

等离子喷涂(Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})₂Zr₂O₇热障涂层的 钙镁铝硅酸盐侵蚀行为

张石华, 丁坤英, 于建海, 张 涛, 陆锦涛, 袁嘉禧

(中国民航大学, 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

摘 要: 基于航空发动机对新型高性能热障涂层的需求, 采用大气等离子喷涂的方式制备高熵稀土锆酸盐(Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})₂Zr₂O₇热障涂层, 研究其在 1300、1400 °C 和 1500 °C 温度条件下钙镁铝硅酸盐(CMAS)对涂层的侵蚀行为, 系统分析了高熵涂层的腐蚀反应机理。结果表明: 温度显著影响 CMAS 在涂层中的侵蚀程度。在较低温度(1300 °C 条件下), CMAS 与涂层间反应生成磷灰石和萤石, 形成致密反应层, 有效阻挡 CMAS 持续渗透。随着腐蚀温度升高(1400 °C 和 1500 °C), CMAS 黏度降低, 加速 CMAS 沿涂层缺陷渗透的速率, 导致致密反应层无法快速形成。分析混合反应产物表明, 不同温度条件下反应产物均能有效消耗 CMAS 成分, 反应层的形成是阻挡 CMAS 持续侵蚀的关键。

关键词: 热障涂层; 钙镁铝硅酸盐侵蚀; 高熵陶瓷; 稀土锆酸盐; 大气等离子喷涂

中图分类号: TG174.4; V254.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2026)06-2057-15

网络出版时间: 2026-05-13



传统航空发动机中采用氧化钇稳定氧化锆(YSZ)作为热端部件的保护材料, 具有良好的隔热、抗氧化和耐腐蚀性能。提升航空发动机的推重比和热效率的关键在于提高入口温度。然而, 相变和烧结限制了 YSZ 在超过 1200 °C 温度下的长期稳定服役, 且其相对较高的热导率导致在高温下的隔热性能有限^[1]。此外, 在航空器持续运行过程中, 发动机吸入的沙子、灰尘、火山灰等杂质会附着于热障涂层(TBC)表面, 并在高温下熔融形成钙镁铝硅酸盐玻璃态熔体(CMAS)。即便 CMAS 附着量很小, 也会对涂层性能造成严重影响^[2]。因为 CMAS 通过热化学反应进一步诱导相变、体积膨胀, 产生热失配应力, 进而加速涂层剥落^[3]。因此, 开发一种能有效缓解 CMAS 侵蚀破坏的热障涂层材料至关重要。

为应对上述挑战, 稀土锆酸盐凭借其高熔点、优异的相稳定性和低热导率, 被视为下一代热障涂层的潜在候选材料^[4]。然而, 稀土锆酸盐的热膨胀

系数和断裂韧性相对较低, 限制了其在极端热循环条件下的长期服役性能^[5]。高熵陶瓷的兴起为开发先进的热障涂层材料开辟了新路径^[6-7]。通过引入多种稀土元素, 高熵稀土锆酸盐相比单一组分稀土锆酸盐表现出更优异的性能, 如较低的热导率、较高的热膨胀系数、更好的高温相稳定性和较慢的晶粒生长速度^[8-9]。尤其是在抗 CMAS 侵蚀方面, 高熵稀土锆酸盐展现出显著优势。例如, 研究显示^[10], (Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2})₂Zr₂O₇ 陶瓷在 1300 °C 温度下暴露于 CMAS 熔体 24 h 后, 渗透深度仅为 22 μm, 约为单一组分稀土锆酸盐的 1/6。

高熵效应的核心优势之一在于, 通过选择不同的稀土元素, 可灵活调控涂层的晶体结构与性能^[11-12]。研究表明^[13], 与烧绿石结构相比, 缺陷萤石结构在抗 CMAS 侵蚀方面具有更优的表现。这是因为缺陷萤石结构具备较高的离子扩散阻力及形成更致密反应层的能力, 从而在 CMAS 侵蚀中表现出更优异的抗蚀性; 而烧绿石结构由于其开放性,

收稿日期: 2025-07-19。 修订日期: 2025-09-24。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB4302400)。

第一作者: 张石华(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 丁坤英(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-07-19. Revised date: 2025-09-24.

First author: ZHANG Shihua (2000—), male, Master candidate.

E-mail: shzhang2000@qq.com

Correspondent author: DING Kunying (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dingkunying@126.com

易被 CMAS 渗透^[14]。此外,高熵稀土锆酸盐在与 CMAS 反应时,稀土元素表现梯度扩散效应,促进多组分磷灰石固溶体的析出,形成致密的反应层,从而有效阻止 CMAS 进一步渗透^[15]。稀土元素离子半径的选择会影响磷灰石和萤石的结晶驱动力^[16]。同时,稀土锆酸盐与 CMAS 之间的光学碱度差值可作为反应活性的指标,通过优化稀土元素类型可有效降低反应活性^[17]。

尽管高熵稀土锆酸盐材料本身展现出优异的内在抗 CMAS 性能,但实际涂层的耐蚀性不仅取决于材料的化学组成,还显著受微观结构(如孔隙率、裂纹分布和相分布)的影响,这些结构特征在很大程度上由制备工艺决定^[18–19]。大气等离子喷涂(APS)因其高沉积速率和可控涂层性能,是制备 TBC 的常用技术。然而,当前研究多聚焦于稀土锆酸盐材料或传统 YSZ 涂层的工艺优化,而针对高熵稀土锆酸盐涂层 APS 制备工艺及其抗 CMAS 侵蚀行为与动态反应机制的研究仍显不足。这导致我们对高熵设计如何在实际涂层中调控抗 CMAS 性能的理解有限,无法充分指导工程应用。

本工作聚焦于大气等离子喷涂高熵稀土锆酸盐[(Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})₂Zr₂O₇, EGETYZ]热障涂层的抗 CMAS 侵蚀行为,通过系统分析其在高温

CMAS 环境下的微结构演化、物相转变及化学反应动力学,揭示高熵设计对涂层抗 CMAS 侵蚀性能的调控机制,为新型抗 CMAS 侵蚀热障涂层的成分设计和工艺优化提供理论依据和技术支持,从而推动超高温长寿命 TBC 的工程应用。

1 实验

1.1 涂层制备

EGETYZ 粉末通过固相反应法制备得到,按照化学计量比称取纯度为 99.9%的氧化物粉末(Eu₂O₃、Gd₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃ 和 ZrO₂)。随后,以无水乙醇为介质,在行星式球磨机中以 400 r/min 的转速球磨 12 h,将称取的粉末均匀混合。将混合后的粉末完全干燥后,在马弗炉中于 1600 °C 煅烧 5 h,然后随炉冷却。将制备得到的 EGETYZ 粉末通过喷雾造粒法制成适用于 APS 的球形颗粒。随后,先对镍基合金基体进行喷砂处理,使用 PRAXAIR 3710 型等离子控制系统,PRAXAIR 1264 型送粉器和 PRAXAIR SG-100 型等离子喷枪进行喷涂。通过调整喷涂距离以获得具有不同内部结构的涂层,主要喷涂参数如表 1 所示。将仅喷涂陶瓷层的试样在盐酸中浸泡 24 h,再将陶瓷层从基体上剥落,获得纯 EGETYZ 陶瓷层。

表 1 APS 喷涂参数
Table 1 APS spraying parameters

Sample No.	Current/A	Primary gas of Ar/psi	Secondary gas of He/psi	Voltage/V	Powder feeder speed/(r/min)	Torch traverse speed/(mm·s ⁻¹)	Thickness/μm	Standoff distance/mm
D8	850	60	100	40	4	250	500	80
D10	850	60	100	40	4	250	500	100
D12	850	60	100	40	4	250	500	120

1.2 CMAS 腐蚀试验

将 CaO、MgO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 粉末按 33CaO–9MgO–13AlO_{1.5}–45SiO₂ (C₃₃M₉A₁₃S₄₅) 的摩尔比^[20]混合,将混合的粉末在 1300 °C 煅烧 2 h,获得均匀的熔融体。经水淬后,获得玻璃态 CMAS 熔体,机械破碎后获得 CMAS 粉末。随后,将制备的 CMAS 粉末分散于乙醇中,以 20 mg/cm² 的负载量均匀涂覆在涂层表面。最后,将涂覆 CMAS 粉末的涂层样品置于高温炉中进行热处理。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE, Japan)分析制备的 EGETYZ 粉末和 CMAS 反应产物的相组成。采用激光共聚焦显微镜(OLS40-CB, OLYMPUS, Japan)测量涂层表面粗糙度。采用扫描电

子显微镜(SEM, Sigma 360, ZEISS, Germany)和能量色散光谱仪(EDS, Oxford, England)表征腐蚀前、后 EGETYZ 陶瓷层表面和截面的微观结构及元素含量。

2 结果与讨论

2.1 EGETYZ 相组成与陶瓷层结构特征

图 1 为 EGETYZ 粉末样品的 XRD 谱。由图 1 可见,单组分稀土锆酸盐的衍射峰随着 RE³⁺半径的减小(Eu³⁺→Yb³⁺)而向较高角度方向偏移,且 EGETYZ 粉末的主要衍射峰位于单组分稀土锆酸盐的衍射峰范围内。EGETYZ 的阳离子半径比 [$r(\text{RE}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})$] 小于 1.46,表明晶体结构呈缺陷萤石结构^[21]。此外,XRD 谱中衍射峰的晶面指数进一步证实 EGETYZ 具有缺陷萤石结构。

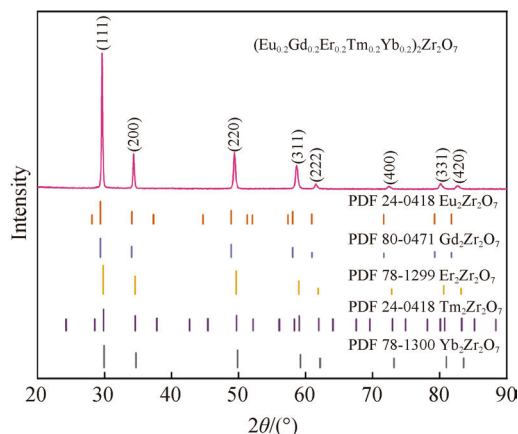


图 1 EGETYZ 粉末样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns for EGETYZ powder

为优化涂层的抗 CMAS 侵蚀性能, 在制备过程

中调整了喷涂距离, 以确定最佳喷涂参数。图 2 为涂层表面粗糙度、截面形貌和孔隙率。由图 2a~图 2c 可见, 在 3 种喷涂距离下涂层表面的三维形貌(采样区域面积为 2.56 mm × 2.56 mm)中, 80 mm 喷距下表面粗糙度最小(2.72 μm)。研究发现^[22], 降低 TBC 表面粗糙度可增大熔融 CMAS 的接触角, 减小其铺展面积, 从而显著提升抗 CMAS 腐蚀能力。由图 2d~图 2i 可见, 在涂层截面形貌及截面取样二值化处理后的孔隙分布形式中, 二值化图像中黑色区域代表的涂层孔隙和裂纹, 发现 80 mm 喷距下涂层截面呈现的孔隙率最低(10.10%)。研究发现, 在同种结构特征的热障涂层中, 孔隙率的变化显著影响 CMAS 的渗透路径^[23]。对于 APS 涂层, 较高的孔隙率会导致 CMAS 通过毛细作用快速渗透, 降低应变

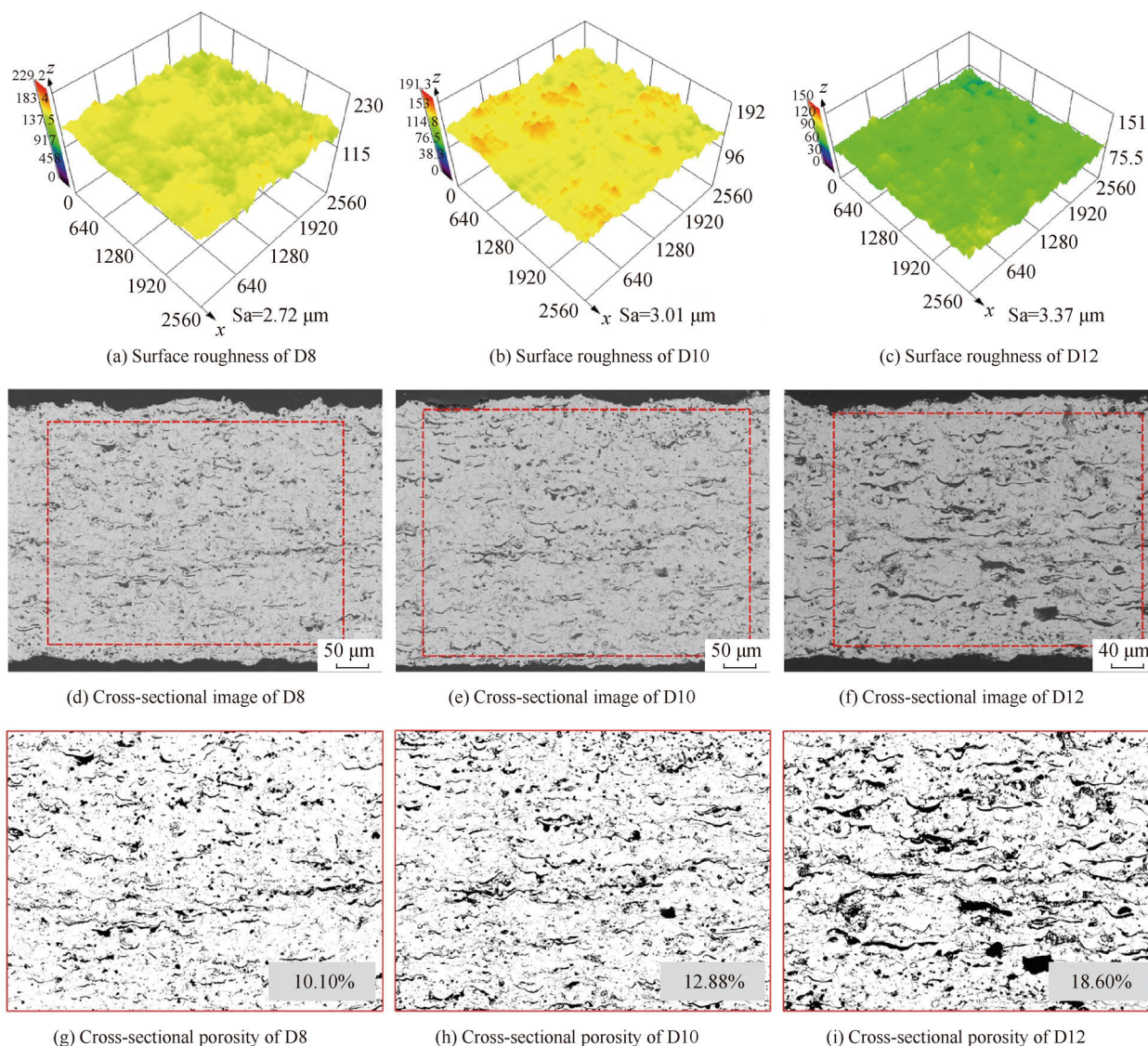


图 2 涂层表面粗糙度、截面形貌和孔隙率
Fig. 2 Coating surface roughness, cross-sectional morphology and porosity

容忍性并增加刚性, 进而加速剥落^[6]。喷距增加导致涂层结构显著变化, 这是因为飞行粒子在撞击基体时温度和速度降低, 削弱了粒子间的结合效果^[24]。因此, 后续研究均选用 80 mm 喷涂距离制备 EGETYZ 热障涂层以开展进一步分析。

2.2 CMAS 侵蚀行为

2.2.1 在 1300 °C 条件下的 CMAS 侵蚀行为 图 3 为在 1300 °C 条件下 CMAS 侵蚀 1 h 后的涂层截面形貌。图 3 中标记点相关的元素分析见表 2。由图 3 可见, CMAS 粉末已完全熔化并铺展在涂层表面, 呈玻璃态(由点 A 的 EDS 结果可知上表层黑色相为 CMAS), 反应层厚度约 12.7 μm。此

时, 反应层中出现大量的球状和针棒状产物, 结合已有的研究^[16, 25]与图 3 中产物形貌和 EDS 分析结果可知, 腐蚀界面生成了球形萤石(RE&Ca-ZrO₂, 图 3 中点 B)和针棒状磷灰石(图 3 中点 C)。由 Ca 和 Si 元素的 EDS 映射进行分析, Ca 和 Si 元素分布形式基本一致, 主要分布在残留的 CMAS 熔体中。在反应层中, Ca、Si 与 Zr 元素的分布交错, 符合反应产物相分布的特征。尽管反应层以下仍检测到少量 Ca 和 Si 元素, 这是由局部区域元素扩散加速所致。EDS 分析(图 3 中点 D)表明, 反应层以下 Ca 和 Si 含量极低, 且物相仍为高熵稀土锆酸盐。

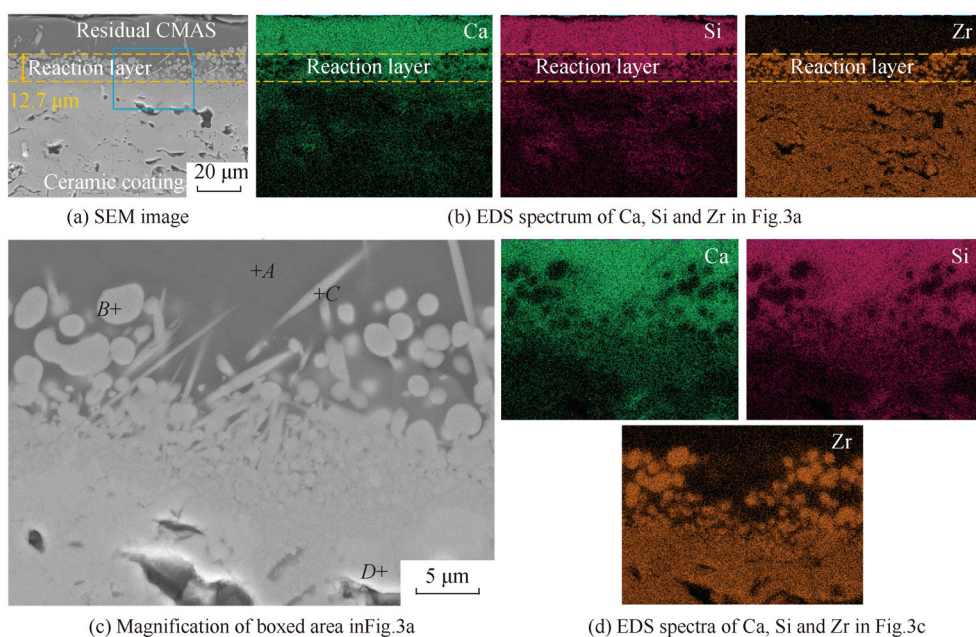


图 3 在 1300 °C 条件下 CMAS 侵蚀 1 h 后的涂层截面形貌
Fig. 3 Cross-sectional morphologies of coatings after corrosion at 1300 °C for 1 h

表 2 图 3 中标记点 EDS 元素分析
Table 2 EDS analysis results of the marked points in Fig. 3

Points	x/%							Phase
	RE	Zr	Ca	Mg	Al	Si	O	
A	1.42	0.38	13.39	3.48	6.89	17.84	56.60	C
B	8.81	30.29	1.26	0.16			59.49	F
C	8.48	1.55	10.14	1.95	2.71	17.51	57.66	A
D	17.43	18.50	1.51	0.15		0.60	61.80	H

Point A is apatite; C is CMAS; F is Fluorite, H is EGETYZ; x is mole fraction.

图 4 为在 1300 °C 条件下被 CMAS 侵蚀 10 h 和 20 h 后的涂层截面形貌。图 4 中标记点相关的元素分析见表 3。由图 4a 可见, 当侵蚀过程进行到 10 h 时, 此时涂层表面仍有 CMAS 残留, 在残留 CMAS 的表面可以观察到大量的六边形产物, 结合 EDS 分析(图 4 中点 A)结果表明这些产物为

稀土磷灰石相(RE₈Ca₂(SiO₄)₆O₂)。结合图 4b 也可发现, 针棒状的磷灰石相在 CMAS 熔体中向上生长。此时, 反应层中大量磷灰石相与萤石相交错分布, 元素浓度差异显著。Ca 和 Si 元素分布一致, Zr 元素呈球状富集。5 种稀土元素在反应区和涂层基体间的浓度差异形式并不相同。当侵蚀过程

进行至 20 h 时, 涂层表面已无 CMAS 残留, 表面分布大量的球状晶粒, 经过分析为萤石相(图 4 中点 *E*)。由于 CMAS 被完全消耗, 导致涂层表面形

成了纯萤石层, 在涂层截面形貌中同样可观察到此特征(如图 4g 所示)。仅在晶粒间隙中残留少量渗入的熔体, 见图 4 中点 *F/G*。

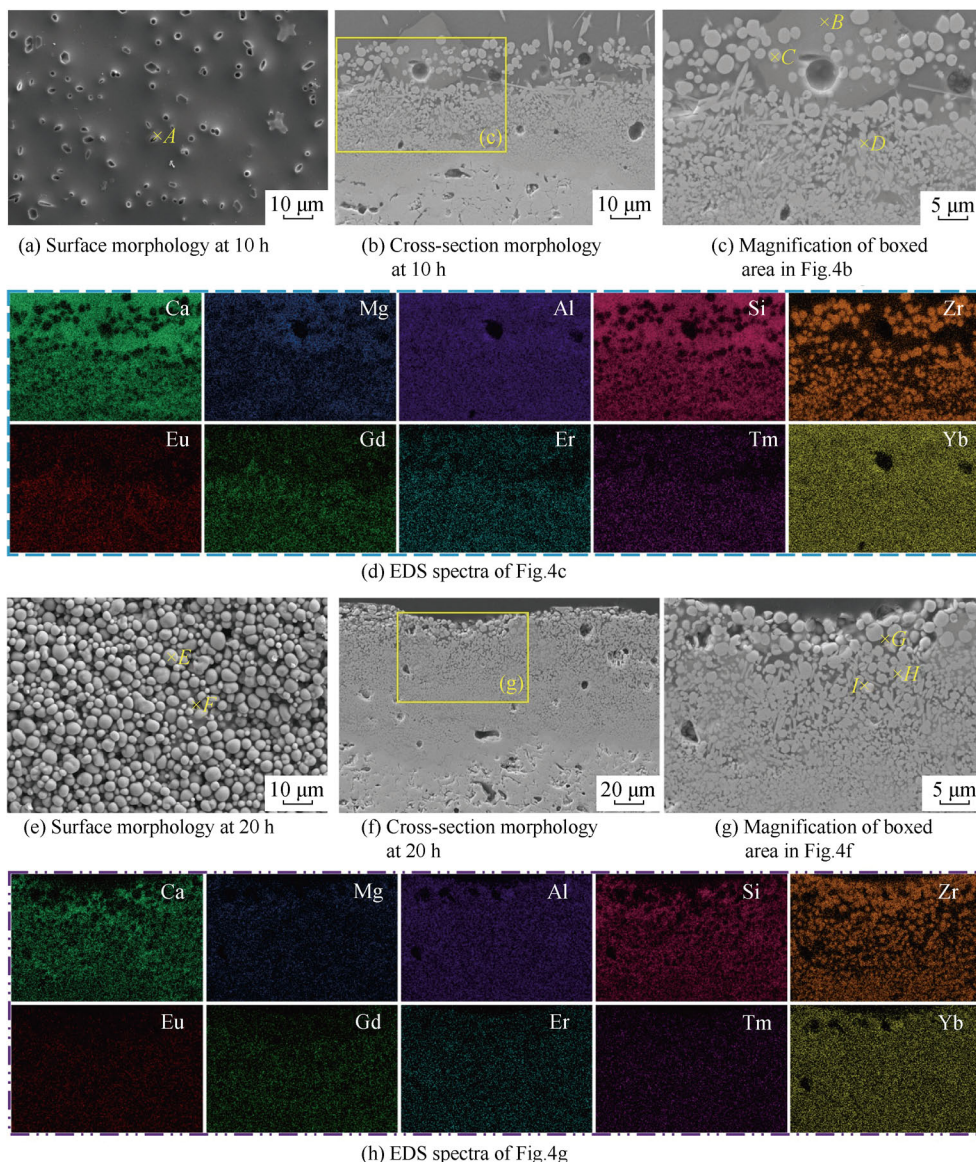


图 4 在 1300 °C 条件下被 CMAS 侵蚀 10 h 和 20 h 后的涂层截面形貌
Fig. 4 Cross-sectional morphologies of coatings after corrosion at 1300 °C for 10 h and 20 h

表 3 图 4 中标记点 EDS 元素分析

Table 3 EDS analysis results of the marked points in Fig. 4

Point	x/%							Phase
	RE	Zr	Ca	Si	Al	Mg	O	
<i>A</i>	14.24	1.08	5.87	15.42	1.37	2.69	59.33	A
<i>B</i>	4.40	0.99	11.01	15.55	4.73	5.77	57.55	C
<i>C</i>	8.17	28.73	1.33			0.39	61.37	F
<i>D</i>	11.80	3.29	8.20	15.55		1.52	59.64	A
<i>E</i>	6.23	23.14	0.68			0.20	69.76	F
<i>F</i>	4.14	2.49	8.46	11.18	5.23	4.24	64.25	C
<i>G</i>	0.90	1.60	14.17	13.45	6.65	4.28	58.95	C
<i>H</i>	15.96	1.88	7.00	15.89	0.53	0.19	58.54	A
<i>I</i>	9.11	27.62	0.88			0.20	62.19	F

Phase A is apatite; Phase C is calcium–magnesium–aluminum–silicate; Phase F is Fluorite; *x* is mole fraction.

图5为1300℃条件下涂层在CMAS侵蚀1~50h期间截面形貌的变化。图5中标记点相关的元素分析见表4。由图5可见,随着反应过程的进行,反应层致密程度也在逐渐增加,在CMAS侵蚀前期反应层还能清晰地观察到针棒状磷灰石相和球状萤石相。但在侵蚀后期(35h和50h),反应层变得极为致密,已无法通过形貌特征(球状或针棒状)区分物相。但结合某些位置的EDS分析结果可知,反应层中仍出现了萤石相和磷灰石相。如图5中点A和点G呈现为萤石相,图5中点C和点H呈现为磷灰石相。此外,在反应层中还密集分布着一些灰色相区域,如图5中点B和点F,结合EDS分析可知,这些区域

含有多种元素。根据元素含量特征分析,这些灰色相被确定为无定形相。这可能是因为,在侵蚀过程中,熔解于CMAS熔体中的稀土钨酸盐与CMAS未完全反应生成稳定产物,导致多种元素在反应层中富集。

随着侵蚀过程进行到50h时,在反应层中还发现一些黑色相区域(如图5中点D和点E),结合EDS分析可知,这些黑色相为尖晶石相(MgAl_2O_4)。由图4~图5还可以看出,在侵蚀过程中,CMAS中的Mg和Al元素快速向下扩散,而Ca和Si元素则表现出扩散受阻的特征。尖晶石相的形成是因为随着侵蚀时间延长,反应层中交错分布的磷灰石和萤石在高温下烧结,阻碍了Mg和Al元素的自由扩散,

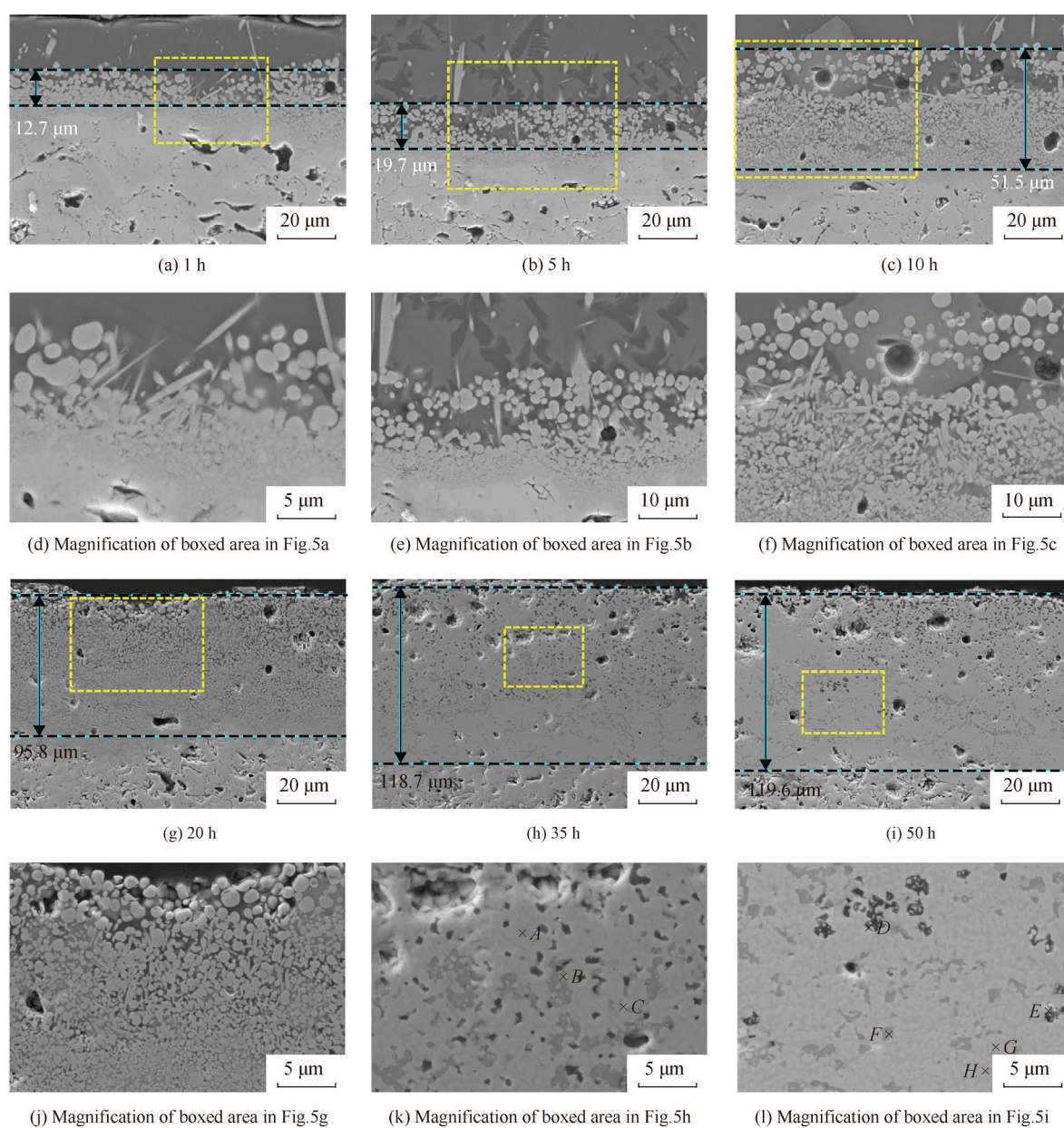


图5 EGETYZ涂层在1300℃条件下CMAS侵蚀1~50h涂层截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of EGETYZ coating during CMAS corrosion at 1300 °C for 1–50 h

表 4 图 5 中标记点 EDS 元素分析

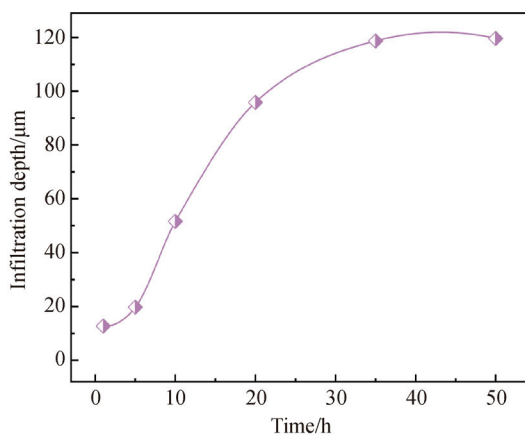
Table 4 EDS analysis results of the marked points in Fig. 5

Point	x/%							Phase
	RE	Zr	Ca	Si	Al	Mg	O	
A	11.67	27.41	1.30	0.25		0.38	59.01	F
B	10.25	2.13	6.26	10.24	9.61	4.45	57.07	Ap
C	17.75	9.37	4.73	11.13			57.02	A
D	2.33	2.55	0.41	0.64	26.59	13.00	54.46	S
E	5.25	1.75	1.40	2.01	21.22	11.16	57.20	S
F	11.93	4.14	4.83	9.12	7.78	4.69	57.52	Ap
G	11.64	25.82	1.51	0.60		0.24	60.19	F
H	20.39	3.12	5.20	14.53			56.77	A

S is spinel; Ap is amorphous phase.

导致其局部富集并在达到成核浓度后生成尖晶石^[26]。因此,随着侵蚀时间延长,反应层因磷灰石和萤石的烧结而变得更加致密,同时,部分元素在间隙中富集,形成无定形相或尖晶石相。

图 6 为 EGETYZ 涂层在 1300 °C 下渗透深度随侵蚀时间的变化趋势。由图 6 可见,侵蚀前 1 h 内,反应层厚度增长速率较后期更快,这源于初期涂层在熔融 CMAS 中的快速溶解。随着侵蚀的进行,磷灰石等反应产物形成的致密反应层逐渐阻挡 CMAS 渗透,侵蚀速率随之降低。当涂层表面无 CMAS 残留时,反应层厚度基本稳定,表明其具有良好的热稳定性,不会因分解导致持续侵蚀。



Infiltration depth of CAMS was determined based on boundary delineated by distribution of Si and Ca elements in EDS maps.

图 6 EGETYZ 涂层在 1300 °C 下渗透深度随侵蚀时间的变化
Fig. 6 Infiltration depth with corrosion time in EGETYZ coating at 1300 °C

2.2.2 在 1400 °C 条件下的 CMAS 侵蚀行为 EGETYZ 涂层与 CMAS 在 1400 °C 反应后的截面形貌如图 7 所示,相应的 EDS 结果见表 5。由图 5 和图 7 可见,相较于 1300 °C,随着温度升高,CMAS 侵蚀速率

显著加快,且 5 h 后涂层表面已无 CMAS 残留。与 1300 °C 保温 5 h 相似,涂层反应后主要产物也是针棒状磷灰石(图 7d 中点 B)和球状萤石(图 7d 中点 C),同时在磷灰石和萤石晶粒间隙中残留有含有稀土元素的 CMAS(图 7d 中点 D)。此外,当涂层表面观察不到残留 CMAS 时,反应层覆盖大量的萤石,这一点与在 1300 °C 时一致。结合图 5 发现,CMAS 接触涂层反应后,首先是大量球状颗粒以“漂浮”状态进入 CMAS 中,反应生成的磷灰石主要集中在涂层表面,由此推断,CMAS 会优先破坏稀土锆酸盐的晶体结构;当较多的稀土元素扩散进入 CMAS 熔体时才会促进磷灰石相形成。反应进行至 20 h,反应层底部多处(图 7j 中点 M、点 N、点 O)仅检测到 RE、Zr 和少量 Ca 元素,但其元素比例并不符合萤石相($\text{RE}\&\text{Ca}\text{-ZrO}_2$)的构成,无法直接认定为萤石相(表 5 中以 HF 表示,代表 EGETYZ 向萤石转变的过渡态)。同时,这些区域的 RE 和 Zr 元素比例较接近 EGETYZ 中 RE 和 Zr 元素比例。

在反应层底部同样观察到一些灰色相,与在 1300 °C 时表现的无定形相不同。结合 EDS 分析(图 7 中点 E、点 G、点 K、点 L)可知,这些灰色区域表现为黄长石相($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)。EDS 结果表明黄长石相中还含有大量稀土元素,这是因为 RE 与 Ca 的离子半径接近,这些元素在黄长石形成过程中可以共同形成单相固溶体,类似于形成的稀土磷灰石。因此,黄长石产物的化学式应表示为 $(\text{Ca}, \text{RE})_2(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{SiO}_7$ 。在 1300 °C 时,灰色区域为无定形相,而在 1400 °C 时为黄长石相,这是因为温度升高增强了熔体中原子的热运动,为晶核形成提供了更多能量。反应 20 h 后,反应层呈现出明显的 3 层结构特征。最上层为纯萤石层;中间层由萤石和磷灰石共同组成;最下层则出现了前阶段未出现的黄长石相。

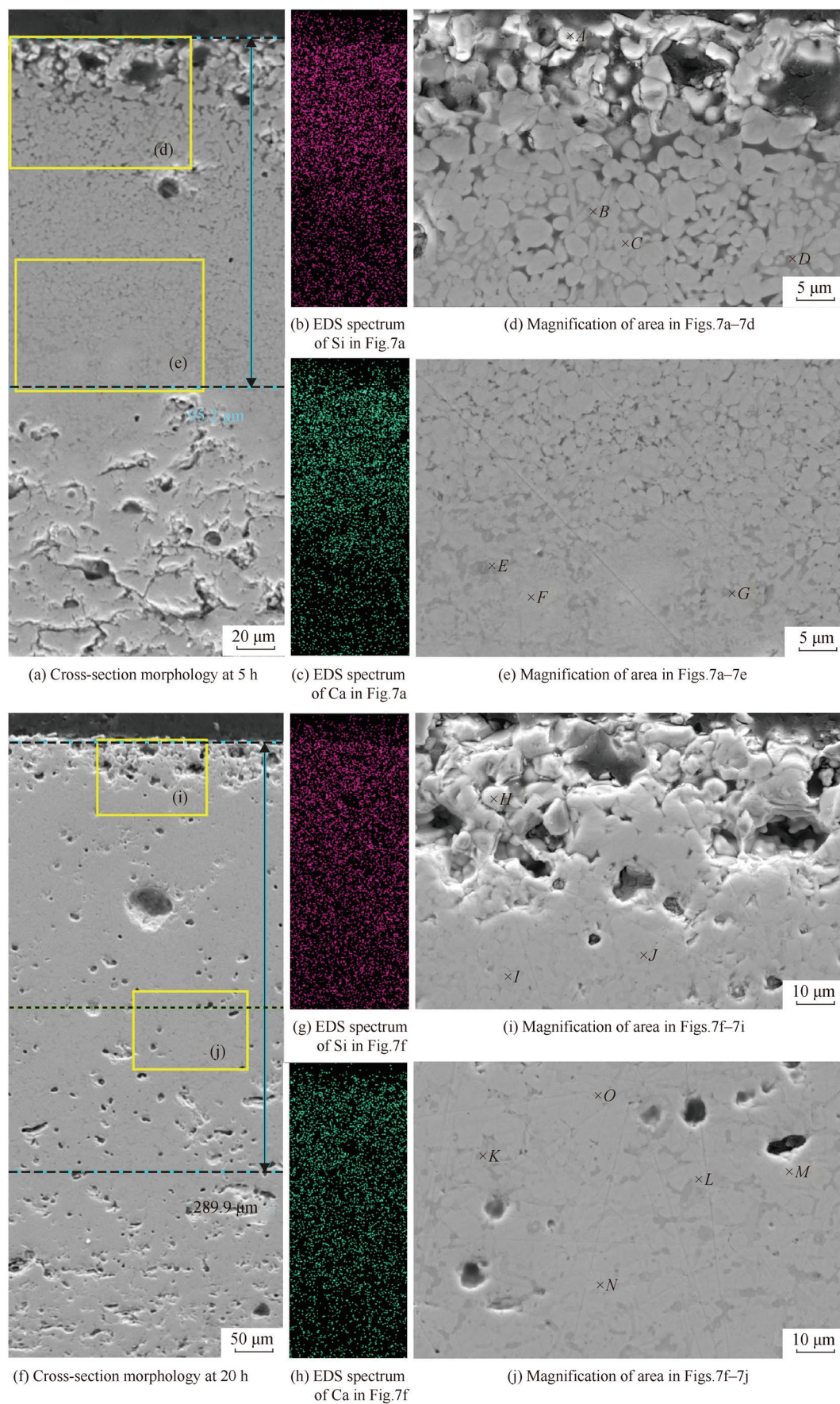


图 7 EGETYZ 涂层在 1400 °C 腐蚀 5 h 和 20 h 后的截面形貌

Fig. 7 Cross-sectional morphologies of EGETYZ coatings after corrosion at 1400 °C for 5 h and 20 h

表 5 图 7 中标记点 EDS 元素分析
Table 5 EDS analysis results of the marked points in Fig. 7

Point	x/%						Phase
	RE	Zr	Ca	Si	Al	Mg	
A	8.48	21.15	0.67			0.13	F
B	17.38	1.40	6.92	16.36		1.60	A
C	11.94	29.24	0.92			0.20	F
D	11.22	2.28	8.59	13.04	7.42	4.78	C
E	13.89	2.05	4.37	7.93	12.88	3.59	G
F	21.86	22.15	0.06				H
G	13.94	3.50	4.77	7.85	11.42	3.65	G
H	14.67	25.41	0.80			0.17	F
I	20.41	3.11	5.33	14.86			A
J	14.89	20.08	2.04	2.21		0.29	F
K	16.05	3.29	1.99	4.75	16.25	3.34	G
L	16.68	0.43	2.87	5.91	18.05	3.28	G
M	17.77	24.01	0.45				HF
N	19.75	25.32	0.53				HF
O	18.15	24.70	0.47			0.11	HF

G is gehlenite; H is (Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})₂Zr₂O₇; HF is (Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})₂Zr₂O₇ transfer to fluorite.

2.2.3 在 1500 °C 条件下的 CMAS 侵蚀行为 EGETYZ 涂层与 CMAS 在 1500 °C 反应后的截面形貌如图 8 所示, 相应的 EDS 结果见表 6。由图 8a 所示, 反应 5 h 后, 涂层表面的 CMAS 已完全消耗, 反应层最上层为纯球形颗粒层(图 8d 中点 A 处)。由图 8d 所示, 反应 5 h 后, 反应产物间隙中无 CMAS 残留, 表明 CMAS 已完全反应。虽然在部分位置仍能检测到磷灰石相的存在(图 8d 中点 B), 但并没有呈现出类似于在 1400 °C 保温 5 h 时相同微观形貌(在图 7d 中球形萤石和针棒状磷灰石交错分布)。此时, 整个反应层也呈现出了类似图 7f 中的 3 层结构, 并且结合 EDS 分析, 虽然一些位置(图 8d 中点 C 和点 D)仅主要含有 RE 和 Zr 元素, 但同样没有呈现出萤石相的元素构成比例。

随着反应时间延长至 20 h, 渗透深度小幅增加, 从 321.1 μm 增至 443.6 μm。此时, 反应层不再呈现 3 层结构, 最上层也未见球形萤石分布。在反应层中某些位置(图 8 中点 G、点 I 和点 L), 观察到未完全转变为萤石相的中间态。此外, 黄长石相不仅出现在反应层底部, 上层亦可见(图 8 中点 H、点 J)。

对比 1300 °C 和 1400 °C 可知, 在 1300 °C 时, 反应层中未见 HF 相, 以 RE 和 Zr 为主的区域均为萤石相。在 1400 °C 下反应 20 h 时, HF 相仅出现于反应层最下层, 表层和中间层仍为萤石相。而在 1500 °C 时, 在反应初始阶段, 在反应层表层就出现了 HF 相, 这种状态是由于 CMAS 熔解 EGETYZ 时析出稀土元素, 导致 EGETYZ 相中稀土含量减少,

从而形成向萤石相转变的中间态, 出现这种现象的原因是, 在高温下 CMAS 扩散速度加快, 侵蚀深度增加, 但扩散至反应层底部的 CMAS 浓度较低, 不足以完全破坏 EGETYZ 结构; 另一种原因是, EGETYZ 晶体结构虽被破坏, 但缺乏足够的 Ca 和 Si 元素与溶解的 RE 共同形成磷灰石。

2.3 渗透动力学

研究表明, CMAS 的渗透行为可以看作是一种毛细管流动过程, 渗透过程中受到孔隙特征、CMAS 黏度和温度等因素的显著影响^[27]。文献[20]提出了一种基于毛细管流动的模型, 描述渗透时间(t)与渗透深度(L)的关系, 如式(1)所示。

$$t = \left[\frac{k_t}{8D_c \cos \theta} \left(\frac{1-\omega}{\omega} \right)^2 L^2 \right] \frac{\eta}{\sigma_{LV}} \quad (1)$$

式中: η 为 CMAS 熔体黏度; σ_{LV} 为熔体表面张力; k_t 为 TBC 孔隙曲折度; ω 为开放流动的孔隙率; D_c 为毛细管直径; θ 为接触角; t 为渗透时间。因此, 渗透深度 L 的表达式为:

$$L = \sqrt{t \cdot \frac{8D_c \cos \theta}{k_t} \left(\frac{\omega}{1-\omega} \right)^2 \sigma_{LV} \cdot \frac{1}{\sqrt{\eta(T)}}} \quad (2)$$

由于侵蚀实验使用相同材料, 涂层结构特征保持一致, 渗透深度 L 的表达式可简化为:

$$L = \alpha \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{LV}}{\eta(T)}} \cdot \sqrt{t} \quad (3)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{8D_c \cos \theta}{k_t} \left(\frac{\omega}{1-\omega} \right)^2} \quad (4)$$

式中: α 表示涂层的结构特征, 在研究温度范围内 σ_{LV}

变化幅度较小, 温度对 σ_{LV} 的影响予以忽略。因此, 熔体黏度成为影响渗透深度的关键因素。为了研究 $\eta \sim T$ 之间的变化关系, 利用 Factsage8.3 软件^[28]计

算了不同温度下熔融 CMAS ($\text{Ca}_{33}\text{Mg}_9\text{Al}_{13}\text{Si}_{45}$) 的黏度, 结果如图 9 所示。计算中未考虑成分细微变化, 结果显示, 熔融 CMAS 黏度随温度的升高而降低。

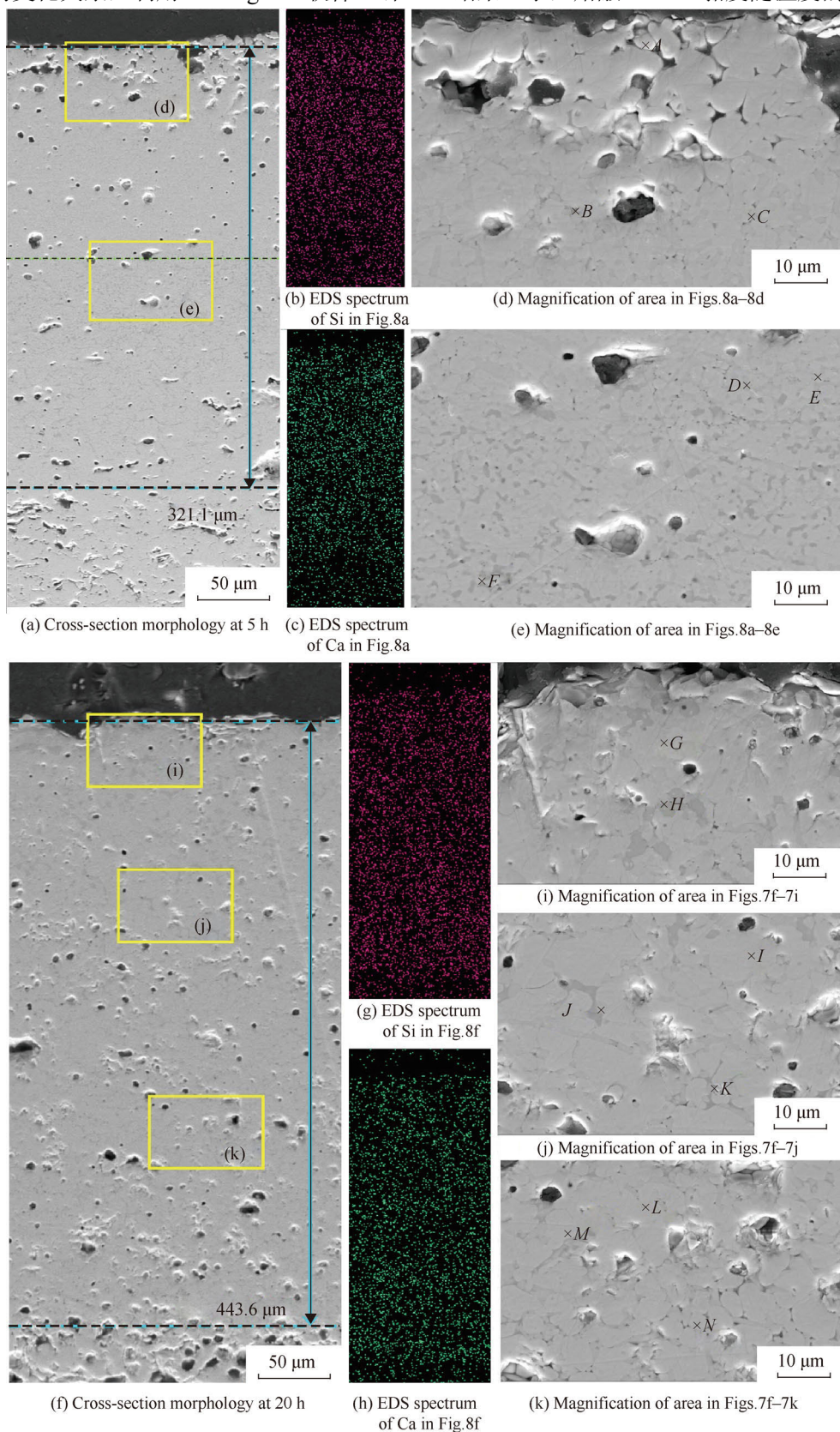


图 8 EGETYZ 涂层在 1500 °C 侵蚀 5 h 和 20 h 后的截面形貌

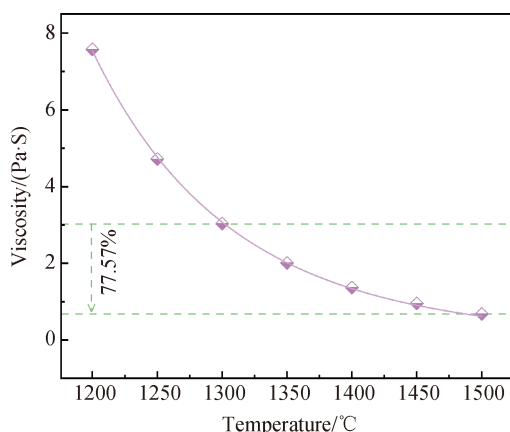
Fig. 8 Cross-sectional morphologies of EGETYZ coatings after corrosion at 1500 °C for 5 h and 20 h

表 6 图 8 中标记点 EDS 元素分析

Table 6 EDS analysis results of the marked points in Fig. 8

Point	x/%							Phase
	RE	Zr	Ca	Si	Al	Mg	O	
A	14.67	25.89	0.79			0.23	58.41	HF
B	18.25	2.86	5.59	14.93		0.54	57.84	A
C	14.47	24.94	1.09			0	59.50	HF
D	14.84	23.92	0.97			0.07	60.18	HF
E	18.15	10.81	3.58	9.37		0.01	58.09	A
F	13.94	4.80	3.10	6.80	10.69	4.31	56.35	G
G	17.05	22.81	0.50			0.24	59.40	HF
H	16.33		1.41	6.07	17.04	5.01	54.14	G
I	18.53	24.08	0.40			0.11	56.88	HF
J	13.85	2.26	3.82	7.87	11.05	5.16	55.98	G
K	22.14	0.84	5.10	15.87			56.06	A
L	16.13	24.57	0.93	0.01		0.41	57.95	HF
M	14.91	6.19	3.50	7.22	8.84	3.73	55.61	G
N	19.90		5.63	16.44		0.24	57.79	A

由式(3)和图 9 可知,在相同时间下,1400 ℃和 1500 ℃时的渗透深度相较于 1300 ℃分别增加了 48.7%和 111.1%。然而,与实际实验结果对比发现,侵蚀 20 h 后,1300、1400 ℃和 1500 ℃的渗透深度分别为 95.8、289.9 μm 和 443.6 μm,1400 ℃和 1500 ℃较 1300 ℃分别增加了 202.6%和 363.0%。这与式(3)预测的趋势不完全一致,表明随温度升高,CMAS 侵蚀程度显著加剧。因此,结合前述结果,可以认为温度不仅影响熔体黏度,还改变了 CMAS 与稀土锆酸盐的反应机理。此外,式(3)展示的 $L \propto \sqrt{t}$ 关系与图 6 变化趋势相一致,这表明在相同温度条件下可以由此判断渗透深度。

图 9 Ca₃₃Mg₉Al₁₃Si₄₅ 黏度随温度变化曲线Fig. 9 Viscosity of Ca₃₃Mg₉Al₁₃Si₄₅ with temperature

2.4 EGITYZ 涂层的 CMAS 侵蚀机理

为了更好地了解 CMAS 在对 EGITYZ 涂层侵蚀过程中的反应,将 EGITYZ 粉末与 CMAS 粉末按照 1:1 的质量比充分混合。分别在 1300、1400 ℃

和 1500 ℃进行 5 h 的热处理,并对反应后的产物进行了 XRD 分析,如图 10 所示。由图 10 可见,EGITYZ 与 CMAS 在高温下的反应产物表现出显著的温度依赖性相演变:在 1300 ℃时以萤石相和磷灰石相为主,混合物中出现了少量的黄长石相;而升高到 1400 ℃时,萤石相相对含量降低,同时出现了磷灰石相和黄长石相,且黄长石相相对含量升高;在 1500 ℃时,仅能观察到极少量的萤石相,没有明显磷灰石相出现,同样能观察到黄长石相,而且出现了含量相对较高的石榴石相,这在其他温度条件下是没有出现的。混合物反应后出现的物相基本与涂层截面观察到的结果一致,且含量变化也相对一致,但 1500 ℃温度条件下在涂层截面并没有观察到石榴石相。虽然不同温度条件下的反应物相不同,但是反应产物均能有效消耗 CMAS 中的成分。

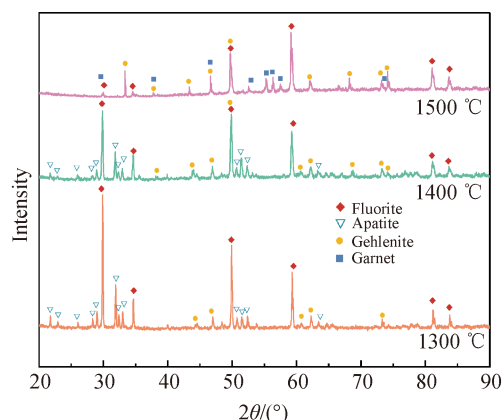


图 10 EGITYZ/CMAS 混合粉末在不同温度下热处理 5 h 后的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of EGITYZ/CMAS after annealing at different temperature

当 CMAS 中的成分被反应消耗、形成反应层时, CMAS 将无法持续渗透。

此外, 鉴于高熵陶瓷的独特性质, 以及在图 4 中观察到稀土元素扩散程度的差异, 进一步分析了元素的线浓度分布。图 11 为相关元素从萤石相到磷灰石相, 再到晶粒间 CMAS 的元素浓度变化趋势。由图 11 可以看出, 在不同物相中 Ca/Si/Zr 元素浓度变化差异十分明显, 这一点符合在图 3 和图 4 中观察到的 Ca 和 Si 元素富集在针棒状物相位置, 而 Zr 元素以球状形式富集。对于 5 种稀土元素, 从萤石相到磷灰石相的浓度变化差异明显, 表明当 EGETYZ 被腐蚀形成磷灰石时, 各稀土元素的扩散速率不同。结合磷灰石的单晶结构, 可认为 EGETYZ 被 CMAS 熔解后, 各 RE^{3+} 扩散能力不同引起的梯度再结晶速率导致了多组分磷灰石固溶体的析出。萤

石中含有 RE 元素的现象是部分未能形成磷灰石的 RE^{3+} 溶解到 ZrO_2 晶格中所致。

温度变化对 EGETYZ 涂层的腐蚀行为有较大影响。在较高温度下, CMAS 黏度出现较大的下降幅度, 从 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Ca}_{33}\text{Mg}_9\text{Al}_{13}\text{Si}_{45}$ 黏度降低了 77.57%。黏度大幅下降导致 CMAS 与 EGETYZ 接触时间缩短, 熔融 CMAS 快速沿涂层缺陷和晶界渗透, 未能充分与涂层反应。因此, 在高温下, 短暂的接触时间不足以完全熔解 EGETYZ, 从而在反应层中形成 HF 过渡相。此外, 在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 20 h 时, 仍能观察到磷灰石的出现(图 8 中点 G 和点 L4), 这表明即使在高温条件下也能生成磷灰石相。同时, 研究表明^[29], 稀土磷灰石 $[\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2]$ 在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下能保持良好的相稳定性。若在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 促进 CMAS 与 EGETYZ 的有效反应, 生成大量磷

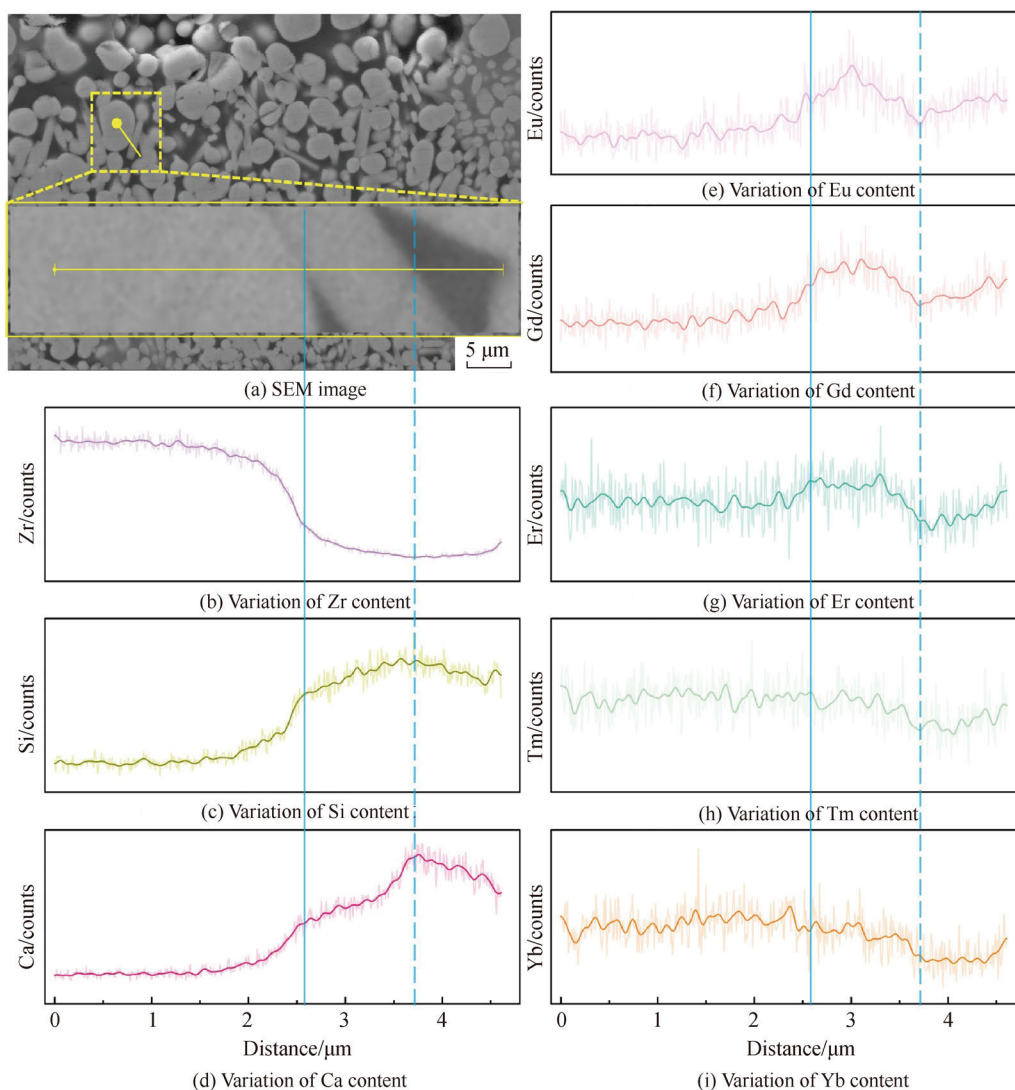


图 11 不同物相间元素浓度变化趋势

Fig. 11 Element concentration changes between different phases

灰石相,可进一步提升涂层在超高温环境下的抗侵蚀性能。此外,高温下磷灰石和萤石烧结导致反应层致密化,扩散至深层的 Mg 和 Al 元素在间隙中富集。在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, Mg 和 Al 元素富集区呈无定形相,长时间后结晶为尖晶石。而在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, Mg、Al 与 Ca、Si、RE 元素协同形成稀土黄长石固溶体,灰色相由无定形态转变为晶态,固溶体的形成有助于抑制侵蚀的持续进行。

涂层中的缺陷会直接影响到 CMAS 的渗透路径,由图 12 可以看出,涂层中存在一定数量的孔隙和裂纹,在 Ca 和 Si 元素分布区域内出现一块未被腐蚀区域,可知 CMAS 是非均匀向下扩散侵蚀。同时,在未被腐蚀区域周围,可以观察到大量发生反应后生成的球状和针棒状物相。此外,微裂纹内填充有 CMAS 并向涂层深处延伸,表明 CMAS 倾向于沿缺陷渗透。

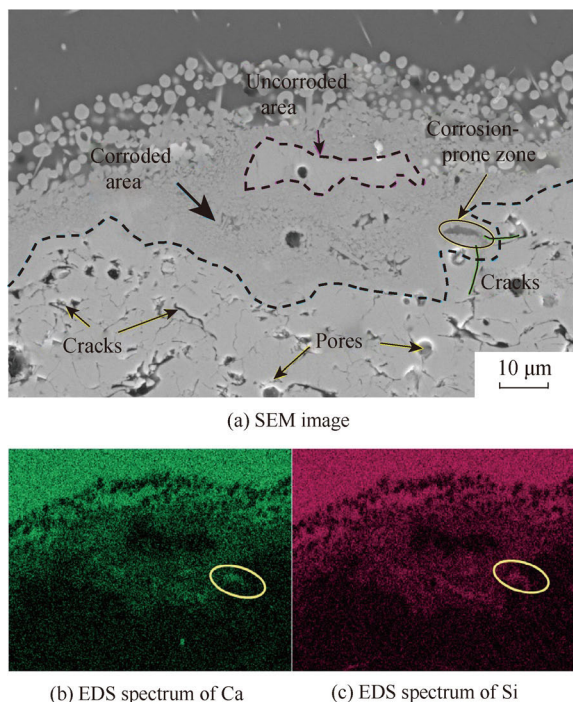


图 12 CMAS 在 EGETYZ 涂层中沿缺陷渗透

Fig. 12 CMAS penetrates along defects in EGETYZ coating

图 13 为不同温度、相同时间段下被 CMAS 腐蚀后 EGETYZ 涂层的渗透深度。由图 13 可见,随着反应温度的升高,涂层反应层的厚度显著增加。此外,在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,涂层的渗透深度随着腐蚀时间的增加而显著增大;而在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应时,涂层的渗透深度增幅相对较小,这表明在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时涂层与 CMAS 接触的初始阶段渗透极快,并且更早进入渗透速率减缓阶段。

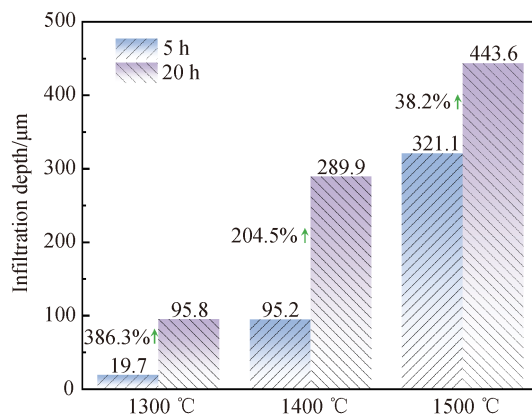


图 13 EGETYZ 涂层在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 被 CMAS 腐蚀后的渗透深度

Fig. 13 Infiltration depth of EGETYZ coatings after CMAS corrosion at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 结论

1) $(\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层表现出良好的抗 CMAS 侵蚀性能,腐蚀温度会直接影响到 CMAS 黏度的变化,从而对侵蚀行为和反应产物造成显著影响。

2) 在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,反应层主要由萤石和磷灰石组成,形成致密结构并有效减缓 CMAS 渗透。 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,反应层底部的 EGETYZ 未完全熔解,间隙中富集的 Al/Mg 元素与 Ca/Si/RE 元素协同形成稀土黄长石固溶体,反应层呈 3 层结构(顶部纯萤石、中间萤石与磷灰石、底部黄长石)。 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,仅观察到极少量磷灰石相, EGETYZ 熔解程度较小,未完全转变为萤石相,且黄长石相分布更广。

3) 高熵稀土锆酸盐涂层与 CMAS 间能够形成高温稳定产物,但增强高熵稀土锆酸盐热障涂层的抗 CMAS 侵蚀性能,关键在于促进反应产物形成致密的反应层(如磷灰石—萤石交替分布),反应层的结构连续性和高温稳定性是阻隔 CMAS 渗透的关键。

参考文献:

- [1] PAKSERESHT A, SHARIFIANJAZI F, ESMAEILKHANIAN A, et al. Failure mechanisms and structure tailoring of YSZ and new candidates for thermal barrier coatings: A systematic review[J]. Mater Des, 2022, 222: 111044.
- [2] PUJOL G, ANSART F, BONINO J P, et al. Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications[J]. Surf Coat Technol, 2013, 237: 71–78.
- [3] SUN Y, NIE X X, CAI C Y, et al. Phase transformation failure in YSZ TBCs induced by component-dependent CMAS corrosion[J]. Surf Coat Technol, 2023, 464: 129547.
- [4] FU H, JIANG Y, ZHANG M Z, et al. High-entropy rare earth materials: Synthesis, application and outlook[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53(4):

- 2211–2247.
- [5] YANG Z S, LI Y, PAN W, et al. Abnormal thermal expansion coefficients in $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: The effect of low-lying optical phonons[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(5): 1001–1014.
- [6] NAIR R B, BRABAZON D. Calcia magnesite alumino silicate (CMAS) corrosion attack on thermally sprayed thermal barrier coatings: A comprehensive review[J]. NPJ Mater Degrad, 2024, 8(1): 44.
- [7] WEI Z Y, MENG G H, CHEN L, et al. Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(7): 985–1068.
- [8] ZHAO Z F, XIANG H M, DAI F Z, et al. $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: A novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate[J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(11): 2647–2651.
- [9] ZHAO Z F, CHEN H, XIANG H M, et al. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(3): 303–311.
- [10] WANG X B, HE Z Y, YANG X, et al. Corrosion resistance of high entropy rare earth zirconate ceramic to CMAS[J]. Ceram Int, 2025, 51: 8129–8137.
- [11] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(3): 385–441.
- [12] 王晓波, 贺智勇, 杨潇, 等. 构型熵对稀土锆酸盐陶瓷抗 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 侵蚀性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(3): 630–639.
- WANG Xiaobo, HE Zhiyong, YANG Xiao, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 630–639.
- [13] TIAN Y, ZHAO X Y, SUN Z P, et al. Improved thermal properties and CMAS corrosion resistance of high-entropy RE zirconates by tuning fluorite-pyrochlore structure[J]. Ceram Int, 2024, 50(11): 19182–19193.
- [14] YANG L X, GENG H J, GUAN Z, et al. The role of La and Nd in enhancing CMAS corrosion resistance of high-entropy $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coating materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(12): 117466.
- [15] YAN R X, LIANG W P, MIAO Q, et al. Mechanical, thermal and CMAS resistance properties of high-entropy $(\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics[J]. Ceram Int, 2023, 49(12): 20729–20741.
- [16] ZHOU M, ZHANG H, YANG G J, et al. Reaction mechanisms of $(\text{RE}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE = La or Yb) under $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) attack[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(6): 4055–4063.
- [17] WU Y, ZHI W B, LI Y, et al. Interactions between rare-earth zirconates $(\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ and CMAS silicate melts[J]. Corros Sci, 2023, 224: 111526.
- [18] SHAN X, WU D, CAI H Y, et al. CMAS attack behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings with big pores[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 6159–6169.
- [19] 刘若愚, 舒朝玺, 李璞, 等. 氧化钇稳定的氧化锆热障涂层表面磁控溅射TiAl膜的抗 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 腐蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(04): 828–838.
- LIU Ruoyu, SHU Chaoxi, LI Ke, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(4): 828–838.
- [20] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G, et al. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) deposits[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(10): 3167–3175.
- [21] LUO L R, YANG G J, REN G L, et al. Effect of multi-component at the A site on the phase and sintering resistance of high entropy rare earth zirconates[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(4): 2550–2559.
- [22] GUO L, LI G, GAN Z L. Effects of surface roughness on CMAS corrosion behavior for thermal barrier coating applications[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(3): 472–481.
- [23] YANG T, WANG W Z, TANG Z X, et al. CMAS infiltration behavior of atmospheric plasma-sprayed thermal barrier coating with tailored pore structures[J]. Ceram Int, 2024, 50(5): 7218–7229.
- [24] TAO S Q, YANG J S, SHAO F, et al. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings: Microstructure, thermal shock behaviors and failure mechanism[J]. Eng Fail Anal, 2022, 131: 105819.
- [25] LIN G Q, WANG Y L, YANG L X, et al. CMAS corrosion behavior of a novel high entropy $(\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coating materials[J]. Corros Sci, 2023, 224: 111529.
- [26] TU T Z, LIU J X, ZHOU L, et al. Graceful behavior during CMAS corrosion of a high-entropy rare-earth zirconate for thermal barrier coating material[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(2): 649–657.
- [27] WU J, GUO H B, GAO Y Z, et al. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(10): 1881–1888.
- [28] WEBSTER R I, OPILA E J. Viscosity of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) melts: Experimental measurements and comparison to model calculations[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 584: 121508.
- [29] CONG L K, LI W, GUO Y, et al. Calcium magnesium aluminosilicate (CMAS) corrosion behaviors of apatite $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ thermal barrier coating material[J]. Corros Sci, 2022, 203: 110322.

作者贡献声明:

张石华: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿

丁坤英: 提供资源、获取资助、监督指导、审阅与修订

于建海: 项目管理、监督指导、审阅与修订

张 涛: 调查研究、数据管理、验证

陆锦涛: 软件使用、绘制图表

袁嘉禧: 调查研究、数据管理

Ca-Mg-Al-Si Corrosion Resistance Behavior and Mechanism of Plasma Sprayed $(\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings

ZHANG Shihua, DING Kunying, YU Jianhai, ZHANG Tao, LU Jintao, YUAN Jiayi

(Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Extended Abstract

Introduction Thermal barrier coatings (TBCs) are crucial for protecting aero-engine components against high-temperature and

corrosive environments. Conventional yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings undergo phase transformation and degradation at high temperatures of $> 1250\text{ }^\circ\text{C}$, while accelerating their failure process particularly under Ca–Mg–Al–Si (CMAS) attack. The emergence of high-entropy ceramics can give an effective pathway for the development of advanced thermal barrier coating materials. Some studies demonstrate that the incorporation of multiple rare-earth elements endows high-entropy rare-earth zirconates with a lower thermal conductivity, a better phase stability, and a superior corrosion resistance, compared to YSZ. However, the existing research predominantly focuses on rare-earth zirconate materials or process optimization of conventional YSZ coatings, while studies on the atmospheric plasma spraying (APS) preparation process of high-entropy rare-earth zirconate coatings as well as their CMAS erosion behavior and dynamic reaction mechanisms remain insufficient. This study was to thus investigate the CMAS erosion behavior of atmospheric plasma-sprayed high-entropy rare-earth zirconate ($\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings. In addition, the regulatory mechanism of high-entropy design on the CMAS erosion resistance of the coatings was also revealed *via* systematically analyzing the microstructural evolution, phase transformation, and chemical reaction kinetics under high-temperature CMAS environments.

Methods High-entropy ($\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (EGETYZ) powder was synthesized *via* solid-state reaction and subsequent spray granulation to produce spherical particles suitable for APS. Coatings were applied on nickel-based alloy substrates with varying spraying distances (*i.e.*, 80, 100 mm and 120 mm) to optimize the microstructure. The CMAS corrosion tests were conducted at different temperatures (*i.e.*, 1300, 1400 $^\circ\text{C}$ and 1500 $^\circ\text{C}$) with a synthetic CMAS composition (33CaO–9MgO–13AlO $_{1.5}$ –45SiO $_2$). The phase composition was analyzed by X-ray diffraction (XRD), the surface roughness was determined by laser confocal microscopy (LCM), and the microstructure/elemental distribution was characterized by scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS).

Results and discussion The results show that the high-entropy zirconate coating exhibits a defect-fluorite structure with a minimal surface roughness (2.72 μm) and a low porosity (10.10%) at an 80 mm spraying distance. At 1300 $^\circ\text{C}$, the CMAS corrosion forms a dense reaction layer of apatite and fluorite, effectively limiting a penetration (*i.e.*, 19.7 μm after 5 h). At 1400 $^\circ\text{C}$, a three-layer reaction structure emerges, with an increased penetration (*i.e.*, 95.2 μm). At 1500 $^\circ\text{C}$, a penetration deepened significantly (*i.e.*, 321.1 μm), with sparse apatite and prevalent gehlenite and transitional phases. Higher temperatures reduce the CMAS viscosity (by up to 77.57%), accelerating infiltration along coating defects. The dense reaction layer at lower temperatures is a key to corrosion resistance, while a rapid CMAS penetration at higher temperatures hinders its formation.

Conclusions The GETYZ coating exhibited the superior resistance to the CMAS corrosion. The corrosion temperature directly affected the viscosity change of CMAS, thereby exerting a significant influence on the corrosion behavior and reaction products. At 1300 $^\circ\text{C}$, the reaction layer was mainly composed of fluorite and apatite, forming a dense structure that effectively inhibited the CMAS infiltration. At 1400 $^\circ\text{C}$, the GETYZ at the bottom of the reaction layer was not completely melted. The elements Al/Mg enriched in the gaps, in synergy with elements Ca/Si/RE, form a rare-earth gehlenite solid solution, resulting in a three-layer structure of the reaction layer (*i.e.*, pure fluorite at the top, fluorite and apatite in the middle, and gehlenite-containing phase at the bottom). At 1500 $^\circ\text{C}$, only a minimal amount of apatite phase appeared, the degree of GETYZ melting was relatively low, and it was not completely transformed into the fluorite phase, with the gehlenite phase distributing more extensively. To enhance the CMAS corrosion resistance of high-entropy rare-earth zirconate thermal barrier coatings, the key could lie in promoting the reaction with the CMAS to form a continuous and dense reaction layer. All the formed reaction products could effectively consume the CMAS components.

Keywords thermal barrier coatings; calcium–magnesium–aluminum–silicate corrosion; high-entropy ceramic; rare-earth zirconates; plasma spraying