

УДК 536.36, 538.9, 544.3.01, 544.22, 544.77

*Краткое сообщение*

## **ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТАВА НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ РАССЛАИВАНИИ В НАНОЧАСТИЦАХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ (НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ W-Cr)**

А.В. Шишулин<sup>1</sup>, А.В. Шишулина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Pleiades Publ. Ltd*

*117342, Россия, Москва, ул. Бутлерова, 17б*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет  
им. Р.Е. Алексеева»*

*603155, Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24*

*chichouline\_alex@live.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299

**Аннотация:** Благодаря уникальному набору физико-химических свойств тяжелые вольфрамовые псевдосплавы с ультрамелкозернистой структурой, полученные из наночастиц современными методами порошковой металлургии, стали объектом повышенного интереса исследователей. В данной работе в рамках термодинамического подхода смоделированы особенности фазового состава наночастиц со структурой ядро-оболочка расслаивающегося твердого раствора на примере тяжелого псевдосплава W-Cr. Для системы двух компонентов, ограниченно растворимых в твердом состоянии, продемонстрирован специфический эффект, заключающийся в том, что в отличие от систем в макроскопическом состоянии, не только объемная доля сосуществующих фаз, но и их равновесный состав существенно варьируется в зависимости от исходного состава системы. Для двух различных гетерогенных состояний структуры ядро-оболочка получены области термической стабильности, а также температурные зависимости равновесного фазового состава системы в каждом из состояний. Описана термодинамическая интерпретация полученных закономерностей на основе трех возможных механизмов понижения свободной энергии системы.

*Ключевые слова:* наночастицы, распад раствора, химическая термодинамика, растворимость, структура ядро-оболочка, вольфрам, хром.

В последние годы одним из основных векторов развития современной металлофизики является исследование уникального комплекса свойств ультрамелкозернистых материалов, получаемых консолидацией наночастиц. Материалы такого типа обычно получают с помощью современных аддитивных технологий порошковой металлургии [1-5], включающих методы селективного лазерного сплавления, селективного лазерного спекания и особенно искрового плазменного спекания [1, 2]. Последний метод заключается в высокоскоростном нагреве нанопорошков в специальной проводящей (графитовой) форме за счет прохождения через нее коротких (десятки миллисекунд) импульсов тока большой мощности. Спекание проводят в вакууме или в атмосфере инертного газа, при этом к образцу прикладывают одноосное давление. В результате в материале происходит формирование ультрамелкозернистой структуры и затрудняется процесс роста зерен за счет высоких скоростей нагрева (до 2000-2500°С/мин). Также необходимо отметить, что

технология искрового плазменного спекания предусматривает возможность влиять на ключевые характеристики получаемой наноструктуры металлического образца путем вариации приложенного давления, температуры и времени нагрева, скорости охлаждения и т. д. даже в ходе процесса спекания.

Одним из основных объектов для применения аддитивных технологий являются наноструктурированные тяжелые псевдосплавы на основе вольфрама (компоненты которых ограничено растворимы друг в друге, а материал получен методами, отличными от прямого легирования), в том числе  $W-Cr$  [1-4, 6, 7]. Наряду со значительной стойкостью к разрушению в условиях динамического нагружения [6], сплавы этой системы характеризуются, например, возможностью самопассивации [1] и высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах [1, 2]. Эти и многие другие особенности [4] в совокупности обеспечивают большое количество биомедицинских, конструкционных и специальных приложений для таких сплавов. В макроскопическом состоянии сплавы системы  $W-Cr$  не образуют непрерывного ряда твердых растворов, расслаиваясь с верхней критической температурой растворения 1906 К без образования интерметаллидных фаз [1, 7, 8]. При применении технологий аддитивной порошковой металлургии основными способами управления физико-химическими свойствами таких материалов являются образование пересыщенных твердых растворов [1, 4], а также зернограничных сегрегаций с повышенным содержанием растворенного компонента [7]. В то же время при анализе фазовых равновесий в системах малого объема необходимо учитывать ряд характерных особенностей. Эти особенности проявляются в существенной зависимости взаимной растворимости компонентов и равновесных объемных долей сосуществующих фаз от объема [8-15], формы наночастицы [9, 10, 15-17], термодинамических характеристик окружающей среды [18] и ряд других факторов [19, 20]. Равновесный фазовый состав структур малого объема существенно отличается от фазового состава тех же систем в макроскопическом состоянии и может быть смоделирован методами равновесной химической термодинамики [8-15, 17-20] (применимость термодинамических методов к анализу фазовых равновесий в системах малого объема, а также границы их применимости обсуждаются в [21]).

Настоящая работа является продолжением цикла [8, 22, 23] и посвящена рассмотрению еще одного специфического эффекта, связанного с влиянием исходного химического состава расслаивающейся системы: если в структурах макроскопического размера вариация состава смеси приводит к изменению объемной доли фаз (описываемому правилом рычага), но не меняет взаимную растворимость компонентов, то в

структурах малого объема исходный состав системы определяет не только объемную долю фаз, но и их равновесный состав. Ранее подобный эффект рассматривался в случае жидкофазного расслаивания [20], а также в случае перехода «твердое тело → жидкость» [12, 19, 22]. Объектом моделирования в данной работе являются частицы системы  $W-Cr$  сферической формы диаметром 40 нм с различной долей  $Cr(x)$ . В области температур ниже верхней критической температуры растворения предполагается, что при распаде твердого раствора в частице образуется структура ядро-оболочка (единичное сферическое включение твердого раствора, окруженное слоем твердого раствора другого состава). Уравнения модели, описывающей фазовые равновесия в структурах малого объема в случае систем с твердофазным расслаиванием приведены в [13, 15] (для системы  $W-Cr$  [8, 23]). Критерием равновесного фазового состава системы является минимум функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела. Полученная в рамках полиномиальной модели Реддиха-Кистера функция Гиббса системы  $W-Cr$  приведена в [8], где влияние исходного состава системы не рассматривалось.

Как было показано ранее, в структурах с конфигурацией ядро-оболочка возможны два устойчивых гетерогенных состояния, различающиеся взаимным расположением сосуществующих твердых растворов. В случае макроразмерных фаз, где энергетический вклад межфазных границ мал, свободная энергия обеих состояний одинакова, а равновесный фазовый состав в обоих случаях соответствует справочным данным. В наноразмерных структурах энергетический вклад межфазных границ становится существенным, что приводит к заметному смещению минимумов функции Гиббса (см. рис. 1 в [8]), как следствие, равновесные составы и объемные доли сосуществующих фаз в двух гетерогенных состояниях отличаются от справочных значений, различаются между собой, зависят от объема наночастиц, морфологии межфазных границ и ряда других факторов. Ниже состояние ядра на основе  $Cr$  для экономии места называется «состоянием 1». «Состояние 2» соответствует структуре ядро-оболочка с ядром на основе  $W$ . Свободная энергия состояния 1 выше. Эффект, связанный с влиянием исходного состава системы на равновесный состав сосуществующих фаз, проиллюстрирован на рис. 1а для состояния 1 и на рис. 1б для состояния 2 на примере растворимости  $Cr$  в  $W$ . Так же, как и продемонстрировано ранее на примере систем другой природы (в частности, систем с жидкофазным расслаиванием [20] и переходом «твердое тело→жидкость» [12, 19, 22]), взаимные растворимости компонентов существенно отличаются для наночастиц с различной долей  $Cr(x)$  (в отличие от макроразмерных структур, где исходный состав

определяет лишь объемную долю сосуществующих фаз, но не их состав). Например, при  $T = 1200\text{K}$  в состоянии 1 растворимость  $Cr$  в  $W$  составляет  $\sim 9,40$  ат.% для наночастиц с  $x = 0,25$ , в то время как для наночастиц с  $x = 0,75$  данный предел растворимости возрастает до  $\sim 12,58$  ат.%. Также в состоянии 2 при  $T = 1400\text{K}$  растворимость  $Cr$  в  $W$ , напротив, падает при росте  $x$ , составляя  $\sim 11,25$  ат.% при  $x = 0,25$  и  $\sim 10,47$  ат.% при  $x = 0,75$ .

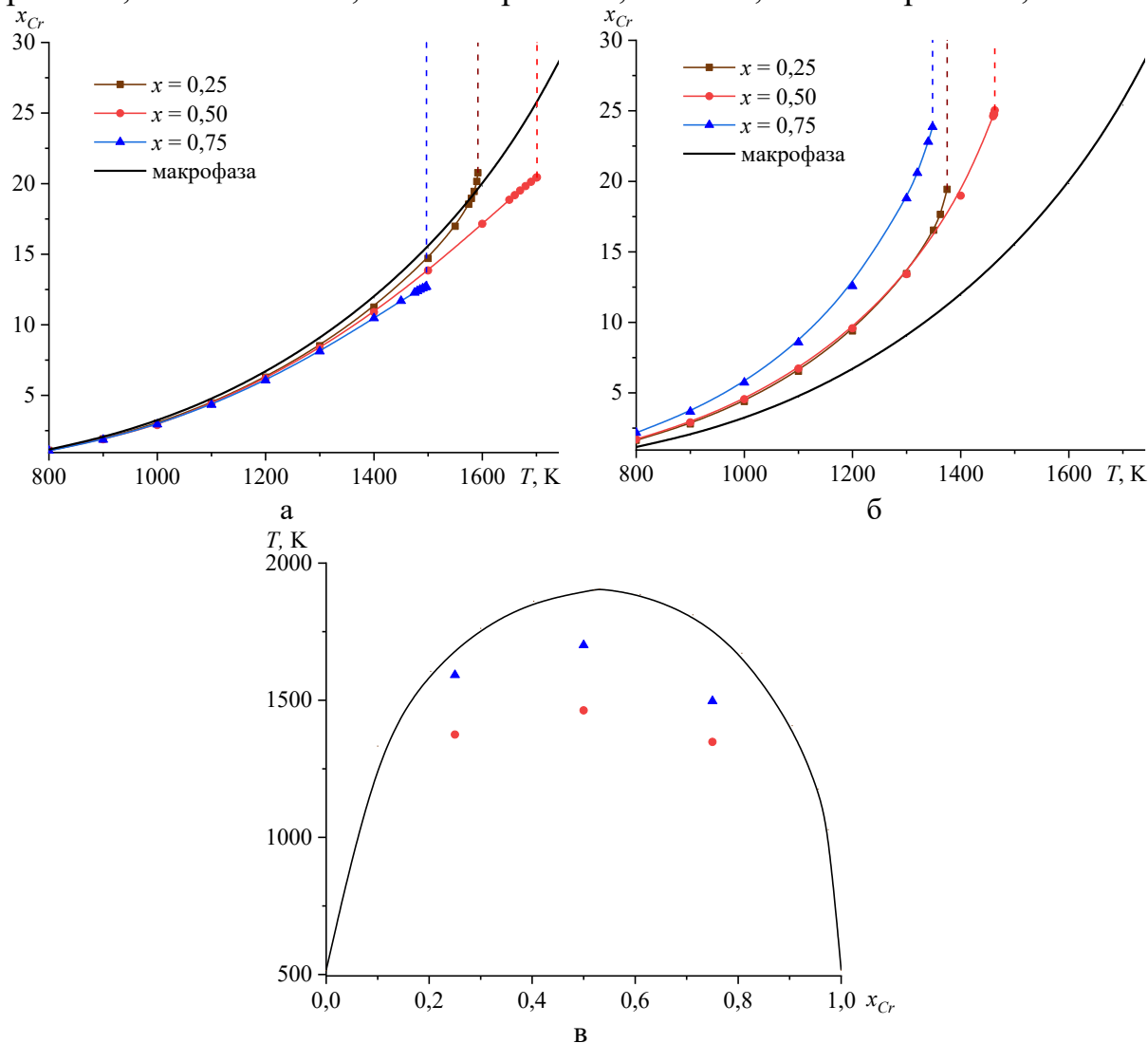


Рис. 1. а – зависимости предела растворимости  $Cr$  в  $W$  (в ат.%) для наночастиц, содержащих различную долю  $Cr(x)$ , в состоянии 1; б – зависимости предела растворимости  $Cr$  в  $W$  (в ат. %) для наночастиц, содержащих различную долю  $Cr(x)$ , в состоянии 2; в – температуры, при которых гетерогенные состояния 1 (красные кружки) и 2 (синие треугольники) исчезают, заменяясь гомогенным состоянием. Сплошной линией приведена фазовая диаграмма для макроразмерных фаз.

В свою очередь растворимость  $W$  в  $Cr$  в состоянии 1 при  $T = 1200\text{K}$  составляет  $\sim 3,66$  ат.% при  $x = 0,25$ , также возрастая до  $\sim 4,18$  ат.% при  $x = 0,75$ . В состоянии 2 при  $T = 1400\text{K}$  предел растворимости  $W$   $\sim 5,14$  ат.% при  $x = 0,25$ , существенно возрастая до  $\sim 10,85$  ат.% при  $x = 0,75$ . С ростом

$T$  в состоянии 1 растворимость  $Cr$  в  $W$  заметно возрастает в сравнении со значениями для макроразмерных фаз (сплошная линия на рис. 1 а). В состоянии 2 при повышении  $T$  растворимость  $Cr$  в  $W$  снижается в сравнении с «макроскопическими» значениями при  $x = 0,50$  и  $x = 0,75$ . При  $x = 0,25$  рассматриваемый предел растворимости ниже предела растворимости для макрофаз при «низких» температурах, будучи несколько выше его при «высоких» (см. рис. 1б). Вертикальными пунктирами на рис. 1а и 1б отмечены температуры, при которых минимум функции Гиббса, соответствующий рассматриваемому гетерогенному состоянию исчезает, переходя в положение, отвечающее гомогенному состоянию без распада раствора. Для состояния 1 данные температуры заметно ниже, чем для состояния 2: выше их гомогенное состояние, образованное из состояния 1, сосуществует с гетерогенным состоянием 2. Выше подобных  $T$  для состояния 2 гомогенное состояние становится единственным равновесным состоянием в системе. Температуры для  $x = 0,50$  в соответствии с [8, 13] могут быть отождествлены в верхней критической температурой растворения для случая наночастиц заданных объема и формы. На рис. 1в такие температуры представлены для состояний 1 (кружки) и 2 (треугольники) в случае наночастиц, содержащих 25, 50 и 75 ат.%  $Cr$ . Сплошная линия – фазовая диаграмма для макроразмерных фаз.

Полученные закономерности могут быть термодинамически интерпретированы как следствие реализации трех возможных в структуре ядро-оболочка механизмов понижения свободной энергии: 1) переноса вещества из ядра в оболочку, сопровождающегося уменьшением протяженности внутренней границы раздела; 2) преимущественного обогащения оболочки компонентом с меньшим поверхностным натяжением на границе раздела с внешней средой; 3) сохранение гомогенного состояния без образования внутренней межфазной границы (volume-controlled segregation, surface energy-controlled segregation и suppression в терминах [19]). При реализации любого из механизмов энергетический «выигрыш», связанный с уменьшением энергии границ раздела, превышает «проигрыш», связанный с формированием растворов, пересыщенных по сравнению со значениями для макрофаз. В рассматриваемой системе  $W$  имеет одновременно больший, чем у  $Cr$ , мольный объем и поверхностное натяжение на границе раздела с внешней средой [8]. Например, для наночастиц в состоянии 1 эквивалентного состава уменьшение объема частицы приводит к преимущественной реализации механизма 2 и росту доли  $Cr$  в оболочке. Для частиц того же состава в состоянии 2, как отмечено в [23], при «низких» температурах реализуется механизм 2 (доля  $W$  в оболочке падает), а при «высоких» – механизм 1, и

доля  $W$  в оболочке растет. Детально данные механизмы описаны в [20], где также рассмотрен возможный случай их конкуренции. Полученные оценки влияния исходного состава наночастиц на их равновесный фазовый состав в гетерогенном состоянии могут быть дополнены учетом влияния морфологии наночастиц и ряда других факторов [18], что в комплексе с методами учета широкого спектра реальных геометрических особенностей наночастиц [9, 10, 14-17, 23], включая фрактальные [14, 15, 23, 24], методами расчета равновесных распределений наночастиц по размерам и форме [25], а также алгоритмами определения фрактальной размерности наночастиц [26, 27] дает весь необходимый набор средств для управления фазовым составом и свойствами функциональных наноструктурированных материалов.

**Библиографический список:**

1. **Vilémová, M.** Microstructure and phase stability of W-Cr alloy prepared by spark plasma sintering / M. Vilémová, K. Illková, F. Lukáš et al. // *Fusion Engineering and Design*. – 2018. – V. 127. – P. 173-178. DOI:10.1016/j.fusengdes.2018.01.012.
2. **Hou, Q.-Q.** Microstructure and its high temperature oxidation behavior in W-Cr alloys prepared by spark plasma sintering / Q.-Q. Hou, K. Huang, L.-M. Luo et al. // *Materialia*. – 2019. – V. 6. – Art. № 100332. – 8 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100332.
3. **Bose, A.** Traditional and additive manufacturing of a new tungsten heavy alloy alternative / A. Bose, C.A. Schuh, J.C. Tobia et al. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – V. 73. – P. 22- 28. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.
4. **Tilmann, W.** Mechanical milling to foster the solid solution formation and densification in Cr-W-Si for hot-pressing of PVD target materials / W. Tilmann, A. Fehr, M. Heringhaus // *Advanced Powder Technology*. – 2021. – V.32. – I. 6. – P. 1927-1934. DOI: 10.1016/j.apt.2021.04.001.
5. **Olakanmi, E.O.** A review of selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties / E.O. Olakanmi, R.F. Cochrane, K.W. Dalgarno // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 74. – P. 401-477. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.03.002.
6. **Cordero, Z.C.** Sub-scale ballistic testing of an ultrafine grained tungsten alloy into concrete targets / Z.C. Cordero, R.R. Carpenter, C.A. Schuh, B.E. Schuster // *International Journal of Impact Engineering*. – 2016. – V. 91. – P. 1-5. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2015.11.013.
7. **Chookajorn, T.** Duplex nanocrystalline alloys: entropic nanostructure stabilization and a case study on W-Cr / T. Chookajorn, M. Park, C.A. Schuh // *Journal of Materials Research*. – 2015. – V. 30 – I. 2 – P. 151-162. DOI: 10.1557/jmr.2014.385.
8. **Шишулин, А.В.** Размерный эффект при раслаивании твердого раствора Cr-W / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – Вып. 6. – С. 574-578. DOI: 10.7868/S0002337X18060040.
9. **Geoffrion, L.-D.** Chemical ordering in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanostructures: alloy, janus or core-shell? / L.-D. Geoffrion, G. Guisbiers // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124. – I. 25. – P. 14061-14068. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04356.
10. **Mendoza-Pérez, R.** Phase diagrams of refractory bimetallic nanoalloys / R. Mendoza-Pérez, S. Muhl // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V. 22. – I. 10. – Art. № 306. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-05035-x.
11. **Shirinyan, A.** Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu-Ni alloys as a model system / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – I. 26. – P. 12385-12402. DOI: 10.1007/s10853-020-04812-2.
12. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы  $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$  / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268.
13. **Shishulin, A.V.** Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2020. – V. 93.

– I. 4. – P. 802-809. DOI: 10.1007/s10891-020-02182-9.

14. **Shishulin, A.V.** Phase equilibria in fractal core-shell nanoparticles of the  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ -  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  system: the influence of size and shape / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, V.B. Fedoseev // *Advances in Artificial Systems for Medicine and Education II*; ed. by Z. Hu, S. Petouhov, M. He. – Cham: Springer, 2020. – P. 405-413. DOI: 10.1007/978-3-030-12082-5\_37.

15. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // *Springer Proceedings in Complexity*; ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Cham: Springer, 2022. – P. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6\_30.

16. **Магомедов, М.Н.** О зависимости фазовой диаграммы сплава замещения от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 291-300. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.291.

17. **Шишулин, А.В.** Полимерные растворы в порах деформируемых матриц: фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 358-364. DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48917.292-19.

18. **Шишулин, А.В.** О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора  $Bi-Sb$  / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // *Бутлеров. сообщ.* – 2017. – Т. 51. – №7. – С. 31-37.

19. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on  $Si_x-Ge_{1-x}$  alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // *Eurasian Physical Technical Journal*. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.

20. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.V. Shishulina // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.

21. **Самсонов, В.М.** Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2011. – Т. 75. – Вып. 8. – С. 1133-1137.

22. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на переход жидкость-твердое тело в наночастицах сплава  $Cr-W$  / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – №1. – С. 16-20. DOI: 10.1134/S0002337X19010135.

23. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава  $W-Cr$  / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380.

24. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.

25. **Федосеев, В.Б.** О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 39-45. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50270.159-20.

26. **Анофриев, В.А.** К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности / В.А. Анофриев, А.В. Низенко, Д.В. Иванов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264.

27. **Shishulin, A.V.** Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // *Eurasian Physical Technical Journal*. – 2022. – V. 19. – I. 3(41). – P. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.

#### References:

1. Vilémová M., Illková K., Lukáš F. et al. Microstructure and phase stability of W-Cr alloy prepared by spark plasma sintering, *Fusion Engineering and Design*, 2018, vol. 127, pp. 173-178. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.01.012.
2. Hou Q.-Q., Huang K., Luo L.-M. et al. Microstructure and its high temperature oxidation behavior in W-Cr alloys prepared by spark plasma sintering, *Materialia*, 2019, vol. 6, art. no. 100332, 8 p. DOI: 10.1016/j.mta.2019.100332.
3. Bose A., Schuh C.A., Tobia J.C. et al. Traditional and additive manufacturing of a new tungsten heavy alloy alternative, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, vol. 73, pp. 22-28. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.

4. Tilmann W., Fehr A., Heringhaus M. Mechanical milling to foster the solid solution formation and densification in Cr-W-Si for hot-pressing of PVD target materials, *Advanced Powder Technology*, 2021, vol. 32, issue 6, pp. 1927-1934. DOI: 10.1016/j.apt.2021.04.001.
5. Olakanmi E.O., Cochrane R.F., Dalgarno K.W. A review of selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties, *Progress in Materials Science*, 2015, vol. 74, pp. 401-477. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.03.002.
6. Cordero Z.C., Carpenter R.R., Schuh C.A., Schuster B.E. Sub-scale ballistic testing of an ultrafine grained tungsten alloy into concrete targets, *International Journal of Impact Engineering*, 2016, vol. 91, pp. 1-5. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2015.11.013.
7. Chookajorn T., Park M., Schuh C.A. Duplex nanocrystalline alloys: entropic nanostructure stabilization and a case study on W-Cr, *Journal of Materials Research*, 2015, vol. 30, issue 2, pp. 151-162. DOI: 10.1557/jmr.2014.385.
8. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Size effect in the phase separation of Cr-W solid solutions, *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, issue 6, pp. 546-549. DOI: 10.1134/S0020168518050114.
9. Geoffrion L.-D., Guisbiers G. Chemical ordering in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanostructures: alloy, janus or core-shell? *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, issue 25, pp. 14061-14068. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04356.
10. Mendoza-Pérez R., Muhl S. Phase diagrams of refractory bimetallic nanoalloys, *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, vol. 22, issue 10, art. no. 306, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-05035-x.
11. Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu-Ni alloys as a model system, *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, issue 26, pp. 12385-12402. DOI: 10.1007/s10853-020-04812-2.
12. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Nekotorye osobennosti vysokotemperaturnykh fazovykh ravnovesij v nanochastitsakh sistemy  $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$  [Several peculiarities of high-temperature phase equilibria in nanoparticles of the  $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$  system], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268. (in Russian).
13. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2020, vol. 93, issue 4, pp. 802-809. DOI: 10.1007/s10891-020-02182-9.
14. Shishulin A.V., Potapov A.A., Fedoseev V.B. Phase equilibria in fractal core-shell nanoparticles of the  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ - $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  system: the influence of size and shape, *Advances in Artificial Systems for Medicine and Education II*, ed. by Z. Hu, S. Petouhov, M. He, Cham, Springer, 2020, pp. 405-413. DOI: 10.1007/978-3-030-12082-5\_37.
15. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance, *Springer Proceedings in Complexity*, ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis, Cham, Springer, 2022, pp. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6\_30.
16. Magomedov M.N. O zavisimosti fazovoy diagrammy splava zamescheniya ot razmera i formy nanokristalla [On the dependence of the phase diagram of a substitution alloy on the size and shape of a nanocrystal], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 291-300. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.291. (in Russian).
17. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Stratifying polymer solutions in microsized pores: phase transitions induced by deformation of a porous material, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 3, pp. 340-346. DOI: 10.1134/S1063784220030238.
18. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. O vliyaniy vneshnej sredy na fazovye ravnovesiya v sisteme malogo ob"ema na primere raspada tverdogo rastvora Bi-Sb [Environment-dependent phase equilibria in a small-volume system in the case of the decomposition of Bi-Sb solid solutions], *Butlerovskiye soobscheniya [Butlerov Communications]*, 2017, vol. 51, issue 7, pp. 31-37. (In Russian).
19. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on  $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$  alloys), *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue 4(38), pp. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.
20. Shishulin A.V., Shishulina A.V. One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2022, vol. 95, issue 6, pp. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.
21. Samsonov V.M., Demenkov D.E., Karacharov V.I., Bembel' A.G. Fluctuation approach to the problem of thermodynamics' applicability to nanoparticles, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2011, vol. 75, issue 8, pp. 1073-1077. DOI: 10.3103/S106287381108034X.



22. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Effect of initial composition on the liquid-solid phase transition in Cr-W alloy nanoparticles, *Inorganic Materials*, 2019, vol. 55, issue 1, pp. 14-18. DOI: 10.1134/S0020168519010138.
23. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Ravnovesnyj fazovyy sostav i vzaimnaya rastvorimost' komponentov v nanochastitsakh fraktal'noj formy tyazhelogo psevdosplava W-Cr [Equilibrium phase composition and mutual solubilities in fractal nanoparticles of the W-Cr heavy pseudo-alloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380 (in Russian).
24. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskih plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography]. Tver: Tver State University Publ., 2019, 168 p. (In Russian).
25. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. On the size distribution of dispersed fractal particles, *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue 1, pp. 34-40. DOI: 10.1134/S1063784221010072.
26. Anofriev V.A., Nizenko A.V., Ivanov D.V. et al. K problem avtomatizatsii protsessa opredeleniya fraktal'noj razmernosti [To the problem of automation of the process of determination of the fractal dimension], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264 (in Russian).
27. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2022, vol. 19, issue 3(41), pp. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.

*Short Communication*

**INFLUENCE OF THE INITIAL COMPOSITION ON THE PHASE EQUILIBRIA IN THE  
CASE OF THE SOLID PHASE SEPARATION IN BINARY ALLOY NANOPARTICLES  
(EXEMPLIFYING ON THE W-Cr SYSTEM)**

A.V. Shishulin<sup>1</sup>, A.V. Shishulina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Pleiades Publ. Ltd, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299

**Abstract:** Due to a unique set of physico-chemical properties, nanoparticle-fabricated heavy tungsten pseudo-alloys with the ultrafine-grained structure have become an object of a strong interest among researchers in the case of the up-to-date additive powder metallurgy technologies. In this paper, the peculiarities of the phase composition have been simulated in the framework of a thermodynamic approach to core-shell nanoparticles of a stratifying solid solution using the heavy *W-Cr* pseudo-alloy as an example. For a two-component system with the phase separation in the solid state, a specific effect has been demonstrated which consists in the fact that, unlike system in the macroscopic state, it is not only the volume fraction of co-existing phases but also their equilibrium composition varies depending on the initial composition of a the system. For two different heterogeneous states of a core-shell structure, the thermal stability areas have been obtained along with temperature-dependent equilibrium phase compositions of the system in each state. A thermodynamic interpretation of the obtained results has been described based on three possible mechanisms of reducing the free energy of the system.

**Keywords:** *nanoparticles, phase separation, chemical thermodynamics, solubility, core-shell, tungsten, chromium.*

*Шишулин Александр Владимирович – к.х.н., PleiadesPubl., Ltd.*

*Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»*

*Alexander V. Shishulin – Ph.D., Pleiades Publ., Ltd.*

*Anna V. Shishulina – Ph.D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University*

Поступила в редакцию/received: 02.09.2023; после рецензирования/reviced: 30.09.2023; принята/accepted: 04.10.2023.