

REVISÃO DE LITERATURA: EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA SOBRE O PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Diana dos Santos Machado¹, Sayd David Farage¹, Leandro Marochio Fernandes¹, Jean Guedes Souza².

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Rodovia – 482, Fazenda Morro Grande - 29311-970 – Cachoeiro de Itapemirim - ES, Brasil, disantmachado@gmail.com, saydfd@gmail.com, leandro.mfernandes@ifes.edu.br.

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Av. Morobá, 248 - Conj. Morobá - 29192-733, Aracruz - ES, Brasil, jean.souza@ifes.edu.br.

Resumo

A moagem de alta energia (MAE) é frequentemente empregada para induzir alterações na microestrutura, como a diminuição do tamanho dos cristalitos e o aumento da densidade de defeitos. Este estudo de natureza bibliográfica examina os impactos da MAE nos padrões de difração de raios X (DRX), estabelecendo uma relação entre as variações na largura e intensidade dos picos e os parâmetros cristalográficos. Nota-se que a MAE causa o alargamento e a diminuição da intensidade dos picos, fenômenos atribuídos ao refinamento nanométrico e ao acúmulo de tensões internas. Modelos reconhecidos, como as equações de Scherrer e Williamson-Hall, interpretam essas variações. A MAE é uma técnica eficiente para a obtenção de materiais metaestáveis com microestruturas homogêneas, o que reafirma sua importância no desenvolvimento de ligas e compósitos avançados.

Palavras-chave: Moagem de alta energia. Difração de raio X. Tamanho de cristalito. Microdeformação.

Área do Conhecimento: Engenharias II – Engenharia de Materiais e Metalúrgica.

Introdução

A moagem de alta energia (MAE) é um método comumente empregado na engenharia de materiais para induzir mudanças microestruturais relevantes, como a diminuição do tamanho das partículas, formação de soluções sólidas e elevação da densidade de defeitos cristalinos. Esse procedimento fundamenta-se em intensas deformações plásticas resultantes de fraturas e soldagens a frio sucessivas durante a moagem, o que aumenta a energia interna do sistema e permite a síntese de materiais com estruturas metaestáveis (Suryanarayana, 2004; Lesz *et al.*, 2022).

A difração de raios X (DRX) é um dos métodos de caracterização utilizados para monitorar essas mudanças, sendo capaz de fornecer dados sobre o tamanho médio do cristalito, microdeformações e parâmetros de rede. A diminuição gradual do tamanho dos grãos e o alargamento dos picos de difração, geralmente vistos em materiais submetidos à MAE, estão ligados ao aumento da densidade de discordâncias e às tensões internas acumuladas (Gaffet; Harmelin, 1990; Lesz *et al.*, 2022).

Pesquisas recentes destacam a relevância tecnológica desses mecanismos. Tao *et al.* (2024) mostraram que a razão Fe:Cu em ligas Fe–Cu–Co afeta diretamente a densificação, a dureza e a retenção do diamante, características fundamentais para ferramentas de corte. Xie *et al.* (2021) constataram que a estabilidade da interface entre o diamante e a matriz está relacionada ao enriquecimento de Co nessa área, um fenômeno que é diretamente influenciado pela microestrutura obtida após os processos de moagem e sinterização. Adicionalmente, Borowiecka-Jamrozek e Lachowski (2019) demonstraram que a moagem prolongada em compósitos Fe–Cu–Ni melhora a homogeneidade microestrutural e aumenta consideravelmente a dureza, confirmando a função da MAE na otimização do desempenho de matrizes metálicas.

Assim, este estudo tem como objetivo examinar, por meio de uma revisão da literatura, os efeitos da moagem de alta energia nos padrões de DRX, focando nas mudanças na largura e na intensidade dos picos, além das correlações com os parâmetros cristalográficos e microestruturais.

Metodologia

Este estudo é uma revisão de literatura de natureza qualitativa e descritiva, com o objetivo de analisar os efeitos da moagem de alta energia (MAE) nos padrões de difração de raios X (DRX). O período de 1990 a 2025 foi considerado na pesquisa bibliográfica, realizada em bases científicas reconhecidas, como Scopus, Web of Science e SciELO. Esse intervalo de tempo teve como objetivo abranger tanto os estudos clássicos que fundamentam a técnica, como Suryanarayana (2001) e Eckert *et al.* (1993), quanto as pesquisas mais recentes que abordam a evolução microestrutural e suas implicações práticas em ligas e compósitos metálicos, como Tao *et al.* (2024), Xie *et al.* (2021) e Borowiecka-Jamrozek e Lachowski (2019).

Apenas artigos que contivessem análises de DRX aplicadas a materiais processados por MAE foram considerados, principalmente aqueles que abordassem parâmetros microestruturais derivados da difração, como tamanho de cristalito, microdeformação, densidade de discordâncias ou evolução de fases. O foco estava em sistemas metálicos de interesse tecnológico, incluindo ligas Fe–Cu–Co e compósitos correlatos. Foram descartados estudos que não apresentavam dados experimentais de DRX, pesquisas que não correlacionavam as condições de moagem com as mudanças estruturais observadas, além de publicações limitadas à modelagem sem comprovação experimental.

A análise foi organizada para reconhecer padrões e discrepâncias no efeito do tempo de moagem nos resultados de DRX, enfatizando parâmetros tradicionais de interpretação, como a equação de Scherrer e o método de Williamson–Hall.

Resultados

A moagem de alta energia (MA) é um processo mecânico amplamente utilizado na síntese de materiais avançados, promovendo transformações estruturais significativas a nível cristalino. Entre as principais ferramentas analíticas empregadas na caracterização desses materiais, destaca-se a difração de raios X (DRX), que permite observar de forma direta os efeitos do processo de moagem na microestrutura do material, como tamanho de cristalito, deformações de rede e evolução de fases.

Durante a moagem de alta energia, os materiais sofrem contínuas fraturas e soldagens a frio, promovendo deformações plásticas severas. Isso resulta em alargamento das linhas de difração, diminuição da intensidade dos picos e, com o tempo, até mesmo eliminação de picos secundários que indicam fases originais do material de partida.

Nos estudos com ligas Mg–Zn–Ca–Ag, observou-se que o aumento do tempo de moagem causou redução progressiva da intensidade dos picos de difração, bem como seu alargamento, indicando clara redução do tamanho dos cristalitos e aumento da microdeformação (Lesz *et al.*, 2022). Essa tendência também é confirmada em estudos com ferro moído (Fe), nos quais o alargamento dos picos é atribuído à combinação de deformações internas e refinamento microestrutural (VIVES *et al.*, 2004).

O tamanho do cristalito é um dos parâmetros mais afetados pela moagem. Inicialmente, partículas micrométricas são reduzidas a escalas nanométricas. Os estudos demonstram que em tempos curtos de moagem (até 5 h), há uma rápida redução do tamanho de cristalito. A partir de certo ponto, geralmente acima de 30 h, o tamanho tende a estabilizar devido ao equilíbrio entre fratura e soldagem (Nagarjuna *et al.*, 2023).

O uso da equação de Scherrer é amplamente adotado para estimar o tamanho médio de cristalitos em materiais submetidos à moagem de alta energia, especialmente em análises iniciais de difração de raios X (DRX). Esta abordagem parte do princípio de que o alargamento dos picos de difração é causado predominantemente pela finitude do tamanho dos cristalitos, desconsiderando contribuições de deformações internas ou anisotropias. A equação pode ser expressa como (Babu *et al.*, 2025):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Onde D é o tamanho do cristalito, K é a constante de forma (geralmente 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura do pico em radianos (corrigida instrumentalmente) e θ é o ângulo de Bragg.

Além disso, para a determinação das microdeformações na estrutura cristalina (ϵ), expressa em percentagem (%), utilizou-se a Equação 2, relacionada ao trabalho de Williamson e Hall (Babu *et al.*, 2025):

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta}$$

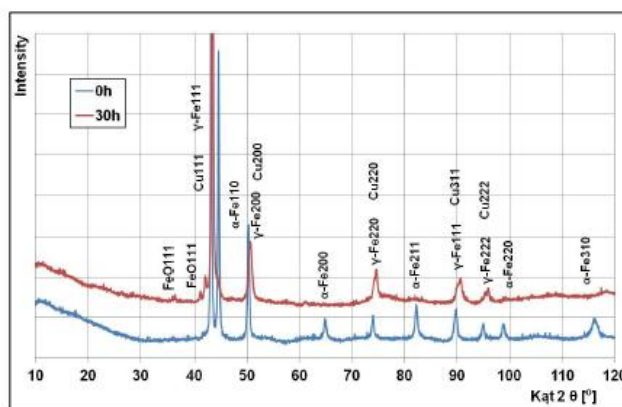
Sendo que β e θ possuem significados correspondentes àqueles empregados na Equação de Scherrer.

No estudo recente de Alshammari *et al.* (2024), a equação de Scherrer foi utilizada para investigar os efeitos da moagem de alta energia sobre a microestrutura de compósitos metálicos reforçados com partículas cerâmicas. Durante o processo de moagem, observou-se uma redução significativa do tamanho dos cristalitos, com valores típicos variando de cerca de 30 nm nas fases iniciais para menos de 10 nm após maior tempo de moagem. Essa evolução foi diretamente correlacionada ao aumento no alargamento dos picos nos difratogramas de raios X.

Além da redução no tamanho dos cristalitos, o estudo também indicou que a moagem promoveu uma homogeneização estrutural, refletida na diminuição de picos secundários e na estabilização de uma fase dominante. Essa característica é comum em ligas e compósitos submetidos a moagem de alta energia, onde a repetida fratura e soldagem a frio das partículas leva à formação de soluções sólidas supersaturadas ou fases metaestáveis.

A Figura 1 apresenta os difratogramas da liga Fe–Cu–Ni antes (0 h) e após 30 h de moagem de alta energia. Nota-se que a amostra inicial apresenta picos mais intensos e estreitos, característicos de maior cristalinidade. Após a moagem, ocorre redução da intensidade e alargamento dos picos, indicando refinamento dos cristalitos e aumento da microdeformação. Também são perceptíveis deslocamentos nos ângulos de Bragg, associados a variações nos parâmetros de rede e maior homogeneização da liga. Esses resultados confirmam o efeito da moagem de alta energia na indução de microestruturas nanocristalinas e metaestáveis.

Figura 1- Difratogramas de Fe–Cu–Ni antes (0 h) e após 30 h de moagem

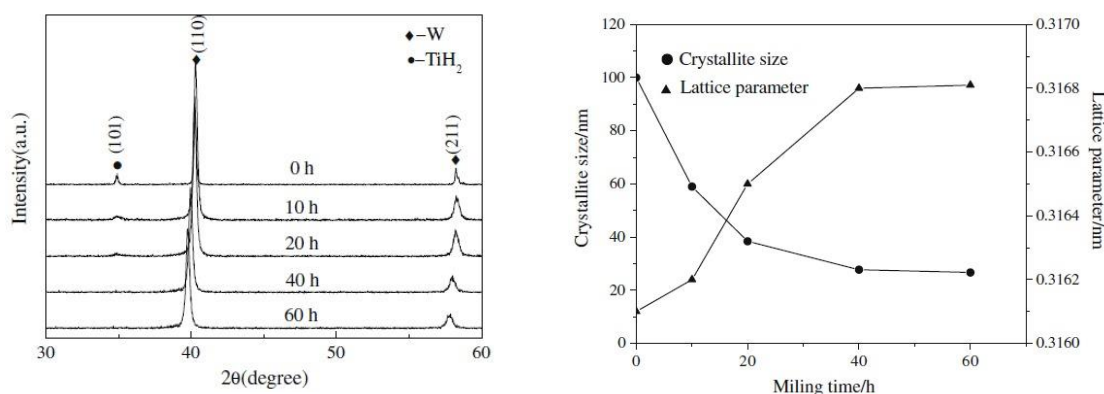


Fonte: Borowiecka-Jamrozek, e Lachowski, 2019.

Resultados comparáveis foram observados em sistemas Fe-Cu-Co. A Figura 2 apresenta a evolução microestrutural da liga submetida à moagem de alta energia. Na parte (a), os difratogramas em diferentes tempos de moagem mostram o alargamento e a redução da intensidade dos picos, evidenciando a diminuição da cristalinidade e o refinamento progressivo do tamanho de cristalito. Já a parte (b) relaciona quantitativamente esses efeitos: observa-se a queda acentuada do tamanho médio de cristalito nas primeiras horas de moagem, seguida de estabilização em valores nanométricos, enquanto o parâmetro de rede cresce gradualmente, resultado da introdução de defeitos e do acúmulo de tensões internas.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

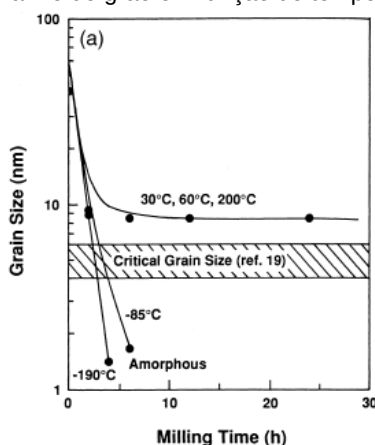
Figura 2 - (a) Difratogramas de raios X da liga Fe–Cu–Co em diferentes tempos de moagem; (b) Relação entre tamanho de cristalito, parâmetro de rede e tempo de moagem.



Fonte: Wang *et al.*, 2009

Além disso, a evolução quantitativa do tamanho de cristalito em relação ao tempo de moagem é mostrada na Figura 3, corroborando a rápida diminuição nas primeiras horas e a tendência de estabilização em períodos mais longos. Essas representações visuais complementam a análise, enfatizando que a MAE desempenha três funções simultaneamente: reduzir o cristalito, acumular microdeformações e estabilizar fases metaestáveis.

Figura 3 - Tamanho do grão em função do tempo de moagem.



Fonte: Suryanarayana, 2001.

Discussão

A deformação interna da rede cristalina (microstrain) é induzida pelas intensas tensões durante o processo de moagem. Esse fator contribui significativamente para o alargamento anisotrópico dos picos, conforme descrito por Das Bakshi *et al.* (2018), que mostraram que a deformação acumulada é refletida mais fortemente em planos de difração com maiores fatores de Schmid, particularmente em materiais com anisotropia elástica evidente.

A microdeformação tende a crescer com o tempo de moagem, como mostrado por Eckert *et al.* (1993) ao estudarem ligas Fe-Cu. A densidade de discordâncias também cresce exponencialmente nas primeiras horas e atinge valores da ordem de 10^{16} m^{-2} com longos tempos de moagem, implicando deformações acumuladas elevadas na rede (ECKERT *et al.*, 1993).

Outro aspecto relevante identificado pela DRX é a variação do parâmetro de rede cristalina. Tais mudanças decorrem da introdução de tensões internas e da possível solubilização de elementos durante a moagem. Em sistemas como Cu-Co, mesmo sendo imiscíveis termodinamicamente, foram observadas formações de soluções sólidas instáveis, com consequente alteração do parâmetro de rede

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

(GENTE et al., 1993). Em ligas Mg-Zn-Ca-Ag, Lesz *et al.* (2022) observaram deslocamentos nos ângulos de Bragg, sugerindo mudanças nos parâmetros de rede, associadas à formação de fases supersaturadas ou amorfas com longos tempos de moagem.

A evolução do padrão de DRX com o tempo pode ser dividida em três estágios:

- Estágio Inicial (0–10 h): Forte alargamento de picos, surgimento de fases intermediárias. Redução rápida do tamanho de cristalito.
- Estágio Intermediário (10–30 h): Estabilização de fases metaestáveis. Aumento contínuo da microdeformação.
- Estágio Avançado (>30 h): Saturação da deformação e do refinamento de grão. Formação de fases amorfas ou supersaturadas (Palma *et al.*, 2014).

Em pós de ferro, estudos baseados em Warren-Averbach demonstram que, após 20 h de moagem, as deformações são predominantemente causadas por discordâncias em alta densidade, alterando significativamente a largura dos picos de difração, sem mais mudanças significativas no tamanho de cristalito (Révész *et al.*, 1996).

Essas observações reforçam que a moagem de alta energia promove alterações profundas e detectáveis por DRX, tanto no padrão dos picos como nos parâmetros derivados das análises de perfil, confirmando sua importância na obtenção de microestruturas refinadas e homogêneas.

Conclusão

A revisão da literatura mostra que a moagem de alta energia (MAE) tem um papel crucial na alteração da microestrutura de ligas metálicas, particularmente no sistema Fe–Cu–Co. O processo, marcado por fortes impactos mecânicos, gera ciclos contínuos de fratura e soldagem a frio, causando deformações plásticas significativas que levam ao refinamento de grão na escala nanométrica, à formação de soluções sólidas supersaturadas e, em situações mais extremas, à amorfização parcial. Esses fenômenos estão ligados ao crescimento da energia acumulada e à mobilidade atômica resultante, o que possibilita ultrapassar obstáculos termodinâmicos característicos de sistemas com baixa miscibilidade em equilíbrio.

As evidências indicam que a moagem de alta energia causa mudanças significativas e detectáveis por DRX, tanto no padrão dos picos quanto nos parâmetros derivados das análises de perfil. Dentre as principais alterações observadas, destacam-se o alargamento dos picos de difração, diminuição da intensidade, eliminação de picos associados a fases segregadas, redução considerável do tamanho do cristalito, incremento da microdeformação e da densidade de discordâncias, além de modificações nos parâmetros da rede cristalina. Essas alterações se dão de forma sistemática durante o tempo de moagem e são analisadas com exatidão por métodos clássicos, como Williamson-Hall e Warren-Averbach, principalmente quando utilizados em sistemas com anisotropias e deformações não homogêneas.

Em resumo, a MAE é uma técnica versátil e eficaz para produzir pós homogêneos e reativos, essenciais para aplicações que exigem resistência mecânica e estabilidade térmica, como matrizes metálicas para ferramentas diamantadas. O uso dessa tecnologia não só expande as oportunidades de processamento de ligas imiscíveis, como também proporciona melhorias consideráveis em desempenho e custo, estabelecendo-se como uma opção promissora em relação aos métodos tradicionais.

Referências

- ALSHAMMARI, M. *et al.* Investigation of structural and mechanical properties of metal matrix nanocomposites reinforced with ceramic particles synthesized by high-energy ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 997, 2024, 180165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.180165>.
- BABU, P. D. et al. Wear behavior of CoCrFeNi high-entropy alloy prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1010, p. 177115, 5 jan. 2025.
- BOROWIECKA-JAMROZEK, J.; LACHOWSKI, J. Characterization of Fe-Cu-Ni composites sintered by hot-press. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, v. 629, p. 012033, 2019.

A Ciência do **NANO** e seu impacto transformador no **MACRO**

DAS BAKSHI, S. et al. Anisotropic broadening of XRD peaks of α' -Fe: Williamson-Hall and Warren-Averbach analysis using full width at half maximum (FWHM) and integral breadth (IB). **Materials Characterization**, 2018.

ECKERT, J. et al. Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe–Cu powders. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 6, p. 2794–2802, 1993.

GENTE, C. et al. Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu–Co system by mechanical alloying. **Physical Review B**, v. 48, n. 18, p. 13131–13134, 1993.

KOCH, C. C. Structural nanocrystalline materials: An overview. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 1403–1414, 2007.

LESZ, S. et al. Influence of Milling Time on Phase Composition and Product Structure of Mg–Zn–Ca–Ag Alloys Obtained by Mechanical Synthesis. **Materials**, v. 15, n. 20, p. 7333, 2022.

NAGARJUNA, C. et al. Application of Artificial Neural Network to Predict the Crystallite Size and Lattice Strain of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Prepared by Powder Metallurgy. **Metals and Materials International**, v. 29, p. 1968–1975, 2023.

PALMA, R. et al. Caracterización microestructural de aleaciones base cobre obtenidas mediante molienda reactiva. **Revista de Metalurgia**, v. 50, n. 1, p. 47–56, 2014.

RÉVÉSZ, Á. et al. Dislocations and grain size in ball-milled iron powder. **Nanostructured Materials**, v. 7, p. 779–788, 1996.

SILVA, L. C. **Efeito de moagem de alta energia e da temperatura de sinterização sobre a formação de fases**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001.

TAO, H.; MA, Y.; YANG, L.; LIU, W. Effect of Fe:Cu ratio on microstructure and mechanical properties of Fe–Co–Cu-based diamond tools. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 29, p. 258–264, 2024.

TURCHANIN, M. A. et al. Mixing enthalpies of ternary Cu–Fe–Co liquid alloys. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 50, p. 98–116, 2011.

VIVES, S. et al. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 366, p. 229–238, 2004.

XIE, D.; LIN, F.; PAN, X.; XIAO, L.; CHEN, C. Interface effect and thermodynamic behavior between diamond grit and Fe–Co–Cu pre-alloyed powders. **Journal of Superhard Materials**, v. 43, n. 2, p. 111–118, 2021.

WANG, Q. X.; WANG, X. H.; YANG, Y.; FAN, Z. K. Preparation of W–15 wt%Ti prealloyed powders. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, p. 847–851, 2009.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) – Termo de Outorga nº 1223/2024 e do Instituto Federal do Espírito Santo (Ifes). Agradecemos, ainda, o apoio institucional do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PROPEMM).