

УДК 621.794.61

А.И. КОМАРОВ, канд. техн. наукзаведующий лабораторией технологий модифицирования конструкционных материалов¹

E-mail: al_kom@tut.by

П.С. ЗОЛОТАЯмладший научный сотрудник¹

E-mail: polina.zolotaya@gmail.com

Н.И. ГОРБАЧУК, канд. физ.-мат. наукдоцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники²¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь²Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 04.10.2019.

О РОЛИ ГРАФЕНОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА В ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

На основании положений теории протекания разряда дана трактовка механизма воздействия введенных в электролит углеродных наночастиц на процесс микродугового оксидирования. На примере сплава Д16 исследовано влияние частиц графеноподобного углерода (ГУ) на основные характеристики сформированного покрытия. Установлено, что ГУ, введенный с концентрацией 250–1000 мг/л в силикатно-щелочные электролиты, интенсифицирует микроплазменные процессы, о чем непосредственно свидетельствует увеличение толщины покрытия в 1,3–2,2 раза. Одновременно с этим участие частиц графена в процессе формирования покрытий приводит к увеличению содержания в них корунда и, как следствие, к росту микротвердости до 25 ГПа относительно 15 ГПа для немодифицированных покрытий.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, модифицирование, алюминиевые сплавы, графен, шунгит, фазовый состав, микротвердость

Введение. Способы улучшения или модифицирования поверхности изделий начинают успешно конкурировать с методами создания материалов с заданными функциональными свойствами. Одним из способов упрочнения рабочих поверхностей деталей, восстановленных или изготовленных из алюминиевых сплавов, является получение керамических покрытий (КП) методом микродугового оксидирования (МДО) и модифицирование этих покрытий в процессе получения углеродными наноматериалами (УНМ). В ряде работ [1–7] эти задачи решены использованием в МДО-процессе УНМ — наноалмазов [1, 2], фуллеренов [3, 4], саж, являющихся продуктами их производства [5], аморфного нанокремнезема, полученного электролитной обработкой углеводородных жидкостей [6]. Существенное значение имеет поверхностная структура частиц УНМ, включающая постоянно присутствующие функциональные группы и способствующая внедрению этих частиц в оксидный слой и приданию ему новых свойств [7].

Графен благодаря своей уникальности, в частности, полупроводниковым свойствам с аномально высокой подвижностью носителей тока, представляет значительный интерес в качестве модификатора МДО-покрытий. На сегодняшний день выполнен ряд исследований по влиянию до-

бавок УНМ на характеристики покрытий, получаемых методом МДО [1–7]. В работах [8–10] систематизирован опыт использования частиц различной природы и степени дисперсности в МДО и уделено внимание объяснению их роли в механизме формирования покрытий. В то же время влияние углеродных частиц остается малоисследованным.

В работе предпринята попытка объяснить механизм воздействия графеноподобных частиц на процесс получения оксидокерамических покрытий с помощью положений теории протекания разряда, а также исследовать влияние графена, введенного в базовые силикатно-щелочные электролиты, на структурообразование и трибомеханические свойства сформированных на сплаве Д16 керамических покрытий.

Материалы и методика исследования. В качестве матричного сплава для микродугового оксидирования был выбран сплав Д16 (3,8–4,9 Cu; 1,2–1,8 Mg; 0,3–0,9 Mn; до 0,25 Zn; до 0,5 Si; до 0,5 Fe; до 0,15 Ti; до 0,1 Cr; Al-ост., здесь и далее мас.%). Микроплазменная обработка сплава проводилась в анодно-катодном режиме на разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси установке в силикатно-щелочном электролите (Na_2SiO_3 , KOH). Исследовались два типа добавки: графеноподобный углерод (ГУ),

полученный низкотемпературной интеркаляцией графита в растворе жидкого аммиака [11], и природная форма графена — подготовленный по [12] шунгитовый наноуглерод (ШУ). Структурным элементом исследуемых добавок является графен.

Структурно-фазовое состояние КП изучалось на поперечных шлифах методами рентгеноструктурного и металлографического анализов. Рентгеноструктурные исследования проводились на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М в CuK_α -излучении с применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка при пошаговой ($0,1^\circ$) съемке с продолжительностью набора импульсов в каждой точке 20 с. Для получения информации о структуре покрытия в отдельных слоях осуществлялось механическое послойное удаление КП от поверхности к основе с последующим рентгенофазовым анализом в каждом слое. Морфология структурных составляющих образцов КП изучалась на микроскопах МИМ-8, JX-200Е. ДюрOMETрический анализ проводился на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,20; 0,49 Н в зависимости от исследуемого участка.

Результаты исследования и их обсуждение.

Влияние графена на процесс микродугового оксидирования объясняется положениями теории протекания разряда и описывается повышением эффективности процесса микроплазменной обработки за счет снижения порога зажигания микро-разряда, обусловленного присутствием графеновых частиц в электролите [13].

Процесс микродугового оксидирования развивается в принципиально гетерогенной системе, включающей частицы углеродного наноматериала, которые, в отличие от окружающей их среды (электролита), обладают электронной, а не ионной проводимостью. При этом эффективная электропроводность частиц наноматериалов существенно выше эффективной электропроводности электролита.

В случае гомогенной (однородной), изотропной среды векторы плотности электрического тока $\mathbf{j}$ и напряженности электрического поля $\mathbf{E}$ связаны друг с другом выражением

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (1)$$

В нерегулярных (неупорядоченных) гетерогенных системах векторы плотности электрического тока $\mathbf{j}$ и напряженности электрического поля $\mathbf{E}$, а также тензоры удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости являются случайными функциями радиус-вектора $\mathbf{r}$. В этом случае среду можно характеризовать, опираясь на локальное выполнение закона Ома, выражением (2), связывающем плотность электрического тока $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ с напряженностью электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ в каждой точке среды с координатами $\mathbf{r}$:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Неоднородность среды при этом задается зависимостью удельной проводимости от координаты $\sigma(\mathbf{r})$. Макроскопическая неоднородность может

быть как непрерывной, когда $\sigma(\mathbf{r})$ — непрерывная функция $\mathbf{r}$, так и дискретной. В последнем случае говорят о двух-, трех- и т. д. фазных средах (системах).

Согласно теории протекания, проводимость таких систем зависит от концентрации фазы с большей электропроводностью по степенному закону.

Эффективная электропроводность $\sigma_{\text{эфф}}$ является основной характеристикой, описывающей перенос зарядов в случайно неоднородной гетерогенной системе. Она определяется как коэффициент, связывающий средние по объему V значения локальной плотности электрического тока $\mathbf{j} = \mathbf{j}(\mathbf{r})$ и локальной напряженности поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r})$:

$$\langle j \rangle = \sigma \langle E \rangle, \quad (3)$$

$$\text{где } \langle j \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}) dV; \quad \langle E \rangle = \frac{1}{V} \int_V E(\mathbf{r}) dV.$$

Эффективная электропроводность σ гетерогенных систем прежде всего определяется электропроводностью компонентов σ_i и их объемным содержанием: $p_i = V_i/V$, где V_i — объем i -го компонента; V — полный объем гетерогенной системы ($\sum_i p_i = 1$).

Таким образом, присутствие углеродных наночастиц в электролите приводит к неоднородности распределения электрического потенциала и стимулирует развитие микроразрядов при меньшей разнице потенциалов, а также усугубляет неоднородность плотности тока в системе. Это облегчает инициирование и развитие микродугового разряда, что приводит к увеличению локальной (в местах разряда) температуры и, в конечном итоге, к повышению эффективности процесса оксидирования.

В подтверждение модельных представлений было проведено введение графена в виде добавок ШУ и ГУ в базовый электролит для оксидирования сплава Д16.

При анализе получаемых покрытий становится очевидным, что добавление графена в базовый электролит для микродугового оксидирования оказывает влияние на процесс формирования КП. Прежде всего, это выражается в повышении толщины покрытия, которая зависит от концентрации углеродной добавки (таблица).

Как следует из представленных в таблице данных, введение даже небольшого количества углеродных наночастиц в электролит (250 мг/л) приводит к увеличению толщины покрытия со 125

Таблица — Толщина покрытия сплава Д16
Table — Coating thickness of the alloy D16

Сплав	Концентрация, мг/л	Толщина покрытия, мкм	
		графеноподобный углерод	шунгитовый наноуглерод
Д16	0	125	125
	250	275	200
	500	225	250
	750	250	200
	1000	200	150

до 200 мкм при использовании ШУ и до 275 мкм с добавкой ГУ. Наибольший рост толщины КП в сравнении с полученным из базового электролита достигается при концентрациях ГУ 250 мг/л и ШУ 500 мг/л. С дальнейшим ростом концентрации нанокорунда в электролите толщина покрытий падает, однако и при максимальном ее значении ($C = 1000$ мг/л) покрытие остается толще, чем базовое, и составляет 150–200 мкм.

Анализ микроструктуры полученных на сплаве Д16 оксидокерамических покрытий с добавлением графена свидетельствует о том, что введение углеродных графеноподобных наноматериалов способствует уменьшению объема и количества пор в получаемых покрытиях (рисунок 1). Отличительным признаком модифицированных покрытий является также формирование развитой границы раздела с основой, что должно способствовать повышению их адгезионной прочности (см. рисунок 1 с).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазовый состав КП на сплаве Д16 представлен оксидом алюминия в модификациях α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 (рисунок 2). Добавка углерода приводит к повышению содержания высокотемпературной формы оксида алюминия α - Al_2O_3 , о чем свидетельствует рост интенсивности отражений от этой фазы (см. рисунок 2 б, с). При этом больший эффект достигается в случае использования добавки ГУ (см. рисунок 2 б).

Механические и триботехнические характеристики оксидокерамического покрытия определяют-

ся относительным содержанием фаз в составе его слоев. Для образцов с различным содержанием графеноподобного углерода был проведен сравнительный анализ содержания преобладающих модификаций Al_2O_3 . На рисунке 3 графиками наглядно описано распределение корунда в покрытии, сформированном на сплаве Д16 с добавками ШУ и ГУ в зависимости от концентрации и без них. В целом оксидокерамика на этом сплаве отличается высокими прочностными свойствами за счет высокого содержания α - Al_2O_3 . Послойный рентгеноструктурный анализ показал, что в базовом покрытии α - Al_2O_3 достигает 75 %, и это пиковое значение наблюдается в слое 40 мкм, по направлению к основе и шероховатому слою количество корунда резко снижается. Добавление графеноподобного углерода и шунгитового нанокорунда увеличивает содержание корунда в КП (с 70 до 80–85 %), и, что более существенно, область значений 70–80 % при некоторых концентрациях располагается на расстоянии 30–180 мкм от основы, составляя при этом протяженный рабочий слой.

Содержание в электролите ГУ в количестве 250–750 мг/л способствует активным фазовым превращениям оксида алюминия в корунд. Дальнейшее повышение концентрации ГУ уменьшает содержание α - Al_2O_3 в объеме КП. Для эффективного модифицирования шунгитовым нанокорундом нужны более насыщенные этими частицами электролиты. Добавки ШУ в количестве 250 мг/л незначительно повышают содержание корунда по срав-

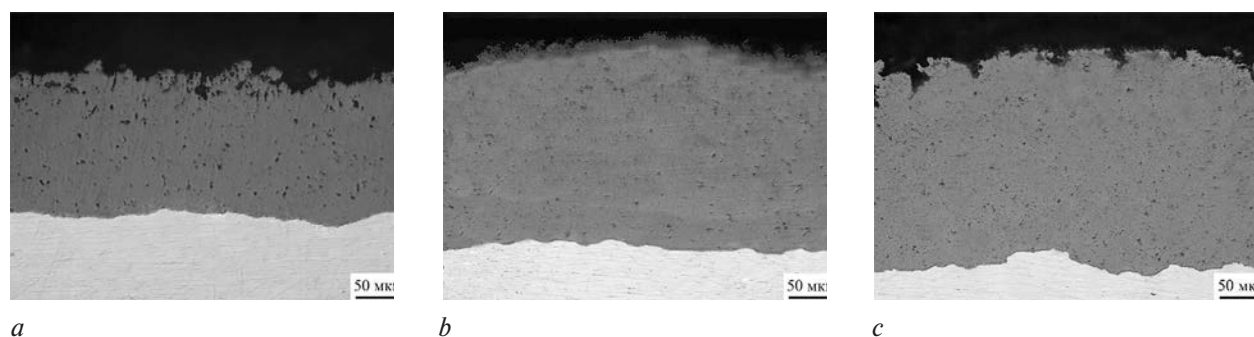


Рисунок 1 — Микроструктура покрытия, полученного на сплаве Д16 в базовом электролите (а) и модифицированном ГУ (б) и ШУ (с)
Figure 1 — Microstructure of the coating obtained on the alloy D16 in the base electrolyte (a) and modified with GC (b) and shungite nanocarbon (ShC) (c)

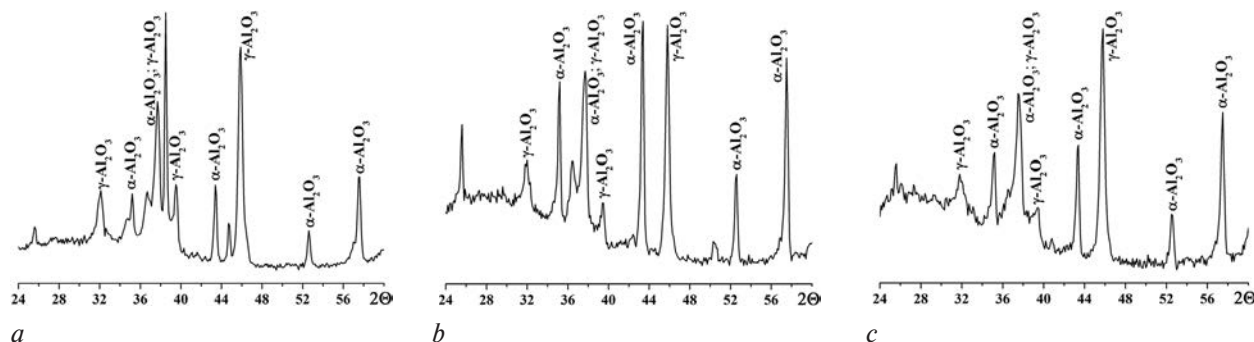


Рисунок 2 — Фрагмент дифрактограммы поверхности КП, сформированного в базовом электролите (а), в электролите с добавлением ГУ (б) и ШУ (с)
Figure 2 — Fragment of a diffractogram of the ceramic coating (CC) surface formed in the base electrolyte (a), in the electrolyte with the addition of GC (b) and ShC (c)

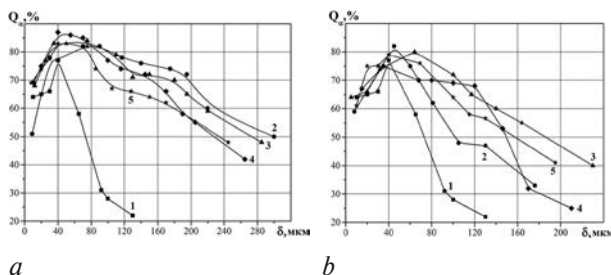


Рисунок 3 — Распределение содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по толщине КП, сформированного на сплаве Д16 при концентрации добавки ГУ (а) и ШУ (б): 1 — 0 мг/л; 2 — 250 мг/л; 3 — 500 мг/л; 4 — 750 мг/л; 5 — 1000 мг/л

Figure 3 — Distribution of the content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ along the CC thickness formed on the alloy D16 with the concentration of the additive of GC (a) and ShC (b): 1 — 0 mg/l; 2 — 250 mg/l; 3 — 500 mg/l; 4 — 750 mg/l; 5 — 1000 mg/l

нению с КП без добавок. При 500 мг/л и 750 мг/л образуется протяженное плато от 20 до 120 мкм с 70–80 %-й высокотемпературной фазой оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, рабочий слой для КП Д16 находится в диапазоне 40–80 мкм у базового образца, между 40 и 120 мкм — для модифицированных добавкой ГУ-покрытий, между 40 и 70 мкм — для покрытий, сформированных с участием ШУ в процессе МДО. В данном случае эта область в наибольшем количестве содержит фазу корунд, которая обуславливает высокую микротвердость (до 26 ГПа) данного слоя (рисунок 4).

В покрытии с ГУ лучший результат по микротвердости 26 ГПа среди исследуемых образцов наблюдается при 750 мг/л добавки (см. рисунок 4 а, кривая 4), что подтверждается также содержанием корунда (см. рисунок 3 а, кривая 4). Уменьшение микротвердости с повышением содержания добавки в электролите до 1000 мг/л совпадает со снижением процентного количества $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в рабочем слое (см. рисунок 4 а, кривая 5). Для сплава Д16 введение в процесс МДО добавки ГУ более эффективно, эта добавка улучшает фазовый состав и микротвердость на более протяженном участке покрытия. Покрытия с ШУ на сплаве Д16 получаются более пористыми, что также объясняет непротяженный рабочий слой.

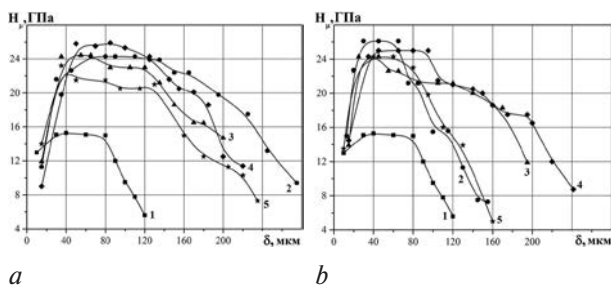


Рисунок 4 — Распределение микротвердости по толщине КП, сформированного на сплаве Д16 при концентрации добавки ГУ (а) и ШУ (б): 1 — 0 мг/л; 2 — 250 мг/л; 3 — 500 мг/л; 4 — 750 мг/л; 5 — 1000 мг/л

Figure 4 — Distribution of microhardness along the CC thickness formed on the alloy D16 with the concentration of the additive of GC (a) and ShC (b): 1 — 0 mg/l; 2 — 250 mg/l; 3 — 500 mg/l; 4 — 750 mg/l; 5 — 1000 mg/l

Закключение. С учетом физических свойств графена предложены модельные представления, объясняющие интенсифицирование процесса МДО при добавлении его частиц в электролит. Согласно положениями теории протекания разряда роль графена состоит в увеличении эффективности процесса за счет снижения порога зажигания микроархара. Присутствие частиц графена в электролите приводит к неоднородности распределения электрического потенциала, что в свою очередь стимулирует развитие микроархара при меньшей разнице потенциалов и увеличивает неоднородность плотности тока в системе. Данные условия способствуют росту локальных высокотемпературных реакций в ходе формирования покрытия.

Модельные представления подтверждены экспериментально. На примере сплава Д16 показано, что введение различных форм углерода (ГУ и ШУ) в силикатно-щелочной электролит приводит к интенсификации процесса МДО, что выражается в значительном (1,3–2,2 раза) росте толщины покрытия и увеличении объемной доли высокотемпературной модификации оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Последнее обеспечивает рост микротвердости покрытия с 15 до 25 ГПа.

Список литературы

1. Комаров, А.И. Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами / А.И. Комаров, П.А. Витязь, В.И. Комарова // Перспективные технологии / под ред. В.В. Клубовича. — Витебск, 2011. — Гл. 6. — С. 114–148.
2. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь [и др.]; под ред. П.А. Витязя. — Минск: Беларус. навука, 2013. — 381 с.
3. Komarov, A.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings / A.I. Komarov, P.A. Vityaz, V.I. Komarova // Nanomechanics Science and Technology. — 2013. — Vol. 4, No. 4. — Pp. 289–297.
4. Особенности формирования износостойких слоев на поверхности модифицированного фуллеренами МДО-покрытия при трении / П.А. Витязь [и др.] // Трение и износ. — Минск, 2011. — Т. 32, № 4. — С. 313–325.
5. Роль фуллеренсодержащих саж в структурообразовании МДО-покрытий / П.А. Витязь [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / ИТМО НАН Беларуси. — Минск, 2014. — С. 3–12.
6. Витязь, П.А. Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Докл. НАН Беларуси. — 2013. — Т. 57, № 2. — С. 96–101.
7. Витязь, П.А. Роль наноуглерода в формировании структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Докл. НАН Беларуси. — Минск, 2013. — № 5. — С. 96–101.
8. Микродуговое оксидирование в электролитах-суспензиях (обзор) / А.М. Борисов [и др.] // Электронная обработка материалов. — 2016. — Т. 52, № 1. — С. 50–77.
9. Rocca, E. Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc / E. Rocca, D. Veys-Renaux, K. Guessoum // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2015. — Vol. 754. — Pp. 125–132.
10. Xiaopeng, L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions (A Review) / L. Xiaopeng, M. Mohedano, C. Blawert // Surface and Coatings Technology. — 2016. — Vol. 10. — 307 p.
11. Новиков, В.П. Низкотемпературный способ получения графена / В.П. Новиков, С.А. Кирик // Письма в «Журнал технической физики». — 2011. — Т. 37, вып. 12. — С. 44–49.

12. Рожкова, Н.Н. Нанополупроводники шунгитов / Н.Н. Рожкова. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. — 100 с.
13. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. — М.: Наука. — 1979.

KOMAROV Alexander I., Ph. D. in Eng.

Head of the Laboratory of Modification Techniques of Structural Materials¹

E-mail: al_kom@tut.by

ZOLOTAYA Polina S.

Junior Researcher¹

E-mail: polina.zolotaya@gmail.com

GORBACHUK Nikolay I., Ph. D. in Phys. and Math.

Associate Professor of the Department of Physics of Semiconductors and Nano-Electronics²

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

Received 04 October 2019.

ABOUT THE ROLE OF GRAPHENE-LIKE CARBON IN THE FORMATION OF COATINGS BY THE METHOD OF MICROARC OXIDATION

Based on the provisions of the discharge percolation theory, an interpretation is given for the mechanism of the effect of carbon nanoparticles introduced into the electrolyte on the microarc oxidation process. The effect of graphene-like carbon particles (GC) on the main characteristics of the formed coating is studied using the D16 alloy as an example. It is established that GC introduced in silicate-alkaline electrolytes at a concentration of 250–1000 mg/l intensifies microplasma processes, which is directly evidenced by an increase in the coating thickness by 1.3–2.2 times. At the same time, the participation of graphene particles in the process of coating formation leads to an increase in the content of corundum in it and, as a result, to an increase in microhardness up to 25 GPa relative to 15 GPa for unmodified coatings.

Keywords: microarc oxidation, modification, aluminum alloys, graphene, shungite, phase composition, microhardness

References

1. Komarov A.I., Vityaz P.A., Komarova V.I. Sozdanie iznosostoykikh uprochnyayushchikh pokrytiy mikrodogovym oksidirovaniem, neposredstvennoy i posleduyushchey modifikatsiyey uglerodnymi nanomaterialami [Creation of wear-resistant hardening coatings by microarc oxidation with direct and subsequent modification by carbon nanomaterials]. *Perspektivnye tekhnologii* [Advanced technologies], 2011, ch. 6, pp. 114–148.
2. Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Zhornik V.I. *Nanoalmazh detonatsionnogo sinteza: polucheniye i primeneniye* [Nanodiamonds of detonation synthesis: production and application]. Minsk, Belaruskaya navuka, 2013. 381 p.
3. Komarov A.I., Vityaz P.A., Komarova V.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings. *Nanomechanics Science and Technology*, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 289–297.
4. Vityaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I., Kuznetsova T.A. Osobennosti formirovaniya iznosostoykikh sloev na poverkhnosti modifitsirovannogo fullerenami MDO-pokrytiya pri trenii [Features of the formation of wear-resistant layers on the surface of the microarc oxidation coating modified by fullerenes in friction]. *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2011, vol. 32, no. 4, pp. 313–325.
5. Vityaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I., Zhukov B.G., Sedov A.I., Ponyaev S.A., Dubovskiy A.L. Rol fulleren-soderzhashchikh sazh v strukturoobrazovanii MDO-pokrytiy [The role of fullerene-containing soot in the formation of microarc oxidation coatings]. *Nanostruktury v kondensirovannykh sredakh* [Nanostructures in condensed media], 2014, pp. 3–12.
6. Vityaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I. Vliyanie nanorazmernykh chastits ugleroda na formirovaniye struktury i svoystv mikrodogovykh keramicheskikh pokrytiy na splavah alyuminiya [Influence of nanosized carbon particles on the formation of the structure and properties of microarc ceramic coatings based on aluminum alloys]. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2013, vol. 57, no. 2, pp. 96–101.
7. Vityaz P.A., Komarov A.I., Komarova V.I. Rol nanougleroda v formirovanii struktury i svoystv mikrodogovykh keramicheskikh pokrytiy na splavah [Role of nanocarbon in the formation of the structure and properties of microarc ceramic coatings on aluminum alloys]. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2013, no. 5, pp. 96–101.
8. Borisov A.M., Crete B.L., Ludin V.B., Morozova N.V., Suminov I.V., Epelfeld A.V. Mikrodogovoe oksidirovaniye v elektrolitakh-suspenziyakh (obzor) [Microarc oxidation in electrolyte suspensions (review)]. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 2016, vol. 52, no. 1, pp. 50–77.
9. Rocca E., Veys-Renaux D., Guessoum K. Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, vol. 754, pp. 125–132.
10. Xiaopeng L., Mohedano M., Blawert C. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions (A Review). *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 10, 307 p.
11. Novikov V.P., Kirik S.A. Nizkotemperaturnyy sposob polucheniya grafena [Low-temperature method for the production of graphene]. *Pisma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Letters to the Journal of Technical Physics], 2011, vol. 37, iss. 12, pp. 44–49.
12. Rozhkova N.N. *Nanouglerod shungitov* [Shungite nanocarbon]. Petrozavodsk, Karelskiy nauchnyy tsentr RAN Publ., 2011. 100 p.
13. Shklovskiy B.I., Efros A.L. *Elektronnyye svoystva legirovannykh poluprovodnikov* [Electronic properties of doped semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1979.