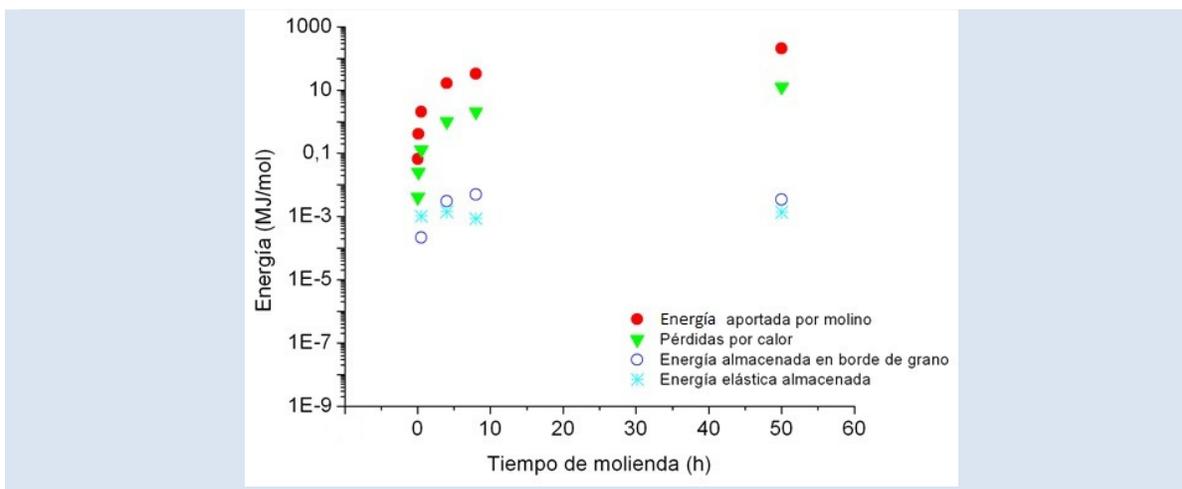


## ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA EN EL ALEADO MECÁNICO EN LOS SISTEMAS Cu-3% EN PESO DE Cr Y Cu-3% EN PESO DE Mo

Claudio Aguilar<sup>1,5\*</sup>, Danny Guzman<sup>2</sup>, Stella Ordoñez<sup>3</sup>, Paula A. Rojas<sup>4</sup>

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso, Chile. 2: Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Av. Copayapu 485, Copiapó, Chile. 3: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. L. Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile. 4: Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Av. Los Carrera 01567, Quilpué, Chile. 5: Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, General Lagos 2086, Valdivia, Chile.

\* e-mail: claudio.aguilar@usm.cl



## RESUMEN

En el presente trabajo se estima la energía transferida como defectos cristalinos a los polvos metálicos de los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-3% en peso de Mo procesados por aleado mecánico y la energía disipada por flujo de calor en los contenedores de un molino SPEX. Los resultados indican que la energía utilizada para crear defectos cristalinos es alrededor de 2 órdenes de magnitud menor a la provista por el molino.

**Palabras Claves:** Aleado mecánico, aleaciones de Cu, defectos cristalinos, transferencia de calor.

## ESTIMATION OF ENERGY DISTRIBUTION IN MECHANICAL ALLOYING OF THE SYSTEMS Cu-3Wt.%Cr AND Cu-3WT.%Mo

## ABSTRACT

Energy values that are transferred as crystalline defects during the mechanical alloying process on powder of the Cu-Cr and Cu-Mo systems and energy dissipated by heat flow of vials in SPEX mill were estimated. The results indicate that the transferred energy values to metallic powders for creating crystalline defects are rather smaller (around two orders of magnitude) than the energy value supplied by the mill.

**Keywords:** Mechanical alloying, Cu alloys, crystalline defects, heat transfer

## 1. INTRODUCCIÓN

El cobre y sus aleaciones son ampliamente usadas en aplicaciones de ingeniería debido a sus propiedades, tales como, resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a la fatiga y por ser materiales a los cuales es fácil dar forma [1,2], sin embargo, el cobre tiene la desventaja que presenta baja resistencia mecánica. Existen varios mecanismos para aumentar la resistencia mecánica, uno de los cuales es adicionar átomos de soluto como Cr o Mo en la red cristalina del Cu. Las aleaciones Cu-Cr y Cu-Mo son interesantes para aplicaciones de materiales en intercambiadores de calor, tecnología de vacío y dispositivos electrónicos [3]. La desventajas de ambos sistemas, es que presentan entalpías de mezclas positivas en el estado sólido, así la solubilidad máxima de Cr en Cu es sólo 0,8 % atómico a temperatura eutéctica de 1075°C[4], y la solubilidad de Mo en Cu es despreciable [5]. Una alternativa para aumentar la solubilidad sólida es usar métodos de no equilibrio, tal como aleado mecánico (AM). El aleado mecánico (AM) es un proceso de no equilibrio, versátil y sencillo de aplicar para obtener nuevos materiales, algunas de sus ventajas son: (a) obtención de fases amorfas [6], (b) extender el rango de solubilidad sólida [7,8], (c) formación de fases intermetálicas [9], (d) formación de aleaciones con composición química homogénea y (e) formación de fases nanoestructuradas [10]. Habitualmente se usan tres tipos de molinos para realizar AM: SPEX, planetario y atritor. Esos molinos tienen diferentes movimientos y velocidades, por ello, la energía que transfieren a los polvos durante la molienda es diferente. El molino SPEX transfiere la mayor cantidad de energía durante la molienda [11].

Durante el AM las partículas de polvos son repetidamente aplanadas, soldadas en frío, fracturadas, produciendo una fuerte deformación plástica. Por ello, en polvos metálicos se producen defectos cristalinos tales como: dislocaciones [12], vacancias y fallas de apilamiento [13]. También se produce una reducción en el tamaño de grano y un aumento de la microdeformación [14,15]. Todos esos defectos aumentan la energía libre del sistema. Por ejemplo, la energía elástica de una dislocación en cobre es alrededor de 5 eV/átomo [16], la creación de una vacancia alrededor de 1 eV/átomo [17] y la creación de bordes de granos alrededor de

25 eV/átomo [18].

Una pequeña cantidad de la energía contribuida por el molino se utiliza para crear defectos cristalinos, el resto se pierde principalmente en forma de calor. La energía transferida a los polvos depende de varios factores, tales como: tamaño y velocidad de las bolas, eficiencia de choque entre las bolas y las partículas de polvos. Cuando las bolas se cubren de una capa del material de los polvos, la eficiencia de transferencia de energía por colisión disminuye, debido a que el coeficiente de restitución de las bolas cambia [19]. La frecuencia y potencia de choque también son parámetros importantes, los cuales dependen del número de bolas. Abdellaoui y Gaffet [20] han publicado valores para esos parámetros para diferentes tipos de molinos.

En este trabajo se estimaron los valores de energía transferida por un molino SPEX 8000D al medio ambiente en forma de calor, y a los polvos metálicos de dos aleaciones Cu-3% en peso Cr y Cu-3% en peso Mo, lo que se traduce principalmente en defectos cristalinos. Esas composiciones fueron elegidas debido a que cuando entran en solución el Cr y Mo no modifican significativamente las propiedades de conducción térmica y eléctrica del Cu.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

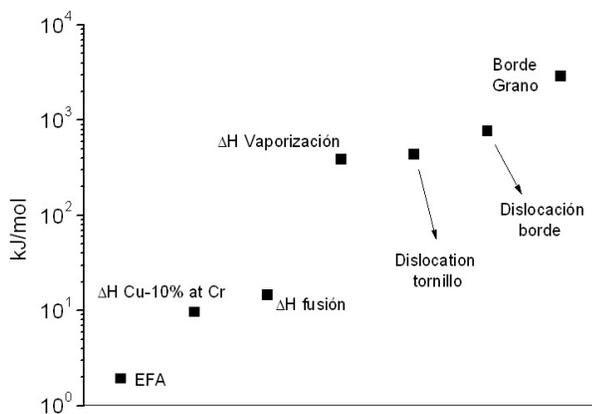
Para la preparación de las aleaciones de Cu-3% en peso de Cr y Mo se utilizaron polvos de cobre con un tamaño de partícula entre  $-88 +33 \mu\text{m}$  con una pureza de 99,9 % atómico,  $\text{O}_2 < 1.000 \text{ ppm}$  y polvos de cromo con una granulometría de  $-43 \mu\text{m}$  con pureza 99,0 % atómico. Las pruebas se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D. Las mezclas de polvos fueron cargadas en contenedores de acero endurecido (volumen de 25 ml), al interior de una cámara con atmósfera inerte de Ar, Nitrogen Dry Box 850-NB. Se utilizaron 8 ml de alcohol etanol 95% v/v para evitar la soldadura en frío. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10 con un diámetro de bolas de 8 mm. Los tiempos de molienda a que se sometieron los polvos fueron 0,5, 4, 8 y 50 h. La temperatura de las paredes externas de los contenedores (Text) fue medida con un pirómetro infrarrojo modelo INF 200 con el moliendo en funcionamiento. La difracción de rayos X (DRX) se realizó con un equipo Siemens D5000, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0,15406 \text{ nm}$  y con paso de 0,02°/s. El rango de barrido de  $(2\theta)$  fue entre 40 y

100°. Los perfiles de difracción se ajustaron a una curva tipo Lorentz y se usó la metodología de Warren-Averbach modificada para el análisis de los perfiles de difracción. Se observaron las muestras a través de microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio FEI Technai F30. Las probetas fueron preparadas con un equipo FEI 200 TEM FIB.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1 Energía producida por el molino

La potencia del motor del molino SPEX es 1/3 HP ( $\approx 245$  W). Si se multiplica dicho valor por el tiempo de trabajo del molino se obtiene la energía contribuida por el motor. Debido a la baja potencia del motor se asume que la potencia entregada por el molino es cercana a la nominal. A 50 h de molienda el molino ha entregado alrededor de 1602 MJ/mol. Comparando dicho valor con los diferentes valores de energía mostrados por la figura 1, es posible observar que la energía contribuida por el molino SPEX es suficiente para crear una elevada cantidad de defectos cristalinos (dislocaciones [14], vacancias [15], bordes de granos [14], fallas de apilamientos [21]) en polvos de cobre. Por ejemplo, cuando el molino ha funcionado sólo 1 minuto la contribución de la energía del molino es alrededor de 14 kJ.



**Figura 1.** Comparación entre valores promedios de energía de diferentes defectos cristalinos (EFA=energía de falla de apilamiento). Los valores son por mol de Cu.

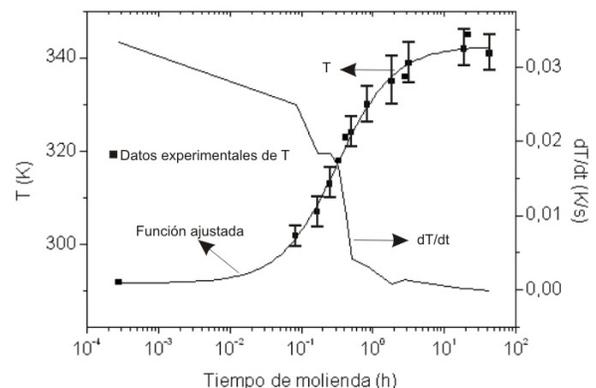
#### 3.2 Pérdidas por calor

La temperatura de la pared externa (Text) de los contenedores aumenta en función del tiempo de molienda. Se midieron los valores de Text para dos

contenedores del molino SPEX 8000D y se promediaron dichos valores. A partir de la figura 2 se aprecia que para los tiempos mayores, la temperatura de la pared externa alcanza un valor constante cercano a 343 K. Por otra parte, se ha reportado que la temperatura interna durante la molienda puede alcanzar valores de 550 K [22,23]. Dicho valor se asume como la temperatura en las paredes internas de los contenedores (Tint).

Por medio de la ecuación de transferencia de calor para un cilindro [24] se estimó la disipación de energía por flujo de calor en un contenedor. Se consideró disipación de calor en el manto y en las tapas. Según muestra la ecuación 1 (pérdida calor = pérdida calor manto + 2 x pérdida calor tapas), donde,  $q$  es el flujo de calor por unidad de longitud,  $\Delta T = T_{int} - T_{ext}$ ,  $\Delta x$  espesor de pared de las tapas,  $h_c$  coeficiente de transferencia de calor convectivo,  $k_i$  coeficiente de transferencia de calor por conducción,  $r_i$  el radio  $i$  de la sección. Los datos que se usaron son:  $T_{int} = 550$  K,  $T_{ext} = 343$  K,  $\Delta x = 6,7 \times 10^{-3}$  m,  $h_c = 15$  W/m<sup>2</sup>K [25],  $k_i = 20$  W/mK [26], diámetro interno  $3,8 \times 10^{-2}$  m. Los valores de energía disipada en forma de calor se muestran en la figura 7 en función del tiempo de molienda.

$$q = \frac{\Delta T}{\sum \frac{1}{r_i h_c} + \sum \frac{\ln(r_i / r_{i-1})}{2\pi k_i}} + 2 \frac{\Delta T}{\Delta x k} \quad (1)$$



**Figura 2.** Variación de la temperatura de la pared externa del contenedor y (dT/dt) con respecto al tiempo de molienda. El tiempo inicial se ha puesto como 1 (s).

La temperatura externa de un contenedor es debido a un balance entre la energía contribuida por las colisiones de las bolas con las paredes internas de los contenedores y la disipación de calor, como es

posible observar en las ecuaciones 2a y 2b, donde  $E_c$  es la energía contribuida por las colisiones de las bolas con la pared del contenedor,  $E_d$  es la energía disipada por las paredes del contenedor en forma de calor,  $\sigma$  es la densidad del material de las paredes del contenedor (densidad acero  $\approx 7,6 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [26]),  $c_p$  es el calor específico del acero ( $\approx 460$  J/kgK [26]),  $m$  es la masa de las bolas ( $4 \times 10^{-3}$  kg),  $v$  es la velocidad de las bolas,  $q$  es el flujo de calor por área,  $\eta_{coll}$  es el número promedio de choques por área,  $\phi$  es la eficiencia de la energía transferida en un choque desde una bola a la pared del contenedor y  $\lambda$  es el número de bolas. Una breve inspección de la ecuación 2b señala que en principio  $\sigma$ ,  $c_p$ ,  $q$  y  $\phi$  son iguales para contenedores de iguales características. El valor de  $\phi$  está relacionado con el coeficiente de restitución ( $c_r$ ) de las bolas. Los valores de  $c_r$  dependen básicamente del tipo de material con el que estén fabricadas las bolas, velocidad de las colisiones y espesor de la capa del material de los polvos formada sobre las bolas. En aquellas bolas donde la película formada sobre ellas es delgada, el valor de  $C_r$  es constante para velocidades  $>0,5$  m/s [19].

$$\left(\frac{dU}{dt}\right) = \frac{d(E_c - E_d)}{dt} \quad (2a)$$

$$\sigma c_p \left(\frac{dT}{dt}\right) = \frac{d\left(\eta_{coll} \phi \sum_i^{\lambda} \left(\frac{1}{2} m v^2\right)_i - q\right)}{dt} \quad (2b)$$

Si los perfiles de temperatura se ajustan a una función tipo logística, cuya expresión matemática se expresa por la ecuación 3, donde  $T$  es la temperatura,  $t$  el tiempo,  $t_0$  y  $p$  constantes, se obtiene un modelo de cambio de la temperatura en función del tiempo de molienda. Con los datos experimentales ( $T$  versus  $t$ ) de la figura 2 se determinaron los valores de los parámetros de la curva ajustada, los cuales son:  $T_i = 291,8$  K,  $T_f = 342,5$  K,  $t_0 = 0,31$  h,  $p = 1,094$  y  $r^2 = 0,99$ . Derivando la ecuación 3 se obtiene una expresión para  $(dT/dt)$ , que es entregada por la ecuación 4. La figura 2 muestra la variación de  $(dT/dt)$  en función del tiempo de molienda, en la cual se observa que para altos tiempos de molienda los valores de  $(dT/dt)$  se aproximan a cero, indicando que se ha alcanzado una temperatura constante (alrededor de

343 K). Reemplazando las ecuaciones 1 y 4 en 2b, se obtiene una expresión que permite determinar  $\phi$  (eficiencia de la energía transferida en un choque de las bolas). El incremento de la temperatura en los contenedores es debido a las colisiones de las bolas contra las paredes del contenedor. Se ha demostrado que el número de colisiones ( $\eta_{coll}$ ) es proporcional al número de bolas ( $\eta_{bal}$ ) [27]. Así el parámetro  $p$  se relaciona con el número de choques de las bolas contra las paredes del contenedor.

$$T(t) = \frac{T_i - T_f}{1 + [t/t_0]^p} + T_f \quad (3)$$

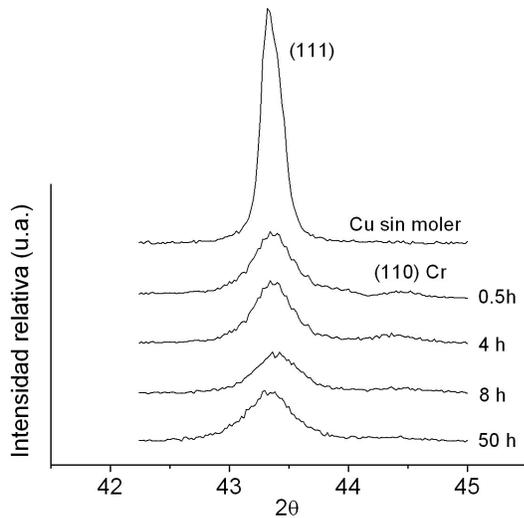
$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_f - T_i}{\left(1 + [t/t_0]^p\right)^2} [t/t_0]^{p-1} \frac{p}{t_0} \quad (4)$$

### 3.3 Energía de borde de grano

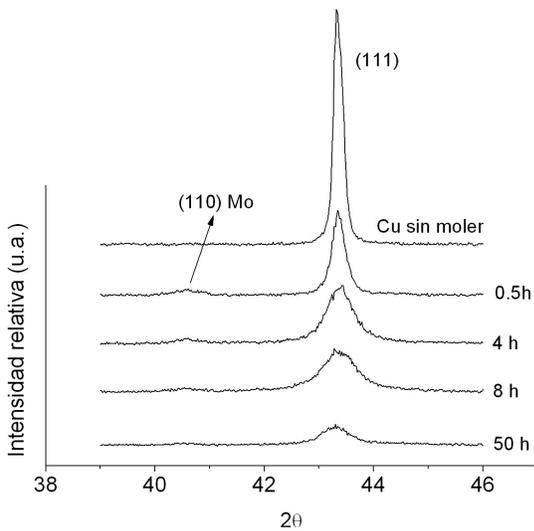
El tamaño de grano de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo se determinó a través del análisis de perfiles de difracción de rayos X aplicando el método Warren-Averbach modificado [28], dado por la ecuación 5, donde:  $A$  es el coeficiente del seno de la transformada de Fourier de los picos de difracción,  $d_p$  es el tamaño de grano,  $B = \pi b^2/2$  ( $b$  vector de Burgers),  $\alpha$  y  $\beta$  son la probabilidad de falla de apilamiento y de macla, respectivamente,  $\rho$  la densidad de dislocaciones,  $R_e$  el radio de acción de la dislocación,  $g$  el vector de difracción ( $g = 2 \sin \theta / \lambda$ ),  $R_1$  y  $R_2$  parámetros auxiliares,  $Q$  una constante,  $\langle C \rangle$  el factor de contraste promedio y  $U(g)$  una función que depende del orden de reflexión y cuyos valores se obtienen del trabajo de Warren [29],  $L = na_3$  es la longitud de Fourier, que indica la distancia normal a los planos reflectantes  $\{hkl\}$ ,  $a_3 = \lambda/2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$ ,  $(\theta_2 - \theta_1)$  el rango angular del perfil de difracción medido y  $n$  el número armónico. Resolviendo la ecuación 5 se obtienen los valores de  $d_p$ ,  $R_e$  y  $\rho$  para cada aleación y tiempo de molienda. La figura 3 muestra la evolución de los difractogramas de las aleaciones Cu-3%Cr y Cu-3%Mo. En la figura 3 se observa que los picos más intensos  $\{110\}$  de Mo y Cr (con valores  $2\theta$  de  $40,51^\circ$  y  $44,39^\circ$ , respectivamente [30]) desaparecen a 50 h de molienda. Los difractogramas de las muestras estudiadas de ambos sistemas presentan el comportamiento típico de metales procesados mediante AM en los que ocurre un aumento del ancho medio ( $\beta$ ), desplazamiento de los perfiles de difracción y desaparición de líneas de difracción

principales del elemento soluto [14].

$$\ln A(L) + L(1.5\alpha + \beta)U(g) \cong -(L/d_p) - \rho BL^2 \ln\left(\frac{Re}{L}\right)(g^2 < C) + QB^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L)(g^2 < C)^2 \quad (5)$$



(a)



(b)

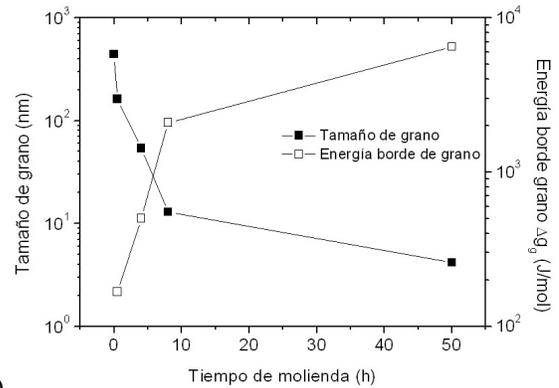
**Figura 3.** Difractogramas de las aleaciones, (a) Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.

La energía libre almacenada en los bordes de grano ( $\Delta G_g$ ) se estimó usando la ecuación 6 [31], donde  $\gamma$  es la energía superficial,  $A/V$  la razón área/volumen del tamaño de grano (determinado usando la ecuación 5) y  $v_m$  el volumen molar del soluto. Para determinar  $\Delta G_g$  se usaron los siguientes datos:  $\gamma=625$  mJ/m<sup>2</sup> [18], densidad de cromo  $7,19 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [32], peso atómico de cromo 51,99 g/mol [32], densidad de molibdeno  $10,2 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [32],

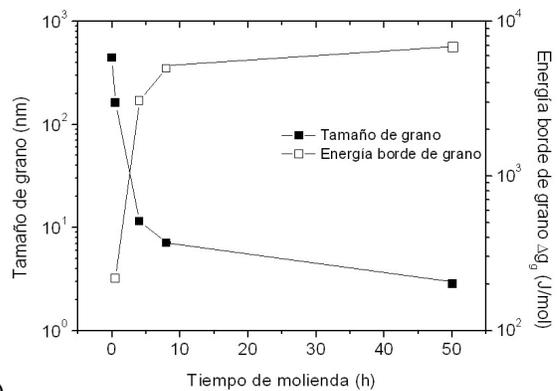
peso atómico de molibdeno 95,94 g/mol [32], densidad de cobre  $8,96 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [32], peso atómico de cobre 63,54 g/mol [32]. En general la forma del tamaño de grano puede ser esferas, cubos, tetrahedros, octahedros [33], pero se asume una forma igual y cúbica para todos los granos.

$$\Delta G_g = \gamma \frac{A}{V} v_m \quad (6)$$

La energía libre,  $\Delta G_g$ , aumenta cuando se incrementa el tiempo de molienda debido a que el tamaño de grano disminuye (figura 4). Para los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo se observa que el tamaño de grano está alrededor de 10 nm a 50 h de molienda, y los valores máximos de  $\Delta G_g$  están alrededor de 6 y 5 kJ/mol, respectivamente, como se muestra en la figura 4.



(a)



(b)

**Figura 4.** Evolución del tamaño de grano y cambio de energía libre en función del tiempo de molienda, (a) sistema Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.

### 3.4 Energía elástica producto de dislocaciones

La densidad de dislocaciones fue determinada a través del análisis de perfiles de difracción

aplicando el método Warren-Averbach modificado [28], dado por la ecuación 5. El cambio de energía debido al aumento de dislocaciones ( $\Delta G_e$ ) fue estimado por medio de la ecuación 7 [31], donde  $\xi$  es la energía elástica de una dislocación por unidad de longitud y  $\rho$  la densidad de dislocaciones. El valor de  $\xi$  se puede obtener con la ecuación 8, donde,  $G$  es el módulo de corte,  $b$  el vector de Burgers (tomado como  $1/2a(-110)$ ,  $a$  es el parámetro de red) y  $r_0$  el radio interno. En la figura 5, se observa que el aumento de la energía libre producida por el incremento de la densidad de dislocaciones es aproximadamente 1 kJ/mol para ambos sistemas con 50 h de molienda.

$$\Delta G_e = \xi \rho v_m \tag{7}$$

$$\xi = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{Re}{r_0}\right) \tag{8}$$

Los valores de densidad de dislocaciones mostrados por ambos sistemas, figura 5, corresponden a materiales fuertemente deformados en frío [34,35]. Gubicza *et al.* [36,37] reportaron valores de  $\rho$  alrededor de  $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  para Cu altamente deformado en frío, lo que está de acuerdo con los valores de  $\rho$  calculados por análisis de los perfiles de difracción de rayos X. Ungár *et al.* [38] encontraron que los valores de  $\rho$  determinados por análisis de perfiles de difracción de rayos X son cercanos a los encontrados por microscopía electrónica de transmisión para Cu con alta deformación plástica. Los valores de  $\rho$  aumentan hasta un valor máximo y luego disminuyen. Cuando el número de dislocaciones alcanza un valor límite durante la molienda al disminuir el tamaño de grano, se dificulta la producción de nuevas dislocaciones en materiales con una gran cantidad de deformación plástica almacenada, así las dislocaciones presentes en el material se pueden arreglar en configuraciones en las que algunas de ellas son aniquiladas, disminuyendo con ello la deformación y la densidad de dislocaciones [39].

La figura 6, muestra una imagen obtenida a través de MET para una aleación Cu-3%Cr molida durante 50 h. La imagen muestra que el tamaño de grano obtenido por análisis de perfiles de difracción de rayos X, es menor que el determinado en las imágenes de MET, lo que está de acuerdo con otros trabajos [38,40]. El tamaño de grano determinado a través métodos de DRX generalmente es menor que

el obtenidos por MET, debido a que el tamaño de grano que se obtiene por DRX es el promedio más pequeño de una zona cristalina sin distorsión o con una distorsión muy pequeña, mientras que por MET se mide el tamaño de grano completo considerando zonas distorsionadas. La deformación anisotrópica influye en la medición del tamaño de grano, pues los métodos de DRX miden el tamaño de grano en la dirección perpendicular a la superficie, y por medio de MET se mide el tamaño de grano en la dirección paralela a la superficie. Las zonas oscuras representan la deformación que tiene la aleación, por ello, se puede observar una alta deformación, lo que está de acuerdo con el alto valor de densidad de dislocaciones calculado (figura 5).

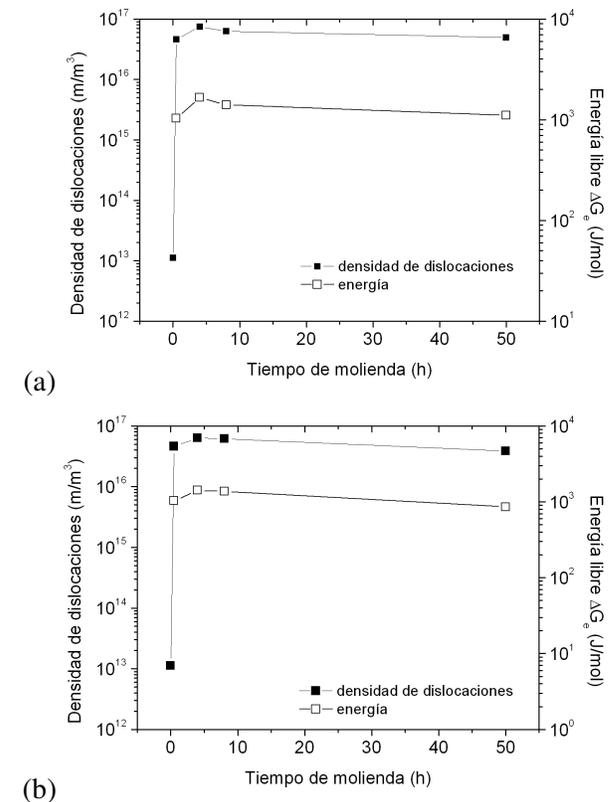


Figura 5. Densidad de dislocaciones y cambio de energía libre en función del tiempo de molienda, (a) Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.

### 3.5 Comparación entre los valores de energía

La figura 7 muestra la comparación entre todos los valores de energía estimados. Es fácil observar que existe una gran diferencia entre la energía entregada por el molino y los valores utilizados para crear defectos cristalinos (bordes de granos y deformación elástica por la presencia de dislocaciones). Ambos

sistemas estudiados presentan similares resultados. Al comienzo de la molienda existe alrededor de un orden de magnitud entre la energía aportada por el molino y la utilizada para crear defectos cristalinos, pero cuando aumenta el tiempo de molienda la diferencia incrementa aún más, siendo alrededor de 4 órdenes de magnitud la diferencia a 50 h. Este hecho muestra que la molienda es un proceso ineficiente, Suryanaraya [14] ha mencionado que en promedio menos del 1% de la energía es transferida a los polvos durante la molienda. La diferencia entre la energía disipada en forma de calor y la contribuida por el molino es la energía que se pierde por la transmisión mecánica entre el motor y los brazos que sostienen los contenedores.

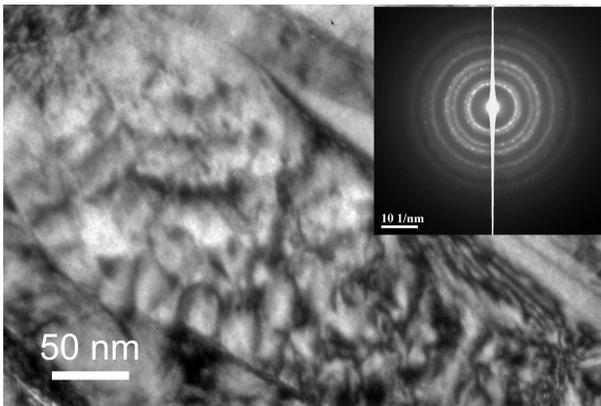


Figura 6. Imagen obtenida a través de microscopía electrónica de transmisión para una aleación Cu-3% en peso de Cr.

#### 4. CONCLUSIONES

Los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-3% en peso de Mo presentan resultados similares en referencia a la evolución del tamaño de grano y densidad de dislocaciones durante la molienda. La energía utilizada para crear defectos cristalinos es menor que la energía perdida en forma de calor y estas dos son mucho menores que la energía que aporta el molino SPEX.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico recibido por la EHU-UPV y la Universidad de Pamplona (Colombia).

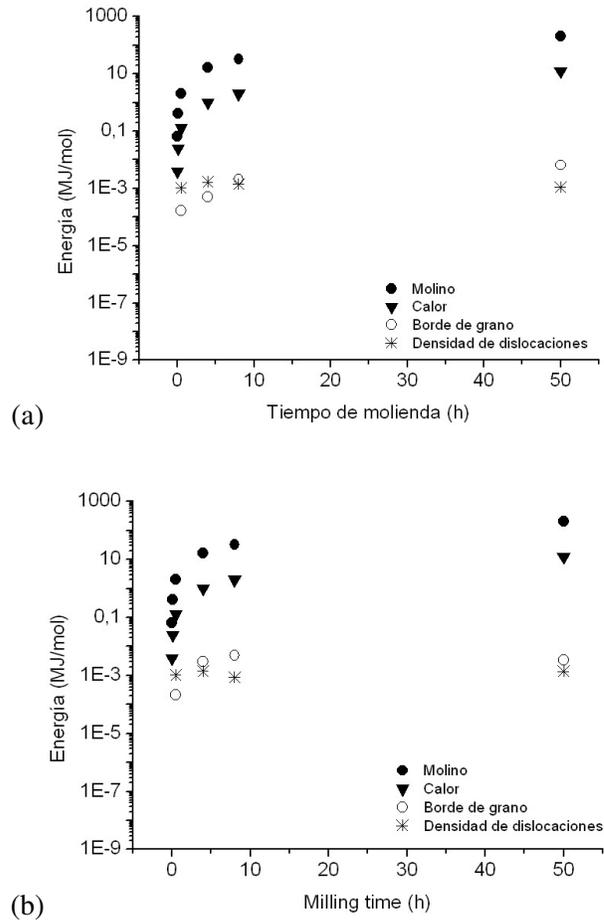


Figura 7. Comparación entre las diferentes energías, (a) sistema Cu-3% en peso de Cr y (b) sistema Cu-3% en peso de Mo.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. David JR (Ed.), Copper and copper alloys. ASM Special Handbooks, ASM International Materials Park, 2001.
- [2]. Johnson JL. Int. J. Powder. Metall. 1999; 35: 39–48.
- [3]. Sun A, Wang D, Wu Z, Zan X. J. Alloy. Compd. 2010; 505: 588-591.
- [4]. Ma E. Prog. Mater. Sci. 2005; 50: 413–509.
- [5]. Subramanian PR, Laughlin DE. Bull of Alloy Phase Diagr. 1990; 11: 169-172
- [6]. Suryanarayana C. Mechanical alloying and mill, 1ra Ed. USA: Marcell Dekker, 2004.
- [7]. Ogino Y, Murayama S. J. Less-Common Met. 1991; 168: 221-235.
- [8]. Aguilar C, Martínez V, Navea L, Pavez O, Santander M. J. Alloys Compd. 2009; 471: 336-340.
- [9]. Bokhonov BB, Ivanov BY, Tolochko BP,

- Sharaphutdinov MP. Mater. Sci. Eng. A 2000; 278: 236-241.
- [10]. Guzmán D, Ordoñez S, Serafín D, Rojas PA, Aguilar C, Santander M. J. Non-Cryst. Sol. 2010;356: 120-123.
- [11]. Aguilar C, Estudio de la evolución estructural nanocristalina en el aleado mecánico de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo, Tesis Ph.D. (Chile): Universidad de Santiago de Chile, 2006.
- [12]. Gubicza J, Balogh L, Hellmig RJ, Estrin Y, Ungar T. Mat. Sci. Eng. A 2005;400:334-338.
- [13]. Kapoor K, Lahiri D, Batra IS, Rai SVR, Sanyal T. Mater. Charact., 2005; 54 : 131-140.
- [14]. Suryanarayana C. Prog. Mater. Sci. 2011; 46: 1-184.
- [15]. Gubicza J, Kassem M., Ribárik G, Ungár T. Mater. Sci. Eng. A, 2004; 372: 115-122.
- [16]. Shewmon PG. Transformations in Metals, 1ra Ed. USA: McGraw Hill, 1969.
- [17]. Red-Hill RE, Abbaschian R. Physical Metallurgy Principles, 3ra Ed. USA: PWS Publishing Co., 1992.
- [18]. Dehoff R., Thermodynamics in Material Science, 1ra Ed. Singapore: Mc Graw Hill International Editions, 1993.
- [19]. Huang H, Dallimore MP, Pan J, McCormick PG. Mater. Sci. Eng. A 1998; 241: 38-47.
- [20]. Abdellaoui M, Gaffet E. Acta Mater. 1996; 44: 725-734.
- [21]. Sahu P, Pradhan SK, De M. J. Alloys Compd. 2004; 377: 103-116.
- [22]. Davis RM, Mcdermontt B, Koch CC. Met Mater. Trans. A 1988; 19: 2874-2876.
- [23]. Schulz R, Trudeau M, Huot JY, Van Neste A. Phys. Rev. Lett. 1989; 62: 2849-2852.
- [24]. Gaskell D R. Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering, 2da Ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [25]. Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N, Transport Phenomena, 2da Ed. New York: Wiley, 2002.
- [26]. ASM Handbook, Material and Selection Iron, Steels, and High-Performance Alloys, International ASM Metals.
- [27]. Ward TS, Wenliang C, Schoenitz M, Dave R N, Dreizin EL. Acta Mater. 2005; 53: 2909-2918.
- [28]. Ungár T, Borbély A. App. Phys. Lett. 1996; 69: 3173-3175.
- [29]. Warren BE. X-Ray Diffraction, 1ra Ed, New York: USA: Dover Publications Inc, 1990.
- [30]. Archivos PCPDFWIN, Versión 2.4. JCPDS-ICDD. Junio 2003.
- [31]. Aguilar C, Martínez V, Palacios J M, Ordóñez S, Pavez O. Scripta Mater. 2007; 57: 213-216.
- [32]. HSC 6.0, Outokumpu Research Oy, 1974-2006.
- [33]. Langford JJ. App. Cryst. 1978; 11: 10-14.
- [34]. Raghu T, Sundaresan R, Ramakrishnan P, Rama Mohan TR. Mater. Sci. Eng. A 2001; 304/306: 438-441.
- [35]. Ungár T, Ott S, Sander PG, Borbély A, Weertman JR. Acta Mater. 1998; 46: 3693-3699.
- [36]. Gubicza J, Chinh NQ, Krallics G., Schiller I, Ungár T. Mater.Sci. Eng. A 2006; 6: 194-199.
- [37]. Gubicza J, Balogh L, Hellmig RJ, Estrin Y, Ungár T. Mater. Sci. Eng. A 2005; 400: 334-338.
- [38]. Ungár T, Gubicza J, Ribárik G, Borbély A. J. Appl. Cryst. 2001; 34: 298-310.
- [39]. Lucks I, Lamaparter P, Mittemeijer EJ. Acta Mater. 2001; 49 : 2419-2428.
- [40]. Krill CE, Birringer R. Philos. Mag. A 1998; 77: 621-640.