

PACS numbers: 43.35.+d, 62.20.Fk, 81.60.-b, 82.80.Ej

## **Мёссбауэровская спектроскопия поверхностного слоя титанового сплава ВТ6, модифицированного ультразвуковой ударной деформацией**

Э. В. Польшин, М. А. Васильев, С. М. Волошко\*, Л. Ф. Яценко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*  
*\*Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

Методом мёссбауэровской спектроскопии на поверхности титанового сплава ВТ6 после ультразвуковой ударной обработки бойком из закалённой стали ШХ15 обнаружены железосодержащие фазы —  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}^{3+}$  (рутил), интерметаллид  $\text{FeTi}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Рутил с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , концентрация которых практически не меняется в течение времени обработки от 30 до 120 с, является доминирующей фазой. Её количество и соответственно толщина рутиловой плёнки на поверхности титанового сплава ВТ6 растёт с увеличением времени обработки. Количество других фаз, в том числе и рутила с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , остаётся практически постоянным. Предполагается, что другие железосодержащие фазы, такие как  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}^{3+}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{FeTi}$ , находятся на обработанной поверхности сплава в трёх положениях: на поверхности окисной плёнки рутила, в качестве окантовки на границе рутила и сплава или под слоем плёнки рутила. Фаза интерметаллида  $\text{FeTi}$  возникает, очевидно, в первые моменты контакта металлического бойка с поверхностью титанового сплава, и количество её со временем обработки не меняется, так как она пространственно защищена плёнкой рутила. Уменьшение магнитного расщепления в спектре сплава ВТ6 по сравнению с расщеплением в спектре стали ШХ15 связано с малыми размерами частиц железа, оставшихся за счёт адгезии на обрабатываемой поверхности.

Методом Мессбауерової спектроскопії на поверхні титанового стопу ВТ6 після ультразвукового ударного оброблення бойком із загартованої сталі ШХ15 виявлено залізовмісні фази —  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}^{3+}$  (рутил), інтерметалід  $\text{FeTi}$  і  $\alpha\text{-Fe}$ . Рутил з йонами  $\text{Fe}^{2+}$ , концентрація яких практично не

змінюється протягом часу оброблення від 30 до 120 с, є домінуючою фазою. Її кількість і відповідно товщина рутилової плівки на поверхні титанового стопу ВТ6 зростає зі збільшенням часу оброблення. Кількість інших фаз, в тому числі й рутилу з йонами  $\text{Fe}^{3+}$ , залишається практично постійною. Передбачається, що інші залізовмісні фази, такі як  $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  і  $\text{FeTi}$ , знаходяться на обробленій поверхні стопу в трьох положеннях: на поверхні окисної плівки рутилу, як окантування на межі рутилу і стопу або під шаром плівки рутилу. Фаза інтерметаліду  $\text{FeTi}$  виникає, очевидно, в перші моменти контакту металевого бойка з поверхнею титанового стопу, і її кількість з часом оброблення не змінюється, тому що вона просторово захищена плівкою рутилу. Зменшення магнітного розщеплення в спектрі стопу ВТ6 у порівнянні з розщепленням у спектрі сталі ШХ15 пов'язане з малими розмірами частинок заліза, що залишилися за рахунок адгезії на оброблюваній поверхні.

Using Mössbauer spectroscopy on the surface of Ti-6Al-4V titanium alloy after the ultrasonic impact deformation by the pane of hardened steel, iron-bearing phases such as  $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$  (rutile), intermetallic FeTi compound, and  $\alpha\text{-Fe}$  are found. The concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  ions practically does not change, during the treatment time from 30 to 120 seconds. Rutile with  $\text{Fe}^{2+}$  ions is the dominant phase. Its amount and, consequently, the thickness of rutile film on the surface of Ti-6Al-4V titanium alloy increases with treatment time increasing. The amount of other phases, including rutile with  $\text{Fe}^{3+}$  ions, remains practically constant. As supposed, the other iron-containing phases such as  $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ , and FeTi are present on the treated surface of the alloy in three positions: on the surface of the oxide film of rutile, as a fringing on rutile and alloy border, or under the layer of the rutile film. The intermetallic FeTi phase appears, probably, at the very beginning of the metal pane contact with the surface of the titanium alloy, and its amount does not change with time, because the rutile film spatially protects it. The reduction of the magnetic splitting in the spectrum of Ti-6Al-4V alloy in comparison with splitting in spectrum of ShKh15 steel is conditioned by the small sizes of iron particles, which remained on the processed surface due to adhesion.

**Ключевые слова:** титановый сплав ВТ6, поверхность, ультразвуковая ударная деформация, мёссбауэровская спектроскопия.

*(Получено 26 декабря 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Титановый сплав ВТ6 (зарубежный аналог Grade 5 системы Ti-Al-V) является распространенным конструкционным материалом, используемым в авиационной, космической, кораблестроительной, химической и других сферах современной индустрии. Это объясняется уникальным сочетанием его физико-химических и механических свойств, в частности, высокой твердости и удельной прочности

при удовлетворительной пластичности, высоким сопротивлением коррозии в различных агрессивных средах. В последние годы данный сплав из-за своей хорошей биосовместимости широко используется для изготовления ортопедических и стоматологических имплантатов [1]. Однако сплав ВТ6 имеет низкие трибологические и усталостные характеристики, определяемые структурным состоянием и механическими свойствами поверхностных слоев. Поэтому актуальной задачей является совершенствование известных и разработка новых способов модификации структуры поверхности титановых сплавов на микро- и наноуровне с целью улучшения их эксплуатационных физико-химических и механических свойств.

Одним из перспективных методов улучшения механических, трибологических и коррозионных свойств поверхности металлов и сплавов является интенсивная пластическая деформация с помощью ультразвуковой ударной обработки (УЗУО) [2]. Эффективность такого воздействия связана с многократным ударным пластическим деформированием, приводящим к существенному изменению структурно-фазового состояния поверхностных слоев, в частности, к формированию микро- и наноструктур с измененной дислокационной структурой. Возможность применения данной обработки для упрочнения поверхности титана и его сплавов показана в работах [3–7].

Следует отметить, что исследования воздействия различных способов интенсивной пластической деформации, в том числе и при УЗУО, на свойства металлических поверхностей направлены в основном на изучение механизмов формирования наноструктурных состояний в поверхностных слоях и связанных с этим изменений механических, каталитических и коррозионных свойств.

Однако, как было установлено впервые в работе [6], при интенсивных режимах УЗУО на воздухе в приповерхностном слое сплава ВТ6 протекают два механохимических процесса: 1) синтез оксидного слоя  $TiO_2$  (рутил) толщиной от 6 до 10,5 мкм в зависимости от длительности обработки; 2) аномальный перенос атомов железа с ультразвукового бойка (до  $\cong 10$  ат. %), практически равномерно распределенных по толщине оксидного слоя.

Для более глубокого понимания взаимодействия атомов железа с поверхностью сплава ВТ6 при УЗУО в настоящей работе впервые применена мессбауэровская спектроскопия.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ультразвуковому упрочнению подвергались образцы титанового сплава ВТ6, предварительно отожженных в вакууме ( $P = 10^{-3}$  Па) при  $T = 700^\circ C$  в течение 2 ч. После отжига образцы механически шлифовали и полировали. Химический состав сплава ВТ6 приведен

ТАБЛИЦА 1. Химический состав исследованных образцов сплава ВТ6.

Сплав	Химический состав, % масс.							
	Ti	Al	V	Fe	C	O	H	N
ВТ6	89,1	6,2	4,3	0,12	0,08	0,15	0,014	0,04

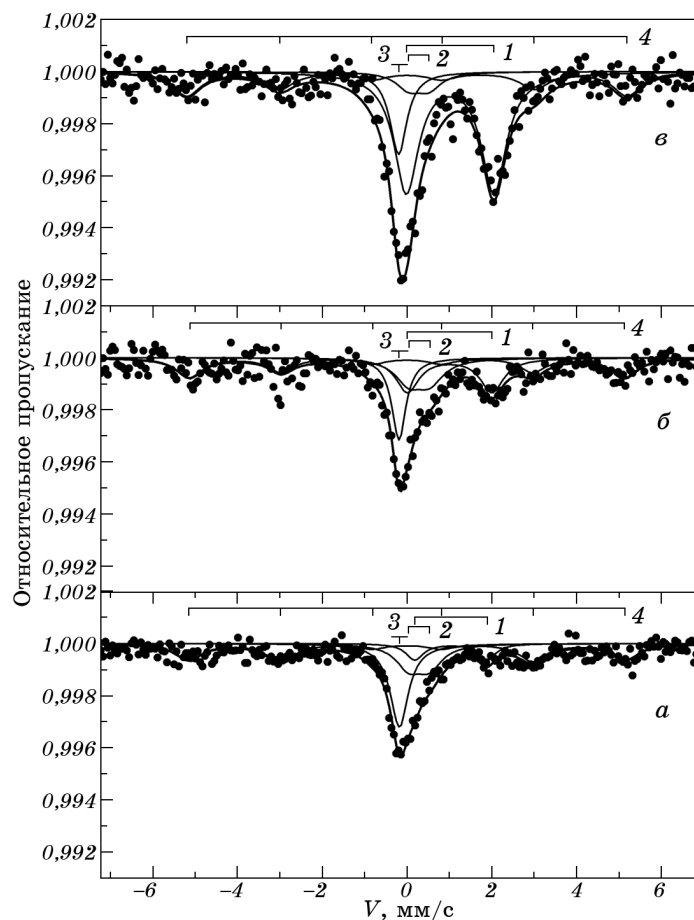
в табл. 1.

Ультразвуковая ударная обработка выполнялась на установке [6], состоящей из ультразвукового генератора частотой 21 кГц и мощностью 0,6 кВт, и вибратора со ступенчатым концентратором. На вибраторе с помощью пружин размещалась ударная головка с одним цилиндрическим бойком (из закаленной стали ШХ15 состава (% масс.): 0,95–1,05 С, 0,17–0,37 Si, 0,2–0,4 Mn, 1,3–1,65 Cr, Fe — остальное), диаметром 5 мм и длиной 18 мм. Частота непосредственного ударного воздействия составляла 3 кГц. УЗУО поверхности образцов сплава ВТ6 выполнялась при комнатной температуре на воздухе в течение 30, 60 и 120 с, амплитуда ультразвуковых колебаний бойка составляла 25 мкм.

Мессбауэровские спектры поглощения получены на спектрометре Wissel с симметричной треугольной формой сигнала, задающего скорость источника гамма-квантов. В качестве источника использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома активностью 50 мКи. Ширина линии поглощения в спектре стандартного поглотителя из нитропруссиды натрия для этого источника равна 0,24 мм/с. Два антисимметричных спектра накапливались в 1024 каналах анализатора импульсов, а затем путем сложения преобразовывались в спектры с 511 точками. Скоростная шкала спектрометра калибровалась по спектру  $\alpha\text{-Fe}$ , а нуль скорости совмещался с его центром. В качестве поглотителей использовались пластинки толщиной 100 мкм, которые срезались электроискровым методом со стороны обработанной части образцов.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровские спектры показаны на рис. 1. Во всех спектрах присутствует слабовыраженный магнитный секстет, интенсивная асимметричная линия в центре спектра первоначально с максимумом поглощения в области  $-0,18$  мм/с (рис. 1, *a*) и слабый пик при  $2,00$  мм/с, который увеличивается с увеличением длительности обработки. Одновременно с ним растет интенсивность центрального пика, максимум которого смещается от  $-0,18$  до  $-0,12$  мм/с. Асимметрия центрального пика в спектре рис. 1, *a* означает, что он со-



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры поверхностного слоя сплава ВТ6, обработанного ультразвуковой ударной деформацией в течение 30 с (*а*), 60 с (*б*), 120 с (*в*). Выделенные субспектры: 1 —  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}^{2+}$ , 2 —  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}^{3+}$ , 3 —  $\text{TiFe}$ , 4 —  $\alpha\text{-Fe}$ .

стоит из интенсивного синглета в области  $\cong -0,18$  мм/с и слабого по интенсивности дублета, изомерный сдвиг которого характерен для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (дублет 2 на рис. 1). Смещение же максимума центрального пика и его синхронный рост с пиком при 2 мм/с можно объяснить тем, что последнему соответствует пик в области от  $-0,12$  до  $-0,02$  мм/с. Было предположено, что вместе они образуют квадрупольный дублет 1. При обработке спектров интенсивности и ширины пиков в каждом из этих дублетов задавались, соответственно, равными.

Магнитный спектр (на рис. 1 он обозначен цифрой 4) задавался симметричным секстетом с соотношением интенсивностей пиков

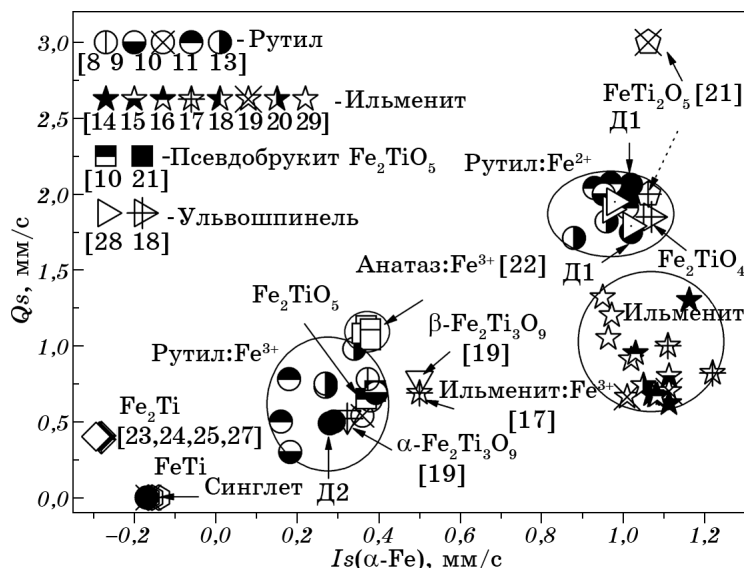
**ТАБЛИЦА 2.** Мессбауэровские параметры спектров:  $t$  — длительность ультразвуковой обработки,  $I_s$  — изомерный сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe,  $Q_s$  — квадрупольное расщепление,  $H$  — сверхтонкое магнитное поле на ядре  $^{57}\text{Fe}$ ,  $S$  — относительная площадь субспектра в общем мессбауэровском спектре.

$t, \text{с}$	Дублет1 ( $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{2+}$ )			Дублет2 ( $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ )			Секстет ( $\alpha$ -Fe)				Синглет (FeTi)	
	$I_s$ , мм/с	$Q_s$ , мм/с	$S$ , %	$I_s$ , мм/с	$Q_s$ , мм/с	$S$ , %	$I_s$ , мм/с	$H$ , кЭ	$Q_s$ , мм/с	$S$ , %	$I_s$ , мм/с	$S$ , %
30	1,02	1,75	13	0,28	0,49	20	0,01	319	0,001	40	-0,17	27
60	1,01	1,96	27	0,29	0,5	17	0,01	319	0,001	35	-0,17	21
120	1,02	2,06	55	0,28	0,49	7	0	325	0,002	25	-0,18	13

3:2:1:1:2:3. Кроме того, на первом этапе уточнения изомерный сдвиг секстета приравнялся нулю, так как было сразу предположено, что секстет соответствует  $\alpha$ -Fe. Уточнение модели (секстет, синглет и два дублета) с помощью программы UNIVEM2 позволило получить параметры субспектров, которые остаются практически неизменными во всех трех спектрах. Окончательные параметры субспектров приведены в табл. 2, а сами субспектры показаны на рис. 1.

Очевидно, что каждому субспектру соответствует определенное железосодержащее химическое соединение, образовавшееся на поверхности сплава во время ультразвуковой обработки. С целью их определения, по литературным данным [8–28] для Ti-образующих соединений была составлена диаграмма ( $Q_s, I_s$ ) (рис. 2). Из этой диаграммы видно, что разным соединениям на диаграмме отвечают разные поля значений изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений. Следовательно, с ее помощью по величинам изомерного сдвига и квадрупольного расщепления можно определить каким титансодержащим фазам принадлежат дублеты Д1, Д2 и синглет. На диаграмме нанесены соответствующие им точки с теми же обозначениями. Эти точки четко совпали с полями для рутила и интерметаллида FeTi. Поэтому дублеты Д1 и Д2 были приписаны соответственно ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре рутила, а синглет — атомам железа в интерметаллиде FeTi. Образование рутила ( $\text{TiO}_2$ ) согласуется с данными микросондового определения химического состава образовавшейся на поверхности сплава пленки с ее черным цветом и появлением соответствующих линий на дифрактограмме [7]. Идея приписать дублет Д1 ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в ульвошпинели, мессбауэровские параметры которых находятся в той же области, была отвергнута именно по этим причинам.

Согласно [29], природный рутил, содержащий атомы железа,



**Рис. 2.** Диаграмма  $Q_s$ – $I_s$  ( $\alpha$ -Fe) для железо-титановых соединений. Заполненные кружки — данные, полученные в этой работе. Остальные точки взяты из работ [8–28].

имеет черный цвет и собственное название — нигрин. По данным того же источника концентрация FeO в нем может достигать 20 масс.%. Такое большое содержание неизовалентных катионов связано, по-видимому, с тем, что титан и кислород по данным [30] образуют большое количество промежуточных соединений от  $Ti_2O$  до  $TiO_2$ , а в самом рутиле легко возникают кислородные вакансии. Как следует из результатов работ [9, 31] большая часть атомов железа замещает атомы титана. Это следует как из температурной зависимости квадрупольного расщепления в ЯГР спектрах ионов  $Fe^{2+}$ , так и из симметрии угловых зависимостей сигналов ЭПР для ионов  $Fe^{3+}$ . В тоже время в кристаллах рутила с большим содержанием железа в [31] наблюдались сигналы ЭПР, которые нельзя было связать с обычными атомами замещения. Как отмечено авторами, это могли быть как интерстициальные атомы, так и атомы замещения, но с разными типами локальных компенсирующих дефектов, в том числе и с кислородными вакансиями, распределенными по всей структуре рутила.

На диаграмме (рис. 2) обращает на себя внимание достаточно широкий разброс точек внутри областей, относящихся к рутилу и ильмениту, и практически совпадающие значения мессбауэровских параметров для интерметаллидов. Можно предположить, что такой разброс связан с влиянием условий синтеза, которые определяют тип и количество дефектов в структуре этих соединений, и в случае

энергетически менее сильной ионной связи играют большую роль в общем балансе энергии кристалла по сравнению с металлической связью в интерметаллидах.

Магнитное расщепление ( $H = 319$  кЭ) в выделенном секстете меньше, чем в мессбауэровском спектре массивной стали ШХ15, показанном на рис. 3, а. Там же показана функция распределения магнитного поля (рис. 3, б) на ядрах железа в этом сплаве. Функция имеет, по крайней мере, три заметных пика при 333, 306 и 280 кЭ.

Максимальное магнитное расщепление в спектре соответствует магнитному полю на ядрах железа в чистом  $\alpha$ -Fe. Остальные пики в функции распределения соответствуют разным количествам примесных атомов в ближайшем окружении атомов железа в стали ШХ15. Естественно, что из-за малой интенсивности нам не удалось получить такую же функцию распределения для магнитного секстета в спектре обработанного сплава ВТ6, чтобы показать его полную преимущество по отношению к спектру стали ШХ15. Но в данном случае существенным является сам факт уменьшения магнитного расщепления в спектре сплава ВТ6 по сравнению с расщеплением в спектре стали ШХ15. Это уменьшение легко объясняется малыми размерами частиц железа, которые за счет адгезии остаются на обрабатываемой поверхности сплава. Действительно, величина сверхтонкого магнитного поля на ядрах отдельных атомов частиц зависит от флуктуаций магнитных моментов частиц и, следовательно, от их размеров. Согласно [32], при малых относительных отклонениях от величины магнитного поля  $H_0$  в отсутствие магнитных флуктуаций ( $\Delta H/H_0 \leq 0/1$ ) для частиц объема  $V$  сверхтонкое магнитное поле  $H_{ef}$  на ядре выражается приближенно форму-

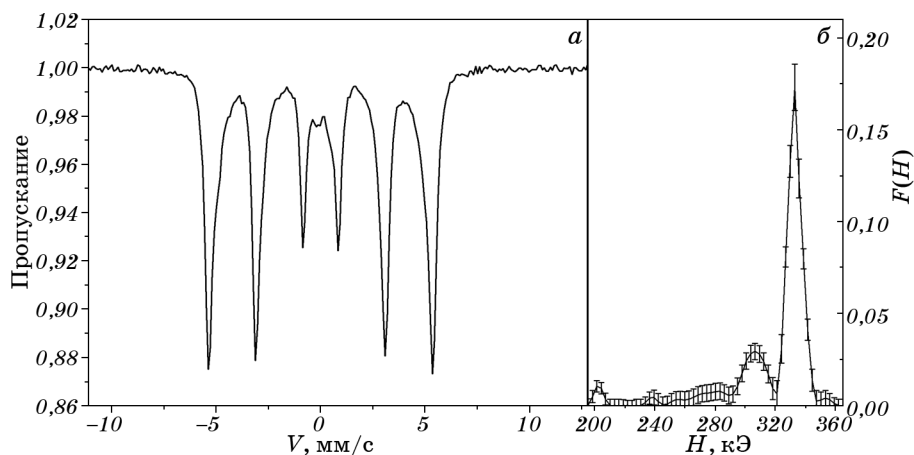


Рис. 3. Мессбауэровский спектр закаленной стали ШХ15 (а) и функция распределения магнитного поля (б).



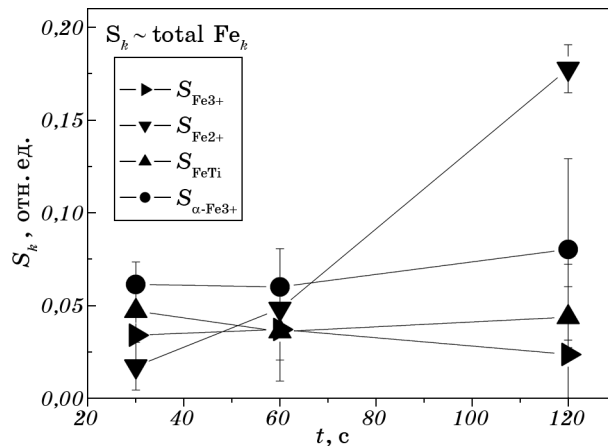
лой:

$$H_{\text{ef}}(T, V) \approx H_0(1 - kT/2KV),$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура и  $K$  — константа магнитной анизотропии. Из этого выражения следует, что с уменьшением размера частиц эффективное поле на ядре уменьшается. Эта зависимость приводит также к уширению всех линий поглощения, так как размеры частиц неодинаковы.

С увеличением времени обработки частицы железа коагулируют в более крупные, что проявляется в увеличении магнитного поля на ядрах железа от 319 до 325 кЭ (рис. 3). Это соответствует, если использовать для  $K = 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> [33], увеличению размера частиц от 20 до 40 нм. Присутствие микрочастиц железа на поверхности сплава подтверждается также микроскопическим исследованием и магнитными измерениями.

На рисунке 4 показаны зависимости площадей  $S_k$  субспектров от времени обработки поверхности сплава. Поскольку максимальное поглощение в спектрах не превышает одного процента, эффектом насыщения можно пренебречь и считать, что площади под каждым из субспектров строго пропорциональны количеству атомов железа в соответствующей железосодержащей фазе. Относительные же количества железосодержащих фаз пропорциональны площадям субспектров с точностью до мессбауэровских коэффициентов поглощения, значения которых отличаются для разных соединений. В нашем случае эти различия несущественны, так как нас интересует относительное изменение количества каждой из фаз с увеличением



**Рис. 4.** Площадь субспектров в зависимости от времени ультразвуковой ударной обработки титанового сплава ВТ6.

времени обработки, а не их абсолютное содержание в поверхностном слое. Из рисунка 4 видно, что количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в рутиле и атомов железа в фазах  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{FeTi}$  с учетом погрешности их определения практически не зависят от времени обработки, а количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в рутиле заметно увеличивается.

На рисунке 5 показаны данные из [7] для зависимости средней толщины создаваемого обработкой слоя рутила вместе с регистрируемым в нем общим количеством атомов железа. Видно, что увеличение общего количества ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в рутиле пропорционально толщине его слоя на поверхности сплава ВТ6. Другими словами, концентрация атомов железа в увеличивающейся по толщине пленке рутила после 30 секунд практически не зависит от длительности обработки поверхности сплава. Следовательно, характеристическое время  $\tau$  взаимодействия, в результате которого происходит механохимическое преобразование поверхности сплава, менее 30 с.

Из данных, представленных на рис. 4, следует также, что рост пленки рутила с двухвалентными ионами железа не связан пространственно с другими образующимися железосодержащими фазами ( $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{FeTi}$ ). Можно предположить, что эти соединения могут находиться в трех положениях: на поверхности рутила, в качестве окантовки на границе рутила и сплава, или под слоем пленки рутила. Что касается  $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$ , то первые два варианта кажутся более правдоподобными, так как непосредственный контакт с кислородом воздуха объясняет наличие в рутиле ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Фаза интерметаллида  $\text{FeTi}$  возникает, по-видимому, в первые моменты

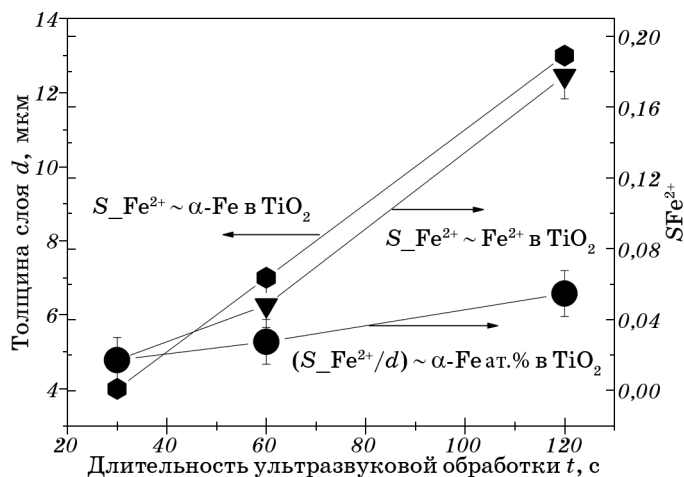


Рис. 5. Зависимость средней толщины оксидного слоя (рутила) от времени обработки.

контакта металлического бойка с поверхностью титанового сплава. Количество ее не меняется со временем, так как она пространственно защищена от него пленкой рутила.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Мессбауэровское исследование поверхностного слоя, образующегося при ультразвуковой ударной обработке титанового сплава ВТ6 на воздухе, показало, что доминирующей железосодержащей фазой в нем является рутил ( $\text{TiO}_2$ ). Причем, как следует из кинетики роста этой фазы, рутил с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  пространственно отделен от рутила с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .
2. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в рутиле практически не зависит от времени обработки поверхности и остается постоянной при одновременном росте слоя рутила.
3. В формирующемся слое обнаружены также фазы  $\alpha$ -Fe и интерметаллида FeTi, количество которых практически не меняется с увеличением времени обработки.
4. Магнитные свойства поверхностного слоя определяются наночастицами  $\alpha$ -Fe, размер которых в процессе обработки увеличивается от 20 до 40 нм.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Васильев, В. И. Беда, П. А. Гурин, *Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов* (Львов: ГалДент: 2010).
2. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова, *Успехи физики металлов*, 5, № 2: 345 (2005).
3. V. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
4. V. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**: 855 (2007).
5. V. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
6. М. А. Васильев, В. А. Тиньков, С. М. Волошко и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 5: 687 (2012).
7. М. О. Васильев, В. С. Филатова, Л. Ф. Яценко, Д. В. Козирев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 6: 821 (2012).
8. A. S. M. Mahbul Alam, *Thesis* (Boston University: 1966).
9. P. P. Stampfl, J. C. Travis, and M. J. Bielefeld, *physica status solidi (a)*, **15**: 181 (1973).
10. V. K. Yarmarkin, S. P. Teslenko, and A. I. Knyazev, *physica status solidi (a)*, **45**: 63 (1978).
11. C. E. Rodriguez Torres, A. F. Cabrera, M. B. Fernandez van Raap, and F. H. Sanchez, *Physica B: Condens. Matter*, **354**: 67 (2004).
12. L. Balcells, C. Frontera, and F. Sandiumenge, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 122501 (2006).

13. Е. Н. Дулов, Н. Г. Ивойлов, Д. М. Хрипунов, *Письма в ЖТФ*, **35**: 1 (2009).
14. S. L. Ruby and G. Shirane, *Phys. Rev.*, **123**: 1239 (1961).
15. G. D. Башкиров, Р. А. Курбатов, И. Н. Манапов, *ДАН СССР*, **173**:407 (1967).
16. J. F. Duncan and J. V. Metson, *J. Science*, **25**: 111 (1982).
17. А. Д. Быков, Е. А. Овсянников, *Журнал физ. химии*, **57**: 1028 (1983).
18. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* (Ed. G. J. Long) (New York: Plenum Publishing Corporation: 1987), vol. 2.
19. Y. Chen, J. S. Williams, S. J. Campbell, and G. M. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, **271**: 485 (1999).
20. Sh. Zhou, G. Talut, K. K. Potzger, A. Shalimov, J. Grenzer, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, E. Cizmar, S. A. Zvyagin, and J. Wosnit, *J. Appl. Phys.*, **103**: 083907 (2008).
21. G. Shirane, D. E. Cox, and S. L. Ruby, *Phys. Rev.*, **125**: 1158 (1962).
22. S. Zhu, Yuzhi Li, Ch. Fan, D. Zhang, W. Liu, Zh. Sun, and Sh. Wei, *Physica B*, **364**: 199 (2005).
23. G. K. Wertheim, G. H. Wernik, and R. C. Sherwood, *Solid State Commun.*, **7**: 1399 (1969).
24. S. H. Liou and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **55**: 1820 (1984).
25. D. Khatamian and F. D. Manchester, *Surf. Sci.*, **159**: 381 (1985).
26. R. Brenier, T. Capra, P. Thevenard, A. Perez, M. Treilleux, J. Rivory, J. Dupuy, and G. Guiraud, *Phys. Rev. B*, **41**: 172 (1990).
27. В. С. Русаков, К. К. Катыржанов, Т. Э. Туркебаев, *Физика металлов и металловедение*, **104** : 387 (2007).
28. A. A. Cristybal, E. F. Aglietti, J. M. Porto Lypez, F. R. Sives, and R. C. Mercader, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**: 2725 (2008).
29. А. Г. Бетехтин, *Минералогия* (Москва: Гос. изд. геол. лит.: 1950).
30. S. Andersson, B. Collen, U. Ylenstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **11**: 1641 (1957).
31. J. P. Wittke, *J. Electrochem. Soc.*, **113**: 193 (1966).
32. S. Morup, J. A. Dumesic, and H. Topsoe, *Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Ed. R. L. Cohen) (New York: Academic Press: 1980), vol. II, chap. 1.
33. И. П. Суздаев, *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии* (Москва: Атомиздат: 1979).

## REFERENCES

1. М. А. Vasylyev, V. I. Beda, and P. A. Gurin, *Fiziologicheskii Otklik na Sostoyanie Poverkhnosti Metallicheskih Dental'nykh Implantatov* (Lviv: GalDent: 2010) (in Russian).
2. М. А. Vasylyev, G. I. Prokopenko, and V. S. Filatova, *Uspehi Fiziki Metallov*, **5**, No. 2: 345 (2005) (in Russian).
3. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
4. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**: 855 (2007).
5. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
6. М. А. Vasylyev, V. A. Tin'kov, S. M. Voloshko et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 5: 687 (2012) (in Russian).
7. M. O. Vasylyev, V. S. Filatova, L. F. Yatsenko, and D. V. Kozyrev, *Metallofiz.*

- Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 821 (2012) (in Ukrainian).
8. A. S. M. Mahbulul Alam, *Thesis* (Boston University: 1966).
  9. P. P. Stampfl, J. C. Travis, and M. J. Bielefeld, *physica status solidi (a)*, **15**: 181 (1973).
  10. V. K. Yarmarkin, S. P. Teslenko, and A. I. Knyazev, *physica status solidi (a)*, **45**: 63 (1978).
  11. C. E. Rodriguez Torres, A. F. Cabrera, M. B. Fernandez van Raap, and F. H. Sanchez, *Physica B: Condens. Matter*, **354**: 67 (2004).
  12. L. Balcells, C. Frontera, and F. Sandiumenge, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 122501 (2006).
  13. E. N. Dulov, N. G. Ivojllov, and D. M. Khripunov, *Pis'ma v ZhTF*, **35**: 1 (2009) (in Russian).
  14. S. L. Ruby and G. Shirane, *Phys. Rev.*, **123**: 1239 (1961).
  15. G. D. Bashkirov, R. A. Kurbatov, and I. N. Manapov, *DAN SSSR*, **173**:407 (1967) (in Russian).
  16. J. F. Duncan and J. B. Metson, *J. Science*, **25**: 111 (1982).
  17. A. D. Bykov and E. A. Ovsyannikov, *Zhurnal Fiz. Khimii*, **57**: 1028 (1983) (in Russian).
  18. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* (Ed. G. J. Long) (New York: Plenum Publishing Corporation: 1987), vol. 2.
  19. Y. Chen, J. S. Williams, S. J. Campbell, and G. M. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, **271**: 485 (1999).
  20. Sh. Zhou, G. Talut, K. K. Potzger, A. Shalimov, J. Grenzer, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, E. Cizmar, S. A. Zvyagin, and J. Wosnit, *J. Appl. Phys.*, **103**: 083907 (2008).
  21. G. Shirane, D. E. Cox, and S. L. Ruby, *Phys. Rev.*, **125**: 1158 (1962).
  22. S. Zhu, Yuzhi Li, Ch. Fan, D. Zhang, W. Liu, Zh. Sun, and Sh. Wei, *Physica B*, **364**: 199 (2005).
  23. G. K. Wertheim, G. H. Wernik, and R. C. Sherwood, *Solid State Commun.*, **7**: 1399 (1969).
  24. S. H. Liou and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **55**: 1820 (1984).
  25. D. Khatamian and F. D. Manchester, *Surf. Sci.*, **159**: 381 (1985).
  26. R. Brenier, T. Capra, P. Thevenard, A. Perez, M. Treilleux, J. Rivory, J. Dupuy, and G. Guiraud, *Phys. Rev. B*, **41**: 172 (1990).
  27. V. S. Rusakov, K. K. Katyrzhanov, and T. Eh. Turkebaev, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **104**: 387 (2007) (in Russian).
  28. A. A. Cristybal, E. F. Aglietti, J. M. Porto Lypez, F. R. Sives, and R. C. Mercader, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**: 2725 (2008).
  29. A. G. Betekhtin, *Mineralogiya* (Moscow: Gos. Izd. Geol. Lit.: 1950) (in Russian).
  30. S. Andersson, B. Collen, U. Ylenstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **11**: 1641 (1957).
  31. J. P. Wittke, *J. Electrochem. Soc.*, **113**: 193 (1966).
  32. S. Morup, J. A. Dumesic, and H. Topsoe, *Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Ed. R. L. Cohen) (New York: Academic Press: 1980), vol. II, chap. 1.
  33. I. P. Suzdalev, *Dinamicheskie Effekty v Gamma-Rezonansnoy Spektroskopii* (Moscow: Atomizdat: 1979) (in Russian).