

# Получение защитных гетерофазных покрытий методами импульсной электроискровой и ионно-плазменной обработки

Е. И. Замулаева\*, А. Е. Кудряшов, Ф. В. Кирюханцев–Корнеев, Е. А. Башкиров, С. К. Муканов, Ю. С. Погожев, Е. А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
г. Москва, 119049, Россия  
\*e-mail: [zamuraeva@gmail.com](mailto:zamuraeva@gmail.com)

Поступила в редакцию 21.02.2024

После доработки 20.03.2024

Принята к публикации 27.03.2024

Для повышения ресурса работы изделий, изготовленных из тугоплавких металлов, наиболее эффективным является применение защитных покрытий на основе жаростойких керамических материалов. С использованием электрода/мишени из гетерофазной керамики  $\text{HfSi}_2\text{--MoSi}_2\text{--HfB}_2$  по технологиям электроискрового осаждения (ЭИО), высокоомощного импульсного магнетронного распыления (ВИМР), а также по комбинированной технологии ЭИО+ВИМР были изготовлены покрытия на подложке из молибдена марки МЧ-1. Электродные материалы и покрытия исследовались методами рентгеноструктурного фазового анализа, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, рентгеноспектрального микроанализа и растворовой электронной микроскопии. Комбинированная технология осаждения покрытий позволила создать на поверхности подложки твердый слой из жаростойкой керамики, не имеющий сквозных трещин, присущих ЭИО покрытиям.

*Ключевые слова:* электроискровое осаждение, высокоомощное импульсное магнетронное распыление, жаростойкая керамика, молибденовая подложка, двухслойное покрытие, механические и трибологические свойства

УДК 621.9.048

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.2.19>

## ВВЕДЕНИЕ

Современной технике требуются материалы, способные работать в условиях высоких температур, при которых традиционные никелевые сплавы применяться не могут [1]. Основными требованиями к таким материалам являются малая плотность, высокие прочностные и теплофизические свойства при высоких рабочих температурах [2].

Для эксплуатации при температурах до 1500 °С наиболее перспективны сплавы на основе тугоплавких металлов, в том числе молибдена [3]. Молибден характеризуется высокими термостойкостью и модулем упругости, малым коэффициентом термического расширения, отличается коррозионной стойкостью в расплавах и парах щелочных металлов. Однако молибден и его сплавы характеризуются низким сопротивлением окислению при температурах выше 600 °С, что ведет к катастрофическому разрушению [4].

Проблему повышения жаростойкости молибденовых сплавов можно решить легированием сплавов элементами (Al, Cr, Zr, Fe, Si и В) [5], обладающими способностью образовывать при

окислении устойчивые защитные пленки, либо нанесением стойких при высоких температурах покрытий [3]. Применение покрытий особенно актуально для низколегированных молибденовых сплавов [6]. Защиту материалов от высокотемпературного окисления обеспечивают покрытия на основе тугоплавких металлов, таких как:  $\text{HfSi}_2$  [7],  $\text{MoSi}_2$  [8, 9],  $\text{ZrSi}_2$  [10],  $\text{TaSi}_2$  [11]. Широкое распространение силицидных покрытий объясняется высокой жаростойкостью и связано со способностью к формированию поверхностной оксидной пленки [3].

Простым тугоплавким силицидам присущи недостатки, главные из которых – склонность к катастрофическому разрушению в результате межкристаллитной коррозии при 600–800 °С («дисилицидная чума») [12], недостаточная способность к самозалечиванию дефектов в покрытиях на их основе, существенные различия в температурном коэффициенте линейного расширения в сравнении с материалом подложки.

Ранее была показана перспективность применения гетерофазных керамических покрытий  $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$  [13],  $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaSi}_2\text{--Si}$  [14],  $\text{ZrSi}_2\text{--MoSi}_2\text{--ZrB}_2\text{--ZrC}$  [15],  $\text{HfSi}_2\text{--HfB}_2\text{--SiC}$  [7],

ZrSi<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub>–ZrB<sub>2</sub> [16] для защиты материалов от воздействия высоких температур.

Дисилицид гафния (HfSi<sub>2</sub>) характеризуется высокой температурой плавления (1973 К), плотностью (7,71 г/см<sup>3</sup>) и высокой стойкостью к окислению [17], микротвердостью 930 кг/мм<sup>2</sup> (при нагрузке 50 г) [18]. При взаимодействии HfSi<sub>2</sub> с кислородом образуется жаростойкий защитный слой SiO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> [17].

Термостойкость и теплозащитные свойства MoSi<sub>2</sub> связаны с его высокой температурой плавления (2030 °С) и образованием SiO<sub>2</sub> [19]. Согласно [12], MoSi<sub>2</sub> обладает наилучшей жаростойкостью из всех простых силицидов. Кроме этого, легирование MoSi<sub>2</sub> оказывает позитивное влияние на спекаемость боридной керамики в процессе консолидации, что повышает ее прочность [20]. При окислении MoSi<sub>2</sub> на поверхности формируется защитный слой SiO<sub>2</sub>, способный работать до 1800 °С [21], а при окислении HfSi<sub>2</sub> – стекловидная фаза HfSiO<sub>4</sub>·SiO<sub>2</sub>, обладающая барьерным эффектом и препятствующая диффузии кислорода в объеме материала [22]. Введение бора приводит к образованию в процессе окисления боросиликатного стекла SiO<sub>2</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое обладает эффектом самозалечивания дефектов, неизбежно образующихся при эксплуатации.

Диборид гафния HfB<sub>2</sub> относится к ультравысокотемпературной керамике (УНТЦс – Ultra-high temperature ceramic) [20, 23], характеризуется высокими температурой плавления (~ 3380 °С), теплопроводностью (104 Вт/м×К) и электропроводностью (9,1 × 10<sup>6</sup> См/м), а также коэффициентом теплового расширения (6,3 × 10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>). По данным [24], HfB<sub>2</sub> обладает твердостью 28 ГПа и модулем упругости 480 ГПа. Однако практическое применение чистого HfB<sub>2</sub> ограничивается особенностями его окисления, которое начинается при достаточно низких температурах (400–500 °С) с образованием HfO<sub>2</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25]. При температурах выше 1100 °С оксид бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинает испаряться, а свыше 1500 °С из-за интенсификации процесса испарения увеличивается скорость окисления. С ростом температуры окисления HfB<sub>2</sub> происходит образование газообразного оксида бора BO<sub>2</sub> и низших оксидов B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BO и B<sub>2</sub>O [26]. Для повышения жаростойкости и прочности в состав боридной керамики вводят дисилициды гафния (HfSi<sub>2</sub>) и молибдена (MoSi<sub>2</sub>), при окислении которых образуются термостойкие оксидные пленки. Защитное действие силицидных покрытий объясняется способностью окисляться при высокой температуре в присутствии кислорода до SiO<sub>2</sub>, который образует сплошную стеклообразную или

плотную кристаллическую газонепроницаемую пленку, способную к самозалечиванию [27]. В работе [23] установлено, что введение в керамику HfB<sub>2</sub> добавки в количестве 15% HfSi<sub>2</sub> защищает ее от окисления до 1450 °С.

К распространенным методам осаждения покрытий относятся электроискровое осаждение [28–33] и магнетронное распыление (МР) [34–37].

Несмотря на очевидные преимущества метода ЭИО, такие как: высокая адгезия, простота реализации, низкая энергоемкость, отсутствие теплового влияния на структуру обрабатываемого материала и высокая экологичность процесса, покрытия содержат дефекты (поры, микротрещины), а также имеют высокую шероховатость, ограничивающие практическое применение технологии [28–30]. Во многих отраслях ЭИО остается перспективной технологией для ремонта дорогостоящих деталей [31–33].

Применение высокоомощного импульсного магнетронного распыления (ВИМР), известного как HIPIMS (high power impulse magnetron sputtering), обеспечивает значительное увеличение плотности плазмы, и, как следствие, плотности структуры покрытия и способствует повышению комплекса их свойств [38, 39]. Ранее было показано, что устранить дефекты электроискровых покрытий можно путем осаждения функциональных слоев с помощью магнетронного распыления [40].

Немаловажно, что при использовании технологий ЭИО и МР возможно применять расходные материалы одного состава, а также осуществлять процесс осаждения покрытий за один технологический цикл при автоматизации процесса ЭИО [41, 42]. При этом залечиваются дефекты покрытий, повышаются свойства сформированных слоев при снижении времени их получения, что увеличивает производительность и эффективность осаждения [40, 41]. Применение комбинированной технологии ЭИО и ВИМР позволит повысить высокотемпературные свойства молибдена [40, 41, 43]. Улучшение жаростойкости ЭИО-покрытий за счет верхнего магнетронного слоя было продемонстрировано при обработке сталей [42, 44] и жаропрочных никелевых сплавов [43].

Цель данной работы – изучение структуры и состава керамического материала системы Hf–Mo–Si–B, используемого в качестве расходного электрода и распыляемой мишени, и получаемых на его основе электроискровых, магнетронных и двухслойных покрытий на молибдене МЧ-1, а также исследование их механических и трибологических свойств.

Комплекс исследований включал изготовление и изучение электродов/мишеней из гетерофазной керамики  $\text{HfSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ , нанесение покрытий методами ЭИО, ВИМР, ЭИО+ВИМР, изучение их структуры и состава, определение механических, трибологических свойств и жаростойкости, исследование кинетики и механизма окисления, а также структурно-фазовых превращений, происходящих при нагреве.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расходуемые керамические электродные материалы были получены методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего прессования (ГП). На первом этапе получали гетерофазные порошки  $\text{HfSi}_2\text{+MoSi}_2\text{+HfB}_2$  прямым синтезом из элементов. Исходными компонентами служили порошки гафния марки ГФМ-1, молибдена марки ПМ 99,95, черного бора марки Б-99А и кремния, полученного разломом монокристаллов пластин марки КЭФ100. По аналогии с работой [22], порошки брали в соотношении (масс.%): 59 Hf; 28 Si; 11 Mo; 2 B. Реакционную смесь готовили в планетарной центробежной мельнице «Активатор-2SL» (Россия) в течение 5 мин при скорости вращения 700 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел 1:15. Синтез осуществляли в среде аргона (99,997%) при давлении 0,15 МПа. Продукты синтеза размалывали в шаровой вращающейся мельнице МФ-1-МС (Россия) с использованием барабана и размольных тел из твердого сплава ВК6. Вторым этапом изготовления электродов и мишеней являлась консолидация полученного порошка методом ГП на установке DSP-515 SA Dr. Fritsch (Германия) в вакууме (0,01 Па) при  $T = 1200\text{--}1300$  °С и давлении 30–35 МПа. Электроды для ЭИО представляли собой прямоугольные штабики размером 4×4×50 мм, а мишени для ВИМР – диски  $\varnothing 120$  мм и толщиной 10 мм.

Покрытия осаждались на пластины молибдена марки МЧ-1 размером 10×10×3 мм. ЭИО проводилась в аргоне на установке Alier-303 Metal (Россия–Молдова) при силе тока в разряде 120 А, частоте импульсов 3200 Гц, длительности импульса 20 мкс. Для ВИМР применялась установка УВН-2М, оснащенная магнетроном и ионным источником, схема которой представлена в работе [45]. Ультразвуковая очистка подложек осуществлялась в среде изопропилового спирта на установке УЗДН-2Т при частоте 22 кГц в течение 5 мин. Для повышения адгезионной прочности покрытий проводилось

травление подложек ионным пучком в течение 20 мин (источник газовых ионов,  $\text{Ar}^+$ , 2 кВ, 80 мА). Распыление мишени осуществлялось с использованием системы TruPlasma 4002 Trumpf (Германия), средняя мощность поддерживалась на уровне 1 кВт, а пиковая мощность достигала 50 кВт, пиковый ток 50 А, частота 1 кГц, длительность импульсов 50 мкс. Остаточное и рабочее давление  $\text{Ar}$  (99,9995%), –  $3 \times 10^{-3}$  и  $1 \times 10^{-1}$  Па соответственно. Время осаждения составляло 1 ч. Двухслойные ЭИО+ВИМР покрытия были получены последовательным проведением процессов ЭИО и ВИМР.

Для структурных исследований были использованы методы рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Съёмка рентгенограмм проводилась на дифрактометре D2 PHASER (Bruker AXS GmbH, Германия) с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$ , шагом  $0,02^\circ$  и экспозицией 0,6 с. Полученные спектры были проанализированы с использованием базы данных JCPDS. Исследования микроструктуры и элементного состава образцов проводили на электронном микроскопе S-3400N фирмы Hitachi High-Technology Corporation (Япония), оснащённом приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) марки NORAN X-ray System 7 компании Thermo Scientific (США). Металлографические шлифы покрытий готовили на установке Rotopol-21 фирмы Struers (Дания). Распределение элементов по глубине покрытий изучали методом оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler-2 (Horiba Jobin Yvon, Франция).

Твердость (H) и модуль Юнга (E) определяли методом измерительного индентирования на установке NanoHardnessTester фирмы CSM Instruments (Швейцария) с использованием программного обеспечения Indentation 3.0. Испытания проводились путем вдавливания алмазного индентора Берковича при нагрузке 10 мН при линейной скорости нагружения/разгрузки 20 мН/мин и времени удержания нагрузки на контакте 5 с. Кривые индентирования обрабатывали по ISO 14577–1:2002. Серии измерений были выполнены на поперечных шлифах в направлении от поверхности покрытий к подложке при перемещении образца с шагом 4 мкм и под наклоном к границе раздела покрытие–подложка  $20\text{--}30^\circ$ .

Трибологические свойства определяли в соответствии с международными стандартами ASTM G 99-959 и DIN 50324 на высокотемпературной машине трения High-temperature

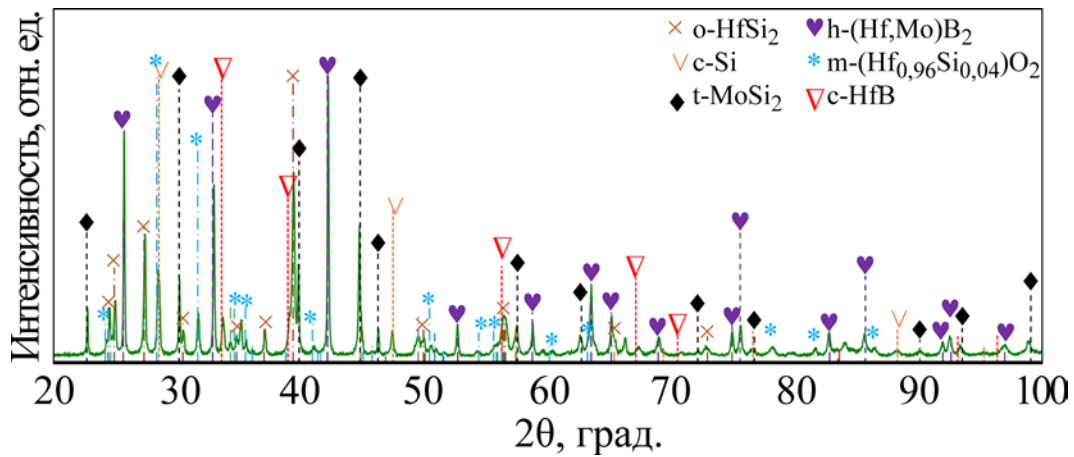


Рис. 1. Рентгенограмма керамического электрода.

Таблица 1. Результаты РФА керамического электрода и ЭИО-покрытия

Фаза	Стр. тип	Электрод		ЭИО-покрытие	
		Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм
o-HfSi <sub>2</sub>	oC12/1	34	$a = 0,3680$ $b = 1,4524$ $c = 0,3647$	–	–
t-MoSi <sub>2</sub>	tI6/2	17	$a = 0,3200$ $c = 0,7845$	20	$a = 0,3205$ $c = 0,7857$
h-MoSi <sub>2</sub>	hP9/3	–	–	21	$a = 0,4617$ $c = 0,6566$
c-Si	cF8/1	21	$a = 0,5415$	7	$a = 0,5417$
h-(Hf,Mo)B <sub>2</sub>	hP3/4	19	$a = 0,3141$ $c = 0,3470$	4	$a = 0,3121$ $c = 0,3449$
o-HfO <sub>2</sub>	oP24/16	–	–	5	–
m-(Hf <sub>0,96</sub> Si <sub>0,04</sub> )O <sub>2</sub>	mP12/3	9	$a = 0,5117$ $c = 0,5290$	–	–
c-Mo	cI2/1	–	–	43	$a = 0,3147$

Tribometer фирмы CSM Instruments (Швейцария) по схеме pin-on-disk. В качестве контртела брали шарик из WC-Co диаметром 6 мм. Линейная скорость скольжения контртела выбрана равной 5 см/с, нагрузка – 2 Н, пробег 3000 циклов. Велась непрерывная регистрация коэффициента трения ( $K_{тр}$ ) от времени эксперимента и пути трения с помощью программного обеспечения InstrumX. Все образцы после трибоиспытаний подвергались ультразвуковой чистке в изопропиловом спирте на установке УЗУ-0,25 (Россия). Для неравномерной изношенной канавки приведены значения наибольшего износа.

Удельный износ образцов рассчитывался по формуле:

$$W = V / (P \times l),$$

где  $W$  – скорость износа,  $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $V$  – объем удаленного материала,  $\text{мм}^3$ ;  $P$  – нагрузка, Н;  $l$  – путь трения, м.

Площадь пятна износа шарика измеряли с помощью масштабной линейки оптического микроскопа. Профиль канавки износа и шероховатость, среднее арифметическое отклонение профиля – Ra образцов измеряли на оптическом

профилометре Veeco WYKONT NT 1100 (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, основными фазами горяче-прессованного электрода и мишени являлись HfSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> и Si (рис. 1, табл. 1). На уровне следов присутствовала фаза HfB.

Суммарное содержание силицидов HfSi<sub>2</sub> и MoSi<sub>2</sub> составило 51%, доля бориды HfB<sub>2</sub> – 19%, а Si – 21%. Наличие последнего будет способствовать увеличению количества жидкой фазы и интенсификации массопереноса в процессе ЭИО [46]. Наряду с основными фазами в электродном материале содержится 9% низкотемпературного оксида HfO<sub>2</sub> с моноклинной кристаллической решеткой, который присутствует в исходном порошке Hf. Кроме того, небольшое количество HfO<sub>2</sub> может образовываться при взаимодействии с примесным кислородом как в процессе СВС, так и при ГП [47].

Микроструктура полученного электродного материала и соответствующие карты распределения элементов приведены на рис. 2. На микрофотографии можно выделить следующие структурные составляющие: крупные

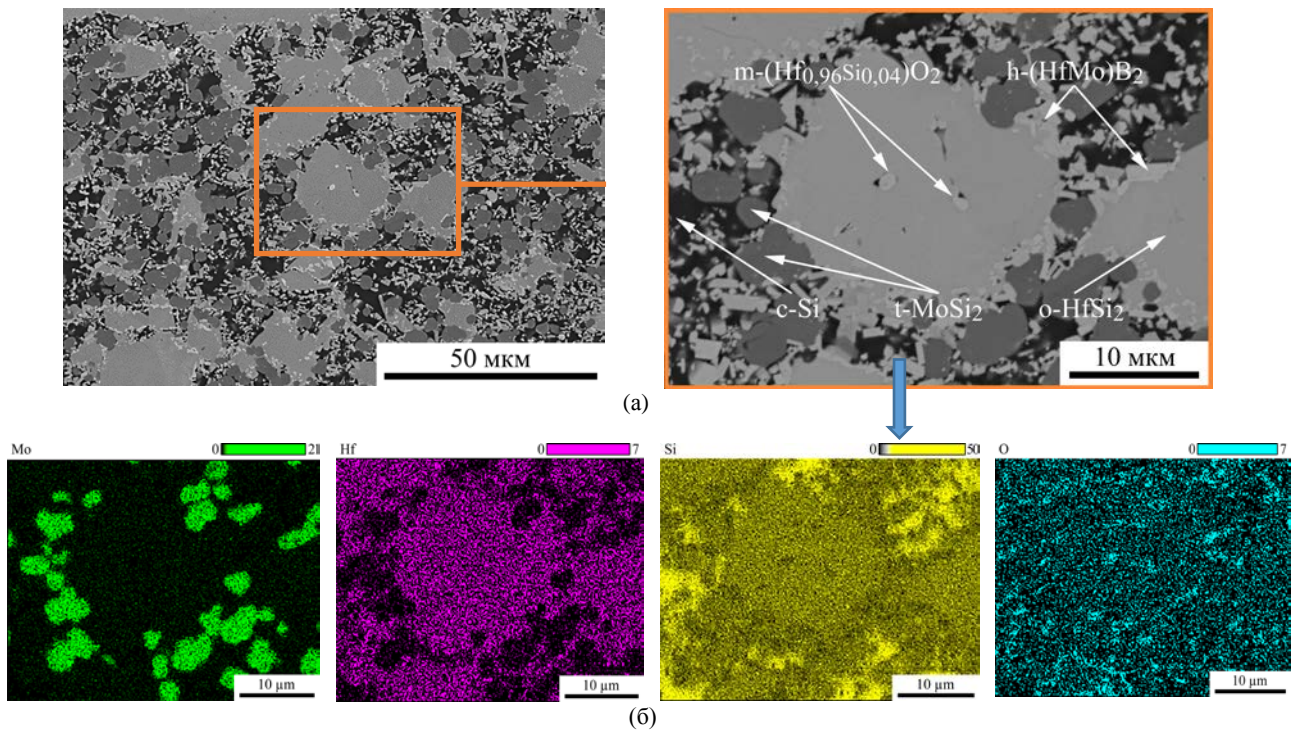


Рис. 2. Микроструктура керамического электрода (а) и карта распределения элементов (б).

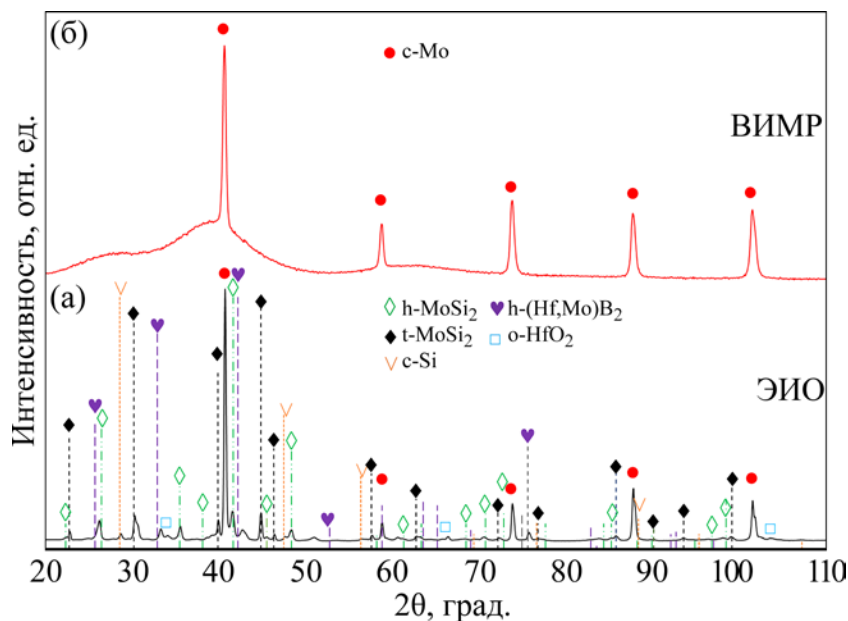


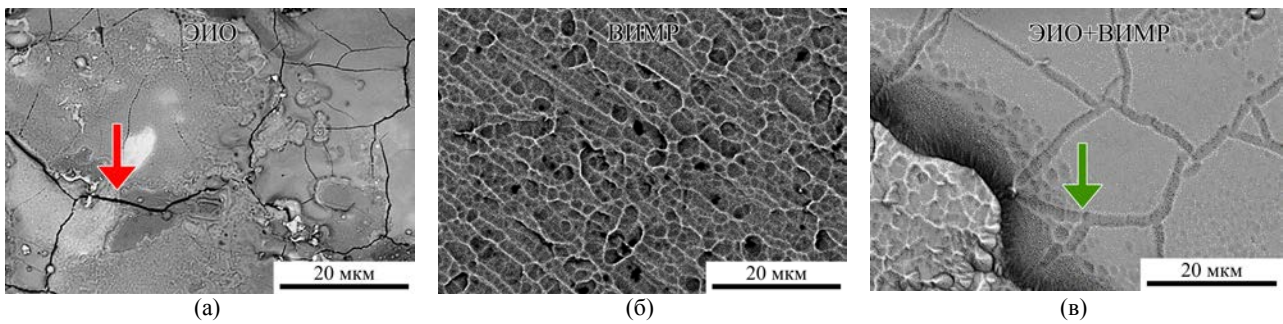
Рис. 3. Рентгенограммы покрытий: ЭИО (а); ВИМР (б).

серые зерна  $\text{HfSi}_2$  полиэдрической формы размером до 20 мкм, в пространстве между которыми расположены темно-серые зерна  $\text{MoSi}_2$  размером до 5 мкм, высокодисперсные светло-серые зерна  $\text{HfB}_2$  прямоугольной вытянутой формы размером от 0,2 до 2 мкм, а также черные межзеренные прослойки кремния.

Несмотря на использование одного материала в качестве электрода и мишени для получения покрытий, формируемые слои ЭИО и ВИМР отличаются по структуре и фазовому составу. Так, при ЭИО фазовый состав покрытия ближе к составу электродного материала (рис. 3а). Покрытия, полученные методом ВИМР, являются рентгеноаморфными. На рентгено-

грамме видны характерные пики Мо подложки и аморфные гало (рис. 3б). По сравнению с электродным материалом в составе ЭИО-покрытия отсутствует фаза  $\text{HfSi}_2$ , все остальные фазы сохраняются (табл. 1). Помимо тетрагональной фазы  $\text{MoSi}_2$ , появляется ее гексагональная модификация, а решетка фазы  $\text{HfO}_2$  из моноклинной становится кубической. Свободный Si и фаза  $(\text{Hf,Mo})\text{B}_2$  сохраняются, но их содержание снижается. При последовательном осаждении покрытий ЭИО+ВИМР выраженного взаимодействия между слоями не происходит. И состав каждого слоя не меняется.

РЭМ-изображения поверхности покрытий приведены на рис. 4. На поверхности ЭИО-



**Рис. 4.** РЭМ-изображения поверхности покрытий: ЭИО (а), ВИМР (б), ЭИО+ВИМР (в). Показаны трещина на поверхности ЭИО-покрытия (красная стрелка) и залеченная трещина после нанесения слоя ВИМР на ЭИО-слой (зеленая стрелка).

**Таблица 2.** Шероховатость, механические и трибологические свойства покрытий

Образец	Ra, мкм	H, ГПа	E, ГПа	$K_{mp}$	$W_{шарик}, 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	$W_{диск}, 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$
Покрытие ЭИО	2,9	$23,2 \pm 0,4$	$360 \pm 28$	0,53	0,20	13,8
Покрытие ВИМР	1,0	$14,8 \pm 0,7$	$232 \pm 15$	0,82	3,48	68,9
Покрытие ЭИО+ВИМР	5,5	–	–	0,71	1,33	29,5
Подложка МЧ-1	0,9	$3,5 \pm 0,3$	$344 \pm 33$	0,72	1,41	15,8

покрытия выявляется сетка трещин (рис. 4а). Наиболее вероятная причина появления трещин в электроискровых покрытиях связана с усадкой свежесаженного материала при охлаждении и термическими напряжениями, возникающими из-за разницы коэффициентов термического расширения материалов подложки и покрытия при резком перепаде температур вследствие нагрева–охлаждения материалов под воздействием импульсных разрядов. В ряде работ были проведены исследования влияния трещин на функциональные свойства ЭИО-покрытий при комнатной температуре. Так, в [48] сообщается, что однозначной зависимости скорости изнашивания покрытия от наличия поверхностных трещин не существует, а в [49] отмечено, что микротрещины могут выступать в качестве контейнеров для сухой смазки из дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  и приводят к снижению  $K_{mp}$ , повышению износостойкости. Однако для работы в условиях агрессивных сред трещины целесообразно изолировать. Нанесение второго магнетронного слоя позволяет экранировать поверхность, что показано на рис. 4в. Стрелками на рис. 4 отмечены дефекты ЭИО-слоя (красная) и трещины, закрытые покрытием ВИМР (зеленая).

ВИМР-покрытие повторяет рельеф подложки после интенсивного травления поверхности в процессе ионной очистки, формируя слой с шероховатостью  $Ra = 1,0$  мкм (табл. 2) при непосредственном осаждении на Мо-подложку (рис. 4б) и с шероховатостью  $Ra = 5,5$  мкм при осаждении на ЭИО-слой (рис. 4в). Параметр шероховатости ЭИО-покрытия составляет  $Ra = 2,9$  мкм.

Данные РСМА по всей площади поверхности, приведенные на рис. 4, показывают, что доля Мо в составе ЭИО-покрытия (ат. %: 7,9 О; 51,3 Si; 28,2 Мо; 14,6 Hf) значительно выше, чем в составе ВИМР-покрытия (ат. %: 8,6 О; 51,4 Si; 8,7Мо; 24,2 Hf). В случае ЭИО при непосредственном контакте поверхностей подложки и электрода происходят взаимодействие расплавов обоих материалов и их интенсивное гидродинамическое перемешивание, в то время как процесс ВИМР является бесконтактным и элементный состав покрытия ближе к составу напыляемой мишени. Состав поверхности верхнего ВИМР-слоя не меняется в случае двухслойного ЭИО+ВИМР-покрытия (ат. %: 7,5 О; 56,5 Si; 10,2 Мо; 25,8 Hf).

Сопоставление микроструктур поперечных шлифов покрытий с соответствующими профилями распределения элементов по их толщине приведено на рис. 5. Толщина ЭИО-покрытия составляет  $\sim 6$  мкм. По данным ОЭСТР, в покрытии наблюдается градиентное снижение содержания Мо и увеличение В, Si, Мо, Hf в направлении от подложки к поверхности покрытия (рис. 5б). Напротив, ВИМР-покрытие имеет резкую границу раздела покрытие–подложка, толщина составляет около 5 мкм (рис. 5б,в). Концентрация элементов остается постоянной по толщине ВИМР-слоя. В случае двухслойного ЭИО+ВИМР-покрытия профиль ОЭСТР можно разделить на три зоны (рис. 5в): первая зона от 0 до 6 мкм соответствует ВИМР-слою, вторая – электроискровому покрытию на глубине примерно от 6 до 12 мкм. Последний участок соответствует подложке.

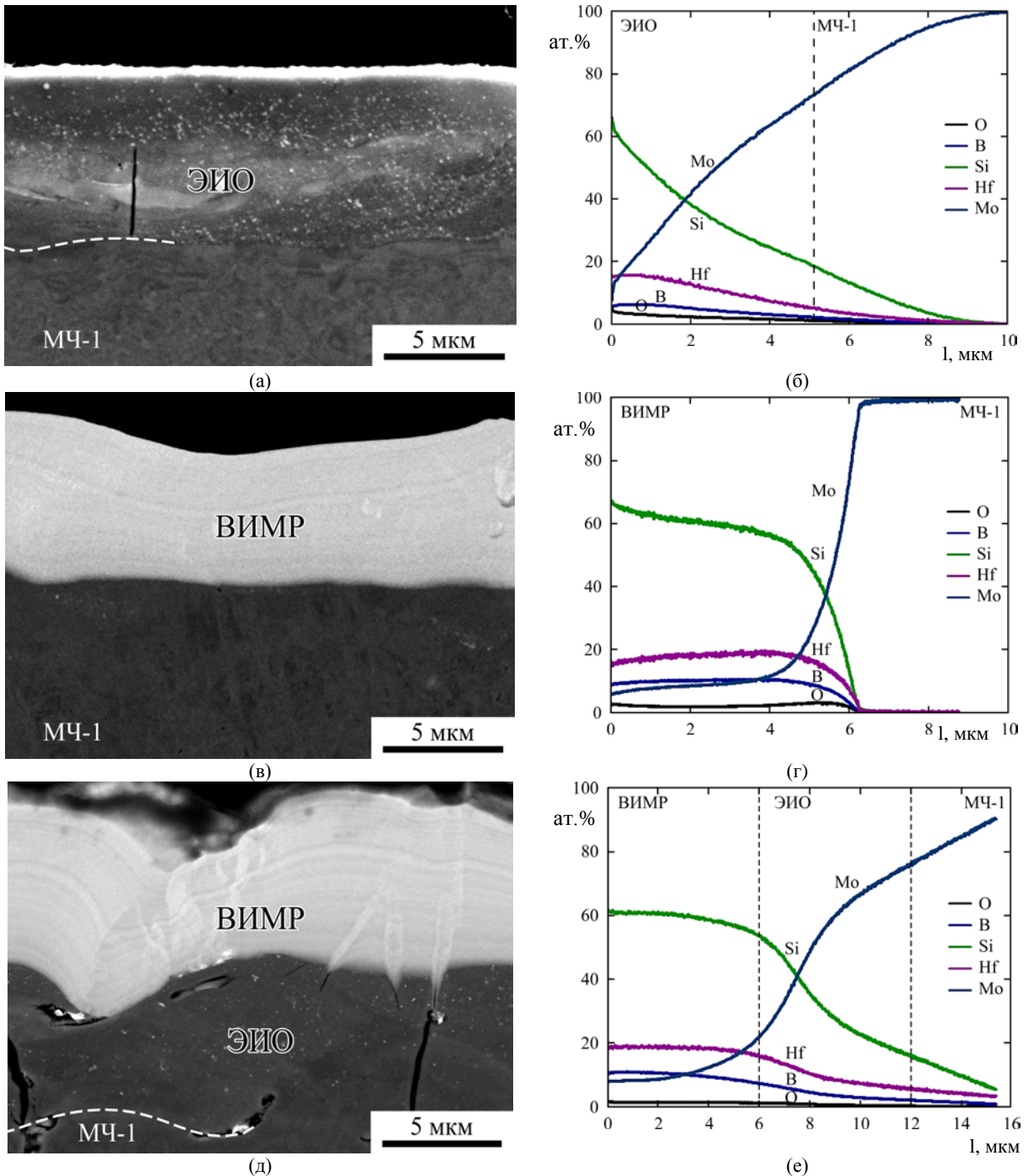
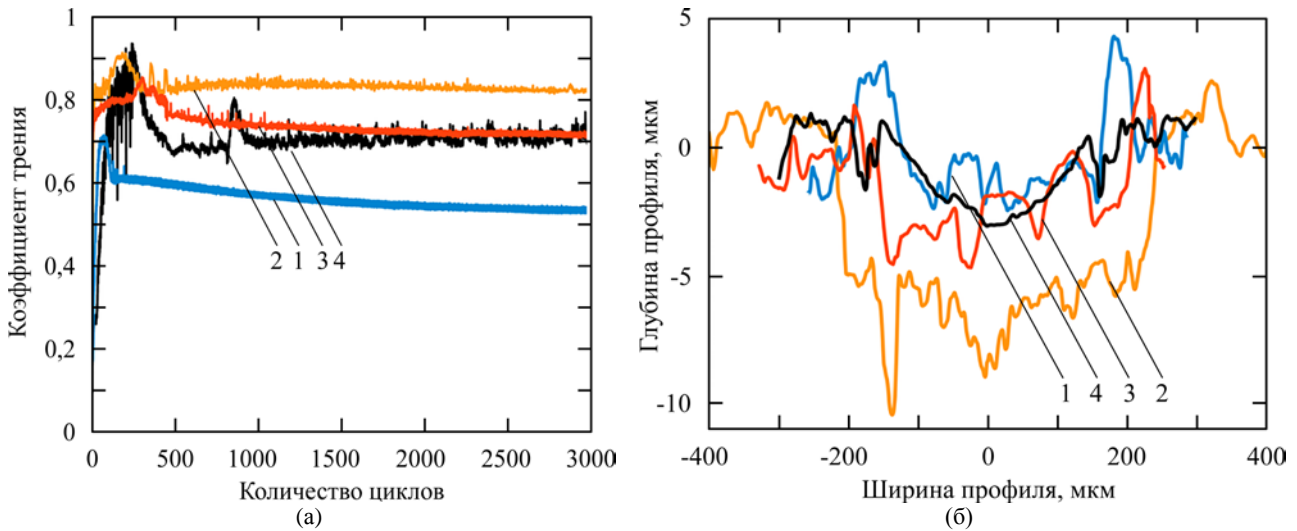


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечных шлифов и ОЭСТР-профили для покрытий ЭИО (а, б); ВИМР (в, г); ЭИО+ВИМР (д, е).

В табл. 2 приведены результаты измерения твердости ( $H$ ), модуля упругости ( $E$ ) покрытий и неупрочненной подложки. Высокая твердость ЭИО-покрытия (23,2 ГПа) обусловлена образованием мелкокристаллической структуры в результате сверхвысоких скоростей нагрева и охлаждения [46] и переносом твердых дисперсных фаз, находящихся в составе электрода, что дает общий вклад в увеличение твердости. В работе [13] установлено, что твердость ЭИО-покрытий  $\text{MoSi}_2\text{-MoV}$  возрастает при введении в состав  $\text{HfV}_2$  от 15,8 до 23,1 ГПа. Для ВИМР-покрытия значение твердости

составляет  $H = 14,8$  ГПа, что хорошо согласуется с твердостью магнетронных покрытий  $\text{Hf-Si-Mo-V}$  [50]. ВИМР- и ЭИО-покрытия демонстрируют увеличение твердости более чем в 4 и 6 раз соответственно по сравнению с молибденом МЧ-1 (табл. 2).

На рис. 6а показаны зависимости коэффициента трения покрытий и подложки от количества циклов вращения шарика. После начального этапа приработки все образцы обладают стабильным  $K_{тр}$ . Установившиеся значения  $K_{тр}$  приведены в табл. 2. Несмотря на большую шероховатость поверхности, чем у подложки и



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента трения покрытий от количества циклов испытаний (а) и соответствующие профили дорожек износа (б). 1 – ЭИО; 2 – ВИМР; 3 – ЭИО+ВИМР; 4 – подложка МЧ-1.

ВИМР-покрытия, ЭИО-покрытие имеет наименьший  $K_{тр} = 0,53$ . При испытании ВИМР-покрытия  $K_{тр}$  увеличивается до 0,82, а в случае ЭИО+ВИМР  $K_{тр} = 0,71$ , то есть занимает среднее значение между однослойными ЭИО- и ВИМР-покрытиями. Типичные профили дорожек износа, на основании площади которых рассчитывали приведенный износ (табл. 2), представлены на рис. 6б.

Для ЭИО-покрытия, показавшего наименьший  $K_{тр}$ , приведенный износ контртела и покрытия минимален (табл. 2), что указывает на то, что покрытие обладает максимальной износостойкостью. На рис. 7а видно, что на поверхности контртела практически отсутствует налипание продуктов износа в отличие от остальных образцов. По данным РСМА (рис. 7д), в канавке износа чередуются темные области с продуктами износа на основе  $\text{SiO}_2$  (область 1, ат. %: 59,0 O; 31,3 Si; 5,9 Mo; 3,8 Hf) и светлые области исходного покрытия (область 2, ат. %: 5,0 O; 60,7 Si; 21,6 Mo; 12,7 Hf).

На ВИМР-покрытии наблюдается скалывание по границам дорожки (рис. 7е). В самой канавке покрытие отсутствует. Темные порошковые включения на основе  $\text{MoO}_2$  (область 1, ат. %: 68,1 O; 2,1 Si; 28,9 Mo; 0,9 Hf) расположены в углублениях светлой поверхности окисленного молибдена (область 2, ат. %: 19 O; 81 Mo). Разрушенное покрытие образовало абразивные частицы, что, по-видимому, явилось причиной высоких значений  $K_{тр}$  и скорости износа. Стоит отметить, что глубина канавки превышает толщину покрытия и на профилограмме видны глубокие царапины (рис. 6б). Интенсивное разрушение покрытия ВИМР в процессе трибологических испытаний можно связать с его аморфным строением и повышенной хрупкостью вследствие отсутствия пластичной металли-

ческой связующей фазы, как в ЭИО-покрытиях (рис. 5б), а также с сильной деформацией подложки под керамическим слоем [51]. Ранее [52] было показано, что низкие трещиностойкость и вязкость керамических покрытий определяют низкие трибологические характеристики в условиях трения–скольжения и циклических ударных испытаний.

Глубина дорожки износа двухслойного ЭИО+ВИМР-покрытия не превышает значения 5 мкм, соответствующего толщине верхнего ВИМР-слоя (рис. 6б). Износ двухслойного покрытия осуществлялся преимущественно за счет верхнего слоя, а нижний ЭИО-слой сохранялся (рис. 7ж). В данном случае скалывания не происходит, потому что несущее ЭИО-покрытие за счет дополнительной жесткости не дает проламываться хрупкому ВИМР-слою в ходе деформации металлической подложки. Повышение износостойкости в двухслойных покрытиях за счет нижнего несущего ЭИО-слоя было ранее продемонстрировано на примере покрытий  $\text{TiC-Ni}$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$  [42, 44]. Поверхность в зоне трибоконтакта для ЭИО+ВИМР-покрытия состоит из перемежающихся темных областей порошковых продуктов износа оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  (область 1, ат. %: 72,0 O; 16,3 Si; 6,0 Mo; 5,7 Hf) и нетронутых и местами растрескавшихся участков ВИМР-покрытия (область 2, ат. %: 5,2 O; 60,1 Si; 10,1 Mo; 24,6 Hf).

В дорожке износа непокрытой Mo подложки преобладает трибослой из  $\text{MoO}_2$  (область 1, ат. %: 64,2 O; 35,8 Mo), характеризующийся наличием трещин (рис. 7и). Светлые области – поверхность окисленного молибдена (область 2, ат. %: 20,5 O; 79,5 Mo).

Таким образом, только для ЭИО-покрытия продукты износа (рис. 7д), состоящие из частиц



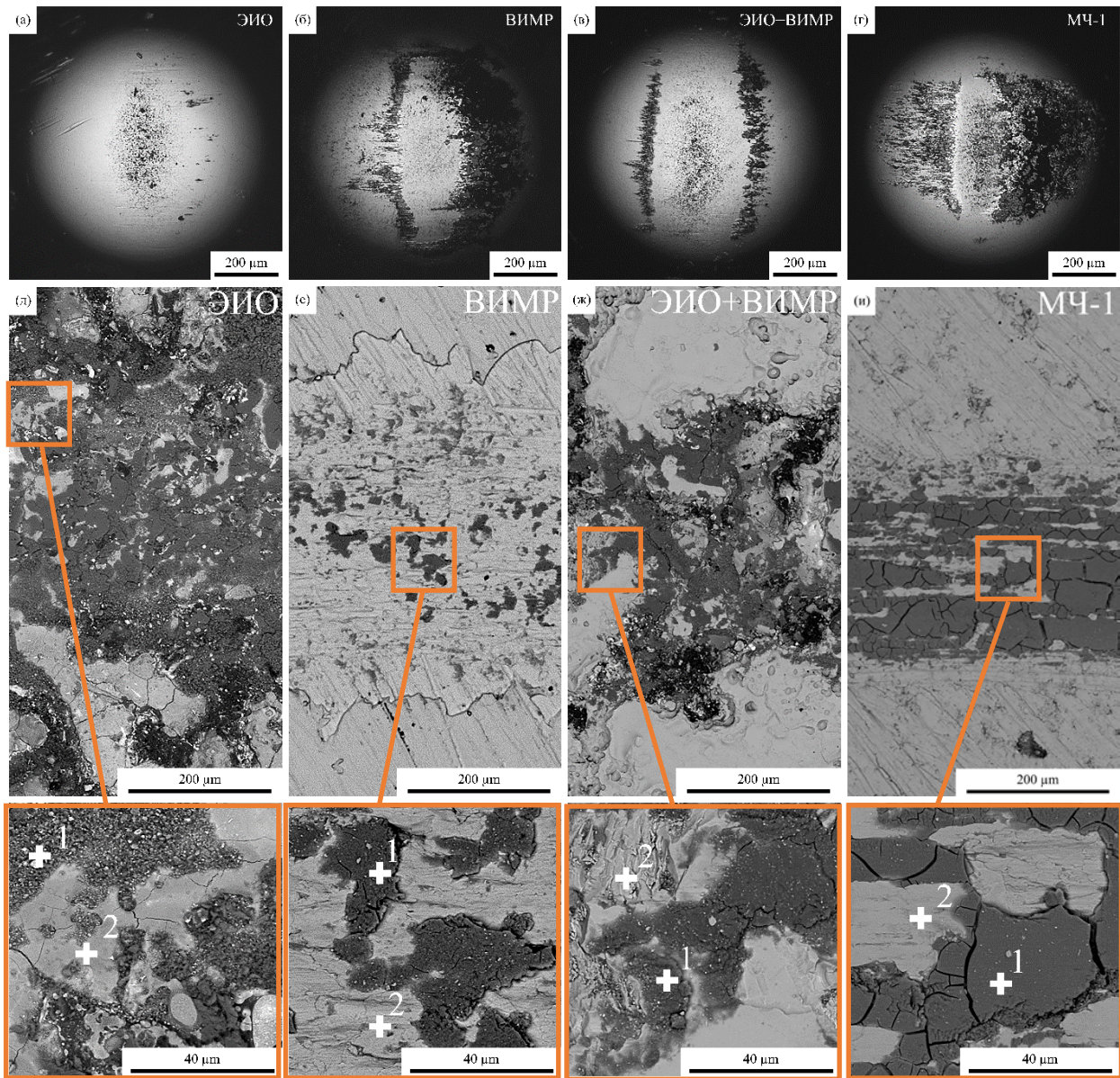


Рис. 7. Оптические изображения пятен износа контрол (а-г) и соответствующие РЭМ-изображения дорожек износа на поверхности покрытий (д-и).

$\text{SiO}_2$ , не налипают на контртело (рис. 7а-г), что в свою очередь способствует снижению износа образца и коэффициента трения [52]. Следует отметить, что химические соединения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}(\text{OH})_2$  могут играть роль твердой смазки, что описывалось в [53, 54].

## ВЫВОДЫ

1. Сочетанием методов СВС и ГП получены гетерофазные керамические материалы в системе  $\text{HfSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ . При использовании данной керамики в качестве электрода для ЭИО на подложке из молибдена МЧ-1 формируется покрытие на основе  $\text{MoSi}_2$  толщиной  $\sim 6$  мкм, а при использовании керамики в качестве мишени для ВИМР – рентгеноаморфное покрытие толщиной  $\sim 5$  мкм.

2. Установлено, что ВИМР-покрытие имеет твердость  $H = 14,8$  ГПа и модуль упругости

$E = 232$  ГПа. ЭИО-покрытие характеризуется более высокими значениями твердости ( $H = 23,2$  ГПа) и модуля Юнга ( $E = 360$  ГПа). По сравнению с подложкой из молибдена покрытия демонстрируют увеличение твердости более чем в 4 и 6 раз соответственно.

3. В ходе трибологических испытаний установлено, что интенсивное разрушение ВИМР-покрытия ( $K_{тр} = 0,82$ ) происходит из-за отсутствия в его составе пластичной структурной составляющей. ЭИО-покрытие показало наименьший  $K_{тр} = 0,53$  и лучшую износостойкость. Электроискровой слой, при реализации комбинированной технологии ЭИО+ВИМР, препятствует разрушению хрупкого верхнего ВИМР-слоя и обеспечивает  $K_{тр} = 0,71$ .

4. Комбинированная технология осаждения ЭИО+ВИМР защитных покрытий позволила получить на поверхности молибдена твердый слой

из жаростойкой керамики с отсутствием сквозных трещин, присущих ЭИО-покрытиям.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-49-00141).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Оспенникова, О.Г., Подъячев, В.Н., Столянков, Ю.В., Тугоплавкие сплавы для новой техники, *Труды ВИАМ*, 2016, № 10, с. 56. doi: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5
- Гращенко Д.В., Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты, *Авиационные материалы и технологии*, 2017, № 5, с. 264. doi: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271
- Бурнышев, И.Н., Валиахметова, О.М., Лыс, В.Ф., Силицирование ниобия и молибдена в высокоактивных насыщающих средах, *Химическая физика и мезоскопия*, 2010, т. 12, № 1, с. 78.
- Зеликман, А.Н., *Молибден*, М.: Металлургия, 1970, 440 с.
- Deng, X., Zhang, G., Wang, T., Ren, S., et al., Microstructure and oxidation resistance of a multiphase Mo-Si-B ceramic coating on Mo substrates deposited by a plasma transferred arc process, *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 1, p. 415. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.182>
- Светлов, И.Л., Оспенникова, О.Г., Карпов, М.И., Артеменко, Ю.В., Жаропрочные боросиликатные сплавы молибдена, упрочненные карбидами титана. Mo-Si-B-TiC (Обзор), *Материаловедение*, 2020, № 9, с. 16. doi: 10.31044 / 1684-579X-2020-0-9-16-33
- Zhu, X., Ou, C., Li, T., Zhang, Y., et al., HfSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-SiC coating prepared at low temperature to protect SiC-coated C/C composites against oxidation at 1473–1973 K, *Ceramics International*, 2024, vol. 50, no. 8, p. 13490. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.261>
- Suzuki, R.O., Ishikawa, M. and Ono, K., MoSi<sub>2</sub> coating on molybdenum using molten salt, *Journal of alloys and compounds*, 2000, vol. 306, no. 1–2, p. 285.
- Zhu, L., Chen, P., Cai, Z.M., Feng, P.Z., et al., Fabrication of MoSi<sub>2</sub> coatings on molybdenum and its high-temperature anti-oxidation properties, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, vol. 32, p. 935. doi: 10.1016/S1003-6326(22)65844-8
- Liu, F., Li, H., Gu, S., Yao, X., et al., Microstructure and oxidation property of CrSi<sub>2</sub>-ZrSi<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC coating prepared on C/C composites by supersonic atmosphere plasma spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 374, p. 966. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.087>
- Shao, G., Wu, X., Cui, S., Shen, X., et al., High emissivity MoSi<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub>-borosilicate glass porous coating for fibrous ZrO<sub>2</sub> ceramic by a rapid sintering method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 690, p. 63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.073>
- Астапов, А.Н., Терентьева, В.С., Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы, *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2014, № 4, с. 50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-4-50-70>
- Zamulaeva, E.I., Zinovieva, M.V., Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Petrzhik, M.I., et al., Protective coatings deposited onto LPBF-manufactured nickel superalloy by pulsed electrospark deposition using MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>-MoB-ZrB<sub>2</sub> electrodes, *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 427, 127806. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127806>
- Ren Y., Qian Y., Xu J., Jiang Y., Zuo J. and Li, M. Oxidation and cracking/spallation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC-TaSi<sub>2</sub>-Si coating on siliconized graphite at 1500 °C in air, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no. 5, p. 6254. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.095>
- Астапов, А.Н., Жестков, Б.Е., Погодин, В.А., Сукманов, И.В., Окислительная стойкость покрытия ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC на C/C-SiC композите в скоростном высокоэнтальпийном потоке воздушной плазмы, *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2023, vol. 29, no. 1, с. 98. doi: 10.33113/mkmk.ras.2023.29.01.07.
- Lifanov, I.P., Astapov, A.N. and Terentieva, V.S., Deposition of heat-resistant coatings based on the ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> system for protection of non-metallic composite materials in high-speed high-enthalpy gas flows, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1713, 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012025>
- Wang, Z., Wang, Y., Wang, S., Zou, Y., et al., Enhanced high-temperature oxidation resistance of HfSi<sub>2</sub>-modified silicon based multilayer ceramic coating on Nb alloy prepared by a novel strategy, *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, vol. 43, no. 11, p. 4717. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.051>
- Шека, И.А., Карлышева, К.Ф., *Химия гафния*. Киев: Наукова думка, 1975, 456 с.
- Sun, J., Li, T. and Zhang, G.P., Effect of thermodynamically metastable components on mechanical and oxidation properties of the thermal-sprayed MoSi<sub>2</sub> based composite coating, *Corrosion Science*, 2019, vol. 155, p. 146. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.041>

20. Sciti, D., Balbo, A. and Bellosi, A., Oxidation behaviour of a pressureless sintered  $\text{HfB}_2\text{-MoSi}_2$  composite, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, no. 9, p. 1809. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.018>
21. Астапов, А.Н., Погожев, Ю.С. Лемешева, М.В., Рупасов, С.И., и др., Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr-Si-Mo-B, *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2019, № 1, с. 30. [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41)
22. Pogozhev, Yu.S., Lemesheva, M.V., Potanin, A.Yu., Rupasov, S.I., et al., Heretophase ceramics in the Hf-Si-Mo-B system fabricated by the combination of SHS and hot pressing methods, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2019, vol. 60, no. 4, p. 380. [doi: 10.3103/S1067821219040102](https://doi.org/10.3103/S1067821219040102)
23. Musa, C., Licheri, R., Orrù, R. and Cao, G., Synthesis, Sintering, and Oxidative Behavior of  $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2$  Ceramics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, no. 22, p. 9101. [dx.doi.org/10.1021/ie4032692](https://doi.org/10.1021/ie4032692)
24. Nasserli, M.M., Comparison of  $\text{HfB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$  behaviors for using in nuclear industry, *Annals of Nuclear Energy*, 2018, vol. 114, p. 603. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.12.060>
25. Pavese, M., Fino, P., Badini, C., Ortona, A. and Marino, G.,  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  as a protective coating for 2D Cf/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, p. 2059. [doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.037](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.037)
26. Poilov, V.Z. and Pryamilova, E.N., Thermodynamics of oxidation of zirconium and hafnium borides, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 1, p. 55.
27. Елизарова, Ю.А., Захаров, А.И., Высоко-температурные защитные покрытия функционального назначения, *Новые огнеупоры*, 2020, № 10, с. 52. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-10-52-60>
28. Николенко, С.В., Хосен, Р., *Электродные материалы для электроискрового легирования с минеральными и самофлюсующимися добавками*. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015, 305 с.
29. Верхотуров, А.Д., Козырь, А.В., Коневцов, Л.А., *Научные основы разработки и получение слоистых материалов на поверхности твердых сплавов*. Владивосток: Дальнаука, 2016, 475 с.
30. Johnson, R.N. and Sheldon, G.L., Advances in the electrospark deposition coating process, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1986, vol. 4, no. 6, p. 2740. [doi:10.1116/1.573672](https://doi.org/10.1116/1.573672)
31. Barile, C., Casavola, C., Pappalettera, G. and Renna, G., Advancements in Electrospark Deposition (ESD) Technique: A Short Review, *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 10, p. 1536. <https://doi.org/10.3390/coatings12101536>
32. Thamer, A.D., Hafiz, M.H., Mahdi, B.S., Mechanism of Building-Up Deposited Layer during Electro-Spark Deposition, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2012, № 2, p. 258. [http://dx.doi.org/10.4236/jsemat.2012.24039](https://doi.org/10.4236/jsemat.2012.24039)
33. Enrique, P.D., Peterkin, S. and Zhou N.Y., Parametric Study of Automated Electrospark Deposition for Ni-Based Superalloys, *Welding Journal*, 2021, vol. 100, no. 7, p. 239. [doi:10.29391/2021.100.021](https://doi.org/10.29391/2021.100.021)
34. Чубаров, Д.А., Будиновский, С.А., Смирнов, А.А., Магнетронный способ нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий, *Авиационные материалы и технологии*, 2016, № 4, с. 23. [doi: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-23-30](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-4-23-30)
35. Kelly, P.J. and Arnell, R.D., Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 2000, vol. 56, no. 3, p. 159.
36. Anders, A., A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 257, p. 308.
37. Larhlimi, H., Ghailane, A., Makha, M. and Alami, J., Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings: A review of science and technology, *Vacuum*, 2022, vol. 197, p. 110853. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110853>
38. Lattemann, M., Ehiasarian, A.P., Bohlmark, J., Persson, P.Å.O., et al., Investigation of High Power Impulse Magnetron Sputtering Pretreated Interfaces for Adhesion Enhancement of Hard Coatings on Steel, *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, p. 6495. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.11.082>
39. Lu, C.-Y., Diyatmika, W., Lou, B.S., et al., Influences of Target Poisoning on the Mechanical Properties of TiCrBN Thin Films Grown by a Superimposed High Power Impulse and Medium-Frequency Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 332, p. 86. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.081>
40. Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Shvyndina, N.V., Sytchenko, A.D., Shtansky, D.V., et al., Healing effect in coatings deposited by hybrid technology of vacuum electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, and magnetron sputtering using  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$  electrodes, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1431, no. 1, 012027. [doi: 10.1088/1742-6596/1431/1/012027](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1431/1/012027)
41. Шевейко, А.Н., Купцов, К.А., Кирюханцев-Корнеев, Ф.В., Левашов, Е.А., и др., Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления, *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2018, № 4, с. 94. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103>

42. Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Sytchenko, A.D., Gorshkov, V.A., Loginov, P.A., et al., Complex study of protective  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$  coatings deposited by vacuum electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, magnetron sputtering, and hybrid technology, *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 8, p. 10921. doi: [10.1016/j.ceramint.2021.12.311](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.311)
43. Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Kudryashov, A.E., Sheveyko, A.N., Orekhov, A.S., et al., Improving the oxidation resistance of Inconel 718 high-temperature nickel alloy using combined surface engineering technology, *Letters on Materials*, 2020, vol. 10, no. 4, p. 371. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-371-376>
44. Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Sheveyko, A.N., Shvindina, N.V., Levashov, E.A., et al., Comparative study of Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Fe, and Ti-C-Ni-Al/Ti-C-Ni-Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 7, p. 7637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.187>
45. Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Sytchenko, A.D., Sviridova, T.A., Sidorenko, D.A., et al., Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets, *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 442, 128141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
46. Гитлевич, А.Е., Михайлов, В.В., Парканский, Н.Я., Ревуцкий, В.М., *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: ШТИИЦ, 1985, 196 с.
47. Левашов, Е.А., Рогачев, А.С., Курбаткина, В.В., Максимов Ю.М., и др., *Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза*. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011, 377 с. ISBN 978-5-87623-463-6
48. Kuptsov, K.A., Antonyuk, M.N., Bondarev, A.V., Sheveyko, A.N., et al., Electrospark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C-(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater, *Wear*, 2021, vol. 486-487, 204094. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204094>
49. Burkov, A.A., Nikolenko, S.V., Chigrin, P.G., Kulik, M.A., et al., Liquid-phase hydrothermal deposition of  $\text{MoS}_2$  into TiAl coatings on Ti6Al4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 421, 127379. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127379>
50. Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Sytchenko, A.D., Potanin, A.Yu., Vorotilo, S.A., et al., Mechanical properties and oxidation resistance of Mo-Si-B and Mo-Hf-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes, *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 403, 126373. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126373>
51. Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Pierson, J.F., Bychkova, M.Y., et al., Comparative Study of Sliding, Scratching, and Impact-Loading Behavior of Hard  $\text{CrB}_2$  and Cr-B-N Films, *Tribology Letters*, 2016, vol. 63, p. 1. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0729-0>
52. Xu, J., Li, Zh., Xie, Z.-H., Munroe, P., et al., Novel high damage-tolerant, wear resistant  $\text{MoSi}_2$ -based nano-composite coatings, *Applied Surface Science*, 2013, vol. 270, p. 418. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.041>
53. Takadoun, J., Houmid-Bennani, H. and Mairey, D., The Wear Characteristics of Silicon Nitride, *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, vol. 18, p. 553.
54. Kim, K.H., Choi, S. and Yoon, S., Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, 2002, vol. 298, p. 243.

### Summary

In order to increase the service life of critical products made of refractory metals, the most effective is the use of protective coatings based on oxidation-resistant ceramic materials. Using an electrode/target made of heterophase  $\text{HfSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-HfB}_2$  ceramics by electrospark deposition (ESD), high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) technologies, as well as the combined ESD+HIPIMS technology, coatings were deposited onto molybdenum substrate (MCh-1 brand). Electrode materials and coatings were studied by the X-ray diffraction, the glow discharge optical emission spectroscopy, the X-ray spectral microanalysis, and the scanning electron microscopy. Combined ESD+HIPIMS technology made it possible to create a hard layer of oxidation-resistant ceramics on the surface of the substrate, which does not produce through cracks inherent in ESD coatings.

**Keywords:** electrospark deposition, high-power impulse magnetron sputtering, oxidation-resistant ceramics, molybdenum substrate, two-layer coating, mechanical and tribological properties