ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2014, том 88, № 12, с. 2028–2034

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 537.622 + 620.197 + 621.793

# МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

© 2014 г. В. С. Руднев<sup>\*,\*\*</sup>, М. В. Адигамова<sup>\*</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>\*</sup>, И. А. Ткаченко<sup>\*</sup>, В. П. Морозова<sup>\*</sup>, А. Ю. Устинов<sup>\*,\*\*</sup>, П. В. Харитонский<sup>\*\*</sup>, А. М. Фролов<sup>\*\*</sup>

\*Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток \*\*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 17.01.2014 г.

Сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) и пропитки с последующим отжигом сформированы модифицированные железом  $TiO_2$  покрытия на титане, проявляющие ферромагнитные характеристики. Установлено, что железо находится в составе распределенных по поверхности покрытий дисперсных частиц размерами 1–10 мкм. Показано, что величина коэрцитивной силы образцов покрытие—титан 20–70 Э. Выполнено сравнение состава, строения и магнитных характеристик образцов с покрытиями, полученными непосредственно методом ПЭО и комбинированием методов ПЭО и пропитки. Сделан вывод, что операции пропитки и отжига могут быть применены для придания ферромагнитных свойств различным по составу ПЭО-покрытиям, например, применяемым в качестве защитных, в катализе или медицине.

*Ключевые слова:* анодные покрытия, искровые и дуговые разряды, модифицирование железом, ферромагнитные свойства

DOI: 10.7868/S0044453714120279

Композиции металл-ферромагнитное оксидное покрытие представляют интерес как электромагнитные экраны, могут найти применение в качестве защитных, в катализе или медицине. В последние годы показано, что оксидные железо- и/или кобальтсодержащие покрытия с ферро-, ферри- или антиферромагнитными свойствами могут быть сформированы на алюминиевых или титановых основах нетрадиционным для этих целей одностадийным методом анодирования в водных электролитах при напряжениях искрения и микродуг (микродуговое или плазменно-электролитическое оксидирование, далее по тексту **ПЭО**) [1–9]. При этом прекурсоры, содержащие соединения кобальта или железа. вводят в электролиты либо в составе твердых микро- и наноразмерных частиц (Fe<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1, 4, 6], либо в виде комплексных соединений (ЭДТА + Fe<sup>3+</sup>) [7].

Для плазменно-электролитического формирования ферромагнитных оксидных покрытий на алюминии и титане мы предложили применять базовый щелочной раствор  $Na_3PO_4 + Na_2B_4O_7 + Na_2WO_4$  (далее PBW), в который вводили оксалат Fe(III) и/или ацетат Co(II) [2, 3, 5, 8, 9]. При введении этих солей в базовый электролит вследствие процессов гидролиза образуются суспензии, содержащие дисперсные (коллоидные) частицы гидроксидов металлов.

Во всех вышеприведенных примерах переходные металлы, содержащиеся в электролите, под действием электрических разрядов встраивались в покрытия. Например, в случае введения в базовый электролит дисперсных частиц железа размерами ~5 мкм эти частицы были обнаружены на поверхности сформированных ПЭО-покрытий на сплаве алюминия в виде вкраплений в матрицу оксида  $Al_2O_3$  [1]. Такие композитные покрытия поглощали СВЧ-излучение определенных длин волн. По-видимому, близкое строение имеют и покрытия с ферромагнитными свойствами, полученные путем механического натирания наноразмерных (~70 нм) частиц Со<sup>0</sup> на поверхность ПЭО-покрытий на титане, предварительно сформированных в фосфатном электролите [6].

Железосодержащие покрытия с ферромагнитными свойствами на алюминии и титане, сформированные в электролите—суспензии на основе PBW-электролита с коллоидными частицами самопроизвольно образованных гидрооксидов железа или кобальта, имеют иное строение [2, 3, 5, 8, 9]. В этом случае переходные металлы из электролита концентрируются в дефектных местах поверхности (преимущественно в порах, образованных электрическими разрядами) в виде конгломератов наночастиц (~50 нм) или микрокристаллов, содержащих восстановленное железо

[3, 5, 8, 9]. Концентрирование железа в порах отмечено и при формировании покрытий в электролите с комплексными ионами ЭДТА+Fe<sup>3+</sup> [7]. Отметим, что создание условий для образования коллоидных частиц гидроксидов - прекурсоров магнитоактивных соединений - непосредственно в электролите для ПЭО формирования, с одной стороны, не требует введения нано- или микрочастиц металлов или их оксидов, а с другой, позволяет вводить в поры покрытий различные металлы или их смеси, и таким образом, придавать покрытиям определенные магнитные характеристики. Например, в порах ПЭО-покрытий на сплаве алюминия получены кристаллиты, одновременно содержащие железо и кобальт [9]. Установлено, что изменение состава кристаллитов в порах меняет магнитные характеристики покрытий [9, 10].

Для формирования поверхностных систем с определенными магнитными характеристиками, по-видимому, также могут быть использованы подходы, аналогичные применяемым для получения каталитически активных или защитных многокомпонентных оксидных систем на вентильных металлах и сплавах. Например, для модифицирования поверхности предварительно сформированных оксидных слоев каталитически активными компонентами широко применяют импрегнирование (пропитка в растворах) с последующим отжигом или комбинирование методов ПЭО и экстракционно-пиролитического [11–13].

Цель настоящей работы — модифицировать поверхность ПЭО-покрытий железом методом пропитки в электролите с соединениями Fe(III) с последующим отжигом, исследовать магнитные характеристики полученных композитов, сравнить строение поверхности модифицированных слоев и оксидных покрытий, сформированных непосредственно методом ПЭО в электролитах-суспензиях с коллоидными частицами гидроксидов железа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения покрытий использовали плоские образцы технического титана BT1-0 (99.2– 99.7 % Ti) размерами  $2.2 \times 2.2 \times 0.1$  см<sup>3</sup>. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот HNO<sub>3</sub>:HF = 3:1 (по объему) при 70°C, промывание дистиллированной водой и сушку при 70°C на воздухе.

Для формирования ПЭО покрытий использовали водные электролиты двух типов. Первый (PBW [2, 3, 5, 8, 9]) содержал (моль/л): 0.066 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.034 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 0.006 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Второй (ТПФСа [14]) содержал 0.098 моль/л триполифосфата натрия Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O,

величина мольного отношения в электролите  $n = [P_3O_{10}^{5-}]/[Ca^{2+}] = 0.625$ . Каждый из компонентов предварительно растворяли в дистиллированной воде, а затем смешивали растворы в заданном отношении и выдерживали при перемешивании не менее 1 ч.

Анодные покрытия на титановой основе формировали гальваностатически при эффективной плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup> в течение 5 или 10 мин. Электрохимическая ячейка представляла собой стакан объемом 1 л из термостойкого стекла, в который помещали обрабатываемый образец в виде анода и катод, выполненный в виде полого змеевика из сплава никеля, а также термометр. Источник тока — управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Раствор электролита перемешивали при помощи магнитной мешалки. Элекохлаждали пропусканием холодной тролит водопроводной воды через змеевик. Температура электролита в ходе ПЭО процесса не превышала 30°C.

Для модифицирования образцов с ПЭО-покрытиями их погружали в водный раствор нитрата железа  $Fe(NO_3)_3$  (1 моль/л) либо в водный раствор оксалата железа  $Fe_2(C_2O_4)_3$  (0.04 моль/л) и выдерживали в растворе в течение 1 ч. Концентрация оксалата железа аналогична использованной при одностадийном формировании покрытий в электролите PBWFe [2, 3, 5, 8, 9]. Применяли соли квалификации "х.ч". После пропитки образцы подсушивали над электроплитой и отжигали на воздухе в муфельной печи при 500°C в течение 2 ч.

Толщину слоев определяли вихретоковым толщиномером ВТ-201 (Россия). Элементный состав, карты распределения элементов, снимки поверхности покрытий получали с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Усредненный элементный состав определяли на основе результатов сканирования трех—пяти участков поверхности площадью ~250 мкм<sup>2</sup> каждый.

В отдельных случаях получали снимки поверхности с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Используя приставку к микроскопу для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США) определяли элементный состав отдельных участков покрытий. Предварительно на пленки в обоих случаях напыляли золото для предотвращения заряжения поверхности.

Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK $_{\alpha}$ -излучении (**РФА**). При выполнении рентгенофазо-

Пропиточный	<i>h</i> , мкм	TiO <sub>2</sub>	Элементный состав, ат. %							
раствор			С	Fe	0	Na	Р	Ti	Ca	W
ΤΠΦСа										
_	$14 \pm 1$	а	10.4	—	65.7	0.6	3.2	17.6	2.4	_
$Fe(NO_3)_3$	$14 \pm 1$	a, p	12.4	0.6	65.9	0.4	2.9	15.9	2.0	_
$Fe_2(C_2O_4)_3$	$13 \pm 2$	a, p	9.2	1.0	68.4	0.6	2.9	16.4	1.4	_
PBW										
_	$15\pm 2$	а	13.6	—	64.2	1.2	4.8	15.4	—	0.7
$Fe(NO_3)_3$	$15 \pm 1$	а	11.4	0.1	66.9	0.8	4.3	15.5	_	0.7
$\operatorname{Fe}_2(\operatorname{C}_2\operatorname{O}_4)_3$	$17 \pm 1$	а	9.6	0.1	68.3	0.9	4.9	15.5	—	0.7

Таблица 1. Влияние электролита и пропиточного раствора на толщину, элементный (по данным PCA) и фазовый составы ПЭО-покрытий на титане, сформированных при *t* = 5 мин

Обозначения: а – анатаз, р – рутил.

вого анализа использована программа поиска "EVA" с банком данных "PDF-2".

Магнитные измерения выполнены на магнитометре SQUID MPMS 7 (Германия) при температурах 300 или 340 К. Образцы намагничивали параллельно направлению магнитного поля. При расчете намагниченности измеренный магнитный момент нормировали на массу образца с покрытием. Отметим, что массовая доля покрытий в образцах составляла ~1–3%.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Толщина, фазовый и элементный составы покрытий, сформированных в течение 5 мин, до и после операций импрегнирования и последующего отжига, приведены в табл. 1. Пропитка и отжиг образцов не влияют на толщину покрытий. По данным рентгеноспектрального анализа (**PCA**) (глубина проникновения зондирующего луча  $\sim 2-5$  мкм) среднее количество встраиваемого в покрытия железа не превышает 1 ат. %. Аналогичные результаты получены для покрытий, сформированных в течение 10 мин. Так, например, в этом случае как исходные ТПФСа-покрытия, так и модифицированные и отожженные, имеют толщину 21–22 мкм. Элементный состав покрытий по данным PCA, ат. %:

	С	Fe	0	Na	Р	Ca	Ti
Исходные	11.2	_	65.5	0.5	3.0	2.3	17.5
$+ \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	10.0	0.7	62.0	0.5	3.4	2.2	20.9
$+ \operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_3$	7.7	0.4	69.2	0.4	2.9	2.0	17.3

Согласно рентгенофазовому анализу покрытия, сформированные в PBW-электролите, содержат оксид титана в модификации анатаз, а полученные в течение 5–10 мин в электролите ТПФСа – анатаз и рутил, табл. 1. После операций пропитки и отжига на рентгенограммах увеличивается высота рефлексов, соответствующих этим фазам, что свидетельствует об увеличении содержания кристаллических фаз оксида титана в покрытиях после отжига.

На рис. 1 приведены снимки поверхности исходных покрытий, сформированных в обоих электролитах. Покрытия имеют характерную для многих ПЭО-покрытий развитую, неоднородную поверхность с порами размерами ~1–10 мкм, поднятиями и впадинами около пор.

На рис. 2 представлены общий вид поверхности и карты распределения элементов по поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в элек-



**Рис. 1.** ЭСМ-изображения (рельефное представление) поверхности покрытий, сформированных в электролитах ТПФСа в течение 5 (а) и 10 мин (б), и в РВW в течение 5 мин (в).



**Рис. 2.** Общий вид поверхности, фазовое представление (а) и карты распределения элементов (б–е) по поверхности покрытия ТПФСа после пропитки в растворе Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и отжига. Время формирования исходного покрытия 10 мин.

тролите ТПФСа и дополнительно пропитанных в водном растворе 1 М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Видно, что титан, фосфор и кальций достаточно равномерно распределены по поверхности. Распределение железа и углерода имеет неоднородный, локальный характер. Из сравнения рис. 2а и 2в следует, что углерод сконцентрирован преимущественно в области крупных пор, являющихся, по-видимому, местами действия микродуговых разрядов. Источником углерода могут быть ацетат-ионы, присутствующие в электролите. Распределение железа по поверхности более сложное, рис. 2в.

С целью выявления мест локализации железа на поверхности покрытий нами были дополнительно проанализированы снимки поверхности при больших увеличениях, рис. 3. Из сравнения рис. 3а и 3б, 3в и 3г следует, что железо в обоих

Таблица 2. Условия формирования покрытий и данные магнитных измерений

Усло				
Электролит Длительности ПЭО, мин		Пропитка	<i>H</i> <sub>c</sub> , Э	
$T\Pi \Phi + Ca$	5	$Fe_2(C_2O_4)_3$	20*	
		$Fe(NO_3)_3$	54**	
	10	$Fe_2(C_2O_4)_3$	44**	
		$Fe(NO_3)_3$	51*	
PBW	5	$Fe_2(C_2O_4)_3$	70*	
		$Fe(NO_3)_3$	51**	

\* Измерения при 300 К.

\*\* При 340 К.

случаях (электролиты PBW и ТПФСа + пропитка + + отжиг) сконцентрировано на поверхности в составе дисперсных частиц размерами 1–10 мкм. То есть, модифицированные железом ПЭО-покрытия близки по строению к покрытиям, формируемым в электролитах с дисперсными частицами Fe<sup>0</sup> [1] или полученным путем механического натирания дисперсных частиц [6].

Железосодержащие частицы располагаются вблизи пор, где, по-видимому, созданы благоприятные условия для смачивания поверхности пропиточными растворами. Оставшиеся после пропитки капельки жидкости в процессе отжига конденсируются в твердые железосодержащие дисперсные частицы. Таким образом, в условиях эксперимента после операций пропитки и отжига образуется не сплошная "корка" вторичного покрытия, а отдельные дисперсные железосодержащие частицы. Эти частицы – рентгеноаморфны, так как на рентгенограммах отсутствуют пики, характеризующие кристаллические железо или его соединения. По-видимому, частицы состоят из оксидов железа, продуктов термопревращений солей  $Fe_2(C_2O_4)_3$  или  $Fe(NO_3)_3$ , содержащихся в пропиточных растворах, при их отжиге на воздухе.

Как видно из данных рис. 4 и табл. 2, после операций пропитки и отжига покрытия проявляют ферромагнитные свойства, величина коэрцитивной силы  $H_c$  для сформированных систем при температурах 300—340 К составляет величины от 20 до 70 Э. Поскольку исходные покрытия не обладают такими характеристиками, то, очевидно, что ферромагнитные свойства покрытиям придают соединения железа, находящиеся на поверхности в составе дисперсных частиц.



**Рис. 3.** Общий вид поверхности, фазовое представление (а, б) и карты распределения железа для ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах PBW (а, в) и ТПФСа (б, г), после пропитки в растворе Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и отжига. На сним-ках: А – пора, В – дисперсная железосодержащая частица.



**Рис. 4.** Зависимости магнитного момента *M* от напряженности внешнего магнитного поля *H* для образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в электролите PBW, дополнительно пропитанных в растворе  $Fe_2(C_2O_4)_3$  с последующим отжигом (а, б), сформированными в электролите ТПФСа, дополнительно пропитанных в растворе  $Fe(NO_3)_3$  с последующим отжигом (в, г). Область малых полей (б, г).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 88 № 12 2014



**Рис. 5.** Поры в покрытиях, сформированных одностадийным методом ПЭО в электролите PBWFe (a) и полученных сочетанием методов ПЭО в электролите ТПФСа и пропитки в растворах  $Fe_2(C_2O_4)_3$  (б) или  $Fe(NO_3)_3$  (в) с последующим отжигом. Анализируемые участки на рисунках обозначены цифрами.

Как отмечено во введении, ранее нами изучены покрытия на титане, сформированные одностадийным методом ПЭО в электролите PBWFe [3, 8], причем для их получения была использована та же концентрация  $Fe_2(C_2O_4)_3$  (0.04 моль/л) в PBW электролите, что и в пропиточном растворе в настоящей работе. Сформированные покрытия со средним содержанием железа ~8 ат. % обладали коэрцитивной силой 100-114 Э при температуре 300 К. Величина Н<sub>с</sub> покрытий, полученных сочетанием плазменно-электролитического оксидирования титана в электролите PBW с последующей пропиткой в растворе  $Fe_2(C_2O_4)_3$  и отжигом составила 50-70 Э, табл. 2. То есть, в этом случае величина коэрцитивной силы в 1.5-2 раза меньше. Однако, возможно, что как величина  $H_c$ , так и общее содержание железа на поверхности при комбинировании методов могут быть увеличены, например, повторением операций пропитка-отжиг или изменением концентраций пропиточных растворов.

Наиболее существенна в обоих случаях разница в строении покрытий, локализации железа. Как показано в данной работе, при комбинировании методов ПЭО, пропитки и отжига, железо концентрируется в составе дисперсных частиц на поверхности. Именно с наличием на поверхности таких частиц связаны ферромагнитные свойства образуемых слоев. При формировании в одну стадию методом ПЭО в электролите PBWFe железо концентрируется в порах в составе нано- и микрокристаллитов, объединенных в агломераты, состав и размеры которых определяют ферромагнитные свойства покрытий [3, 8].

Для сравнения на рис. 5 показано строение пор покрытий, сформированных одностадийным методом ПЭО в PBWFe электролите (данные [8], рис. 5а) и полученных в ТПФСа электролите с последующей пропиткой в железосодержащих растворах и отжигом (рис. 5б, в). В порах покрытий, полученных одностадийным методом ПЭО, видны кристаллиты. Ниже приведен элементный состав (ат. %) кристаллитов в порах ПЭО-покрытий (данные [8]) и дна пор для слоев, полученных комбинацией методов, для определения которых зондирующий луч электронного микроскопа фокусировали на площадках, обозначенных на рис. 5

ПЭО, PBWFe-электролит:	5.3 O; 10.1 Ti; 76.9 Fe; 7.6 W.
ПЭО, ТПФСа-электро- лит + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + отжиг:	13.1 O; 2.1 C; 1.1 P; 71.1 Ti; 4.1 Fe; 8.5 Ca.
ПЭО, ТП $\Phi$ Са-электро- лит + Fe <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + отжиг:	7.4 O; 1.4 P; 84.9 Ti; 1.0 Fe; 5.3 Ca.

В обоих случаях в порах концентрируются металлы основы и электролита. Однако в первом случае преобладает железо из электролита, а во втором, при комбинации методов, – титан. Недостаток кислорода указывает, что в порах металлы находятся преимущественно в восстановленном состоянии. По-видимому, концентрирование металлов в порах и их нахождение в этих местах в восстановленном состоянии – общее свойство ПЭО-покрытий. Так, аналогичные факты наблюдали при получении железосодержащих ПЭО-покрытий в электролитах с комплексными ионами ЭДТА+Fe<sup>3+</sup> [7], в электролите PBWFeCo [9].

Таким образом, комбинирование методов ПЭО и пропитки с последующим отжигом позволяет формировать покрытия с ферромагнитными характеристиками. В отличие от покрытий, сформированных в схожих условиях одностадийным методом ПЭО, в которых железо находится преимущественно в порах покрытий, при формировании методами пропитки и отжига железо концентрируется в составе локализованных дисперсных частиц, распределенных по поверхности покрытий. Этот факт, с одной стороны, может определять более низкую адгезию железосодержащих частиц, а с другой, как это было показано ранее при получении комбинацией методов каталитически активных систем, - открывает возможность вводить в состав дисперсных частиц различные металлы. Определенный недостаток подхода, по сравнению с непосредственным получением магнитоактивных покрытий методом ПЭО, – это многостадийность. Между тем, оба подхода могут быть использованы для получения магнитоактивных систем 'покрытие/вентильный металл'. Например, сочетание методов ПЭО +

+ пропитка + отжиг может быть применено для придания определенных магнитных характеристик функциональным ПЭО-покрытиям, в том числе, защитным, или, как показано в настоящей работе, покрытиям с фосфатами кальция, сформированными в электролитах с полифосфатными комплексами Ca(II) [14] и предложенными для биомедицинского применения.

Авторы выражают признательность П.М. Недозорову, В.Г. Курявому и Т.А. Кайдаловой за помощь в определении элементного и фазового составов, морфологии покрытий.

Исследования частично поддержаны грантом Российского фонда фундаментальных исследований и грантом Президиума ДВО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Jin F.Y., Tong H.H., Li J., Shen L.R., Chu P.K.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292.
- 2. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349.
- 3. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494.

- 4. Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al. // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. № 2. P. 271.
- 5. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 33.
- 6. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А. и др.* // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 55.
- Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 2761.
- 8. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459.
- 9. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др.// Журн. физ. хим. 2013. Т. 87. № 6. С. 1065.
- Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294.
- Васильева М.С., Руднев В.С., Скляренко О.Е. и др. // Журн. общ. хим. 2010. Т. 80. № 8. С. 1247.
- Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. и др. // Журн. прикл. хим. 2013. Т. 86. № 3. С. 345.
- 13. Руднев В.С., Медков М.А., Яровая Т.П. и др. // Там же. 2012. Т. 85. № 4. С. 604.
- 14. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В. // Там же. 2010. Т. 83. № 4. С. 627.

Сдано в набор 24.06.2014 г.	Подписано к пе	чати 18.09.2014 г. Да	та выхода в свет 23 еж.	Формат 60 $\times$ 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>
Цифровая печать	Усл. печ. л. 22.5	Усл. кротт. 3.0 тыс.	Учизд. л. 22.5	Бум. л. 11.25
	Тираж 130 экз.	Зак. 769	Цена свободная	
	Учредит	ель: Российская академия	наук	

Издатель: Российская академия наук. Издательство "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90 Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099 Москва, Шубинский пер., 6