 运用各功能涂层灰度值差异对比评判它们之间的结合强度。结果显示, 两种设备的图像解析结果基本一致, 为高温陶瓷热障复合涂层微观结构特征的全面解析提供了可行策略。

关键词: 热障涂层; 微观结构; 孔隙率; 裂纹; 三维 X 射线显微镜; 扫描电子显微镜

中图分类号: TG115; TG174; TQ174

文献标志码: A

DOI: [10.12179/1672-4550.20240439](https://doi.org/10.12179/1672-4550.20240439)

X-Ray and Scanning Electron Microscopy Study of the Microstructure of Thermal Barrier Coatings

HU Pengfei¹, LIN Jie¹, JIANG Yun¹, CHEN Jingtao¹, SUN Yinjie², XIE Chen¹, LU Bo^{1*}

(1. Instrumental Analysis and Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The thickness, cracks, pores, and porosity of high-temperature ceramic thermal barrier coatings are critical parameters for evaluating their thermal barrier performance. This study focuses on three-layer thermal barrier coatings, investigating their morphology, thickness, pores, and porosity from two-dimensional and three-dimensional perspectives using 3D X-ray microscopy and scanning electron microscopy. Secondary electron and backscattered electron scanning analyses of the coatings before and after service reveal a dense self-healing layer structure and the existence of porous defect areas in the inner layer. The three-dimensional images collected by 3D X-ray microscopy reveal microstructural information, such as cracks and pores, on a large scale. Through grayscale value analysis, the density and strong oxygen resistance of the self-healing layer were evaluated, and the bonding strength between the functional coatings was estimated by comparing their grayscale value differences. The results indicate that the findings from the two techniques are basically consistent, providing a feasible strategy for the comprehensive analysis of the microstructural characteristics of high-temperature ceramic thermal barrier composite coatings.

Key words: thermal barrier coatings; microstructure; porosity; cracks; 3D X-ray microscope; scanning electron microscope

C/C 复合材料被广泛用于高温高热气流环境的服役构件, 但碳材料在 500 °C 以上对氧非常敏感^[1]。为保护 C/C 复合材料在高温下免受环境侵蚀, 高温陶瓷涂层技术被广泛研究^[1-2], 其中硅基陶瓷涂层发展相对成熟。随着太空探索、高温极端工况科技等研究的逐步深入, 高温构件的服役

环境更加苛刻, 对涂层的抗高温氧化、抗烧蚀、抗热震等性能提出了更高要求。高温陶瓷涂层的设计和制备研究也随之逐步深入, 多种复合涂层被陆续开发出来。

在材料设计与工艺优化过程中, 结构表征与分析具有重要的指导意义。其中, 针对抗氧化、

收稿日期: 2024-09-02

基金项目: 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术重点实验室一般项目(61429062202); 上海市科委面上项目(20010500200)。

作者简介: 胡鹏飞, 博士, 高级实验师, 主要从事高温陶瓷方面的研究。E-mail: hpf-hqx@shu.edu.cn

* 通信作者: 鲁波, 博士, 实验师, 主要从事高温陶瓷方面的研究。E-mail: lubo@shu.edu.cn

抗烧蚀技术需求,涂层中的孔洞、裂纹等结构瑕疵具有极大的潜在破坏作用^[3],它们的存在会造成氧化加速、涂层断裂脱落等损伤,是制备工艺重点关注的问题。在对这些结构瑕疵表征过程中,目前主要采用扫描电子显微镜技术进行表面和剖面表征,进而推断孔洞、裂纹的存在位置及数量,存在着以偏概全的不足。X 射线显微层析成像技术基于 X 射线对材料密度和原子序数的吸收依赖性,而非表面成像,从一系列 X 射线阴影图像中获得扫描样本的 3D 图像,已成为一种重要的三维结构分析手段,被广泛用于材料学的颗粒和多孔材料分析^[4]。与透射电镜三维重构技术相比,X 射线显微层析成像技术的应用更为简便。近十几年来,X 射线 CT 成像技术发展迅速,三维 X 射线显微镜就是一种新型 CT 成像技术,它融合了传统 CT 技术与光学显微技术的优点,采用了两级放大成像技术,实现了较高的分辨率和图像衬度^[5-6],已被用于解析涂层的结构(形貌、孔隙、厚度、裂纹等)^[7-11]以及生物学等多领域^[12-13],可以实现与扫描电子显微镜分析的互补,多角度对涂层进行结构表征,为制备工艺优化提供支持。

本文使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和场发射 Xradia620 Versa 三维 X 射线显微镜,对服役前后的“SiC-SiCw/ZrB₂-SiC/ZrSiO₄-玻璃(ZAG)”复合涂层进行结构表征,通过对比初始构件和服役后构件的裂纹和孔洞结构特征,分析探讨了复合涂层的自愈合机理和能力。

1 三维 X 射线显微镜成像原理简介

传统显微 CT 依靠几何投影放大直接成像,为实现一定的高分辨,需要的设备体积大、光源成本高(光源焦斑小($\leq 1 \mu\text{m}$)和大光通量);并且对于厚度较大的样品,由于离光源的远近不同,分辨率差异较大,因而不能实现高分辨三维成像。代表性的有比利时 Skyscan 公司的 X 射线 CT 产品(已被 Bruker 收购),具有较大几何放大比,如 MicroCT SkyScan 1174 (Bruker)空间分辨率为 6~30 μm ,低对比度分辨率为 10 μm 。

三维 X 射线显微镜成像在结构上采用两级放大技术,通过光学放大和几何投影放大相结合进行成像,如图 1 所示,其放大倍数等于几何投影放大倍数与光学放大倍数的乘积^[8],分辨率的高低

降低了对几何放大的依赖程度。首先,当射线源固定时,几何放大倍数取决于几何参数 Dis1(样品与光源的距离)和 Dis2(样品与闪烁体的距离),然后,透过样品的 X 射线被探测器的闪烁屏接收转换为空间上连续的可见光,再通过显微成像光路系统将可见光进行放大,最后传送到电荷耦合器件(charge coupled device, CCD)芯片进行图像读出。系统运行时,连续采集多个角度下的投影图像,通过锥束 CT 重建算法得到重建图像。

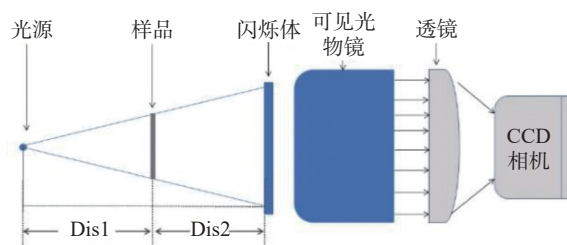


图 1 三维 X 射线显微镜两级放大结构示意图

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 试剂硅(Si, 300 目), 活性炭, Na₂SO₄·9H₂O(AR), Ni(NO₃)₂·6H₂O(AR), 由中国国药化学试剂有限公司提供; ZrSiO₄(1.0~1.2 μm), ZrB₂(1~3 μm), SiC(600~800 nm), 由阿拉丁试剂提供。

仪器: 高温马弗炉(1500 $^{\circ}\text{C}$)。

对于黏合剂, 将质量比为 2:1 的碱性硅溶胶(40 wt%)与 Na₂SiO₄·9H₂O 混合; 对于铝硅酸盐玻璃, 在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 2 h 后水淬, 将其粉碎并研磨成粉末。

C/C 复合材料预处理如下: 以密度为 1.40 g/cm³ 的 C/C 复合材料作为基体, 在表面进行打磨、清洗、干燥后, 将样品浸渍在 2 wt% Ni(NO₃)₂·6H₂O 的乙醇溶液中, 取出干燥。

2.2 “SiC-SiCw/ZrB₂-SiC/ZrSiO₄-玻璃(ZAG)”复合涂层制备及表征

2.2.1 复合涂层结构设计

“SiC-SiCw/ZrB₂-SiC/ZrSiO₄-玻璃(ZAG)”高温陶瓷热障复合涂层结构设计制备工艺如图 2 所示^[14]。

2.2.2 复合涂层表面和纵剖面的微观结构表征

对 1300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理制备的涂层样品和在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 下等温氧化 2 h 的样品, 将涂层采用树脂固定(有

助于观察截面形貌), 切割并抛光, 使用 SEM (JSM-7500F) 做表面扫描, 采集不同倍数的图像; 然后采用树脂包埋涂层, 打磨纵剖面后进行扫描表征, 分别采用二次电子探头和背散射电子探头进行采集。

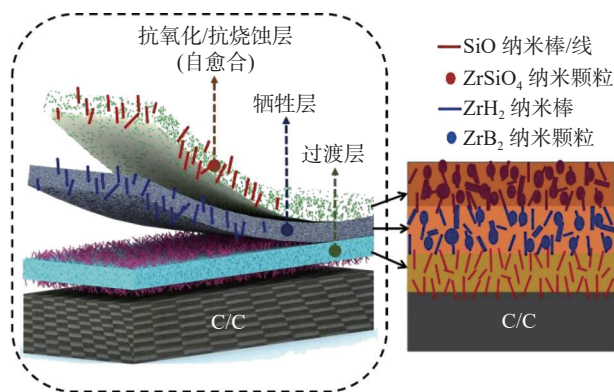


图2 “SiC-SiCw/ZrB₂-SiC/ZrSiO₄-玻璃(ZAG)” 高温陶瓷热障复合涂层结构示意图

2.2.3 复合涂层三维成像表征

采用线切割制备三维成像样品, 如图3所示, 尺寸为5.1 mm×5.1 mm×10.1 mm (长×宽×厚), 宽为沿涂层面的宽度, 厚度为从涂层面纵深至C/C复合材料, 采用三维X射线显微镜(Xradia620 Versa)对复合涂层进行三维成像表征。

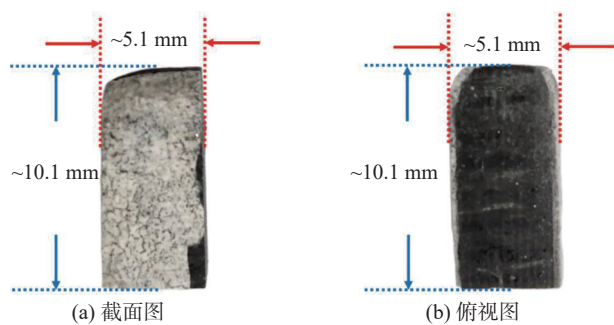


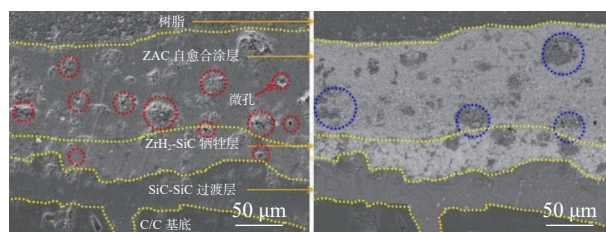
图3 线切割制备三维成像样品照片

3 结果和讨论

3.1 扫描电子显微镜表征结果与分析

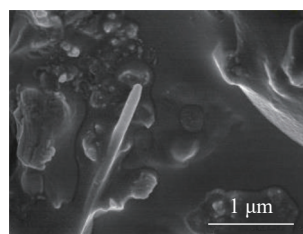
经1300℃热处理后的复合涂层的截面和表面扫描结果如图4所示。涂层的宏观截面二次电子成像照片展示如图4(a)所示, 涂层截面整体致密无明显裂纹, 各层界面处结合较好。涂层截面的背散射电子图像如图4(b)所示, 可以清楚地分辨梯度涂层的分层结构与厚度。其中SiC-SiCw过渡层与C/C基体结合紧密, 厚度约为50 μm。在过渡层与基体的界面处形成了钉扎结构, 增强了

与C/C基底的机械结合力。在ZrB₂-SiC牺牲层和ZAG自愈合层厚度分别约为50 μm和100 μm。二次电子像和背散射电子图像都显示, 在牺牲层与自愈合层中存在一定数量微孔(红色断点圆圈), 这些微孔是封闭孔洞, 未贯穿涂层, 可以预测, 氧气不能通过封闭微孔渗透到C/C基体, 其中存在着少量微孔结构。从背散射电子图像分析这些微孔, 大多分布在背散射信号弱区(蓝色断点圆圈), 结构疏松, 这应该是由材料的分布不均引起的。从各涂层组成成分推测这些微孔分布区应该是SiC和玻璃聚集区, 这些分布不均造成该区受热膨胀与周围区域产生突变, 从而形成微孔以消除应力。



(a) 复合涂层截面的 SEM

(b) 复合涂层截面的背散射电子



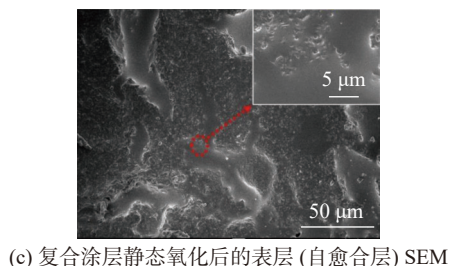
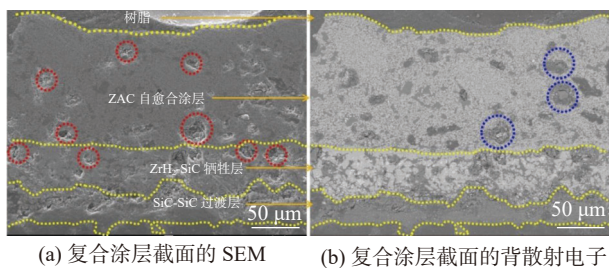
(c) 复合涂层表层 SEM

图4 1300℃热处理制备的复合涂层 SEM 表征图

图4(c)中涂层表面的二次电子图像清晰显示出微裂纹的存在, 微裂纹主要是围绕着颗粒团聚体, 形成原因仍然归因于涂层在形成过程中因膨胀产生的应力在颗粒聚集边缘释放, 结合截面扫描表征, 可以推测, 这些微裂纹并没有向涂层深处延伸。

1500℃等温静态抗氧化2 h后复合涂层的截面和表面 SEM 表征图如图5所示。由图5(a)可以看出, 相比于静态抗氧化试验之前(图4(a)), ZAG自愈合涂层和牺牲层变得致密光滑, 并且微孔数量明显减少(红色断点圆圈); 相比于图4(b)展示的静态抗氧化试验之前涂层的背散射电子图像, 图5(b)背散射电子图像所示涂层中信号弱区结构变的致密(蓝色断点圆圈), 微孔也明显减少。涂层表层的二次电子图像显示, ZAG自愈合

涂层表面光滑且致密, 总体呈流体凝固状, ZrSiO_4 颗粒固体和玻璃熔融流体凝固时紧密固化在一起。



(c) 复合涂层静态氧化后的表层(自愈合层) SEM
图 5 1500 °C 等温静态抗氧化 2 h 后复合涂层的 SEM 表征图

从 SEM 表征结果来看, 它能够提供一个平面视野内的结构信息, 包括颗粒形貌、孔洞和裂纹的存在与数量多少, 至于块体内部孔洞、裂纹的数量及分布缺乏直接的可视表征; 另外, SEM 表征时测试的样品的尺度往往较小, 大尺度表征需要多个区域采集图片, 然后对图像进行对接拼合, 过程相对较为繁琐。此时, 三维 X 射线显微镜可以对样品进行大尺度成像表征, 实现样品内部亚微米或微米级的无损原位三维结构成像, 与扫描电子显微镜相互补充, 实现涂层结构的更全面表征。

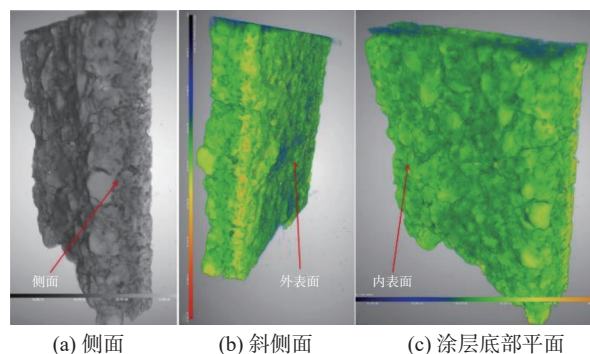
3.2 三维 X 射线显微镜无损原位三维结构成像及涂层内部孔隙分析

使用软件 Drogonfly Pro (Verion 2021.1) 进行三维可视化, 对热障复合涂层样品沿 z 轴方向多幅重建图像进行三维重构(可以用彩色表示涂层结构), 得到样品的不同视角三维结构图如图 6 所示。

如图 6(a)所示, 整体来看, 各层的灰度对比度很小, 这主要是由于自愈合涂层的主要元素锆、硅、氧(ZrSiO_4 -玻璃)的平均原子序数与过渡-牺牲层的主要元素锆、硅、碳(ZrB_2 -SiC)的平均原子序数差异不大, 两者线衰减系数相近, 难以通过图像处理的方法直接将二者清晰分割开来。本文采用不同深度选择工作单元, 以对应自愈合涂层和过渡-牺牲层结构的方式。另一方面, 内表面和外表面是凹凸不平的, 如图 6(b)和图 6(c)所示, 尤

其是内表面, 这也说明过渡层与基体之间存在许多锚定结构, 将极大增加复合涂层与基底的结合强度, 这些凹坑结构将增大孔隙率的统计值(软件以其低灰度值认定为孔隙)。

从图 6(b)斜侧面图中可以发现一条明显的裂纹, 这是在 SEM 表征中没有采集到的。这条裂纹长度较长, 关键的是它已经贯穿整个复合涂层, 深入到涂层底部, 这会造成 C/C 复合材料的直接氧侵蚀, 是极具危害的。从图 6(c)可见复合涂层内层存在着多处环状裂纹, 但这些环形裂纹并没有向外层涂层延伸, 不会造成氧的渗入侵蚀, 产生这些环状裂纹的原因, 可能与过渡层中 SiC 纤维没有达到最优掺杂量有关。这将是随后制备合成实验调控的一个重点, 并且可以推测贯穿裂纹与纤维状 SiC 和 ZrB_2 的配料和分布有关, 这是后期工艺调控的另一个重点。



(a) 侧面 (b) 斜侧面 (c) 涂层底部平面
图 6 不同视角的 X 射线显微三维结构图

如上所述, 本文由浅及深选择工作单元分别代表自愈合层和过渡-牺牲层, 分别为大约 $313.80 \mu\text{m} \times 135.70 \mu\text{m} \times 39.01 \mu\text{m}$ ($185 \text{ px} \times 80 \text{ px} \times 23 \text{ px}$) (宽(w) × 高(h) × 深(d))和 $91.60 \mu\text{m} \times 103.47 \mu\text{m} \times 47.49 \mu\text{m}$ ($54 \text{ px} \times 61 \text{ px} \times 28 \text{ px}$) (宽(w) × 高(h) × 深(d))的单元, 它们的内部孔隙的三维分布如图 7 所示。体积孔隙率是材料内部的孔隙体积占材料总体积的比例, 计算公式为:

$$P_v = \frac{V_p}{V} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P_v 为体积孔隙率, V_p 为该组成部分内部孔隙所占的体积, V 为该组成部分的总体积, 包括孔隙所占的体积。

自愈合层内部孔隙的位置、形状、分布及密集程度如图 7(a)所示, 最外层出现切面平整的孔隙, 可以归因于表面的凹坑, 层内孔隙多为孤立状态存在, 大的孔隙直径大约 $20 \mu\text{m}$ 左右, 呈均

均匀分散状态, 联孔结构不多, 孔隙率为 12.36%。过渡-牺牲层内部孔隙的形状、位置、分布及密集程度如图 7(b)所示, 相比于自愈合层, 过渡-牺牲层内孔隙出现较多的联孔结构, 但并未形成通

孔, 孔隙形态很不规则, 大小差异较大, 这可能是一些堆积孔, 由于服役保温时间较短, 这一层并未熔融或被自愈合层的熔融玻璃填充, 大的孔隙直径大约为 $30\ \mu\text{m}$ 左右, 孔隙率为 18.12%。

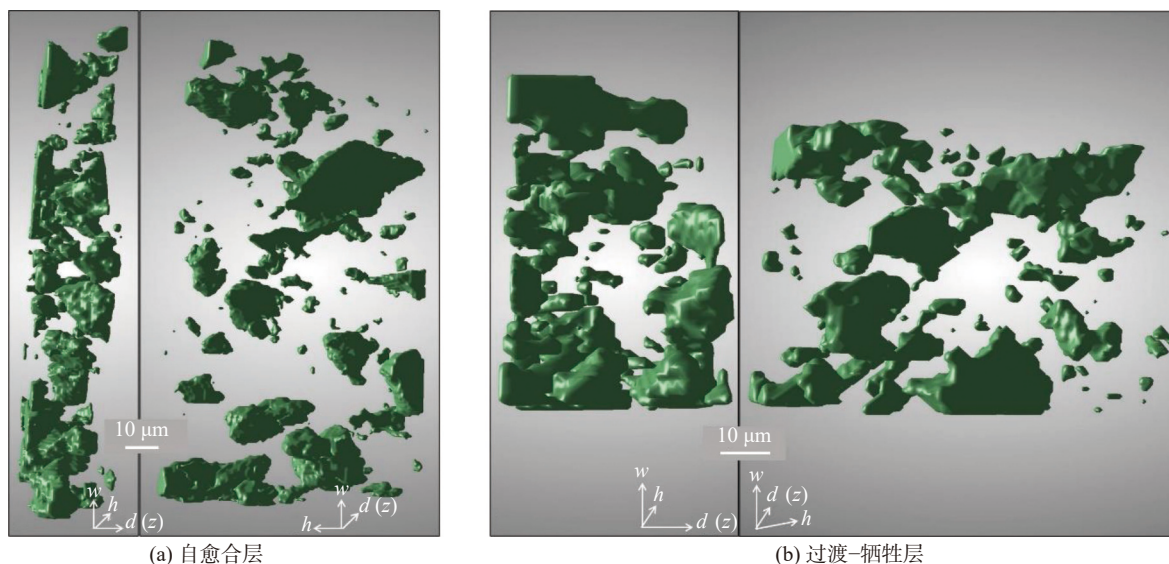


图 7 自愈合层和过渡-牺牲层的孔隙分析图

3.3 扫描电子显微与三维 X 射线显微表征结果对比

SEM 和 X 射线显微镜(X-ray microscope, XRM)在高温陶瓷热障涂层的微观结构分析中各有优势和特点。SEM 具有极高的分辨率, 能够细致观察涂层表面的微观形貌, 尤其适合用于检测涂层表面的孔隙、裂纹及颗粒形态; 能够清晰显示孔隙、裂纹和涂层的层次结构, 在纳米到微米级的特征观察上尤为精准。然而, SEM 的缺点是只能提供表面信息, 难以展现涂层的内部结构和三维空间中的孔隙分布, 因此无法全面反映涂层的全貌。更重要的是, 当分析涂层表面孔隙与裂纹时, 由于制样线切割时的应力作用, 不可避免地对孔隙或裂纹造成影响。

相比之下, XRM 可以通过 X 射线穿透样品, 生成涂层的三维图像, 提供更全面的内部结构信息。它无损检测的特性使其能够非破坏性地分析涂层内部的孔隙、裂纹、涂层厚度及密实度等微观特征, 因此在研究涂层深层结构时具有显著优势。然而, 由于 XRM 的分辨率通常低于 SEM, 因此在细节观测上不如 SEM 精细, 尤其是在微米级及以下的孔隙和裂纹观测中, 可能不如 SEM 敏感。综合来看, SEM 适用于精细的表面分析和局

部细节观察, 而 XRM 则更擅长于获取三维的内部结构信息, 两者互为补充, 可以为高温陶瓷热障涂层的微观结构分析提供更全面、精准的视角。

如表 1 所示, 根据拼接 SEM 照片以及 X 射线显微三维结构模型, 对复合涂层进行了图像数据的统计与量化。

在 SEM 和 XRM 的表征中, 涂层的厚度有小幅差异, 表明两种方法在表征大尺寸特征(如涂层总厚度)时具有较高的相似性。在 $1500\ ^\circ\text{C}$ 等温氧化后, SEM 显示的平均孔径分别为 $8.45\ \mu\text{m}$ (过渡-牺牲层)和 $10.17\ \mu\text{m}$ (自愈合层), 而 XRM 表征的孔径则分别为 $9.83\ \mu\text{m}$ (过渡-牺牲层)和 $13.12\ \mu\text{m}$ (自愈合层)。在最大孔径方面, SEM 显示的孔径最大可达 $33.82\ \mu\text{m}$ ($1300\ ^\circ\text{C}$ 热处理的自愈合层), 而 XRM 的最大孔径则为 $\sim 30.00\ \mu\text{m}$ 。这些差异可能与表征方法的不同有关: SEM 更适合观察涂层表面的微结构, 对孔隙分布较为敏感, 但在制样时线切割的应力、截面的不同位置等影响都可能造成失真, 因此 SEM 显示的最大孔径较大; 而 XRM 能够提供三维数据, 更容易观察到内部的较大孔隙, 并能较为准确地标定孔隙的平均孔径, 因此 XRM 中获得的平均孔隙尺寸, 尤其是在自愈合层中, 显示出较大的孔径。

面积孔隙率和体积孔隙率是评估涂层密实度的重要指标。如表 1 所示, 在 SEM 分析下, 1300 ℃ 热处理后, 过渡-牺牲层的面积孔隙率为 22.87%, 而自愈合层则为 33.01%, 而在 1500 ℃ 等温氧化后, 孔隙率明显减少, 这可以证明自愈合涂层在高温服役时的良好性能。对于 XRM, 孔隙率的体积表征分别为 18.12%(过渡层)和 12.36%(自愈合

层)。由于 XRM 可以对整个涂层的体积进行成像, 因此其评估的体积孔隙率更能反映涂层在深度方向上的孔隙分布和密实度。相比之下, SEM 主要针对涂层表面进行分析, 因此其面积孔隙率可能会显示出不同的孔隙特征, 尤其是在表面有明显裂纹或孔隙的情况下, 制样时造成的偏差仍具有影响。

表 1 自愈合层和过渡-牺牲层的表征数据

	处理方式	过渡-牺牲层	ZAG 自愈合层
平均厚度/ μm	1300 ℃ 热处理/SEM	~150	~100
	1500 ℃ 等温氧化/SEM	~150	~100
	1500 ℃ 等温氧化/XRM	~153	~106
平均孔径/ μm	1300 ℃ 热处理/SEM	10.22	14.25
	1500 ℃ 等温氧化/SEM	8.45	10.17
	1500 ℃ 等温氧化/XRM	9.83	13.12
最大孔径/ μm	1300 ℃ 热处理/SEM	15.43	33.82
	1500 ℃ 等温氧化/SEM	11.20	18.14
	1500 ℃ 等温氧化/XRM	~30.00	~20.00
面积孔隙率/%	1300 ℃ 热处理/SEM	22.87	33.01
	1500 ℃ 等温氧化/SEM	11.32	15.93
体积孔隙率/%	1500 ℃ 等温氧化/ XRM	18.12	12.36

4 结束语

XRM 与 XEM 的结合使用, 为全面认识高温陶瓷热障复合涂层的微观结构特征及其解析提供了有力手段。XRM 形成的无损高分辨率三维图像大尺度保留了微观结构的重要信息, 可以对热障涂层内部孔隙进行定位、定量分析, 显示裂纹以及孔洞的存在位置和数量。通过灰度值分析, 首先可以获得复合涂层致密度梯度过渡性的初步评判, 自愈合涂层最外层的高灰度表示其高的致密性以及由此带来的较强的阻氧性能; 其次根据各涂层灰度值对比差异程度, 可以评判各功能涂层之间结合强度, 自愈合涂层由外到内的灰度值逐步降低, 以及与过渡-牺牲层的弱对比, 都表示复合涂层的各部分结合强度较高。涂层服役前后的二次电子扫描照片表明涂层具有较强的自愈合能力, 与三维图像解析一致, 表面背散射电子照片显示了复合涂层各功能层的厚度以及涂层中的非致密瑕疵区的存在, 非致密瑕疵区在三维图像中表现为环状裂纹。

参考文献

[1] YAMAMOTO O, SASAMOTO T, INAGAKI M. Antioxidation of carbon-carbon composites by SiC concentration gradient and zircon overcoating[J]. *Carbon*, 1995, 33(4): 359-365.

[2] XU J J, YANG T T, YANG Y, et al. Ultra-high temperature oxidation behavior of micro-laminated ZrC/MoSi₂ coating on C/C composite[J]. *Corrosion Science*, 2018, 132: 161-169.

[3] ZUO X Z, ZHANG L T, LIU Y S, et al. Oxidation behaviour of two-dimensional C/SiC modified with self-healing Si-B-C coating in static air[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65: 87-93.

[4] MORENO-ATANASIO R, WILLIAMS R A, JIA X D. Combining X-ray microtomography with computer simulation for analysis of granular and porous materials[J]. *Particuology*, 2010, 8(2): 81-99.

[5] STOCK S R. Recent advances in X-ray microtomography applied to materials[J]. *International Materials Reviews*, 2008, 53(3): 129-181.

[6] 须颖, 邹晶, 姚淑艳. X 射线三维显微镜及其典型应用[J]. *CT 理论与应用研究*, 2014, 23(6): 967-977.

[7] AHMADIAN S, BROWNING A, JORDAN E H. Three-

- dimensional X-ray micro-computed tomography of cracks in a furnace cycled air plasma sprayed thermal barrier coating[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 97: 13–16.
- [8] ZHANG S D, ZHANG W L, WANG S G, et al. Characterisation of three-dimensional porosity in an Fe-based amorphous coating and its correlation with corrosion behaviour[J]. *Corrosion Science*, 2015, 93: 211–221.
- [9] 敖波, 王婵, 邓翠贞, 等. 热障涂层喷涂质量微焦点 CT 检测[J]. 航空动力学报, 2013, 28(8): 1777–1783.
- [10] ZHAO Y, SHINMI A, ZHAO X, et al. Investigation of interfacial properties of atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with four-point bending and computed tomography technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(23): 4922–4929.
- [11] PERFETTI G, VAN DE CASTEELE E, RIEGER B, et al. X-ray micro tomography and image analysis as complementary methods for morphological characterization and coating thickness measurement of coated particles[J]. *Advanced Powder Technology*, 2010, 21(6): 663–675.
- [12] 丁旭, 王方方, 王皓煜, 等. 用于三维电镜及 X 射线显微镜的完整小鼠耳蜗块染色方法[J]. *听力学及言语疾病杂志*, 2020, 28(3): 321–325.
- [13] MICHANSKI S, SMALUCH K, STEYER A M, et al. Mapping developmental maturation of inner hair cell ribbon synapses in the apical mouse cochlea[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(13): 6415–6424.
- [14] XIE C, SONG S L, HE G Z, et al. The toughening design of multi-layer antioxidation coating on C/C matrix via SiC-SiCw transition layer grown in situ[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(1): 43–51.

编辑 葛晋

(上接第 30 页)

- [10] GUO J L, HUANG X, WU C, et al. The further investigation of tanning mechanisms of typical tannages by ultraviolet-visible and near infrared diffused reflectance spectrophotometry[J]. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 2011, 106(7): 226–231.
- [11] 吴从喜, 张金伟, SHALBUEV D, 等. 鞣制皮胶原的抗酶解性能研究[J]. *皮革科学与工程*, 2013, 23(2): 26–30.
- [12] 简晓昀, 韩张伟, 张金伟, 等. 鞣制对皮革耐微生物作用的研究[J]. *中国皮革*, 2015, 44(13): 1–4.
- [13] 韩张伟, 郭荣, 陈武勇. 青霉菌对铬鞣革的生物降解性研究[J]. *中国皮革*, 2013, 42(19): 15–18.
- [14] ZHANG J W, HAN Z W, TENG B, et al. Biodeterioration process of chromium tanned leather with *Penicillium* sp[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 116: 104–111.
- [15] 王圳, 刘洵志, 张雨鑫, 等. 水培-CO₂ 释放测定法评价皮革的生物降解性[J]. *皮革科学与工程*, 2022, 32(3): 65–69.
- [16] 薛鹏博, 李奇军, 余跃, 等. 有机配体对铝-铅配合物鞣制性能及环境效益的影响[J]. *皮革科学与工程*, 2024, 34(4): 10–18.
- [17] ZURIAGA-AGUSTÍ E, GALIANA-ALEIXANDRE M V, BES-PIÁ A, et al. Pollution reduction in an eco-friendly chrome-free tanning and evaluation of the biodegradation by composting of the tanned leather wastes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 874–881.
- [18] QIANG T. T, CHEN X. K, WANG X. C. Biodegradation of chrome-free goat garment leathers[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2012, 96(2): 56–59.
- [19] 周世婷, 李伏益, 王珂, 等. 蛋白酶与脂肪酶在制革浸水中的作用效果研究[J]. *中国皮革*, 2019, 48(7): 1–6.
- [20] 魏小红, 刘聪慧, 张楚楚. 霉变皮革制品清洁护理技法探究[J]. *中国皮革*, 2024, 53(6): 18–23.

编辑 王燕