На правах рукописи



Мурадымов Роман Викторович

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2025

Работа выполнена в лаборатории химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук **Елшина Людмила Августовна**

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович** доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВО "Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова"

Шубин Алексей Борисович доктор химических наук, заведующий лабораторией металлургических расплавов ФГБУН Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «17» сентября 2025 г. в $13^{\underline{00}}$ часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: N.P.Kulik@ihte.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте https://ihte.ru/?page_id=23407

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук  Н.П. Кулик

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Алюминий-графеновые композиты (АГК) с улучшенными по сравнению с исходным алюминием механическими**,** электрическими и коррозионными свойствами являются новым классом перспективных конструкционных материалов, особенно при использовании в областях, где важны удельные характеристики: авиа- и автомобилестроение, космические применения, электрохимические и электротехнические устройства, теплообменники. Поскольку в настоящее время ни в России, ни в зарубежных странах не существует метода синтеза алюминий-графеновых композитов, который мог бы стать промышленным, необходимость создания такого метода синтеза очевидна. Синтез АГК традиционными металлургическими методами осуществляется в несколько этапов: длительное перемешивание алюминиевого порошка с графеном, прессование, отжиг и горячая экструзия. Такой синтез затрудняется дороговизной качественного графена и отсутствием смачивания углеродных наноматериалов жидким алюминием при температуре ниже 1100 ℃, наличием оксида алюминия на поверхности алюминиевого порошка и на межфазной границе «алюминий-графен», образованием карбида алюминия. Это приводит к неоднородному распределению графена в алюминиевой матрице, высокой пористости композиционных материалов с сильной анизотропией свойств. Свойства алюминий-графеновых композитов зависят от дефектности и толщины графеновых пластин, улучшаясь при использовании бездефектного малослойного графена, а также при организации хорошего межфазного контакта «алюминий-графен». В мировой литературе опубликовано более двух тысяч статей, посвященных синтезу алюминий-графеновых композитов, однако, до сих пор не имеется полного понимания происходящих при этом процессов. Свойства АГК, произведенных разными методами многочисленными группами исследователей, сильно отличаются друг от друга.

Настоящая диссертация посвящена разработке метода синтеза алюминий-графенового композиционного материала in situ при химическом взаимодействии углеродсодержащего прекурсора – карбида бора – с жидким алюминием под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов. В результате такого взаимодействия получены слитки композиционного алюминий-графенового материала, который обладает металлическими блеском и проводимостью, а также высокой пластичностью. Он не имеет недостатков, характерных для металломатричных композитов, сформированных другими методами, а именно, является беспористым и не содержит карбида алюминия.

Изучение физико-химических, теплофизических, электрических, коррозионных и физико-механических свойств АГК в зависимости от содержания и дефектности синтезируемых в алюминиевой матрице графеновых пленок являются **актуальными задачами**.

Целью исследования является разработка нового способа синтеза in situ алюминий-графеновых композитных материалов, определение их структуры и физико-химических и механических свойств.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1. Разработка метода синтеза in situ алюминий-графеновых композиционных материалов без образования карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта.
2. Изучение структуры и дефектности графеновых включений в алюминиевой матрице.
3. Исследование микроструктуры, химического и фазового состава АГК.
4. Исследование физико-химических, теплофизических, механических и упругопластических свойств АГК.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Разработан новый уникальный метод синтеза двумерных двух- и трехслойных кристаллических графеновых пленок толщиной 1–3 нм размерами до 100 мкм при температурах 700-850℃ в объеме металлической алюминиевой матрицы при химическом взаимодействии расплавленного алюминия с углеродсодержащим прекурсором – карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов без образования карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта.
2. Предложен механизм синтеза АГК, который заключается в выделении атомов углерода на поверхности расплавленной алюминиевой капли, их диффузии в объеме жидкого металла и самосборке в графеновые пленки при медленном застывании.
3. Впервые показано, что введение более 0.04 масс.% графена в алюминиевую матрицу оказывает влияние на толщину пленки оксида алюминия, образующейся на поверхности АГК.
4. Установлено, что введение в алюминиевую матрицу графена приводит к увеличению теплопроводности и электропроводности материала.
5. Впервые доказана сверхпластичность алюминий-графенового композиционного материала, содержащего от 1 масс. % графена, при температуре 300 ℃. Показано, что графеновые пленки не разрушаются в алюминиевой матрице даже при величинах сверхпластической деформация более чем 70%.
6. Впервые показано одновременное повышение твердости, прочности и эластичности при введении in situ графена в алюминиевую матрицу как в литом, так и сверхпластическом деформированном состояниях.

Практическая значимость работы

1. Впервые получены металлические слитки композиционного материала, содержащего в алюминиевой матрице от 0.05 до 2 масс. % графена при химическом взаимодействии углеродсодержащего прекурсора – карбида бора с расплавленным алюминием под слоем

расплавленных галогенидов щелочных металлов и исследован комплекс физико-механических свойств композиционного материала.

2. Показано, что характеристики АГК не изменяются при пластической деформации с получением тонких фольг толщиной менее 100 мкм и проволоки диаметром 0.2 мм.

3. Обладающий повышенной на 6% электропроводностью по сравнению с высоко чистым алюминием АГК может найти практическое применение в производстве проводов.

4. Отсутствие питтингообразования и равномерная коррозия АГК при повышенных механических свойствах делает этот композит перспективным конструкционным материалом в авиа- и автомобилестроении.

Методология и методы исследования

Основным методом получения алюминий-графеновых композиционных материалов был химической синтез графеновых пленок в расплавленной алюминиевой матрице под слоем расплавленных галогенидов. После синтеза проводили аттестацию состава и структуры полученного АГК методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР), атомно– силовой микроскопии (АСМ), синхронного термического анализа (СТА). Аттестованные образцы АГК исследовали, определяя теплопроводность, удельное электрическое сопротивление. Часть образцов подвергали сверхпластической деформации и изучали их механические и упругопластические свойства. Твердость, прочность и пластичность образованных АГК до и после сверхпластической деформации были изучены с помощью комплекса современных сертифицированных методов.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1.Способ синтеза АГК in situ при химическом взаимодействии углеродсодержащего прекурсора – карбида бора с жидким алюминием под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов.

2. Механизм синтеза алюминий-графеновых композитов.

3. Результаты оценки влияния условий синтеза на концентрацию и морфологию образующихся в алюминиевой матрице графеновых пленок.

4. Результаты исследования образуемых в алюминиевой матрице графеновых пленок методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.

5. Результаты изучения механических свойств АГК в зависимости от концентрации графеновых включений.

6 Результаты изучения влияния введения графена на тонкую электронную структуру поверхности АГК.

7. Результаты измерения тепло- и электропроводности АГК.

8. Результаты определения скорости коррозии АГК.

9. Результаты исследования сверхпластичности АГК при 300°С.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, синтезе АГК, проведении экспериментов лично или при непосредственном участии, обработке полученных результатов и написании тезисов и статей. Постановка цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н. Елшиной Л.А.

Исследования методом РФЭС выполнены в ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ им. Б.Н. Ельцина к.ф.-м.н. Пряхиной В.И. Суперпластическую деформацию образцов осуществляли в Институте физики металлов УрО РАН и ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск). Исследования методами ПЭМ и АСМ выполнили в ЦКП Института электрофизики УрО РАН. Исследования методами ПЭМ деформированных образцов, определение твердости, упругопластических свойств, электрического сопротивления были выполнены ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов УрО РАН совместно с профессором, д.т.н. Бродовой И.Г. Макромеханические свойства, прочность и пластичность изучали в Институте машиноведения УрО РАН с к.т.н. Вичужаниным Д.И.

Остальные исследования проведены в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Достоверность результатов исследования обеспечена их высокой воспроизводимостью, использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и методов исследования, апробацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых изданиях, а также сделанными докладами на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Результаты представленной работы были обсуждены на следующих конференциях: XVI Российская конференция с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов» (Екатеринбург, 2013), Международноая научно-техническая конференция «Развитие фундаментальных основ материаловедения легких сплавов и композиционных материалов на их основе для создания для создания изделий аэрокосмической и атомной техники» (Москва, 2013), 10-я Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий» (Звенигород, 2015), «Фундаментальные исследования и последние достижения в области литья, деформации, термической обработки и защиты от коррозии алюминиевых сплавов» (Москва, 2015), XIV Российская конференция «Строение и свойства

металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2015), X международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2016), XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017), XII международная конференция: «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2018), Всероссийская конференция с международным участием «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Екатеринбург, 2016), Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург, 2017), XI Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, Москва, 2018), Шестой международный симпозиум по изучению графеновых устройств (Ст.-Петербург, 2018), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Ст.-Петербург, 2019), Международный конгрессе по изучению передовых материалов, науки и инженерного искусства «AMSE» (Осака, 2019), 5– й ежегодный мировой конгресс по изучению умных материалов «WCSM– 2019» (Рим, 2019), XIX Российская конференция, посвященная 65–летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023), XVII Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, Москва, 2025).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 31 публикации, в том числе 13 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus и рекомендуемых ВАК РФ, 17 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях и 1 патенте РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Материал работы изложен на 162 страницах, содержит 80 рисунков и 30 таблиц. Библиографический список включает 204 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, приведены положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности полученных результатов, приведены сведения об апробации работы, информация о личном вкладе автора и структуре диссертационного исследования.

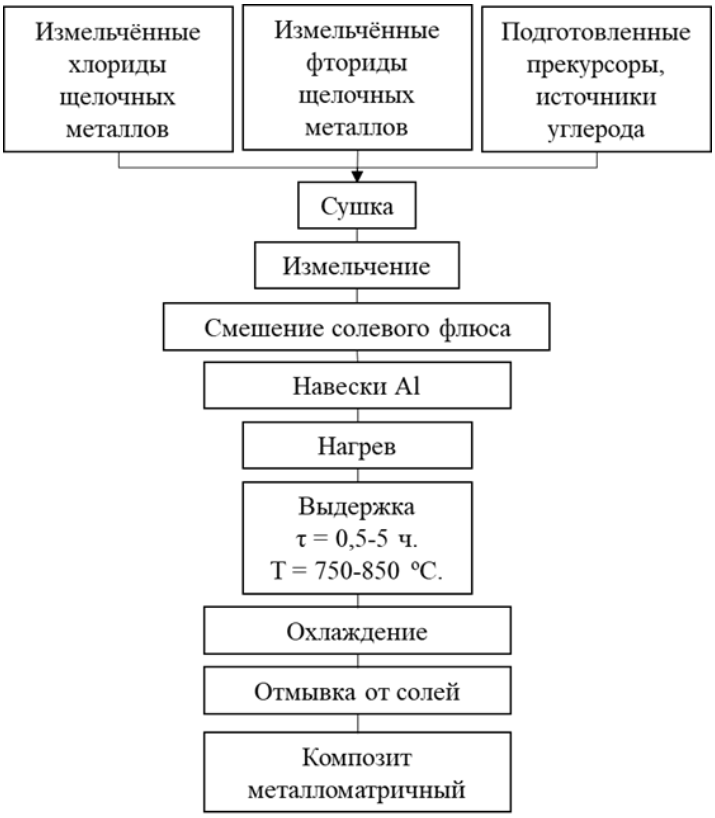
В первой главе дан обзор литературы, посвященной современному состоянию синтеза АГК, на основании которого сделан вывод о том, что свойства этого материала зависят от количества и дефектности графена, а также равномерности его распределения в

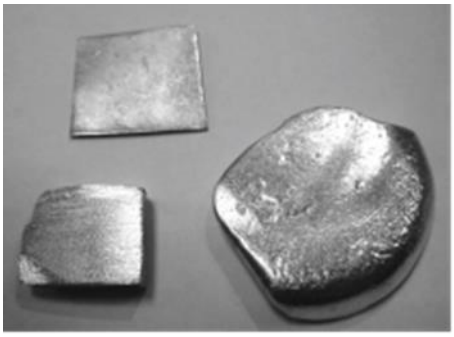
объеме алюминиевой матрицы. Отсутствие пор, трещин, дендритов, расслоений, дополнительных фаз, таких как карбид Al_4C_3 или оксид Al_2O_3 алюминия, позволяет достигать существенного улучшения механических характеристик АГК, таких как прочность и твёрдость.

Во второй главе приведена принципиальная схема синтеза АГК (Рисунок 1 а), который протекает по основной реакции:

$$4Al + B_4C + 6O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + C + 2B_2O_3 \qquad (1),$$

Величины изменения энергии Гиббса химической реакции (1), записанной без участия галогенидов щелочных металлов, рассчитанные с использованием пакета программ HSC 5.11, составляют $\Delta G_{700°C} = -4373\ кДж/моль$, $\Delta G_{850°C} = -4863\ кДж/моль$.





б



в

Рисунок 1 – Принципиальная схема синтеза (а) и фотографии (б, в) алюминий-графенового композита

Очевидно, что очень большие отрицательные значения изменений энергий Гиббса представленной системы позволяют реакции протекать в одном направлении, делая реакцию необратимой. В результате на поверхности расплавленной алюминиевой капли проходит “one pot” (в одном реакторе) синтез in situ атомов углерода, которые диффундируют в объем расплавленного алюминия и затем в процессе самоорганизации при медленном застывании – не более 1 град/мин образуют сначала углеродные кластеры, а затем и пленки графена значительной площади.

Синтезированные таким образом алюминий-графеновые металлические материалы беспористы, имеют характерный металлический блеск, прекрасно механически обрабатываются и подвергаются пластической деформации. Среднее содержание графена не меняется в зависимости от глубины исследуемого слоя. На оптических фотографиях 1 (б, в) представлены АГК в литом состоянии, холоднокатанная фольга толщиной менее 100 мкм и вытянутая из композита проволока диаметром до 0.2 мм.

В качестве солевого расплава использовали эквимолярную смесь KCl-NaCl с температурой плавления 700ºС с добавками 0.1-5 масс. % фторидов калия или алюминия. В качестве источника углерода использовали порошок карбида бора B_4C размерностью до 100 мкм в концентрации от 0.1 до 10 масс.%. Температура синтеза была 700 – 850 °С, длительность 2 – 5 ч. После изотермической выдержки соль вместе с жидким корольком металлокомпозита выливали в корундовый тигель и охлаждали в печи с контролируемой скоростью охлаждения с заданной скоростью <1 °С/мин. Застывший металлокомпозитный королек отмывали от солей, после чего проводили его аттестацию. Часть образцов подвергали сверхпластической деформации и определяли механические и упругопластические свойства алюминий-графеновых композитов до и после сверхпластической деформации по методам, описанным в главе 2.

В третьей главе проведено исследование химического состава и структуры, синтезированного алюминий-графенового металломатричного нанокомпозита в литом и деформированном состоянии.

Содержание углерода в алюминий-графеновых композитах методом инфракрасной (ИК) спектрометрии позволило определить очень широкий диапазон - с 0.04 масс. % до 2 масс.%.

Поверхность шлифов, вырезанных из различных сечений литого алюминий-графенового композита, а также поверхность композита были исследованы методом сканирующей электронной спектроскопии. Микрофотография и энергодисперсионные спектры разных точек поперечного шлифа алюминий-графенового композита приведены на рисунке 2. Тонкие пленки состоят из 100% углерода. Графен не образует непрерывную сеть ни на поверхности алюминий-графенового композита, ни на поперечном шлифе, оставаясь в виде многочисленных отдельных прозрачных для вторичного электронного излучения листов.

При увеличении содержания углерода в алюминиевом композите наряду с тонкими плоскими прозрачными пленками графена могут образовываться также большие пленки графена с линейными размерами более 30×50 мкм, которые могут скручиваться и сминаться по краям (Рисунок 3 а) вследствие работы сил межплоскостного взаимодействия. Кроме того, наблюдалась агломерация графеновых пленок в алюминиевой матрице при увеличении концентрации углерода в композите выше 0.5 масс.%. (Рисунок 3 б).

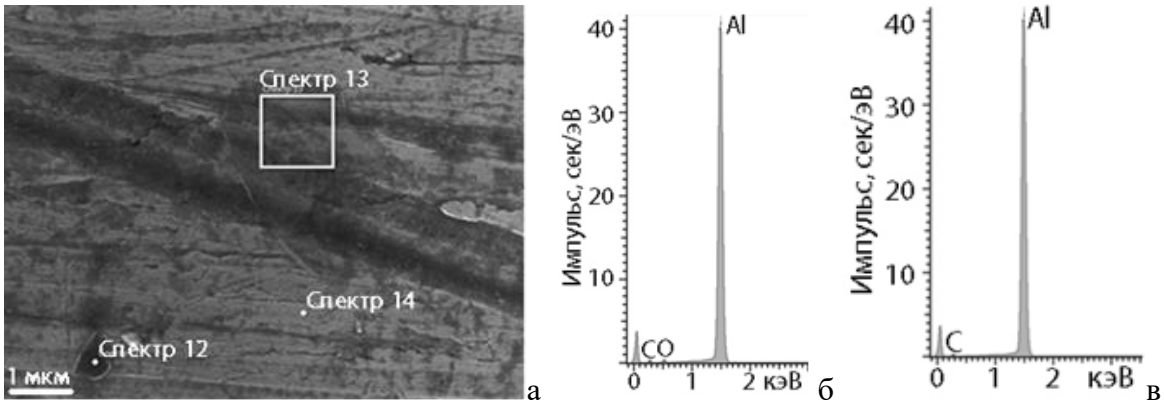


Рисунок 2 – Электронное изображение поперечного шлифа алюминий-графенового композита (а), энергодисперсионные спектры, измеренные в области 13 (б) и точке 14 (в)

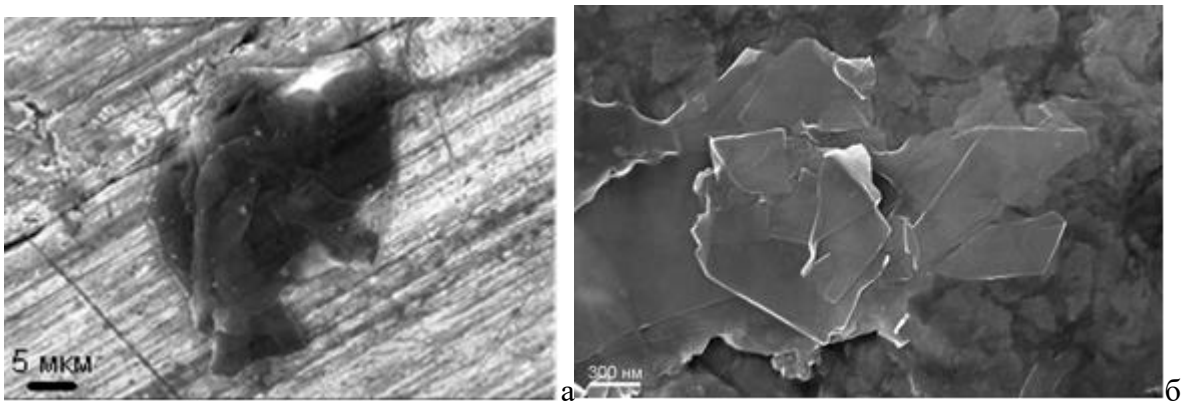


Рисунок 3 – СЭМ изображение (а) скрученных, (б) агломерированных графеновых пленок в алюминиевой матрице

Для аттестации наноструктуры синтезированных в алюминиевой матрице углеродных пленок был применен метод комбинационного рассеяния света (СКР).

На рисунке 4 представлен СКР спектр графена на шлифе алюминий-графенового композита, синтезированного при 750°С.

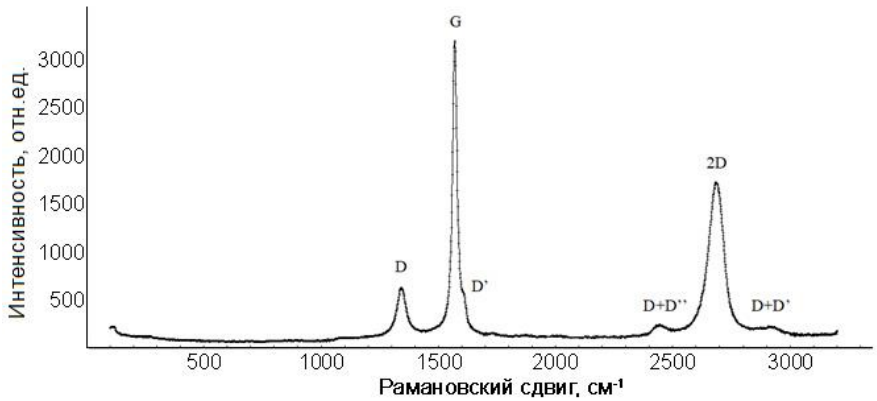


Рисунок 4 – СКР спектр углеродного включения алюминий-графенового композита, синтезированного при температуре 750 ºС

Характеристические полосы D, G, 2D, идентифицированные на полученных спектрах углеродных включений в литых и деформированных в виде фольги композитах, синтезированных при 750 и 850°С, позволяют отнести изучаемую структуру к графену. Для

всех СКР спектров графена характерно преобладание интенсивностей G полос над линиями второго порядка 2D, являющихся их обертонами, что является спектральным признаком формирования n-LG, где n≥2. Полоса G, характеризующая sp^2 гибридизированное состояние, явно преобладает над D-полосой. Такое соотношение полос относится к графену, а не к графиту. Из соотношения интенсивностей полос I_{2D}/I_G, равного 0.52 и 0.62, следует, что при температурах 750 - 850 ℃ в алюминиевой матрице образовался двух- или трехслойный графен. Не было обнаружено характеристических полос СКР спектра Al_4C_3. Методом ПЭМ показано, что графеновые пленки имеют типичный вид для таких включений – с характеристическими углами 120º, что указывает на отсутствие побочных процессов карбидообразования и графитообразования в синтезированных графеновых пленках в объеме алюминий-графеновых композитов. Линейный размер пленок графена находился в широком диапазоне от десятков нм до долей мкм (рисунок 5).

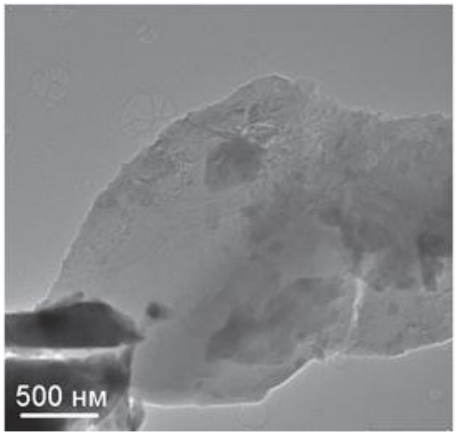
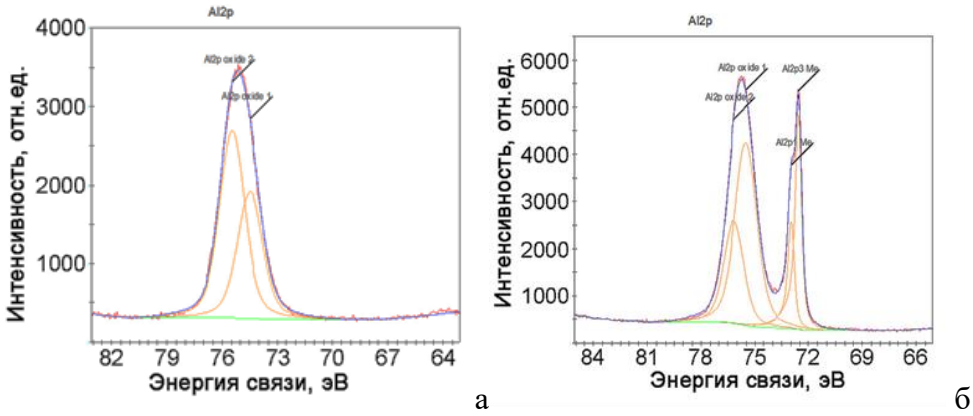


Рисунок 5 – ПЭМ изображение тонкой фольги алюминий-графенового композита

РФЭС спектр высокого разрешения Al2p исходного алюминия является стандартным для покрытого прочной оксидной пленкой алюминия (рисунок 6 а).



а б

Рисунок 6 – РФЭС спектры высокого разрешения Al2p (а) исходного алюминия, (б) алюминий-графенового композита

РФЭС спектр высокого разрешения Al2p алюминий-графенового композита, синтезированного при 750℃, (Рисунок 6 б) показывает, что образование графеновых пленок в алюминиевой матрице изменяет окисленное состояние поверхности алюминий-графенового композита по сравнению с исходным алюминием. Наряду с пиками оксида алюминия с энергией 75.51 эВ и гидроксида алюминия с энергией 76.06 эВ появляется пик, с энергией 72.56 эВ, что соответствует чистому металлическому алюминию.

Исходя из расчетов [1], толщина оксидной пленки на поверхности литого алюминий-графенового композита составляет 2.7 нм, а для прокатанного образца фольги толщиной 100 мкм– 3.0 нм, что по крайней мере в три раза меньше толщины типичной пленки окисленного чистого алюминия при нормальных условиях.

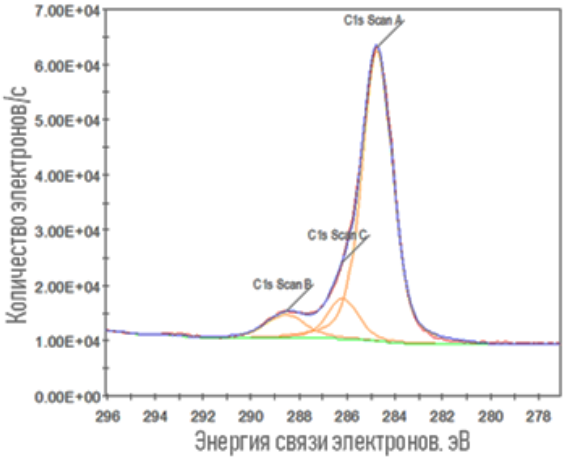
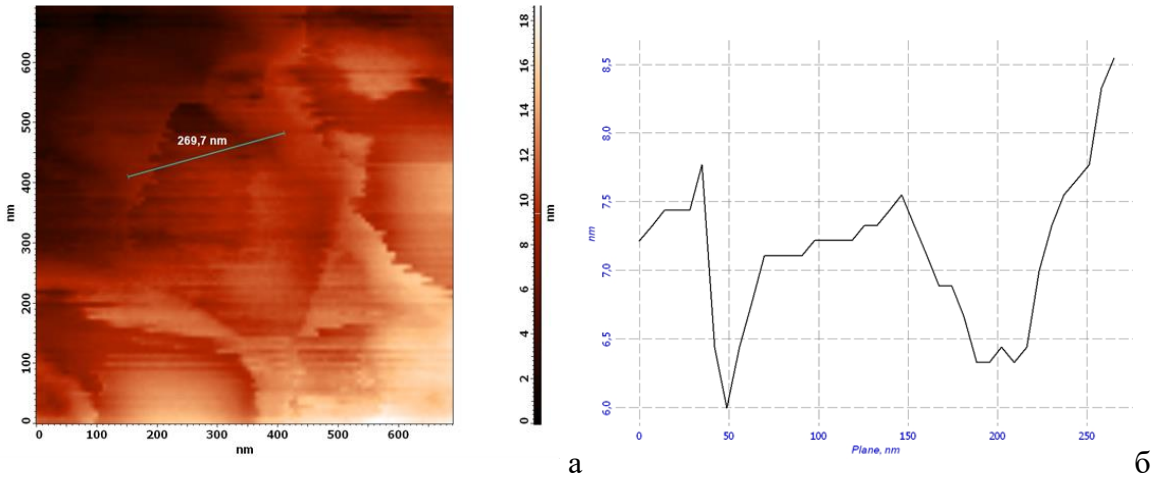


Рисунок 7 – РФЭС спектр высокого разрешения C1s алюминий-графенового композита

Углерод в образце в виде прокатанной фольги, также, как и в литом образце композита, находится в основном в состоянии sp^2-гибридизации, о чем говорит явная асимметричность пика с центром, соответствующем энергии 284.8 эВ и соответствует энергии связи графена (Рисунок 7).

Пик углерода C1s, относящий к Al_4C_3, 282.8 эВ обнаружен не был, что свидетельствует о высокой химической чистоте синтезированного графена.

По данным атомно-силовой микроскопии листы графена равномерно распределены по поверхности шлифа алюминий-графенового композита. Лист графена имеет углы в 120º, линейные размеры листа графена составляют 300 ×400 нм (Рисунок 8а). Он имеет измеренную толщину по линии 269.7 нм в диапазоне от 1 нм до 1.1 нм и среднюю толщину 1 нм (Рисунок 8б), что соответствует трехслойному графену.



а б

Рисунок 8 – АСМ изображение листа графена на поверхности шлифа алюминий-графенового композита (А) и его линейный скан по линии

В четвертой главе описаны результаты синхронного термического анализа в атмосфере аргона, а также определения теплопроводности и электросопротивления образцов алюминия и алюминий-графеновых композитов.

Образцы композитов при трехкратных циклах нагрева до 750 °С/охлаждения до 300°С в атмосфере аргона проявляли конгруэнтное плавление, при этом линии выражены в одной аномалии ДСК с одинаковыми площадями при каждом повторном цикле охлаждения/нагрева, что говорит о равномерности состава композита. Отсутствие второго пика на ДСК кривых свидетельствует об отсутствии образования карбида алюминия Al_4C_3.

Измеренная теплопроводность графеновых композитов с концентрацией 0.05 и 0.10 масс. % графена во всем диапазоне температур (50-580 °С) на 21 % выше теплопроводности чистого алюминия (Рисунок 9), составляя при комнатной температуре величину – 280 Вт/м·К, что равно 71% теплопроводности меди и 65% теплопроводности серебра вследствие введения графена в металлическую алюминиевую матрицу.

Измеренное при комнатной температуре электрическое сопротивление алюминий-графеновой проволоки на 5.6-9.0 % ниже электрического сопротивления проволоки из высокочистого алюминия и составляет 63 % электросопротивления меди.

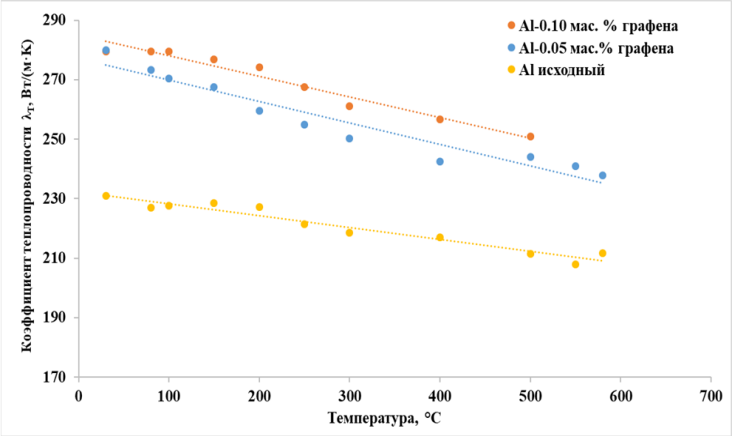
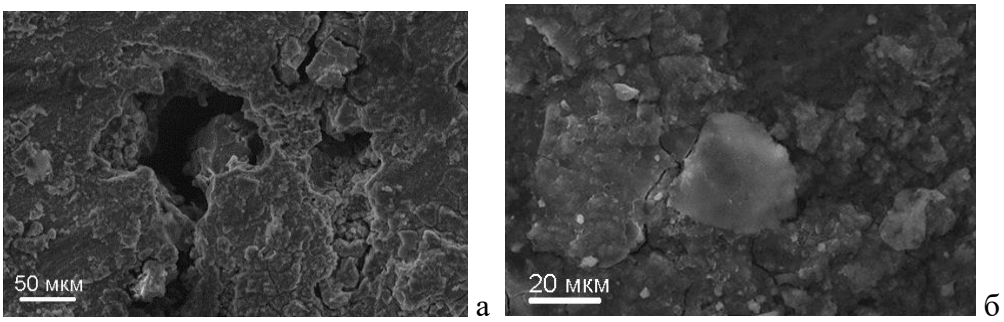


Рисунок 9 – Кривые зависимости теплопроводности от температуры исходного алюминия и алюминий-графеновых композитов с различным содержанием графена

В пятой главе приводятся результаты определения скорости коррозии исходного алюминия, а также алюминий-графеновых и алюминий-графитовых металлических материалов с различным содержанием углерода в них в 3 % растворе NaCl с естественной аэрацией в ходе 14-недельных коррозионных испытаний при комнатной температуре.

Скорости коррозии композитов с графеном и графитом закономерно увеличиваются с повышением концентрации углерода в них. Поверхность алюминий-графитового композита имеет многочисленные глубокие питтинги и растравы, в то время как поверхность алюминий-графенового композита равномерно корродирует (Рисунок 10). Абсолютные величины скоростей коррозии малы, класс коррозионной стойкости алюминия – 3 (стойкий), а алюминиевых композитов – 4 (весьма стойкие). Присутствие распределённых по матрице пленок графена при соблюдении надлежащего качества

межфазного контакта не нарушает эквипотенциальность поверхности АГМК, характер коррозии остается равномерным (Рисунок 10 б).



а б

Рисунок 10 – Электронные изображения питтингов вокруг кристаллов графита на поверхности алюминий-графитового образца (а) и изображение пленки графена на продуктах коррозии алюминий-графенового композита (б) после 14 недель выдержки

В шестой главе приводятся результаты определения микро- и макромеханических характеристик алюминий-графеновых композитов в зависимости от содержания в них углерода, а также сопоставление этих свойств с исходным алюминием и алюминий-графитовым композитом.

Были проведены механические испытания алюминиевых композиционных материалов, армированных равномерно распределёнными пленками графена и кристаллами графита в объеме металлической матрицы, методами Бриннеля, Виккерса и Оливера-Фарра. По приведенным кривым (Рисунок 11) был проведен анализ диаграммы нагружения по методу Оливера-Фарра.

Очевидно, что глубина оттиска наименьшая у алюминий-графенового композита, что свидетельствует о более высоких механических свойствах алюминий-графенового композита по сравнению с исходным алюминием.

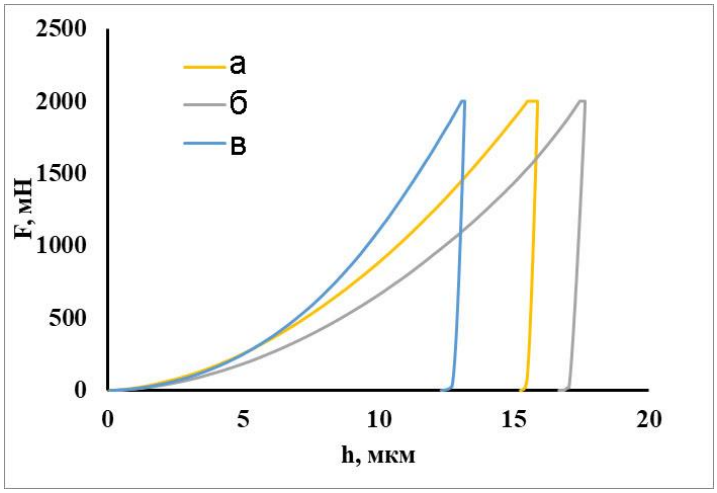


Рисунок 11 – Кривые нагружения-релаксации при микроиндентировании: а – исходного алюминия, б – алюминиевого композита с 2 мас.% графита, в – алюминий-графенового композита с 1 % графена при максимальной нагрузке 2000 мН

Введение графена в алюминиевую матрицу приводит к увеличению на 40% твердости по Мартенсу НМ и микротвердости по Виккерсу, а также увеличения контактного модуля эластичности (Таблица 1).

Типичный вид образцов поверхности алюминий-углеродных композитов до и после нагружения представлен на рисунке 12. При синтезе в алюминиевой матрице кристаллов графита твердость алюминий-графитового композита понижается на 21% и модуль эластичности в два раза снижается по сравнению с исходным алюминием.

Таблица 1 – Результаты определения твердости, микротвердости при микроиндентировании алюминия, алюминий-1% графенового и алюминий-2% графитового композита при нагрузке 2 Н

Образец	Твердость по Мейеру H_{IT}, МПа	Твердость по Мартенсу НМ, МПА	Микротвердость по Виккерсу HV	Контактный модуль эластичности E_{IT}, ГПа
Al	329.4	310.68	31.128	76.08
Al-2% графита	270.1	245.23	25.521	42.50
Al-1% графена	479.6	435.266	45.322	87.93

Твердость алюминий- 0.1 масс. % графеновых композитов по методу Бринелля при P_{max} = 0.2 Н увеличивается на 13% с 15 до 17 НВ, а микротвердость алюминиевой матрицы увеличивается на 23 % с 200 до 245 HV по сравнению с исходным алюминием. Следовательно, влияние графена на механические характеристики композита проявляется даже при малых содержаниях графена.

Вид кривых одноосного растяжения алюминий-графеновых композитов с различным содержанием графена, так же, как и исходного алюминия, соответствует пластическому разрушению материала (Рисунок 13). Модуль упругости Юнга увеличивается в полтора раза, а микротвердость по Виккерсу увеличивается более, чем в три раза при введении в алюминиевую матрицу до 2 масс.% бездефектного графена, обеспечивающего хороший межфазный контакт с металлической матрицей.

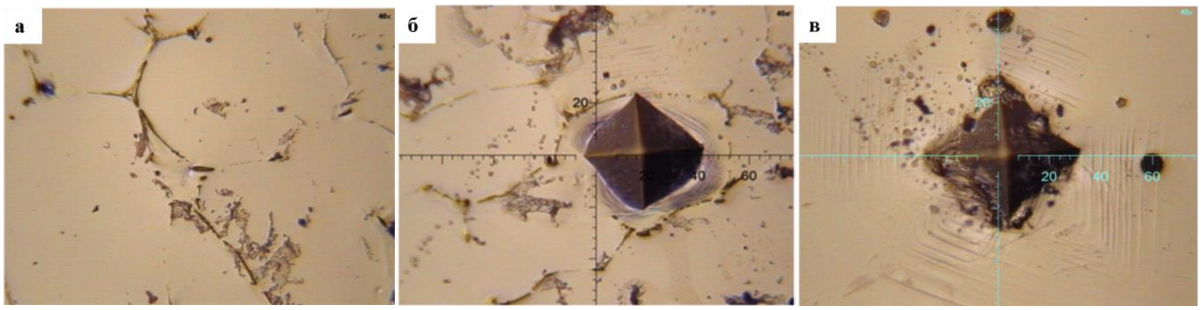


Рисунок 12 – Оптическое изображение поверхностей образцов системы Al-C с содержанием углерода до 1 масс.%, ×40: (а) – алюминий-графеновый композит до индентирования, (б) – алюминий-графеновый композит и (в) – алюминий-графитовый композит после индентирования

По результатам испытаний на растяжение гладких цилиндрических образцов установлено, что в этих условиях композит обладает неограниченной пластичностью. Образцы пластически деформировались до момента, пока не происходило физическое разделение частей образца в месте разрушения (Рисунок 14 б).

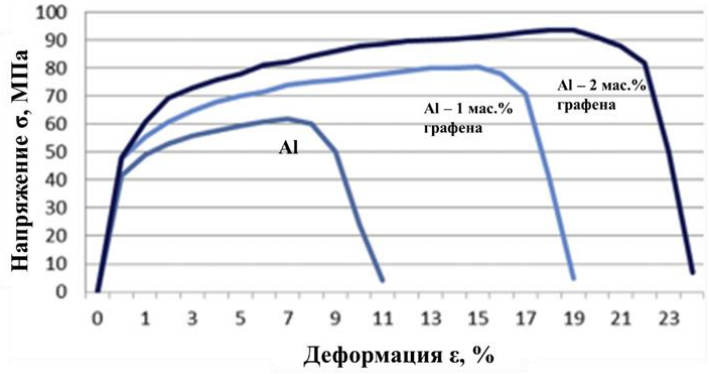
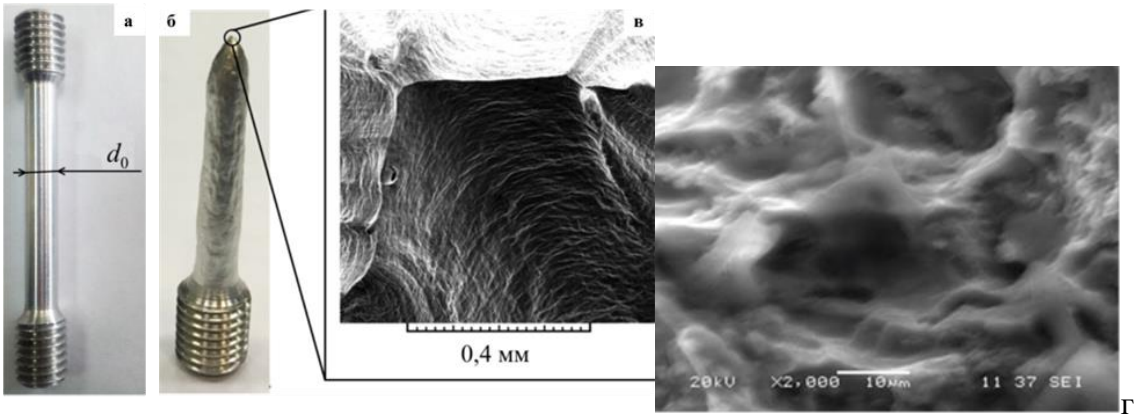


Рисунок 13 – Диаграммы напряженно-деформированного состояния материалов при стандартных испытаниях на одноосное растяжение для исходного алюминия и алюминий-графеновых композитов, содержащих 1 масс. % (АСТ1) и 2 масс. % (АСТ2) графена

На рисунках 14 в, г приведены микрофотографии мест разрыва алюминий-графеновых композитов. Разрыв происходит по металлу, в то время как листы графена остаются недеформированными. СКР спектр углеродного включения на месте разрыва представляет собой спектр графена с увеличенной интенсивностью полосы D из-за увеличения дефектности графена при испытании алюминий-графенового композита на растяжение. При таком испытании не происходит разрыв и разрушение графеновой пленки в металлической матрице.

Исследовано деформационное поведение алюминий-графенового композитного материала при 300ºС.

По результатам испытаний на растяжение гладких цилиндрических образцов определены предел текучести и предел прочности исследованного композита при температуре 300 °С. Предел текучести композита с 1 масс. % графена равен $\sigma_{0.2}$=9.5 МПа, что в 4 раза выше, чем у исходного алюминия, предел прочности равен σв=17.7 Мпа (Рисунок 15 а).



г

Рисунок 14 – Оптическое изображение цилиндрического гантелевидного образца АГМК до (а) и после (б) тестов на растяжение. СЭМ изображения мест разрыва (в) и графеновых пленок (г)на месте разрыва алюминий-графенового композита

Композит с 2 масс. % графена при испытаниях на растяжение обладает неограниченной пластичностью, в отличие от алюмоматричного композита с содержанием графена 1 масс. % и технически чистого алюминия (Рисунок 15 б). В исходной структуре композита обнаружены крупные зерна порядка 2 мм (Рисунок 16 а). Как видно из рисунка 17 б, после сверхпластической деформации при температуре 300 °С внутри крупных зерен появились мелкие зерна и субзерна с малоугловыми границами (МУГ), при этом проходила непрерывная динамическая рекристаллизация.

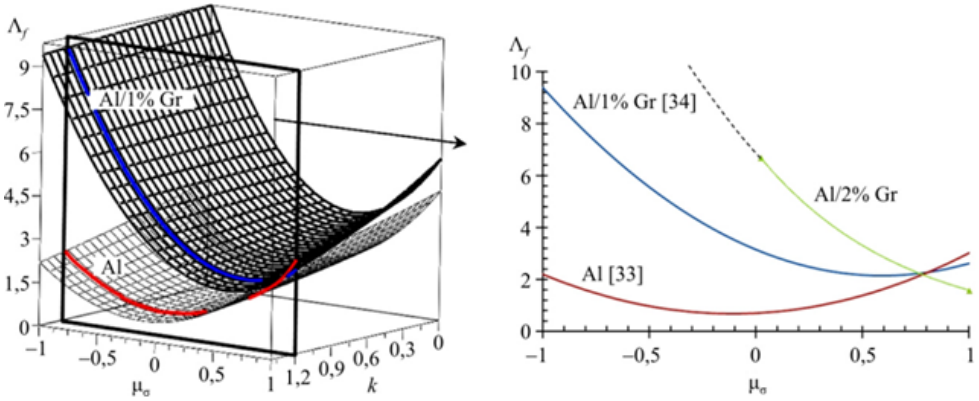
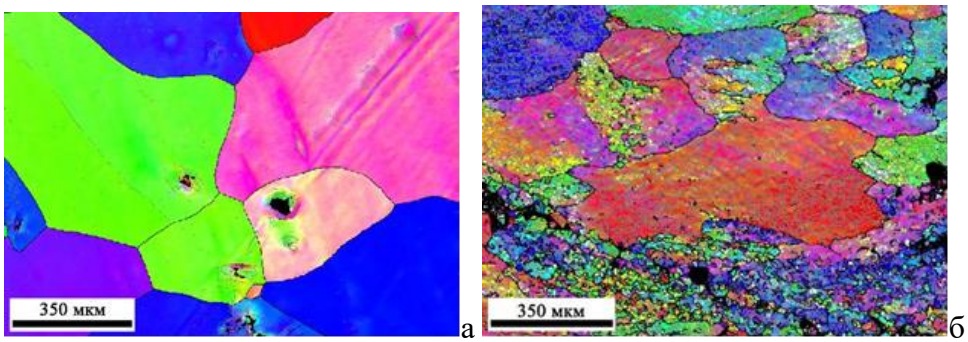


Рисунок 15 – Диаграммы предельной пластичности технически чистого алюминия и алюмоматричных композитов с содержанием графена 1 и 2 масс. % при температуре 300 ºС и коэффициенте напряженного состояния k = 1.2



а б

Рисунок 16 – Карты дифракции обратных электронов микроструктуры образца алюминий-графенового композита до (а) и после (б) деформации при температуре 300 °С

В процессе деформации в металломатричном композите Al-2 масс. % графена при температуре 300 ºС средний размер зерен уменьшился почти в 300 раз - с 2 мм и составил 7 мкм, плотность малоугловых границ (МУГ) увеличилась с 0.014 в исходном состоянии до 0.109 в момент окончания деформации образца, а значения твердости алюминий-графенового композита увеличились на 20% при росте степени деформации композита при 300 ºС.

В седьмой главе изучена трансформация литой структуры композита алюминий-0.1 масс. % графена после обработки в режимах сверхпластической деформации, а именно, динамического сжатия и динамического канально-углового прессования (ДКУП). Методом дифракции обратно отраженных электронов построены ориентационные карты структуры,

определены средние размеры зёрен-субзерен для алюминий-графенового композита, равные 1.5 – 3.0 мкм, и существенное (до 52%) увеличение доли МУГ в структуре композита (Рисунок 17).

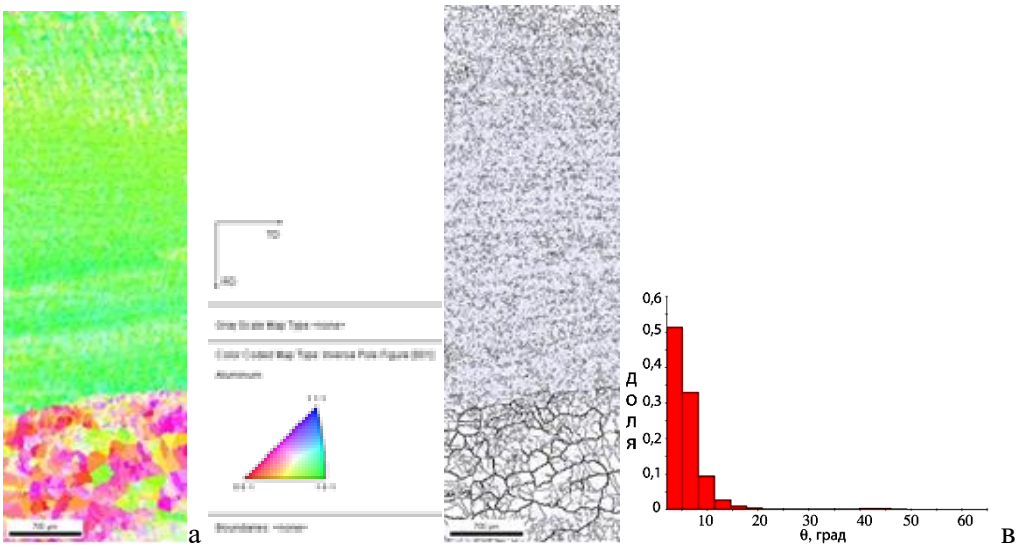


Рисунок 17 – Карты дифракции обратных электронов микроструктуры АГМК композита, с 1 массс.% графена испытанного при динамическом сжатии (ἐ = 4.7 x10^3 с-1): ориентационная карта (а), схема границ зерен (б), черным цветом обозначены БУГ, серым – МУГ, и спектры изменения углов разориентировки границ зерен (в).

Достигнутое в результате сверхпластической деформации супермикрокристаллическое состояние (СМК) более, чем 70% кристаллической решетки алюминия, позволило почти полностью гомогенизировать структуру и свойства алюминий-графенового композита, что является уникальным результатом. Образование супермикрокристаллического состояния алюминий-графенового композита сопровождается ростом твёрдости до 22 HB, что на 25% выше литого состояния. Установлено, что в квазистатическом интервале скоростей деформации микролегирование графеном при сохранении высокого предела прочности 100 МПа повышает пластичность материала. Из данных ударно-волнового эксперимента следует, что увеличение количества графена с 0.08 до 0.13 % приводит к повышению упругопластических характеристик композита: динамического предела прочности σ_{HEL} на 34%, динамического условного предела текучести Y на 33%

Как и в исходном графеновом композите, после сверхпластической деформации графеновые нанопластинки распределены хаотично как в объеме алюминиевых зерен и субзерен, так и на их границах. Они видны как прямоугольные области размером 50-300 нм, которые представляют собой отдельные графеновые нанопластинки, образовавшиеся после фрагментации исходных графеновых пластинок микронного масштаба при деформации образцов (Рисунок 18).

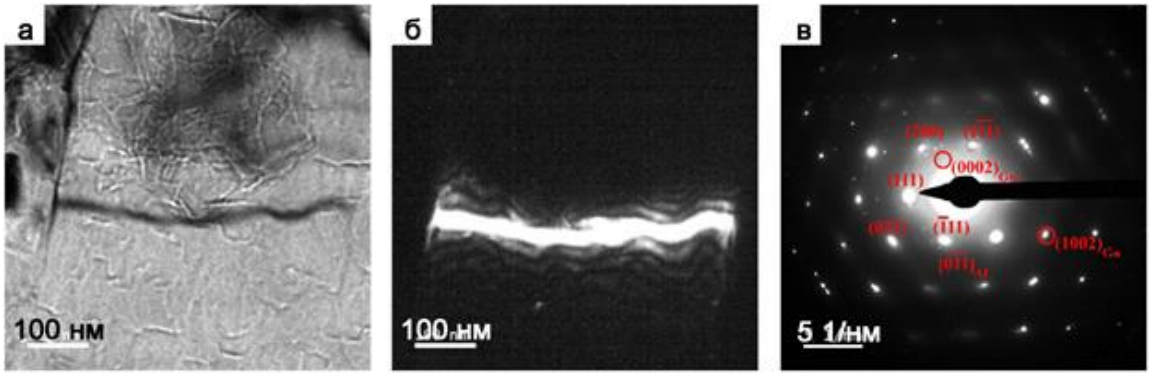


Рисунок 18 – Графеновые нанопластинки на границе субзерен в композите алюминий-графен после ДКУП за 4 прохода: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в отражении (1002) графен, в – электронная дифракционная картина, зарегистрировано отражение (1002) графен

Абсолютные интенсивности полос D и G на СКР спектре графена после сверхпластической деформации становятся практически одинаковыми вследствие увеличения количества дефектов в графеновой пленке. Очевидно, что в условиях суперпластической деформации пленки графена не разрушаются, а деформируются, при этом их структура растягивается и имеет некоторые искажения по сравнению с исходным синтезированным в металлической матрице графеном.

Таким образом, можно заключить, что благодаря устойчивости графеновых пленок к деформациям в условиях сжатия/растяжения как в исходном литом крупнозернистом состоянии, так и в СМК состоянии алюминий-графеновому композиту свойственно уникальное сочетание свойств: одновременного увеличения прочности, твердости и пластичности, зависящее от концентрации графена в композите.

Заключение к диссертационной работе

1. Предложен новый уникальный метод синтеза двух- и трехслойных графеновых пленок при температурах 700-850°С в объеме металлической алюминиевой матрицы при химическом взаимодействии расплавленного алюминия с углеродсодержащим прекурсором – карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов без образования карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта.

2. Предложен механизм синтеза графеновых пленок в расплавленной алюминиевой матрице. В результате химического взаимодействия алюминия с карбидом бора происходит синтез in situ атомов углерода непосредственно на поверхности металла, которые затем диффундируют в объем металла. Если в процессе синтеза углерода и диффузии его вглубь металлического расплава, его концентрация превышает заявленную растворимость (0.03 ат.%), атомы углерода при медленном застывании образуют сначала углеродные кластеры, а затем и пленки графена значительной площади.

3. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что введение графена в количестве от 0.05 масс.% в алюминиевую матрицу приводит к трехкратному уменьшению толщины пленки оксида алюминия на поверхности алюминий-графенового композита до 3 нм.

4. Синхронный термической анализ выявил термостабильность полученных алюминий-графеновых композиционных материалов, а также отсутствие фазового перехода, соответствующего образованию карбида алюминия.

5. Теплопроводность алюминий-графенового композита во всем исследованном интервале температур до 580℃ более, чем на 20% выше теплопроводности чистого алюминия, составляя при комнатной температуре 280 Вт/м·К.

6. Микролегирование графеном до 0.13 масс.% не оказывает инокулирующего действия, т.е. не изменяет количества центров кристаллизации и не приводит к измельчению размера литого зерна алюминий-графенового композита, на 10% повышая его твёрдость.

7. Достигнутое в результате сверхпластической деформации супермикрокристаллическое состояние кристаллической решетки алюминия позволило почти полностью гомогенизировать структуру и свойства алюминий-графенового композита, что является уникальным результатом.

8. Показано, что при нагрузках пластической и сверхпластической деформации АГК остаётся структурно целостным, пленки графена не разрушаются в алюминиевой матрице. При сверхпластической деформации достигнуто измельчение зерен алюминия до 2-3 мкм, что приводит к пятикратному увеличению прочностных характеристик алюминий-графенового композита по отношению к алюминию в том же состоянии.

9. Как в исходном литом крупнозернистом состоянии, так и в супермикрокристаллическом состоянии полученным алюминий-графеновым композитам свойственно уникальное сочетание механических свойств: одновременного увеличения прочности, твердости и пластичности, при введении in situ графена, обеспечивающего хороший межфазный контакт с алюминиевой матрицей. Повышение механических свойств прямо пропорционально коррелирует с содержанием графена в алюминий-графеновом композите.

10. Термостабильность и сверхпластичность полученного материала дают возможность изготавливать из него фольгу толщиной менее 20 мкм и проволоку диаметром до 0.2 мм, которая может найти практическое применение в производстве проводов вследствие повышенной на 6% электропроводности по сравнению с высоко чистым алюминием.

Список литературы

1. Strohmeier B.R. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys / B.R. Strohmeier // Surface and Interface Analysis. – 1990. – V. 15. – P. 51 – 56.

Список статей по теме исследования:

1. Yolshina L.A. Novel aluminum–graphene and aluminum–graphite metallic composite materials: synthesis and properties / L.A. Yolshina, **R.V. Muradymov**, I.V. Korsun [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 663. – P. 449 – 459. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.084.

2. Yolshina L.A. Corrosion behavior of aluminum–graphene and aluminum–graphite composite materials in a 3% NaCl aqueous solution / L.A. Yolshina, **R.V. Muradymov**, N.G. Molchanova // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2. – P. 153 – 160. – DOI: 10.1134/S0036029522020057.

3. Elshina L.A. Synthesis of New Metal-Matrix Al–Al_2O_3–Graphene Composite Materials / L.A. Elshina, **R.V. Muradymov**, A.G. Kvashnichev [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – V.8. – P. 631– 641. – https://link.springer.com/article/10.1134/S0036029517080031.

4. L. A. Yolshina. Fast-charged aluminum-ion battery with aluminum-graphene nanocomposite anode / P. Yu. Shevelin, K. V. Druzhinin, V. A. Elterman, V. A. Yolshina, **R. V. Muradymov** // Ionics. – 2020. – V.27. – P.249 – 258. – DOI: 10.1007/s11581-020-03799-9.

5. Ширинкина И.Г. Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия / И.Г. Ширинкина, И.Г. Бродова, Д.Ю. Распосиенко, **Р. В. Мурадымов**, Л. А. Елшина, Е. В. Шорохов, С. В. Разоренов, Г. В. Гаркушин // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121. – № 12. – С. 1297 – 1306. – DOI: 10.31857/S0015323021010113.

6. Brodova I. Effect of grain size on the properties of aluminum matrix composites with graphene / Brodova I., Rasposienko D., Petrova A., Shirinkina I., Yolshina L., **Muradymov R.V.**, Razorenov S., Garkushin G., Savinykh A., Shorokhov E. // Metals. – 2022. – V. 12. – 1054. – DOI: 10.3390/met12061054.

7. Brodova I.G. Structure formation and physical-mechanical properties of Al-Mg alloy with microadditions of graphene / Brodova I.G., Yolshina L.A., Rasposienko D.Yu., **Muradymov R.V.**, Shirinkina I.G., Razorenov S.V., Petrova A.N., Shorokhov E.V. // Letters on Materials. – 2022. – V.12. – № 4. – P. 269 – 275. – DOI: 10.22226/2410-3535-2022-4-269-275.

8. Brodova I.G. Mechanical properties of submicrocrystalline aluminium matrix composites reinforced by “in situ” graphene through severe plastic deformation processes / Brodova I.G., Petrova A.N., Shirinkina I.G., Rasposienko D.Y., Yolshina L.A., **Muradymov R.V.**, Razorenov S.V., Shorokhov E.V. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 859. – 158387. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158387.

9. Petrova, A.N. Structure and Electrical Properties of AlFe Matrix Composites with Graphene / Petrova A.N., Rasposienko D.Y., Brodova I.G., Yolshina L.A., **Muradymov R.V.**, Markin A.A., Marchenkov V.V., Fominykh B.M. // Applied Sciences. – 2023. – V.13. – 10501. – DOI: 10.3390/app131810501.

10. Galashev A. E. Molecular Dynamic Study of the Mechanism of Formation of 2D Carbon Nanostructures in a Solid Al–C Nanocomposite Grain / A. E. Galashev, L. A. Elshina, **R. V.**

Muradymov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. – №12. – P. 2444 – 2448. – DOI: 10.1134/S0036024416120116.

11. Yolshina L.A. Enhancement of the Mechanical Properties of Aluminum-Graphene Composites. Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2016) / L.A. Yolshina, **R.V. Muradymov**, D.I. Vichuzhanin, E.O. Smirnova // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1785. – 040093. – DOI: 10.1063/1.4967150.

12. Vichuzhanin D.I. A fracture locus for a 1 wt% aluminum-graphene metal matrix composite at 300°C / D.I. Vichuzhanin, L.A. Yolshina, **R.V. Muradymov**, A.V. Nesterenko // Letters on Materials. – 2018. – V. 8. – № 2. – P. 184 – 189. – DOI: 10.22226/2410-3535-2018-2-184-189. –

13. Vichuzhanin D.I. A fracture locus for a 2 wt% aluminum-graphene metal matrix composite at 300 °C / D.I. Vichuzhanin, L.A. Yolshina, A.S. Smirnov, **R.V. Muradymov** // PNRPU Mechanics Bulletin. – 2018. – V. 3. – P. 17 –26. – DOI: 10.15593/perm.mech/2018.3.02.

Патент:

1. Пат. 2623410 Российская Федерация, МПК C01B 32/184, B82B 3/00, B82Y 30/00. Способ синтеза металл-графеновых нанокомпозитов / Елшина Л.А., Мурадымов Р.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. – № 2015130107; заявл. 20.07.2015, опубл. 26.06.2017 Бюл. № 18. – 1 с.

Тезисы конференций:

1. **Мурадымов Р.В.** Высокотемпературный химический синтез жаропрочного коррозионностойкого аллюмоматричного композита, армированного частицами графена, в среде галогенидов щелочных металлов / Мурадымов Р.В., Елшина Л.А. // В сборнике: Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 17–21 сентября 2023. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2023. – С. 365-369.

2. Вичужанин Д.И. Диаграмма предельной пластичности алюминий-графенового металломатричного композита с содержанием графена 2 мас. % при температуре 300 ºС / Вичужанин Д.И., Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Нестеренко А.В. // В сборнике: Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. XII международная конференция: Сборник материалов, 21-25 мая 2018. – Екатеринбург: издательство ИМАШ УрО РАН, 2018. – С. 73.

3. Елшина Л.А. Механизм образования 2D и 3D углеродных материалов в расплавленных металлических матрицах / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Елшина В.А., Вовкотруб Э.Г. // В сборнике: Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Сборник докладов, 18-22 сентября 2017. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2017. – С. 254-257.

4. **Мурадымов Р.В.** Коррозионно-электрохимическое поведение алюминий-графенового и алюминий-графитового металломатричных композитов в 3% водном растворе хлорида натрия / Мурадымов Р.В., Елшина Л.А. // В сборнике: Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Сборник докладов, 18-22 сентября 2017. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2017. – С. 498-501.

5. **Мурадымов Р.В.** Новые алюминий-графеновый и алюминий-графитовый металлические композитные материалы / Мурадымов Р.В. // В сборнике: XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико- химия и технология

неорганических материалов" (с международным участием). Сборник трудов, 17-20 октября 2017. – Москва: издательство ИМЕТ РАН, 2017. – С. 54-55.
6. Елшина Л.А. Физико-химические свойства алюминий-графеновых композиционных материалов / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Вичужанин Д.И., Смирнова Е.О. // В сборнике: Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. Сборник материалов. 16–20 мая 2016. – Екатеринбург: издательство ИМАШ УрО РАН, 2016. – С. 149.
7. Елшина Л.А. Иерархически структурированный графен-наноалмазный композит / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Елшина В.А., Вовкотруб Э.Г., Шатунова А.А., Пряхина В.И., Пелегов Д.В., Шур В.Я. // В сборнике: Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. Сборник материалов. 16–20 мая 2016. – Екатеринбург: издательство ИМАШ УрО РАН, 2016. – С. 155.
8. Елшина Л.А. Новые алюминий-графеновый металлические композитные материалы: синтез и свойства / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Квашничев А.Г. // В сборнике: Фундаментальные исследования и последние достижения в области литья, деформации, термической обработки и защиты от коррозии алюминиевых сплавов. Сборник докладов конференции. ФГУП ВИАМ, 9 октября 2015 — Москва: издательство ФГУП ВИАМ, 2015. – С. 1.
9. Елшина Л.А. Алюминий-графеновый и магний-графеновый композиты для металло-воздушных батарей нового поколения / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Шевелин П.Ю. // 10-ая Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий» (Создание и разработка технологий изготовления электроактивных материалов дляпреобразователей и накопителей энергии). Сборник трудов конференции, 14–18 декабря 2015. – Звенигород: издательство: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, 2015. – С. 121-122.
10. Елшина Л.А. Синтез новых алюминиевых композитных материалов, содержащих добавки микро и наноразмерных частиц углерода и оксида алюминия / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Малков В.Б. // В сборнике: Развитие фундаментальных основ материаловедения легких сплавов и композиционных материалов на их основе для создания изделий аэрокосмической и атомной техники. сборник докладов Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения выдающегося ученого-металловеда, академика РАН И.Н. Фридляндера, 25-26 сентября 2013. – Москва: издательство ВИАМ, 2013. – С. 37.
11. Елшина Л.А. Электрохимический синтез тонких покрытий и нанопорошков диборида титана в расплавленном хлоридном электролите / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Малков В.Б., Плаксин С.В., Молчанова Н.Г. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. XVI Российская конференция (с международным участием), сборник материалов конференции: в 2-х томах, 16-20 сентября 2013 г. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета Екатеринбург, 2013. – С. 70-72.
12. Елшина Л.А. Синтез в солевом расплаве иерархически упорядоченной плёнки наноалмаз-графен / Елшина Л.А., Мурадымов Р.В., Елшина В.А., Вовкотруб Э.Г., Шатунова А.А., Пряхина В.И., Зеленовский П.С., Слаутин Б.Н., Пелегов Д.В., Шур В.Я., Хлебников Н.А. // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах, 26–30 сентября 2016. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук. 2016. – С. 280.
13. Елшина Л.А. Механизм формирования 2D и 3D углеродных материалов в расплавленной металлической матрице под слоем солевого расплава / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Елшина В.А., Эльтерман В.А., Квашничев А.Г., Вовкотруб Э.Г. // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах, 26–30 сентября 2016. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук. 2016. – С. 70.

14. Елшина Л.А. Синтез новых катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов / Елшина Л.А., **Мурадымов Р.В.**, Елшина В.А., Нечаев Г.В., Слаутин Б.Н., Пряхина В.И., Пелегов Д.В., Зеленовский П.С., Шур В.Я. // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах, 26–30 сентября 2016. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук. 2016. – С. 361.
15. Елшина Л.А. Синтез, структура и физико-химические свойства алюминиевого композиционного материала, армированного графеном, синтезированным в алюминиевой матрице in situ / Л.А. Елшина, **Р.В. Мурадымов** // 17-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» CFPMST 2025. – Троицк, Россия. – 2025. – С. 69 – 70.
16. Yolshina L. A. Novel graphene-based carbon materials/ L. A. Yolshina, **R. V. Muradymov**, V. A.Yolshina // BIT's 5th Annual World Congress of Smart Materials. –Rome, Italy. – 2019. – P.237.
17. Yolshina L. A. Raman spectroscopy study of graphene formed by "in situ" chemical interaction of an organic precursor with a molten aluminum/ L. A. Yolshina, **R.V.Muradymov**, V.A.Yolshina, E.G.Vovkotrub// International congress on Advanced materials. Science and Engineering AMSE. – Osaka, Japan. – 2019. – P.224.