UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física

**Caracterização de Espadas Antigas por
Técnicas não Destrutivas**

Hellen Cristine dos Santos

*Tese de doutorado apresentada ao
Instituto de Física da Universi-
dade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.*

Orientador:

Prof. Dr. Nemitalla Added (IFUSP)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nemitalla Added (IFUSP)

Prof. Dr. Luiz Carlos Chamon (IFUSP)

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos (IFUSP)

Prof. Dr. Augusto Camara Neiva (Poli-USP)

Prof. Dr. Roberto Meigikos dos Anjos (IF-UFF)

São Paulo

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Santos, Hellen Cristine

Caracterização de Espadas Antigas por Técnicas não
Destrutivas - São Paulo, 2013

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.

Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Nemitalla Added

Área de Concentração: Física Nuclear

Unitermos: 1. Física Nuclear; 2. Física
Nuclear(Aplicações) ; 3. Arqueometria.

USP/IF/SBI-069/2013

Agradecimentos

Aos meus pais Romeu Aquino e Maria Conceição, pelo apoio e dedicação. Aos meus irmãos Weliton, Silvana e Silvia. Ao Prof. Nemitala Added pela confiança, orientação e ensinamentos e acima de tudo pela paciência e o tempo dedicado nesses 4 anos. Aos amigos do Instituto de Física, Suene, Maria Carmen, Vitor, Erich, Jeremias, Fiuke(Valdir), Rubén, Kelly, Julian, Roberto, Djalma, Renato, Gustavo, Fernando e Marcos. Aos professores e funcionários do DFN. Aos técnicos LAMFI, Marquinhos, Tiago, Alison, Renan pelo trabalho e compromisso. Por fim e não menos importante, àquele que sempre esteve ao meu lado, agradeço aos momentos de alegria que passamos juntos, as conversas e risadas, ao carinho e companheirismo do meu amado Vini.

Abstract

A set of physical techniques have been applied to characterize archaeological and art artifacts and contribute to its preservation and restoration. The application of these techniques are indicated because they are non invasive methods, preserving the material to be analysed. In this work, we propose a procedure to investigate indirectly the hardness of ancient swords, by non-destructive techniques. With this aim, we decided to apply the techniques PIXE, NRA, XRD and RBS in the study of ancient swords, specifically Indian (Damascus blade) and a Japanese (*Wakizashi*) swords.

With PIXE we identified the major compounds in the blades and in their grips. In the Indian blade were identified the following elements: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As. In the Japanese only iron was identified, although, with RBS we could identified a thin film of carbon on its surface. The grips were also analyzed and the results indicated to Indian were: Cr, Fe, Cu and Au; and to Japanese: Fe, Cu, As e Ag in the peace *Habaki*, and S, Cl, K, CA, Fe, As e Au in the peace *Fuchi*, those pieces are part of the grip.

The XRD technique was applied to verify the crystalline structure which were formed during the forging process (hammering and quenching). These information can help to understand more about the quenching and hammering process. The crystalline phase in the surface of the blade was identified

as iron. The surface is composed by crystallites oriented with grain size in order to 200Å, oriented as the result of hammering process. Also there is an amorphous phase in the Japanese blade, suggesting that in the forge process the temperature achieved was lower when compared with the Indian sword.

The Damascus blade is famous due its hardness and ductility. An element that can improve these characteristics is the nitrogen. Its determination is possible using NRA technique, more specifically the reaction $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$. The nitrogen could been insert in the blade during the edge hardness process (in this process the blade was quenched into animal urine that its main compound are uric acid ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$) and urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, or in a brine). It was not possible to identify the presence of nitrogen within our limit of quantification.

Resumo

Várias técnicas de física nuclear tem sido aplicadas no estudo de artefatos arqueológicos e de arte contribuindo para seu restauro e preservação. A aplicação destas técnicas são indicadas por não serem destrutivas, preservando o material a ser analisado. Neste trabalho, propomos um procedimento para a investigação indireta da dureza de espadas antigas, por meio de técnicas não destrutivas. Com este propósito as técnicas PIXE, NRA, XRD e RBS se adequam ao nosso estudo de espadas antigas, especificamente uma espada Indiana (Damascena) e outra Japonesa (*Wakizashi*).

Com a técnica PIXE esperávamos identificar os elementos presentes nas lâminas das espadas e em suas empunhaduras. Na espada Indiana os elementos identificados foram: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As. Para a espada Japonesa somente o elemento Fe foi identificado, mas com o auxílio da técnica RBS identificamos também, um filme fino de carbono na superfície da lâmina, medindo $0,75 \mu\text{m}$ de espessura. Nas empunhaduras foram identificados os elementos Cr, Fe, Cu e Au para a espada Indiana; Fe, Cu, As e Ag na peça *Habaki* e S, Cl, K, CA, Fe, As e Au na peça *Fuchi*, estas duas peças fazem parte da empunhadura da espada Japonesa.

A técnica XRD foi usada para verificarmos as estruturas cristalinas que se formam na superfície das lâminas durante o processo de forja (variação de

temperatura e deformações plástica). Estas informações possibilitam inferir sobre a temperatura de forja e consequências da deformação plástica. A fase cristalina da superfície das lâminas foi identificada como ferro na forma cristalina cúbica de corpo centrado. Nesta estrutura, há a formação de pequenos cristais orientados (cristalitos), que apresentaram tamanho médio da ordem de 200 Å. Foi verificado que há também uma fase amorfa do ferro na espada Japonesa, sugerindo que o processo de forja alcançou temperaturas menores quando comparada com a espada Indiana.

A espada Damascena é muito famosa pela dureza e ductibilidade apresentada por sua lâmina. Um elemento que pode contribuir para estas características é o nitrogênio, que pode ser identificado usando a técnica NRA, mais especificamente a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$. O nitrogênio poderia ser introduzido na lâmina durante o processo de endurecimento da região de corte. Neste processo a lâmina era resfriada em urina animal, composta principalmente por ácido úrico ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$) e uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). Não foi possível identificarmos a presença de nitrogênio dentro do nosso limite de detecção (acima de 0,263(4)% em massa de nitrogênio, valor referenciado para a amostra padrão CRM-298).

Sumário

Agradecimentos	2
Abstract	3
Resumo	5
1 Introdução	17
2 Um pouco da história da metalurgia do aço de espadas anti-gas.	21
2.1 História do aço de Damasco	21
2.2 Espada Japonesa	28
2.2.1 Aço Japonês e as espadas	31
2.3 Nitretação	35
3 Técnicas Experimentais	37
3.1 PIXE - Particle X-Ray Emission	37
3.1.1 Formulação PIXE	39
3.1.2 Seção de Choque de Ionização	42
3.2 NRA - Nuclear Reaction Analysis	43
3.2.1 Reações γ -Partícula	45
3.2.2 Probabilidades de Reações	47

3.3	XRD - Difração de Raio X	48
3.4	Backscattering Spectrometry - RBS/EBS	52
3.4.1	Ressonância e Espalhamento Elástico (EBS)	53
4	Descrição Experimental e Resultados	56
4.1	Laboratório LAMFI	56
4.1.1	Arranjo Experimental para as análises PIXE	57
4.1.1.1	Resultados obtidos	59
4.1.2	Arranjo Experimental para as análises de NRA	64
4.1.2.1	Ressonâncias	66
4.1.2.2	Procedimentos para obter as condições de ir- radiação na técnica NRA	68
4.1.2.3	Resultados obtidos	74
4.2	Laboratório de Cristalografia	76
4.2.1	Condições experimentais para a aquisição dos difrato- gramas	77
4.2.2	Resultados obtidos	77
4.3	Backscattering Spectrometry - RBS	79
4.3.1	Resultado obtido	80
4.4	Amostras Analisadas	81
5	Análise dos Dados	88
5.1	Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)	88
5.1.1	Cálculo das concentrações relativas elementares: Lâmina Espada Damascena	88
5.1.2	Empunhadura: Espada Damascena	92

5.2	Lâmina: Espada Japonesa	93
5.2.1	Componentes da empunhadura	93
5.2.2	Amostra padrão CRM-298	95
5.3	Nuclear Reaction Analysis - NRA	96
5.4	X-Ray Diffraction - XRD	100
5.5	Backscattering Spectrometry - RBS	105
6	Discussão dos Resultados	107
6.1	Técnica PIXE - Espada Damascena	107
6.1.1	Cromo	108
6.1.2	Manganês	111
6.1.3	Níquel	114
6.1.4	Cobre	116
6.1.5	Zinco	119
6.1.6	Arsênio	120
6.1.7	Empunhadura	123
6.2	Técnica PIXE - Espada Japonesa	124
6.2.1	Componentes da empunhadura	124
6.3	Nuclear Reaction Analysis - NRA	125
6.4	Técnica XRD	128
6.5	Backscattering Spectrometry - RBS/EBS	129
7	Considerações finais	131
	Referências Bibliográficas	135

Lista de Figuras

2.1	<i>Espada feita com o aço de Damasco do século 17</i>	22
2.2	<i>Processo típico de manufatura para a espada Damascena</i>	26
2.3	<i>Processo para obter o núcleo da espada Japonesa</i>	33
2.4	<i>Processo de forja da espada Japonesa</i>	34
3.1	<i>Curva de rendimento para medidas PIXE em alvos fino</i>	38
3.2	<i>Sistema de coordenadas do arranjo PIXE</i>	39
3.3	<i>Esquema das curvas de excitação dos possíveis canais de saída para a reação $^1H + ^{15}N$. Figura adaptada de [21].</i>	44
3.4	<i>Diagrama representativo da técnica NRA.</i>	46
3.5	<i>Diferença de caminho óptico entre planos sucessivos de um cristal.</i>	49
3.6	<i>(a) Efeito do tamanho do cristalito na curva de difração, (b) Perfil de difração em um ângulo de Bragg θ_B.</i>	51
3.7	<i>Espectro do retroespalhamento de uma amostra com dois filmes em um substrato de safira.</i>	54
3.8	<i>Espectro da secção de choque elástica relativa.</i>	55
4.1	<i>Diagrama esquemático do acelerador do Laboratório LAMFI.</i>	57
4.2	<i>Arranjo antigo do feixe externo do acelerador do Laboratório LAMFI.</i>	58

4.3	<i>Espectro de energia de raios X característicos do ponto G1, primeiro ponto analisado no gume da espada Damascena.</i>	60
4.4	<i>Espectro de energia de raios X característicos do ponto E1, primeiro ponto analisado na área mais espessa da espada Damascena.</i>	60
4.5	<i>Espectro de energia de raios X característicos do ponto P1 da empunhadura da espada Damascena.</i>	61
4.6	<i>Espectro de energia de raios X característicos do ponto Jap1 irradiado na lâmina da espada Japonesa, localizado no gume.</i>	62
4.7	<i>Espectro de energia de raios X característicos do Habaki, parte da empunhadura da espada Japonesa.</i>	62
4.8	<i>Espectro de energia de raios X característicos do Fuchi, parte da empunhadura da espada Japonesa.</i>	63
4.9	<i>Espectro de energia de raios X característicos da folha de ouro com a identificação da linha L de raio X mais intensa do ouro.</i>	64
4.10	<i>Espectro de energia de raios X característicos da amostra CRM-298.</i>	64
4.11	<i>Esquema do arranjo do feixe externo montado na câmara de RBS do Lamfi.</i>	65
4.12	<i>Arranjo do feixe externo montado na câmara de RBS do Lamfi.</i>	66
4.13	<i>Espectro de energia de raios γ de uma amostra de kapton irradiada com $E_p=1,8$ MeV.</i>	69
4.14	<i>Espectro de energia de raios γ do ferro irradiado com diferentes energias.</i>	71
4.15	<i>Espectro de energia de raios γ para o ferro irradiado com prótons de 1,2 MeV com diferentes fluxo de hélio.</i>	72

4.16	<i>Espectro de energia de raios γ da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ com $E_p=1,6$ MeV em amostras de aço com nitrogênio implantado a plasma.</i>	74
4.17	<i>Espectro de energia de raios γ para um feixe de prótons de $E_p=1,6$ MeV em vários pontos da lâmina da espada Damascena.</i>	75
4.18	<i>Espectro de energia de raios γ com $E_p=1,6$ MeV em pontos na lâmina da espada Japonesa.</i>	75
4.19	<i>Espectro de energia de raios γ com $E_p=1,6$ MeV em um ponto do Habaki.</i>	76
4.20	<i>Difratograma da espada Japonesa utilizando a geometria $\theta - 2\theta$ onde estão identificadas as reflexões do cristal de ferro com uma célula unitária do tipo bcc.</i>	78
4.21	<i>Difratograma da espada Damascena utilizando a geometria $\theta - 2\theta$ onde estão identificadas as reflexões do cristal de ferro com uma célula unitária do tipo bcc.</i>	78
4.22	<i>Feixe externo do Lamfi - 2012. Detectores de Raios X (Si(Li)) em -45° e 45°, detector RBS em $135,0^\circ$, medidos em relação ao feixe.</i>	79
4.23	<i>Espectro de RBS do ponto Jap8, medido na lâmina da espada Japonesa, com feixe de prótons de 2,2 MeV na superfície da amostra.</i>	81
4.24	<i>Espada Damascena com suas dimensões e regiões irradiadas identificadas.</i>	85
4.25	<i>Espada Japonesa com suas dimensões e regiões irradiadas.</i>	86
5.1	<i>Empunhadura da espada Japonesa.</i>	94
5.2	<i>Espectro de raios γ da folha de alumínio da janela vista pelo detector NaI(Tl), com os principais picos identificados.</i>	97

5.3	<i>Espectro de raios γ do padrão CRM-298.</i>	98
5.4	<i>Difratogramas das espadas Japonesa e Damascena.</i>	102
6.1	<i>Áreas relativas do elemento Cr ao longo da lâmina. Os pontos na abscissa 1, 2 ... se referem as posições irradiadas na lâmina. Na legenda temos G representando os pontos irradiados no gume e E na região mais espessa.</i>	109
6.2	<i>Comparação entre as áreas relativas de Cr nos dois lados da lâmina.</i>	110
6.3	<i>Área relativa do elemento Mn ao longo da lâmina.</i>	112
6.4	<i>Comparação entre as áreas relativas Mn nos dois lados da lâmina.</i>	112
6.5	<i>Área relativa do elemento Ni ao longo da lâmina.</i>	114
6.6	<i>Comparação entre as áreas relativas Ni nos dois lados da lâmina.</i>	115
6.7	<i>Área relativa do elemento Cu ao longo da lâmina.</i>	117
6.8	<i>Comparação entre as áreas relativas Cu nos dois lados da lâmina.</i>	117
6.9	<i>Áreas relativas do elemento Zn ao longo da lâmina.</i>	119
6.10	<i>Comparação entre as áreas relativas Zn nos dois lados da lâmina.</i>	120
6.11	<i>Áreas relativas do elemento As ao longo da lâmina.</i>	121
6.12	<i>Comparação entre as áreas relativas As entre os dois lados da lâmina.</i>	121
6.13	<i>Empunhadura da Espada Indiana. Os pontos em vermelho são as áreas atingidas pelo feixe.</i>	123
6.14	<i>Espectro de raios γ para as lâminas das espadas Damascena e Japonesa.</i>	126
6.15	<i>Espectro de raios γ em amostras de aço nitretadas a plasma.</i>	127

Lista de Tabelas

2.1	Concentração média (% em massa) dos elementos medidos por Verhoeven em várias espadas Damascenas.	24
3.1	Coefficientes do polinômio para o cálculo da secção de choque de ionização das camadas K e L [20]	43
4.1	Energia de incidência do próton e valores de secção de choque das ressonâncias para reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ e respectivas larguras. . .	67
4.2	Valores do alcance do feixe na amostra e a localização da produção do raio γ	73
4.3	Medidas em amostras diversas.	82
4.4	Medidas feitas na espada Damascena. Regiões: gume, parte espessa e empunhadura.	84
4.5	Medidas na espada Japonesa.	87
5.1	Área relativa dos elementos identificados na lâmina da espada Damascena, medidos na região do gume.	90
5.2	Área relativa dos elementos identificados na lâmina da espada Damascena medidos na parte espessa.	91

5.3	Área relativa dos elementos identificados na lâmina da espada Damascena para os dois pontos medidos no lado oposto da lâmina. . .	92
5.4	Área relativa dos elementos identificados na empunhadura, para os vários pontos irradiados.	93
5.5	Área relativa dos elementos identificados no <i>Habaki</i> em relação a soma de todos eles.	94
5.6	Área relativa dos elementos identificados no <i>Fuchi</i> em relação a soma de todos eles.	95
5.7	Valores das concentrações referenciadas do padrão CRM-298 e áreas obtidas pelo QXAS, normalizadas pela área do ouro.	96
5.8	Valores simulados no SRIM: densidade, densidade superficial de átomos de ferro no caminho do feixe e alcance do feixe de prótons dentro do material.	99
5.9	Valores de número de átomos de nitrogênio por cm^2 nas amostras analisadas.	101
5.10	Cálculo do tamanho dos cristalitos, D_{hkl} , presentes na superfície das espadas. No cálculo foi considerado como valor de alargamento experimental $b = 0,17^\circ$ para todas as reflexões.	102
5.11	Valores das distâncias interplanares e parâmetros de rede das espadas.	103
5.12	Valores teóricos das distâncias interplanares e parâmetro de rede para o Fe, irradiado com a linha $k\alpha$ do Cu. Ficha catalográfica PDF#62 – 6265	104
5.13	Intensidades das reflexões para a espada Damascena, I_{exp} é o valor experimental, nos diferentes planos identificados por hkl. I_{teo} valor teórico.	104

5.14	Intensidades das reflexões para a espada Japonesa , I_{exp} é o valor experimental, nos diferentes planos identificados por hkl. I_{teo} valor teórico.	105
6.1	Concentração em % massa do Cr na espada Damascena, para as duas regiões medidas.	110
6.2	Concentração em % massa do Mn na espada Damascena, para as duas regiões medidas.	113
6.3	Concentração em % massa do Ni na espada Damascena, para as duas regiões medidas.	116
6.4	Concentração em % massa do Cu na espada Damascena, para as duas regiões medidas.	118
6.5	Valores das pressões e concentração obtidos para as amostras nitretadas a plasma	127

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento da obtenção do ferro a partir do minério assim como a tecnologia utilizada pelos ferreiros na produção de artefatos de metal segue métodos diversos em diferentes partes do mundo. O motivo para esta diferença está ligado tanto à disponibilidade e à qualidade do material utilizado no início do processo, como a fatores culturais que influenciam no desenvolvimento dessas civilizações. No nosso caso estudaremos os aspectos relacionados com as civilizações japonesa e indiana, responsáveis pelas espadas analisadas. Essas espadas representam a melhor solução produzida com as técnicas mais avançadas da época [1].

O principal objetivo deste trabalho é obter um procedimento que auxilie na investigação de propriedades tais como dureza e ductilidade do aço de espadas antigas, sem a necessidade de preparar/modificar estes artefatos. Para isto, utilizaremos técnica de física nuclear, PIXE, NRA e RBS, e a difração de raios X, XRD. Cada uma dessas técnicas nos darão informações à respeito do aço com diferentes abordagens. A técnica PIXE identifica os elementos presentes no aço, para $Z_{\leq 13}$, já as técnicas NRA e RBS, foram

usadas especificamente para obtermos os elementos leves que compõem o aço, mas não basta saber apenas a composição elementar do aço para inferir sobre sua dureza e ductibilidade, que também está relacionada a disposição desses elementos no material, assim a técnica XRD é necessária obtermos informações de como estes elementos estão ligados, ou seja, sua estrutura cristalina.

As espadas estudadas neste trabalho foram emprestadas ao nosso grupo de pesquisa pelo colecionador Diogo Emiliano, e são exemplares de duas civilizações de culturas muito diferentes, uma espada japonesa, do período EDO tipo *Wakizashi* e uma espada Damascena usada em abordagem marítima (não temos informações mais precisas sobre o período em que foi fabricada). A análises PIXE, NRA e RBS foram feitas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos - Lamfi localizado no Instituto de Física da USP de São Paulo - IFUSP, e as análises com a técnica XRD no Laboratório de Difração de Raios X também localizado no IFUSP.

As espadas antigas produzidas pelos Indianos e Japoneses ainda hoje têm muito a nos ensinar sobre metalurgia. Essas espadas apresentam um grau de dureza e resistência ao desgaste muito alto e desejável em aços industriais, por isso têm sido alvo de estudo há décadas. Com isto, muitos ensaios destrutivos já foram feitos para estudar a composição elementar do seu aço, a dureza e cristalografia [2, 3]. Neste trabalho, propomos um procedimento para a investigação dessas características por meio de técnicas nucleares não destrutivas, permitindo a obtenção das informações sem a perda do artefato.

Utilizamos a técnica *Particle Induced X-ray Emission* - (PIXE) para identificar os elementos da camada superficial (de 10-20 μm) do aço dessas es-

padas. A técnica PIXE permite a identificação e quantificação de elementos que apresentam $Z \geq 13$, permitindo a identificação simultânea de vários elementos por meio dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultantes da interação entre as partículas do feixe e os elementos da amostra. Com a identificação desses elementos em vários pontos da lâmina, podemos observar sua distribuição ao longo da lâmina. Esta distribuição pode estar relacionada com propriedades como dureza, resistência a corrosão e desgaste, entre outras, ou métodos de metalurgia/forja específicos.

A dureza dessas espadas pode estar relacionada ao teor de carbono do aço utilizado em sua fabricação [4]. Para o estudo do carbono utilizamos técnicas de retroespalhamento com prótons (RBS/EBS).

Outro elemento que pode conferir resistência ao desgaste e dureza é o nitrogênio, que em processos de nitretação pode ser inserido no metal superficialmente. Industrialmente, a nitretação é amplamente usada para tratar a superfície de aços com intuito de melhorar propriedades mecânicas específicas.

Os processos de modificação superficial, pelo acréscimo no nitrogênio ao aço, causam mudanças na resistência ao desgaste e conferem ao aço maior ductibilidade [5]. Contudo, o comportamento da resistência ao desgaste na superfície de aços não está ligada somente a formação dos nitretos, mas também é favorecida pela presença de fases de C-N [6].

O interesse de medir o nitrogênio na espada indiana em particular, surgiu de relatos históricos que especificam o método de endurecimento da área de corte (gume) para espadas indianas, relatando que estas lâminas eram esfriadas em urina animal, mais especificamente caprinos [7], líquido com

alto teor de ureia $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ e ácido úrico $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3)$. Para efetuar uma investigação não destrutiva do nitrogênio, usamos a técnica *Nuclear Reaction Analysis* - (NRA).

A técnica NRA é muito utilizada para medir elemento leves em matrizes de elementos pesados, através de uma reação entre a partícula do feixe e um núcleo do alvo. Com esta técnica é possível identificar e determinar concentrações do elemento de interesse, normalmente por meio das ressonâncias presentes em sua secção de choque. Para a determinação do nitrogênio nas amostras analisadas, a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ é a mais indicada [8].

A deformação mecânica aliada a têmpera das espadas também pode ser abordada de forma não destrutiva. Para isto usamos a técnica *X-ray Diffraction* - (XRD), que fornece informações sobre estrutura cristalina, tamanho de grão desses cristais e sua orientação. Com esses parâmetros podemos comparar as duas metalurgias, por exemplo, com respeito às temperaturas de forja e deformações mecânicas sofridas pelas espadas.

No Capítulo 2 são apresentados aspectos históricos referentes às espadas e sobre a nitretação. No Capítulo 3 serão discutidos sucintamente as técnicas utilizadas neste trabalho. No Capítulo 4 apresentaremos as medidas experimentais e a descrição experimental. No Capítulo 5 serão apresentadas as análises dos dados. No Capítulo 6 temos as discussões dos dados e por fim no Capítulo 7 considerações finais são apresentadas.

Capítulo 2

Um pouco da história da metalurgia do aço de espadas antigas.

2.1 História do aço de Damasco

O primeiro relato sobre as espadas Damascenas data de 540 D.C., mas elas podem ter sido usadas desde muito antes, no tempo de Alexandre o Grande (cerca de 323 A.C.). O nome atribuído a essas espadas não está ligado ao local de sua origem, mas sim ao local onde pela primeira vez foi vista pelos Europeus, na cidade de Damasco, durante as Cruzadas. Naquele tempo (séculos 11, 12 e 13) as espadas de Damasco eram muito famosas e continuaram sendo mesmo no século 19, por seu formidável poder de corte.

Tipicamente, o aço de que eram feitas as espadas de Damasco era produzido na Índia, onde era conhecido por *wootz*. Este era comercializado como

uma peça fundida apresentava formato e tamanho igual à de um disco de hóquei. Acredita-se que os melhores exemplares dessas espadas foram forjados na Pérsia usando o *wootz* da Índia, que também foi usado na fabricação de outras armas, escudos e armaduras. Todavia, a distribuição geográfica do *wootz* se espalhou e foi encontrado também na Rússia medieval, onde era chamado de *bulat*. Estas espadas eram excepcionalmente fortes, duras o bastante para manter a borda afiada, mas resistentes o suficiente para absorver os golpes em batalhas sem se quebrar. Podiam ser reconhecidas pela sua estrutura superficial característica, causada pelos cristais de cementita Fe_3C (Figura 2.1).

Figura 2.1: Espada feita com o aço de Damasco do século 17, mostra o clássico padrão damasceno provocados pelas estruturas cristalinas precipitadas em sua superfície. A inscrição nos diz que esta excelente espada foi feita em 1691 ou 1692 por Assad Allah, o mais renomado ferreiro do seu tempo. Adaptada de [12].

Acredita-se que o *wootz* era produzido adicionando-se carvão ao minério de ferro, aquecendo esta mistura por um longo tempo, de 12 a 14 dias a uma temperatura insuficiente para que o ferro fundisse. O resultado era um lingote com cerca de 1 – 2,0% em massa de C. Tipicamente os lingotes eram

feitos em dimensões de 2 cm de espessura e diâmetro entre 8 – 10 cm [7].

O aço produzido na Índia durante os séculos 18 e 19 geralmente era feito a partir de areia ferruginosa, vinda de depósitos de quartzo, hematita, magnetita e laterita, todos minerais ricos em ferro. O aço era produzido em fornalhas construídas geralmente com argila, com sua base enterrada no chão e apresentavam formas diferentes dependendo da região em que eram encontradas. O combustível era sempre carvão e o material para a produção do aço era geralmente uma mistura de cerca de 2 kg minério de ferro, 4 kg de carvão e em alguns raros casos, pedaços de conchas marinhas, com cerca de 20% do peso do minério de ferro [9].

Aço forjado: Os Indianos tiravam vantagem do fato de que apesar do alto ponto de fusão do ferro (1540°C), o óxido de ferro pode ser reduzido a metal a uma temperatura de 800°C . Este ferro reduzido consistia de uma escória de ferro fundido formando uma massa porosa (ferro-esponja). Esta massa podia ser facilmente moldada e trabalhada. A baixa temperatura em que o processo da fusão do ferro ocorria, evitava a redução de qualquer outro metal que poderia estar presente no minério e também diminuía o perigo de carburização do ferro, que o deixaria com teor de carbono acima do desejável, tornando o aço quebradiço. O produto final era muito puro e quase nenhum outro metal incluindo manganês estava presente. Porém veremos nos resultados deste trabalho que o manganês ainda permanece no metal, mas em porcentagens pequenas em relação à soma de todos os elementos identificados.

Dentre os contaminantes do minério de ferro estava o enxofre, em baixa concentração, que dá ao metal alta resistência a corrosão [9]. Verhoeven fez ensaios destrutivos em diversas espadas Indianas analisando sua microestru-

tura e composição e obteve as médias apresentadas na Tabela 3.1, onde as concentrações são dadas em percentual de massa [2, 3]. Alguns dos elementos identificados no trabalho de Verhoeven também foram identificados neste trabalho: Cr, Mn, Ni, Cu.

Tabela 2.1: Concentração média (% em massa) dos elementos medidos por Verhoeven em várias espadas Damascenas.

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cu	V	Cr	Ti
1,60	0,56	0,107	0,02	0,043	0,012	0,048	0,01	0,01	0,002

Processo de fabricação do *wootz*: O *wootz* era uma peça de aço com alto teor de carbono (1 – 2,0% em massa), utilizada na fabricação das espadas Indianas produzidas a partir do aço forjado. A fabricação do aço Indiano é sempre referida como um processo que se assemelha ao processo moderno de cementização ou processo de aço de cadinho (*crucible steel*)[9]. Uma peça pequena de aço forjado pesando entre 0,2 a 1 kg era colocada num cadinho junto com um décimo do seu peso em madeira cortada e folhas de uma planta chamada *Avaran* (*Cassia auriculares*). O cadinho era então selado com argila, sendo que até duas dezenas de cadinhos iguais a este eram postos dentro da fornalha. Esses cadinhos eram mantidos em alta temperatura com a ajuda de uma corrente de ar, soprada por foles sobre o carvão em brasa.

O processo estava completo em 2 horas e meia a 4 horas. O *wootz* era forjado a temperatura muito baixa, controlada conforme a cor do metal aquecido. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema do que se acredita ser o processo de forja desenvolvido pelos artesãos [9]. Variáveis como temperatura de aquecimento do aço, temperatura de resfriamento do aço e o tratamento térmico, aliados a deformação plástica têm grande influência no resultado

final da lâmina. As propriedades mecânicas que o aço apresentará no final do processo de forja como resistência ao desgaste, resistência à corrosão e dureza, são todas desenvolvidas no processo de forja onde a temperatura em cada uma das etapas é de extrema importância.

Figura 2.2: Processo típico de manufatura para a espada Damascena: começa com a fusão do aço de alta liga de carbono, chamado **wootz**. A primeira etapa é a produção da esponja de aço. O minério de ferro é misturado com carvão e aquecido em torno de 1200°C . O ferro é reduzido por reações com o carbono do carvão e este adquire consistência de esponja. Impurezas são retiradas da esponja martelando a mistura; o resultado é uma pequena porção de ferro forjado, com baixo teor de carbono. O teor de carbono era então aumentado adicionando carvão ao ferro fundido e aquecendo em um cadinho de barro, que era selado para proteger o ferro de oxidar-se novamente. Quando do cadinho se ouvia um som indicando a presença de metal derretido, deixava-se o cadinho esfriando lentamente dentro de um forno. Ferreiros do oriente forjavam as lâminas com o aço de Damasco a partir de uma peça individual aquecendo-a provavelmente entre 650 e 850°C , o wootz; os aços de ultra alto teor de carbono são dúcteis neste intervalo de temperatura. Os artesãos endureciam as lâminas, já prontas, reaquecendo-as e esfriando em água, água salgada ou algum outro líquido. Figura adaptada de [7].

Tratamento térmico para as espadas de Damasco: As espadas Damascenas eram forjadas a partir do *wootz*, cujo processo até hoje motivo de estudo. Muitos trabalhos foram publicados por Verhoeven e Pendray [12, 13] nos quais tentou-se recriar o padrão característico apresentado na superfície dessas espadas (que hoje sabemos ser estruturas de Fe_3C), assim como o processo de endurecimento. Contudo, para se chegar a estes resultados foi preciso estudar amostras de espadas, por processos sempre destrutivos.

Há referências do processo de endurecimento do aço na literatura, mas eles são apresentados em termos muito imprecisos, não somente pela descrição das temperaturas por meio das cores, mas também pelo uso de meios refrigerantes não convencionais e considerações espirituais.

Um exemplo de como seria o método de endurecimento do gume descrito antigamente: a lâmina devia ser aquecida até que não houvesse mais brilho, assim como o sol nascendo no deserto, depois disto ela devia ser resfriada até chegar à cor púrpura do Rei. Em seguida enfiava-se a espada no corpo de um escravo musculoso, transferindo assim a força do escravo para a espada e assim era dada ao metal sua força [7].

Dessas considerações pode-se entender que: O aço era aquecido a altas temperaturas, acima de 1000°C (nascer do sol no deserto) e então era resfriado em ar até uma temperatura acima de 727°C (cor púrpura do Rei) antes que chegasse a uma temperatura morna (37°C), era temperado em salmoura (escravo musculoso).

Era preciso acurácia em todo o processo, pois se o primeiro estágio de aquecimento fosse muito longo (temperatura em torno de 1000°C) as estruturas de ferro + carbono (cementita) desapareceriam.

Este processo foi reproduzido por Wadsworth e estruturas como a martensita, bainita ou estruturas finas (tamanho de grão cristalino menor que o ferro puro) como a perlita, contendo grãos grandes de cementita foram produzidas. O processo final de tratamento térmico consiste em polir a lâmina e lavá-la em suco de limão ou vinagre de cerveja, fazendo com que as estruturas de cementita se destaquem no metal, assim como vimos na Figura 2.1 [7].

2.2 Espada Japonesa

Por um período de mil e quinhentos anos a arte de se fazer espadas no Japão se desenvolveu em resposta à evolução das espadas com o objetivo de serem utilizadas como armas. As espadas então usadas como armas deveriam ser eficientes, confiáveis e práticas. O maior desafio tecnológico para os ferreiros japoneses era desenvolver uma técnica capaz de unir em uma única lâmina, dureza e ductibilidade, características conflitantes no aço.

A espada deveria ser dura, mas teria que ser possível obter e manter uma borda afiada (gume). Mas um aço duro é quebradiço e vai se quebrar ou lascas sob golpes fortes. Os ferreiros japoneses solucionaram este problema envolvendo um núcleo de aço mole (baixo teor de carbono) em uma capa de aço duro (alto teor de carbono) e então endureceriam somente a borda da espada por tratamento térmico. Desde então, praticamente todo tipo de forja de espadas japonesas derivou desta técnica básica. Nos tempos antigos a aparência era muito importante, assim, a borda endurecida das espadas japonesas, chamada de *hamon*, apresentavam um padrão decorativo, puramente estético. Todavia, este padrão estético indica que a borda realmente foi endurecida pelo artesão sugerindo um formidável poder de corte. Ou-

tras características do metal são sua cor, textura e soldas muito bem feitas, igualmente evidenciando a habilidade do ferreiro.

Acredita-se que a tecnologia desenvolvida para a fabricação das espadas Japonesas provavelmente tenha origem na China, trazida pela Coréia. As espadas mais antigas encontradas no Japão são datadas dos séculos IV e V D.C. Estas espadas, chamadas de *chokuto*, eram retas e com apenas um gume. Eram parcialmente polidas, forjadas a mão e com o gume endurecido. Algumas eram tão finas que se postas paralelas ao chão se curvavam com seu próprio peso; acredita-se que eram utilizadas em cerimoniais e não como armas [10].

No período Heian (794-1185), os Japoneses fizeram grande progresso aperfeiçoando a técnica siderúrgica que aprenderam com os Chineses. Neste período as espadas tinham suas lâminas medindo aproximadamente 92 cm de comprimento. Delgadas e uniformemente curvadas, de formato cônico a partir da base (“costas da lâmina”) e se afinava em direção ao gume. Um complexo *hamon* foi desenvolvido nesta época, mais alargado que o da era anterior. As espadas desse período eram chamadas de *tachi*. Nesta era foi criado o método de forjar uma espada de superfície externa dura e núcleo mole. Estas espadas representam uma extensa categoria de espadas antigas anterior ao século 17, chamadas de Koto (“Velha Espada”) [10].

No período Kamakura (1185-1333) o Japão era governado pela classe dos guerreiros. Este período é conhecido como era de ouro para as espadas Japonesas. Até então as espadas eram forjadas a partir de uma única peça de aço de alto teor de carbono. Como já mencionado, naquela época os ferreiros aprenderam a inserir um núcleo de baixo carbono na lâmina [10].

As espadas sofreram uma importante modificação com as duas tentativas de invasão do Japão pelos Mongóis. O encontro com novas armas e táticas dos Mongóis demonstrou algumas fragilidades da *tachi*. Por exemplo, a ponta era facilmente quebrada e não era possível ser consertada. Estas experiências mudaram o *design* das antigas espadas[11]. Os artesãos começaram a fazer espadas mais curtas, conhecidas como *tanto*, que pudessem ser usadas em combates a pé. Ao mesmo tempo as espadas *tachi* se tornaram maiores, mais grossas e mais pesadas.

Durante o período de Nanbokuchō (1333 – 1392) houve a criação de cinco tradições ou escolas: Soshu, Yamato, Bizen, Yamashiro e Mino. Neste período e pelos próximos 100 anos as espadas foram classificadas como pertencentes a uma dada escola [10].

No período Muromachi (1392 – 1568) as batalhas ainda acontecem por todo o território Japonês e a demanda por espadas levou a uma produção em massa diminuindo assim a qualidade das lâminas. Neste período foi desenvolvida a *uchigatana* com cerca de 61 cm de lâmina; que podiam ser seguradas com apenas uma mão em combates homem a homem onde a *tachi* não poderia ser usada [10].

***Shinto* - Novas Espadas:** No final da era Muromachi e início da Momoyama (1568 – 1603) houve uma evolução da *uchigatana* em um par de espadas que poderiam ser carregadas ambas na cintura. A maior das duas foi chamada de *katana* e sua lâmina poderia medir entre 61 a 76 cm. Sua companheira, a *wakizashi*, tinha uma lâmina de cerca de 46 cm. O uso destas duas espadas trouxe a vestimenta e denominação de samurai que permaneceu até meados do século 19. Após o Japão ter perdido a 2ª guerra mundial contra os Estados

Unidos, foi proibida a fabricação de novas espadas. Mais de 400.000 espadas de valor histórico foram parar nos Estados Unidos. A arte Japonesa ficou à beira da extinção. Felizmente em 1953 a manufatura das espadas tornou-se novamente legal, porém de forma controlada pelo governo. Era permitido apenas que alguns ferreiros, devidamente cadastrados, produzissem novas espadas em número limitado por mês.

2.2.1 Aço Japonês e as espadas

A fim de produzir o aço a partir da *satetsu* (areia de onde era retirado o minério de ferro), o oxigênio deveria ser removido e o carbono adicionado.

No Japão, isto era feito em uma fornalha, chamada de *tatara* usando carvão não só como combustível, mas também como fonte de carbono. Quando a temperatura da fornalha é alta o suficiente, o oxigênio introduzido por foles reage com o carbono presente no carvão para formar o monóxido de carbono (CO). O óxido de ferro do minério então reage com o monóxido de carbono para formar o ferro puro (Fe) e o dióxido de carbono (CO₂) que sai na forma gasosa. As impurezas presentes no minério derretem a temperaturas menores que o ferro, assim quando a fornalha atinge temperaturas na faixa de 1200° – 1500°C, as impurezas são drenadas para fora restando apenas o ferro puro (não é geral, alguns tipos de fornalhas conseguiam esse resultado). As impurezas também podem ser retiradas no processo de forja, quando o ferreiro esquentava o aço e depois bate com um martelo (conformação mecânica). Porém, dentro da fornalha o carbono do carvão pode se combinar com o ferro e produzir uma massa heterogênea. Esta massa era classificada conforme a quantidade de carbono e recebia o nome de *tamahagane*, cujo teor de car-

bono variava entre 0,6 a 1,5% em massa. O material era muito quebradiço e deveria ser tratado para ser utilizado na fabricação das espadas.

A espada Japonesa é produzida a partir de duas peças de aço com composições diferentes de carbono. O núcleo da espada é chamado de *shingane* e é uma peça com baixo teor de carbono. Esta peça é envolta por um outra chamada de *kawagane* que possui um teor mais elevado de carbono. O ferreiro para obter a *shingane* partia de pedaços de *tamahagane* com cerca de 0,5% de carbono, martelava-os, até obter um formato de um folha de aço (processo para retirar impurezas e diminuir o teor de carbono), então ele os quebrava e os montava em camadas usando uma dessas folhas de base, e depois derretia esta estrutura para formar uma barra sólida. Este processo pode ser visto na figura 2.3.

As propriedades do aço carbono, particularmente dureza e ductibilidade (esticar ou dobrar o material sem que este quebre), depende da razão exata de carbono-ferro e do processo térmico recebido. Diferentes temperaturas são associadas com diferentes estruturas cristalinas ou fases dos átomos de ferro + carbono. Quando um aço com teor de 0,7% de carbono (teor típico para um espada Japonesa) é aquecido acima de sua “temperatura crítica”, aproximadamente 750°C, ele então entra na fase austenita. A austenita tem uma estrutura cristalina que permite que os átomos de carbono se combinem com os de ferro.

Quando a austenita é resfriada rapidamente (resfriar em água, por exemplo) sua estrutura muda para outra forma cristalina chamada martensita. A martensita “aprisiona”o átomo de carbono, como resultado temos a forma mais dura do aço, ou seja, quanto mais carbono, mais martensita e assim

Figura 2.3: Processo para se obter o núcleo da espada Japonesa, peça chamada de shingane, a partir do tamahagane. Figura adaptada de [10].

mais duro se torna o aço. Porém, se o teor de carbono ultrapassar 0,8%, o aço se torna frágil e quebradiço.

Muito da tecnologia da espada Japonesa e estética estão numa propriedade interessante do aço: se a austenita em vez de ser resfriada bruscamente, passar pelo processo de resfriamento lentamente, ela se decompõe (perde suas armadilhas para o carbono) e se torna uma mistura de ferrita (ferro puro) e perlita (uma mistura em camadas de ferrita e cementita, outra estrutura que

Figura 2.4: Processo de forja da espada Japonesa. a) O ferreiro dobra a barra de aço sobre ela mesma, martela e a nivela para que ele possa dobrá-la novamente longitudinalmente. b) o aço é dobrado muitas vezes mais, e depois é cortado em 3 partes iguais. Quatro peças de aço, forjadas separadamente são re combinadas para formar um novo bloco, que é então martelado e dobrado seis ou mais vezes para produzir a kawagane. c) O ferreiro dobra em formato de U a kawagane, insere a shingane na kawagane e as aquece juntas durante a forja, martelando periodicamente para uni-las e alonga-las, até que o aço esteja pronto para ser forjado na forma do sunobe. Figura adaptada de [10].

contém carbono). Usando de maneira específica o aquecimento controlado e a técnica de têmpera, os ferreiros Japoneses exploravam essas propriedades do aço para produzir espadas com corpo macio de perlita e bordas (gume) dura de martensita. Não obstante, ao contrário das crenças populares, o se-

greto da manufatura das espadas Japonesas não está na alquimia, mas sim na habilidade do artesão, que foi desenvolvida através dos séculos [10].

2.3 Nitretação

A nitretação é um tratamento de endurecimento superficial em que se introduz no aço o nitrogênio. A nitretação pode ser feita usando técnicas como nitretação a gás, nitretação líquida ou em banho de sal, nitretação líquida sob pressão, ionitretação ou plasmanitretação.

Podemos associar a tecnologia empregada no endurecimento da espada Damascena com a nitretação líquida, mas utilizando uma solução de salmoura ou um banho em urina animal. O banho era feito com urina, então tinha como principais componentes o ácido úrico ($C_5H_4N_4O_3$) e ureia $(NH_2)_2CO$. O tratamento do endurecimento era feito quando a lâmina estava em temperaturas em torno de $700^{\circ}C$ até chegar a temperatura em torno $37^{\circ}C$ [7].

Como a nitretação tem por objetivo um endurecimento superficial, espera-se que após uma nitretação somente a superfície do metal adquira elevada dureza, aumento na resistência ao desgaste e à escoriação, bem como um aumento da resistência à fadiga.

O processo de nitretação introduz tensões residuais de compressão na superfície do aço, além da camada nitretada possuir maior resistência mecânica. Esta é a razão fundamental do aumento da resistência à fadiga depois do tratamento.

No processo industrial de nitretação líquida é comum usar uma mistura de sais de sódio e potássio. Sais de sódio apresentam em sua composição $NaCN$, Na_2CO , $NaCNO$, e sais de potássio KCN , K_2CO_3 , $KCNO$ e KCl .

O nitrogênio e o carbono se difundem com facilidade no aço, formando nitretos e carbonetos, os mais comuns são FeN e Fe_3C . Neste processo, que ocorre em temperaturas entre 500° e 575°C , a formação de nitretos é mais expressiva, alcançado profundidades entre 5 e $15\mu\text{m}$ conforme o tempo do processo. Esta faixa é chamada de “zona de compostos”. O nitrogênio, além de formar os nitretos, difunde-se para o interior do aço, formando uma segunda faixa, chamada de “zona de difusão”. Em aços que contém elementos de liga tais como cromo, alumínio, tungstênio e vanádio, etc., capazes de formar nitretos especiais, a dureza aumenta consideravelmente. O aumento na resistência à fadiga pode vir da formação de cristais de nitreto que bloqueiam a deformação dos cristais de ferro.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 PIXE - Particle X-Ray Emission

PIXE é uma técnica analítica multielementar que pode ser aplicada no estudo de diversos tipos de materiais. Seu princípio físico baseia-se na excitação dos níveis eletrônicos do átomo por um feixe iônico. Comparada a outros métodos de análises, esta técnica destaca-se pelo baixo limite de detecção alcançado e as facilidades oferecidas. Com um feixe de poucos milímetros quadrados de área é possível detectar elementos traço da ordem de poucos ppm's, para boa parte da tabela periódica (ver curva de rendimento na Figura 3.1). As medidas são efetuadas em apenas alguns minutos de exposição ao feixe, para praticamente qualquer tipo de amostras, tecidos orgânico, sedimentos ou filmes finos.

A técnica utiliza um feixe de partículas carregadas, usualmente prótons, produzido em uma fonte de íons que posteriormente são acelerados a energia de alguns MeV, focalizados por um sistema óptico até alcançarem a amostra a ser analisada. Os prótons por sua vez excitam os átomos da amostra

Figura 3.1: Curva de rendimento para medidas PIXE em alvos fino, feitas no arranjo PIXE do Lamfi. Pontos experimentais em vermelho, losangos e x são os resíduos, a diferença entre o valor experimental e o ajuste [15].

arrancando elétrons dos níveis mais internos e raios X característicos são emitidos durante o processo de deexcitação.

Muitas vezes não é possível preparar amostras do material que se deseja analisar, como no caso de artefatos arqueológicos ou bens culturais, em que a condição de não degradação do material é mandatória ou no caso de amostras cujas dimensões não permitem montá-las na câmara de análises. Para estes casos podemos recorrer à técnica de PIXE usando um arranjo experimental de feixe externo.

3.1.1 Formulação PIXE

Seja um elemento dv' de uma amostra contendo M_n átomos por unidade de volume de um elemento n estudado. Escolhendo o eixo x como a direção dos prótons incidentes e considerando $P(y', z')$ sua densidade superficial, o número de partículas que atingem o elemento de volume é dado por $P(y', z')dy'dz'$. Sendo $\sigma_i(E)$ a secção de choque de produção de raios X em função da energia E dos prótons incidentes, o número de raios X (U_i) produzidos pelos átomos da amostra irradiada por um feixe de íons monoenergéticos é dado por [16]:

$$dU_i = \sigma_i(E) \cdot P(y', z') \cdot M_n(x', y', z') \cdot dv' \quad (3.1)$$

sendo $dv' = dx'dy'dz' = dx'ds'$

Figura 3.2: Sistema de coordenadas do arranjo PIXE

Para calcular a fração de fótons detectados, devem ser considerados a eficiência do sistema de detecção ε_i (detector, absorvedor), a probabilidade

dos fótons serem emitidos numa direção compreendida pelo ângulo sólido do detector ($\Omega/4\pi$) e a auto-absorção dos raios X ao longo do caminho de saída d . Dessa forma, o número de raios X detectados proveniente do elemento de volume dv' é dado por:

$$dN_i = \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) \cdot \varepsilon_i \cdot T \cdot \sigma_i(E) \cdot P(y', z') \cdot M_n(x', y', z') \cdot dv' \quad (3.2)$$

sendo que T representa a fração do raios X transmitidos. O número de raios X que sofrem atenuação dependente de d e pode ser calculada a partir da lei de Lambert-Beer [17], equação 3.3:

$$T = e^{-\mu_i d} \quad (3.3)$$

$$\text{sendo } d = \left(\frac{\cos \alpha}{\cos \theta}\right)x \text{ e } \mu_i = \sum_n k_n \mu_{i,n}$$

onde μ_i é o coeficiente de absorção total para a linha de raio X i do elemento n calculado a partir da regra de Bragg, obtido a partir da combinação linear dos elementos componentes da matriz (elementos majoritários que compõem uma amostra), $k_n = \frac{\rho_n}{\rho}$ é a fração atômica (estequiométrica) do n -ésimo elemento da matriz da amostra e a distância d , caminho de saída que pode ser escrita como função dos ângulos de entrada e saída do feixe.

As densidades superficiais do feixe $P(y', z')$ e a atômica M_n do elemento n da amostra, podem ser representadas pelas equações 3.4 e 3.5 respectivamente:

$$P(y', z') = \frac{Q}{q \cdot e \cdot s} p(y', z') \quad (3.4)$$

$$M_n = \frac{N_o}{A_n} \rho_n \quad (3.5)$$

onde Q é a carga total depositada sobre o alvo, $p(y', z')$ é a função adimensional de densidade transversal do feixe, é o estado de carga do íon incidente, e é a carga elementar, s é a secção reta transversal do feixe, N_o o número de Avogrado, A_n é a massa molar do elemento e ρ_n é a densidade atômica do n -ésimo elemento da matriz da amostra.

Substituindo as equações anteriores na equação 3.2 temos:

$$N_i = \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_o}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e \cdot s} \int \int_s \int_0^x p(y', z') \cdot \rho_n \cdot \sigma_i(E) \cdot e^{-\mu_i \frac{\cos \alpha}{\cos \theta} x'} dx' ds' \quad (3.6)$$

Considerando o feixe incidente homogêneo, a integral em ds é imediata, e o número de raios X pode ser escrito como:

$$N_i = \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_o}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e} \cdot \rho_n \int_0^x \sigma_i(E) \cdot e^{-\mu_i \frac{\cos \alpha}{\cos \theta} x'} dx' \quad (3.7)$$

A secção de choque depende da energia do feixe, que por sua vez é função de x . O poder de freamento, dado pela Equação 3.8, estabelece a relação entre E e x .

$$dx' = -\frac{1}{\rho} \frac{dE'}{S(E)} \quad (3.8)$$

$$\text{sendo } S(E) = \sum_n \frac{\rho_n}{\rho} S_n(E)$$

onde $S(E)$ é o poder de freamento total e $S_n(E)$ é o valor do poder de freamento do n -ésimo elemento da amostra e ρ a densidade da amostra.

Juntando as equações 3.7 e 3.8 obtemos a expressão geral para uma análise PIXE em função da energia do íon incidente.

$$N_i = \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_o}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e} \frac{\rho_n}{\rho} \int_{E_0}^{E'} \frac{\sigma_i(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \cos \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{(-dE'')}{S(E'')}}{S(E')} (-dE') \quad (3.9)$$

Esta expressão é importante em nosso caso, pois nossas amostras são espessas, conseqüentemente os íons do feixe perderão toda sua energia dentro da amostra.

3.1.2 Seção de Choque de Ionização

A secção de choque de produção de raios X depende da probabilidade de um próton incidente ionizar um elétron de uma camada atômica, ou seja, depende da secção de choque de ionização da camada $\sigma_i(E_0)$ definida pela Equação 3.10 [18], que depende da energia da partícula incidente sendo diferente para cada nível eletrônico. Uma condição suficientemente precisa para calcular a secção de choque de ionização das camadas K e L é a parametrização polinomial proposta por Johansson e Johansson [19]:

$$\sigma_j(E) = \sigma_j^k(E_0)\varpi_j K \quad (3.10)$$

$$\sigma_j^k(E_0) = \frac{1}{u_j} \exp\left\{\sum_{m=0}^5 b_m \left[\ln\left(\frac{E_p}{\lambda u_j}\right)\right]^m\right\} \quad (3.11)$$

onde ϖ_j é o rendimento fluorescente, K é a razão das intensidades K_β/K_α , u_j é a energia de ionização das camadas K ou L (eV), λ é a razão entre as massas do elétron e do próton ($\lambda=m_p/m_e=1836,1514$), e E_p é a energia do próton (eV).

A secção de choque σ_i dada em $10^{-14}cm^2$ e os coeficientes b_m estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Coeficientes do polinômio para o cálculo da secção de choque de ionização das camadas K e L [20]

Camada	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
K	2,0471	-0,00650906	-0,47446	0,09919	0,046063	0,0060853
L	3,6082	0,37123	-0,36971	$-0,78593 \cdot 10^{-4}$	$0,25063 \cdot 10^{-2}$	$0,12613 \cdot 10^{-2}$

3.2 NRA - Nuclear Reaction Analysis

Nuclear Reaction Analysis é um conjunto de técnicas que utilizam como princípio físico as reações nucleares. Estas técnicas são ferramentas muito usuais no perfilamento de núcleos leves em matrizes pesadas, sendo especialmente indicadas na identificação de isótopos. Basicamente o que ocorre é uma interação entre a partícula do feixe (deutério ou prótons) com um núcleo do alvo. Um processo bem comum é o de fusão nuclear do projétil com o núcleo do alvo.

Numa visão clássica, para que uma reação de fusão ocorra, é necessário que a partícula do feixe tenha energia suficiente para penetrar na barreira potencial Coulombiana nuclear e provocar a formação de um núcleo composto tipicamente em um estado excitado e, portanto altamente instável. Os produtos da deexcitação do núcleo composto formado podem ser emissões de partículas como α e prótons, ou de raios γ .

O que define a probabilidade de ocorrência de uma reação é a secção de choque de reação, sendo esta uma função da energia das partículas incidentes. Como exemplo, temos na Figura 3.3 a secção de choque da reação $^1\text{H} + ^{15}\text{N}$ para os três canais de saída. O canal de saída que estamos in-

Figura 3.3: Esquema das curvas de excitação dos possíveis canais de saída para a reação $^1\text{H} + ^{15}\text{N}$. Figura adaptada de [21].

interessados é $^{15}\text{N}(p, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$. Podemos ver a representação dessa reação de prótons energéticos com o núcleo de ^{15}N , que resulta em um núcleo composto e instável de $^{16}\text{O}^*$, este se desintegra formando uma partícula α mais um núcleo de $^{12}\text{C}^*$ que decai emitindo um raio γ com energia de 4,43 MeV.

As técnicas de NRA tem como vantagem a especificidade. As reações estudadas têm maior probabilidade de ocorrer em certas energias, definidas como ressonância. Este fato possibilita identificar elementos isótopos em matrizes de elementos pesados, sendo mais eficientes do que as técnicas de espalhamento de partículas comumente usadas para esta finalidade.

3.2.1 Reações γ -Partícula

Em particular, quando da reação há emissão de raios γ , a técnica leva o nome de PIGE - Particle Induced Gamma Emission. Pode ser aplicada tanto quando o interesse é obter concentrações totais de um elemento (não importando sua localização dentro da amostra, para espessuras de alguns μm junto à superfície), quanto para estudar o perfil de concentração em profundidade.

Para tanto basta ajustar a energia do próton incidente, posicionando a ressonância em diferentes profundidades dentro da amostra, ou seja, devemos conhecer o processo de perda de energia dos prótons dentro da amostra [22].

Considere então uma amostra de superfície plana, com uma concentração homogênea $N(x)$ do elemento de estudo, onde incide perpendicularmente um feixe de prótons de alguns MeV's de energia. Se a energia dos prótons incidentes for igual a energia de ressonância E_r , há uma probabilidade grande da reação nuclear ocorrer na região superficial da amostra, por conseguinte os raios γ produzidos estarão relacionados a concentração dos núcleos de isótopos na superfície.

Os prótons que não induziram reações ao atravessarem o material perderão energia, diminuindo consideravelmente a secção eficaz de produção de raios γ , portanto podemos dizer que os raios γ produzidos referem-se a uma fina camada de material junto à superfície da amostra.

Quando a energia do feixe E_b for maior que a energia de ressonância E_r os isótopos próximos à superfície terão contribuição desprezível na produção de raios γ . O feixe perderá energia dentro da amostra até que atinja a energia E_r . Nessa camada a ressonância se torna possível e a produção de raios γ

Figura 3.4: Diagrama representativo da técnica NRA. Para energia $E_b = E_r$ há maior possibilidade de ocorrerem reações próximo à superfície (parte superior da figura), caso a $E_b > E_r$ essas reações serão privilegiadas em camadas mais internas da amostra (parte central da figura). Quanto maior for E_b em relação E_r mais profunda será a camada analisada [23].

será proporcional à densidade local dos isótopos em estudo. À medida que a energia do feixe aumenta, a reação ocorrerá em uma profundidade maior. Uma curva da produção de raios γ pode ser então construída em função da energia dos prótons incidentes, $Y(E_b)$.

Experimentalmente, o limite de detecção do perfil de concentração está diretamente ligado a largura natural da ressonância, a resolução em energia do feixe e ao *straggling* em energia das partículas do feixe ao perderem energia ao penetrarem na matéria $E_b - E_r$.

A fim de se obter o perfil de concentração $N(x)$ é necessário levar alguns parâmetros em conta tais como o *straggling* dos prótons em função da profundidade $f(E, E', x)$, a curva de secção de choque de ressonância $\sigma(E)$ e a função de distribuição de energia do feixe $g(E_b, E)$.

$$Y(E_b) = C \int_0^\infty dx \int_0^\infty dE \int_0^\infty dE' N(x) g(E_b, E) f(E, E', x) \sigma(E') \quad (3.12)$$

Onde C é uma constante dada pelas condições de detecção tais como geometria e carga coletada [24].

A concentração pode ser obtida de forma alternativa quando temos uma amostra padrão que contenha o elemento de interesse. Este método mais simples foi aplicado neste trabalho.

3.2.2 Probabilidades de Reações

A maior parte dos núcleos leves possuem ressonâncias (p, γ) ou $(p, \alpha\gamma)$ quando bombardeados em energias abaixo de 2,0 MeV. Para uma ressonância isolada, a secção de choque pode ser calculada pela fórmula de Breit-Wigner [24]:

$$\sigma_{ab}(E) = \frac{\gamma \lambda^2 \Gamma_a \Gamma_b}{(E - E_r)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (3.13)$$

onde a e b refere-se as partículas incidentes e produzidas, respectivamente, γ é um fator estatístico que contém o número de spin, λ comprimento de onda de de Broglie ($\lambda^2 \sim 1/E_b^2$), Γ é a largura a meia altura da ressonância, Γ_a e Γ_b são as larguras parciais dos canais de entrada e saída respectivamente e E_r energia da ressonância.

Os valores da secção de choque de ressonância são fornecidos em $barns = 10^{-24} cm^2$. Estando diretamente relacionadas a produção de raios γ em função da energia. Muitos desses valores encontram-se tabelados no IBANDL [25].

3.3 XRD - Difração de Raio X

A difração de raio X (XRD) é um método que pode ser empregado na caracterização de estruturas cristalinas e na identificação de minerais, pigmentos ou fases de uma dada liga metálica. Por se tratar de uma técnica não destrutiva é uma ferramenta poderosa para o estudo do patrimônio cultural.

Os dados gerados são geralmente analisados pelo método de Rietveld que permite não só determinar a estrutura cristalina de componentes de uma mistura, como de cada fase dentro da composição. Como exemplo de aplicação podemos citar a análise de alterações superficiais que se formam na prata ou chumbo de objetos mantidos em museus ou a caracterização de micro amostras (camadas de tinta) ou objetos de dimensões muito pequenas (cabelo, fibras) [28].

A difração é um fenômeno essencialmente de espalhamento, resultante da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. A difração é significativamente mais importante quando o comprimento de onda da radiação incidente for da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico da material analisado.

Sabemos que os átomos espalham os raios X em todas as direções, mas somente em algumas direções específicas o feixe espalhado estará completamente em fase (interferência construtiva).

O fenômeno da difração de raios X por cristais resulta do espalhamento da onda eletromagnética pelos elétrons dos átomos que compõem o cristal, sem que haja mudança em seu comprimento de onda e fase (espalhamento coerente). O feixe difratado se forma quando algumas condições geométricas são satisfeitas. W. L. Bragg formulou a relação conhecida como Lei de Bragg

(Equação 3.14) que estabelece essas condições.

Em especial, na geometria tipicamente usada nessa técnica ($\theta - 2\theta$, ângulo de incidência igual ao ângulo de saída). Para haver interferência construtiva entre raios incidentes, em planos sucessivos (Figura 3.5), a diferença de caminho óptico $\mathbf{AB} + \mathbf{BC}$ deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_B \quad (3.14)$$

onde n é a ordem de difração, sendo que normalmente o máximo de difração ocorre para $n = 1$, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_B o ângulo de Bragg, condição de interferência construtiva.

Figura 3.5: Diferença de caminho óptico entre planos sucessivos de um cristal.

Sabendo os ângulos das interferências construtivas e o comprimento de onda da radiação incidente, é possível obter as distâncias interplanares do

cristal, permitindo assim a sua caracterização.

Cada material/cristal tem um d_{hkl} específico que auxiliará sua identificação. Muitos desses valores se encontram tabelados e disponíveis no sistema ICDD(JCPDS) da *International Union of Crystallography* [29]. Assim, conhecendo d_{hkl} , as intensidades espalhadas e posição do pico de espalhamento, é possível comparar com os valores tabelados e identificar o material estudado.

Outro aspecto usado para a identificação de uma dada substância cristalina é seu padrão de difração característico. Um padrão de difração é formado pelas posições e intensidades das reflexões (radiação espalhada), sendo que a análise desse padrão de difração nos dá informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a cela unitária.

O tamanho médio do grão (denominado cristalito) do material, numa dada direção cristalográfica (hkl), também pode ser determinado usando a largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo. Para se obter o alargamento da reflexão devido ao tamanho finito do cristalito, é necessário desconvoluir o alargamento obtido da medida experimental, de outras contribuições como alargamento instrumental causado pela divergência do feixe, fendas, etc.

Para obter o alargamento dos picos devido efeitos instrumentais, usamos uma amostra padrão cujo tamanho médio de grão (cristalitos) seja da ordem de $1\mu\text{m}$, cujo alargamento instrumental é muito maior que o alargamento devido ao seu tamanho. Esta avaliação pode ser feita supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de grão e pelo instrumento de me-

Figura 3.6: (a) Efeito do tamanho do cristalito na curva de difração, (b) Perfil de difração em um ângulo de Bragg θ_B .

dida seja uma função gaussiana:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (3.15)$$

onde $B = \mathbf{FWHM}$ é a largura a meia altura da reflexão medida da amostra, b é a largura a meia altura da reflexão medida do padrão e β é o alargamento causado pelo efeito de tamanho de grão do material de interesse. Isolando β na Equação 3.15, podemos calcular o tamanho do cristalito, em uma determinada direção (hkl), pela equação de Scherrer [?]:

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (3.16)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

3.4 Backscattering Spectrometry - RBS/EBS

No retroespalhamento Rutherford/EBS, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são espalhadas elasticamente e coletadas por um detector capaz de diferenciá-las por energia. Na colisão elástica, parte da energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. Nesse caso a taxa de redução da energia da partícula espalhada pode ser calculada a partir de considerações cinemáticas e depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo permitindo determinar a identidade do átomo alvo.

Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada a partir da secção de choque de espalhamento elástico entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas, A , para um certa carga incidente Q . Finalmente, a profundidade na qual ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da avaliação da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico, a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a de interação com os elétrons, podendo por isso ser desprezada numa primeira aproximação. Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão [26].

O grande sucesso das análises RBS com feixes de ^1H e ^4He com energia

da ordem de 2,0 MeV, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de primeiros princípios apenas supondo um espalhamento clássico em campo de força central. A teoria envolvendo espectrometria de retroespalhamento e aplicações podem ser encontradas em [24] e [26].

3.4.1 Ressonância e Espalhamento Elástico (EBS)

Na secção de choque de espalhamento elástico para elementos leves, $Z < 20$, e próton como projétil, é muito comum a existência de ressonâncias que podem ser usadas para calcular densidades superficiais e espessuras de filmes.

Esta técnica produz resultados satisfatórios em casos em que se queira medir elementos leves em matriz de elementos pesados. A Figura 3.7 mostra um caso em que se deseja medir a espessura de um filme de berílio, numa amostra onde se tem um filme de germânio sobre um filme de berílio, ambos sobre um substrato de safira. Explorar este problema usando a ressonância para espalhamento elástico permite tanto a identificação do berílio quanto a determinação da espessura do filme de berílio. O sinal do berílio é evidenciado nesta situação com prótons de 2,525 MeV, pois nessa energia de ressonância a secção de choque para o espalhamento elástico é 60 vezes maior do que para a avaliação por espalhamento Rutherford. Neste caso apenas para o germânio é possível usar a previsão pela expressão do espalhamento Rutherford.

Para obter a densidade superficial e espessura de filme utilizando este método, é necessário conhecer a secção de choque de espalhamento elástico para o ângulo de detecção usado, assim como os parâmetros do arranjo experimental como ângulo sólido do detector e carga coletada. A secção de

Figura 3.7: Espectro do retroespalhamento de uma amostra com dois filmes em um substrato de safira. O fato da seção de choque de $^1\text{H}-^9\text{Be}$ ser 60 vezes maior que a Rutherford a esta energia, permite que o sinal retroespalhado do Be seja observado. Adaptada de [24].

choque elástica não Rutherford para alguns elementos pode ser encontrada nos arquivos disponíveis nos bancos de dados do IBANDL e NNDC [27]. No nosso caso, o uso dessa técnica é ideal para medirmos o carbono na superfície das espadas. A figura 3.8 mostra a seção de choque elástica relativa (σ/σ_R) para $^1\text{H}-^{12}\text{C}$, em função da energia incidente do próton. Podemos notar que a seção de choque elástica para a energia de ressonância $E_p=1,735$ MeV é quase 20 maior que a de Rutherford, para um ângulo de detecção igual a $135,0^\circ$ (ângulo utilizado neste trabalho).

Figura 3.8: *Espectro da secção de choque elástica relativa a secção de choque de Rutherford para ^1H - ^{12}C medida a $135,0^\circ$. Dados do IBANDL.*

Capítulo 4

Descrição Experimental e Resultados

4.1 Laboratório LAMFI

O LAMFI (Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos) em suas instalações possui um acelerador eletrostático do tipo Pelletron - Tandem, modelo 5SDH, com "stripper" gasoso (N_2), construído pela NEC (National Electronic Corporation - EUA), podendo alcançar até 1,7 MV de tensão no terminal. Possui duas fontes de íons, sendo uma de rádio frequência (Alphatross), com câmara de troca de carga com vapor de rubídio, utilizada na obtenção de feixe de partículas α , a outra do tipo SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering) usado para obter prótons. No Lamfi, é possível acelerar vários feixes iônicos sobre uma grande gama de energias, para utilização em experimentos de retroespalhamento, indução de emissão de raios X, implantação iônica e física nuclear [32].

Figura 4.1: Diagrama esquemático do acelerador do Laboratório LAMFI.

4.1.1 Arranjo Experimental para as análises PIXE

As análises PIXE foram realizadas no arranjo de feixe externo antigo do LAMFI. O arranjo era constituído por dois detectores de raios X do tipo Si(Li), integrados à uma eletrônica de aquisição de espectros. Os dados dos detectores são acumulados em um sistema de buffer-multicanal, que podem ser lidos por um PC.

Os detectores são montados de maneira que cada um só pode coletar raios X vindos de regiões específicas do arranjo. O detector L está posicionado a -45° em relação ao feixe, e coleta os raios X vindos da folha de ouro, instalada logo após a saída do feixe com a finalidade de ser usada para normalização dos dados. O detector K foi usado para coletar apenas os raios X vindos da amostra, e está instalado em um ângulo de 45° em relação ao feixe. O arranjo pode ser visto na Figura 4.2.

Neste experimento foi utilizado um feixe de prótons ($^1\text{H}^+$) com energia

Figura 4.2: Arranjo antigo do feixe externo do acelerador do Laboratório LAMFI. Dois detectores de raios X L e K , podemos ver também a folha de ouro logo após a saída do feixe e um dos dois lasers para posicionar a amostra no foco do feixe.

igual a 2,6 MeV na saída do acelerador. O feixe de prótons incide na amostra perpendicularmente a sua superfície. No arranjo de feixe externo é necessário avaliar a energia com que o feixe incidente atinge a amostra, já que este atravessa vários materiais antes desta. Com o software SRIM [33] estimamos a perda de energia do feixe até que este chegue na amostra, usando como energia inicial a energia nominal do acelerador. A energia inicial do feixe,

antes de passar pela folha de alumínio (interface vácuo/ar) era de 2,6 MeV. Depois da passagem por esta folha de $6\mu\text{m}$ de espessura, pela folha de ouro de $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e ao percorrer cerca de 3 cm no ar, para chegar na amostra, foi estimado que os prótons perderam cerca de 400 keV de sua energia inicial. Temos então que a energia final do feixe na superfície da amostra era de 2,2 MeV.

As medidas PIXE são geralmente rápidas, levando apenas 10 min para efetuar a irradiação de cada ponto.

4.1.1.1 Resultados obtidos

Os resultados são espectros de energia de raios X obtidos usando o detector K para as espadas e suas partes irradiadas, os espectros de energia de raios X característico típicos para a espada Damascena são apresentados nas figuras 4.3), ponto G1 e 4.4, ponto E1, e pelo ponto P1 na empunhadura (Figura 4.5). Os intervalos em que os espectros são apresentados foram usados nos seus ajustes, e podem ser diferentes para cada amostra dependendo dos elementos que foram identificados. A identificação dos picos foi feita usando o software QXAS [34].

Figura 4.3: *Espectro de energia de raios X característicos do ponto G1, primeiro ponto analisado no gume da espada Damascena.*

Figura 4.4: *Espectro de energia de raios X característicos do ponto E1, primeiro ponto analisado na área mais espessa da espada Damascena.*

Também apresentamos os espectros de energia de raios X característicos obtidos para a espada Japonesa nas figuras a seguir. Na Figura 4.6 temos um

Figura 4.5: *Espectro de energia de raios X característicos do ponto P1 da empunhadura da espada Damascena.*

espectro de energia típico para a espada Japonesa, que representa todos os pontos irradiados na lâmina da espada Japonesa enquanto que para as peças da empunhadura, temos os espectros de energia apresentados nas figuras Figuras 4.7 (*Habaki*) e Figura 4.8 (*Fuchi*).

Figura 4.6: *Espectro de energia de raios X característicos do ponto Jap1 irradiado na lâmina da espada Japonesa, localizado no gume.*

Figura 4.7: *Espectro de energia de raios X característicos do Habaki, parte da empunhadura da espada Japonesa.*

Figura 4.8: Espectro de energia de raios X característicos do *Fuchi*, parte da empunhadura da espada Japonesa.

Na Figura 4.9 apresentamos o espectro do ouro, com sua principal linha L identificada. Este espectro pode ser usado no caso em que uma normalização seja necessária para, por exemplo, calcular as concentrações elementares das amostras, em relação a uma amostra padrão. Finalmente, na Figura 4.10 é apresentado o espectro da amostra padrão CRM-298, que pode ser usado para o cálculo das concentrações elementares.

Figura 4.9: *Espectro de energia de raios X característicos da folha de ouro com a identificação da linha L de raio X mais intensa do ouro.*

Figura 4.10: *Espectro de energia de raios X característicos da amostra CRM-298.*

4.1.2 Arranjo Experimental para as análises de NRA

Para a aquisição dos dados para análise NRA foi utilizado o arranjo experimental de feixe externo montado na câmara RBS do LAMFI (Figura

4.11).

O arranjo conta com um detector HPGe e um NaI(Tl), e uma saída para o feixe (janela de alumínio de $6\ \mu\text{m}$).

O detector NaI(Tl) é utilizado para medir os raios γ resultantes da reação $^{27}\text{Al}(p, p')^{27}\text{Al}^*$ da janela de alumínio que separa o ambiente a vácuo do atmosférico, sendo este posicionado em ângulo traseiro (antes das amostras). Para ajustar a distância entre o detector e a janela de alumínio avaliamos a melhor combinação entre tempo morto e estatística das contagens de raios γ resultando na distância de 10,0 cm.

O detector HPGe foi posicionado logo atrás da amostra, perpendicular ao feixe, distando 3,0 cm da janela de alumínio. Neste caso, precisamos aproximar o detector da amostra para melhorar a estatística devido ao baixo valor da seção de choque. O valor utilizado reflete a menor distância para haver espaço suficiente para mover e montar as amostras, sem que o detector fosse movido de sua posição.

Figura 4.11: Esquema do arranjo do feixe externo montado na câmara de RBS do Lamfi.

Figura 4.12: Arranjo do feixe externo montado na câmara de RBS do Lamfi. Podemos ver na figura os detectores de raios γ e a mangueira responsável pelo fluxo de hélio no sistema.

4.1.2.1 Ressonâncias

A técnica NRA utiliza-se de reações nucleares e é usualmente aplicada na identificação e perfil em profundidade de elementos leves que possuem ressonâncias bem definidas. Na investigação do elemento nitrogênio a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ pode ser analisada por meio de cinco ressonâncias que estão apresentadas na Tabela 4.1.

Vemos que as ressonâncias para a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ possuem diferentes larguras e secções de choque.

Tabela 4.1: Energia de incidência do próton e valores de secção de choque das ressonâncias para reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ e respectivas larguras.

$E_p(keV)$	$\sigma(mb)$	$Largura(keV)$
335	0,03	110
429	300	0,12
897	800	1,7
1210	425	22,5
1640	340	68

A secção de choque é a probabilidade de que a reação ocorra, assim quanto maior a secção de choque, maior será a produção de raios γ para a reação em questão. Mas, aliada à secção de choque, temos a largura da ressonância. A largura da ressonância está relacionada à faixa de energia na qual a reação é significativa. Por exemplo, a ressonância em 897 keV tem secção de choque alta igual a 800 mb e largura a meia altura estreita de 1,7 keV. Considerando a perda de energia de prótons em ferro, e que a largura na base da ressonância é de cerca de 50 keV, com a ressonância de 897 keV estaríamos privilegiando aproximadamente 0,4 μm do material. Assim, se queremos obter um perfil em profundidade do nitrogênio, por exemplo, esta ressonância é indicada. O perfil em profundidade pode ser obtido aumentando a energia do feixe afim de varrer certa profundidade da amostra, a partir da superfície, estaremos então localizando esta ressonância em profundidades diferentes dentro do material. Porém, se o interesse está no valor médio, podemos usar uma ressonância mais larga. Por exemplo, a ressonância de 1640 keV que possui uma largura a meia altura de 68 keV. Essa ressonância equivale em espessura a aproximadamente 6 μm em uma amostra de ferro, considerando a largura na base igual a 400

keV. Assim em uma só medida é possível obter a concentração de nitrogênio até uma profundidade de $6\ \mu\text{m}$ a contar da superfície da amostra.

Todos estes valores de largura na base são aproximados, obtidos da curva da secção de choque da reação. É preciso considerar a largura real na base, pois ressonâncias não são distribuições necessariamente simétricas em energia.

4.1.2.2 Procedimentos para obter as condições de irradiação na técnica NRA

O kapton é um plástico de composição química $\text{H}_{10}\text{C}_{22}\text{N}_2$, contém 5,13% de átomos de nitrogênio, sendo portanto uma ótima amostra para verificarmos a adequabilidade do nosso arranjo para medir nitrogênio. Na Figura 4.13 é apresentado o espectro de raios γ de uma amostra kapton. Podemos ver entre as energias 3000 – 5000 keV a estrutura típica para a emissão de raios γ do primeiro estado excitado do ^{12}C . Esta estrutura é composta por 3 picos, sendo que a energia primária está localizada em 4439 keV, enquanto que o segundo e o terceiro picos estão relacionadas à produção de pares dentro do detector (primeiro escape (SE) e o segundo escape(DE)).

Tendo em vista que os processos de nitretação são geralmente superficiais, foi importante que localizássemos uma das ressonâncias mostradas na Tabela 4.1 na superfície da amostra. Para isto realizamos medidas em algumas energias, 1,6 MeV, 1,8 MeV e 2,0 MeV, valores nominais do acelerador. Estas energias foram escolhidas por estarem próximas às energias de ressonância 1,21 MeV e 1,64 MeV, que as são mais largas e possuem secção de choque alta. Utilizando novamente o programa SRIM-2003 [33] calculamos a ener-

Figura 4.13: *Espectro de energia de raios γ de uma amostra de kapton irradiada com $E_p=1,8$ MeV.*

gia do feixe ao passar pela folha de alumínio de $6\mu\text{m}$ e o gás entre a janela e a amostra, a fim de saber a energia com que ele atingirá a superfície da amostra. Assim pudemos otimizar a ressonância na superfície, favorecendo a reação nesta região da amostra.

Outra questão importante é a quantidade de nitrogênio no ar no caminho entre a janela de alumínio e a amostra. Esta distância é de aproximadamente 4 mm. A quantidade de nitrogênio neste caminho é de $1,6 \times 10^{19}$ átomos/ cm^2 . Por exemplo, este número é da mesma ordem do número de átomos de nitrogênio presente na amostra padrão de aço CRM-298, que contém apenas 0,263(4)% em massa de nitrogênio, o que equivale a $2,57 \times 10^{19}$ átomos/ cm^2 para uma espessura de aproximadamente $4\mu\text{m}$ (espessura para a qual um feixe de 1,6 MeV perca energia e chegue a energia em torno de 430 keV, última ressonância com seção de choque expressiva). Para garantirmos que o nitrogênio medido é mesmo da amostra, é necessário minimizar neste caminho a quantidade de nitrogênio. Este problema foi resolvido direcionando

um fluxo de hélio para esta região. O gás hélio foi escolhido por ser leve, assim a perda de energia provocada por ele é desprezível e em sua secção de choque não há raios γ próximos da energia do raio γ de interesse, 4,439 MeV.

Na Figura 4.14 apresentamos os resultados dos testes de energia, feitos usando um amostra de ferro, que nos será útil para a subtração da radiação ambiente e do fundo gerado pelo espalhamento Compton nas amostras, que são compostas principalmente por ferro, em conjuntos com as possíveis contribuições vindas do ar/hélio.

A irradiação com energia de 1,2 MeV, foi obtida usando um feixe com energia nominal de 2,0 MeV no acelerador e um conjunto de duas folhas de tântalo, somando 13,5 mg/cm², mais a folha de alumínio de 6 μ m, usada na interface vácuo/ambiente. Esta energia poderia ser obtida sem o uso das folhas de tântalo, porém devido à óptica do feixe não teríamos corrente suficiente na amostra, o que aumentaria o tempo de irradiação para termos uma boa estatística. Para obter 1,6 MeV na amostra, usamos um feixe com energia nominal de 1,8 MeV no acelerador, sendo a perda de energia do feixe na janela de alumínio de 6 μ m de 200 keV, e por fim, a energia de 1,8 MeV foi obtida com um feixe com energia nominal de 2,0 MeV no acelerador, perdendo cerca de 200 keV na janela de alumínio. As energias com que o feixe atinge as amostras foram avaliadas usando novamente o SRIM.

Para decidir entre a energia a ser usada em nossas medidas nós analisamos o mesmo material, o ferro, com diferentes energias. Observando nos espectros a razão pico/fundo para todas estas energias, 1,2 MeV, 1,6 MeV e 1,6 MeV, vemos que na região de energias de nosso interesse, os raios γ vindos do

Figura 4.14: Espectro de raios γ do ferro irradiado com diferentes energias, $E_p=1, 2, 1, 6$ e $1, 8$ MeV sem normalização. + He nas legendas significa que há um fluxo contínuo de hélio.

ar são menores para a energia 1,6 MeV, e a secção de choque da reação $^{27}\text{Al}(p, p')^{27}\text{Al}^*$ ainda é significativa.

Um feixe com energia maior, por exemplo, 2,0 MeV chegando na amostra, nos daria a cobertura total da ressonância 1,64 MeV, que está no intervalo de energia entre 1,4 a 1,9 MeV. Entretanto o fundo gerado, principalmente pelo espalhamento Compton, quando temos raios γ maiores que 5 MeV, a torna inviável.

Para a energia de 1,2 MeV também vemos a presença de desse fundo na região de 5 MeV para frente causado principalmente pelo espalhamento Compton na folha de tântalo.

Comparamos também a influência que diferentes fluxos de hélio causam em nossas medidas. Podemos verificar esta influência nos espectros da Figura 4.15, onde temos a amostra de ferro irradiada com energia de 1,2 MeV sem o fluxo de hélio, com fluxo de hélio e um fluxo maior de hélio. No detalhe

da Figura 4.15 podemos observar que quando aumentamos o fluxo de hélio mantendo a energia do feixe constante, as contagens na região do pico de nitrogênio diminuem, ou seja, cada vez menos nitrogênio do ar é atingido pelo feixe e vemos mais a contribuição do ferro. Essa segunda condição de fluxo de hélio foi utilizada em nossas medidas.

Figura 4.15: *Espectro de energia de raios γ para o ferro irradiado com prótons de 1,2 MeV com diferentes fluxo de hélio.*

Na Tabela 4.2 são apresentados dados simulados no SRIM para as condições usadas em nossas medidas. Onde x é a localização das ressonâncias dentro do material, a partir da superfície, começando por $x=0$ para um feixe de $E_p=1,6$ MeV na superfície da amostra, e o alcance do feixe para esta energia. Na tabela temos vários valores de energia, para que pudéssemos simular a localização da ressonância dentro da amostra. Para isto usamos o alcance de um feixe que tenha na superfície 1,6 MeV, e subtraímos dele o alcance de um feixe que teria, por exemplo, 1,21 MeV, assim temos a localização x da ressonância que aconteceria quando o feixe de 1,6 MeV perdesse energia até chegar em 1,21 MeV. Estes valores foram simulados para uma amostra que

contém 100% de ferro. As simulações levam em conta a composição da amostra para simular a perda de energia do próton, assim é importante conhecer as frações de cada elemento dentro da amostra. Contudo, para amostras de aço utilizadas, a concentração de ferro é muito maior que a dos outros elementos, por isso a simulação feita é uma boa aproximação para as nossas amostras.

Tabela 4.2: Valores do alcance do feixe na amostra e a localização da produção do raio γ dentro na amostras, para as energias de ressonância, supondo $E_p=1,6$ MeV

$E_p(MeV)$	$alcance(\mu m)$	$x(\mu m)$
1,6	12,84	0,00
1,21	8,44	4,40
0,897	5,57	7,27
0,429	1,99	10,85
0,335	1,35	11,48

A melhor configuração para nossas medidas foi um feixe de 1,8 MeV nominal mais fluxo de hélio. A energia do feixe na superfície da amostra é de 1,6 MeV, por isso temos $x=0$ para esta energia. Com a energia selecionada apenas a região de baixa energia da ressonância estará dentro da amostra. Esta região termina quando o feixe tem cerca 1,4 MeV de energia. Assim a região da amostra que favorece a produção de raios γ é de aproximadamente $2,39\mu m$. A próxima ressonância tem maior probabilidade de acontecer perto de $x=4,40\mu m$.

4.1.2.3 Resultados obtidos

Os resultados para a técnica NRA são espectros de raios γ apresentados nas figuras abaixo. São apresentados espectros para 3 tipos de amostras: aço nitretado a plasma, espada Damascena e espada Japonesa.

Figura 4.16: Espectro de raios γ da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ com $E_p=1,6$ MeV em amostras de aço com nitrogênio implantado a plasma. No espectro podemos ver também a contribuição da radiação de fundo (espalhamento Compton no ferro), os raios γ do alumínio da janela(interface vácuo/ambiente) e do ferro presente nas amostras e dos elementos flúor e oxigênio.

Figura 4.17: Espectro de energia de raios γ para um feixe de prótons de $E_p=1,6$ MeV em vários pontos da lâmina da espada Damascena.

Figura 4.18: Espectro de energia de raios γ com $E_p=1,6$ MeV em pontos na lâmina da espada Japonesa.

Figura 4.19: Espectro de energia de raios γ com $E_p=1,6$ MeV em um ponto do Habaki.

4.2 Laboratório de Cristalografia

As análises por XRD foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, em colaboração com a Prof^a. Marcia Fantini e o físico Antônio Carlos Franco da Silveira [35]. Neste trabalho foi utilizado um Difratorômetro Rigaku-Denhi (Rint420004), modelo Ultima IV, geometria Theta-Theta. Os raios X são produzidos por um gerador convencional, com ânodo de Cu, tubo padrão, cuja radiação tem comprimento de onda igual a $\lambda = 1,5418\text{\AA}$.

4.2.1 Condições experimentais para a aquisição dos difratogramas

Para as medidas de difração foi usada a linha $k\alpha$ do Cu ($\lambda = 0,15418$ nm) com monocromador de grafite. Os raios X espalhados pela amostra são registrados por um detector de cintilação. As medidas foram feitas com geometria $\theta - 2\theta$, com uma corrente de 20mA e tensão de 40kV. A varredura angular compreendeu o intervalo de 30° a 90° com passos de $0,05^\circ$, medidos a cada 10s.

Só foi possível irradiar as lâminas em apenas uma posição, perto da ponta da lâmina, devido à limitação de espaço físico dentro da câmara do difratômetro.

Uma amostra em pó de alumina foi colocada sobre as lâminas na mesma área anteriormente irradiada. Esta amostra foi utilizada para corrigir possíveis deslocamentos dos picos no difratograma, dado que as regiões irradiadas não são planas como deveriam ser idealmente.

4.2.2 Resultados obtidos

Os difratogramas obtidos para as duas espadas são apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21.

Figura 4.20: Difratoograma da espada Japonesa utilizando a geometria $\theta - 2\theta$ onde estão identificadas as reflexões do cristal de ferro com uma célula unitária do tipo bcc.

Figura 4.21: Difratoograma da espada Damascena utilizando a geometria $\theta - 2\theta$ onde estão identificadas as reflexões do cristal de ferro com uma célula unitária do tipo bcc.

4.3 Backscattering Spectrometry - RBS

As análises RBS foram realizadas no arranjo de feixe externo LAMFI, na configuração do segundo semestre de 2012. Neste arranjo os detectores estão mais próximos da amostra que no arranjo antigo. Os detectores, assim como um foto diodo para posicionamento das amostras no foco do sistema (ponto onde todos os detectores coletam as partículas/raios X do mesmo ponto da amostra), foram montados em uma única peça, que pode ser vista na Figura 4.22.

Figura 4.22: Feixe externo do Lamfi - 2012. Detectores de Raios X (Si(Li)) em -45° e 45° , detector RBS em $135,0^\circ$, medidos em relação ao feixe.

A grande vantagem deste novo arranjo é a possibilidade de fazer medidas

PIXE e RBS simultaneamente com prótons, maior precisão e a garantia de que todos os detectores enxergam a mesma área irradiada. Neste arranjo há dois detectores de raios X do tipo Si(Li) e um detector de partículas, integrados à uma eletrônica de aquisição de espectros. Também montamos em uma das saídas um sistema para fornecer um fluxo constante de hélio, para diminuir efeitos como perda de energia dos prótons no ar, proporcionando uma melhor focalização do feixe na amostra.

Neste experimento foi utilizado um feixe de prótons (^1H) com energia igual a 2,6 MeV, incidindo perpendicularmente na amostra, e um fluxo de hélio.

4.3.1 Resultado obtido

Com a técnica PIXE não foi possível identificar elementos traço na espada Japonesa, tendo sido identificado apenas o elemento ferro. Assim usamos a técnica RBS que possibilita a identificação de elementos com $Z < 13$ suprimindo o limite de detecção para a técnica PIXE. O resultado para a análise com RBS é o espectro da espada Japonesa apresentado na Figura 4.23, onde foram identificados os elementos ferro e carbono.

Figura 4.23: Espectro de RBS do ponto Jap8, medido na lâmina da espada Japonesa, com feixe de prótons de 2,2 MeV na superfície da amostra.

4.4 Amostras Analisadas

As medidas para este trabalho foram realizadas em mais de um período de máquina. No total foram 27 dias para chegarmos aos resultados finais. Com isso temos condições diferentes de feixe, devido à mudanças na focalização do feixe que podem causar mudanças na corrente e na área irradiada. Assim sendo irradiamos a amostra de ferro (usada para subtração do fundo devido ao espalhamento Compton no ferro assim como radiação ambiente e nitrogênio do ar) e amostra de kapton (usada para calcular as concentrações de nitrogênio) sempre que começamos um dia de experimento.

As amostras analisadas e técnicas utilizadas estão apresentadas nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5. Nas Figuras 4.24 e 4.25 temos as duas espadas e suas dimensões especificadas e indicações das regiões medidas. Estas áreas fo-

ram irradiadas com o propósito de observar a distribuição dos elementos em função do comprimento das espadas, e poder diferenciar o gume de uma parte um pouco mais espessa.

As amostras de aço foram selecionadas para adequação do nosso sistema para a otimização das medidas do nitrogênio. Estas amostras são identificadas por P2, P14 e P20, as três amostras são pastilhas de aço 316L, que é um aço inoxidável, muito utilizado na fabricação de condensadores, trocadores de calor, vasos de pressão, válvulas, flanges e conexões. Estas pastilhas passaram por um processo de nitretação a plasma com diferentes pressões do gás de nitrogênio. Foram cedidas ao nosso grupo de pesquisa pela Professora Maristela Olzon Monteiro Dionysio De Souza da Universidade Federal de São Carlos.

Tabela 4.3: Medidas em amostras diversas.

Amostras	Técnica	tempo de medida(s)	Energia(MeV)
Amostras de Aço			
Período 5			
<i>kapton</i>	<i>NRA</i>	1800	1,4/1,8/2,0
<i>Fe</i>	<i>PIXE/NRA</i>	600/1800	2,6/1,8
<i>P2</i>	<i>NRA</i>	1200	1,8
<i>P14</i>	<i>NRA</i>	1200	1,8
<i>P20</i>	<i>NRA</i>	1200	1,8
<i>CRM</i>	<i>PIXE/NRA</i>	600/3600	2,6/1,8

A silga Lam(lâmina), G(gume) e E(parte espessa) identificam as medidas

feitas na lâmina da espada Damascena, e a sigla JAPA e Jap as medidas feitas na lâmina da espada Japonesa. Os pontos com terminação 7 estão no lado oposto ao que é apresentado na Figura 4.24, simétricos em relação aos pontos com terminação 1.

As peças *Fuchi* e *Habaki* fazem parte da empunhadura da espada Japonesa.

Tabela 4.4: Medidas feitas na espada Damascena. Regiões: gume, parte espessa e empunhadura.

Amostras	Técnica	tempo de medida(s)	Energia(MeV)
Período 1			
<i>CRM – 298</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>P1 – P6(empunhadura)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>G1(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>E1(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>G2(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>E2(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>G3(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>E3(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>G4(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>E4(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>G5(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
Período 2			
<i>E5(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>G6(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>E6(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>G7(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>E7(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
Período 5			
<i>Lam1(p.espessa)</i>	<i>NRA</i>	1800	1,8
<i>Lam2(gume)</i>	<i>NRA</i>	1800	1,8
<i>Lam3(p.espessa)</i>	<i>NRA</i>	1800	1,8
<i>Lam4(gume)</i>	<i>NRA</i>	3600	1,8
<i>Lam5(p.espessa)</i>	<i>NRA</i>	3600	1,8

Figura 4.24: *Espada Damascena com suas dimensões e regiões irradiadas identificadas.*

Figura 4.25: *Espada Japonesa com suas dimensões e regiões irradiadas.*

Tabela 4.5: Medidas na espada Japonesa.

Amostras	Técnica	tempo de medida(s)	Energia(MeV)
Período 2			
<i>Jap1(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Jap2(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Jap3(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Jap4(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Jap5(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Jap6(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Jap7(gume)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Jap8(p.espessa)</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Habaki</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
<i>Fuchi</i>	<i>PIXE</i>	600	2,6
Período 3			
<i>Jap8(p.espessa)</i>	<i>RBS</i>	600	2,6
Período 5			
<i>JAPA(gume)</i>	<i>NRA</i>	3600	1,8
<i>JAPA1(gume)</i>	<i>NRA</i>	3600	1,8
<i>Habaki</i>	<i>NRA</i>	1200	1,8

Capítulo 5

Análise dos Dados

5.1 Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)

O cálculo das concentrações elementares para amostras espessas deve ser corrigido devido a auto-absorção dos raios X nestas amostras. Esta correção pode ser feita usando um material referenciado cuja matriz elementar seja semelhante a matriz das amostras analisadas, supondo que a absorção de raios X seja muito próxima. Neste trabalho optamos por 2 tipos de estudo: um estudo qualitativo discutindo o comportamento dos elementos identificados ao longo da lâmina e outro quantitativo para alguns elementos (Cr, Mn, Ni e Cu) usando os valores referenciados da amostra de aço padrão CRM-298.

5.1.1 Cálculo das concentrações relativas elementares:

Lâmina Espada Damascena

A análise consiste em verificar as áreas relativa dos elementos identificados nas duas áreas estudadas, gume e região mais espessa, assim como

tentar relacionar esses elementos a propriedades quanto ao uso das técnicas específicas empregadas na metalurgia.

Para cada ponto medido foram gerados dois espectros de raios X, um para a amostra e um para a folha de ouro. Os espectros são analisados usando o programa QXAS(AXIL)[34], um programa livre para o sistema DOS, que simula espectros PIXE. O pacote computacional QXAS avalia o espectro ajustando a altura e a largura dos picos utilizando uma biblioteca com dados das linhas espectrais e de absorção, ponderando também a contribuição do fundo presente no espectro devido ao *bremssstrahlung* dos prótons do feixe na amostra fornecendo as áreas sob cada um dos picos identificados.

Em um arquivo de entrada devem ser informados dados experimentais como: tipo de detector, distância percorrida pelo feixe no ar, colocação de filtros de energia, etc.

Para cada espectro gerado obtivemos as áreas sob os picos dos elementos identificados. Em posse das áreas geradas pelo QXAS podemos calcular as áreas relativas elementares usando a Equação 5.1, para uma abordagem qualitativa:

$$AR_i = \frac{A_i * 100}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad (5.1)$$

onde AR_i é a área relativa do elemento i na amostra, A_i é a área sob o pico $K\alpha$ do elemento i .

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os resultados para as áreas relativas elementares, considerando como 100% a soma das áreas de todos os elementos identificados. Para incerteza na área assumimos a incerteza estatística, ou seja, a raiz quadrada da área. A incerteza na área relativa foi

propagada nos modos usuais de propagação de incerteza.

Tabela 5.1: Área relativa dos elementos identificados na lâmina da espada Damascena, medidos na região do gume.

<i>Elemento</i>	<i>G1</i> (%)	<i>G2</i> (%)	<i>G3</i> (%)
<i>Cr</i>	0,043(4)	0,021(2)	0,023(2)
<i>Mn</i>	0,068(5)	0,056(3)	0,015(2)
<i>Fe</i>	99,7(16)	99,8(8)	99,8(10)
<i>Ni</i>	0,024(3)	0,006(1)	0,022(2)
<i>Cu</i>	0,139(7)	0,123(5)	0,132(5)
<i>Zn</i>	0,020(2)	0,015(2)	0,008(1)
<i>As</i>	0,019(2)	0,019(2)	0,012(1)
<i>Elemento</i>	<i>G4</i> (%)	<i>G5</i> (%)	<i>G6</i> (%)
<i>Cr</i>	0,025(2)	0,027(2)	0,033(2)
<i>Mn</i>	0,068(3)	0,168(5)	0,340(7)
<i>Fe</i>	99,7(10)	99,7(10)	99,6(12)
<i>Ni</i>	0,014(1)	0,009(1)	0,009(1)
<i>Cu</i>	0,121(4)	0,014(1)	0,051(2)
<i>Zn</i>	0,008(1)	0,005(1)	0,0025(5)
<i>As</i>	0,016(1)	0,027(2)	0,008(1)

Tabela 5.2: Área relativa dos elementos identificados na lâmina da espada Damas-cena medidos na parte espessa.

<i>Elemento</i>	<i>E1(%)</i>	<i>E2(%)</i>	<i>E3(%)</i>
<i>Cr</i>	0,097(5)	0,051(3)	0,053(3)
<i>Mn</i>	0,461(13)	0,529(10)	0,451(1)
<i>Fe</i>	99,4(11)	99,3(8)	99,4(10)
<i>Ni</i>	0,023(3)	0,021(2)	0,015(2)
<i>Cu</i>	0,024(3)	0,023(2)	0,024(2)
<i>Zn</i>	0,007(1)	0,006(1)	0,007(1)
<i>As</i>	0,025(3)	0,028(2)	0,036(2)
<i>Elemento</i>	<i>E4(%)</i>	<i>E5(%)</i>	<i>E6(%)</i>
<i>Cr</i>	0,055(3)	0,027(2)	0,029(2)
<i>Mn</i>	0,435(9)	0,887(15)	0,769(12)
<i>Fe</i>	99,4(10)	99,0(13)	99,2(11)
<i>Ni</i>	0,007(1)	0,006(1)	0,007(1)
<i>Cu</i>	0,024(2)	0,019(1)	0,013(1)
<i>Zn</i>	0,005(1)	0,005(1)	0,006(1)
<i>As</i>	0,040(2)	0,018(1)	0,012(1)

Tabela 5.3: Área relativa dos elementos identificados na lâmina da espada Damascena para os dois pontos medidos no lado oposto da lâmina.

<i>Elemento</i>	<i>G7</i> (%)	<i>E7</i> (%)
<i>Cr</i>	0,033(2)	0,0436(2)
<i>Mn</i>	0,073(3)	0,838(12)
<i>Fe</i>	99,8(11)	99,1(11)
<i>Ni</i>	0,010(1)	0,012(1)
<i>Cu</i>	0,062(2)	0,019(1)
<i>Zn</i>	0,0015(4)	0,0066(7)
<i>As</i>	0,0032(5)	0,013(1)

5.1.2 Empunhadura: Espada Damascena

Os pontos irradiados na empunhadura foram escolhidos para verificarmos a composição do ornamento desta peça. Na Tabela 5.4 as concentrações em porcentagem, calculadas usando a Equação 5.1, assumindo 100% a soma de todas as áreas dos elementos identificados.

Tabela 5.4: Área relativa dos elementos identificados na empunhadura, para os vários pontos irradiados.

<i>Elemento</i>	<i>P1(%)</i>	<i>P2(%)</i>	<i>P3(%)</i>
<i>Cr</i>	0,037(8)	0,087(1)	0,044(8)
<i>Fe</i>	10,04(13)	47,82(29)	63,53(28)
<i>Cu</i>	3,00(5)	0,11(1)	1,34(2)
<i>Au</i>	86,93(92)	51,97(28)	35,08(15)
<i>Elemento</i>	<i>P4(%)</i>	<i>P5(%)</i>	<i>P6(%)</i>
<i>Cr</i>	0,049(7)	0,055(9)	0,045(9)
<i>Fe</i>	9,92(13)	38,40(25)	72,91(33)
<i>Cu</i>	2,89(5)	2,08(4)	0,28(1)
<i>Au</i>	87,11(91)	59,46(33)	26,77(13)

5.2 Lâmina: Espada Japonesa

Para a lâmina da espada Japonesa identificamos com a técnica PIXE apenas o elemento ferro na lâmina, em todos os pontos medidos, assim a não foi realizado nenhum cálculo de concentração, pois temos 100% de ferro.

5.2.1 Componentes da empunhadura

Os dados para a empunhadura da espada Japonesa, ou em japonês *Tsuka*, pode ser vista na Figura 5.1, onde podemos ver as peças que foram irradiadas, *Fuchi* e *Habaki*[10].

Para a peça *Habaki* os elementos identificados foram: Fe, Cu, As e Ag. Na Tabela 5.5 temos as áreas relativas dos elementos identificados em relação

Figura 5.1: *Empunhadura da espada Japonesa.*

a soma deles, cálculo usando a Equação 5.1.

Tabela 5.5: Área relativa dos elementos identificados no *Habaki* em relação a soma de todos eles.

<i>Elemento</i>	$AR_i(\%)$
<i>Fe</i>	0,69(1)
<i>Cu</i>	70,75(20)
<i>As</i>	0,37(1)
<i>Ag</i>	28,15(10)
<i>Au</i>	0,025(3)

Para a peça *Fuchi* foram identificados os elemento: S, Cl, K, Ca, Fe, As e Au. Tabela 5.6 temos as áreas relativas dos elementos identificados em relação a soma deles, calculado usando a Equação 5.1.

Tabela 5.6: Área relativa dos elementos identificados no *Fuchi* em relação a soma de todos eles.

<i>Elemento</i>	$AR_i(\%)$
<i>S</i>	0,013(1)
<i>Cl</i>	0,127(4)
<i>K</i>	0,078(3)
<i>Ca</i>	0,089(3)
<i>Fe</i>	0,216(5)
<i>Cu</i>	99,30(15)
<i>As</i>	0,095(3)
<i>Au</i>	0,085(3)

5.2.2 Amostra padrão CRM-298

Foram identificados na amostra padrão os elementos: Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Assim, pudemos calcular as concentrações para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni e Cu que também foram identificados na lâmina da espada Damascena. Os dados das concentrações referenciadas dos elementos, para os quais faremos o cálculo de concentração em massa, são apresentados na Tabela 5.7.

Para que as áreas avaliadas pelo programa QXAS possam ser comparadas (amostra padrão e lâmina da espada), foi necessário uma normalização feita usando as áreas dos espectros do ouro (ver Figura 4.9), que também foram avaliadas pelo programa QXAS.

Tabela 5.7: Valores das concentrações referenciadas do padrão CRM-298 e áreas obtidas pelo QXAS, normalizadas pela área do ouro.

Elementos	Área normalizada	% em massa
Cr	4,92(4)	24,72(4)
Mn	0,238(4)	0,398(5)
Fe	22,5(2)	63,38(11)
Ni	2,15(2)	7,056(18)
Cu	0,090(2)	0,201(3)

5.3 Nuclear Reaction Analysis - NRA

Uma das etapas importantes na medida de raios γ é a calibração em energia dos detectores a serem usados. Para este fim usamos energias de radiação ambiente, ^{40}K ($E_\gamma=1460\text{keV}$) e ^{208}Tl ($E_\gamma=2614\text{keV}$) e uma fonte de ^{60}Co ($E_\gamma=1173\text{keV}$ e $E_\gamma=1332\text{keV}$).

Em nosso experimento, mesmo com o fluxo de hélio entre a janela da câmara de vácuo e a amostra, pode haver uma pequena quantidade de nitrogênio. Lembrando que o feixe sai da janela com energia 1,6 MeV, parte da ressonância de 1,64 MeV está localizada na interface ar/amostra. Assim é possível que a reação de interesse aconteça no intervalo entre a janela e a amostra. Se faz necessário então a subtração do fundo devido essas contagens espúrias dos espectros das amostras, como também do fundo gerado pelo espalhamento Compton nos outros elementos de nossas amostras.

Cada espectro deve ser normalizado se quisermos obter as concentrações de forma comparativa, visto que cada espectro pode apresentar valores de

Figura 5.2: *Espectro de raios γ da folha de alumínio da janela vista pelo detector NaI(Tl), com os principais picos identificados.*

carga distintos. Essa normalização foi feita usando os espectros de raios γ da folha de alumínio. Um desses espectros típico medido pelo NaI(Tl) do alumínio no nosso experimento pode ser visto na Figura 5.2. Para o cálculo do fator de normalização foi utilizada a área líquida sob o pico do raio γ com $E_\gamma=844$ keV resultante da transição do $^{27}\text{Al}^*$ para o estado fundamental, medidos no detector NaI(Tl). O processo para subtrair o espectro de fundo foi feito usando o espectro da amostra de ferro que não contém nitrogênio em sua composição. Eliminando a contribuição do espalhamento Compton no ferro potencializando a identificação do nitrogênio na região de interesse.

A proposta inicial para obtermos a concentração de nitrogênio foi usar uma amostra padrão de aço, de matriz semelhante à das amostras analisadas. A amostra disponível, CRM-298 [31] tem 0,263(4)% em massa de nitrogênio. Na Figura 5.3 apresentamos os espectros do padrão CRM-298 normalizado e o espectro do ferro. Vemos que em toda a extensão do espectro as intensidades

dos picos são praticamente idênticas, porém vemos que na região de nosso interesse, entre as energias 3400 – 5000 keV há uma ligeira diferença devido à produção de raios γ do carbono. Porém, a estatística da reação não nos permitiu obter um valor preciso da área sob o pico do nitrogênio, mesmo para tempos de irradiação altos (1 hora). Com a intenção de melhorar essa precisão optamos por usar amostras de kapton como padrão de comparação.

Figura 5.3: Região de interesse no espectro de raios γ da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ com $E_p=1,6$ MeV do padrão CRM-298.

Assim sendo, a análise dos dados foi feita de forma comparativa usando a amostra de kapton que contém 5,13% em átomos de nitrogênio. Nesse caso em que a matriz elementar das amostras comparadas apresentam composição diferente, para calcularmos a porcentagem de nitrogênio na amostra, devemos fazer uma correção usando as informações de perda de energia do feixe dentro da amostra, a densidade do material e o caminho percorrido pelo feixe até que as partículas não tenham energia suficiente (em torno de 429 keV) para produzir a reação de interesse. Na Tabela 5.8 são apresentados os valores

da fração de átomos de ferro nas amostras analisadas, densidade, caminho x percorrido pelo feixe dentro da amostra e o número de átomos de ferro da amostra por área. Para obter a perda de energia do feixe na amostra é preciso saber sua composição. As amostras são compostas por praticamente 100% de ferro, assim assumimos que uma boa aproximação seria usá-la como concentração total. Todos valores da Tabela 5.8 foram simulados no SRIM, que não fornece valores de incerteza.

Para a verificação da concentração de nitrogênio na amostra CRM-298, na Tabela 5.8 utilizamos a concentração conhecida. A densidade também foi simulada inserindo todos os elementos referenciados. Usando o número total de átomos presentes no caminho x , podemos estimar as porcentagens de nitrogênio calculadas e então comparar com o valor referenciado.

Tabela 5.8: Valores simulados no SRIM: densidade, densidade superficial de átomos de ferro no caminho do feixe e alcance do feixe de prótons dentro do material.

Amostras	Fração em átomos de Fe	ρ (átomos/cm ³)	C_{Fe} átomosFe/cm ²	alcance(cm)
316L	0,6897	8,43 10 ²²	6,72 10 ¹⁹	11,57 10 ⁻⁴
<i>Parte espessa</i>	0,9942	8,48 10 ²²	9,65 10 ¹⁹	11,45 10 ⁻⁴
<i>Gume</i>	0,9977	8,48 10 ²²	10,12 10 ¹⁹	11,96 10 ⁻⁴
CRM – 298	0,9999	8,34 10 ²²	9,75 10 ¹⁹	11,70 10 ⁻⁴

Na Tabela 5.9 são apresentados os valores de concentração média de ni-

trogênio em átomosN/cm² das amostras analisadas, obtidas com a Equação 5.2. As medidas estão separadas em dois grupos, cada grupo começando pela amostra kapton, que foi irradiado em todos os períodos de máquina. Os grupos indicam que as amostras foram irradiadas no mesmo dia.

$$C_N = \frac{A_N^{amostra}}{A_N^{kapton}} \cdot C_N^{kapton} \quad (5.2)$$

onde $A_N^{amostra}$ é área normalizada referente ao pico do raio γ de 4,439 MeV da amostra, A_N^{kapton} é área normalizada referente ao pico do raio γ de 4,439 MeV do kapton e C_N^{kapton} a concentração de nitrogênio do kapton, dada em átomosN/cm², medida da superfície até a posição onde o feixe tem energia em torno de 335 keV (Tabela 5.9).

Para obter a porcentagem de nitrogênio na amostra C'_N , a concentração média C_N foi dividida pela soma de C_N e C_{Fe} (dada na Tabela 5.8).

5.4 X-Ray Diffraction - XRD

Para a calibração do sistema utilizamos sobre as lâminas uma amostra em pó de Alumina que apresenta a forma química Al_2O_3 . A Alumina é um composto muito bem conhecido e por isso foi usado como material de referência. O uso da Alumina neste caso foi fundamental para a correção das posições das reflexões, assim como na obtenção da largura experimental das reflexões que serão utilizadas no cálculo do tamanho dos cristalitos. Para este composto obtivemos um alargamento experimental $b = 0,17^\circ$, valor que foi utilizado nos cálculos de tamanho dos cristalitos (grãos) para as duas espadas usando as Equações 3.15 e 3.16.

Tabela 5.9: Valores de número de átomos de nitrogênio por cm^2 nas amostras analisadas.

Amostras	Área normalizada	C_N (átomosN/ cm^2)	C'_N (% atômicaN/ cm^2)
<i>kapton</i>	1504(81)	$1,65 \cdot 10^{19}$	—
<i>Lam1</i>	65(48)	$0,71(53)10^{18}$	0,7(5)
<i>Lam2</i>	122(66)	$1,35(72)10^{18}$	1,3(7)
<i>Lam3</i>	109(52)	$1,19(57)10^{18}$	1,2(6)
<i>Lam4</i>	—	—	—
<i>Lam5</i>	—	—	—
<i>kapton</i>	1171(48)	$1,65 \cdot 10^{19}$	—
<i>P2</i>	—	—	—
<i>P14</i>	566(61)	$7,9(9) \cdot 10^{18}$	10,6(12)
<i>P20</i>	1146(62)	$16,1(1) \cdot 10^{18}$	19,3(13)
<i>CRM</i>	20(220)	$0,3(30) \cdot 10^{18}$	0,3(30)

Para o ajuste dos picos foi utilizado uma função gaussiana, no qual obtivemos a largura a meia altura e posição 2θ de cada pico.

Calculadas as distâncias interplanares, posições 2θ de cada pico e suas intensidades, podemos procurar estes valores no sistema JCPDS[29], identificando o composto de nossa amostra.

Podemos observar nos difratogramas das duas espadas a presença de três picos comuns, Figura 5.4. Estes picos são característicos de amostras de ferro, e estão ligeiramente deslocados em relação a Alumina.

Na Tabela 5.10 são apresentados os tamanhos dos cristalitos (D_{hkl}) e

Figura 5.4: Difratogramas das espadas Japonesa e Damascena.

largura das reflexões nas diferentes direções (hkl) de espalhamento. Este cálculo foi feito utilizando a equação de Scherrer (Equação 3.16).

Tabela 5.10: Cálculo do tamanho dos cristalitos, D_{hkl} , presentes na superfície das espadas. No cálculo foi considerado como valor de alargamento experimental $b = 0,17^\circ$ para todas as reflexões.

Índices de Miller	Japonesa			Damascena		
hkl	$2\theta_{hkl}(^\circ)$	$B_{hkl}(^\circ)$	$D_{hkl}(\text{\AA})$	$2\theta_{hkl}(^\circ)$	$B_{hkl}(^\circ)$	$D_{hkl}(\text{\AA})$
110	44, 47	0, 460	199(2)	44, 42	0, 437	211(1)
200	64, 70	0, 630	153(1)	64, 69	0, 579	168(1)
211	82, 02	0, 635	170(2)	82, 14	0, 605	179(1)

Da condição de difração estabelecida pela Lei de Bragg (Equação 3.14) podemos calcular a distância interplanar d_{hkl} para cada uma das reflexões

observadas.

Indexados os picos, identificamos as estruturas cristalinas como sendo Fe na forma BCC (cúbica de corpo centrado, ficha catalográfica PDF#62 – 6265[29]). Com esta informação podemos escolher a equação que descreve as distâncias interplanares relacionando o parâmetro de rede $\mathbf{a}$ e os índices de Miller hkl , Equação 5.3:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.3)$$

Na Tabela 5.11 são apresentados os valores obtidos para as distâncias interplanares para as duas espadas, assim como o parâmetro de rede $\mathbf{a}$.

Tabela 5.11: Valores das distâncias interplanares e parâmetros de rede das espadas.

Índices de Miller	Japonesa		Damascena	
hkl	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
110	2,037(1)	2,88(2)	2,04(1)	2,884(8)
200	1,440(3)	2,881(6)	1,440(9)	2,882(9)
211	1,175(2)	2,878(5)	1,173(4)	2,874(5)

Na Tabela 5.12 são apresentados dados da ficha catalográfica do Fe-BCC: valores das distâncias interplanares, parâmetro de rede e posições dos picos.

Materiais que passaram por prensa, laminação ou no nosso caso forja, normalmente apresentam estrutura final policristalina e um parâmetro importante para estes tipos de amostras é a direção preferencial. A direção preferencial pode ser calculada como:

Tabela 5.12: Valores teóricos das distâncias interplanares e parâmetro de rede para o Fe, irradiado com a linha $k\alpha$ do Cu. Ficha catalográfica PDF#62 – 6265

Índices de Miller	Fe-BCC		
hkl	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$2\theta_{hkl}(\text{\AA})$
110	2,0407	2,886	44,352
200	1,4430	2,886	64,526
211	1,1782	2,886	81,654

$$p = \frac{I(hkl)}{\sum I(h'k'l')} \quad (5.4)$$

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 estão os valores das intensidades das reflexões para os planos (110), (200) e (211) indexados para as duas espadas, valores de p e os valores teóricos das reflexões que servirão para comparar e obter as direções preferenciais.

Tabela 5.13: Intensidades das reflexões para a espada Damascena, I_{exp} é o valor experimental, nos diferentes planos identificados por hkl. I_{teo} valor teórico.

Índices de Miller(hkl)	I_{exp}	p_{exp}	I_{teo}	p_{teo}
110	345(6)	0,67(3)	100	0,72
200	52(1)	0,099(5)	13,7	0,10
211	122(3)	0,23(1)	24,5	0,18

Tabela 5.14: Intensidades das reflexões para a espada Japonesa , I_{exp} é o valor experimental, nos diferentes planos identificados por hkl. I_{teo} valor teórico.

Índices de Miller(hkl)	I_{exp}	p_{exp}	I_{teo}	p_{teo}
110	312(12)	0,61(7)	100	0,72
200	75(1)	0,15(4)	13,7	0,10
211	126(2)	0,26(5)	24,5	0,18

5.5 Backscattering Spectrometry - RBS

Na Figura 4.23 é apresentado o espectro RBS para a espada Japonesa. Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas.

Podemos observar um pico alargado entre os canais 270 – 330. Este pico refere-se ao espalhamento de prótons de 2,2 MeV em carbono.

Um espectro RBS pode ser analisado utilizando por exemplo o software SIMNRA, desenvolvido por Matej Mayer [30] que simula espectros de partículas espalhadas elasticamente em núcleos da amostra. Este programa também é muito usado em simulações de espalhamento elástico não Rutherford, de reações nucleares e Elastic Recoil Detection Analysis - ERDA. No arquivo de entrada devem ser informados parâmetros como a energia do feixe, tipo de partículas do feixe, ângulo de detecção, eficiência do detector e composição de cada camada da amostra.

O programa SIMNRA avalia o espectro ajustando a altura e a largura dos picos, assim como os patamares, utilizando uma biblioteca com dados das secções de choque (avaliando por espalhamento elástico Rutherford e não Rutherford), ponderando também a contribuição do fundo presente no espec-

tro devido a espalhamentos múltiplos, e nos fornece as densidades superficiais dos elementos identificados.

Capítulo 6

Discussão dos Resultados

6.1 Técnica PIXE - Espada Damascena

Nas figuras que seguem serão apresentados os gráficos do comportamento das concentrações relativas, ao longo de toda a extensão da lâmina, apresentadas para cada um dos elementos identificados, assim como figuras com os gráficos que comparam os pontos medidos nos dois lados da lâmina. No eixo das abscissas temos os pontos irradiados no gume, representados pela letra G e na área espessa por E e pela sequência de 1 – 7. No eixo das ordenadas as concentrações relativas em porcentagem, considerando a soma dos elementos identificados como 100%. As duas regiões estão identificadas por cores diferentes no gráfico, sendo que o gume está representado na cor preta e a área mais espessa pela vermelha. Quando comparamos dois pontos, estaremos verificando se suas incertezas se sobrepõem. Quando falamos em compatibilidade, referimos ao teste Z com compatibilidade dentro de 3σ .

Os pontos G1 e E1 estão próximos à empunhadura enquanto que os pontos G6 e E6 estão próximos à ponta da lâmina.

A discussão caminha no sentido de entendermos como a metalurgia empregada na produção de aço influencia na concentração dos elementos identificados, visando uma melhoria em alguma propriedade que o aço possa apresentar depois da adição de um elemento específico.

6.1.1 Cromo

A análise quantitativa foi feita usando a amostra padrão CRM-298 para calcular as concentrações elementares utilizando a Equação 6.1.

$$C_i = \frac{\left(\frac{A_i}{A_{Au}}\right)^{amostra}}{\left(\frac{A_i}{A_{Au}}\right)^{padrao}} \cdot m_i \quad (6.1)$$

onde C_i é uma concentração do elemento i na amostra, A_i é a área sob o pico $K\alpha$ do elemento i , A_{Au} área sob o pico $L\alpha$ do ouro e m concentração do elemento i na amostra padrão.

Podemos observar na Figura 6.1 que o elemento Cr apresentou as maiores áreas relativas na região mais espessa. Para esta região vemos que as relações diminuem conforme chegamos próximos da ponta da lâmina. As áreas relativas para a parte do gume se equiparam no ponto 6. Os pontos G6 e E6 apresentaram valores compatíveis, sugerindo que a forja modificou igualmente as duas áreas.

Analisando o outro lado da lâmina, temos os pontos G7 e E7. Podemos ver esses valores com os respectivos pontos no outro lado da lâmina como mostra a Figura 6.2.

Estes dois pontos foram irradiados com o propósito de comparar com os dois lados da lâmina. Os pontos G1 e G7 apresentaram valores coerentes

Figura 6.1: Áreas relativas do elemento Cr ao longo da lâmina. Os pontos na abscissa 1, 2 ... se referem as posições irradiadas na lâmina. Na legenda temos G representando os pontos irradiados no gume e E na região mais espessa.

e suas incertezas se sobrepõem, considerando 3σ , já os pontos E1 e E7 são diferentes.

Na metalurgia o cromo tem um papel muito importante em aço Fe-Cr, atuando na ação contra à corrosão. No entanto, para que este efeito seja eficiente é necessário um teor de no mínimo 11% em massa para que estas ligas sejam efetivamente resistentes à corrosão [14]. Nossos dados apresentaram valores muito abaixo desse valor, sendo que apresentados para o gume estão na faixa de 0,038 – 0,077% em massa e para a área mais espessa estão na faixa de 0,49–0,17% em massa, assim como podemos observar na Tabela 6.1. Tendo em vista estes valores apresentados, não podemos afirmar que o cromo

Figura 6.2: Comparação entre as áreas relativas de Cr nos dois lados da lâmina.

presente na lâmina da espada Damascena, confere resistência à corrosão.

Tabela 6.1: Concentração em % massa do Cr na espada Damascena, para as duas regiões medidas.

% em massa de Cr			
G1	0,077(6)	E1	0,17(1)
G2	0,038(3)	E2	0,051(3)
G3	0,041(4)	E3	0,094(5)
G4	0,045(3)	E4	0,098(5)
G5	0,049(4)	E5	0,049(3)
G6	0,058(3)	E6	0,052(3)

6.1.2 Manganês

A área relativa para o elemento Mn foi sempre maior na região mais espessa. Na primeira metade da lâmina as relações apresentaram valores coerentes se comparamos os pontos de E1 a E4, se mantendo entre 0,35(9) e 0,53(1), mas aumenta na segunda metade. Para o gume um comportamento semelhante ocorre. Vemos um decréscimo de 0,068(5) para 0,015(2) em *G3* e depois um aumento progressivo até *G6*. Percebe-se que a área relativa para ambas as áreas aumenta depois da metade da lâmina em direção a ponta. Comparando as áreas relativas entre as duas áreas irradiadas, vemos que dos elementos identificados na lâmina, o manganês foi o elemento que apresentou maior diferença entre as áreas relativas destas duas áreas, ou seja, o manganês parece responder de forma diferente no processo de forja do gume, se comparado aos outros elementos medidos.

A comparação dos valores dos dois lados na Figura 6.4 indica que as áreas relativas são coerentes no gume mas diferem na parte espessa.

O manganês além de atuar como desulfurante (o enxofre como um sulfeto causa "fragilidade a quente" em aços, pois apresenta um ponto de fusão (115,21 °C) menor que a do aço (1537,85 °C)), atua como agente desoxidante evitando o desprendimento de bolhas quando se liga ao oxigênio para formar o composto sólido MnO, sendo que o MnO tem influência desprezível no aço.

Se o manganês não se ligou nem ao oxigênio nem ao enxofre, em aços de alto teor de carbono, admite-se que ele possa ligar-se com o carbono e forme o composto Mn₃C que se associaria com o Fe₃C aumentando ainda mais a dureza e resistência do aço. Recomenda-se para este fim um teor de 0,23 a 0,9% em massa. Na Tabela 6.2 podemos ver as % em massa de manganês

Figura 6.3: Área relativa do elemento Mn ao longo da lâmina.

Figura 6.4: Comparação entre as áreas relativas Mn nos dois lados da lâmina.

obtidas na lâmina da espada Damascena. As concentrações apresentadas na região mais espessa estão na faixa de 0,26–0,53% em massa, dentro da faixa

de teor recomendada, em geral no gume estão abaixo.

Para o gume temos concentrações entre 0,015(2) e 0,340(7) % em massa, enquanto que na área mais espessa estão na faixa de 0,435(9) e 0,887(15)% em massa.

Os teores de manganês apresentados no metal indicam que o manganês pode ser um dos aditivos que confere ao aço dureza.

Tabela 6.2: Concentração em % massa do Mn na espada Damascena, para as duas regiões medidas.

% em massa de Mn			
G1	0,040(3)	E1	0,27(1)
G2	0,033(2)	E2	0,53(1)
G3	0,009(1)	E3	0,27(1)
G4	0,041(2)	E4	0,26(1)
G5	0,100(4)	E5	0,53(1)
G6	0,202(6)	E6	0,46(1)

6.1.3 Níquel

O elemento níquel apresentou área relativa maior na área do gume para a maioria dos pontos, como podemos ver na Figura 6.5. As áreas relativas em ambas as áreas analisadas sofrem um decréscimo em direção a ponta da lâmina.

Pode-se inferir desses dados que mesmo apresentando áreas relativas de níquel diferente nas duas áreas analisadas, o níquel parece ter um comportamento semelhante nas duas regiões, diminuindo em direção a ponta da lâmina. Pensando na forja, podemos inferir que o níquel se é redistribuído conforme o lingote é esticado.

Figura 6.5: Área relativa do elemento Ni ao longo da lâmina.

No gráfico da Figura 6.6 nenhum dos dois pares selecionados têm suas incertezas sobrepostas. Vemos que nos dois pontos medidos em um mesmo

lado, as áreas relativas são coerentes, ou seja, estas duas regiões não se diferenciam muito em relação ao elemento Ni.

Figura 6.6: Comparação entre as áreas relativas Ni nos dois lados da lâmina.

O elemento níquel está sempre presente em aço inoxidável e aço-níquel-cromo, sendo este último utilizado em peças que devem suportar calor intenso. As concentrações de níquel nestes dois tipos de aço e em geral estão acima de 0,2% em massa, sendo maiores do que as apresentadas na espada. Assim, podemos considerar o níquel como uma impureza na liga, e que as concentrações apresentadas, não são suficientes para que este elemento desempenhe alguma função que dê ao aço características específicas.

Tabela 6.3: Concentração em % massa do Ni na espada Damascena, para as duas regiões medidas.

% em massa de Ni			
G1	0,028(3)	E1	0,027(3)
G2	0,007(1)	E2	0,021(2)
G3	0,025(2)	E3	0,017(2)
G4	0,018(2)	E4	0,009(1)
G5	0,010(1)	E5	0,007(1)
G6	0,011(1)	E6	0,008(1)

6.1.4 Cobre

As áreas relativas na área do gume foram maiores que área mais espessa, exceto para o G5. Notamos que há um decréscimo no sentido da ponta da lâmina. Já a área mais espessa apresentou valores próximos ao do primeiro ponto em toda sua extensão.

Comparando as medidas nos dois lados da lâmina, vemos na Figura 6.8 que os pontos medidos na parte espessa possuem valores coerentes entre si, o que não acontece aos pontos medidos no gume.

Para o aço-carbono, um pequeno acréscimo de cobre, de 0,01 para 0,04% em massa, já provoca uma grande mudança no comportamento do material quando se diz respeito à corrosão. O cobre em teores de 0,2% em massa já retarda definitivamente a corrosão atmosférica melhorando a resistência dos aços à corrosão de três a cinco vezes em relação aos aços sem cobre, sendo um dos únicos elementos de liga a desempenhar esta função em teores tão baixos[14].

Figura 6.7: Área relativa do elemento Cu ao longo da lâmina.

Figura 6.8: Comparação entre as áreas relativas Cu nos dois lados da lâmina.

As concentrações de cobre obtidas para a região do gume estão na faixa de 0,011 – 0,111% em massa e para a região mais espessa 0,010 – 0,023% em massa. Podemos dizer com base nos valores obtidos que o cobre pode ter influência na ação contra a corrosão, Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Concentração em % massa do Cu na espada Damascena, para as duas regiões medidas.

% em massa de Cu			
G1	0,111(6)	E1	0,019(2)
G2	0,098(5)	E2	0,023(2)
G3	0,105(5)	E3	0,019(2)
G4	0,096(5)	E4	0,019(2)
G5	0,011(1)	E5	0,015(1)
G6	0,041(2)	E6	0,010(1)

6.1.5 Zinco

A área relativa para G1 é 3 vezes maior que E1. Porém ao longo da lâmina as áreas relativas convergem até chegar ao ponto 3, mantendo-se praticamente constante até próximo a ponta da espada.

Figura 6.9: Áreas relativas do elemento Zn ao longo da lâmina.

Na Figura 6.10 podemos verificar que as áreas relativas para a parte espessa têm suas incertezas sobrepostas, mas para o gume o mesmo não acontece.

O zinco é muito utilizado na galvanização de aço com a finalidade de proteger o aço contra a corrosão. Não podemos relacionar as concentrações obtidas com os valores especificados para a galvanização, pois não temos uma amostra padrão para o zinco. Consideramos então que este elemento é uma impureza na liga.

Figura 6.10: Comparação entre as áreas relativas Zn nos dois lados da lâmina.

6.1.6 Arsênio

As áreas relativas parecem ter comportamentos opostos ao longo da lâmina até a sua ponta.

A medida que a área relativa do arsênio aumenta na região mais espessa, a área relativa na área do gume diminui. Podemos notar na Figura 6.11 que as maiores diferenças na área relativa entre as duas regiões estudadas aparecem na região central da lâmina, região entre os pontos 3 e 4.

Comparando os pontos medidos nos dois lados da lâmina podemos ver na Figura 6.12 que nenhum dos pares comparados apresentam suas incertezas sobrepostas.

O arsênio está disponível na natureza na forma arsenopirita (sulfeto de arsênio e ferro, FeSAs) sendo sua forma mineral mais comum. Alguns outros são orpimento (As_2S_3), realgar (As_4S_4) e loellingita (FeAs_2). Este elemento apresenta ponto de sublimação igual a 614°C , ou seja, as temperaturas usuais

Figura 6.11: Áreas relativas do elemento As ao longo da lâmina.

Figura 6.12: Comparação entre as áreas relativas As entre os dois lados da lâmina.

de forja deveriam eliminar o arsênio do metal. Todavia, ainda pode restar uma impureza, como pudemos ver em nossos resultados.

6.1.7 Empunhadura

Figura 6.13: *Empunhadura da Espada Indiana*. Os pontos em vermelho são as áreas atingidas pelo feixe.

Segundo os dados dos pontos P1 e o P4, há uma boa cobertura de ouro, como podemos verificar também na Figura 6.13, a composição para estes dois pontos são muito parecidas. Entretanto não podemos afirmar que seja igual para outros pontos, pois vemos que nas partes onde a empunhadura apresenta sinais de oxidação, as proporções de cobre e cromo são diferentes e não foi verificado um padrão nestas diferenças. Podemos ver que na empunhadura existem alguns sulcos, que dão o contraste com a folha de ouro, formando assim as figuras que a ornamentam, típicas de espadas do oriente médio.

6.2 Técnica PIXE - Espada Japonesa

Como vimos na Secção 5.2 nos 8 pontos irradiados na lâmina da espada Japonesa foi identificado apenas o elemento Fe. Isto não significa que no material utilizado para sua forja havia apenas Fe. As espadas Japonesas apresentam alto teor de carbono, porém com a técnica PIXE não conseguimos medi-lo, pois os raios X característicos do carbono tem energia muito baixa e acaba por serem absorvidos antes de chegarem ao detector. Verificamos usando espectroscopia de retroespalhamento que há carbono na superfície. Este resultado é coerente, pois como vimos na Secção 2.2.1, o minério de ferro utilizado para fazer as espadas Japonesas era usualmente extraído de uma areia preta chamada de *satetsu* cuja composição era basicamente o óxido de ferro (Fe_2O_3).

6.2.1 Componentes da empunhadura

As duas peças analisadas fazem parte da empunhadura da espada Japonesa, *Habaki* é usada para que a lâmina encaixe na bainha sem encostar-se a suas paredes internas, evitando que a lâmina seja arranhada; e *Fuchi*, traduzida como colar, é um acabamento do *Tsuka*(cabo) que fica antes da *tsuba*(guarda)[10]. Estas peças além de ser um ornamento desempenham funções específicas para a espada Japonesa.

Habaki: esta peça costuma ser inicialmente preparada com um metal não nobre e depois a ela é aplicada uma chapa de ouro ou de prata. No caso da amostra em questão o cobre foi utilizado como base e a prata foi aplicada como ornamento.

Fuchi: O ferro assim como os outros elementos, enxofre, cloro, potássio,

cálcio, arsênio e ouro estão presentes nesta peça como impurezas sendo o cobre o material base para sua preparação.

6.3 Nuclear Reaction Analysis - NRA

Era esperado que a lâmina da espada Damascena pudesse conter uma concentração mesmo que muito pequena de nitrogênio, relacionado a um processo de nitretação líquida. Os resultados nos mostraram que se houver nitrogênio esta quantidade está abaixo de nosso limite de quantificação, que está acima de 0,263(4)% em massa (concentração de nitrogênio no padrão CRM-298) de nitrogênio. As concentrações de nitrogênio calculadas apresentaram incertezas elevadas, mesmo que tenhamos adotado medidas para melhorar a estatística nas contagens como aumentar o tempo de medida e o ângulo sólido do detector. Sendo assim não podemos confirmar a presença de nitrogênio na lâmina da espada Damascena. É importante ressaltar que a espada em questão se trata de uma espada antiga, que estava muito oxidada e por isso foi lixada. Provavelmente também foi afiada diversas vezes, sendo que o nitrogênio que estivesse em uma camada superficial poderia ter sido retirado neste processo.

Para a lâmina da espada Japonesa, também não houve contagens significativas para os raios γ do decaimento do ^{12}C , confirmando a hipótese que não haveria mesmo nitrogênio, pois no processo de forja das espadas Japonesas não haveriam fontes que pudessem inseri-lo no aço. Vemos que não há diferença nos espectros de energia na região onde deveriam estar os picos relativos à reação de interesse, sendo apenas os picos da reação $^{58}\text{Fe}(p, p')\text{Fe}^{58}$.

Podemos observar na Figura 6.14 que os espectros de raios γ das duas

espadas, para um tempo de medida igual a 1 hora, são muito parecidos, indicando a não existência de uma camada de nitrogênio.

Figura 6.14: Região de interesse no espectro de raios γ da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ com $E_p=1,6$ MeV para as lâminas das espadas Damascena e Japonesa.

Para verificarmos a eficiência do nosso arranjo, em relação a $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ analisamos algumas amostras especialmente preparadas com diferentes teores de nitrogênio e processos de nitretação diferentes.

As amostras P2, P14 e P20 são amostras de aço inox 316L que passaram por um processo de nitretação a plasma. Sendo que a diferença entre elas são as pressões do gás de nitrogênio no processo de nitretação. As diferentes pressões, área normalizada e porcentagem atômica de nitrogênio nestas amostras, estão relacionadas na Tabela 6.5. Podemos ver na Figura 6.15 os espectros das amostras P2, P14, P20 e do ferro.

Os resultados nos mostram que a concentração de nitrogênio aumenta conforme a pressão de nitretação aumenta. O processo de nitretação a 3torr produz nitretação abaixo do nosso limite de quantificação, mas podemos ver na Figura 6.15 que há uma ligeira diferença entre o espectro do ferro e o da

Figura 6.15: Região de interesse no espectro de raios γ da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ com $E_p=1,6$ MeV em amostras de aço nitretadas a plasma.

Tabela 6.5: Valores das pressões e concentração obtidos para as amostras nitretadas a plasma

Amostra	pressão de nitretação	%atômica de nitrogênio
$P2$	3 torr	—
$P14$	5 torr	10,6(12)
$P20$	6 torr	19,3(13)

amostra P2. Podemos observar no espectro dessas amostras que na região de energia do decaimento do carbono há diferenças significativas entre o espectro da amostra e o espectro do ferro.

Para a amostra padrão CRM-298 obtivemos o valor de $0,3 \pm 3,0\%$ em átomos de nitrogênio. A alta incerteza reflete que o teor de nitrogênio da amostra padrão está abaixo do limite de detecção do nosso arranjo. Por esse motivo escolhemos o kapton para comparar com nossas amostras a fim de

obter os valores das concentrações.

6.4 Técnica XRD

Os resultados mostraram que as duas espadas têm na sua superfície o Fe na forma BCC (reticulado cúbico de corpo centrado, onde se verifica que os átomos do ferro localizam-se nos oito vértices e no centro do cubo) resultado este que obtivemos ao comparar os valores de 2θ dos difratogramas com os valores teóricos dado na Tabela 5.12, juntamente com os valores dos parâmetros de distância interplanar e de rede (d , a).

O aço da lâmina Japonesa apresenta uma estrutura amorfa que pode ser observada no difratograma na região entre $30^\circ - 40^\circ$. O padrão amorfo é representado pelo *background* observado na base dos picos. Se compararmos os parâmetros de rede obtidos com o esperado para o padrão de ferro BCC, vemos que os parâmetros obtidos para a espada Japonesa são um pouco menores.

O alargamento visto na base dos picos é devido ao tamanho de grão apresentado, pois grãos menores que $1\mu\text{m}$ causam este tipo de efeito. Os tamanhos dos grãos calculados são duas ordens de grandeza menores que a da amostra em pó Alumina, visto que o metal da espada passou por um processo de deformação mecânica era de se esperar tamanhos de cristalitos pequenos. Grãos tão pequenos indicam um intenso trabalho de martelar o aço (processo de forja).

A fase amorfa pode indicar que a temperatura na qual o material foi submetido durante o processo de forja, não foi suficiente para que todo o material se transformasse em estrutura cristalina, ou um grande número de

defeitos introduzidos pela deformação no processo de forja.

A importância da orientação preferencial recai sobre as propriedades macroscópicas dos materiais. Dado o fato de que todos os monocristais são anisotrópicos, isto é, têm diferentes propriedades em diferentes direções, segue-se que um agrupamento de monocristais tendo orientação preferencial deve também ter propriedades específicas se alinhados em uma dada direção.

Como vimos na Equação 5.4, dividindo a intensidade de cada uma das reflexões pela soma de todas elas teremos o valor da direção preferencial p . Comparando os valores das intensidades tabeladas para o Fe-bcc (valores teóricos) com os obtidos para as amostras, podemos verificar se há direções preferenciais. Uma direção é dita preferencial se o valor de p obtido para a amostra for maior que o valor p obtido para a amostra padrão, e podemos comparar estes valores para uma mesma direção.

Na Tabela 5.13 verificamos que a espada Damascena apresentou como direção preferencial a direção (211), já a espada Japonesa apresentou duas direções preferenciais, (200) e (211) (Tabela 5.14). Os resultados revelam que houve um trabalho mecânico no material fazendo com que as direções das reflexões não sejam randômicas, ou seja, a deformação mecânica além de propiciar a formação de grãos de tamanhos diferentes também causa uma orientação preferencial.

6.5 Backscattering Spectrometry - RBS/EBS

Na análise dos dados da RBS/EBS, informamos ao programa que nossa amostra é composta por duas camadas. A primeira camada é um filme fino de ferro e carbono, sobre uma camada espessa de ferro.

O ajuste é consistente com um filme fino de carbono na superfície da lâmina, medindo $0,75 \mu\text{m}$. A espessura total desse filme considerando o ferro é de $0,94 \mu\text{m}$, ou seja, o filme de carbono corresponde a 68% dessa primeira camada. O SIMNRA não fornece a incerteza na densidade superficial, que dependerá dos dados de secção de choque usados no ajuste do espectro experimental.

Capítulo 7

Considerações finais

Neste trabalho foram usadas técnicas de física nuclear para caracterizar o metal de espadas antigas, visando obter um procedimento que fornecesse informações sobre a dureza dessas espadas, preservando sua integridade.

Com a técnica PIXE estudamos duas regiões da lâmina, o gume e uma região mais espessa. Estas duas regiões apresentam diferenças na composição ou concentração dos elementos no metal, pois o gume passa por um processo de endurecimento, necessário para que se obtenha um bom fio. Os elementos identificados na espada Damascena foram: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As sendo o ferro o elemento majoritário e os outros elementos classificados como impurezas, pelo baixo teor encontrado na lâmina. Com a técnica PIXE pudemos diferenciar as duas áreas analisadas. Sendo que todos os elementos identificados apresentaram concentrações diferentes. Pudemos ainda observar que a composição da lâmina muda ao longo da lâmina, sugerindo uma relação com o processo de forja, pois as espadas Damascenas eram forjadas a partir de um só pedaço de ferro (*wootz* de Damasco). Assim sendo, uma mudança na composição indica a perda do material original ou uma

distribuição provocada pela deformação mecânica desde o início da lâmina, perto da empunhadura, até sua ponta. Os elementos Mn e As também foram identificados no trabalho de Bhardwaj [9] e os elementos Mn, Cr, Ni e Cu no trabalho de Verhoeven [13] que analisou com métodos destrutivos espadas feitas com o aço de Damasco. Estes elementos presentes no aço em baixas concentrações se ligam ao carbono formando as microestruturas que aparecem na superfície das espadas Damascenas, dando a elas um padrão ondulatório característico. As concentrações para o manganês na lâmina podem favorecer a sua dureza, e as concentrações de cobre favorecem a resistência a corrosão. Na espada Japonesa foi identificado somente o elemento ferro em todos os pontos medidos na lâmina, parte espessa e gume. Porém verificamos presença de um filme de carbono mais ferro na superfície da lâmina da espada Japonesa, com espessura de $0,94 \mu\text{m}$ o que equivale a 68% de carbono nesse filme fino. Mesmo que a medida feita não seja suficiente para obter o teor de carbono no metal, foi interessante comprovar a presença de carbono na superfície usando o arranjo de RBS do feixe externo do Lamfi, sendo que esta foi a primeira medida desta técnica neste arranjo.

Os resultados para a técnica NRA mostraram que nosso limite de quantificação não foi suficiente para medir o teor de nitrogênio presente na amostra padrão CRM-298. Com o arranjo experimental atual podemos diferenciar amostras nitretadas com diferentes concentrações de nitrogênio, desde que o teor de nitrogênio seja maior que 0,3% em massa.

A técnica XRD nos forneceu informações a respeito da estrutura cristalina presente na superfície da lâmina da duas espadas. Mostrou que em ambas o material forjado possui estruturas cristalinas em grãos muito peque-

nos, da ordem de 200Å e direções preferenciais, ou seja, não estão dispostos randomicamente (como resultado da deformação mecânica). Se compararmos as duas lâminas vemos que os grãos medidos na espada Japonesa são ligeiramente menores que os presentes na lâmina Damascena, sugerindo que o processo de deformação mecânica sofrido pela lâmina Japonesa foi mais rigoroso. Outro resultado interessante é a estrutura amorfa presente na espada Japonesa que não aparece na Damascena, sugerindo que o processo de forja da lâmina Japonesa foi realizado em temperaturas mais baixas, fazendo que parte do material não se cristalizasse.

Apesar de não podermos quantificar dureza das espadas, foi possível obter parâmetros importantes. Na espada Damascena, o manganês nas concentrações encontradas, desempenha um papel importante na dureza do aço e o cobre como agente anticorrosivo. As estruturas cristalinas formadas na superfície do metal e suas dimensões tem grande influência na dureza.

Importante salientar que as técnicas se complementam. Com a técnica XRD e PIXE concluímos que o ferro era o elemento majoritário presente na lâmina das duas espadas. Sem este resultado não seria possível fazer as correções para o cálculo do teor de nitrogênio, obtido com a técnica NRA.

Concluímos que ao utilizarmos as técnicas PIXE, XRD, NRA e RBS, temos resultados que analisados em conjunto, fornecem diferenças na composição do aço, que nos possibilita inferir sobre a dureza do metal, mas de forma indireta, e o mais importante, as técnicas não causam danos nos artefatos analisados.

Finalmente podemos sugerir medidas em amostras espessas preparadas com dureza conhecidas, obtidas com métodos destrutivos, que podem ser

usadas para auxiliar no processo de quantificação para a dureza baseada nas informações das técnicas nucleares.

Referências Bibliográficas

- [1] Grazzi, F. , Civita, F. , Williams, A. , Scherillo, A. , Barzagli, E. , Bartoli, L. , Edge, D. , Zoppi, M. Ancient and historic steel in Japan, India and Europe, a non-invasive comparative study using thermal neutron diffraction. Anal Bioanal Chem (2011) 400: 1493-1500.
- [2] Peterson, D.T., Baker, H.H., Verhoeven, J.D., “Damascus Steel: Characterization of one Damascus Steel Sword”, Materials Characterization. 24:355-374 (1990).
- [3] Verhoeven, J.D., Pendray, A.H., Dauksch, W.E., “The Continuing Study of Damascus Steel: Bars from the Alwar Armory”, JOM, 56-9:17-20 (2004).
- [4] Sherby, O.D., Wadsworth, J., Ancient blacksmiths, the Iron Age, Damascus steels, and modern metallurgy. J. of Material Processing Technology 117(2001) 347-353.
- [5] Gavriljuk, V.G., Carbon and nitrogen in iron-based austenite and martensite: An attempt at comparative analysis. J. Phys. IV France 112(2003).
- [6] Neelmeijer, C., Grötzschel, R., Hentschel, E., Klabes, R., Kolitsch, A. and Richter, E., Ion beam analysis of steel surfaces modified by nitrogen

- ion implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 66 (1992) 242-249.
- [7] Wadsworth, J. and Sherby, O.D.. On the Bulat — Damascus Steel Revisited. Prog. Mater. Sci., 25(1):35–68, 1980.
- [8] Bethge, K. Ion beam analysis of nitrogen. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B66 (1992) 146-157.
- [9] Bhardwaj., H.C. Development of Iron and Steel Technology in India During 18th and 19th Centuries. Indian Journal of History and Science, 17(2):223-233(1982).
- [10] Yoshihara, L.K.Y., Yoshihara, H.K.Y., The Craft of the Japanese Sword. Kodasha International Ltd/USA, 1987.
- [11] <http://www.shadowofleaves.com/sword-history/>
- [12] Verhoeven, J.D., The Mystery of Damascus Blades, Scientific American, January 2001.
- [13] Verhoeven, J.D., Pendray, A.H. and Dauksch, W.E., The Key Role of Impurities in Ancient Damascus Steel Blades, JOM, September 1998.
- [14] Chiaverini, V. Aços e Ferros Fundidos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 7º Edição - 1996.
- [15] Santos, H.C., Análises de Elementos Traço em Amostras de Sedimento da Região do Rio Toledo. Tese de Mestrado, IFUSP, São Paulo (2009).
- [16] Johansson, S.A.E., Campbell, PIXE: A novel Technique for Elemental Analysis. Wiley, New York (1988).

-
- [17] Leighton, R.B. Principles of Modern Physics. McGraw-Hill (1959).
- [18] Tabacniks, M.H., Desenvolvimento para análise de filtros de fibra de vidro pelo método PIXE, Tese de Doutorado, IFUSP, São Paulo (1991).
- [19] Johansson, S.A.E., Johansson, T.B., Nucl. Instr. Meth., **137**, 476-516(1976).
- [20] Johansson, T.B., Akselsson, K.R. & Johansson, S.A.E., Nucl. Instr. Meth., **84**, 141(1970).
- [21] Schardt, A., Fowler, W.A., Lauritsen C.C. The Disintegration of ^{15}N by Protons. Physical Review. Vol. 86, May 15, 1952.
- [22] Ziegler, J.F., Biersack, J.F. and Littmark, U. The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon, New York, 1985).
- [23] Pezzi, R.P., Análise de materiais nanoestruturados utilizando feixes de íons. Tese de doutorado - 2009/UFRGS.
- [24] Hirvonen, J.P., Nuclear Reaction Analysis: Particle Gamma Reactions, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis; Materials Research Society, 1995.
- [25] <http://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm>
- [26] Tabacniks, M.H., Elementos na matéria. Tese de Livre Docência, IFUSP, São Paulo (2005).
- [27] <http://www.nndc.bnl.gov/>
- [28] Bradley, D., Creagh, D., Physical Techniques in the study of Art, Archaeology and Cultural Heritage Vol. 1.

-
- [29] JCPDS - International Center for Diffraction Data, www.icdd.com.
- [30] <http://home.rzg.mpg.de/~mam/bibitem> Cullity, B.D., S.R.Stoc, Elements of X-ray diffraction, Third Edition - 2001.
- [31] <http://www.simr.se>
- [32] Página do Laboratório Lamfi www.if.usp.br/lamfi/
- [33] Ziegler, J.F. SRIM-2003. Proceedings of the Sixteenth International Conference on on Beam Analysis. Vol. 219-220, June 2004, Pages 1027-1036.
- [34] Quantitative X-Ray analysis system (QXAS) software package, IAEA, Vienna. Version 1994.
- [35] Página do Laboratório de Cristalografia do IFUSP <http://web.if.usp.br/cristal/node/10>.
- [36] Belaiew, N. T., Damascus Steel, Part II, J. Iron Steel Inst. London, 104, 181-186(1921).
- [37] Bag, A.K. Technology in India in the Eigtheenth-Niniteenth Century. Indian Journal of History and Science 17(1); 82-90 (1982).
- [38] Nazarenko, V.R., Yankovskii, V.F., Dolginskaya, M.A., and Yakovenko, P.M., Damascus Steel: Mysths and Reality. Istitute of Metal Physics, Academy of Sciences of Ukraine. Production Association "Bol'shevik", Kiev. Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, N° 6, pp. 32-37, June, 1992.

- [39] Sherby, O.D., Ultrahigh Carbon Blacksmiths Steels, Damascus Steels and Ancient Blacksmiths. *ISIJ International*, Vol. 39 (1999), No. 7, pp. 637-648.
- [40] Toro, A., Misiolek, W.Z., Tschiptschin, A.P., Correlations between microstructure and surface properties in a high martensitic stainless steel, *Acta Materialia* 51 (2003) 3363-3374.
- [41] Grazzi, F., Bartoli, L., Civita, F., Franci, R., Paradowska, A., Scherilload, A. and Zoppi, M., From Koto age to modern times: Quantitative characterization of Japanese swords with Time of Flight Neutron Diffraction. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 1030.
- [42] Segebade, C., The non-destructive investigation on medieval iron-based weapons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 353 (1994) 654-657.
- [43] Taleff, E.M., Bramfittb, B.L., Sync, C.K., Lesuerc, D.R., Wadsworthd, J., Sherbye, O.D., Processing, structure, and properties of a rolled, ultrahigh-carbon steel plate exhibiting a damask pattern. *Materials Characterization* 46 (2001) 11 - 18.
- [44] Williams, A., Edge, D., The Metallurgy of Some Indian Swords from the Arsenal of Hyderabad and elsewhere. *Estudios sobre armas antiguas, armamento, arte militar y vida cultural en oriente y occidente XXVII*(2007), pp. 149-176.
- [45] Grazzi, F., Bartoli, L., Civita, F., Paradowska, A., Scherilload, A. and Zoppi, M., Non destructive characterization of phase distribution and

- residual strain/stress map of two ancient (Koto) age Japanese swords. Materials Science Forum Vol. 652 (2010) pp 167-173.
- [46] K.H. Jack, The occurrence and crystal structure of α -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite.
- [47] ROLFS, C., RODNEY, W.S.. Nuclear Physics A235 (1974) 450-459.