



## ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE CRISTALITA EN ALEACIONES Cu-Mo PROCESADAS POR ALEADO MECÁNICO

**Claudio Aguilar**

Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería,  
Universidad Austral de Chile, General Lagos 2086, Valdivia, Chile.  
ceaguilar@uach.cl

### RESUMEN

Este trabajo tiene como principal objetivo comparar tres de las diferentes técnicas existentes, Williamson-Hall, Scherrer y Warren-Averbach para evaluar los cambios en el tamaño de cristalitas que experimentan las diferentes mezclas de polvos de Cu-Mo cuando son procesadas a través de la molienda mecánica de alta energía en un molino Spex 8000D. Los tiempos de molienda a que sometieron los polvos fueron de 4, 8, 25, 50 y 75 horas, con una razón bola/polvo de 10/1, a su vez las aleaciones preparadas contenían 1 y 8% atómico de molibdeno como soluto. Una de las características del proceso del aleado mecánico es el refinamiento microestructural que experimentan los polvos, identificado por el cambio en el tamaño de los cristalitas a valores del orden de nanómetros, cambio que es seguido haciendo uso de difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de cada una de las mezclas de polvos aleados mecánicamente fueron analizados a través de las metodologías señaladas anteriormente. Los primeros resultados muestran un continuo refinamiento en el tamaño de los nanocristales, encontrándose que los valores de afinamiento variaron entre los 10-15 nm.

Palabras claves: cristalitas, nanocristalino, aleado mecánico, cobre, molibdeno

### ABSTRACT

The main aims of this work is compare three different existing techniques, Williamson-Hall, Scherrer and Warren-Averbach to assess changes in the size of crystallites experimented in different mixtures of powders of Cu-Mo when they are processed through high energy mechanical grinding in a Spex 8000D mill. Grinding times to submitted powders were 4, 8, 25, 50 and 75 hours, with ratio ball/powder 10/1, turn prepared alloys containing 1 and 8% atomic molybdenum as solute. One of the characteristics of the process of the alloy mechanic is refinement micro structural experiencing powders, identified by the change in the size of the crystallites values in the order of nanometers, change that is followed by making use of diffraction Ray X (DRX). The diffract gram of each mixtures of special alloy mechanically powders were analyzed on methodologies outlined above. Early results show a continuous refinement in the size of the nanocrystals found values varied between 10-15 nm.

**Keywords:** crystallites, nanocrystalline, alloy mechanic, copper, molybdenum.

## 1. INTRODUCCION

El aleado Mecánico (AM) se ha posicionado en los últimos años como una técnica versátil en la fabricación de nuevos materiales. Algunas de sus ventajas [1] son: (a) induce reacciones químicas a bajas temperaturas, (b) síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas, (c) dispersión homogénea de partículas finas de segunda fase, (d) aumento de límites de solubilidad, (e) refinación de granos a tamaños nanométricos, (f) obtención de fases amorfas, etc. La formación de fases metaestables en reacción sólida con entalpía de mezcla negativa, ha sido explicada en diversos trabajos [2-3], a diferencia de las reacciones en estado sólido de elementos inmiscibles como Cu-Mo que aún no son desarrolladas en la literatura científica. Los molinos ocupados en AM entregan gran cantidad de energía a los polvos, transformándose ésta en deformación plástica, fractura de partículas, refinamiento estructural, disminución de tamaño de cristalitas [2] entre otras características. Las aleaciones de cobre se utilizan principalmente cuando se requiere alta conductividad eléctrica y térmica [3]. Los principales usos son contactores, celdas electrovoltaicas, electrodos, etc [3]. A altas temperaturas la resistencia mecánica del Cu disminuye considerablemente, por eso en este aspecto se han realizado algunos esfuerzos en mejorar, por ejemplo, aleaciones del tipo Cu-W [4].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Trabajo Experimental

En este trabajo se utilizaron polvos esféricos de Cu -170+400 mallas de 99.9% pureza con  $O_2 < 1000$  ppm y Mo -325 mallas de 99.9%. Las experiencias se realizaron en un molino Spex 8000D. Los polvos fueron cargados en una cámara de guantes con atmósfera controlada de argón, Nitrogen Dry Box 850-NB. Los contenedores usados fueron de carburo de tungsteno de capacidad 25 ml y los medios de molienda de acero inoxidable de 6.35 mm de diámetro. Se mantuvo una razón de carga en peso bolas/polvos constante de 10/1. Se prepararon dos

mezclas Cu-1 y Cu-8% at. Mo. Los polvos fueron sometidos a 4, 8, 25, 50 y 75 horas de molienda.

### 2.2. Metodología de Análisis de Datos

Los polvos resultantes fueron analizados mediante difracción de rayos X con un equipo Siemens D5000 con radiación de Cu ( $\lambda=0.15406$  nm); 40kV y 30mA. La adquisición de datos fue hecha mediante el software DIFFRAC Plus. El ajuste de las curvas de difracción se llevó a cabo haciendo uso del software PROFILE. Se ocupó un algoritmo desarrollado en Mathcad 2000, para implementar la metodología de Warren-Averbach.

## 3. DESARROLLO TEORICO

Existen varias metodologías para estimar el tamaño de las cristalitas, tres de ellas son, por ejemplo son: Scherrer [5], Williamson-Hall [6] y Warren-Averbach [7]. Las tres se basan sobre el hecho de ensanchamiento de los máximos de intensidad de difracción de rayos X

(a) El primer tratamiento matemático del ensanchamiento del perfil B ( $2\theta$ ), de difracción producto del tamaño de partícula es debido a Scherrer. En él se observa, como supuesto básico, que la presencia de esfuerzos u otras imperfecciones es despreciable o inexistente y que el ensanchamiento de los perfiles de difracción se debe exclusivamente al tamaño de cristalitas. Para derivar esta expresión se debe asumir una muestra de polvo con cristales cúbicos de igual tamaño, de manera tal  $N_1=N_2=N_3=.....N_n$ . La figura 1(b) muestra un esquema geométrico de la difracción de un cristal de este tipo. Aplicando la ley de Bragg, Ec. 1, para un leve desplazamiento  $\Delta$  de los rayos refractados, se deduce la expresión dada por la Ec. 2.

$$\frac{s - s_0}{\lambda} = h \frac{a + k}{a} + l \frac{b + l}{b} + c \quad (1)$$

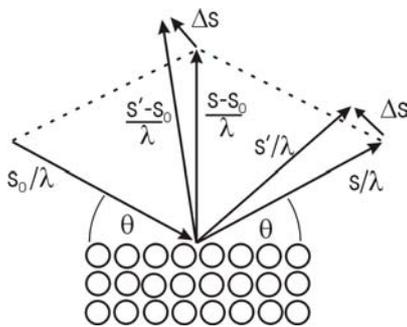
$$(\Delta s)^2 = (x - \Delta \sin \theta)^2 + y^2 + (\Delta \cos \theta)^2 \quad (2)$$

donde  $s_0$  y  $s$  corresponden a los vectores de haz incidente y refractado respectivamente,  $h$ ,  $k$ , y  $l$  la dirección de difracción,  $a$ ,  $b$ , y  $c$  los vectores de la red recíproca,  $\lambda$  la longitud de onda utilizada y  $\theta$  el ángulo entre el haz incidente y el plano de difracción como se ve en la figura 1(a).

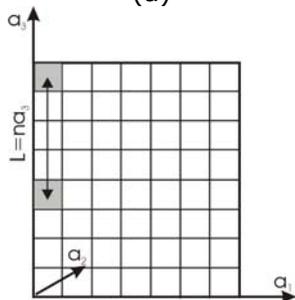
Para un sistema ortogonal donde los tres ejes  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son iguales, tal como se presenta en la figura 1(b) la expresión de la intensidad de difracción puede expresarse según la Ec. 3, donde  $A$  es un factor que depende del factor de estructura, el tamaño del cristal y la intensidad de los electrones. Con la Ec. 2 y Ec. 3 se deduce la expresión final de intensidad, Ec.4.

$$I = Ae^{-\pi(Na)^2\left(\frac{\pi}{\lambda^2}\right)(\Delta s)^2} \quad (3)$$

$$I(\Delta) = I_m e^{-\pi\left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \quad (4)$$



(a)



(b)

Figura 1. (a) Esquema de difracción de Bragg [5]. (b) Representación de la red cristalina de un metal como celdas por columnas en la dirección  $a_3$  [7].

En la figura 2 se puede apreciar que, para que se cumpla la igualdad  $I(\Delta) = I_m/2$  el ángulo definido por  $\Delta$  debe ser la mitad del ángulo suscrito por  $B(2\theta)$  (el ensanchamiento medio del perfil de difracción), a la mitad de la máxima intensidad, por lo que la Ec. 4 se puede reducir a la Ec. 5, que es la expresión de Scherrer [5], donde  $K$  es una constante,  $\lambda$  es la longitud de radiación y  $t$  el tamaño de cristalitos.

$$\frac{1}{2} = e^{-\pi\left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2\left(\frac{B(2\theta)}{2}\right)^2 \cos^2 \theta}$$

$$t = \frac{K\lambda}{B(2\theta) \cos \theta} \quad (5)$$

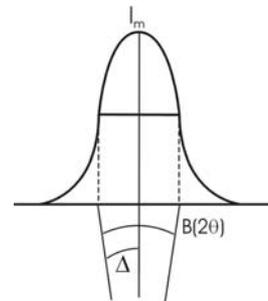


Figura 2. Ensanchamiento del máximo de intensidad  $B(2\theta)$  y su relación con el perfil de difracción.

(b) La deformación plástica de los metales produce cambios en los perfiles de difracción de rayos X. Los cambios más apreciables son en la forma y en la intensidad integrada [6]. Pero el cambio se debe a dos efectos mezclados, tamaño de cristalitos y esfuerzos en la red cristalina. Stokes y Wilson [8] demostraron que la deformación  $\xi$  esta relacionada con el ensanchamiento del peak de difracción, según la Ec.6, donde  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Considerando la red recíproca se puede relacionar la deformación con la distancia interplanar,  $d^*$  según la Ec. 7.

$$B_d = 2\xi \operatorname{tg} \theta \quad (6)$$

$$B_d^* = \xi d^* \quad (7)$$

Según Jones [9] y Stokes y Wilson [8] el tamaño aparente de cristalitos,  $t$  esta dada

por la Ec. 8. En una red reciproca el ensanchamiento  $B_p^*$  es una constante independiente de  $d^*$  y es igual a  $1/t$ .

$$B_p = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (8)$$

Williamson y Hall [6] asumieron que el ensanchamiento de los máximos de intensidad (B) es debido a la contribución de la microdeformación dada por la Ec. 6 y el tamaño de cristalitas, Ec. 8. Por tanto el ensanchamiento medio queda como:

$$B = 2\xi \operatorname{tg} \theta + \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (9)$$

El ensanchamiento del perfil de difracción medido de los polvos debe ser corregido, pues el ancho medio obtenido  $B_{\text{exp}}$ , es una contribución del ensanchamiento intrínscico del equipo  $B_{\text{eq}}$  y el asociado al producto de las cristalitas y microdeformaciones B. Por tanto, dependiendo del perfil que sea elegido, Gauss Ec.10 o Cauchy Ec.11 las relaciones entre los ensanchamientos medios queda dado por:

$$y = Y e^{-p^2 v^2} \quad B_{\text{exp}}^2 = B_{\text{eq}}^2 + B^2 \quad (10)$$

$$y = \frac{Y}{1 + p^2 v^2} \quad B_{\text{exp}} = B_{\text{eq}} + B \quad (11)$$

Eligiendo una forma gaussiana para todos los perfiles, Ec. 10, introduciendo la ley de Bragg, Ec. 1 y multiplicando la Ec. 9 por  $\cos \theta$ , se puede obtener finalmente la ecuación de Williamson-Hall:

$$(B_{\text{exp}}^2 - B_{\text{eq}}^2)^{1/2} \cos \theta = M \operatorname{sen} \theta + \frac{c\lambda}{t} \quad (12)$$

Donde M corresponde a las microdeformaciones y c es una constante. La Ec. 12 se resuelve gráficamente como se aprecia en la figura 3, graficando  $(B_{\text{exp}}^2 - B_{\text{eq}}^2)^{1/2} \cos \theta$  versus  $\operatorname{sen} \theta$ . Con la pendiente (M) se obtiene la microdeformación y el tamaño de cristalitos es calculado desde el intercepto de la línea recta con la ordenada (N) según la siguiente expresión:

$$t = \frac{c\lambda}{N} \quad (13)$$

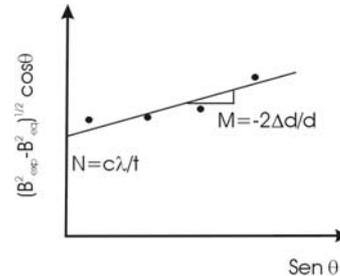


Figura 3. Solución gráfica de la ecuación de Williamson-Hall

(c) La metodología propuesta por Warren y Averbach [7], expresa la intensidad de difracción experimental por medio de una serie de Fourier de la manera siguiente:

$$P'(2\theta) = \frac{KNF^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \operatorname{sen} 2\pi n h_3) \quad (14)$$

donde K es una constante, N el número de celdas en la muestra, F el factor de estructura,  $\theta$  ángulo de Bragg,  $A_n$  y  $B_n$  los coeficientes de Fourier, n número armónico y  $h_3$  el vector refracción de la red reciproca en la dirección  $a_3$ . El coeficiente  $A_n$  se expresa según la Ec. 15 en la cual  $N_n$  es el promedio de celdas en la dirección  $a_3$  con i vecinos,  $N_3$  el número promedio de celdas por columna en la muestra en la dirección  $a_3$ , como se representa en la figura 1(b), l es el orden de las reflexiones observadas y  $Z_n$  es la distorsión entre las celdas.

$$A_n = A_n^c A_n^d \quad (15a)$$

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \quad (15b)$$

El coeficiente  $A_n^c = N_n/N_3$  depende sólo del largo de las columnas siendo independiente del orden l.  $A_n^d = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$  depende de la distorsión en el dominio y del orden l, se acerca a la unidad cuando l tiene a cero. De la diferencia de dependencia de l, es posible separar ambos coeficientes. Para

valores de  $l$  y  $n$  pequeños el producto  $lZ_n$  es bajo y el coseno puede ser expandido como  $\langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \rightarrow 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$ . Introduciendo esta expansión en la Ec. 15a y aplicando logaritmo se tiene la Ec. 16, la cual permite separar el tamaño de cristalitas y la microdeformación, En el caso de materiales cúbicos con dos máximos de intensidad, graficando  $\ln A_n$  versus  $l^2$ .

$$\ln A_n = \ln A_n^c - 2\pi^2 \langle Z_n^2 \rangle l^2 \quad (16)$$

La distorsión plástica es expresada como  $\Delta L/L = \varepsilon_L$ , ( $\Delta L = a_3 Z_n$ ) la cual es la componente de la deformación a lo largo de la dirección  $a_3$ .  $Z_n/n = \varepsilon_L$ . Para cristales cúbicos  $d = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , donde  $a$  es parámetro de red,  $d$  la distancia interplanar,  $h, k, l$  los índices de Miller y  $L$  el tamaño de las columnas, por lo tanto arreglando la Ec.16:

$$\ln A_L = \ln A_L^c - \frac{2\pi^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle (h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} L^2 \quad (17)$$

La figura 4 muestra  $A_L^c$  versus  $L$ . La tangente inicial en la curva que intercepta a la abscisa entrega el tamaño promedio del largo  $\langle D \rangle$  de las columnas perpendicular a los planos de reflexión  $N_3$  (tamaño de cristalitas).

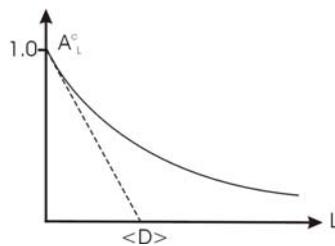


Figura 4. Variación coeficiente tamaño de cristalita  $A_L^c$  versus tamaño de columnas  $L$ .

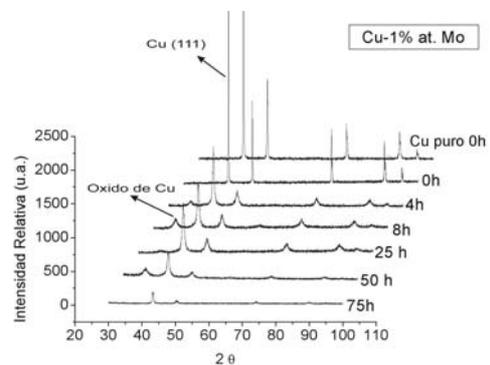
#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los espectros provenientes de DRX han sido procesados con una distribución gaussiana dada por la Ec. 10.

Durante el proceso de AM, la cantidad de energía entregada al sistema se manifiesta en una serie de fenómenos en los polvos

metálicos, deformación plástica (aplanamiento de partículas de cobre para tiempos cortos de molienda), aumento de densidad de dislocaciones y vacancias, distorsión en la estructura cristalina y como es sabido se verifican repetidas soldaduras y fracturas en frío que van refinando los polvos a medida que transcurre el tiempo de molienda. Las figuras 5 y 6 muestran la evolución de la difracción de rayos X para las mezclas Cu-1 y 8% at. Mo, respectivamente. En ambos casos se observa que el máximo de intensidad del plano (111) del Cu va disminuyendo en intensidad y aumentando su ancho medio  $B(2\theta)$ , por ejemplo, figura 5(b). En el caso de la mezcla con 1% at. Mo se observa óxido residual. También se aprecia que el máximo de intensidad correspondiente al plano (110) del Mo aparece levemente marcado a 0 y 4 horas de molienda, desapareciendo para tiempos mayores. Esto último está asociado a la ocurrencia de dos fenómenos, por una parte, una posible solubilización en la red del cobre y por otra, un refinamiento en tamaño de las partículas de Mo, lo cual hace que su detección se vea dificultada por DRX.

En el caso de la mezcla 8% at. Mo, el máximo de intensidad de (110) de Mo, va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de molienda, apreciándose muy leve incluso a 75 horas. Los planos superiores del Cu (220) y (311) que difractan aproximadamente a  $2\theta$   $74^\circ$  y  $90^\circ$  en el caso de 1% at. Mo han desaparecido para tiempos superiores a 50 horas de molienda, no así para 8% at. Mo en el cual aún se aprecia una señal.



(a)

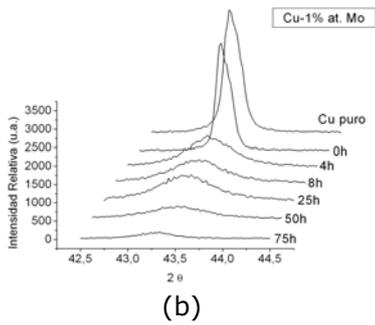


Figura 5. (a) Evolución de los difractogramas de difracción de rayos X para una mezcla de Cu-1% at. Mo. (b) evolución de los perfiles de difracción de rayos X, para el plano Cu (111), todo ello según el tiempo de molienda.

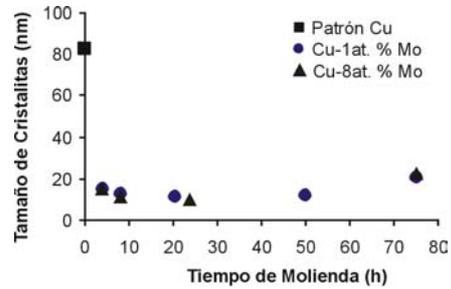


Figura 7. Tamaños de cristalitos obtenidos por la ecuación de Scherrer, para Cu-1,8% at. Mo.

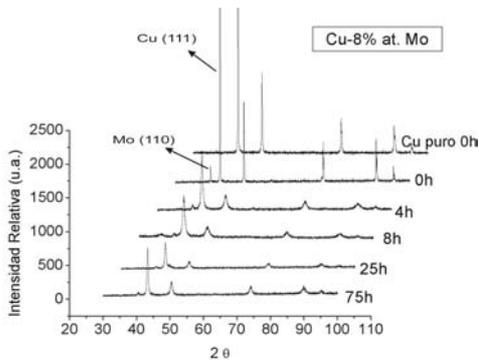


Figura 6. Evolución de los difractogramas de difracción de rayos X para una mezcla de Cu-8% at. Mo, según el tiempo de molienda.

El tamaño de cristalitas para ambas mezclas calculadas por la ecuación de Scherrer (Ec 5) se muestran en la figura 7. Se aprecia que para tiempos cortos de molienda, el tamaño de cristalita llega a un valor mínimo aproximado de 15 (nm), manteniéndose constante hasta 50 horas, para aumentar a 75 horas. Este efecto podría ser atribuirse a la ocurrencia de procesos de recristalización in situ.

La figura 8 entrega a su vez el tamaño de cristalitas calculados por la ecuación de Williamson-Hall (Ec.9). Se observa que el tiempo utilizado para alcanzar el tamaño de cristalitas mínimo, es mayor, siendo aproximadamente entre 40 y 60 horas.

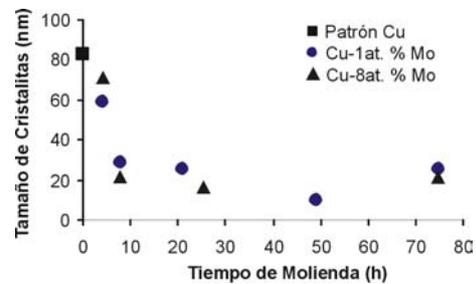


Figura 8. Tamaños de cristalitos obtenidos por medio de la ecuación de Williamson-Hall, para Cu-1,8% at. Mo.

Los datos analizados según la metodología de Warren-Averbach se presentan en las figuras 9 y 10. La curva entrega la fracción de cristalitas cuyo tamaño es mayor o igual a L y la tangente a la curva en L=0 que intersecta al eje x da el promedios del largo de las columnas. Para los tiempos de molienda de 4, 25 y 75 horas, en el caso de 1% at. Mo, los valores de tamaño de las cristalitas fueron de 63.1 (nm), 22.5 (nm) y 18 (nm) respectivamente y para 8 % at. Mo, los valores fueron 73 (nm), 32(nm) y 23.5(nm), respectivamente. De estos valores se desprende que hay una disminución del tamaño promedio de cristalitas hasta valores cercanos a 20 (nm), que es superior a los calculados por las ecuaciones anteriores. También se observa que los tamaños encontrados para la aleación con 1 % at. Mo, son menores que los resueltos para 8 % at. Mo a igualdad de tiempo de molienda.

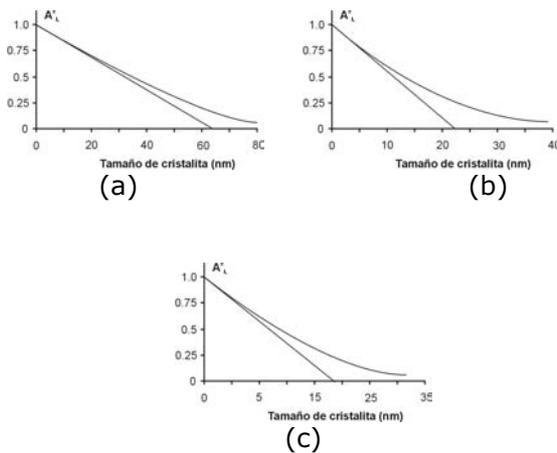


Figura 9. Tamaños de cristalitos obtenidos por medio de Warren-Averbach. (a) 4 horas (b) 20 horas (c) 75 horas de molienda respectivamente, para Cu-1% at. Mo

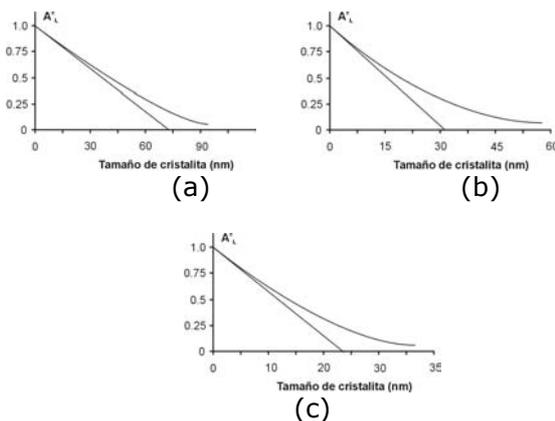


Figura 10. Tamaños de cristalitos obtenidos por medio de Warren-Averbach. (a) 4 horas (b) 20 horas (c) 75 horas de molienda respectivamente, para Cu-8% at. Mo

A las tres metodologías se aplicó la corrección dada por la Ec. 10 respecto al error en el ancho medio introducido por el equipo ( $B_{eq}$ ). Para la metodología de Williamson-Averbach, se utilizaron además, las metodologías propuestas por Stokes y Rachinger [7] a los difractogramas obtenidos, las que sirven para corregir el error instrumental en el ensanchamiento de los perfiles de difracción. La corrección propuesta por Stokes se basa en la determinación de los coeficientes de Fourier de los difractogramas de las curvas

experimentales ( $I_{exp}$ ) y la curva que representa el ensanchamiento del equipo ( $I_{eq}$ ) obtenido desde una muestra patrón. En cambio, la corrección propuesta por Rachinger propone un método simple para lograr funciones más simétricas.

El asume que la intensidad debido a  $K\alpha_2$  es la mitad de la intensidad de  $K\alpha_1$  y, la contribución al perfil dada por  $K\alpha_2$ , tiene la misma forma que la de  $K\alpha_1$  y, está desplazada hacia ángulos mayores. En muchos casos las curvas de difracción son asimétricas debido a que las curvas de difracción dadas,  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , no están resueltas. Así, al aplicar la corrección a  $I_{exp}$  e  $I_{eq}$  se obtiene sólo la contribución de  $K\alpha_1$  y también las curvas son más simétricas.

La metodología desarrollada por Williamson-Hall entrega resultados más coherentes en la evolución del tamaño de cristalitas con el tiempo de molienda, que los resultados encontrados a través de la ecuación de Scherrer. Ello, en principio, se debe a que con la primera el análisis es más sensible al cambio en el ancho medio,  $\Delta B(2\theta)$ , de los difractogramas. Por ejemplo, para Williamson-Hall un  $\Delta B(2\theta) = 0.02^\circ$  hay un cambio en tamaño de cristalitas de  $\Delta t = 20,49$  (nm) y según Scherrer para  $\Delta B(2\theta) = 0.02^\circ$  se tiene  $\Delta t = 0.53$  (nm).

Ambas metodologías entregan un tamaño promedio de cristalitas, pero Williamson-Hall agrega el hecho de la existencia de una deformación no uniforme  $\xi$ , por lo que en este sentido los cálculos realizados se aproximan más a la realidad. Por tanto, ellos son más representativos que los logrados por Scherrer. De figura 3 se desprende que si las muestras están libres de deformación, la línea obtenida al graficar  $(B_{exp}^2 - B_{eq}^2)^{1/2}$  versus  $\text{seno}\theta$  corresponde a una horizontal. Esta situación particular de Williamson-Hall, corresponde a la ecuación de Scherrer. Por otra parte, dado que las cristalitas se definen como el tamaño de los micro dominios que difractan en fase, es más real el hecho que exista en las aleaciones Cu-1,8% at. Mo una distribución de tamaños, que considerar un tamaño promedio asociado al ancho medio  $\Delta B(2\theta)$ . A través de Warren-Averbach se puede lograr estimar esta distribución de cristalitos, ya que

la curva entrega la fracción de columnas o cristalitas, cuyo largo es igual o mayor que L. Al interceptar la tangente a la curva en  $L=0$  con el eje X se obtiene un promedio de tamaño de columnas  $\langle D \rangle$ , como se esquematiza en la figura 4.

Considerando lo anterior, este método hace una estimación más real en comparación con las dadas por Williamson-Hall y Scherrer. La diferencia en los tamaños promedios de cristalitas obtenidos por el primero y los otros dos métodos, es porque Warren-Averbach calcula una dimensión promedio de columnas, luego promedia todas las columnas de una cristalita y finalmente promedia todas las cristalitas de la muestra de polvo metálico.

Lo anterior resulta diferente a las metodologías de Williamson-Hall junto con la Scherrer, ya que sólo calculan un promedio volumétrico de cristalitas.

Así, por ejemplo para 4 horas de molienda los tamaños de cristalitas para una aleación de 1% at. Mo son 15.4, 59.3 y 63.1 (nm) respectivamente calculados por Scherrer, Williamson-Hall y Warren-Averbach.

La exactitud del método de Warren-Averbach mejora cuando existe un apreciable ensanchamiento medio de los difractogramas, es decir para tamaños de cristalitas menores a 100-150 (nm). Para tamaños de cristalitas superiores a estos valores, es necesario tener una buena estadística en la medición de DRX, porque los efectos de ensanchamiento de los perfiles de difracción son muy pequeños. Para la aleación 1% at. Mo el cambio de ancho medio para 4, 8, 25, 50 y 75 horas de molienda es de 0.555, 0.651, 0.684, 0.732 y 0.395°. Se observa un incremento en el ancho medio de 24% entre 4 y 50 horas.

## 5. CONCLUSIONES

1. Existe un claro refinamiento microestructural de los polvos Cu-1 y 8% at. Mo obtenidos por aleado mecánico, el cual a su vez es función del tiempo de molienda.

2. Las metodologías de Williamson-Hall y Warren-Averbach dan un tiempo límite de disminución de tamaño de cristalitas, 30 (h), 15 (nm) y 50 (h), 25 (nm), respectivamente.

3. Para el sistema Cu-Mo estudiado la ecuación de Scherrer no entrega resultados confiables.

## AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer el apoyo económico a CONICYT, Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico de Chile, FONDECYT, proyecto N°11070052.

## 6. REFERENCIAS

- [1] Suryanarayana, C. Ivanov, E. Mechanical Alloying and milling, Prog. Mat. Sci. (2001) 1-184.
- [2] Hyung Moon, Sung-Soo Ryu, Soon-Wook kim, Dong Mook Won, Won Suck Jang, Z. Metallkd, 92 (2001) 986-993.
- [3] Morris, D.G., Morris, M.A. Benghalem, Bisell C. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying, 353-360.
- [4] Raghu, T., Sundaresan, R., Ramakrishnan, P. Mat. Sc. Eng. A. A304-306 (2001) 438-441.
- [5] Barret C, Estructure of Metals" McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1957.
- [6] Williamson, G.K., Hall, W.H. Acta Metallurgica, 1 (1953) 2.2.
- [7] Warren, B.E. Progress in Metals Physics, 8 (1959) Pergamon press, London.
- [8] Stokes, A.R., Wilson, A.J.C. Proc. Camb. Phil. Soc., 40 (1944) 197; Proc. Phys. Soc., 56 (1944) 174.
- [9] Jones, A.R. Proc. Roy. Soc., 61 (1948) 382.