

**О еще одной особенности высокотемпературных фазовых равновесий
в наночастицах тяжелого псевдосплава Cr_x-W_{1-x}**

А.В. Шишулин, А.В. Шишулина

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/2025.17.328

Аннотация: Благодаря уникальному набору физико-химических свойств тяжелые вольфрамовые псевдосплавы с ультрамелкозернистой структурой, полученные из наночастиц современными методами порошковой металлургии, стали объектом повышенного интереса. В данной работе в рамках термодинамического подхода смоделированы особенности равновесного фазового состава наночастиц Cr_x-W_{1-x} сферической формы различного диаметра с различной долей Cr со структурой «ядро-оболочка» между температурами ликвидуса и солидуса. Получены примеры зависимостей равновесных составов твердой и жидкой фаз от диаметра частицы, продемонстрировано, что данные зависимости существенно отличаются при различном взаимном расположении твердой и жидкой фаз в структуре «ядро-оболочка». Результаты дополнены рассмотрением эффекта исходного состава, состоящего в зависимости не только объемной доли сосуществующих фаз, но и их состава, от доли Cr в исходной частице. Для визуализации части описанных эффектов использованы предложенные авторами ранее θ -диаграммы. Представлена термодинамическая интерпретация полученных закономерностей на основе трех возможных механизмов понижения свободной энергии системы.

Ключевые слова: наночастицы, химическая термодинамика, ликвидус, солидус, структура «ядро-оболочка», вольфрам, хром.

Шишулин Александр Владимирович – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

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

Short Communication

**One more peculiarity of high-temperature phase equilibria in nanoparticles of the Cr_x-W_{1-x}
heavy pseudo-alloy**

A.V. Shishulin, A.V. Shishulina

R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.328

Abstract: Thanks to a unique set of physicochemical properties, nanoparticle-fabricated heavy tungsten pseudo-alloys with ultrafine-grained structures, manufactured using modern powder metallurgy methods, have become a subject of increased interest among researchers. In this study, within a thermodynamic approach, the features of the equilibrium phase composition of spherical Cr_x-W_{1-x} nanoparticles of various diameters with different Cr fractions and a *core-shell* structure have been simulated in the temperature range between the liquidus and solidus. Examples of the dependencies of the equilibrium compositions of solid and liquid phases on the particle diameter have been obtained; it has been demonstrated that these dependencies significantly differ depending on the relative arrangement of solid and liquid phases within the *core-shell* structure. The results are complemented by an analysis of the effect of the initial composition, which consists in a dependence not only of the volume fraction of coexisting phases but also of their composition on the initial chromium content in a particle. To visualize some of these effects, some specific θ -diagrams have been applied, being previously suggested by the authors. A thermodynamic interpretation of the observed effects is presented based on three possible mechanisms for reducing the free energy of the system.

Keywords: nanoparticles, chemical thermodynamics, liquidus, solidus, core-shell structure, tungsten, chromium.

Alexander V. Shishulin – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, ORCID: 0000-0003-2370-5313

Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, ORCID: 0009-0000-0681-5022

Поступила в редакцию/received: 13.07.2025; после рецензирования/reviised: 02.09.2025; принята/accepted 14.09.2025.

Тяжелые псевдосплавы на основе W (компоненты которых ограничено растворимы друг в друге, а материал получен методами, отличными от прямого легирования) привлекают значительный интерес исследователей благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств в ультрамелкозернистом состоянии. Псевдосплавы системы $Cr_x - W_{1-x}$ отличаются высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах и абляционной стойкостью [1, 2], возможностью самопассивации при окислении [1], значительной стойкостью к разрушению в условиях динамического нагружения [3] и целым рядом других особенностей [4, 5], которые в совокупности обеспечивают большое число конструкционных и специальных приложений для таких сплавов. К примеру, система $Cr_x - W_{1-x}$ рассматривается как одна из наиболее перспективных для применения в термоядерном синтезе [6], особенно в качестве материала первой стенки и дивертора реакторов типа ITER и DEMO; в этом случае самопассивация при окислении значительно снижает летучесть материала по сравнению с чистым W в условиях LoVA (Loss-of-Vacuum Accident – окисление при аварийной разгерметизации камеры, когда чистый раскаленный ($\sim 1000^\circ\text{C}$ и выше) вольфрам окисляется до летучего WO_3 , что приводит к катастрофической потере материала и радиоактивному загрязнению). В качестве сердечников для высокоскоростных ударов [3] система $Cr_x - W_{1-x}$ сочетает отсутствие пирофорности, относительно невысокую канцерогенность, относительно высокую пластичность и меньший риск преждевременного разрушения, эффективность против многослойных преград, достаточную склонность к адиабатическому сдвигу и высокую достижимую плотность при применении технологий консолидации наночастиц [7].

При получении современных наноструктурированных функциональных материалов значительную роль играют методы порошковой металлургии с участием жидкой фазы, например, электронно-лучевая наплавка (electron beam melting) и особенно селективное лазерное сплавление (selective laser melting – SLM [8]). Основным преимуществом SLM является возможность создания изделий сложной формы с высокой точностью соответствия геометрической модели (дополненная

совместимостью с САD-системами) при высоком коэффициенте использования материала, а также достаточно низкой шероховатостью поверхности (сравнительно с другими аддитивными технологиями порошковой металлургии) [8].

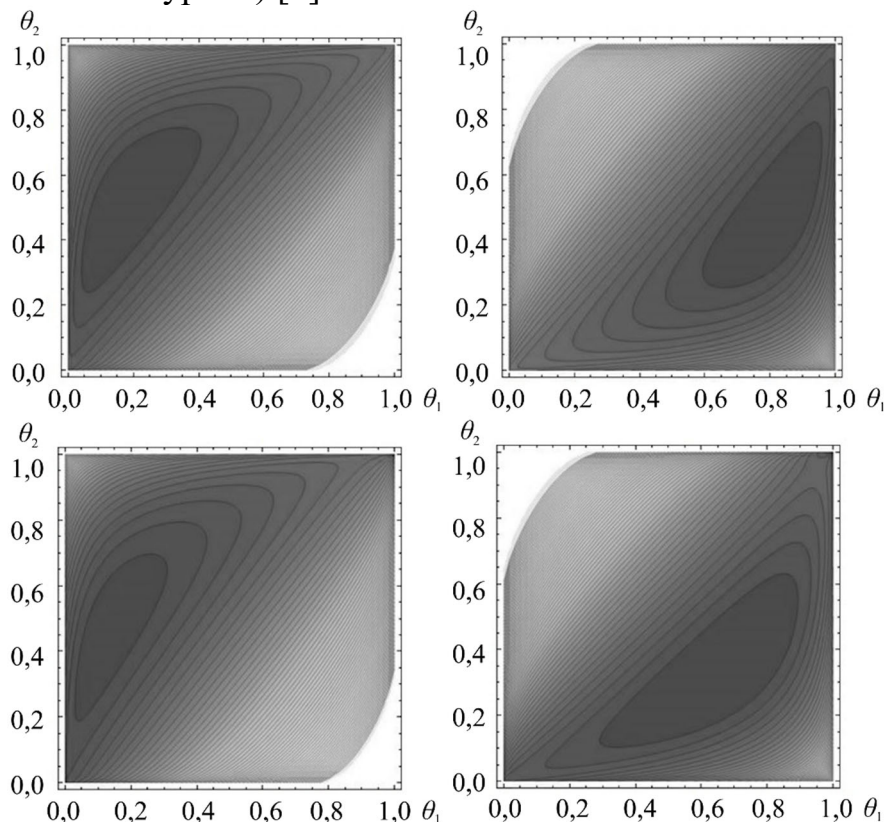


Рис. 1. θ -диаграммы для частиц эквиатомного состава при $T = 2600$ К для случая с твердой core-фазой (левый столбец) и с твердой shell-фазой (правый столбец). Верхний ряд соответствует макроразмерным фазам (симметричные минимумы), нижний ряд – частице с $d = 40$ нм (минимумы смещены, симметрия минимумов нарушена).

Технология SLM характеризуется большой гибкостью, что позволяет создавать уникальные изделия с высокими характеристиками, – но одновременно с этим высокой чувствительностью к используемым режимам. В качестве базовых параметров для SLM традиционно рассматривают мощность лазера, скорость сканирования, толщину слоя, температуру подложки, диаметр пятна лазера (или расстояние между дорожками сплавления), а также целый ряд параметров с общим названием «тактики сканирования», описывающий набор траекторий, которыми заполняется сечение, последовательность их выполнения в слое и изменения при переходе между слоями. Следует отметить, что на точность внутренней геометрии создаваемого объекта и свойства образующего его материала существенно влияет (особенно при характерном размере элемента, сопоставимом с диаметром лазерного пятна) сочетание градиентов температур и закономерностей фазовых превращений (плавления, последующей кристаллизации), которые в

наноструктурированных системах (нанопорошках) обладают целым рядом характерных особенностей [9, 10]. Эти особенности включают в себя зависимости положения ликвидуса и солидуса, состава и объемной доли жидкой и твердой фаз, температурного интервала области гетерогенности от объема наноразмерных фаз [10-15], формы межфазных границ [14], а также целого ряда других факторов [13, 15]. Рассмотрение подобных эффектов возможно в рамках молекулярно-динамического [16], термодинамического [17] и некоторых других подходов [18], при этом применимость термодинамических методов при анализе фазовых равновесий, на наш взгляд, исчерпывающе рассмотрена в [19]. Настоящая глава является продолжением цикла [20-24], посвященного фазовым равновесиям в наноструктурированных псевдосплавах системы $Cr_x - W_{1-x}$ в твердом [20, 22-24] и жидком состояниях [21], ниже проанализирован, в частности, ранее не рассматривавшийся для данной системы эффект, связанный с существенными отличиями равновесного фазового состава при различном взаимном расположении фаз, вместе с реакцией фазовых равновесий на изменение характерного размера. Объектом моделирования являются наночастицы сферической формы с долей хрома x , имеющие в твердом состоянии при комнатной температуре диаметр d . Как и в [21], предполагается, что в гетерогенном состоянии в частице реализуется структура «ядро – оболочка» (core-shell), при этом отдельно рассматриваются случаи, когда оболочка (shell) находится в жидком, а ядро (core) – в твердом состоянии (плавление наночастицы), и наоборот (кристаллизация с поверхности). Равновесный фазовый состав системы находится минимизацией функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела (основные уравнения разработанной авторами модели приведены, например, в [14, 15]). Параметры используемых моделей реального раствора приведены в [21], температурные зависимости мольных объемов с учетом скачка объема при плавлении – в [25], поверхностные энергии жидких и твердых растворов $Cr_x - W_{1-x}$ получены в линейном приближении (см. [21] и ссылки там); энергии границы «твердое тело – расплав» рассчитываются с помощью уравнения Жирифалко-Гуда в упрощенном виде [14, 15] (вычислительный эксперимент с использованием, например, уравнения Батлера, не привел к заметному изменению полученных закономерностей).

Для визуализации результатов моделирования удобно использование предложенных нами ранее « θ -диаграмм» [17]: полутоновых изображений поверхностей функции Гиббса, спроецированных на плоскость в координатах (θ_1, θ_2) – («доля Cr в core-фазе», «доля W в core-фазе») – где минимум, изображаемый темным, отвечает равновесному фазовому составу системы в данных условиях. Примеры θ -диаграмм приведены на

рис. 1 для случая частицы эквипомного состава при $T = 2600$ К (при данной температуре частица любого диаметра из рассмотренных находится в гетерогенном состоянии). Верхний ряд на рис. 1 соответствует частице макроскопического размера для случая с твердой core-фазой (слева) и с твердой shell-фазой (справа). Для макроразмерной частицы минимумы в обоих случаях расположены симметрично (равновесный состав фаз одинаков и соответствует справочным данным [21], но фаза на основе более легкоплавкого Cr является всюду жидкой и находится в положении shell в первом случае (слева), и в положении core – во втором). Увеличение энергетического вклада границ раздела при наноструктурировании приводит к смещению положений минимумов, при этом равновесный состав фаз не только отличается от справочных данных для системы в макроскопическом состоянии, но и различается в обоих случаях (что отображается на θ -диаграммах в виде нарушения симметрии минимумов). Ранее данный эффект демонстрировался нами на примере наночастиц системы $Si_x - Ge_{1-x}$ [13], где использовался другой подход к визуализации результатов моделирования.

Существенные отличия равновесного фазового состава в случаях с твердой и жидкой shell-фазой проиллюстрированы на рис. 2, где представлены зависимости доли Cr в твердой и жидкой фазах от диаметра (d) частицы эквипомного состава ($x = 0,50$) в обоих случаях при той же $T = 2600$ К (в отличие от [13], где использовался другой подход). В случае с жидкой shell-фазой (плавление) уменьшение диаметра частицы приводит к падению доли хрома x_{Cr} в твердой core-фазе (с $\sim 23,53$ ат.% при $d = 80$ нм до $\sim 22,1$ ат.% при $d = 40$ нм, см. рис. 2 слева). Доля Cr в shell-фазе также снижается (с $\sim 62,51$ ат.% при $d = 80$ нм до $\sim 61,87$ ат.% при $d = 40$ нм, см. рис. 2 справа). В состоянии с твердой shell-фазой (поверхностная кристаллизация), обладающем большей поверхностной энергией, изменения являются более ярко выраженными: доля Cr в оболочке возрастает с ~ 29 ат.% при $d = 80$ нм до ~ 33 ат.% при $d = 40$ нм (см. рис. 2 слева). В свою очередь доля Cr в жидкой core-фазе также возрастает с $\sim 64,65$ ат.% при $d = 80$ нм до $\sim 66,37$ ат.% при $d = 40$ нм (см. рис. 2 справа). Соответствующими значениями для макроразмерных фаз (равновесными долями Cr в сосуществующих фазах) являются $\sim 25,06$ и ~ 63 ат.%, таким образом, как показано на рис. 2, отклонения равновесных состав наноразмерных фаз в двух рассмотренных случаях разнонаправлены.

Эти результаты могут быть термодинамически интерпретированы как результат понижения системой свободной энергии, что, как показано нами, например, в [12-15, 17], для core-shell-структуры может быть реализовано посредством трех различных механизмов (volume-controlled segregation, surface energy-controlled segregation и suppression в

терминологии работ [15, 24]). Система в гетерогенном состоянии может понизить свободную энергию как путем повышения концентрации компонента с большим молярным объемом (в данном случае – W и в твердом, и в жидком состояниях) в shell-фазе (или количества вещества, образующего оболочку), уменьшая тем самым протяженность внутренней граница раздела, так и путем повышения концентрации компонента с меньшей поверхностной энергией (и в твердом, и в жидком состояниях это Cr) на границе раздела с внешней средой в shell-фазе (и уменьшения энергетического вклада внешней границы раздела: энергетическая составляющая, связанная с внутренней границе, существенно ниже).

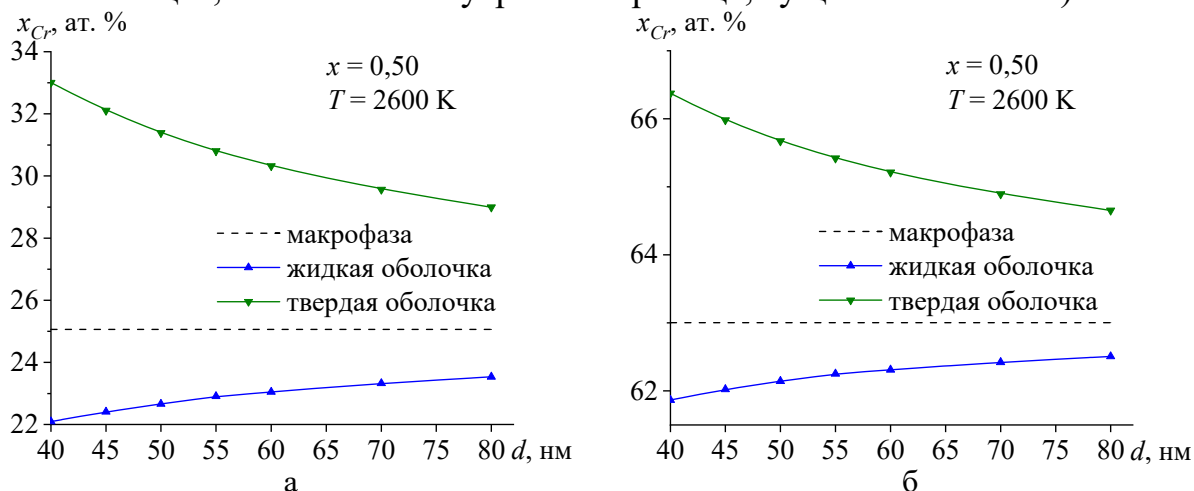


Рис. 2. Зависимости равновесных составов фаз (доли хрома в ат. %) на основе вольфрама (а) и на основе хрома (б) от диаметра d частицы эквиатомного состава при $T = 2600$ К для случаев с твердой и жидкой shell-фазами. В обоих случаях фаза на основе Cr находится в жидком состоянии. Пунктир – состав макроразмерных фаз.

В состоянии с жидкой оболочкой уменьшение диаметра частицы приводит к реализации первого из механизмов (volume-controlled segregation): объемная доля core-фазы снижается с 35,2 об.% для макрофаз до 33 об.% при $d = 80$ нм и ~30,1 об.% при $d = 40$ нм за счет преимущественного переноса вещества в shell-фазу, что компенсирует некоторое снижение доли Cr в оболочке. В состоянии с твердой shell-фазой оба механизма реализуются одновременно: падение объемной доли core-фазы является намного более заметным (с 64,8 об.% для макрофаз до 58 об.% при $d = 80$ нм и ~50 об.% при $d = 40$ нм), реализуясь одновременно с ростом концентрации компонента с меньшей поверхностной энергией (Cr) в оболочке (surface energy-controlled segregation). Отметим, что рассмотренные закономерности имеют монотонный характер в отличие, например, от случаев, описанных нами в [26, 27], где конкуренция между механизмами понижения свободной энергии приводила к зависимостям более сложного характера с экстремумами [26] или «сепаратрисой» [27], соответствующим смене доминирующего механизма. Suppression – третий

из механизмов – заключается в сужении температурного интервала области гетерогенности (разницы температур между соответствующими точками ликвидуса и солидуса) как следствие стремления наносистемы, где вклад межфазных границ высок, к понижению свободной энергии путем сохранения гомогенного состояния без образования внутренних границ раздела. Реализация данного механизма на примере плавления сферических частиц системы $Cr_x - W_{1-x}$ (с рядом приближений) продемонстрирована в [21] (а также в [12, 13, 15] для иных систем). Важно отметить, что температурные границы области гетерогенности для случаев жидкой и твердой shell-фазами различаются [13]. Различия между температурами ликвидуса и солидуса при плавлении и кристаллизации соответствуют так называемому «гистерезисному эффекту» [10, 13], который ранее фиксировался, например, в работе [28], где закономерности, описанных нами здесь и в [12-15, 21], не рассматривались.

При доле хрома $x < 0,5$ (например, $x = 0,3$) реализуются те же самые тенденции, что и описаны выше для частиц эквиатомного состава. В состоянии с твердой shell-фазой при $T = 2800$ К уменьшение диаметра частицы приводит к увеличению содержания Cr в жидком ядре (с $\sim 54,68$ ат.% при $d = 80$ нм до $\sim 56,77$ ат.% при $d = 40$ нм), росту доли Cr в твердой оболочке (с $\sim 20,72$ ат.% при $d = 80$ нм до $\sim 23,42$ ат.% при $d = 40$ нм) и значительному падению объемной доли ядра (с ~ 27 об.% при $d = 80$ нм до ~ 19 об.% при $d = 40$ нм). В состоянии с жидкой shell-фазой при уменьшении диаметра частицы несколько снижается доля хрома в твердом ядре (с $\sim 17,65$ ат. % при $d = 80$ нм до ~ 17 ат.% при $d = 40$ нм), растёт доля Cr в жидкой оболочке (с $\sim 52,55$ ат.% при $d = 80$ нм до $\sim 53,29$ ат.% при $d = 40$ нм) и несколько снижается объемная доля core-фазы (с $\sim 65,45$ об.% при $d = 80$ нм до ~ 65 об.% при $d = 40$ нм). Также общей особенностью фазовых превращений в многокомпонентных структурах малого объема является «эффект исходного состава» [13, 15, 23]: в отличие от структур макроскопического размера, где при заданной температуре равновесный состав сосуществующих фаз не зависит от исходного состава системы, определяющего в соответствии с «правилом рычага» лишь объемную долю сосуществующих фаз; в структурах малого объема и состав, и доля фаз являются функциями исходного состава системы. Например, в диаметром 40 нм при $T = 2800$ К при кристаллизации жидкая core-фаза содержит 53,91 ат.%, а твердая оболочка – 28,10 ат.% Cr (значения для частиц с $x = 0,3$ даны выше). Ранее данный эффект демонстрировался при жидкофазном расслаивании в каплях малого объема ряда систем органического происхождения [17], а также при твердофазном расслаивании в наночастицах [23]. Наиболее удобная графическая визуализация этого эффекта возможна в рамках подхода [13],

лежащего, однако, за рамками данного краткого сообщения.

Описанные закономерности могут быть дополнены рассмотрением температур фазовых переходов и равновесного состава сосуществующих фаз как функции морфологии наночастиц, при этом для описания нерегулярной геометрии реальных частиц предложен целый ряд подходов [14, 22, 24, 26, 27], включая фрактально-геометрический [14, 22, 24], при этом возможен учет непрерывного изменения морфологии частицы на разных стадиях плавления [14]. Важным обобщением является переход к рассмотрению ансамблей «полиморфологических» наночастиц, характеризующихся равновесными функциями распределения эффективного размера и формы. Подобные функции распределения могут быть получены совместным применением методов статистической термодинамики, теории разбиений и асимптотической оценки для формулы Харди-Рамануджана-Радемахера вместе с выражениями для расчета средних геометрических характеристик частиц ансамбля (см. [24] и ссылки там). Некоторой модификацией геометрических уравнений [14, 21] возможно рассмотрение наряду с core-shell-частицами также и возможности образования структур типа Janus [29].

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. **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.
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. DOI: 10.1557/jmr.2014.385.
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. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.
6. **Knowles, A.J.** Spinodally reinforced W-Cr fusion armour / A.J. Knowles, T.Y.S. Cheng, K. Ma et al. // *Applied Materials Today*. – 2024. – V. 41. – Art. №102430. – 7 p. DOI: 10.1016/j.apmt.2024.102430.
7. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наночастицах / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. Тверь: Тверской государственный университет, 2021. – 168 с. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
8. **Грязнов, М.Ю.** Ячеистые структуры из титановых сплавов для медицинского применения, созданные методами аддитивных технологий: обзор / М.Ю. Грязнов, С.В. Шотин и др. // *Российский журнал биомеханики*. – 2024. – Т. 28. – Вып. 4. – С. 12-33. DOI: 10.15593/RZhBiomeh/2024.4.01.
9. **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.
10. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах / Н.Ю. Сдобняков. Тверь: Тверской государственный университет, 2025. – 408 с. DOI: 10.26456/sny.2025.408.

11. **Савина, К.Г.** Структурные превращения в бинарных наночастицах Ti-V: размерный эффект и эффект измерения состава / К.Г. Савина, А.Д. Веселов, Р.Е. Григорьев и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 532-542. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.532.
12. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы Si_x-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. **Шишулин, А.В.** Особенности фазовых равновесий «жидкость – твердое тело» в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} при различном взаимном расположении фаз / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, А.В. Купцов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 437-447. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437.
14. **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. DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48069.88-19.
15. **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.
16. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.
17. **Шишулин, А.В.** Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем: дисс. ... канд. хим. наук: 1.4.4: защищена 18.05.2023; утв. 14.11.2023 / Шишулин Александр Владимирович. – Нижний Новгород: НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2023. – 126 с.
18. **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.
19. **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.
20. **Шишулин, А.В.** Размерный эффект при расслаивании твердого раствора Cr-W / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – Вып. 6. – С. 574-578. DOI: 10.7868/S0002337X18060040.
21. **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. DOI: 10.1134/S0002337X19010135.
22. **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.
23. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на фазовые равновесия при твердофазном расслаивании в наночастицах бинарных сплавов (на примере системы W-Cr) / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299.
24. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2023. – V. 20. – I. 4(46). – P. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.
25. **Touloukian, Y.S.** Thermal expansion: metallic elements and alloys / Y.S. Touloukian, R.K. Kirby et al. // In: Thermophysical properties of matter. – V. 12. – New York: IFI/Plenum, 1975. – 500 p.
26. **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. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.
27. **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.
28. **Shirinyan, A.** Solidification loops in the phase diagrams of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // Journal of Materials Science.

– 2018. – V. 53. – I. 4. – P. 2859-2879. DOI: 10.1007/s10853-017-1697-y.

29. Федосеев, В.Б. Равновесная конфигурация янус-частиц при условии компенсации сил поверхностного натяжения / В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2025. – Т. 51. – Вып. 11. – С. 22-25. DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60483.20293.

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.mtla.2019.100332.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Knowles A.J., Cheng T.Y.S., Ma K. et al. Spinodally reinforced W-Cr fusion armour, *Applied Materials Today*, 2024, vol. 41, art. no. 102430, 7 p. DOI: 10.1016/j.apmt.2024.102430.
7. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovaniye protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallichenkikh nanosistemakh* [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. (In Russian). DOI: 10.26456/skb.2021.168.
8. Gryaznov M.Yu., Shotin S.V. et al. Titanium alloys scaffolds for medical application produced by additive technologies: a review, *Russian Journal of Biomechanics*, 2024, vol. 28, issue 4, pp. 12-33. DOI: 10.15593/RZhBiomeh/2024.4.01.
9. 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.
10. Sdobnyakov N.Yu. *Modelirovanie strukturnykh prevrascheniy v odnokomponentnykh i mnogokomponentnykh metallicheskiykh nanosistemakh* [Simulation of structural transformations in monocomponent and multicomponent metal nanosystems]. Tver, Tver State University Publ., 2025, 408 p. (In Russian). DOI: 10.26456/sny.2025.408.
11. Savina K.G., Veselov A.D., Grigoryev R.E. et al. Strukturnye prevrascheniya v binarnykh nanochastitsakh Ti-V: razmernyy effect i effect izmeneniya sostava [Structural transformations in binary Ti-V nanoparticles: size effect and effect of composition change], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2024, issue 16, pp. 532-542. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.532 (In Russian).
12. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Nekotorye osobennosti vysokotemperaturnykh fazovykh ravnovesiy 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., Shishulina A.V., Kuptsov A.V. Osobennosti fazovykh ravnovesiy «zhidkost' – tverdoe telo» v nanochastitsakh sistemy $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ pri razlichnom vzaimnom raspolozhenii faz [Peculiarities of «liquid – solid» phase equilibria in $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ nanoparticles for various mutual arrangement of phases], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2024, issue 16, pp. 437-447. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437 (In Russian).
14. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. Melting behavior of fractal-shaped nanoparticles (the example of Si-Ge system), *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 9, pp. 1343-1349. DOI: 10.1134/S1063784219090172.

15. 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.
16. Sdobnyakov N.Yu, Kolosov A.Yu, Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskih nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589 (in Russian).
17. Shishulin A.V. *Termodinamicheskie zakonomernosti vliyaniya na fazovye ravnovesiya sostava i morfologii granits razdela malykh ob'emov binarnykh organicheskikh rasslaivayushchikhsya system* [How do the composition of a binary organic phase-separating system and the morphology of its interface boundaries influence on the phase equilibria: a thermodynamical analysis], Cand. chem. sci. diss.: 1.4.4. Nizhny Novgorod, N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 2023, 126 p. (In Russian).
18. 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).
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Ravnovensnyj fazovyj sostav i vzaimnaya rastvorimost' komponentov v nanochastitsakh fraktal'noj formy tyazhelogo psevdosplava W-Cr [Equilibrium phase composition and mutual solubility 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).
23. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Vliyanie iskhodnogo sostava na fazovye ravnovesiya pri tverdogaznom rasslaivanii v nanochastitsakh binarnykh splavov (na primere sistemy W-Cr) [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)], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299 (In Russian).
24. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2023, vol. 20, issue 4(46), pp. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.
25. Touloukian Y.S., Kirby R.K. et al. Thermal expansion: metallic elements and alloys, *Thermophysical properties of matter*, vol. 12, New York, IFI/Plenum, 1975, 500 p.
26. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 278, pp. 363-367. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.
27. 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.
28. Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. Solidification loops in the phase diagrams of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision, *Journal of Materials Science*, 2018, vol. 53, issue 4, pp. 2859-2879. DOI: 10.1007/s10853-017-1697-y.
29. Fedoseev V.B. Ravnovesnaya konfiguratsiya yanus-chastits pri uslovii kompensatsii sil poverkhnostnogo natyazheniya [Equilibrium configuration of janus-particles on condition of the compensation of surface-tension forces], *Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki [Technical Physics Letters]*, 2025, vol. 51, issue 6, pp. 22-25. (In Russian).