

ABSTRACT AND REFERENCES

MATERIALS SCIENCE

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225355

A STUDY OF THE POSSIBILITY OF CONDUCTING SELECTIVE LASER PROCESSING OF THIN COMPOSITE ELECTROCHROMIC Ni(OH)₂-PVA FILMS (p. 6–15)

Valerii Kotok

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine
Vyatka State University, Kirov, Russian Federation
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8879-7189>

Vadym Kovalenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine
Vyatka State University, Kirov, Russian Federation
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8012-6732>

The surfaces of thin composite electrochromic Ni(OH)₂-polyvinyl alcohol films, deposited by the cathodic template method on FTO glass substrates, were proposed to be processed using laser radiation. The processing of these films was carried out in a colored state with a laser beam of a semiconductor emitter with a wavelength of 650 nm (red) with a pulse duration of 3,000 μs, the beam diameter was about 40 μm. The energy at a single point was 37.5 J/cm².

The result was a film with microholes of about 80 μm. The transparent areas of the surface did not exhibit electrochromic properties, which indicated the absence of the original electrochromic coating.

The study of the properties of the laser-processed film following a certain pattern showed that the characteristics of composite Ni(OH)₂-polyvinyl alcohol coatings had changed significantly. On the one hand, the coloration depth of the films decreased by several percent, on the other hand, the specific electrochemical characteristics increased significantly.

The study also showed that laser processing did not lead to significant changes in the main properties of the transparent electrically conductive layer – color and resistance. Before and after laser processing, the surface resistance of FTO glasses was 12.1±0.9 and 14.4±1.2 Ohm/sq., respectively.

In addition, it was found that the processing of Ni(OH)₂-polyvinyl alcohol films improved the adhesion of the latter to the surface of FTO glass. Based on the data obtained, a selective method was proposed for modifying thin colored films deposited on transparent conductive oxides (FTO, ITO, AZO) by visible laser radiation. This approach to changing the properties of films can be useful for areas related to the development of sensors, microelectronics, solar cells, small-sized current sources, electrodes with high efficiency, etc.

Keywords: laser processing, selective processing, electrochromism, electrochromic coating, deposition, nickel hydroxide, polyvinyl alcohol, adhesion.

References

- Ash, B., Nalajala, V. S., Popuri, A. K., Subbaiah, T., Minakshi, M. (2020). Perspectives on Nickel Hydroxide Electrodes Suitable for Rechargeable Batteries: Electrolytic vs. Chemical Synthesis Routes. *Nanomaterials*, 10 (9), 1878. doi: <https://doi.org/10.3390/nano10091878>
- Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., MacDougall, B. R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471 (2174), 20140792. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>
- Firat, Y. E. (2020). Influence of current density on Al:NiO thin films via electrochemical deposition: Semiconducting and electrochromic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 109, 104958. doi: <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104958>
- Kotok, V. A., Kovalenko, V. L., Zima, A. S., Kirillova, E. A., Burkov, A. A., Kobylinska, N. G. et al. (2019). Optimization of electrolyte composition for the cathodic template deposition of Ni(OH)₂-based electrochromic films on FTO glass. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 14 (2), 344–353. URL: http://www.arnpjournals.org/jeas/research_papers/tp_2019/jeas_0119_7562.pdf
- Guo, Q., Yuan, J., Tang, Y., Song, C., Wang, D. (2021). Self-assembled PANI/CeO₂/Ni(OH)₂ hierarchical hybrid spheres with improved energy storage capacity for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 367, 137525. doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137525>
- Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., Sykchin, A., Ananchenko, B. A., Chernyad'ev, A. V., Burkov, A. A. et al. (2020). Al³⁺ Additive in the nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis: Activator or poisoner for chemical power source application? *Journal of the Electrochemical Society*, 167 (10). doi: <http://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9a2a>
- Zeng, H., Zhang, W., Deng, L., Luo, J., Zhou, S., Liu, X. et al. (2018). Degradation of dyes by peroxymonosulfate activated by ternary CoFeNi-layered double hydroxide: Catalytic performance, mechanism and kinetic modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 515, 92–100. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.016>
- Wang, Q., Wang, X., Tian, B. (2018). Catalytic performances of Ni/Fe layered double hydroxides fabricated via different methods in Fenton-like processes. *Water Science and Technology*, 77 (12), 2772–2780. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2018.265>
- Zhao, Z., Sun, Y., Song, J., Li, Y., Xie, Y., Cui, H. et al. (2021). Highly sensitive nonenzymatic glucose sensing based on multicomponent hierarchical NiCo-LDH/CCCH/CuF nanostructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 326, 128811. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128811>
- Gualandi, I., Tessarolo, M., Mariani, F., Arcangeli, D., Possanzini, L., Tonelli, D. et al. (2020). Layered double hydroxide-modified organic electrochemical transistor for glucose and lactate biosensing. *Sensors*, 20 (12), 3453. doi: <http://doi.org/10.3390/s20123453>
- Zhao, J., Yang, H., Wu, W., Shui, Z., Dong, J., Wen, L. et al. (2021). Flexible nickel–cobalt double hydroxides micro-nano arrays for cellular secreted hydrogen peroxide in-situ electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, 1143, 135–143. doi: <http://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.047>
- Zhou, J., Min, M., Liu, Y., Tang, J., Tang, W. (2018). Layered assembly of NiMn-layered double hydroxide on graphene oxide for enhanced non-enzymatic sugars and hydrogen peroxide detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 260, 408–417. doi: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.072>
- Sun, J., Li, Y., Chen, C., Qi, T., Xia, D., Mao, W. et al. (2018). Magnetic Ni/Fe layered double hydroxide nanosheets as enhancer for DNA hairpin sensitive detection of miRNA. *Talanta*, 187, 265–271. doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.037>
- Koussi-Daoud, S., Planchat, A., Renaud, A., Pellegrin, Y., Odobel, F., Pauport, T. (2017). Solvent-Templated Electrodeposition of Mesoporous

- rous Nickel Oxide Layers for Solar Cell Applications. *ChemElectroChem*, 4 (10), 2618–2625. doi: <https://doi.org/10.1002/celec.201700495>
15. Liu, X., He, Y., Zhang, G., Wang, R., Zhou, J., Zhang, L. et al. (2020). Preparation and High Photocurrent Generation Enhancement of Self-Assembled Layered Double Hydroxide-Based Composite Dye Films. *Langmuir*, 36 (26), 7483–7493. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01085>
 16. Nie, Y., Yang, H., Pan, J., Li, W., Sun, Y., Niu, H. (2017). Synthesis of nano-Ni(OH)₂/porous carbon composite as superior cathode materials for alkaline power batteries. *Electrochimica Acta*, 252, 558–567. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.016>
 17. Gonçalves, J. M., Martins, P. R., Araki, K., Angnes, L. (2021). Recent progress in water splitting and hybrid supercapacitors based on nickel-vanadium layered double hydroxides. *Journal of Energy Chemistry*, 57, 496–515. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.047>
 18. Sun, H., Zhang, W., Li, J.-G., Li, Z., Ao, X., Xue, K.-H. et al. (2021). Rh-engineered ultrathin NiFe-LDH nanosheets enable highly-efficient overall water splitting and urea electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119740. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119740>
 19. Cagnetta, G., Zhang, K., Zhang, Q., Huang, J., Yu, G. (2019). Augmented hydrogen production by gasification of ball milled polyethylene with Ca(OH)₂ and Ni(OH)₂. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 13 (1). doi: <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1096-5>
 20. Zhong, W., Huang, X., Lin, Y., Cao, Y., Wang, Z. (2021). Compact Co₃O₄/Co in-situ nanocomposites prepared by pulsed laser sintering as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 58, 386–390. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.013>
 21. Acord, K. A., Dupuy, A. D., Scipioni Bertoli, U., Zheng, B., West, W. C., Chen, Q. N. et al. (2021). Morphology, microstructure, and phase states in selective laser sintered lithium ion battery cathodes. *Journal of Materials Processing Technology*, 288, 116827. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116827>
 22. Park, J., Jeon, C., Kim, W., Bong, S.-J., Jeong, S., Kim, H.-J. (2021). Challenges, laser processing and electrochemical characteristics on application of ultra-thick electrode for high-energy lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 482, 228948. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228948>
 23. Li, Z., Jin, J., Yuan, Z., Yang, W. (2021). Surface modification of SiO_x film anodes by laser annealing and improvement of cyclability for lithium-ion batteries. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105300. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105300>
 24. Zhang, C., Peng, Z., Huang, C., Zhang, B., Xing, C., Chen, H. et al. (2021). High-energy all-in-one stretchable micro-supercapacitor arrays based on 3D laser-induced graphene foams decorated with mesoporous ZnP nanosheets for self-powered stretchable systems. *Nano Energy*, 81, 105609. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105609>
 25. Olejnik, A., Śliwiński, G., Karczewski, J., Ryl, J., Siuzdak, K., Grochowska, K. (2021). Laser-assisted approach for improved performance of Au-Ti based glucose sensing electrodes. *Applied Surface Science*, 543, 148788. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148788>
 26. Dotan, T., Berg, Y., Migliorini, L., Villa, S. M., Santaniello, T., Milani, P., Shacham-Diamand, Y. (2021). Soft and flexible gold microelectrodes by supersonic cluster beam deposition and femtosecond laser processing. *Microelectronic Engineering*, 237, 111478. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111478>
 27. Nagle Travessa, D., Vilas Boas Guedes, G., Capella de Oliveira, A., Regina Cardoso, K., Roche, V., Moreira Jorge Jr, A. (2021). The effect of surface laser texturing on the corrosion performance of the bio-compatible β-Ti₁₂Mo₆Zr₂Fe alloy. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126628. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126628>
 28. Chu, D., Yao, P., Huang, C. (2021). Anti-reflection silicon with self-cleaning processed by femtosecond laser. *Optics & Laser Technology*, 136, 106790. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106790>
 29. Kennedy-Hoyland, C., Aboud, D. G. K., Guernonprez, P., Kietzig, A.-M. (2021). Recovery behaviour of shape memory polymer with laser-inscribed hierarchical micro/nanoscale features. *Applied Surface Science*, 538, 147863. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147863>
 30. Kotok, V., Kovalenko, V. (2020). A study of the influence of polyvinyl pyrrolidone concentration in the deposition electrolyte on the properties of electrochromic Ni(OH)₂ films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (6 (106)), 31–37. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.210857>
 31. Kotok, V., Kovalenko, V., Kirillova, E., Efimov, A., Sykchin, A., Kamalov, K. et al. (2020). Study of the Ni(OH)₂ electrochromic properties of films deposited on fto glass with an additional conducting layer. *EUREKA: Physics and Engineering*, 4, 70–77. doi: <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2020.001359>
 32. Kotok, V., Kovalenko, V. (2020). Study of the Mn²⁺ ions influence in the deposition electrolyte on the electrochromic properties of obtained Ni(OH)₂ films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (103)), 12–17. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.194468>
 33. Kotok, V., Kovalenko, V., Kovalenko, I., Stoliarenko, V., Vlasov, S., Ved, V. et al. (2019). The study of activation impact during formation and testing of Ni(OH)₂ electrochromic films in the presence of Al³⁺ and WO₄²⁻ ions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (5 (102)), 6–13. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.185822>
 34. Kotok, V. A., Malyshev, V. V., Solovov, V. A., Kovalenko, V. L. (2017). Soft Electrochemical Etching of FTO-Coated Glass for Use in Ni(OH)₂-Based Electrochromic Devices. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (12), P772–P777. doi: <https://doi.org/10.1149/2.0071712jss>
 35. Kotok, V., Kovalenko, V. (2018). A study of the effect of cycling modes on the electrochromic properties of Ni(OH)₂ films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (5 (96)), 62–69. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.150577>
 36. Pröll, J., Kim, H., Piqué, A., Seifert, H. J., Pflöging, W. (2014). Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn₂O₄ composite cathodes for Li-ion microbatteries. *Journal of Power Sources*, 255, 116–124. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.132>
 37. Kotok, V., Kovalenko, V. (2020). A study of the increased temperature influence on the electrochromic and electrochemical characteristics of Ni(OH)₂-PVA composite films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (105)), 6–12. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.205352>

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225389

ESTABLISHING PATTERNS OF THE STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS DURING THE REDUCTION OF TUNGSTEN-CONTAINING ORE CONCENTRATE WITH CARBON (p. 16–21)

Viktor Ryndiaiev

Luhansk National Agrarian University, Starobilsk, Ukraine
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0473-8059>

Oleksandr Kholodiuk

Vinnitsia National Agrarian University, Vinnitsia, Ukraine
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4161-6712>

Vasyl Khmelovskiy

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
Kyiv, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6018-8821>

Artem Petryshchev

National University "Zaporizhzhya Polytechnic",
Zaporizhzhya, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2631-1723>

Alyona Yushchenko

Donbass Institute of Technique and Management Private Higher
Educational Establishment "Academician Yuriy Bugay International
scientific and Technical University", Kramatorsk, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0143-3663>

Hryhorii Fesenko

Luhansk National Agrarian University, Starobilsk, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9749-8746>

Yevhen Chaplyhin

Luhansk National Agrarian University, Starobilsk, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7656-2681>

Vladimir Strelnikov

Luhansk National Agrarian University, Starobilsk, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2623-8319>

Andrey Andreev

Zaporizhzhia National University, Zaporizhzhia, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5390-6813>

Vasyl Matukhno

National University of Civil Defense of Ukraine, Kharkiv, Ukraine,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9713-7710>

This paper reports a study into the phase composition and microstructure of tungsten ore concentrate after carbon-thermal reduction at different O:C ratios in the charge. This is required for determining those indicators that reduce tungsten loss through the sublimation of oxide compounds when processing ore concentrates, as well as when using reduced tungsten-containing doping additives. The study results have established that the reduced tungsten concentrate at the O:C ratio in the charge within the interval of 1.33–2.30 contained the phases of W_2C , C , WO_2 . The microstructure demonstrated a spongy and disordered character. Together with W , the Mo , Si , Ca , Al impurities were present in the reduced products. The main elements identified at the sites studied had the following limiting content, % by weight: O – 5.01–17.32; C – 0.84–4.23; W – 61.21–86.78; Mo – 1.57–7.51; Si – 2.07–9.06; Ca – 1.34–11.30; Al – 0.27–0.40. The micro-inclusions at the examined surface areas acquired different complex shapes. There were traces of the process of caking between the particles. The analysis of the resulting data has shown that the most preferred ratio of O:C in the charge was 1.65. In this case, there is no lack of carbon and there is a predominance of W in the phase composition with a relatively little manifestation of the W_2C phases, carbon, as well as the residual part of WO_2 . The post-reduction of the oxide component would occur during the doping process. The sponge structure contributes to a higher dissolution rate compared to standard tungsten ferroalloys. Lack of compounds with a relatively high propensity for sublimation does not require any special conditions to prevent the loss of tungsten in the gas phase, which increases the degree of assimilation of the target element.

Keywords: oxide tungsten concentrate, oxide, phase analysis, carbon-thermal reduction, carbide, doping.

References

- Henckens, M. L. C. M., van Ierland, E. C., Driessen, P. P. J., Worrell, E. (2016). Mineral resources: Geological scarcity, market price

trends, and future generations. *Resources Policy*, 49, 102–111. doi: <http://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.04.012>

2. Sekiguchi, N. (2017). Trade specialisation patterns in major steel-making economies: the role of advanced economies and the implications for rapid growth in emerging market and developing economies in the global steel market. *Mineral Economics*, 30 (3), 207–227. doi: <http://doi.org/10.1007/s13563-017-0110-2>
3. Kozyrev, N. A., Galevsky, G. V., Valuev, D. V., Shurupov, V. M., Kozyreva, O. E. (2015). Surfacing With Tungsten-containing Ores. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 91, 012009. doi: <http://doi.org/10.1088/1757-899x/91/1/012009>
4. Shveikin, G. P., Kedin, N. A. (2014). Products of carbothermal reduction of tungsten oxides in argon flow. *Russian journal of inorganic chemistry*, 59 (3), 153–158. doi: <http://doi.org/10.1134/S0036023614030206>
5. Baghdasaryan, A. M., Niazyan, O. M., Khachatryan, H. L., Kharatyan, S. L. (2014). DTA/TG study of tungsten oxide and ammonium tungstate reduction by (Mg + C) combined reducers at non-isothermal conditions. *International Journal Refractory Metals & Hard Materials*, 43, 216–221. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.12.003>
6. Salleh, F., Samsuri, A., Tengku Saharuddin, T. S., Othaman, R., Mohamed Hisham, M. W., Yarmo, M. A. (2015). Temperature-Programmed and X-Ray Diffractometry Studies of WO_3 Reduction by Carbon Monoxide. *Advanced Materials Research*, 1087, 73–76. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1087.73>
7. Islam, M., Martinez-Duarte, R. (2017). A sustainable approach for tungsten carbide synthesis using renewable biopolymers. *Ceramics International*, 43 (13), 10546–10553. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.118>
8. Smirnyagina, N. N., Khaltanova, V. M., Kim, T. B., Milonov, A. S. (2012). Thermodynamic modeling of the formation of borides and carbides of tungsten, synthesis, structure and phase composition of the coatings based on them, formed by electron-beam treatment in vacuum. *Izvestia vysshih uchebnyh zavedenii: Fizika*, 55, 12 (3), 159–163.
9. Hryhoriev, S., Petryshchev, A., Belokon', K., Krupey, K., Yamshinskij, M., Fedorov, G. et. al. (2018). Determining the physical-chemical characteristics of the carbon-thermal reduction of scale of tungsten high-speed steels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (92)), 10–15. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125988>
10. Wang, Z., Xu, L., Dai, B., Liu, L., Feng, X., Hu, Y. (2016). Roasting and leaching of a combined tungsten concentrate from pingwu of sichuan province. *Chinese Journal of Rare Metals*, 40 (9), 940–944. doi: <http://doi.org/10.13373/j.cnki.cjrm.XY15041101>
11. Samatova, L. A., Shepeta, E. D., Voronova, O. V. (2014). Integrated mineral processing of scheelite ores from the lermontovskoye deposit. *Eurasian Mining*, 1, 38–41.
12. Grigor'ev, D. S. (2011). Transformations in the reduction of scheelite concentrate. *Steel in translation*, 41 (11), 947–950. doi: <http://doi.org/10.3103/S0967091211110076>
13. Hryhorev, D. S. (2010). Tungsten concentrate restoration degree definition method improvement. *Novi materialy i tekhnologii v metalurhii ta mashynobuduvanni*, 2, 72–75.
14. Tsvirko, E. I., Grigorev, D. S. (2010). Some phase and structural transformations at carbothermic restoration of high-speed steels oxide scale mix with scheelite concentrate additives. *Novi materialy i tekhnologii v metalurgii ta mashynobuduvanni*, 2, 90–94.
15. Hryhoriev, S., Petryshchev, A., Sergienko, O., Milko, D., Stepanenko, A., Kozhemiakin, G. et. al. (2018). The study of physical chemical patterns of resource-saving recycling of tungsten-containing ore raw materials by solid-phase reduction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (91)), 4–9. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.122743>

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225376

EFFECT OF TARGET-SUBSTRATE DISTANCE ON THICKNESS AND HARDNESS OF CARBON THIN FILMS ON SKD11 STEEL USING TARGET MATERIAL FROM BATTERY CARBON RODS (p. 22–28)

Aladin Eko Purkuncoro

Institut Teknologi Nasional Malang, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6687-8807>

Rudy Soenoko

Brawijaya University, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0537-4189>

Dionysius Joseph Djoko Herry Santjojo

Brawijaya University, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3321-2416>

Yudy Surya Irawan

Brawijaya University, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7593-8931>

Carbon thin films on SKD11 steel were deposited by 40 kHz frequency plasma sputtering technique using a waste of battery carbon rods in argon plasma, and their mechanical properties were investigated by various target-substrate distances (1 cm, 1.7 cm, 2 cm, and 2.4 cm). The power used is 340 watts, the vacuum time is 90 minutes, and the gas flow rate is 80 ml/minute. The deposition time of carbon in plasma sputtering is 120 minutes with the initial temperature (temperature during vacuum) of 28 °C and the final temperature (the temperature after plasma sputtering) is 300 °C. The hardness value of SKD11 steel deposited with carbon thin films on SKD11 with target-substrate distance was tested using the Vickers microhardness test. Testing the thickness of the carbon thin films on the SKD11 steel substrate was carried out using a Nikon type 59520 optical microscope. Qualitative analysis of the thickness of the carbon thin films on the SKD11 steel substrate at a scale of 20 μm is shown by an optical microscope. Qualitatively, the thin film at a distance of 1.7 cm looks the brightest and thickest than other distance variations. Based on the Vickers microhardness test and Nikon type 59520 optical microscope, at the distance of 1 cm to 1.7 cm, the average thickness and hardness increased from 10,724 μm (286.6 HV) to 13,332 μm (335.9 HV). Furthermore, at the variation of the distance from 1.7 cm to 2.4 cm, the average thickness and hardness continued to decrease from 13.332 μm (335.9 HV) to 7.257 μm (257.3 HV). The possibility of interrupting atoms colliding with argon atoms in inert conditions increases at a long distance, thus causing the deposition flux on the SKD11 steel substrate to decrease.

Keywords: target-substrate distance, SKD11 steel, sputtering, hardness, thickness, carbon thin films.

References

- Purkuncoro, A. E., Santjojo, D. J. D. H., Irawan, Y. S., Soenoko, R. (2019). Deposition of Carbon Thin Film by Means of a Low-Frequency Plasma Sputtering Using Battery Carbon Rods as a Target. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 515, 012041. doi: <http://doi.org/10.1088/1757-899x/515/1/012041>
- Chu, P. K., Li, L. (2006). Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. Materials Chemistry and Physics, 96 (2-3), 253–277. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>
- Kong, J. H., Sung, J. H., Kim, S. G., Kim, S. W. (2006). Microstructural changes of SKD11 steel during carbide dispersion carburizing and subzero treatment. Solid State Phenomena, 118, 115–120. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.118.115>
- Wen, F., Liu, J., Xue, J. (2017). The Studies of Diamond-Like Carbon Films as Biomaterials. Colloid and Surface Science, 2 (3), 81–95. Available at: <http://www.sciencepublishinggroup.com/journal/paperinfo?journalid=607&doi=10.11648/j.css.20170203.11>
- Gałuszka, R., Madej, M., Ozimina, D., Krzyszkowski, A., Gałuszka, G. (2017). The Characterisation of the Microstructure and Mechanical Properties of Diamond - Like Carbon (Dlc) for Endoprosthesis. Metalurgija, 56 (1-2), 195–198.
- Calik, A., Duzgun, A., Sahin, O., Ucar, N. (2010). Effect of carbon content on the mechanical properties of medium carbon steels. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 65 (5), 468–472. doi: <https://doi.org/10.1515/zna-2010-0512>
- Tang, D. W., Wang, C. Y., Hu, Y. N., Song, Y. X. (2009). Constitutive equation for hardened SKD11 steel at high temperature and high strain rate using the SHPB technique. Fourth International Conference on Experimental Mechanics. doi: <http://doi.org/10.1117/12.851262>
- Iwasaki, M., Hirata, A. (2005). Deposition of high-density amorphous carbon films by sputtering in electron-beam-excited plasma. New Diamond and Frontier Carbon Technology, 15 (3), 139–149.
- Plasma Technology (2007). Diener electronic GmbH + Co. KG. Germany, 83.
- Vijaya, G., Muralidhar Singh, M., Krupashankara, M. S., Kulkarni, R. S. (2016). Effect of Argon Gas Flow Rate on the Optical and Mechanical Properties of Sputtered Tungsten Thin Film Coatings. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 149, 012075. doi: <http://doi.org/10.1088/1757-899X/149/1/012075>
- Hammadi, O. A. Fundamentals of Plasma Sputtering. doi: <http://doi.org/10.13140/RG.2.1.3855.5605>
- Mróz, W., Burdyńska, S., Prokopiuk, A., Jedyński, M., Budner, B., Korwin-Pawłowski, M. L. (2009). Characteristics of Carbon Films Deposited by Magnetron Sputtering. Acta Physica Polonica A, 116, S-120–S-122. doi: <https://doi.org/10.12693/aphyspola.116.s-120>
- Abdelrahman, M. M. (2015). Study of Plasma and Ion Beam Sputtering Processes. Journal of Physical Science and Application, 5 (2), 128–142. doi: <https://doi.org/10.17265/2159-5348/2015.02.007>
- Dai, H. Y., Du, J., Zhan, C. (2015). Role of target-substrate distance on the structural, mechanical and electrical properties of amorphous carbon films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26 (9), 6552–6556. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3252-4>
- Grill, A. (2009). Fundamentals of Plasma. Cold Plasma Materials Fabrication. doi: <https://doi.org/10.1109/9780470544273.ch1>
- De la Concepción, V. L., Lorusso, H. N., Svoboda, H. G. (2015). Effect of Carbon Content on Microstructure and Mechanical Properties of Dual Phase Steels. Procedia Materials Science, 8, 1047–1056. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.167>
- General Catalog of YSS TOOL STEELS (2015). Hitachi Met. Available at: https://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/auto/ml/pdf/yss_tool_steels_d.pdf

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225421

DEVELOPMENT OF Fe-5Al-1C ALLOYS FOR GRINDING BALL (p. 29–35)

Ratna Kartikasari

Institut Teknologi Nasional Yogyakarta, Daerah Istimewa Yogyakarta, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8859-3258>

Adi Subardi

Institut Teknologi Nasional Yogyakarta, Daerah Istimewa Yogyakarta, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0867-3624>

Andy Erwin Wijaya

Institut Teknologi Nasional Yogyakarta, Daerah Istimewa
Yogyakarta, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3613-3935>

Our object of research is to combine the properties of Mn and the advantages of Fe-Al-C to improve the performance of grinding ball materials. Three Fe-5Al-1C alloys with compositions of 15 wt% Mn (FAM15), 20 wt% Mn (FAM20), and 25 wt% Mn (FAM25) were investigated. Argon gas was used to assist the removal of dissolved oxygen and to control the formation of metal oxides during Fe-Al-Mn-C (FAMC) fabrication. Microstructure analysis was conducted using scanning electron microscopy, and the Vickers microhardness tester was used to evaluate hardness. To guarantee the Fe-5Al-1C-Mn alloy phase, X-ray diffraction (XRD) test was performed. The EDS test was carried out to show the composition at different points and to observe the presence of several phases in the FAMC alloy system. A pin-on-disc method was employed for a dry sliding wear test, and corrosion testing was performed using the three-electrode cell polarization method. With the addition of Mn, the Vickers hardness of the FAMC alloy raised from 194.4 VHN at 15 wt % to 265 VHN at 25 wt %. The tensile strength and fracture elongation values were 424.69 MPa, 27.16 % EI; 434.72 MPa, 33.6 % EI; and 485.71 MPa, 38.48 % EI for FAM15, FAM20, and FAM25, respectively. A crucial factor for increasing the performance of grinding ball is the wear mechanism. The wear rate results for FAM25 show a decline of more than 57 % compared to FAM15 due to an increase in the hard inter-metallic area. The addition of Mn elements increased the corrosion resistance of the FAMC alloys; the lowest corrosion rate occurred at 25 wt% Mn content at up to 0.036 mm/yr. According to the experimental results, the FAM25 alloys have the highest mechanical and corrosion resistance of the three types of alloys. The FAMC alloy is a promising candidate for application as a material for grinding balls by optimizing the Mn content.

Keywords: Fe-Al-Mn-C, microstructure, mechanical characteristics, wear, impact, corrosion resistance, grinding ball.

References

- Jankovic, A., Valery, W., Davis, E. (2004). Cement grinding optimisation. *Minerals Engineering*, 17 (11-12), 1075–1081. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.06.031>
- Iwasaki, I., Riemer, S. C., Orlich, J. N., Natarajan, K. A. (1985). Corrosive and abrasive wear in ore grinding. *Wear*, 103 (3), 253–267. doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(85\)90014-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(85)90014-6)
- Jang, J. W., Iwasaki, I., Moore, J. J. (1989). The Effect of Galvanic Interaction Between Martensite and Ferrite in Grinding Media Wear. *CORROSION*, 45 (5), 402–407. doi: <https://doi.org/10.5006/1.3582036>
- Wei, D., Craig, I. K. (2009). Grinding mill circuits – A survey of control and economic concerns. *International Journal of Mineral Processing*, 90 (1-4), 56–66. doi: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.10.009>
- Jankovic, A., Wills, T., Dikmen, S. (2016). A comparison of wear rates of ball mill grinding media. *Journal of Mining and Metallurgy A: Mining*, 52 (1), 1–10. doi: <https://doi.org/10.5937/jmma1601001j>
- Lai, H. J., Wan, C. M. (1989). The study of work hardening in Fe-Mn-Al-C alloys. *Journal of Materials Science*, 24 (7), 2449–2453. doi: <https://doi.org/10.1007/bf01174510>
- Chen, F. C., Li, P., Chu, S. L., Chou, C. P. (1991). Evidence of strain-induced martensitic transformation in Fe-Mn-Al austenitic alloy steels at room temperature. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (3), 585–590. doi: [https://doi.org/10.1016/0956-716x\(91\)90096-j](https://doi.org/10.1016/0956-716x(91)90096-j)
- Kim, Y. G., Han, J. M., Lee, J. S. (1989). Composition and temperature dependence of tensile properties of austenitic Fe-Mn-Al-C alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 114, 51–59. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90844-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90844-7)
- Frommeyer, G., Brück, U. (2006). Microstructures and Mechanical Properties of High-Strength Fe-Mn-Al-C Light-Weight TRIPLEX Steels. *Steel Research International*, 77 (9-10), 627–633. doi: <https://doi.org/10.1002/srin.200606440>
- Kim, Y. G., Park, Y. S., Han, J. K. (1985). Low temperature mechanical behavior of microalloyed and controlled-rolled Fe-Mn-Al-C-X alloys. *Metallurgical Transactions A*, 16 (9), 1689–1693. doi: <https://doi.org/10.1007/bf02663026>
- Kalashnikov, I. S., Acselrad, O., Kalichak, T., Khadyev, M. S., Pereira, L. C. (2000). Behavior of Fe-Mn-Al-C Steels during Cyclic Tests. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 9 (3), 334–337. doi: <https://doi.org/10.1361/105994900770346015>
- Kao, C. H., Wan, C. M. (1988). Effect of temperature on the oxidation of Fe-7.5Al-0.65C alloy. *Journal of Materials Science*, 23 (6), 1943–1947. doi: <https://doi.org/10.1007/bf01115754>
- Natarajan, K. A. (1996). Laboratory studies on ball wear in the grinding of a chalcopyrite ore. *International Journal of Mineral Processing*, 46 (3-4), 205–213. doi: [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(95\)00093-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(95)00093-3)
- Chenje, T. W., Simbi, D. J., Navara, E. (2003). The role of corrosive wear during laboratory milling. *Minerals Engineering*, 16 (7), 619–624. doi: [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(03)00132-8)
- Massola, C. P., Chaves, A. P., Albertin, E. (2016). A discussion on the measurement of grinding media wear. *Journal of Materials Research and Technology*, 5 (3), 282–288. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.12.003>
- Gupta, S. P. (2002). Intermetallic compound formation in Fe–Al–Si ternary system: Part I. *Materials Characterization*, 49 (4), 269–291. doi: [https://doi.org/10.1016/s1044-5803\(03\)00006-8](https://doi.org/10.1016/s1044-5803(03)00006-8)
- Harun, M., Talib, I. A., Daud, A. R. (1996). Effect of element additions on wear property of eutectic aluminium-silicon alloys. *Wear*, 194 (1-2), 54–59. doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)06707-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)06707-8)
- Bidmeshki, C., Abouei, V., Saghafian, H., Shabestari, S. G., Noghani, M. T. (2016). Effect of Mn addition on Fe-rich intermetallics morphology and dry sliding wear investigation of hypereutectic Al-17.5%Si alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 5 (3), 250–258. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.11.008>
- Murali, S., Raman, K. S., Murthy, K. S. S. (1995). The formation of β -FeSiAl₅ and Be-Fe phases in Al-7Si-0.3Mg alloy containing Be. *Materials Science and Engineering: A*, 190 (1-2), 165–172. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09602-s](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09602-s)
- Mulazimoglu, M. H., Zaluska, A., Gruzleski, J. E., Paray, F. (1996). Electron microscope study of Al-Fe-Si intermetallics in 6201 aluminum alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (4), 929–936. doi: <https://doi.org/10.1007/bf02649760>
- Shabestari, S. G., Mahmudi, M., Emamy, M., Campbell, J. (2002). Effect of Mn and Sr on intermetallics in Fe-rich eutectic Al-Si alloy. *International Journal of Cast Metals Research*, 15 (1), 17–24. doi: <https://doi.org/10.1080/13640461.2002.11819459>
- Ji, S., Yang, W., Gao, F., Watson, D., Fan, Z. (2013). Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si diecast alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 564, 130–139. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.095>
- Jackson, P. R. S., Wallwork, G. R. (1984). High temperature oxidation of iron-manganese-aluminum based alloys. *Oxidation of Metals*, 21 (3-4), 135–170. doi: <https://doi.org/10.1007/bf00741468>
- Duh, J. G., Wang, C. J. (1990). Formation and growth morphology of oxidation-induced ferrite layer in Fe-Mn-Al-Cr-C alloys. *Journal of Materials Science*, 25 (4), 2063–2070. doi: <https://doi.org/10.1007/bf01045765>

25. Liu, X. J., Hao, S. M., Xu, L. Y., Guo, Y. F., Chen, H. (1996). Experimental study of the phase equilibria in the Fe-Mn-Al system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (9), 2429–2435. doi: <https://doi.org/10.1007/bf02652336>
26. Cheng, W.-C., Liu, C.-F., Lai, Y.-F. (2002). Observing the D03 phase in Fe–Mn–Al alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 337 (1-2), 281–286. doi: [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(02\)00047-3](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(02)00047-3)
27. Sutou, Y., Kamiya, N., Umino, R., Ohnuma, I., Ishida, K. (2010). High-strength Fe–20Mn–Al–C-based Alloys with Low Density. *ISIJ International*, 50 (6), 893–899. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.893>
28. Chang, S. C., Hsiau, Y. H., Jahn, M. T. (1989). Tensile and fatigue properties of Fe-Mn-Al-C alloys. *Journal of Materials Science*, 24 (3), 1117–1120. doi: <https://doi.org/10.1007/bf01148807>
29. Grässel, O., Krüger, L., Frommeyer, G., Meyer, L. W. (2000). High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development – properties – application. *International Journal of Plasticity*, 16 (10-11), 1391–1409. doi: [https://doi.org/10.1016/s0749-6419\(00\)00015-2](https://doi.org/10.1016/s0749-6419(00)00015-2)
30. Hua, D., Huaying, L., Zhiqiang, W., Mingli, H., Haoze, L., Qibin, X. (2013). Microstructural Evolution and Deformation Behaviors of Fe-Mn-Al-C Steels with Different Stacking Fault Energies. *Steel Research International*, 84 (12), 1288–1293. doi: <https://doi.org/10.1002/srin.201300052>
31. Baligidad, R. G., Prasad, V. V. S., Rao, A. S. (2007). Effect of Ti, W, Mn, Mo and Si on microstructure and mechanical properties of high carbon Fe–10.5 wt-%Al alloy. *Materials Science and Technology*, 23 (5), 613–619. doi: <https://doi.org/10.1179/174328407x158631>
32. Kim, H., Suh, D.-W., Kim, N. J. (2013). Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14(1), 014205. doi: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/014205>
33. Zuidema, B. K., Subramanyam, D. K., Leslie, W. C. (1987). The effect of aluminum on the work hardening and wear resistance of hadfield manganese steel. *Metallurgical Transactions A*, 18 (9), 1629–1639. doi: <https://doi.org/10.1007/bf02646146>
34. Baligidad, R. G., Prasad, K. S. (2007). Effect of Al and C on structure and mechanical properties of Fe–Al–C alloys. *Materials Science and Technology*, 23 (1), 38–44. doi: <https://doi.org/10.1179/174328407x158389>

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225420

PERFORMANCE OF PEROVSKITE SOLAR CELL COATED WITH GRAPHENE OXIDE AS HOLE TRANSPORT LAYER (p. 36–43)

Rustan Hatib

Brawijaya University, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0583-0076>

Sudjito Soeparman

Brawijaya University, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3490-7543>

Denny Widhiyanuriawan

Brawijaya University, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5729-4212>

Nurkholis Hamidi

Brawijaya University, Malang, Indonesia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2910-2353>

Organic metal halide perovskite has recently shown great potential for applications, as it has the advantages of low cost, excellent photoelectric properties, and high power conversion efficiency. The Hole Transport Material (HTM) is one of the

most critical components in Perovskite Solar Cells (PSC). It has the function of optimizing the interface, adjusting the energy compatibility, and obtaining higher PCE. The inorganic p-type semiconductor is an alternative HTM due to its chemical stability, higher mobility, increased transparency in the visible region, and general valence band energy level (VB). Here we report the use of the Graphene Oxide (GO) layer as a Hole Transport Layer (HTL) to improve the perovskite solar cells' performance. The crystal structure and thickness of GO significantly affect the increase in solar cell efficiency. This perovskite film must show a high degree of crystallinity. The configuration of the perovskite material is FTO/NiO/GO/CH₃NH₃PbI₃/ZnO/Ag. GO as a Hole Transport Layer can increase positively charged electrons' mobility to improve current and voltage. As a blocking layer that can prevent recombination. The GO can make the perovskite interface layer with smoother holes, and molecular uniformity occurs to reduce recombination. The method used in this study is by using spin coating. In the spin-coating process, the GO layer is coated on top of NiO with variations in the rotation of 700 rpm, 800 rpm, 900 rpm, 1,000 rpm, and 1,500 rpm. The procedure formed different thicknesses from 332.5 nm, 314.7 nm, 256.4 nm, 227.4 to 204.5 nm. The results obtained at a thickness of 227.4 nm reached the optimum efficiency, namely 15,3 %. Thus, the GO material as a Hole Transport Layer can support solar cell performance improvement by not being too thick and thin.

Keywords: perovskite solar cells, hole transport layer, graphene oxide, thickness, performance.

Reference

1. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17), 6050–6051. doi: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
2. Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348 (6240), 1234–1237. doi: <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
3. Chiang, Y.-F., Jeng, J.-Y., Lee, M.-H., Peng, S.-R., Chen, P., Guo, T.-F. et. al. (2014). High voltage and efficient bilayer heterojunction solar cells based on an organic–inorganic hybrid perovskite absorber with a low-cost flexible substrate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (13), 6033–6040. doi: <https://doi.org/10.1039/c4cp00298a>
4. Yip, H.-L., Jen, A. K.-Y. (2012). Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5 (3), 5994. doi: <https://doi.org/10.1039/c2ee02806a>
5. Vivo, P., Salunke, J., Priimagi, A. (2017). Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells. *Materials*, 10 (9), 1087. doi: <https://doi.org/10.3390/ma10091087>
6. Niu, G., Li, W., Li, J., Wang, L. (2016). Progress of interface engineering in perovskite solar cells. *Science China Materials*, 59 (9), 728–742. doi: <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5094-6>
7. Shang, Y., Hao, S., Yang, C., Chen, G. (2015). Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials. *Nanomaterials*, 5 (4), 1782–1809. doi: <https://doi.org/10.3390/nano5041782>
8. Kim, J. H., Liang, P.-W., Williams, S. T., Cho, N., Chueh, C.-C., Glaz, M. S. et. al. (2014). High-Performance and Environmentally Stable Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on a Solution-Processed Copper-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer. *Advanced Materials*, 27 (4), 695–701. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201404189>

9. Frost, J. M., Butler, K. T., Brivio, F., Hendon, C. H., van Schilfegaarde, M., Walsh, A. (2014). Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 14 (5), 2584–2590. doi: <https://doi.org/10.1021/nl500390f>
10. Zhang, P.-P., Zhou, Z.-J., Kou, D.-X., Wu, S.-X. (2017). Perovskite Thin Film Solar Cells Based on Inorganic Hole Conducting Materials. *International Journal of Photoenergy*, 2017, 1–10. doi: <https://doi.org/10.1155/2017/6109092>
11. Rajeswari, R., Mrinalini, M., Prasanthkumar, S., Giribabu, L. (2017). Emerging of Inorganic Hole Transporting Materials For Perovskite Solar Cells. *The Chemical Record*, 17 (7), 681–699. doi: <https://doi.org/10.1002/tcr.201600117>
12. Chung, C.-C., Narra, S., Jokar, E., Wu, H.-P., Wei-Guang Diao, E. (2017). Inverted planar solar cells based on perovskite/graphene oxide hybrid composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (27), 13957–13965. doi: <https://doi.org/10.1039/c7ta04575a>
13. Zhu, Z., Bai, Y., Zhang, T., Liu, Z., Long, X., Wei, Z. et al. (2014). High-Performance Hole-Extraction Layer of Sol-Gel-Processed NiO Nanocrystals for Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (46), 12571–12575. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201405176>
14. Kim, G.-W., Shinde, D. V., Park, T. (2015). Thickness of the hole transport layer in perovskite solar cells: performance versus reproducibility. *RSC Advances*, 5 (120), 99356–99360. doi: <https://doi.org/10.1039/c5ra18648j>
15. Marinova, N., Tress, W., Humphry-Baker, R., Dar, M. I., Bojinov, V., Zakeeruddin, S. M. et al. (2015). Light Harvesting and Charge Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation. *ACS Nano*, 9 (4), 4200–4209. doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00447>
16. Manders, J. R., Tsang, S.-W., Hartel, M. J., Lai, T.-H., Chen, S., Amb, C. M. et al. (2013). Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials*, 23 (23), 2993–3001. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201202269>
17. Dai, B., Fu, L., Liao, L., Liu, N., Yan, K., Chen, Y., Liu, Z. (2011). High-quality single-layer graphene via reparative reduction of graphene oxide. *Nano Research*, 4 (5), 434–439. doi: <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0099-8>
18. Wang, Y., Hu, Y., Han, D., Yuan, Q., Cao, T., Chen, N. et al. (2019). Ammonia-treated graphene oxide and PEDOT:PSS as hole transport layer for high-performance perovskite solar cells with enhanced stability. *Organic Electronics*, 70, 63–70. doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.03.048>
19. Schniepp, H. C., Li, J.-L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H. et al. (2006). Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (17), 8535–8539. doi: <https://doi.org/10.1021/jp060936f>
20. McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J. et al. (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 19 (18), 4396–4404. doi: <https://doi.org/10.1021/cm0630800>
21. Liu, D., Kelly, T. L. (2013). Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature Photonics*, 8 (2), 133–138. doi: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.342>
22. Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A. et al. (2012). Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2 (1). doi: <https://doi.org/10.1038/srep00591>
23. Tseng, Z.-L., Chiang, C.-H., Chang, S.-H., Wu, C.-G. (2016). Surface engineering of ZnO electron transporting layer via Al doping for high efficiency planar perovskite solar cells. *Nano Energy*, 28, 311–318. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.035>
24. Das, R., Hamid, S., Ali, M., Ramakrishna, S., Yongzhi, W. (2014). Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. *Current Nanoscience*, 11 (1), 23–35. doi: <https://doi.org/10.2174/1573413710666140818210043>
25. Dobiášová, L., Starý, V., Glogar, P., Valvoda, V. (1999). Analysis of carbon fibers and carbon composites by asymmetric X-ray diffraction technique. *Carbon*, 37 (3), 421–425. doi: [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(98)00207-3)

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225418

IDENTIFICATION OF PATTERNS OF CRYSTAL-CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN HISTORICAL ARTIFACTS MADE OF METALS (p. 44–51)

Volodymyr Indutnyi

Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6676-7472>

Nina Merezhko

Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3077-9636>

Kateryna Pirkovich

Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1461-0235>

Oleksii Andreiev

National Research Restoration Centre of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9043-3795>

The theoretical substantiation of the process of elimination of individual chemical elements from crystal lattices of metals in the process of the crystal-chemical transformations taking place during the long history of artifact existence was given. To confirm the theoretical conclusions, five ancient gold items from different historical periods (from the IV century B.C. to the XVIII century A.D.) with approximately the same contents of gold, silver, copper, and iron in the alloy body were studied. The conducted studies will promote more exact attribution of historical artifacts made of metals and revealing the signs of forgery or restoration.

The chemical composition of items was determined immediately under patina and in the alloy body using a scanning electron microscope equipped with an energy dispersion spectrometer. The results have shown a much lower gold content inside the alloy than in the item surface. At the same time, the undamaged surface cleansed of mineral crusts contained significantly fewer impurities than the polished surface which did not have contact with the environment. Therefore, the study of the chemical composition of gold artifacts cannot be conducted solely based on surface studies.

The studies have resulted in establishing a dependence of the concentration of the main component (gold) of the alloy in the artifact surface on the item age in thousands of years. Equations for predicting the age of the items that are chemically belonging to the described item group were also presented.

Studies of peculiarities of crystal-chemical processes are very important in practice to prove the historical artifact authenticity, adjust artifact dating, identify signs of forgery or profound changes caused by restoration.

Keywords: metal artifacts, crystal-chemical transformations, chemical composition, gold content.

References

1. Indutnyi, V., Merezhko, N., Pirkovich, K. (2019). Studying the authenticity of the golden element from a mongolian warrior's armor by physicalchemical methods. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (97)), 34–40. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.157156>
2. Ashkenazi, D., Gitler, H., Stern, A., Tal, O. (2017). Metallurgical investigation on fourth century BCE silver jewellery of two hoards from Samaria. *Scientific Reports*, 7 (1). doi: <https://doi.org/10.1038/srep40659>
3. Scrivano, S., Ruberto, C., Gómez-Tubío, B., Mazzinghi, A., Ortega-Feliu, I., Ager, F. J. et. al. (2017). In-situ non-destructive analysis of Etruscan gold jewels with the micro-XRF transportable spectrometer from CNA. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 16, 185–193. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.09.032>
4. Scrivano, S., Ortega-Feliu, I., Gómez-Tubío, B., Ager, F. J., de la Bandera, M. L., Respaldiza, M. A., Ontalba-Salamanca, M. A. (2017). Non-destructive micro-analytical system for the study of the manufacturing processes of a group of gold jewels from “El Carambolo” treasure. *Radiation Physics and Chemistry*, 130, 133–141. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.08.008>
5. Robbiola, L., Blengino, J.-M., Fiaud, C. (1998). Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys. *Corrosion Science*, 40 (12), 2083–2111. doi: [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(98\)00096-1](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(98)00096-1)
6. Hauptmann, A., Klein, S., Paoletti, P., Zettler, R. L., Jansen, M. (2018). Types of Gold, Types of Silver: The Composition of Precious Metal Artifacts Found in the Royal Tombs of Ur, Mesopotamia. *Zeitschrift Für Assyriologie Und Vorderasiatische Archäologie*, 108 (1), 100–131. doi: <https://doi.org/10.1515/za-2018-0007>
7. Guerra, M. F., Pagès-Camagna, S. (2019). On the way to the New Kingdom. Analytical study of Queen Ahhotep's gold jewellery (17th Dynasty of Egypt). *Journal of Cultural Heritage*, 36, 143–152. doi: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.09.004>
8. Constantinescu, B., Vasilescu, A., Radtke, M., Reinholz, U. (2010). Micro-SR-XRF studies for archaeological gold identification – the case of Carpathian gold and Romanian museal objects. *Applied Physics A*, 99 (2), 383–389. doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5624-1>
9. Nørgaard, H. W. (2017). Portable XRF on Prehistoric Bronze Artefacts: Limitations and Use for the Detection of Bronze Age Metal Workshops. *Open Archaeology*, 3 (1). doi: <https://doi.org/10.1515/opar-2017-0006>
10. Churikov, A. V. *Elektrohimiya*. Available at: https://www.sgu.ru/sites/default/files/textdocsfiles/2014/01/11/lektisia_electrochemistry_part2.pdf
11. Povarennykh, A. S. (1963). *Tverdost' mineralov*. Kyiv: Izd-vo AN USSR, 304.
12. Povarennykh, O. S., Prodaivoda, H. T. (1972). *Zviazok elektroprovodnosti mineraliv z yikh strukturnymy osoblyvostiamy*. *Heolohichnyi zhurnal*, 1, 34–38.
13. Indutnyi, V. V. (1983). *Optychniy pokaznyk zalomlennia ta vnutrishnia budova binarnykh mineraliv*. DAN USSR. Seriya B, 11, 12–15.
14. Numizmaticheskii portal «Monetnyi dvor». Available at: <http://www.m-dv.ru/monety-rossii-1700-1917/kid,9/mid,3/nid,98/types.html>

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225355

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ПРОВЕДЕННЯ СЕЛЕКТИВНОЇ ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ ТОНКИХ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОХРОМНИХ ПЛІВОК Ni(OH)₂-ПВС (с. 6–15)

В. А. Коток, В. Л. Коваленко

Поверхню тонких композитних електрохромних плівок Ni(OH)₂-полівініловий спирт, осаджених катодним темплатним методом на підложках із FTO скла, запропоновано оброблювати за допомогою лазерного випромінювання. Обробка вказаних плівок здійснювалась в забарвленому стані лазерним променем напівпровідникового випромінювача з довжиною хвилі 650 нм (червоний) при тривалості імпульсу 3000 мкс, діаметр променя становив близько 40 мкм. Енергія в одиничній точці складала 37,5 Дж/см².

У результаті була отримана плівка з отворами близько 80 мкм. Прозорі ділянки поверхні не проявляли електрохромних властивостей, що вказувало на відсутність вихідного електрохромного покриття.

Дослідження властивостей обробленої лазерним випромінюванням плівки у відповідності з певним малюнком показало, що характеристики композитних покриттів Ni(OH)₂-полівініловий спирт значно змінилися. З одного боку, глибина затемнення плівок знизилася на кілька відсотків, з іншого боку, питомі електрохімічні характеристики значно зросли.

У дослідженні також було показано, що обробка лазерним випромінюванням не призводить до значних змін основних властивостей прозорого електропровідного шару – кольору та опору. До і після лазерної обробки поверхневий опір FTO скла складав відповідно 12,1±0,9 і 14,4±1,2 Ом/кв.

Крім того, було виявлено, що в результаті обробки плівок Ni(OH)₂-полівініловий спирт поліпшується адгезія останньої до поверхні FTO скла.

Виходячи з отриманих даних, запропоновано селективний метод модифікування тонких забарвлених плівок, осаджених на прозорі електропровідні оксиди (FTO, ITO, AZO) видимим лазерним випромінюванням. Даний підхід в зміні властивостей плівок може бути корисний для напрямків, пов'язаних з розробкою сенсорів, мікроелектроніки, сонячних елементів, малогабаритних джерел струму, електродів з високою ефективністю та ін.

Ключові слова: лазерна обробка, селективна обробка, електрохромізм, електрохромне покриття, гідроксид нікелю, полівініловий спирт, адгезія.

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225389

ВИЯВЛЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРНО-ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ВІДНОВЛЕННІ ВУГЛЕЦЕМ ВОЛЬФРАМВІСНОГО РУДНОГО КОНЦЕНТРАТУ (с. 16–21)

В. І. Риндяєв, О. В. Холодок, В. С. Хмельовський, А. С. Петрицев, А. П. Ющенко, Г. В. Фесенко, Є. М. Чаплигін, В. І. Стрельников, А. М. Андреев, В. В. Матухно

Досліджено фазовий склад і мікроструктуру вольфрамового рудного концентрату після вуглецевотермічного відновлення при різному співвідношенні О:С в шихті. Це необхідно, щоб визначити показники, що знижують втрати вольфраму сублимацією оксидних сполук при переробці рудних концентратів, а також при використанні відновлених вольфрамвмісних легуючих добавок. За результатами досліджень визначено, що у відновленому вольфрамовому концентраті при співвідношенні О:С в шихті в інтервалі 1,33–2,30 проявлялися фази W, W₂C, C, WO₂. Мікроструктура мала губчасту і розпорядкову будову. Разом із W в продуктах відновлення були присутні домішки Mo, Si, Ca, Al. Виявлені в досліджених ділянках основні елементи мали наступні межі вмісту, % мас.: О – 5,01–17,32; С – 0,84–4,23; W – 61,21–86,78; Мо – 1,57–7,51; Si – 2,07–9,06; Са – 1,34–11,30; Al – 0,27–0,40. Мікрровключення вивчених ділянок поверхні мали різну складну форму. Спостерігалися сліди протікання процесів спікання між частинками. Аналіз результатів отриманих даних показав, що найкращим співвідношенням О:С в шихті є 1,65. В цьому випадку не простежується недолік вуглецю і забезпечується переважання в фазовому складі вольфраму з відносно невеликим проявом фаз W₂C, вуглецю, а також залишковою частиною діоксиду вольфраму. Довідновлення оксидної складової буде проходити в процесі легування. Губчаста структура сприяє більш високій швидкості розчинення в порівнянні з використанням стандартних феросплавів вольфраму. Відсутність з'єднань з відносно високою схильністю до сублимації не створює необхідності забезпечення спеціальних умов, для перешкоди втрат вольфраму в газову фазу, що підвищує ступінь засвоєння цільового елемента.

Ключові слова: оксидний вольфрамвмісний концентрат, оксид, фазовий аналіз, вуглецевотермічне відновлення, карбід, легування.

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225376

ВПЛИВ ВІДСТАНІ МШЕНЬ-ПІДКЛАДКА НА ТОВЩИНУ І ТВЕРДІСТЬ ТОНКИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК НА СТАЛІ SKD11 З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕРІАЛУ МШЕНІ З АКУМУЛЯТОРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ СТРИЖНІВ (с. 22–28)

Aladin Eko Purkuncoro, Rudy Soenoko, Dionysius Joseph Djoko Herry Santjojo, Yudy Surya Irawan

Тонкі вуглецеві плівки на сталі SKD11 осаджували методом плазмового наплення с частотою 40 кГц з використанням відпрацьованих акумуляторних вуглецевих стрижнів в аргоновій плазмі, досліджені їх механічні властивості при різних відстанях мішень-підкладка (1 см, 1,7 см, 2 см і 2,4 см). Використовувана потужність становить 340 Вт, час розрідження – 90 хвилин, витрата газу – 80 мл/хв. Час осадження вуглецю при плазмовому напленні становить 120 хвилин при початковій температурі (температура під час вакууму) 28 °С

і кінцевій температурі (температура після плазмового напилення) 300 °С. Значення твердості сталі SKD11, осадженої з тонкими вуглецевими плівками на SKD11 з відстанню мішень-підкладка вимірювали методом Віккерса. Вимірювання товщини тонких вуглецевих плівок на підкладці зі сталі SKD11 проводили з використанням оптичного мікроскопа Nikon 59520. За допомогою оптичного мікроскопа показаний якісний аналіз товщини тонких вуглецевих плівок на підкладці зі сталі SKD11 в масштабі 20 мкм. Якісно тонка плівка на відстані 1,7 см виглядає найбільш яскравою і товстою, ніж на інших відстанях. На підставі методу Віккерса і даних оптичного мікроскопа Nikon 59520 на відстані від 1 см до 1,7 см середня товщина і твердість збільшилися з 10,724 мкм (286,6 HV) до 13,332 мкм (335,9 HV). Крім того, при зміні відстані від 1,7 см до 2,4 см середня товщина і твердість продовжували зменшуватися з 13,332 мкм (335,9 HV) до 7,257 мкм (257,3 HV). Можливість переривання зіткнення атомів з атомами аргону в інертних умовах збільшується на великій відстані, що призводить до зменшення потоку осадження на підкладку зі сталі SKD11.

Ключові слова: відстань мішень-підкладка, сталь SKD11, напилення, твердість, товщина, тонкі вуглецеві плівки.

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225421

РОЗРОБКА СПЛАВІВ Fe-5Al-1C ДЛЯ МЕЛЮЧИХ КУЛЬ (с. 29–35)

Ratna Kartikasari, Adi Subardi, Andy Erwin Wijaya

Метою нашого дослідження є об'єднання властивостей Mn і переваг Fe-Al-C для підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів мелючих куль. Були досліджені три сплави Fe-5Al-1C з вмістом 15 мас. % Mn (FAM15), 20 мас. % Mn (FAM20) і 25 мас. % Mn (FAM25). Для видалення розчиненого кисню і контролю утворення оксидів металів при виготовленні Fe-Al-Mn-C (FAMC) використовувався газ аргон. Аналіз мікроструктури проводився за допомогою скануючої електронної мікроскопії, а для оцінки твердості використовувався мікротвердомір по Віккерсу. Для забезпечення фази сплаву Fe-5Al-1C-Mn, були проведені рентгеноструктурні випробування (XRD). Для демонстрації складу в різних точках і виявлення наявності декількох фаз в системі сплаву FAMC була проведена енергодисперсійна рентгівівська спектроскопія (EDS). Випробування на знос при сухому терті ковзання проводилися за допомогою штифтодискової машини, а також проводилися корозійні випробування методом поляризації трьохелектродних осередків. При додаванні Mn твердість по Віккерсу сплаву FAMC зростає з 194,4 VHN при 15 мас. % до 265 VHN при 25 мас. %. Значення межі міцності і подовження при руйнуванні склали 424,69 МПа, 27,16 % EI; 434,72 МПа, 33,6 % EI; і 485,71 МПа, 38,48 % EI для FAM15, FAM20 і FAM25 відповідно. Вирішальним фактором підвищення продуктивності мелючої кулі є механізм зносу. Результати швидкості зносу для FAM25 показують зниження більш ніж на 57 % в порівнянні з FAM15 через збільшення площі твердого інтерметалу. При додаванні елементів Mn підвищилася корозійна стійкість сплавів FAMC; найменша швидкість корозії спостерігалася при вмісті Mn 25 мас. % до 0,036 мм/рік. Згідно з результатами експериментів, сплави FAM25 мають найвищу механічну і корозійну стійкість з усіх трьох типів сплавів. За рахунок оптимізації вмісту Mn сплав FAMC є перспективним матеріалом для мелючих куль.

Ключові слова: Fe-Al-Mn-C, мікроструктура, механічні характеристики, знос, удар, корозійна стійкість, мелюча куля.

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225420

ПРОДУКТИВНІСТЬ ПЕРОВСКІТОВОГО СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТА, ПОКРИТОГО ОКСИДОМ ГРАФЕНА В ЯКОСТІ ШАРУ З ДІРКОВОЮ ПРОВІДНІСТЮ (с. 36–43)

Rustan Hatib, Sudjito Soeparman, Denny Widhiyanuriyawan, Nurkholis Hamidi

Останнім часом органічний металогалогенний перовскіт демонструє великий потенціал для застосування, оскільки він володіє такими перевагами, як низька вартість, чудові фотоелектричні властивості і висока ефективність перетворення енергії. Матеріали з дірковою провідністю (МДП) є одними з найбільш важливих компонентів перовскітових сонячних елементів (ПСЕ). Вони виконують функцію оптимізації інтерфейсу, регулювання енергетичної сумісності та підвищення ЕПЕ. Неорганічні напівпровідники р-типу є альтернативою МДП завдяки своїй хімічній стабільності, більш високій рухливості, підвищеній прозорості у видимій області і загальному рівню енергії валентної зони (ВЗ). У даній статті повідомляється про використання шару оксиду графену (ОГ) в якості шару з дірковою провідністю (ШДП) для поліпшення характеристик перовскітових сонячних елементів. Кристалічна структура і товщина ОГ істотно впливають на підвищення ефективності сонячних елементів. Така перовскітна плівка повинна володіти високим ступенем кристалічності. Конфігурація перовскітового матеріалу FTO/NiO/ОГ/CH₃NH₃PbI₃/ZnO/Ag. ОГ як шар з дірковою провідністю може збільшити рухливість позитивно заряджених електронів для поліпшення струму і напруги. В якості блокуючого шару, може запобігти рекомбінації. ОГ дозволяє отримати перовскітний інтерфейсний шар з більш гладкими отворами, а молекулярна однорідність сприяє зменшенню рекомбінації. В даному дослідженні використовувався метод центрифугування. В процесі центрифугування шар ОГ наноситься поверх NiO зі швидкістю обертання 700 об/хв, 800 об/хв, 900 об/хв, 1000 об/хв і 1500 об/хв. В результаті процедури були формовані різні товщини від 332,5 нм, 314,7 нм, 256,4 нм, 227,4 до 204,5 нм. Результати, отримані при товщині 227,4 нм, досягли оптимальної ефективності, а саме 15,3 %. Таким чином, матеріал ОГ в якості шару з дірковою провідністю, будучи не надто товстим і тонким, може сприяти підвищенню продуктивності сонячних елементів.

Ключові слова: перовскітові сонячні елементи, шар з дірковою провідністю, оксид графену, товщина, продуктивність.

DOI: 10.15587/1729-4061.2021.225418

ВИЯВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КРИСТАЛОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В АРТЕФАКТАХ ІСТОРІЇ З МЕТАЛІВ (с. 44–51)

В. В. Индутный, Н. В. Мерещко, К. А. Піркович, О. О. Андреев

Подано теоретичне обґрунтування процесу елімінації окремих хімічних елементів з кристалічних ґраток металів в процесі кристалічних перетворень, які відбуваються впродовж тривалої історії існування артефактів. Для підтвердження теоретичних висно-

вків було досліджено 5 старовинних золотих предметів різних історичних періодів: від IV століття до н. е. до XVIII століття н. е., які містять приблизно однакову кількість золота, срібла, міді та заліза в глибоких частинах сплаву. Проведені дослідження сприятимуть більш точній атрибуції артефактів історії з металів, а також виявленню ознак підробки або реставраційних робіт.

Визначено хімічний склад предметів під патиною та в більш глибоких частинах сплаву за допомогою растрового електронного мікроскопа, оснащеного енергодисперсійним спектрометром. Отримані результати свідчать про значно менший вміст золота всередині сплаву, аніж на поверхні предметів. Водночас, непошкоджена поверхня, очищена від мінеральних скоринок, містить значно менше домішкових елементів, аніж пришліфована поверхня, яка не мала контакту із зовнішнім середовищем. Отже, вивчення хімічного складу артефактів з золота не можна проводити лише на основі дослідження поверхні.

Результатом проведених досліджень є встановлення залежності концентрації основного компонента сплаву (золота) на поверхні артефактів від віку предметів в тисячах років. А також представлено рівняння для прогнозування віку предметів, споріднених за хімічним складом до групи об'єктів, описаних в цій статті.

Дослідження особливостей протікання кристалохімічних процесів мають виключно важливе практичне значення для доведення автентичності артефактів історії, корегування датувань предметів, виявлення ознак підробки або глибоких змін, що мали місце в результаті проведення реставраційних робіт.

Ключові слова: артефакти історії з металів, кристалохімічні перетворення, хімічний склад, вміст золота.