

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

УДК544.3.01, 544.22, 514.8

Оригинальная статья

**РАВНОВЕСНЫЙ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ВЗАИМНАЯ
РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В НАНОЧАСТИЦАХ
ФРАКТАЛЬНОЙ ФОРМЫ ТЯЖЕЛОГО ПСЕВДОСПЛАВА W - Cr**

А.В. Шишулин¹, А.В. Шишулина^{2,3}

¹ФГБУН «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук»

603137, Россия, Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

²Дзержинский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Нижегородского
государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева»

606026, Россия, Дзержинск, ул. Гайдара, 57

³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

603137, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

chichouline_alex@live.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380

Аннотация: В рамках термодинамического подхода смоделировано влияние геометрических факторов на фазовые равновесия в наночастицах расслаивающихся твердых растворов системы W – Cr с конфигурацией *core-shell*. Получены зависимости взаимных растворимостей компонентов как функции фрактальной размерности частицы, и показано существенное изменение областей составов твердых растворов и термической устойчивости гетерогенных состояний в наночастицах различной формы.
Ключевые слова: распад раствора, растворимость, эффект формы, *core-shell*, вольфрам, хром, фрактальная размерность.

1. Введение

Наноструктурированные тяжелые псевдосплавы на основе вольфрама привлекают повышенный интерес как с точки зрения широкой области их применения, так и в качестве уникальных объектов для исследования физико-химических особенностей наноматериалов [1-5]. Псевдосплавы системы W – Cr, благодаря высокой коррозионной стойкости при повышенных температурах [1, 2], возможности самопассивации [1], а также повышенному сопротивлению разрушению в условиях динамического нагружения [3] и ряду других особенностей [4] обладают целым рядом биомедицинских и специальных приложений.

Получение массивных поликристаллических образцов сплавов данной системы, как правило, производится с использованием технологий твердофазного спекания наночастиц [1, 2, 5], при этом одним из основных путей оптимизации свойств этих материалов является формирование пересыщенных твердых растворов [1] или зернограничных сегрегаций с повышенной долей растворенного компонента [4]. В макроскопическом состоянии сплавы системы W – Cr, не образуют непрерывного ряда твердых растворов, расслаиваясь с верхней критической температурой растворения (ВКТР) ~ 1900 К без интерметаллидных фаз [1, 4, 6].

Следует отметить, что рассмотрение фазовых равновесий в системах нанометрового размера требует учета характерных особенностей. Данные особенности проявляются в существенной зависимости взаимных растворимостей компонентов и объемных долей сосуществующих фаз от объема [6-12], формы частицы [8-11], термодинамических характеристик внешней среды [12] и ряда других факторов [13]. При этом равновесный фазовый состав наноразмерных систем может существенно отличаться от фазового состава систем макроскопического размера и может быть смоделирован методами равновесной химической термодинамики [6-13] или в рамках ряда других подходов [14, 15].

2. Методика моделирования и описание результатов

Объектом моделирования являются наночастицы системы $W-Cr$ эквивалентного состава несферической формы. Частицы содержат то же количество вещества, что и сфера идентичного состава диаметром 40 нм. Предполагается, что при распаде твердого раствора в частице образуется единичное сферическое включение твердого раствора, окруженное слоем твердого раствора другого состава (core-shell-структура [9-13, 16]). Для описания геометрических характеристики реальных частиц сложной неправильной формы удобно использование методов фрактальной геометрии [10, 11, 17, 18]. В рамках данного подхода форма частиц характеризуется величиной фрактальной размерности D , задающей связь площади внешней поверхности A и объема V : $A = CV^{2/D}$. Здесь C – численный коэффициент, согласующий размерности и полагаемый без ограничения общности равным 4π в дальнейших расчетах [10,11,18-20]. Для простых геометрических структур $D = 3,00$, для структур со сложной морфологией (см. примеры на рис. 1 а) фрактальная размерность $D < 3,00$ и может не являться целым числом.

Основные уравнения модели фазовых равновесий в частицах расслаивающихся твердых растворов фрактальной формы приведены в [10, 11, 18, 20]. Критерием равновесного фазового состава системы является минимум функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела. Функция Гиббса системы $W-Cr$, полученная в рамках полиномиальной модели Реддлиха-Кистера, как и параметры системы, приведена в [6], где влияние формы наночастицы не рассматривалось.

Как показано в [6, 10-12, 18], система с конфигурацией core-shell имеет два термодинамически устойчивых гетерогенных состояния, отличающихся взаимным расположением сосуществующих твердых растворов. При макроскопическом размере системы, где энергетический вклад межфазных границ мал, равновесный фазовый состав в обоих состояниях соответствует справочным данным. В системе нанометрового

размера значительный энергетический вклад межфазных границ приводит к смещению минимумов функции Гиббса, в результате чего равновесные составы и объемы сосуществующих фаз в этих состояниях отличаются от справочных значений для макросистем, различаются между собой и зависят от объема и формы наночастицы. Ниже и на рис. 1 состояние 1 – состояние с core-фазой на основе W , состояние 2 – с core-фазой на основе Cr . Зависимости равновесного фазового состава от морфологии наночастиц представлены на рис. 1 б, 1 в.

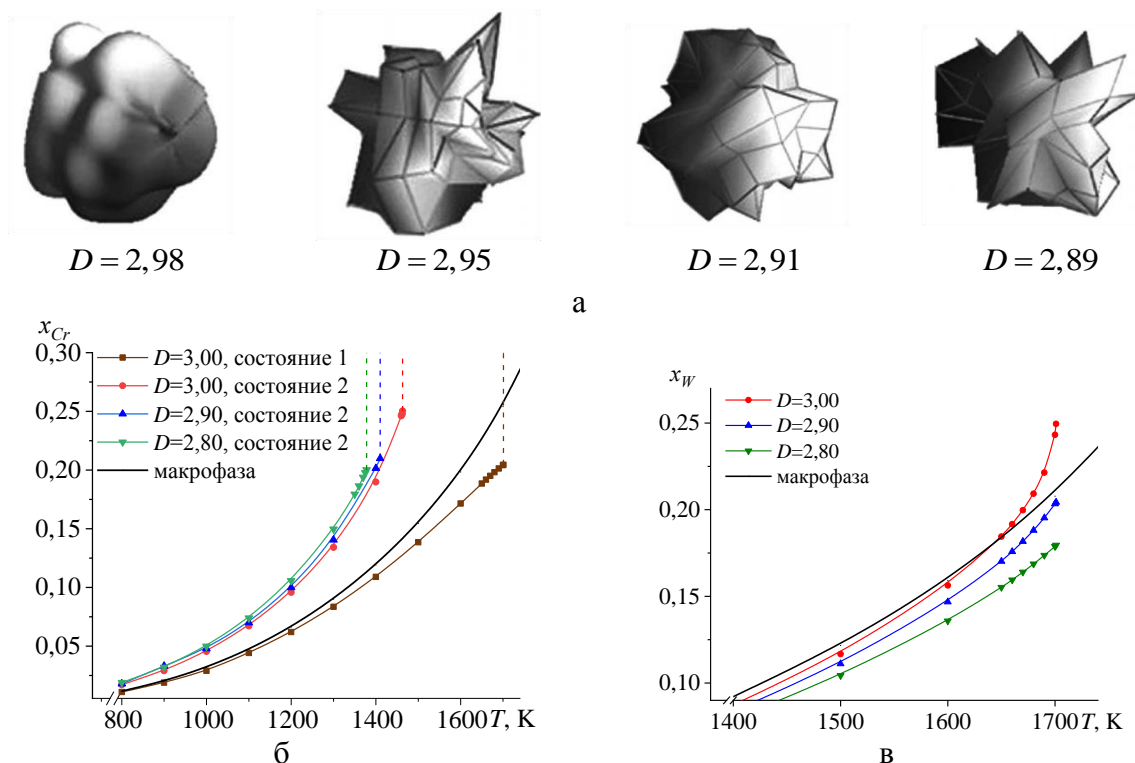


Рис. 1. а – примеры фрактальных структур с различными D , б – температурные зависимости растворимости (в ат. долях) Cr в W для частиц с различными состояниями core-shell-структуры и различными D , в – температурные зависимости растворимости (в ат. долях) Cr в W для частиц с различными D в состоянии 1. Необходимые пояснения даны в тексте.

Влияние морфологии наночастиц на предел растворимости Cr в W при различных температурах проиллюстрировано на рис. 1 б, где сплошной линией без маркеров приведена зависимость для макросистемы. Для состояния с core-фазой на основе Cr (состояние 2) уменьшение размера частицы и «усложнение» ее формы (уменьшение фрактальной размерности D) сопровождается существенным ростом растворимости Cr , например, составляя ~ 9 ат.% при $T = 1300$ К в системе макроскопического размера, предел растворимости в наночастице рассматриваемого объема с $D = 2,90$ и $D = 2,80$ увеличивается до ~ 14 и ~ 15 ат.% соответственно.

Вертикальными пунктирами на рис. 1 б отмечены температуры, при которых минимум функции Гиббса, отвечающий гетерогенному состоянию 2, исчезает, переходя в положение, соответствующее гомогенному состоянию без распада раствора. Аналогичная температура для состояния 1 выше, чем для состояния 2 (см. рис. 1 б), и при еще более высоких температурах гомогенное состояние становится единственно возможным в системе. В соответствии с [6, 10, 12, 18], эти температуры могут быть отождествлены с ВКТР наночастицы данного объема и формы в состояниях 1 и 2. Для рассмотренных нанообъектов ВКТР ниже ВКТР для системы в макроскопическом состоянии, и для наночастицы в состоянии 2 он заметно снижается с уменьшением фрактальной размерности (на 300–400 К). В свою очередь для наночастиц в состоянии 1 ВКТР и растворимость C_r в W менее чувствительны к изменению D (но существенно снижаются при уменьшении объема частицы [6]). Уменьшение D слабо изменяет растворимость W в C_r в состоянии 2.

Зависимость предела растворимости W в C_r от фрактальной размерности для наночастиц в состоянии 1 приведена на рис. 1 в. Обращает на себя внимание, что уменьшение D приводит к падению растворимости W в C_r , и при $D < 2,90$ предел растворимости для наночастиц рассмотренного объема ниже соответствующего значения для макросистемы при любой температуре. Важно отметить, что для наночастицы с $D = 3,00$ при температурах вблизи ВКТР растворимость W в C_r существенно превышает растворимость в системе макроскопического размера, но при более низких температурах предел растворимости в наночастицах несколько ниже макроскопического значения (см. рис. 1 в).

3. Заключение

Полученные закономерности являются следствием понижения системой собственной свободной энергии путем переноса вещества из внутренней фазы и уменьшения протяженности внутренней границы раздела (механизм 1), а также путем преимущественного обогащения shell-фазы компонентом с меньшей поверхностной энергией на границе раздела с внешней средой, что приводит к уменьшению энергии внешней границы раздела (механизм 2, энергетический вклад внутренней (core-shell) границы существенно ниже, см. подробнее в [6, 10-13, 18-20]). В рассматриваемой системе W имеет одновременно больший, чем у C_r , мольный объем и поверхностную энергию на границе раздела с внешней средой [6]. Для наночастиц в состоянии 2 уменьшение объема частицы и ее фрактальной размерности приводит к преимущественной реализации механизма 2 и росту доли C_r в shell-фазе. В состоянии 1 при «низких» (см. рис. 1 в) температурах уменьшение объема наночастицы с $D = 3,00$

сопровождается реализацией механизма 2 и падением доли W в shell-фазе, в то время как при «высоких» температурах – механизма 1, и доля W в shell-фазе растет. Уменьшение D при любой температуре вызывает реализацию механизма 2 (подробнее о различных механизмах понижения свободной энергии наноразмерной системы и «конкуренции» между ними см. [19-21]). Следует отметить, что полученные оценки влияния морфологии наночастиц на их равновесный фазовый состав могут быть дополнены учетом также ряда других специфических для наноразмерных систем факторов [12, 13], и в комплексе с развитием физико-химических методов синтеза наноразмерных объектов задаваемой морфологии (см. [22-23] и ссылки там) представляют дополнительные возможности управления составом и свойствами [10, 11] наноструктурных материалов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН, а также при поддержке РФФИ (проект № 18-08-01356-а).

Библиографический список:

1. **Vilémová, M.** Microstructure and phase stability of $W-Cr$ alloy prepared by spark plasma sintering / M. Vilémová, K. Illková, F. Lukáš, J. Matějček, J. Klečka, J. Leitner // *Fusion Engineering and Design*. – 2018. – V. 127. – P. 173-178.
2. **Нюу, 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.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **Ivas, T.** Phase diagram of CeO_2-CoO for nano-sized powders / T. Ivas, A.N. Grundy, E. Povoden-Karadeniz, L.J. Gauckler // *CALPHAD*. – 2012. – № 36. – P. 57-64.
8. **Ghasemi, M.** Size- and shape-dependent phase diagram of $In-Sb$ nano-alloys / M. Ghasemi, Z. Zanolli, M. Stankovski, J. Johansson // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7. – I. 41. – P. 17387-17396.
9. **Guisbiers, G.** $Cu-Ni$ nano-alloy: mixed, core-shell or janus nano-particle? / G. Guisbiers, S. Khanal, F. Ruis-Zepeda, et al. // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – I. 24. – P. 14630-14635.
10. **Шишулин, А.В.** Фоновая теплопроводность и фазовые равновесия в наночастицах системы $Bi-Sb$ фрактальной формы / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // *Журнал технической физики*. – 2019. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 556-561.

11. **Шишулин, А.В.** О взаимной растворимости компонентов каталитической системы *Pt–Au* в частицах субмикронного размера / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 3. – С. 334-338.
12. **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 // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – Вып. 7. – С. 31-37.
13. **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. – Вып. 1. – С. 16-20.
14. **Мясниченко, В.С.** Влияние внешнего давления на температуру фазовых переходов в биметаллических серебродержащих наночастицах / В.С. Мясниченко, В.В. Кулагин, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, Л. Кириллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 259-265.
15. **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.
16. **Байдышев, В.С.** Компьютерное моделирование процесса формирования ядро-оболочечных частиц *Cu@Si* / В.С. Байдышев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 64-72.
17. **Иванов, Д.В.** О «технологических» свойствах наноразмерных пленок никеля и меди / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Шиманская, Е.В. Романовская, М.С. Афанасьев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 291-303.
18. **Shishulin, A.V.** Phase equilibria in fractal core-shell nanoparticles of the *Pb₅(VO₄)₃Cl–Pb₅(PO₄)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. In: AIMEE2018 2018. Advances in Intelligent Systems and Computing; ed. by Z. Hu, S. Petouhov, M. He. – Springer, Cham, 2020. – V. 902. – P. 405-413.
19. **Шишулин, А.В.** К вопросу о плавлении наночастиц фрактальной формы (на примере системы *Si–Ge*) / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 9. – С. 1420-1426.
20. **Shishulin, A.V.** On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 278. – P. 363-367.
21. **Шишулин, А.В.** Особенности фазовых превращений растворов полимеров в деформируемых пористых матрицах / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45. – Вып. 14. – С. 10-12.
22. **Torresan, M.F.** Structural characterization of *Au* nano bipyramids: reshaping under thermal annealing, capping agent effect and surface decoration with *Pt* / M.F. Torresan, P.C. Angelomé, L. Bazán-Díaz, et al. // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – № 20. – P. 205701-1-205701-25.
23. **Polomares-Báez, J.P.** The decmon: a new nanoparticle shape along the truncation path from the icosahedrons to the dodecahedron / J.P. Polomares-Báez, J.M. Montejano-Carrizales, G. Guisbiers, et al. // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – № 42. – P. 425701-1-425701-10.

References

1. **Vilémová, M.** Microstructure and phase stability of $W-Cr$ alloy prepared by spark plasma sintering / M. Vilémová, K. Illková, F. Lukáš, J. Matějček, J. Klečka, J. Leitner // *Fusion Engineering and Design*. – 2018. – V. 127. – P. 173-178.
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.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **Shishulin, A.V.** Size effect in the phase separation of $Cr-W$ solid solutions / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // *Inorganic Materials*. – 2018. – V. 54. – I. 6. – P. 546-549.
7. **Ivas, T.** Phase diagram of CeO_2-CoO for nano-sized powders / T. Ivas, A.N. Grundy, E. Povoden-Karadeniz, L.J. Gauckler // *CALPHAD*. – 2012. – № 36. – P. 57-64.
8. **Ghasemi, M.** Size- and shape-dependent phase diagram of $In-Sb$ nano-alloys / M. Ghasemi, Z. Zanolli, M. Stankovski, J. Johansson // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7. – I. 41. – P. 17387-17396.
9. **Guisbiers, G.** $Cu-Ni$ nano-alloy: mixed, core-shell or janus nano-particle? / G. Guisbiers, S. Khanal, F. Ruis-Zepeda, et al. // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – I. 24. – P. 14630-14635.
10. **Shishulin, A.V.** Phonon thermal conductivity and phase equilibria of fractal $Bi-Sb$ nanoparticles / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina // *Technical Physics*. – 2019. – V. 64. – I. 4. – P. 512-517.
11. **Shishulin, A.V.** On mutual solubility in submicron-sized particles of the $Pt-Au$ catalytic system / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // *Kinetics and Catalysis*. – 2019. – V. 60. – I. 3. – P. 315-319.
12. **Shishulin, A.V.** On the influence of the external environment on phase equilibria in a small-volume system using the example of solid solution decomposition $Bi-Sb$ / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina // *Butlerovskie soobshcheniya*. – 2017. – V. 51. – I. 7. – P. 31-37. (in Russian).
13. **Shishulin, A.V.** Effect of initial composition on the liquid–solid phase transition in $Cr-W$ alloy nanoparticles / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // *Inorganic Materials*. – 2019. – V. 55. – I. 1. – P. 14-18.
14. **Myasnichenko, V.S.** Effect of external pressure on the phase transition temperature in bimetallic argentic nanoparticles / V.S. Myasnichenko, V.V. Kulagin, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, L. Kirilov // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2016. – I. 8. – P. 259-265.
15. **Magomedov, M.N.** On the dependence of the phase diagram of a substitutional alloy on size and shape of a nanocrystal / M.N. Magomedov // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2017. – I. 9. – P. 291-300.

16. **Bajdyshev, V.S.** Computer simulation of the $Cu@Si$ core-shell nanoparticles formation / V.S. Bajdyshev // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 64-72. (In Russian).
17. **Ivanov, D.V.** About «technological» properties of nano-sized nickel and copper films / D.V. Ivanov, A.S. Antonov, N.Yu. Sdobnyakov, H.N. Shimanskaya, E.V. Romanovskaia, M.S. Afanasiev // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 291-303. (in Russian).
18. **Shishulin, A.V.** Phase equilibria in fractal core-shell nanoparticles of the $Pb_5(VO_4)_3Cl-Pb_5(PO_4)_3Cl$ 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. In: AIMEE2018 2018. Advances in Intelligent Systems and Computing; ed. by Z. Hu, S. Petouhov, M. He. – Springer, Cham, 2020. – V. 902. – P. 405-413.
19. **Shishulin, A.V.** Melting behavior of fractal-shaped nanoparticles (the example of $Si-Ge$ system) / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina // Technical Physics. – 2019. – V. 64. – I. 9. – P. 1343-1349.
20. **Shishulin, A.V.** On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 278. – P. 363-367.
21. **Shishulin, A.V.** Peculiarities of phase transformations of polymer solutions in deformable porous matrices / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Technical Physics Letters. – 2019. – V. 45. – I. 7. – P. 697-699.
22. **Torresan, M.F.** Structural characterization of Au nano bipyramids: reshaping under thermal annealing, capping agent effect and surface decoration with Pt / M.F. Torresan, P.C. Angelomé, L. Bazán-Díaz, et al. // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – № 20. – P. 205701-1-205701-25.
23. **Polomares-Báez, J.P.** The decmon: a new nanoparticle shape along the truncation path from the icosahedrons to the dodecahedron / J.P. Polomares-Báez, J.M. Montejano-Carrizales, G. Guisbiers, et al. // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – № 42. – P. 425701-1-425701-10.

Original paper

**EQUILIBRIUM PHASE COMPOSITION AND MUTUAL SOLUBILITIES IN FRACTAL
NANOPARTICLES OF THE W-Cr HEAVY PSEUDO-ALLOY**

A.V. Shishulin¹, A.V. Shishulina^{2,3}

¹*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, Russia*

²*R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University,
Dzerzhinsk, Russia*

³*N.I. Lobachevsky National Research Nizhny Novgorod State University,
Nizhny Novgorod, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380

Abstract: The influence of the nanomorphology on phase equilibria in core-shell nanoparticles of the stratifying $W-Cr$ solid solutions has been simulated using methods of the equilibrium chemical thermodynamics. The nanoparticle shape has been determined by the value of the fractal dimension. The dependences of the mutual solubilities on the fractal dimension of nanoparticles have been calculated and some significant changes in the thermal stability of heterogeneous states in nanoparticles of different shapes have been revealed.

Keywords: decomposition of solid solutions, solubility, shape effect, core-shell, tungsten, chromium,

fractal dimension.

Шишулин Александр Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории поисково-прикладных исследований ФГБУН «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева», доцент кафедры методов контроля производства и хроматографии ФГАОУ ВО «Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского»

Alexander V. Shishulin – Junior Researcher, Laboratory of Applied Research, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences.

Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, Department of Chemical and Food Technologies of R.E Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Department of Manufacturing Control and Chromatography of N.I. Lobachevsky National Research Nizhny Novgorod State University

Поступила в редакцию/received: 15.08.2019; после рецензирования/ revised: 16.09.2019; принята/accepted 09.10.2019.