

**Douglas Luiz Pinto de Lacerda**

**Emprego de microscopia de força atômica e  
nanoindentação na caracterização  
tribomecânica de minerais e matéria orgânica:  
uma aplicação em folhelhos da formação Irati.**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Rodrigo Prioli Menezes  
Co-orientador: Dr. Guilherme Fernandes Vasquez

Rio de Janeiro  
agosto de 2019



**Douglas Luiz Pinto de Lacerda**

**Emprego de microscopia de força atômica e  
nanoindentação na caracterização  
tribomecânica de minerais e matéria orgânica:  
uma aplicação em folhelhos da formação Irati.**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Rodrigo Prioli Menezes**

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

**Dr. Guilherme Fernandes Vasquez**

Co-orientador

CENPES – PETROBRAS

**Prof. Sidnei Paciornik**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Dr. Rodrigo Surmas**

CENPES–PETROBRAS

**Prof. Benjamin Fragneaud**

UFJF

**Profa. Renata Antoun Simão**

UFRJ

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Douglas Luiz Pinto de Lacerda**

Graduou-se em física pela Universidade Federal de Pernambuco. Obteve o título de mestre pela mesma universidade, com a dissertação intitulada “Dinâmica ultrarrápida da magnetização induzida por laser”. Ingressou na Petrobras em 2011, onde atua como geofísico no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras).

#### Ficha Catalográfica

Pinto de Lacerda, Douglas Luiz

Emprego de microscopia de força atômica e nanoindentação na caracterização tribomecânica de minerais e matéria orgânica: uma aplicação em folhelhos da formação Irati. / Douglas Luiz Pinto de Lacerda; orientador: Rodrigo Prioli Menezes ; co-orientador: Guilherme Fernandes Vasquez. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Física , 2019.

v., 145 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física .

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Microscopia de Força Atômica;. 3. Microscopia Acústica por Força Atômica;. 4. Microscopia de Força Lateral;. 5. Nanoindentação;. 6. Folhelho;. 7. Folhelho Irati;. I. Prioli Menezes, Rodrigo. II. Fernandes Vasquez, Guilherme. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física . IV. Título.

CDD: 530

À Juliana, minha esposa, por todo suporte e incentivo  
À Luiz e Veralucia, meus pais, por mostrarem o caminho.

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer à todos que colaboraram com a realização deste projeto. Primeiramente ao Prof. Rodrigo Prioli, meu orientador, pelo tempo dedicado, pela orientação e, principalmente, por aceitar o risco de enveredar-se em uma nova linha de pesquisa.

Ao Prof. Marcelo Maia pelo apoio à realização do projeto, especialmente durante o segundo ano, e pelas conversas de fim de tarde. A Guilherme Vasquez, por ajudar na concepção de um problema entre a física e a geofísica. A Yaro Parizek por pacientemente partilhar o seu conhecimento de mineralogia e geologia com um físico. A Aílton, pela diligência na aquisição de imagens de microscopia eletrônica.

Aos funcionários e técnicos do departamento por todo o auxílio prestado. Em especial a Sérgio, por pacientemente ajudar na compreensão de circuitos e compartilhar de seu conhecimento sobre eletrônica, a Suelen, por me ajudar a superar a fase dos polímeros, a Edison e Carlos Jorge, pelo suporte na usinagem de peças e preparação de amostras, a Nilton, por manter tudo funcionando, e a Giza e Eduardo, pela cuidadoso suporte nas questões administrativas.

A Vinícius Machado, por incentivar e colaborar com a qualificação de funcionários.

A Petrobras pela liberação para o doutorado.

Aos companheiros de laboratório Paula Galvão e Felipe Ptak pela companhia, pela ajuda no laboratório, por me ensinarem como usar o AFM e pelas discussões sobre música e a natureza da vida.

Aos amigos Neileth Stand , Cesar Mendoza, Marcelo , Cíntia da Costa, Jean Pereira, André do Nascimento, pela companhia e pelo suporte no laboratório.

Aos amigos da Petrobras, Márcio Morschbaker e Júlio Justen, pelas discussões e sugestões sobre aplicações e formas de apresentação dos resultados.

À Deus, pois os caminhos estão sempre em sua presença.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

## Resumo

Pinto de Lacerda, Douglas Luiz; Prioli Menezes, Rodrigo; Fernandes Vasquez, Guilherme. **Emprego de microscopia de força atômica e nanoindentação na caracterização tribomecânica de minerais e matéria orgânica: uma aplicação em folhelhos da formação Irati**. Rio de Janeiro, 2019. 145p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Folhelhos desempenham tanto a função de rocha capeadora, camada de rocha de baixa permeabilidade que contém os hidrocarbonetos no reservatório, quanto de rocha geradora de petróleo em sistemas petrolíferos convencionais. Mais recentemente passaram a ser exploradas como reservatórios não convencionais. As suas propriedades mecânicas são importantes na determinação da estabilidade estrutural de poços e na avaliação da fraturabilidade de reservatórios não convencionais. Além disso, permitem a conexão entre os dados de prospecção de petróleo e as características geoquímicas da rocha geradora. Nesta tese, as propriedades nanomecânicas de amostras de folhelho Irati, provenientes da Bacia do Paraná, foram caracterizadas por microscopia de força atômica e nanoindentação em conjunto com microscopia eletrônica de varredura. Procedimentos de processamento de imagens foram desenvolvidos para construir imagens de propriedades tribomecânicas dos minerais e da matéria orgânica presentes na superfície. A identificação mineralógica realizada no microscópio eletrônico permitiu associar o contraste verificado nas imagens obtidas no microscópio de força atômica às propriedades tribomecânicas dos minerais e matéria orgânica. Esses constituintes do folhelho também foram caracterizados por nanoindentação para permitir a medida de duas propriedades mecânicas por um método independente. Por fim, um conjunto de nanoindentações aleatoriamente distribuídas na superfície foi executada em uma amostra da mesma região, sendo o resultado estatisticamente analisado para permitir a comparação com as propriedades macroscópicas.

## Palavras-chave

Microscopia de Força Atômica; Microscopia Acústica por Força Atômica; Microscopia de Força Lateral; Nanoindentação; Folhelho; Folhelho Irati.

## Abstract

Pinto de Lacerda, Douglas Luiz; Prioli Menezes, Rodrigo (Advisor); Fernandes Vasquez, Guilherme (Co-Advisor). **Use of atomic force microscopy and nanoindentation in the tribomechanical characterization of minerals and organic matter: applications on shale of the Irati formation.** Rio de Janeiro, 2019. 145p. Tese de doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Shales perform both the cap rock, low permeability rock layer that restrain hydrocarbons in the reservoir, and petroleum source rock in conventional petroleum systems. More recently they have been exploited as unconventional reservoirs. Their mechanical properties are important in determining the structural stability of wells and in evaluating the fracability of unconventional reservoirs. In addition, they allow the connection between oil prospecting data and the geochemical characteristics of the source rock. In this thesis, the nanomechanical properties of Irati shale samples from the Paraná Basin were characterized by atomic force microscopy and nanoindentation together with scanning electron microscopy. Image processing procedures were developed to construct images of tribomechanical properties of minerals and organic matter present on the surface. The mineralogical identification performed by electron microscopes allowed to associate the contrast found in the images obtained with the atomic force microscope to the tribomechanical properties of minerals and organic matter. These shale constituents were also characterized by nanoindentation to allow the measurement of two mechanical properties by an independent method. Finally, a set of randomly distributed nanoindentations on the surface was performed on a sample from the same region, and the result was statistically analyzed to allow comparison with macroscopic properties.

## Keywords

Atomic Force Acoustic Microscopy; Lateral Force Microscopy; Atomic Force Acoustic Microscopy; Nanoindentation; Source Rock Irati shale.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1	Propriedades Tribológicas	22
1.2	Propriedades Mecânicas de Minerais e Matéria Orgânica	23
1.3	Propriedades Mecânicas Macroscópicas	24
1.4	Proposição do Problema	24
<b>2</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>27</b>
2.1	Mecânica de Contato e Forças de Fricção	28
2.1.1	Rigidez do Contato	29
2.1.2	Força de Fricção	30
2.2	Microscopia de Força Atômica	31
2.2.1	Princípios de Funcionamento	31
2.2.2	Curvas Força-Distância	33
2.2.3	Microscopia de Força Lateral	34
2.3	Microscopia Acústica por Força Atômica	36
2.3.1	Vibração de Cantiléveres	38
2.3.2	Análise Quantitativa de Propriedades Mecânicas	40
2.3.3	Imagem de Propriedade Mecânica	43
2.3.4	Aparato Experimental	44
2.3.5	Mapa de Propriedade Elástica	46
2.4	Nanoindentação	47
2.4.1	Modelo de Oliver-Pharr	48
2.4.2	Equipamento	50
2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
2.6	Conclusão	52
<b>3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b>	<b>54</b>
3.1	Folhelhos da Formação Irati	54
3.2	Preparação de Amostras	55
3.3	Métodos	56
3.4	Resultados	57
3.5	Conclusão	61
<b>4</b>	<b>TRIBOMECÂNICA DE MINERAIS E MATÉRIA ORGÂNICA</b>	<b>62</b>
4.1	Modelo de Contato Mecânico	62
4.2	Materiais	63
4.3	Métodos	64
4.3.1	Microscopia de Força Atômica	64
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
4.3.3	Processamento	65
4.4	Resultados	66
4.4.1	Identificação de minerais e matéria orgânica	66
4.4.2	Validação do Modelo Dejarguin-Mueller-Toporov	69
4.4.3	Caracterização Tribológica	72



4.5	Discussão	74
4.6	Conclusão	75
5	<b>MICROSCOPIA ACÚSTICA POR FORÇA ATÔMICA</b>	<b>76</b>
5.1	Princípios de Microscopia Acústica por Força Atômica	77
5.2	Materiais e Métodos	79
5.3	Resultados	81
5.4	Discussão	86
5.5	Conclusão	90
6	<b>NANOINDENTAÇÃO EM MINERAIS</b>	<b>91</b>
6.1	Nanoindentação	92
6.1.1	Indentação em Filmes Finos	93
6.1.2	Efeito da Matriz	94
6.2	Materiais e Métodos	95
6.2.1	Preparação da Superfície	95
6.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	96
6.2.3	Nanoindentação	96
6.2.4	Microscopia de Força Atômica	96
6.3	Indentações no Quartzo	97
6.3.1	Análise AFM das Indentações	98
6.3.2	Efeito do Recobrimento	102
6.4	Correção do Efeito da Espessura Finita	103
6.4.1	Abordagem de Filmes Finos	103
6.4.2	Correção de Substrato	105
6.5	Medida em Múltiplos Componentes	107
6.6	Conclusão	109
7	<b>ESTATÍSTICA DE NANOINDENTAÇÕES ALEATÓRIAS</b>	<b>110</b>
7.1	Métodos	111
7.1.1	Materiais	111
7.1.2	Propagação de Pulso Ultrassônico	111
7.1.3	Nanoindentação	112
7.1.4	Modelo Petroelástico	113
7.2	Resultados e Análise	115
7.3	Conclusão	117
8	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>119</b>
A	<b>CALIBRAÇÃO DO AFM</b>	<b>131</b>
A.1	Sensibilidade Vertical	131
A.2	Constante de mola	131
A.3	Força Lateral	133
A.4	Raio da Ponta	134
B	<b>SCRIPTS IMAGEJ</b>	<b>136</b>
B.1	Cálculo da Frequência de Ressonância	137
B.2	Cálculo do Módulo de Indentação	139
C	<b>PROCESSOS APLICADOS NAS AMOSTRAS</b>	<b>144</b>



## Lista de figuras

- Figura 2.1 Imagem da vista lateral de um cantiléver do tipo CONTR com um sensor localizado na sua extremidade. Adaptado de [45] 31
- Figura 2.2 Representação esquemática do (a) funcionamento do microscópio NX-10 e da (b) visão frontal de um fotodetector de quatro quadrantes sensível à posição (PSPD) com um feixe de laser. 32
- Figura 2.3 Modelo de curva F-D com os estágios observados em experimentos executados no ar: A - ponta livre, B - pulo para contato com posterior formação de menisco, C - Contato/ interação predominantemente repulsiva e D - força restauradora à adesão. 34
- Figura 2.4 Esquema de funcionamento da microscopia de força lateral mostrando a aquisição dos canais *Topografia*, *Erro* e *Força Lateral* em um sistema com medida óptica de deflexão e torção. A sigla PID identifica o controlador *proportional-integral-diferential*. 35
- Figura 2.5 Representação da (a) torção sofrida pelo sensor ao percorrer a superfície de uma amostra composta por dois materiais. Também representa a resposta dos canais (b) topografia e (c) força lateral durante uma varredura da esquerda para direita, além do registro do (d) canal força lateral em uma varredura da esquerda para direita. Adaptado no manual do equipamento [47] 36
- Figura 2.6 Modelo teórico utilizado no cálculo da curva de dispersão. Imagem adapta de Rabe [21]. 38
- Figura 2.7 (a) Contraste de propriedade mecânica verificado em uma amostra de Si. Adaptado de [49]. (b) Imagem de amplitude de oscilação mostrando a variação de propriedade mecânica observada em uma amostra de vibra de vidro imersa em resina. Adaptado de [48] 40
- Figura 2.8 Espectros de ressonância mecânica em torno do primeiro e do segundo modos de ressonância de uma ponta de silício em contato com uma amostra de cerâmica piezoelétrica. Os espectros foram medidos sob força normal de (a) 420, (a)840 e (b)1260nN. Figura adaptada de Rabe [50]. 41
- Figura 2.9 (a)Aquisição matricial de frequência de ressonância no Au, no CaF<sub>2</sub> e no MgF<sub>2</sub>. Adaptado de Stan e Price [55]. (b) Mostra o mapa de frequência de ressonância medido em uma amostra de nióbio sobre silício. Adaptado de Hurley [58]. 44
- Figura 2.10 Esquema de funcionamento da microscopia acústica por força atômica mostrando a aquisição dos canais *Topografia*, *Erro* e *Amplitude*. A sigla PID identifica o controlador *proportional-integral-diferential*. 45

Figura 2.11 (a) Curva de indentação mostrando a relação entre a profundidade de penetração do indentador e a força aplicada. Adaptado de Oliver e Pharr [60]. (b) indentador do tipo Berkovich. Adaptado de [61]. (c) marca de indentação produzida em uma amostra de quartzo fundido. Adaptado de Oliver e Pharr [60].	47
Figura 2.12 Geometria da indentação sob a ação de força P. Adaptada de [62].	49
Figura 2.13 Foto do (a) indentador UBI 700 e de seu (b) transdutor. Adaptado do manual do equipamento [63].	50
Figura 2.14 Funcionamento do transdutor capacitivo utilizado na nanoindentação. Modificado do manual do equipamento [63] e de Caldas [64].	51
Figura 2.15 Representação esquemática da coluna de um microscópio eletrônico de Varredura. Adaptado de [65].	52
Figura 3.1 Intercalação de litologias da formação Irati. Adaptado de Milani [67].	55
Figura 3.2 Fotografias da vista superior das amostras (a) Irati 01, (b) Irati 02 e (c) Irati 03 sobreposta à análise textural da amostra Irati 01, por (d) microscopia óptica de reflexão e (e) BEI	57
Figura 3.3 Mapa composicional da amostra Irati 01	58
Figura 3.4 Mapa composicional da amostra Irati 02	59
Figura 3.5 Análise EDS pontual nos minerais (a) Na-plagioclásio, (b) pirita (c) mica-muscovita e (d) quartzo identificados na imagem BEC de uma região da amostra Irati 01. A mesma letra identifica o espectro EDS correspondente ao mineral.	60
Figura 3.6 Análise EDS pontual nos minerais (a) quartzo, (b) plagioclásio (c) mica-biotita, (d) Na-plagioclásio, (e) plagioclásio identificados na imagem BEC de uma região da amostra Irati 02. A mesma letra identifica o espectro EDS correspondente ao mineral.	60
Figura 4.1 Representação gráfica do processamento executado. Neste exemplo, a fricção no pixel (2,2) em função do setpoint é ajustada pela função $F_f = \tilde{\eta}(F_n + F_{ad})^{2/3}$ gerando um pixel na imagem de adesão $F_{ad}$ e um pixel na imagem de coeficiente de atrito efetivo $\tilde{\eta}$	65
Figura 4.2 Imagens SEM e AFM perto de um grão de pirita. a) BSI, b) <i>Topografia</i> AFM, c) <i>Erro</i> e d) <i>FF</i> .	67
Figura 4.3 Imagens de <i>FF</i> (superior) e histogramas (inferior) para as diferentes $F_n$ aplicadas.	67

- Figura 4.4 (a) Seleção de ROI da matéria orgânica (MO), pirita (Py) e muscovita (Ms) no MEV. (b) A sobreposição dos contornos de ROI na imagem  $FF$  normalizada. (c) Distribuição da força de atrito normalizadas medidas a uma carga normal constante de 20 nN e (d) forças de atrito normalizadas em função da carga normal para MO, Py e Ms são mostradas em quadrados abertos, triângulos azuis e quadrados vermelhos, respectivamente. 68
- Figura 4.5 (a) Regiões identificadas como matéria orgânica (MO) e quartzo (Qtz) no MEV. (b) A sobreposição dos contornos de ROI na imagem  $FF$ . (c) Distribuição da força de atrito a uma carga normal constante de 20 nN e (d) forças de atrito em função da carga normal para MO e Qtz são mostradas em quadrados abertos e círculos vermelhos, respectivamente. 69
- Figura 4.6 Imagens de MEV e AFM em torno de um grão de quartzo. (a) BSI, (b) *Topografia*, (c) *Erro* e (d)  $FF$ . 70
- Figura 4.7 Imagens de  $FF$  (topo) e seus respectivos histogramas para as diferentes forças normais indicadas na imagem. O conjunto mostra a influência da força normal no contraste. 71
- Figura 4.8 (a) Curva F-D típica medida no quartzo. (b) Ajuste dos modelo DMT (curva vermelha pontilhada) e JKR (curva azul tracejada) aos pontos experimentais (quadrados pretos). As barras verticais correspondem à erros experimentais de um desvio padrão da média. 71
- Figura 4.9 Imagens resultantes do ajuste: (a) o coeficiente  $\tilde{\eta}$ ; (b) a força  $F_{ad}$  e (c) o  $R^2$ . 72
- Figura 4.10 Região da amostra Irati 02 analisada por (a) BSI, (b) *Topografia* e (c)  $FF$  medidos com  $F_n = 990$  nN. A aplicação do ajuste do modelo DMT resulta (d) no coeficiente  $\tilde{\eta}$ , (e) na força  $F_{ad}$  e (f) no  $R^2$ . O pontos numerados na imagem (a) indicam quartzo (1), Na-plagioclásio (2), o Ca-plagioclásio (3), mica-biotita (4), pirita (5) e MO (6). 73
- Figura 5.1 (a) Esquema do aparato experimental do AFAM mostrando a interação do cantilever com uma amostra e sua oscilação, que é produzida pela excitação de uma cerâmica piezoelétrica (Z-AC). (b) Espectro de amplitude medido na extremidade do cantiléver. (c) Modelo utilizado para descrever o sistema mecânico composto pelo cantiléver e pela superfície e (d) relação entre a frequência de ressonância e rigidez do contato prevista por este modelo. 77
- Figura 5.2 Um conjunto de imagens é registrado alterando-se a frequência de oscilação da cerâmica piezoelétrica (esquerda). Os círculos da imagem ao centro mostram a amplitude no pixel 2 x 2 em função da frequência de oscilação do pzt. Os dados são ajustados com uma lorentziana. A frequência de ressonância correspondente à posição do pixel da posição 2 x 2 emerge como resultado do ajuste. 80

- Figura 5.3 (a) *FF* da região de interesse. O espectro de amplitude para o (b) primeiro e (c) segundo modos nos pontos 01 (azul), 02 (vermelho), 03 (amarelo) indicados na imagem de *FF*. 82
- Figura 5.4 Imagens de *Amplitude* adquiridas com frequência de excitação de (a) 1,00 MHz, (b) 1,10 MHz e (c) 1,15 MHz 83
- Figura 5.5 (a) Ajuste de lorentziana aos pontos medidos em uma posição aleatória da imagem e (b) mapa de frequência de ressonância obtido a partir do ajuste da lorentziana em todos os pontos registrados. 84
- Figura 5.6 (a) Mapa de frequências de ressonância. (b) equação característica utilizada no cálculo da rigidez do contato sobreposta ao valor observado no quartzo, (c) mapa da rigidez e (d) mapa de módulo de indentação. 85
- Figura 5.7 Comparação entre os módulos de indentação medidos na imagem e os módulos de indentação disponíveis na literatura. A reta tracejada corresponde à curva  $x=y$ . 85
- Figura 6.1 Modelo conceitual da sustentação mineral por molas independentes. Adaptado de Kerr [96] 94
- Figura 6.2 Curvas de carga versus profundidade de penetração mostrando o resultado das indentações com (a)  $P_{max} = 0,5$  mN e (b)  $P_{max} = 5$  mN. As cores preto, vermelho e azul indicam a primeira, segunda e terceira indentações. 97
- Figura 6.3 Curvas indentação obtidas com protocolo de 20 descarregamentos parciais tendo  $P_{max} = 1$  mN (a),  $P_{max} = 3$  mN (b) e  $P_{max} = 5$  mN (c). O gráfico inserido na figura (c) corresponde ao trecho marcado em vermelho. 99
- Figura 6.4 Resultados das medidas de módulo de indentação no quartzo. As medidas de indentação com 1 ciclo (símbolos preenchidos) realizadas com  $P_{max} = 0,5$  mN (vermelho) e  $P_{max} = 5$  mN (azul) são sobrepostas as medidas de descarregamento parcial (símbolos abertos) realizadas com  $P_{max} = 1$  mN (preto),  $P_{max} = 5$  mN (vermelho),  $P_{max} = 5$  mN (azul). 100
- Figura 6.5 (a) *Topografia* do grão de quartzo após as indentações. (b) Perímetro da impressão residual causada pela indentação é mostrado em branco. (c) Variação de altura ao longo da reta vermelha marcada na imagem (a) 101
- Figura 6.6 Dados de módulo de indentação em função da profundidade do contato (quadrados azuis). Comparação entre o ajuste linear aplicado em todos os pontos disponíveis (reta vermelha) e apenas nos pontos com profundidade de indentação menor do que 40 nm 104
- Figura 6.7 (a) Ajuste linear (reta preta) ao dados de flexibilidade em função de  $1/\sqrt{P_{max}}$  utilizado na correção da rigidez. (b) Módulo elástico após a correção em função da profundidade. 106

- Figura 6.8 Módulos de indentação da matéria orgânica (MO), biotita (Bta), Na-plagioclásio (Na), quartzo (Qtz) e Ca-plagioclásio (Ca). São exibidos o módulo sem correção (azul), o módulo com correção de filme fino (cinza) e com correção de fundação móvel (vermelho). 108
- Figura 7.1 Exemplos de curvas de indentação com módulo de indentação de (a) 13,8, (b) 16,5, (c) 7,6 e (d) 23,4. Em todas elas a curva de indentação é mostrada como uma curva preta tracejada. O trecho selecionado para o ajuste é mostrado como uma curva preta contínua e o ajuste da lei de potência é uma curva vermelha contínua. 115
- Figura 7.2 Quadro de avaliação da distribuição do módulo de indentação. É composto (a) pelo histograma e (b) distribuição acumulada. Em ambos, a função ajustada à distribuição acumulada é mostrada como uma curva preta. O erro do ajuste da distribuição acumulada é mostrada no painel (c). 116
- Figura A.1 (a) visão transversal por elétrons secundários e (b) vista superior no microscópio óptico. 132
- Figura A.2 Espectro de ressonância mecânica da ponta livre. As setas vermelhas indicam o primeiro e o segundo modos de oscilação. 133
- Figura A.3 Cálculo do coeficiente de atrito por varredura na direção (a) longitudinal e (b) transversal 134
- Figura A.4 (a) *Topografia* da amostra de *CrN* e (b) corte em X marcado em vermelho na imagem anterior. (c) reconstrução da ponta no XEI com os dois cortes mostrados pelas linhas brancas (d) corte em y (círculos pretos) e corte em x (quadrados vazados). 135
- Figura D.1 Difratoograma com identificação mineralógica qualitativa. 145

## Lista de tabelas

Tabela 2.1	Relações funcionais obtidas considerando a fricção de Bowden-Tabor com $\eta = \pi\tau(3R/4E_r)^{2/3}$	30
Tabela 4.1	Propriedades calculadas a partir do coeficiente $\tilde{\eta}$ e da $F_{ad}$ medidos nas imagens. Foi considerado $R = 256 \pm 13$ nm. Os módulos elásticos foram calculados a partir de dados disponíveis em <i>handbooks</i> [78, 79].	73
Tabela 5.1	Módulo de indentação da matéria orgânica. Para evitar repetição, a unidade do IH (mgHC/gTOC) foi omitida.	89
Tabela 5.2	Módulo de indentação de minerais.	90
Tabela 7.1	Velocidade de propagação de ondas compressãoais, $V_P$ , e cisalhantes, $V_S$ .	112
Tabela 7.2	Módulos elásticos calculados a partir da velocidade de ondas compressãoais e cisalhantes.	117
Tabela C.1	Lista de técnicas aplicadas à cada amostra	144



## Lista de Abreviaturas

AFM – Microscopia de Força Atômica  
AFAM – Microscopia Acústica por Força Atômica  
BEI – Imagem de Elétrons Retroespalhados  
BF – Microscopia Óptica de Reflexão de Campo Claro  
Bta – Mica-biotita  
CR – Ressonância de Contato  
DAC – Conversor Analógico-Digital  
DMT – Derjaguin-Muller-Toporov  
DRX – Difração de Raios-X  
EA – Espectro de Amplitude  
EDS – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia  
F-D – Espectroscopia Força-Distância  
FEG – Fonte de Emissão Eletrostática  
FF – Canal Força de Atrito  
JKR – Johnson-Kendall-Roberts  
LFM – Microscopia de Força Lateral  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
Ms – Mica-muscovita  
NI – Nanoindentação  
MO – Matéria Orgânica  
PID – Controlador Proporcional-Integral-Diferencial  
PSPD – Fotodetector Sensível à Posição  
Py – Pirita  
Qtz – Quartzo  
ROI – Região de Interesse  
UAFM – Microscopia Ultrassônica por Força Atômica  
VTI – Verticalmente Isotrópico  
z-piezo – Cerâmica piezoelétrica com movimento vertical

$A$  – Área da seção transversal do cantiléver  
 $a$  – Raio de contato  
 $A_c$  – Área de contato entre o indentador e a superfície  
 $E$  – Módulo de Young do cantilever  
 $E_r$  – Módulo de Young Reduzido  
 $E_s$  – Módulo de Young do sensor  
 $E_a$  – Módulo de Young da amostra  
 $F_{ad}$  – Força de adesão  
 $F_f$  – Força transversal ao eixo maior do cantiléver que atua sobre o sensor  
 $F_n$  – Força normal à superfície aplicada pelo cantiléver sobre o sensor  
 $f_n$  – frequência de ressonância do n-ésimo modo de oscilação do cantiléver  
 $G$  – Módulo de cisalhamento da rocha  
 $h_s$  – Altura do sensor  
 $h$  – Profundidade penetração do indentador na superfície  
 $H$  – Dureza da região analisada  
 $h_c$  – Profundidade de contato do indentador na superfície  
 $h_{max}$  – Profundidade máxima de penetração do indentador na superfície  
 $I$  – Momento de inércia do cantiléver  
 $K_n$  – Número de onda do n-ésimo modo de oscilação do cantiléver  
 $k_n$  – constante de mola do cantiléver  
 $k_s$  – Rigidez de contato elástico  
 $k_\phi$  – constante de mola torsional do cantiléver  
 $l$  – comprimento do cantiléver  
 $L$  – comprimento total do cantiléver  
 $L_1$  – distância entre o sensor e a extremidade fixa do cantiléver  
 $M$  – Módulo de indentação  
 $M_p$  – Módulo de onda P  
 $P$  – Carga vertical sobre o indentador  
 $P_{max}$  – Carga vertical máxima sobre o indentador  
 $R$  – Raio do sensor  
 $S$  – Rigidez do contato  
 $S_{AB}$  – Sensitividade vertical  
 $S_{CD}$  – Sensitividade lateral  
 $t$  – Espessura do cantiléver  
 $u$  – Deslocamento da superfície analisada  
 $u_z$  – Deslocamento vertical da superfície analisada  
 $V$  – Tensão total no PSPD  
 $V_i$  – Tensão no quadrante  $i$  do PSPD

$V_{AB}$  – Diferença vertical da tensão no PSPD  
 $V_{CD}$  – Diferença lateral da tensão no PSPD  
 $V_P$  – Velocidade de propagação da onda compressional  
 $V_S$  – Velocidade de propagação da onda cisalhante  
 $w$  – Largura do cantiléver  
 $x$  – posição ao longo do eixo maior do cantiléver  
 $z_0$  – Distância interatômica de equilíbrio  
 $\delta$  – penetração do sensor  
 $\Delta\phi$  – ângulo de torsão do cantiléver  
 $\Delta\gamma$  – Trabalho da Adesão  
 $\Delta z$  – variação de altura na extremidade do cantiléver  
 $\eta$  – Constante de proporcionalidade da força de fricção  
 $\mu$  – Coeficiente de atrito  
 $\mu_T$  – Parâmetro de Talbor  
 $\nu_s$  – Razão de Poisson do sensor  
 $\nu_a$  – Razão de Poisson da amostra  
 $\rho$  – densidade do cantiléver  
 $\tau$  – Resistência ao Cisalhamento

*...must there be some indentation, some abrasion, some trifling displacement which can be detected by the scientific searcher.*

**Sir Arthur Conan Doyle**, *The return of Sherlock Holmes*.

# 1

## INTRODUÇÃO

Folhelhos são rochas heterogêneas compostas por minerais de granulometria fina e matéria orgânica com tamanho de poros variando de poucos nanômetros a micrômetros [1]. Em sistemas petrolíferos convencionais, estas rochas podem desempenhar a função de rocha capeadora ou de geradora de petróleo [2]. Porém, foi a exploração de folhelhos como reservatórios não convencionais de gás que recentemente aumentou o interesse na sua caracterização [3]. Isto porque a falta de compreensão sobre as propriedades geoquímicas e físicas dos folhelhos tem dificultado a exploração desses recursos, gerando preocupações ambientais e incertezas econômicas [4].

As propriedades mecânicas são importantes na estabilidade estrutural de poços e na avaliação da fraturabilidade de reservatórios não convencionais [3]. Além disso, tais propriedades permitem a conexão entre a resposta do método sísmico, principal método de prospecção de petróleo, e as características geoquímicas da rocha, tais como maturação e quantidade de carbono orgânico [5], através de modelos físicos [6] ou empíricos.

Estes modelos são calibrados medindo-se em, laboratório, as propriedades de interesse (porosidade, por exemplo) e as propriedades geofísicas (por exemplo, a velocidade de onda compressional) de amostras de rochas com tamanho centimétrico. Como as propriedades mecânicas macroscópicas da rocha são influenciadas pelas propriedades elásticas de seus constituintes e pela estrutura interna da rocha, hoje em dia, é preciso recorrer a tabelas com propriedades elásticas de minerais.

Os dados divulgados nas tabelas são medidos em sistemas que não necessariamente são geologicamente equivalentes ao de interesse. Além disso, a exemplo dos argilominerais [7] e da matéria orgânica, existem constituintes dos folhelhos pouco estudados e cujas propriedades podem variar significativamente. O módulo de Young da montmorillonita, por exemplo, pode variar entre 4,75 GPa e 16,17 GPa devido a efeitos de hidratação [8]. A matéria orgânica influencia fortemente as propriedades macroscópicas de folhelhos, pois ocupa frações significativas do volume da rocha ao mesmo tempo que é o componente mais compressível. Segundo medidas encontradas na literatura, seu módulo de indentação pode variar entre 0 e 25 GPa [9]. Estes exemplos mostram que

a determinação das propriedades elásticas de folhelhos a partir de seus constituintes necessitará da calibração das propriedades mecânicas medidas com técnicas de alta resolução.

A caracterização da matéria orgânica suscita outra questão que pode ser abordada através da aplicação de técnicas de caracterização micromecânica. A caracterização química tradicional é realizada através da análise média de porções homogeneizadas da matéria orgânica presente na rocha. Sendo assim, as variações internas das propriedades que não são visíveis através destes métodos podem ser reveladas através dos estudos de micromecânica [3].

Neste capítulo serão revisados os principais resultados envolvendo a caracterização mecânica de folhelhos e de seus constituintes por microscopia de força atômica e nanoindentação, técnicas que serão utilizadas ao longo desta tese. Iniciaremos o capítulo com a caracterização tribológica em minerais, seguindo para o estudo de suas propriedades elásticas. O texto evoluirá até a relação entre as propriedades elásticas dos constituintes e as propriedades macroscópicas das rochas. Por fim, a proposta de trabalho é apresentada.

## 1.1

### Propriedades Tribológicas

O estudo das propriedades tribológicas de folhelhos foi realizado através da microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy - AFM). Nesta técnica, um sensor de dimensões nanométricas varre uma superfície sob ação de uma força normal. Durante a varredura, forças de fricção atuam na extremidade do sensor. Como a fricção está relacionada às interações entre os átomos do sensor e os da superfície, seu estudo carrega informações sobre as superfícies.

Poucos estudos utilizaram o AFM no modo de força lateral para caracterizar rochas. O AFM foi usado para registrar imagens de alta resolução de poros [10, 11]. Mapas de fricção foram usados para mapear a alteração da composição superficial em filmes de dolomita com regiões ricas em Ca e Mg [12] e filmes de calcita com regiões ricas em Cd [13]. Todavia, em folhelhos, a possibilidade de usar forças de atrito para caracterização de minerais, matéria orgânica, poros e fraturas com implicações adicionais na exploração geofísica foi abordada apenas por Javadpour [10, 14].

Além da fricção, a força de adesão também pode ser medida com o AFM e sua magnitude também depende das interações entre o sensor e a ponta. O efeito da composição química na adesão da matéria orgânica foi reportada por Tian [15, 16]. O autor reportou que a adesão na matéria orgânica é maior do que a adesão na ilita e na calcita. Através da análise das ligações químicas

presentes nos componentes, ele argumenta que a existência de ligações químicas C-C e C-O na matéria orgânica aumenta a contribuição de dipolos elétricos e aumenta o módulo da força de adesão.

É interessante notar que as forças de fricção dependem da área do contato entre o sensor e a superfície. Logo, também dependem das propriedades mecânicas. No caso ideal em que a composição química é mantida constante, as forças de fricção poderiam ser utilizadas no mapeamento das propriedades elásticas [17]. Em folhelhos a variação química é relevante, sendo necessário recorrer a outras técnicas.

## 1.2

### Propriedades Mecânicas de Minerais e Matéria Orgânica

As propriedades mecânicas das argilas e da matéria orgânica são pouco conhecidas e de difícil caracterização [18], mas o surgimento de novas técnicas de caracterização nanomecânica tem mudado esse cenário. Essas técnicas são implementadas em microscópios de AFM ou em nanoindentadores e podem ser classificadas, quanto à grandeza medida, em técnicas sensíveis ao deslocamento e técnicas sensíveis à frequência.

A nanoindentação, seja feita em AFM ou nanoindentadores, é o protótipo de medida do conjunto de técnicas sensíveis ao deslocamento. Nela, um sensor é forçado contra a superfície analisada produzindo uma deformação, cuja medida fornece a elasticidade do material sob o sensor [19, 20]. No PeakForce [9], para microscópios de AFM, e no nanoDMA [18], em nanoindentadores, ciclos de carga e descarga são realizados, enquanto o sensor varre a superfície, permitindo a construção de mapas de propriedades mecânicas.

No conjunto de técnicas sensíveis à frequência, do qual a microscopia acústica por força atômica é um exemplo, o sensor é mantido em contato com a superfície sob força normal constante, enquanto a amplitude de oscilação do sensor, produzida por uma fonte externa, é registrada. A frequência de ressonância medida com o sensor em contato com a superfície contém informação sobre a elasticidade do ponto analisado [21].

A microscopia acústica por força atômica, um modo do AFM, foi utilizada por Prasad na caracterização de argilas isoladas [22]. A transição para imagens de propriedades mecânicas deu-se através do PeakForce, também um modo do AFM, utilizado na caracterização de minerais e querogênio em folhelhos [9]. A nanoindentação em folhelhos evoluiu de forma semelhante. Partindo de análises de indentações pontuais na matéria orgânica [19] e de minerais isolados [8, 22] e chegando ao registro de imagens pelo método conhecido como nanoDMA [23].

Desde então, estas técnicas têm sido utilizadas nas medidas das propriedades elásticas da matéria orgânica e de minerais [24, 25, 26], assim como na abordagem de outros problemas. Foram utilizadas na diferenciação entre betume e querogênio [27] e na identificação da maturação do querogênio [3]. Foram aplicadas, também, na medida das propriedades elásticas em função da maturação [18, 28] e da temperatura [27].

### 1.3

#### Propriedades Mecânicas Macroscópicas

As medidas de nanoindentação realizadas com o objetivo de caracterização de um mineral específico podem ser trabalhosas devido à necessidade de identificação mineralógica do objeto indentado em outro equipamento que não o indentador. Porém, o método é ideal para realizar aquisições de indentações aleatórias em uma matriz de pontos. Tal abordagem resulta em uma distribuição de módulos de indentação. Resultado que pode ser expressado como um histograma cuja frequência de cada módulo é proporcional à ocorrência de minerais e matéria orgânica com dado módulo [29].

Nos modelos usuais de física de rochas, as propriedades da matriz sólida são calculadas a partir de dados da literatura e de distribuições composicionais calculadas, por exemplo, por difração de raios-X [30]. O surgimento da nanoindentação propiciou a criação de modelos para o cálculo das propriedades macroscópicas das rochas, em especial dos folhelhos, a partir distribuição de módulos de indentação.

A correlação direta entre o módulo de Young obtido por indentação e o calculado a partir das velocidades de propagação de ondas elásticas foi reportado por Kumar et al. [31]. Para Ulm, as propriedades mecânicas macroscópicas dos folhelhos são controladas apenas pela porosidade e quantidade de argila, com a anisotropia surgindo a partir da anisotropia das argilas [29]. Seguindo esta abordagem, Ortega calculou as velocidades de propagação de ondas elásticas medidas por propagação de pulsos ultrassônicos a partir da indentação [32]. Zhao [33], tal qual Ulm, indentou amostras de folhelho em duas direções e calculou as propriedades elásticas macroscópicas empregando um modelo de argilas com anisotropia elástica. Abordagem semelhante também foi adotada por Valdes [34].

### 1.4

#### Proposição do Problema

Conforme exposto acima, as propriedades tribológicas de minerais são um campo pouco estudado. Seus resultados são concentrados em medidas de



carbonatos em meio aquoso. Já a caracterização das propriedades mecânicas com resolução nanométrica tem atraído mais atenção, sendo possível encontrar aplicações principalmente de PeakForce e nanoindentação na caracterização da matéria orgânica e no cálculo de propriedades macroscópicas de folhelhos. As medidas de PeakForce permitem o registro de imagens de módulo de Young reduzido dentro um limite de módulos elásticos pré-determinado pelo sensor escolhido. A nanoindentação não sofre da limitação de módulos elásticos pré-estabelecidos, mas não permite a aquisição de imagens de resolução nanométrica.

Nesta tese introduzimos uma nova abordagem para caracterização de propriedades tribológicas e mecânicas de folhelhos, utilizando o folhelho Irati como protótipo de amostra. A análise das medidas AFM permite a determinação das constantes tribológicas, da adesão e das propriedades mecânicas dos minerais e da matéria orgânica com alta resolução espacial. Já a técnica de nanoindentação permite a caracterização de grandes áreas e de minerais identificados na rocha.

As técnicas de microscopia de força lateral (Lateral Force Microscopy - LFM), microscopia acústica por força atômica (Atomic Force Acoustic Microscopy- AFAM) e nanoindentação (NI), cujos resultados individuais serão discutidos ao longo da tese, serão introduzidas no capítulo 2. Nesse capítulo serão revisados os princípios físicos necessários para análise dos resultados. O LFM é um modo de operação da microscopia de força atômica que opera nativamente no microscópio NX-10 (Park Systems - Coréia) utilizado. O AFAM é um modo de microscopia de força atômica não comercial que ainda está em desenvolvimento. Esse modo não opera nativamente no NX-10, exigindo adaptações e desenvolvimento de procedimentos de medida. Por isso, foi dedicada atenção especial à sua descrição.

No capítulo 3 serão apresentados o contexto geológico do folhelho Irati, o processo de preparação de amostras, sua caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a identificação mineralógica em regiões mapeadas por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS). A partir do capítulo 4, com as medidas de LFM, iniciam-se os capítulos de resultados. Nos capítulos 5 e 6 são mostrados os resultados das medidas de AFAM e NI realizadas nos mesmos minerais previamente identificados por EDS e medidos por LFM. A representatividade das análises pontuais realizadas é avaliada com base em uma série de 300 indentações realizadas ao longo de uma amostra, conforme discutido no capítulo 7.

É importante ressaltar que as técnicas acima operam em escalas de

comprimento diferentes. Enquanto as baseadas em AFM investigam uma área de contato da ordem de centenas de nanômetros quadrados, a nanoindentação investiga áreas de contato da ordem de dezenas de micrômetros quadrados. Além disso, as profundidades de investigação nas duas técnicas também são diferentes. Por isso, a comparação entre as propriedades medidas pelas diferentes técnicas representa por si só um desafio.

Por fim, alguns comentários sobre o texto. Os capítulos de resultados foram escritos para serem autossuficientes. Por isso, parte do conteúdo dos métodos experimentais foi repetido de forma sucinta nos resultados correspondentes. Apesar de tornar o texto um pouco maior, essa abordagem permite que os capítulos sejam lidos independentemente.

Outro ponto que merece comentário é o uso dos acrônimos AFAM, AFM e LFM. Eles foram definidos a partir do nome da técnica em inglês com a letra M associada à microscopia. Para facilitar a escrita, também foram utilizados para representar a técnica de microscopia e o microscópio ao longo do texto.

Esta tese irá explorar diversos métodos de medida de propriedades tribológicas e mecânicas em nanoescala em minerais identificados na superfície de amostras de folhelho. Por isso é preciso descrever tanto as técnicas de caracterização micromecânica, quanto as técnicas de imagem e mineralogia que servem de apoio. No primeiro grupo estão o LFM, o AFAM e o NI. A análise dos resultados contará com o auxílio do MEV e do EDS para a determinação da composição mineralógica das amostras em questão.

A interpretação dos resultados de LFM, AFAM e NI envolve a aplicação de conceitos de mecânica de contato entre dois corpos. Por isso, o capítulo inicia com um resumo dos principais resultados da mecânica de contato entre uma esfera e um plano, que representam a extremidade do sensor e a superfície, respectivamente. Nessa geometria são desenvolvidos os conceitos de profundidade de indentação e área de contato segundo os modelos de Hertz [35, 36, 37], Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [35, 38, 39] e Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [38, 39, 40, 41]. A transição entre os diferentes modelos é discutida com base no parâmetro de Tabor [39, 40].

Diversos modos de AFM serão utilizados ao longo desta tese. Então, o AFM é descrito em detalhes. Os modos de aquisição de curvas de força-distância é apresentado primeiramente, seguido pela LFM. O procedimento de calibração de força normal, força de fricção e do sensor são apresentados no Apêndice A.

O AFAM também é um modo de operação do AFM, porém, diferentemente dos anteriores, ainda é um modo em desenvolvimento [42] cuja operação não está comercialmente disponível no microscópio de força atômica utilizado. Além disso, a análise de dados depende de um modelo de dinâmica do cantiléver<sup>1</sup>. Por isso, é descrito em uma seção a parte.

A NI é descrita logo em seguida. Neste método o sensor executa indentações de profundidades grandes o suficiente para produzir deformações plásticas. Sendo assim, é necessário retornar ao modelo de contato para estabelecer um procedimento de medidas que considere os efeitos de grandes deformações.

<sup>1</sup> Cantiléver é um elemento estrutural que tem uma de suas extremidades fixa e a outra livre. No AFM, geralmente é uma haste e o sensor localiza-se na extremidade livre.

Ainda nessa seção o nanoindentador e seu princípio de funcionamentos são apresentados.

A identificação mineralógica de elementos observados na superfície do folhelho foi realizada pela análise conjunta de imagens de MEV e EDS. Por isso, uma representação esquemática do MEV também é apresentada ainda neste capítulo.

## 2.1

### Mecânica de Contato e Forças de Fricção

O contato entre dois sólidos depende da geometria dos objetos, de suas propriedades elásticas e da força de adesão,  $F_{ad}$ , entre eles. Diferentes geometrias de contato podem ser empregadas na descrição da interação elástica entre o sensor e a superfície [43], porém uma aproximação geralmente utilizada no AFM é a de ponta esférica com raio  $R$  em contato com um plano sob a ação de uma força normal a superfície,  $F_n$ . Nesse caso, os corpos aproximam-se de uma distância  $\delta$  e forma-se um contato circular projetado de raio  $a$  [38].

O modelo de Hertz é aplicado no caso de pequenas deformações,  $a \ll R$ , de sólidos quando a adesão é desprezável [35, 36]. A solução, para esse caso, é dada por:

$$a = \left( \frac{3R}{4E_r} \right)^{1/3} F_n^{1/3} \quad (2-1)$$

$$\delta = a^2/R \quad (2-2)$$

sendo  $E_r$  o módulo módulo de Young reduzido, definido como

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_a^2}{E_a} \quad (2-3)$$

onde os índices “s” e “a” identificam a razão de Poisson,  $\nu$ , e o módulo de Young,  $E$ , do sensor e da amostra, respectivamente [35, 37].

O efeito da adesão é considerado de formas diferentes nos modelos de DMT e JKR. No modelo DMT considera-se que a força de adesão atua à distância em uma circunferência externa ao contato [35, 38, 39]. Seu efeito é aumentar a área de contato devido ao acréscimo de  $F_{ad}$  à  $F_n$  sem alterar a forma do contato [35, 36, 38]:

$$a = \left( \frac{3R}{4E_r} \right)^{1/3} (F_n + F_{ad})^{1/3} \quad (2-4)$$

$$F_{ad} = 2\pi R \Delta\gamma \quad (2-5)$$

onde  $\Delta\gamma$  é o trabalho da adesão, a energia necessária para separar duas superfícies planas dos mesmos materiais.

No modelo JKR a força de adesão atua apenas na região interna ao contato, pois se assume que a força de adesão opera quando as superfícies já estão em contato [38, 39, 40]. Desta forma, a adesão não interfere na aproximação dos corpos, mas altera o trabalho da força adesão [38]. Conforme Carpick [41], é possível modificar a equação original para a seguinte forma:

$$a = \left( \frac{3R}{4E_r} \right)^{1/3} \left( \sqrt{F_{ad}} + \sqrt{F_n + F_{ad}} \right)^{2/3} \quad (2-6)$$

$$F_{ad} = \frac{3}{2} \pi R \Delta\gamma . \quad (2-7)$$

A transição entre o contato mediado por forças de longo alcance, que não deformam o perfil do contato, para forças de curto alcance, que só atuam na região contato, foi estudada por diversos autores [39, 40]. Uma abordagem simples para avaliar o domínio de aplicação de cada modelo consiste em comparar a deformação provocada pela adesão,  $(\frac{R\Delta\gamma^2}{E_r^2})^{1/3}$  com a distância interatômica de equilíbrio,  $z_0$ , no parâmetro adimensional

$$\mu_T = \frac{1}{z_0} \left( \frac{R\Delta\gamma^2}{E_r^2} \right)^{1/3} \quad (2-8)$$

conhecido como parâmetro de Tabor [39, 40]. Quando  $\mu_T \ll 1$ , as deformações são pequenas e o modelo DMT tende a descrever melhor os resultados do que o JKR. O último funciona bem para os casos em que  $\mu_T \gg 1$  [39, 40].

### 2.1.1

#### Rigidez do Contato

Nos casos em que a profundidade de indentação,  $\delta$ , é pequena, é conveniente considerar a linearização da força normal. Nesta aproximação a resposta mecânica do contato é equivalente a uma mola com rigidez (*stiffness*),  $k_s$ , dada por  $k_s = dF_n/d\delta$ . Para o modelo Hertz, considerando a penetração e área de contato fornecidas pelas equações 2-2 e 2-4, segue que:

$$k_s = \frac{dF_n(a(\delta))}{d\delta} = \frac{dF_n}{da} \frac{da}{d\delta} = \left( \frac{4E_r a^2}{R} \right) \cdot \left( \frac{R}{2a} \right) = \sqrt[3]{6E_r^2 R F_n} \quad (2-9)$$

A rigidez de contato de DMT é diretamente obtida fazendo  $F_n \rightarrow F_n + F_{ad}$  [21]. O modelo JKR não é frequentemente utilizado, mas uma aplicação pode ser encontrada em Kopycinska-Muller et al. [44]. Segundo a autora, a diferença do  $k_s$  previsto pelos modelos JKR e DMT é inferior a 1%.

### 2.1.2

#### Força de Fricção

A fricção em contatos macroscópicos é normalmente descrita pela lei de Amonton, com a força de atrito linearmente proporcional à força normal. Em sistemas nanoscópicos, por outro lado, a força de fricção entre o sensor e a superfície é descrita pela relação de Bowden-Tabor [17]. Esta relação estabelece que a força de fricção,  $F_f$ , é proporcional à área de contato,  $A = \pi a^2$ , entre os objetos, sendo a resistência ao cisalhamento (*shear strength*),  $\tau$ , a constante de proporcionalidade correspondente a tensão cisalhante característica para um par de materiais. A tabela resume as possíveis relações da fricção em função de  $F_n$  para os modelos tratados aqui.

Tabela 2.1: Relações funcionais obtidas considerando a fricção de Bowden-Tabor com  $\eta = \pi\tau(3R/4E_r)^{2/3}$

Modelo	Força de Fricção
Hertz	$\eta F_n^{2/3}$
DMT	$\eta(F_n + F_{ad})^{2/3}$
JKR	$\eta(\sqrt{F_{ad}} + \sqrt{F_n + F_{ad}})^{4/3}$

## 2.2

### Microscopia de Força Atômica

O AFM é uma técnica de microscopia de ponta de prova (*scanning probe microscopy*) em que a interação de um sensor com a superfície permite mapear a topografia e diferentes propriedades desta superfície. A figura 2.1, mostra um sensor de 12,5 nm de altura localizado na extremidade de um cantiléver de 450 nm.

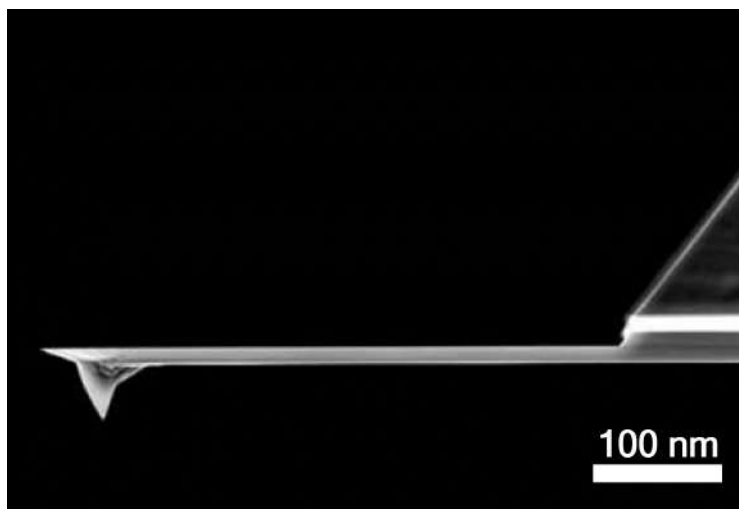


Figura 2.1: Imagem da vista lateral de um cantiléver do tipo CONTR com um sensor localizado na sua extremidade. Adaptado de [45]

O objetivo desta seção é apresentar os princípios de funcionamento do AFM e dos modos de operação espectroscopia de força-distância (F-D) e LFM. Nesses dois modos, e no AFM de forma geral, o registro do movimento da extremidade livre do cantiléver permite medir as forças atuando na extremidade do sensor.

No modo F-D, a deflexão do cantiléver que suporta o sensor é registrada enquanto o sensor movimenta-se na direção normal a superfície. Dessa forma, é possível medir a força de adesão entre o sensor e a superfície. No LFM o sensor movimenta-se transversalmente ao eixo maior do cantiléver sob a ação de uma força normal. Nessa configuração, a torção introduzida no cantiléver é principalmente atribuída a força de fricção atuando na extremidade do sensor.

### 2.2.1

#### Princípios de Funcionamento

Na representação esquemática da figura 2.2-a, o sensor localiza-se na extremidade livre do cantiléver cuja extremidade fixa é presa a uma cerâmica piezoelétrica que controla o seu movimento vertical. A amostra é presa a

um suporte cujo movimento nas direções x e y é controlado por cerâmicas piezoelétricas

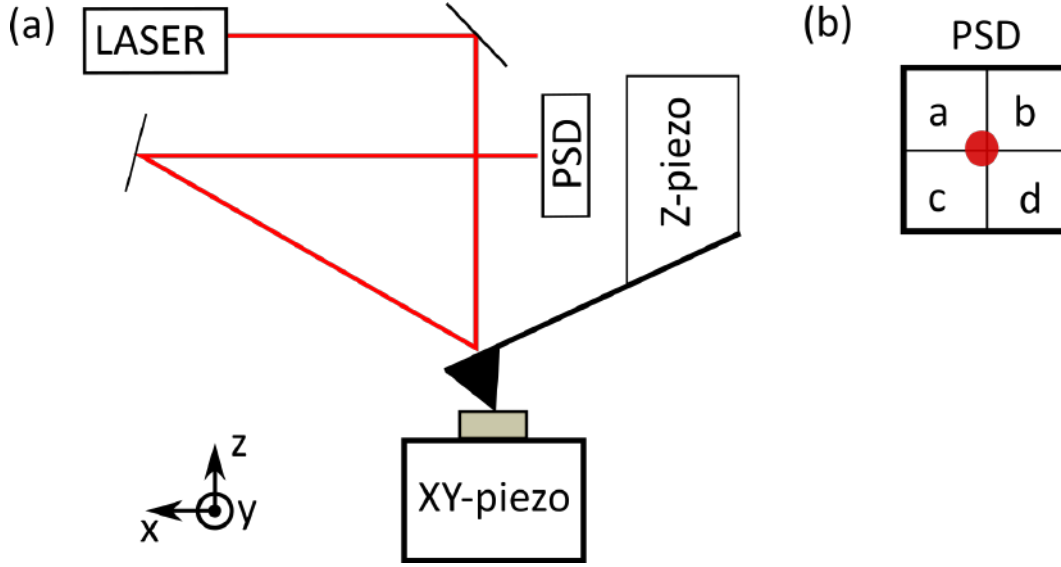


Figura 2.2: Representação esquemática do (a) funcionamento do microscópio NX-10 e da (b) visão frontal de um fotodetector de quatro quadrantes sensível à posição (PSPD) com um feixe de laser.

Longe da amostra o cantiléver permanece estável em uma posição de equilíbrio. Ao aproximar-se da superfície, a interação sensor-amostra produz uma variação na posição  $\Delta Z$  do sensor. No NX-10 essa variação é medida com um sistema óptico com a configuração mostrada na figura 2.2-a. Um laser incide sobre a extremidade do cantiléver que reflete o feixe para a um espelho. Este, por sua vez, permite direcionar o laser para centro de um detector de 4 quadrantes (PSPD - *Position Sensitive PhotoDiode*) mostrado na figura 2.2-b.

As tensões  $V_a$ ,  $V_b$ ,  $V_c$  e  $V_d$  nos quadrantes identificados pela letra subscrita permitem medir a tensão total,

$$V = V_a + V_b + V_c + V_d \quad (2-10)$$

a diferença vertical de tensão,  $V_{AB}$ , dada por

$$V_{AB} = (V_a + V_b) - (V_c + V_d) \quad (2-11)$$

e diferença lateral de tensão,  $V_{CD}$ , dada por

$$V_{CD} = (V_a + V_c) - (V_b + V_d), \quad (2-12)$$

das tensões no PSPD. Considerando o laser alinhado para atingir o centro do PSPD quando a ponta está livre de interações com a superfície, as tensões  $V_{AB}$  e  $V_{CD}$  são proporcionais à deflexão e torção do cantiléver, respectivamente.



Partindo do modelo de vigas de Euler-Bernoulli, mostra-se que a deflexão do cantiléver é proporcional à sua variação de altura, portanto

$$\Delta Z = S_{AB}V_{AB}, \quad (2-13)$$

onde a constante  $S_{AB}$  é uma constante de proporcionalidade que precisa ser calibrada.

A força normal sobre o sensor devido à deflexão do cantiléver é

$$F_n = k_n \cdot \Delta Z = k_n S_{AB} V_{AB}, \quad (2-14)$$

onde  $k_n = Ewt^3/4l^3$  é a constante de mola normal de um cantiléver com seção transversal retangular com comprimento  $l$ , espessura  $t$  e largura  $w$ , constituído de material com módulo de Young  $E$  [46].

De forma semelhante, para força lateral é possível mostrar que

$$F_f = k_\phi h_s \Delta \phi = k_\phi h_s S_{CD} V_{CD}, \quad (2-15)$$

onde  $h_s$  é a altura do sensor e  $k_\phi = Gwt^3/3h_s^2$  é a constante de mola torsional de um cantiléver constituído de um material com módulo de cisalhamento  $G$  [46].

Estas relações em conjunto permitem, a menos do processo de calibração que é apresentado no Apêndice A, medir a força de interação entre o sensor e a superfície tanto na direção vertical,  $F_n$ , quanto na direção transversal,  $F_f$ .

### 2.2.2

#### Curvas Força-Distância

Para realização de curvas F-D a cerâmica piezoelétrica executa um ciclo de expansão e retração na direção  $z$  deslocando o cantiléver acoplado nela enquanto  $F_n$  é monitorada. O resultado é um gráfico de força normal em função do deslocamento do cantiléver, como o esquematicamente representado na figura 2.3, no qual as letras indicam os diferentes estágios da curva durante as etapas de expansão (azul) e retração (vermelho). Conforme discutido em [38], a expansão começa em uma posição em que a interação entre o sensor e a superfície é desprezável (ponto A). À medida que a ponta aproxima-se da superfície uma instabilidade mecânica introduzida pelo potencial de interação faz com que a ponta pule para o contato (ponto B). O sensor continua aproximando-se da superfície fazendo com que a força torne-se predominantemente repulsiva. A carga continua crescendo em módulo até o final da etapa de expansão (ponto C). Na etapa de retração  $F_n$  decresce continuamente, torna-se atrativa produzindo uma deflexão negativa no cantiléver. A ligação é rompida no ponto D quando a força torna-se maior do que a força adesão.

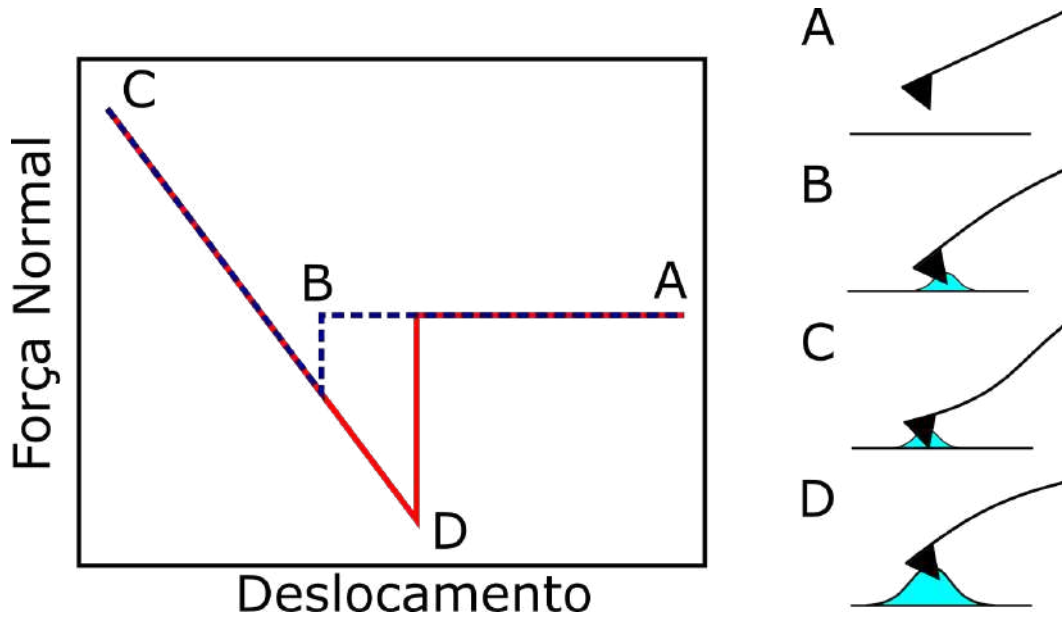


Figura 2.3: Modelo de curva F-D com os estágios observados em experimentos executados no ar: A - ponta livre, B - pulo para contato com posterior formação de menisco, C - Contato/ interação predominantemente repulsiva e D - força restauradora à adesão.

As curvas F-D são utilizadas na calibração da constante de proporcionalidade,  $S_{AB}$ , entre a tensão medida pelo detector PSPD e a variação vertical,  $\Delta Z$ . A calibração fundamenta-se na hipótese de que curvas F-D registradas em materiais suficientemente rígidos produzem deformações elásticas desprezáveis na amostra. Sendo assim, nestes materiais, é possível admitir que toda a elongação sofrida pela cerâmica piezoelétrica é convertida em deslocamento vertical do cantiléver. Como a tensão é registrada durante o movimento, é possível calcular a constante  $S_{AB}$ . A aplicação deste procedimento é discutida novamente no Apêndice A.

### 2.2.3

#### Microscopia de Força Lateral

Nesta técnica o sensor varre a superfície na direção perpendicular ao eixo maior do cantiléver sob a ação de uma força normal mantida em um valor de referência (*setpoint*) devido à atuação de um sistema de controle. A equação 2-14 mostra que a força de referência é proporcional à tensão  $V_{AB}$  medida pelo detector PSPD. Por isso, a força aplicada no sensor pode ser associada a uma tensão  $V_{ref}$  objetivo.

A figura 2.4 mostra o esquema do sistema de controle da tensão. Durante a varredura, a tensão  $V_{AB}$  de saída do PSPD é continuamente comparada à tensão  $V_{ref}$  por um controlador proporcional-integral-diferencial (*proportional-*

*integral-differential* - PID). O controlador promove alterações  $\Delta Z$  na altura do cantiléver em relação à posição inicial do contato, de modo a compensar variações na topografia da amostra.

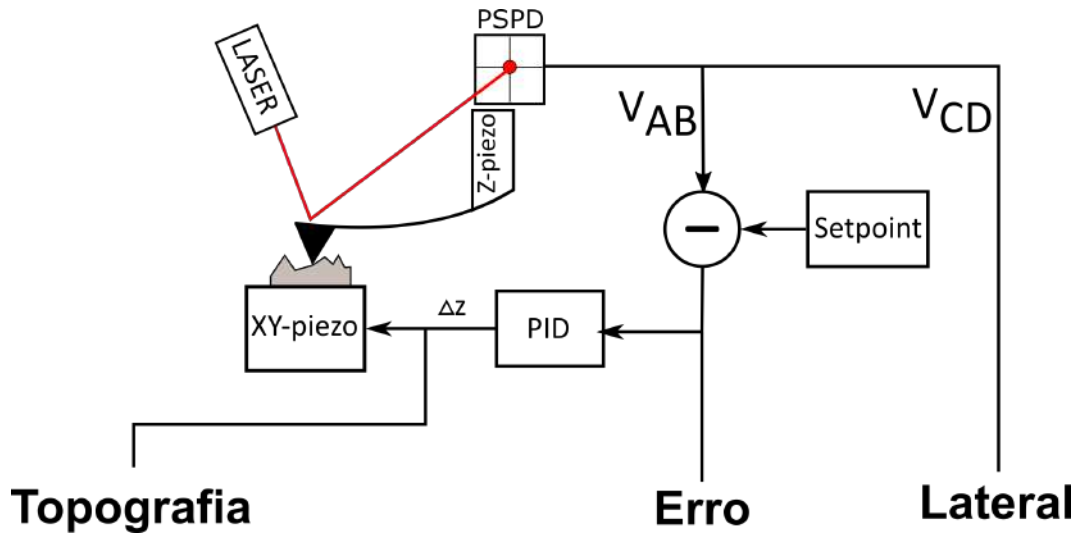


Figura 2.4: Esquema de funcionamento da microscopia de força lateral mostrando a aquisição dos canais *Topografia*, *Erro* e *Força Lateral* em um sistema com medida óptica de deflexão e torção. A sigla PID identifica o controlador *proportional-integral-differential*.

Sem a atuação do circuito de controle, variações na altura da superfície modificariam a deflexão do cantiléver e, por conseguinte, a força normal durante a varredura. A existência de um vale, por exemplo, no caminho de varredura do sensor produziria uma diminuição da força normal. Para compensar essa redução de deflexão e manter a força normal constante, o PID introduz variação  $\Delta Z$  negativa correspondente a uma elongação da cerâmica piezoelétrica. Um pico, por outro lado, aumenta a deflexão (Fig. 2.5-a). Então, o PID introduz uma retração na cerâmica. O canal *Topografia* registra o deslocamento vertical  $\Delta Z$  a cada ponto (Fig. 2.5-b). No mapa construído desta forma é possível identificar as variações de altura da superfície da amostra inferiores a  $10 \mu m$ , máximo deslocamento da cerâmica.

A compensação de altura realizada pela eletrônica não é instantânea. Pequenas diferenças entre o valor de referência e o realizado pelo sistema são observadas ao longo da medida. O canal *Erro* registra a diferença entre o  $V_{AB}$  e a referência em unidades de comprimento [47]. Este canal é utilizado para a avaliação da qualidade do ajuste só sistema de controle, além de revelar variações rápidas na topografia.

O torque produzido pelas forças transversais ao eixo maior do cantiléver alteram a tensão  $V_{CD}$ , registrada no canal *Força Lateral* [47]. Se a ponta estiver varrendo ao longo deste eixo, tanto as variações de altura quanto

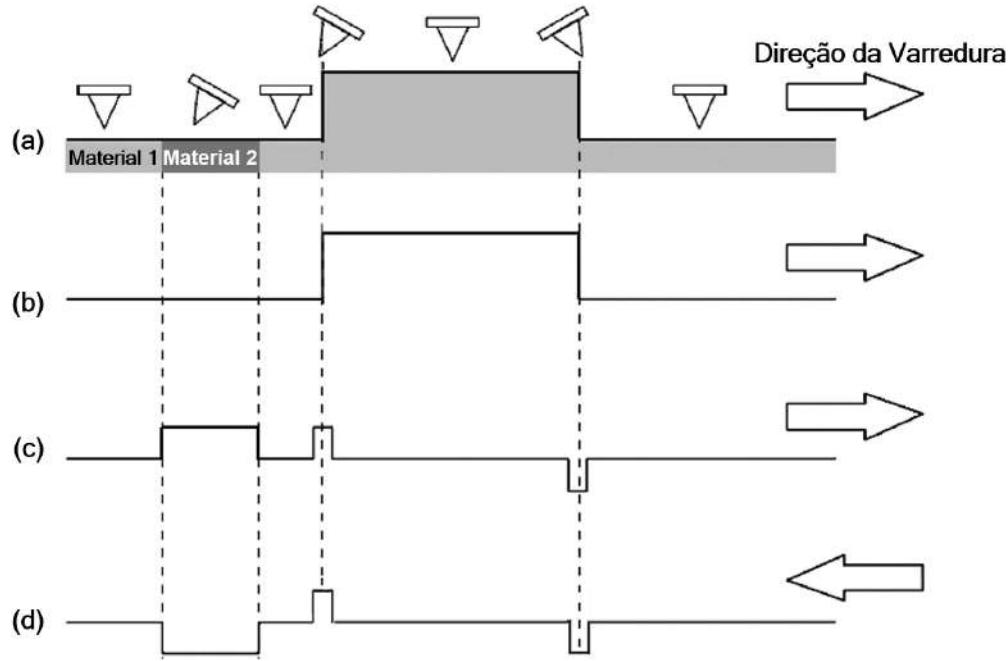


Figura 2.5: Representação da (a) torção sofrida pelo sensor ao percorrer a superfície de uma amostra composta por dois materiais. Também representa a resposta dos canais (b) topografia e (c) força lateral durante uma varredura da esquerda para direita, além do registro do (d) canal força lateral em uma varredura da esquerda para direita. Adaptado no manual do equipamento [47].

alterações na fricção promovem a alteração em  $V_{CD}$  (Fig. 2.5-c). Porém, as variações de  $V_{CD}$  associadas à altura independem da direção de varredura. Já a componente da tensão associada às forças de fricção se inverte com a troca da direção de varredura [47] (Fig. 2.5-d). Portanto, a influência da topografia da superfície é removida subtraindo-se a imagem de *Força Lateral* obtida varrendo-se da esquerda para direita da imagem obtida com varredura da direita para esquerda. A imagem resultante será denominada imagem de *Força de Fricção (FF)* ao longo deste texto.

## 2.3

### Microscopia Acústica por Força Atômica

A possibilidade de medir propriedades mecânicas com resolução nanométrica tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa, levando ao surgimento e evolução de novas técnicas. As técnicas com medidas quase estáticas provavelmente originam-se na indentação com AFM, modalidade em que curvas F-D são convertidas para uma curva de profundidade de penetração versus a força normal. A aplicação direta das relações derivadas da mecânica de contato na análise dessas curvas permite a determinação do módulo de Young

reduzido.

No modo de AFM conhecido como force-volume, uma série de curvas F-D pode ser realizada em cada pixel da imagem e processada para gerar um mapa de  $E_r$ . Na sua versão moderna, o deslocamento vertical do cantiléver é controlado por um sinal senoidal que permite a aquisição contínua de curvas F-D ao longo de toda a imagem. Conjugada ao processamento simultâneo dos dados, esse modo permite a aquisição de imagens de  $E_r$  e de  $F_{ad}$ . O modo é denominado de forma diferente por diferentes fabricantes, sendo conhecido como PeakForce QNM nos microscópios fabricados pela Bruker e como PinPoint nos fabricados pela Park.

Em uma abordagem diferente, mais recentemente definida como ressonância de contato (CR) [42], o módulo  $E_r$  é calculado a partir da medida da frequência de ressonância mecânica do cantiléver em contato com a superfície. Nesse modo, o cantiléver ou a superfície é posta para oscilar por ação de uma cerâmica piezoelétrica. Quando a oscilação é introduzida no cantiléver a técnica é denominada microscopia ultrassônica por força atômica (*ultrasonic atomic force microscopy* - UAFM) [48], caso contrário é denominada microscopia acústica por força atômica (*atomic force acoustic microscopy* - AFAM) [49].

O sistema cantiléver-sensor-superfície é, no modelo mais simples, equivalente a uma associação de duas molas, sendo a primeira mola uma representação do próprio cantiléver que atua forçando o sensor em direção à superfície. A deformação da superfície produzida pela atuação do sensor resulta em uma força restauradora elástica, representada pela segunda mola, que tende a retornar a superfície à sua condição inicial de equilíbrio. A constante de mola desta última é proporcional a  $\sim Er^{2/3}$ , como demonstrado na equação 2-9. Por isso é possível medir  $E_r$  a partir da frequência de ressonância.

Apesar de ser possível discutir a física do problema a partir do modelo de associação de molas, a análise do resultado das medidas de CR necessita de um modelo de cantiléver rígido para descrever as alterações da frequência de ressonância do cantiléver em contato em termos das frequências de ressonância do cantiléver livre. A diferença é relacionada a  $E_r$  por meio de relações primeiramente demonstradas por Yamanaka [48], para o UAFAM, e por Rabe [21], para o AFAM.

Nos tópicos abaixo são revisadas as soluções de viga na aproximação de Euler-Bernoulli [21]. O resultado é utilizado para escrever a rigidez do contato em função da frequência de ressonância. Em seguida, uma revisão sobre método de análise é apresentado e sucedido por uma descrição de imagens de propriedades mecânicas. Essas discussões servem de fundamentação para

a apresentação do aparato experimental utilizado e o método de cálculo do módulo de Young, apresentado nessa seção.

### 2.3.1

#### Vibração de Cantiléveres

O dado medido em experimentos de CR é a frequência de ressonância,  $f$ . Este parâmetro é convertido em rigidez de contato a partir das equações que serão demonstradas considerando a aproximação de Euler-Bernoulli para o cantiléver [21]. Em seguida,  $E_r$  é calculado a partir da rigidez por meio das equações de mecânica de contato previamente calculadas. Então, o cálculo de  $E_r$  depende também de um modelo para representar a interação cantiléver-sensor-superfície.

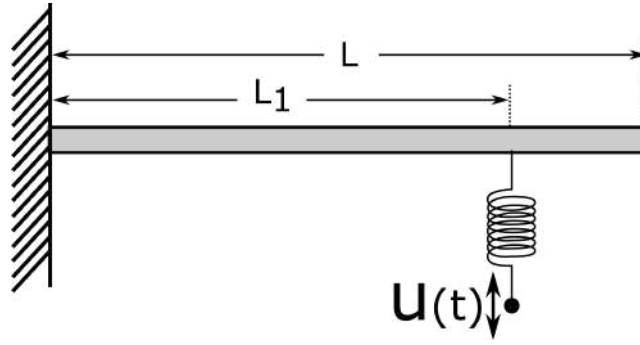


Figura 2.6: Modelo teórico utilizado no cálculo da curva de dispersão. Imagem adaptado de Rabe [21].

O modelo representado na figura 2.6 foi utilizado para descrever a dinâmica do cantiléver considerando o sensor em contato com a superfície. Nesta configuração, o sensor de dimensões e massa desprezáveis está localizado a uma distância  $L_1$  da extremidade fixa de um cantiléver horizontal de comprimento  $L$ . A força produzida pela oscilação da superfície atua verticalmente sobre o sensor como uma mola de rigidez  $k_s = \sqrt[3]{6RE_r^2F_n}$ , conforme equação 2-9.

Na aproximação adotada por Rabe [21], o cantiléver é uma viga de comprimento  $L$ , momento de inércia  $I$ , área da seção transversal  $A$  e densidade  $\rho$  cuja equação de movimento dada por:

$$EI \frac{\partial^4 u_z}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = 0, \quad (2-16)$$

sendo  $u_z = u_z(x, t)$  o deslocamento do cantiléver na direção vertical em função do tempo  $t$  e da distância  $x$  até a base do cantiléver. Ainda nessa aproximação,  $\partial u_z / \partial x$ ,  $EI \partial^2 u_z / \partial x^2$  e  $EI \partial^3 u_z / \partial x^3$  fornecem a inclinação, o momento e a tensão de cisalhamento ao longo do elemento estrutural [21].

A solução geral da equação de movimento (Eq. 2-16) acima pode ser escrita como

$$u_z(x, t) = (a_1 e^{Kx} + a_2 e^{-Kx} + a_3 e^{iKx} + a_4 e^{-iKx}) e^{-i\omega t}, \quad (2-17)$$

sendo as constantes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$  determinadas pelas condições de contorno. Três equações especialmente úteis à análise dos resultados de AFAM podem ser derivadas dessa solução geral: a relação de dispersão, a solução de cantiléver livre e a solução de cantiléver preso a uma mola.

A relação de dispersão independe das condições de contorno. É obtida substituindo a solução geral (Eq. 2-17) diretamente na equação 2-16. O resultado

$$K_n L = \sqrt[4]{\frac{4\pi^2 L^4 \rho A}{EI}} \cdot \sqrt{f_n} \quad (2-18)$$

onde  $f_n$  e  $K_n$  são a frequência de ressonância e o número de onda do  $n$ -ésimo modo, permite determinar o número de onda a partir da frequência de ressonância. É válido notar que a equação foi manipulada para reescrever o termo à esquerda da igualdade de forma adimensional. Essa configuração é útil, pois as equações características são escritas em termos da variável  $K_n L$ .

A solução de cantiléver livre é encontrada impondo as condições de contorno apropriadas à solução geral (Eq. 2-17). Na origem ( $x = 0$ ), deve-se impor ausência de deflexão ( $u_z = 0$ ) e inclinação zero ( $\partial u_z / \partial x = 0$ ). Na extremidade livre ( $x = L$ ), determina-se a ausência de momento ( $EI \partial^2 u_z / \partial x^2 = 0$ ) e cisalhamento ( $EI \partial^3 u_z / \partial x^3 = 0$ ) externos [21]. O resultado é a equação

$$\cos(K_n L) \cosh(K_n L) + 1 = 0 \quad (2-19)$$

que permite encontrar os modos normais de oscilação do cantiléver. A solução é numérica, sendo o número de onda do primeiro modo dado por  $K_n L = 1,857$

A solução do cantiléver em contato com a superfície, mostrado na figura 2.6, foi desenvolvida por Rabe [21]. Os cálculos, segundo o próprio autor, são muito longos, mas a equação característica obtida:

$$\frac{2}{3} \frac{k_c}{k_s} (K_n L)^3 A_+(K_n L) + B(K_n L_1) A_+(K_n L_2) - B(K_n L_2) A_-(K_n L_1) = 0 \quad (2-20)$$

$$L_2 = (1 - L_1/L) K_n L \quad (2-21)$$

$$A_{\pm}(x) = 1 \pm \cos(x) \cosh(x) \quad (2-22)$$

$$B(x) = \cosh(x) \sin(x) - \cos(x) \sinh(x) \quad (2-23)$$

permite determinar a rigidez da superfície,  $k_s$ , a partir da medida de  $f_n$ .

Em conjunto com a rigidez do contato calculada no modelo de Hertz, esses resultados conectam a frequência de ressonância ao  $E_r$  da amostra. A próxima seção mostra como a conversão é realizada.

### 2.3.2

#### Análise Quantitativa de Propriedades Mecânicas

Na primeira aplicação de CR realizada, Rabe e Arnold [49] analisaram em 1994 a propagação de pulsos ultrassônicos através de um *wafer* de Si. A imagem de amplitude mostrada na figura 2.7-a revelou um contraste dependente das propriedades mecânicas, ainda que nenhum módulo tenha sido calculado. Já em uma abordagem mais próxima da atual, Yamanaka e Nakano [48] varreram um compósito de fibra de vidro e polímero com um cantiléver excitado a uma frequência fixa. O mapa de amplitude de oscilação (Fig. 2.7-b) revela a fibra de vidro como um traço mais claro sobre um fundo escuro correspondente ao polímero.

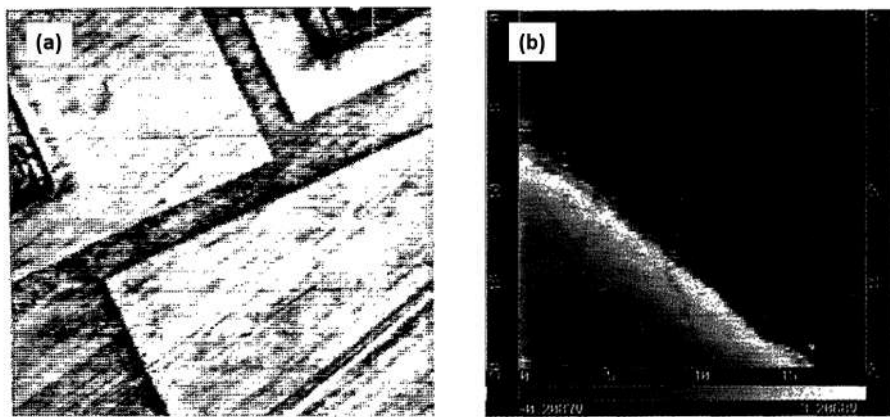


Figura 2.7: (a) Contraste de propriedade mecânica verificado em uma amostra de Si. Adaptado de [49]. (b) Imagem de amplitude de oscilação mostrando a variação de propriedade mecânica observada em uma amostra de fibra de vidro imersa em resina. Adaptado de [48].



Procedimentos para análise quantitativa foram posteriormente reportados em diversos trabalhos [42, 50, 51]. Um resumo dos métodos de análise pode ser encontrados revisões em sobre AFAM [42, 52, 53]. As etapas especificamente desenvolvidas por cada autor podem mudar, porém, em linhas gerais, o processo consiste em determinar o módulo de Young a partir de  $k$  do contato que, por sua vez, é obtido da frequência de ressonância.

Para tal fim, os autores registraram um espectro de ressonância da ponta livre, outro com a ponta em contato com a amostra (Fig. 2.8). As frequências de ressonância com o cantiléver livre,  $f_{0,free}$ , em contato com a amostra,  $f_{n,cont}$ , são determinadas a partir do espectro de ressonância mecânica.

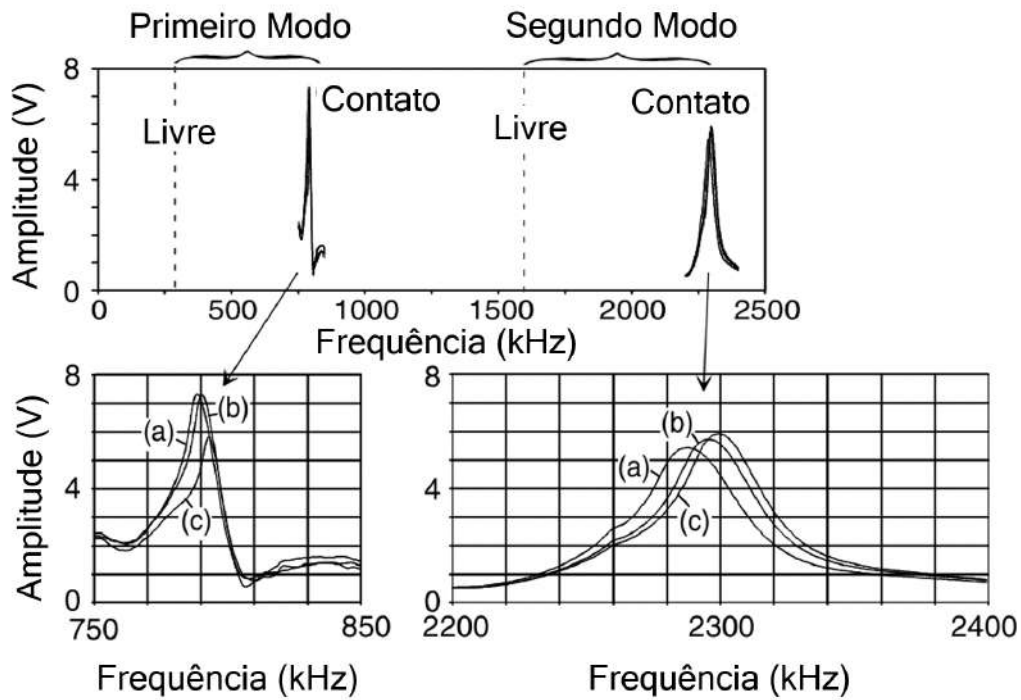


Figura 2.8: Espectros de ressonância mecânica em torno do primeiro e do segundo modos de ressonância de uma ponta de silício em contato com uma amostra de cerâmica piezoelétrica. Os espectros foram medidos sob força normal de (a) 420, (a) 840 e (b) 1260 nN. Figura adaptada de Rabe [50].

A equação 2-18 é, então, empregada para calcular o número de onda do modo normal observado com a ponta em contato com a amostra de referência e de interesse. De fato, a solução numérica da equação característica da ponta livre (Eq. 2-20) fornece os modos vibracionais permitidos para o cantiléver antes de entrar em contato com a superfície. Sendo  $(k_0 L)_{free} = 1,857$  a solução para o número de onda do modo fundamental. Além disso, a relação

de dispersão (Eq. 2-18) é válida para todas as condições de contorno, portanto é possível escrever  $K_n L$  para ponta em contato como

$$K_n L = (K_n L)_{free} \sqrt{\frac{f_{n,cont}}{f_{n,free}}} = 1,857 \cdot \sqrt{\frac{f_{n,cont}}{f_{0,free}}} \quad (2-24)$$

onde  $K_n L$ , é o número de onda do cantiléver em contato e  $f_{n,cont}$  a frequência de ressonância do  $n$ -ésimo modo medido em contato.

Em seguida, calcula-se a rigidez da amostra de referência  $k_r$  e a rigidez da amostra de interesse,  $k_s$ , a partir da equação característica 2-20. Note que essa equação pode ser reescrita para expressar  $k_s/k_c$  em termos do número de onda e dos comprimentos:

$$\frac{k_s}{k_c} = \frac{2}{3 - A_+(K_n L_2)B(K_n L_1) + A_-(K_n L_1)B(K_n L_2)} A_+(K_n L) \quad (2-25)$$

onde  $K_n L_1 = (L_1/L)K_n L$ ,  $K_n L_2 = (1 - L_1/L)K_n L$ . Então, a determinação de  $k_s$  depende apenas de  $K_n$  e a equação característica da ponta livre (Eq. 2-20) pode ser utilizada para determiná-lo.

Em tese o módulo de Young da amostra estudada,  $E_s$ , poderia ser determinado diretamente a partir da equação 2-9, desde que os parâmetros geométricos da ponta fossem conhecidos. Porém, normalmente  $E_s$  é medido com base nas medidas em amostra de referência cujo módulo de Young reduzido,  $E_r$ , é conhecido. Então, o procedimento acima é repetido em contato com uma amostra de referência para que a rigidez,  $k_r$ , seja determinada. Pois, segue da equação 2-9 que o módulo de contato da amostra de interesse pode ser calculado a partir da amostra de referência:

$$E_s = E_r \left( \frac{k_s}{k_r} \right)^3 \quad (2-26)$$

Em resumo, as frequências de ressonância medidas com a ponta livre e com a ponta em contato determinam o número de onda do cantiléver em contato (Eq. 2-24). O número de onda calculado, por sua vez, permite o cálculo da rigidez do contato por meio da equação 2-25. A rigidez do contato é utilizada no cálculo do módulo de Young reduzido.

Outros procedimentos para análise quantitativa são essencialmente variações sobre o método de Rabe [50], seja modificando o modelo da interação sensor-superfície, a geometria de forças do sistema cantilever-sensor-superfície ou ainda a geometria do sensor. Quanto à de força de interação, a equação de movimento pode ser alterada para incluir amortecimento no contato [54]. Como presente na recente revisão de Killgore e DelRio [42], a geometria do

sistema de aquisição pode ser alterada para considerar a posição do sensor no cantiléver, a inclinação do cantiléver e o efeito de forças de fricção. Some-se ainda a possibilidade de calibração pelo método conhecido como dupla referência [55], em que são utilizadas duas amostras de módulos conhecidos.

Devido à viscoelasticidade, o módulo de Young reduzido é, na verdade, substituído por um módulo reduzido complexo cujos termos real e imaginário correspondem ao módulo elástico (*storage modulus*) e o módulo viscoso (*loss modulus*) [42], respectivamente. Como uma primeira abordagem, foi escolhido tratar o problema como puramente elástico.

O próprio contato pode ser alterado para um sensor com extremidade não esférica ou para considerar múltiplos contatos de um sensor esférico com uma superfície rugosa [56]. Passeri et al. [57], valendo-se de uma generalização da equação 2-26 para pontas com simetria cilíndrica, argumenta que o sensor pode sofrer danos ou quebrar durante a aquisição de espectros de ressonância caso as pressões aplicadas na área de contato excedam a dureza do material da ponta. Devido ao dano, o perfil da ponta geralmente tende à aproximar-se de uma ponta de extremidade plana [44, 57].

### 2.3.3

#### Imagem de Propriedade Mecânica

O módulo de Young reduzido é determinado a partir da frequência de ressonância e da solução de modelos teóricos de oscilação do cantiléver, como visto anteriormente. Então, a transição de medidas pontuais para imagens de CR é feita através do mapeamento de frequência da ressonância que pode se dar através da disposição matricial de diversas medidas pontuais ou por meio da medida contínua da frequência de ressonância.

Um exemplo de aquisição matricial são as medidas realizadas por Stan [55] em um filme de 300 nm de Au (111) depositado sobre mica de duas amostras monocristalinas de  $CaF_2$  (100) e  $MgF_2$  (001). As imagens da figura 2.9-a exibem o resultado da medida da frequência de ressonância do primeiro modo em uma matriz 10x10 pontos igualmente espaçados em uma área de  $3 \times 3 \mu m$  da amostra indicada na imagem.

Os módulos de Young do Au, do  $CaF_2$  (100) e do  $MgF_2$  (001) são 69 GPa, 146 GPa e 169 GPa, respectivamente. Então, além de servir como exemplo do método matricial de medida, a distribuição da frequência de ressonância mostrada nos histogramas 2.9-b revela a tendência de aumento da frequência de ressonância em função do aumento do módulo de Young dos materiais.

Um exemplo de aquisição contínua é descrito por Hurley [58]. Nesse trabalho, uma varredura de frequência é continuamente realizada permitindo

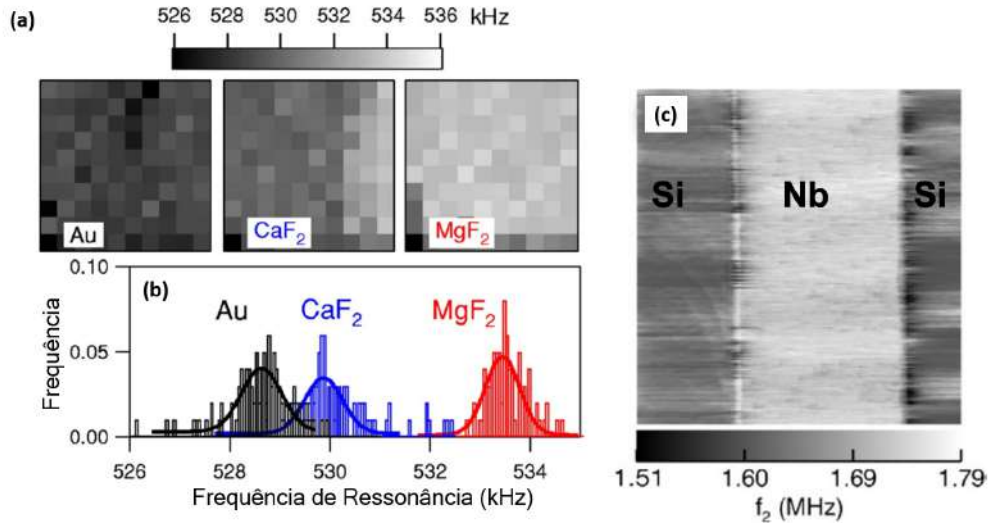


Figura 2.9: (a) Aquisição matricial de frequência de ressonância no Au, no CaF<sub>2</sub> e no MgF<sub>2</sub>. Adaptado de Stan e Price [55]. (b) Mostra o mapa de frequência de ressonância medido em uma amostra de nióbio sobre silício. Adaptado de Hurley [58].

a identificação das frequências de ressonância em cada pixel. A frequência de ressonância do segundo modo foi medida em filme de nióbio com 200 nm de espessura e 4  $\mu$ m de largura depositado sobre silício. A faixa de nióbio, com  $E_r = 67$  GPa, é claramente identificável sobre o substrato de silício, com  $E_r = 52$  GPa, devido à variação da frequência de ressonância.

### 2.3.4

#### Aparato Experimental

O aparato apresentado aqui permite a aquisição de espectros de ressonância mecânica em um ponto da superfície ou imagens de amplitude de oscilação do cantiléver com a ponta em movimento. Em uma etapa de pós-processamento, o conjunto de imagens de amplitude em função da frequência permite o cálculo da frequência de ressonância e do módulo de contato que, por sua vez, é convertido em módulo elástico.

A figura 2.10 mostra a configuração experimental do AFAM para medidas de CR. Diferentemente do LFM, uma cerâmica piezoelétrica adicional (Z-AC) é excitada por um gerador de funções para imprimir uma oscilação vertical na amostra. Devido à atuação da cerâmica Z-AC, o sinal de deflexão é a composição de um termo de baixa frequência, associado às variações de topografia, e um termo de alta frequência, associado às variações introduzidas pelo Z-AC.

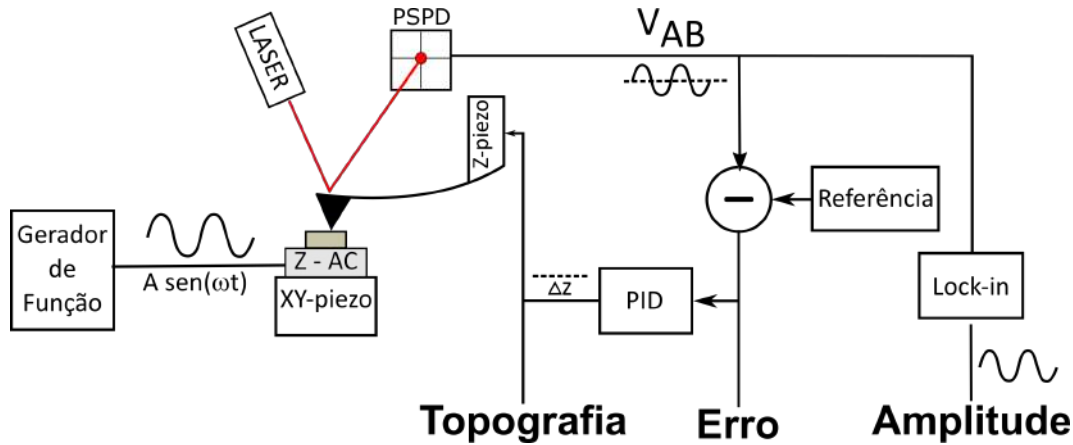


Figura 2.10: Esquema de funcionamento da microscopia acústica por força atômica mostrando a aquisição dos canais *Topografia*, *Erro* e *Amplitude*. A sigla PID identifica o controlador *proportional-integral-diferencial*.

O sinal  $V_{AB}$  da deflexão alimenta tanto o PDI, quanto o detector sensível à fase (*lock-in*). Testes no osciloscópio do AFM indicam que o PDI só responde às baixas frequências. O *lock-in* tem como referência a frequência do gerador de função, então sua saída corresponde ao componente de amplitude com frequência de oscilação igual a da excitação. A saída de amplitude pode ser enviada para um conversor analógico-digital (DAC) ou para um canal de entrada do módulo eletrônico do AFM. Esta configuração permite a aquisição de espectros de amplitude de oscilação em função da frequência, além de imagens de amplitude para uma dada frequência.

No modo de aquisição de espectros de ressonância, a varredura é desligada e a ponta é mantida em contato com a superfície sob força constante. O gerador de funções é ajustado para executar uma varredura entre duas frequências conhecidas. A amplitude de saída do *lock-in* é digitalizada e lida por uma rotina escrita no Matlab. O programa faz a leitura em sincronia com a varredura de frequências. As frequências são calculadas durante a análise de dados.

No modo de geração de imagens, assim como na LFM, o PDI atua promovendo mudanças,  $\Delta Z$ , na extensão da cerâmica piezoelétrica (z-piezo) para manter a deflexão igual ao valor definido na referência. A frequência de excitação do gerador de função é mantida fixa e a amplitude de saída do *lock-in* é enviada para o AFM que exibe os dados como imagem de amplitude.

Um conjunto destas imagens pode ser processado para gerar um mapa de frequência de ressonância. Este é o tema da próxima seção.

### 2.3.5

#### Mapa de Propriedade Elástica

Um conjunto de imagens de amplitude adquiridas com diferentes frequências de excitação pode ser reorganizado para escrever a amplitude de oscilação de cada pixel em função da frequência. O espectro de ressonância resultante pode, seguindo as discussões anteriores, ser convertido em rigidez de contato e módulo de indentação.

No caso de folhelhos, o número de fases que compõem a superfície não é conhecido. Além disso, o módulo de Young reduzido pode variar desde poucos GPa, na matéria orgânica, até poucas centenas de GPa, na pirlita. Portanto, a frequência de ressonância também variará significativamente, dificultando um escolha a priori do intervalo de frequências que deve ser amostrado. Para contornar o problema, uma etapa de aquisição de imagens de LFM foi adicionada ao fluxo de trabalho apresentado a seguir.

O fluxo de aquisição de dados inicia-se com o registro de um espectro de ressonância da ponta livre para determinação da frequência de ressonância dos primeiros modos normais de oscilação do cantiléver. O dado obtido será importante na determinação dos números de onda. Também permite avaliar se o cantiléver é bem descrito pelas equações de Bernoulli ao comparar as frequências dos diferentes modos normais ao resultado teórico fornecido pela equação 2-19;

Em seguida, registra-se uma imagem de força lateral na região de interesse. O contraste do LFM é proporcional à fração  $1/E_r^{2/3}$ , como discutido na seção sobre mecânica de contato, portanto também está associado às variações de propriedade mecânica e pode ser utilizado como uma primeira aproximação na identificação das fases associadas a  $E_r$ . É uma primeira aproximação, pois o seu contraste também pode estar associado à variações da força de adesão ou da resistência ao cisalhamento.

Então, espectros de ressonância mecânica são realizados nas regiões significativas identificadas por LFM. Duas informações úteis emergem desta etapa: o modo normal que deve ser excitado e o intervalo de frequências que deve ser analisado. A variação da frequência de ressonância em função da variação de propriedade elástica depende do modo normal excitado. Sendo assim, é ideal escolher um intervalo de frequências que permita a excitação do modo normal correto.

Por fim, imagens de amplitude com frequência de excitação fixa são registradas na região escolhida. O conjunto de imagens é analisado no programa *open-source* de processamento de imagens FIJI [59], conforme os códigos disponíveis no Apêndice B, para gerar um mapa de frequências. O processamento

para geração do mapa de frequências e do mapa de propriedades mecânicas é um dos resultados da tese e, por isso, será discutido na seção de resultados do AFAM.

## 2.4

### Nanoindentação

A nanoindentação é outra técnica que pode ser aplicada para medida de propriedades elásticas em sólidos. Será mostrado que a nanoindentação é uma técnica de medida na qual o módulo de Young reduzido e a dureza do material são determinados a partir de dados de força em função da penetração segundo o modelo de Oliver e Pharr [20, 60].

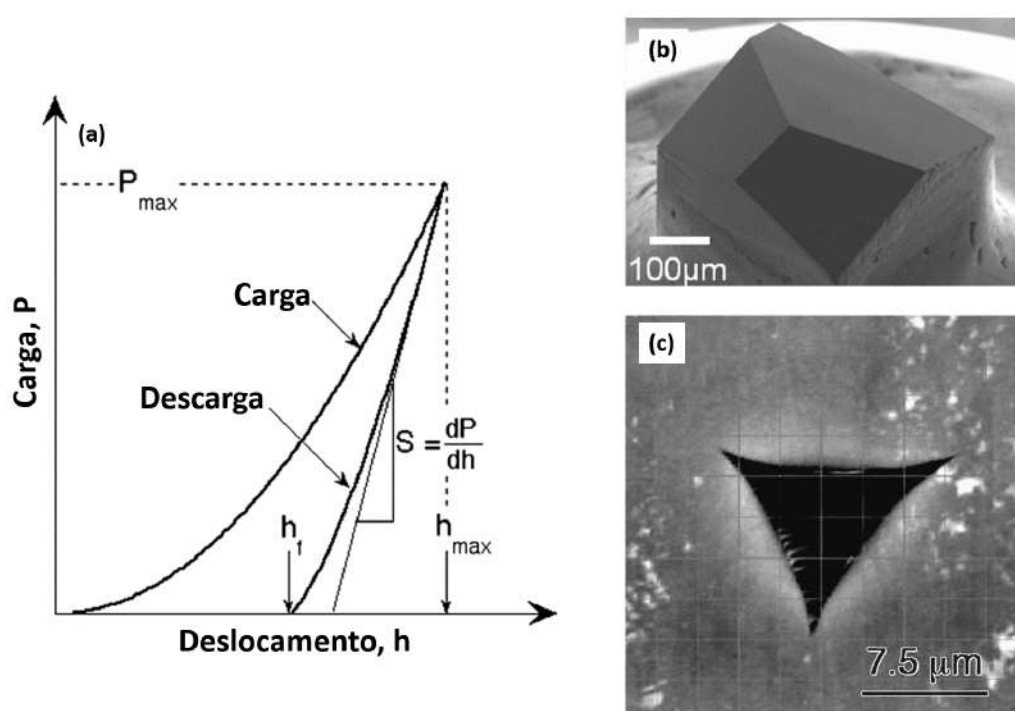


Figura 2.11: (a) Curva de indentação mostrando a relação entre a profundidade de penetração do indentador e a força aplicada. Adaptado de Oliver e Pharr [60]. (b) indentador do tipo Berkovich. Adaptado de [61]. (c) marca de indentação produzida em uma amostra de quartzo fundido. Adaptado de Oliver e Pharr [60].

Na nanoindentação uma ponta de diamante é pressionada contra a superfície sob a ação de uma força que executa ao menos um ciclo de carga e descarga. No AFM as forças aplicadas são da ordem poucos nN até poucos  $\mu N$ . Na nanoindentação estas forças podem chegar a 10 mN. Essa diferença no módulo das forças e, conseqüentemente, nas pressões aplicadas, leva a outra diferença em relação ao AFM: a ocorrência de deformações plásticas. A representação de uma curva de indentação da figura 2.11-a mostra o resultado

típico de um experimento de nanoindentação. Durante a etapa de carga a força é aumentada enquanto a ponta penetra no material. Durante a etapa de descarregamento a magnitude da força é diminuída, permitindo a recuperação da superfície.

Em geral, não ocorre a recuperação completa da superfície, pois em algum ponto do ciclo de carga as pressões ultrapassam o limite plástico. Estas deformações permanentes manifestam-se na curva de indentação como uma diferença entre as curvas de carregamento e de descarregamento. A separação entre as curvas é evidente no reposicionamento da origem da curva de descarregamento para o deslocamento  $h_f$  indicado na figura 2.11-a. Além disso, as deformações plásticas também resultam em impressões residuais de indentação. A indentação com uma ponta Berkovich (como a da figura 2.11-b) deixa uma marca triangular (Fig. 2.11-c).

Devido à ocorrência de deformação plástica em grandes profundidades de indentação, a aplicação dos modelos de Hertz fica comprometida. Por isso, dados de nanoindentação normalmente são interpretados segundo o modelo de Oliver e Pharr [20, 60].

### 2.4.1

#### Modelo de Oliver-Pharr

O modelo de análise proposto por Oliver e Pharr [20, 60] é fundamentado no cálculo da rigidez da recuperação elástica e na sua relação com a área de interação projetada. No problema posto, uma ponta é forçada contra a superfície sobre a ação de uma carga,  $P$ , cujo valor máximo  $P_{max}$  é atingido ao final do ciclo de carregamento. O deslocamento da ponta medido em relação à posição de contato com a superfície não deformada,  $h$ , também é medido durante a indentação e encontra seu valor máximo,  $h_{max}$ , no máximo do ciclo de carga. A deformação provocada pela ação do indentador estende-se para além da área de contato. A figura 2.12 ilustra o efeito indicando que a área projetada de contato é medida em uma região abaixo do limite de superfície não deformada. Também pelo efeito da deformação, a profundidade de contato,  $h_c$ , é menor do que o deslocamento do indentador. Após o descarregamento total da força  $P$ , retorna até a profundidade  $h_f$ .

Todas as variáveis descritas acima precisam ser encontradas a partir da curva de indentação. Para encontrar  $h_f$ , a lei de potência

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (2-27)$$

é ajustada aos dados experimentais. No ajuste  $\alpha$ ,  $h_f$  e  $m$  são parâmetros livres.

A partir do ajuste calcula-se a rigidez do contato,



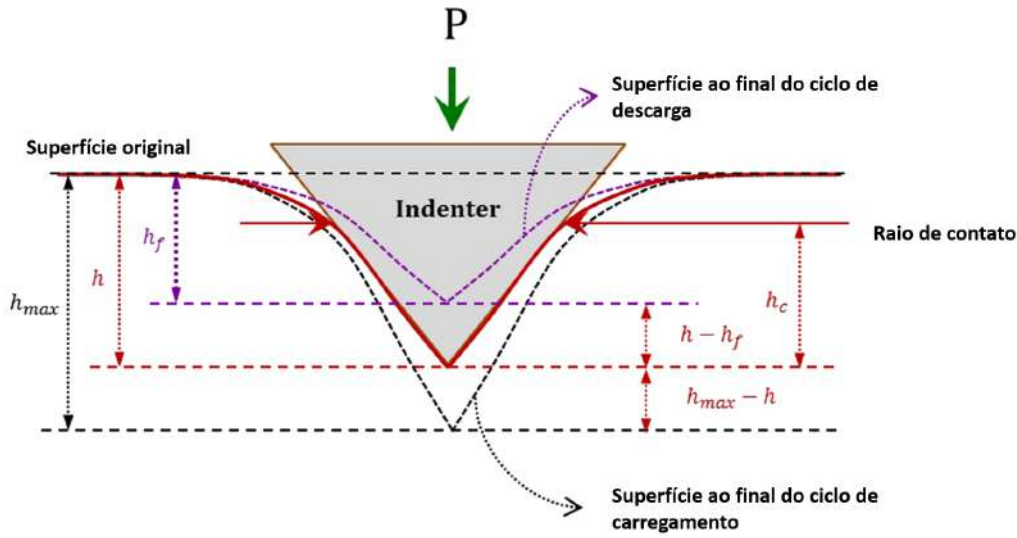


Figura 2.12: Geometria do problema da indentação sob a ação de força  $P$ . Adaptada de [62].

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad (2-28)$$

e a profundidade efetiva de indentação:

$$h_c = h_{max} - 0,75 \frac{P_{max}}{S} \quad (2-29)$$

sendo o fator de  $0,75P_{max}/S$  uma correção para descontar o deslocamento da superfície para além da área de contato.

Para um indenter rígido, a área de contato depende apenas da profundidade de indentação  $h_c$ . Suponha por hora que a forma  $A_c = A_c(h_c)$  é conhecida. Nesse caso:

$$Er = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A_c}} \quad (2-30)$$

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (2-31)$$

estão determinados a menos da calibração da área.

A calibração pode ser executada a partir de medidas com diferentes  $P_{max}$  realizadas em um material com  $Er$  conhecido. Normalmente o procedimento de calibração é realizado com cerca de 1000 medidas no quartzo fundido. Assumindo que  $Er = 69,9$  GPa, este conjunto de medidas é aplicado na equação 2-30 para gerar um conjunto de pares  $(h_c, A)$  que é ajustado pela função:

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/8} \quad (2-32)$$

sendo a constante  $C_0$  determinada pela geometria do indentador empregado e as outras constantes utilizadas como parâmetro ajuste aos dados experimentais. No caso de pontas Berkovich  $C_0 = 24,5$  [20, 60].

### 2.4.2 Equipamento

Os experimentos foram realizados no indentador UBI 700 (Hysitron) que é exibido na figura 2.13-a. Este equipamento funciona com um transdutor capacitivo (Fig. 2.13-b) que permite a medida do deslocamento do indentador e da força aplicada, a figura 2.14 mostra seu princípio de funcionamento.

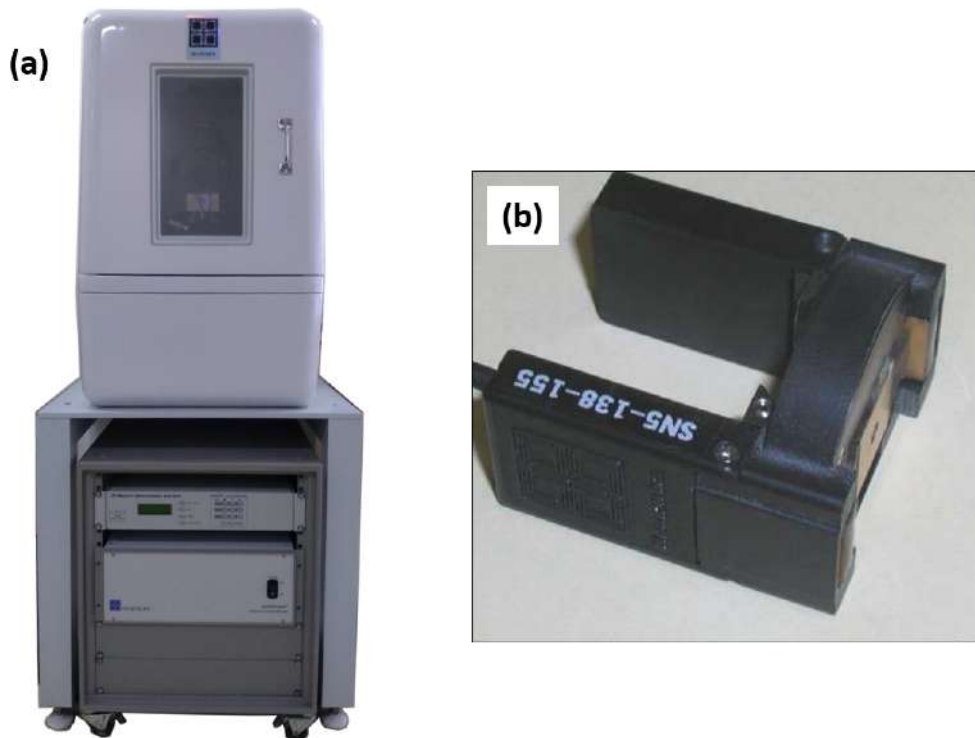


Figura 2.13: Foto do (a) indentador UBI 700 e de seu (b) transdutor. Adaptado do manual do equipamento [63].

O transdutor é um capacitor de três placas paralelas. O indentador é fixado na placa central (vermelha) que é suspensa por uma mola. Uma tensão alternada é aplicada na placa superior e outra tensão alternada, defasada de  $180^\circ$  da primeira, é aplicada na placa superior. Como resultado, a amplitude de um potencial alternado medido na placa central é proporcional ao deslocamento da placa. A força aplicada pelo indentador é controlado por uma tensão contínua (DC) entre a placa inferior e a placa central.

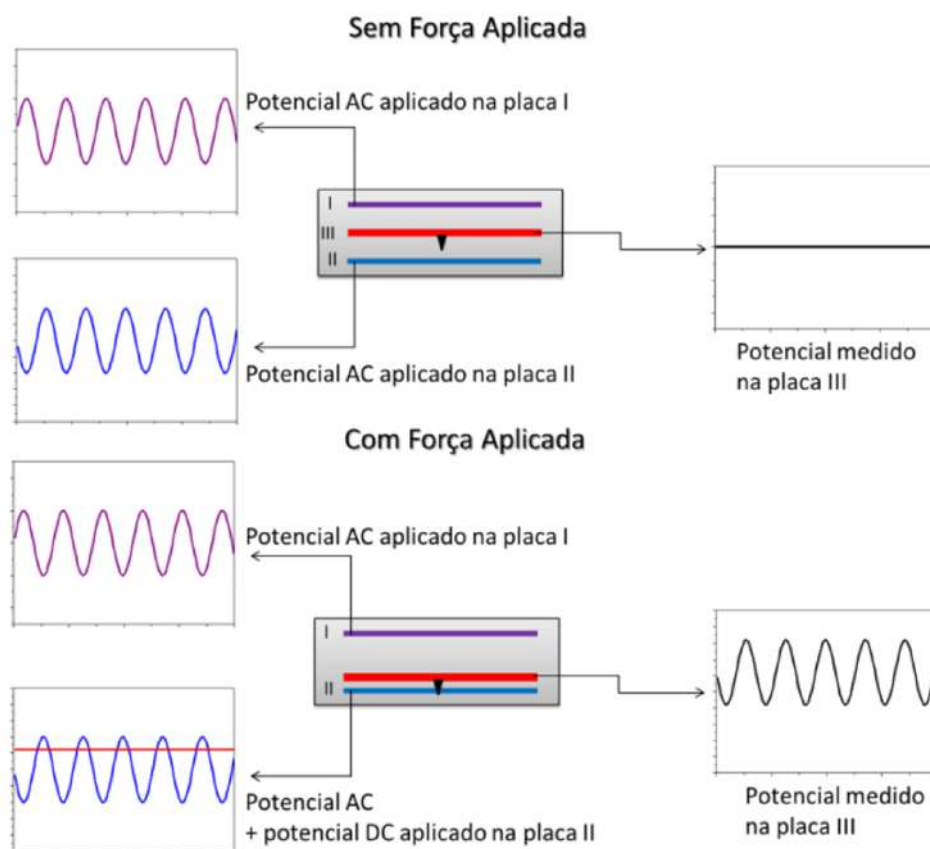


Figura 2.14: Funcionamento do transdutor capacitivo utilizado na nanoindentação. Modificado do manual [63] e de Caldas [64].

## 2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV foi utilizado como técnica auxiliar de caracterização da superfície, por isso é importante a descrição do seu funcionamento e dos modos de captura utilizados: elétrons retroespalhados (Backscattered Electron Image- BEI) e dispersão de raio-x (EDS).

A figura 2.15 mostra a representação genérica da coluna de um MEV. No topo, o catodo é uma fonte de elétrons que são acelerados pela ação do anodo. A emissão pode se dar pelo aquecimento do catodo (fonte termiônica) ou pela aplicação de uma grande tensão entre o catodo e o anodo (field emission gun - FEG). O feixe emitido é colimado por lentes magnéticas posicionadas na porção central da coluna, de onde segue para a amostra, passando através das bobinas de varredura e do detector de elétrons retroespalhados. A bobina de varredura atua com um campo magnético no feixe controlando a sua posição na superfície imageada, desta forma a varredura é realizada.

Parte do feixe de elétrons que atinge a superfície é refletida, mas parte excita uma variedade de fenômenos físicos. Os elétrons refletidos são coletados

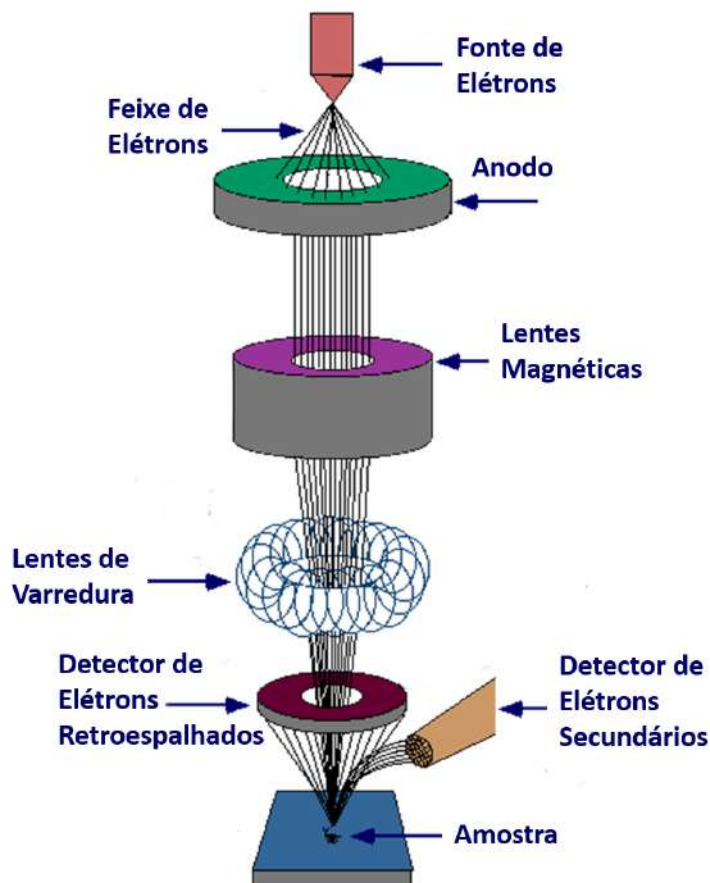


Figura 2.15: Representação esquemática da coluna de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [65]

pelo detector de elétrons retroespalhados localizado na parte inferior da coluna. Como a intensidade da reflexão é proporcional ao número atômico, este modo mostra um contraste associado à composição.

Dentre os fenômenos provocados pela interação entre os átomos da superfície e feixe de elétrons, está a emissão de raios-X. O feixe incidente arranca elétrons de uma camada interna dos átomos bombardeados. Elétrons de camadas superiores decaem em um processo que emite um espectro de raios-X característico do elemento químico. O espectro de raios-X detectado em função da energia é comparado com uma base de dados e utilizado na construção de mapas composicionais da superfície.

## 2.6 Conclusão

Nesse capítulo foram apresentadas as técnicas que serão utilizadas na caracterização das propriedades tribomecânicas de minerais identificados na superfície de amostras de folhelho. Os minerais serão previamente identificados

pela utilização do MEV/EDS e posteriormente caracterizados por AFM e NI. Outras técnicas utilizadas em aplicações específicas serão descritas no capítulo de resultados correspondente.

A ocorrência comercial de hidrocarbonetos em folhelhos levou ao crescimento do interesse na descrição das propriedades físicas destes materiais. Independentemente do apelo mais recente, é frequente a ocorrência de folhelhos atuando como rocha geradora ou como rocha capeadora em sistemas petrolíferos convencionais. Além disso, estimativas indicam que cerca de 53% dos registros sedimentares é composta por essa rocha [66] que é definida por alguns autores como um compósito natural [29] devido à sua composição que inclui tanto componentes orgânicos quanto minerais [1].

Nesta tese serão estudadas três amostras de folhelho Irati, um folhelho argiloso rico em matéria orgânica. Uma lista com os procedimentos executados em cada uma delas pode ser encontrado no Apêndice C. Este capítulo apresenta o contexto geológico relacionado à deposição do folhelho Irati, trata do processo de preparação e caracterização de amostras. Será apresentada a caracterização mineralógica da superfície por MEV, EDS e difração de raios-X (DRX).

### 3.1

#### **Folhelhos da Formação Irati**

É difícil definir o termo folhelho, como afirmado por Bjørlykke [2] e Aplin e Macquaker [1], pois o termo compreende uma grande variedade de rochas com diversas composições. Desde margas, com maior concentração de carbonato, até lamas siliciclásticas, folhelhos estão normalmente associados a rochas sedimentares formadas por uma matriz com granulometria inferior a 4  $\mu\text{m}$  que podem, ou não, apresentar fissilidade.

Neste trabalho, foram analisadas amostras de folhelho da camada inferior do membro Assistência na formação Irati, bacia do Paraná. Essa formação, conforme representado na figura 3.1-a, é composta por uma intercalação de rochas de diferentes litologias e pode ser dividida nos membros Taquaral e Assistência [67, 68].

O membro Assistência é composto por duas camadas de folhelho separadas por camadas de siltito e marga. A deposição destes folhelhos ocorreu em um ambiente marinho e hipersalino levando à formação de folhelho rico em matéria orgânica Tipo I [67, 68]. A caracterização geoquímica mostra que o

teor médio da fração em massa de carbono orgânico nos folhelhos de Irati é de cerca de 2% da massa. No membro Assistência esta fração é de 10%, com picos de 24% [67, 69]. Sua composição mineralógica mostra um predomínio de argilominerais e mica, com cerca de 40% da massa, e de quartzo, também com cerca de 40% da massa, seguidos por plagioclásios, com aproximadamente 15% da massa [70, 71].

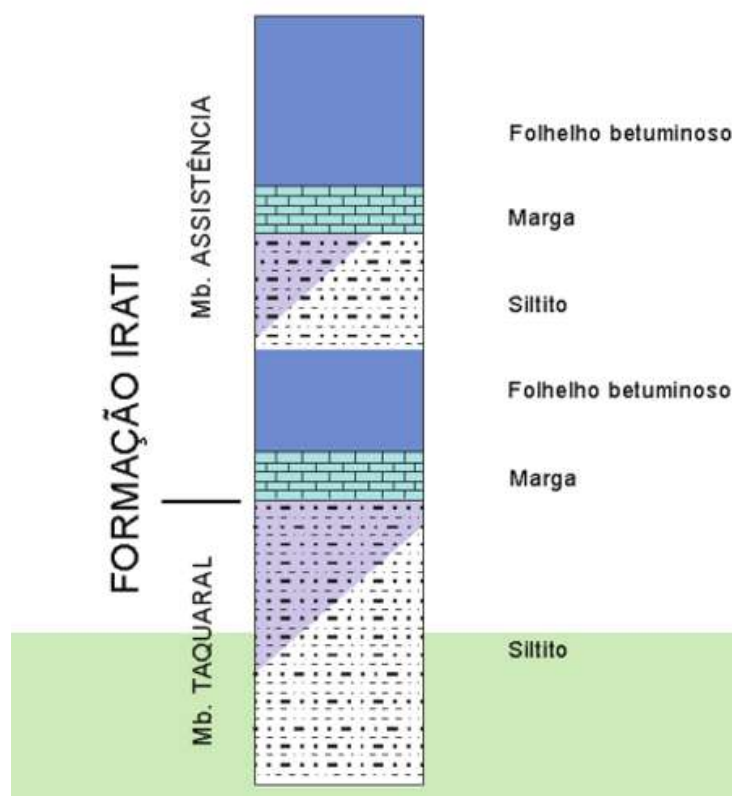


Figura 3.1: Intercalação de litologias da formação Irati. Adaptado de Milani [67].

### 3.2

#### Preparação de Amostras

Foram preparadas três amostras de folhelho do membro Assistência. A primeira delas, Irati 01, foi um fragmento isolado que será caracterizado apenas por MEV e EDS. As outras duas amostras, Irati 02 e Irati 03, foram retiradas de um mesmo plugue de 2,56 cm de diâmetro e 4 cm de altura. O mesmo plugue foi amostrado para caracterização por DRX.

A amostra Irati 01 foi incorporada a um disco de resina epóxi com 2 cm de diâmetro e 1 cm de espessura. Após o tempo de secagem de 24 horas, uma face do disco foi lixada manualmente com papel de carbetto de silício com granulometria variando de 320 até 2400 em uma máquina de polimento

metalográfico. A superfície foi polida mecanicamente com pasta diamantada com grãos de 1  $\mu\text{m}$  e finalizada com pasta diamantada com grãos de 0,25  $\mu\text{m}$ . As amostras de Irati 02 e 03 foram impregnadas em um disco de epóxi com 2,56 cm de diâmetro por cerca de 4 cm de espessura. A superfície foi polida em discos de carbetto de silício e finalizada com partículas de diamante com 0,25  $\mu\text{m}$ . Antes do uso as amostras foram lavadas com jato de etanol e seca com fluxo de difluoroetano.

### 3.3

#### Métodos

A amostra Irati 03 foi reservada para ser analisada por indentações aleatoriamente distribuídas na superfície. Já as amostras Irati 01 e Irati 02 foram utilizadas na caracterização de propriedades elásticas de minerais selecionados. Sendo, então, necessário a identificação de minerais e matéria orgânica em uma área preestabelecida. Esta identificação é realizada com o emprego conjunto do DRX e do EDS.

As micrografias ópticas de campo claro (BF) das amostras foram realizadas em um microscópio óptico de reflexão Axio Scope A.1 (Zeiss, Alemanha) usando lentes objetivas de aumento de 5 x até 50 x. Estas imagens foram usadas para a colocação das amostras entre os diferentes microscópios.

Um MEV JSM-6490-LV (JEOL, EUA) foi utilizado para caracterizar a microestrutura e a composição mineralógica da amostra Irati 01, que não foi protegida por nenhum filme de metal ou carbono para obtenção das imagens. As imagens de BSI foram adquiridas em baixo vácuo usando um feixe de elétrons de 20 keV, uma distância de trabalho de 10 mm. O EDS foi registrado em baixo vácuo foi realizada na mesma região observada no modo BEI.

Antes da aquisição de imagens no MEV, a amostra Irati 02 foi recoberta com filme de 10 nm de carbono utilizando EMITECH K950X. A caracterização da microestrutura foi feita por imagens de elétrons retroespalhados no MEV JSM 6490-LV (JEOL, USA) adquirida com feixe de 20 kV e distância de trabalho de 10 mm. Assim como anteriormente, o EDS foi registrado na mesma região. Os mapas composicionais do EDS são combinados em um mapa de cor falsa e análises pontuais de EDS foram efetuadas em grãos representativos para permitir a identificação mineralógica.

A análise mineralógica do DRX é uma inferência fundamentada na análise composicional resultante do EDS. Para auxiliar a análise, um fragmento do plugue que originou as amostras Irati 02 e 03 foi retirado e analisado pelo difratômetro de raios-X Rigaku D/MAX. Os difratogramas resultantes foram analisados no programa EVA (Bruker) para determinação das frações em massa



dos minerais.

### 3.4

#### Resultados

A figura 3.2 mostra uma fotografia das amostras Irati 01 (Fig. 3.2-a), Irati 02 (Fig. 3.2-b), e Irati 03 (Fig. 3.2-c), após o polimento. É possível notar a existência de laminações milimétricas horizontais associadas ao acamamento usualmente presente em folhelhos.

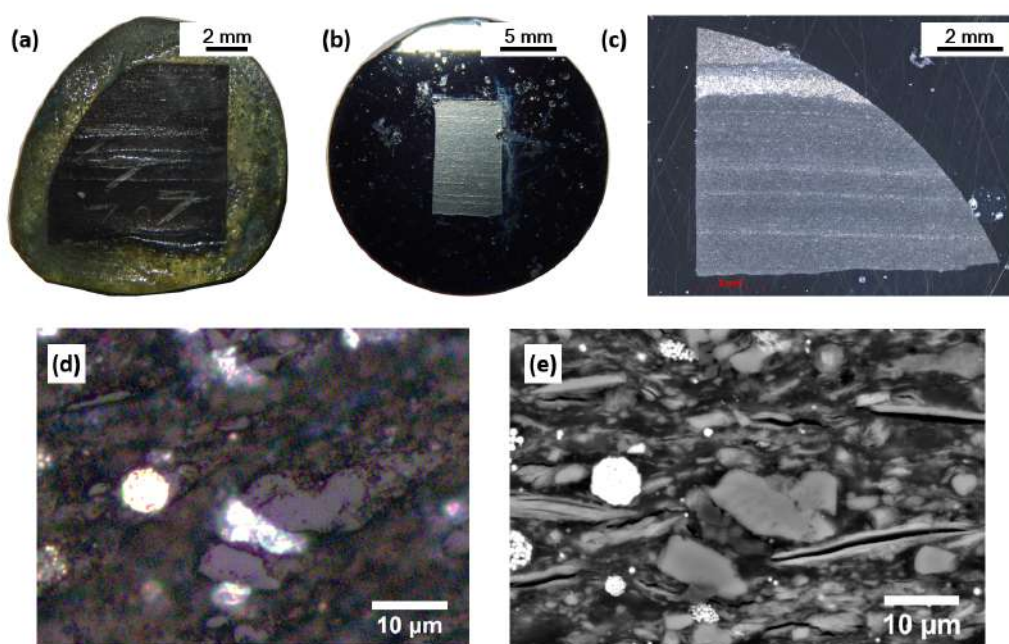


Figura 3.2: Fotografias da vista superior das amostras (a) Irati 01, (b) Irati 02 e (c) Irati 03 sobreposta à análise textural da amostra Irati 01, por (d) microscopia óptica de reflexão e (e) BEI

A heterogeneidade do folhelho é demonstrada pelo BF (Fig. 3.2-d) e pelo BEI (Fig. 3.2-e) da amostra Irati 01, escolhida como exemplo. A variação na textura e intensidade da reflexão de BF mostrada na figura 3.2-d permitem a identificação de minerais que contribuem para a localização das regiões de interesse nos diferentes microscópios. As piritas são os elementos de mais fácil identificação devido à sua coloração amarelada nas imagens de BF.

Na imagem da BEI, mostrada na Fig. 3.2-e, a maioria dos constituintes exibe aproximadamente o mesmo contraste. Exceções são observadas para a pirita e a matéria orgânica, que são mais claras e escuras do que a média, respectivamente. Poros intergranulares de poucos micrômetros cercados por matéria orgânica e microfraturas com cerca de 10  $\mu\text{m}$  de comprimento ao longo de filossilicatos foram observados.

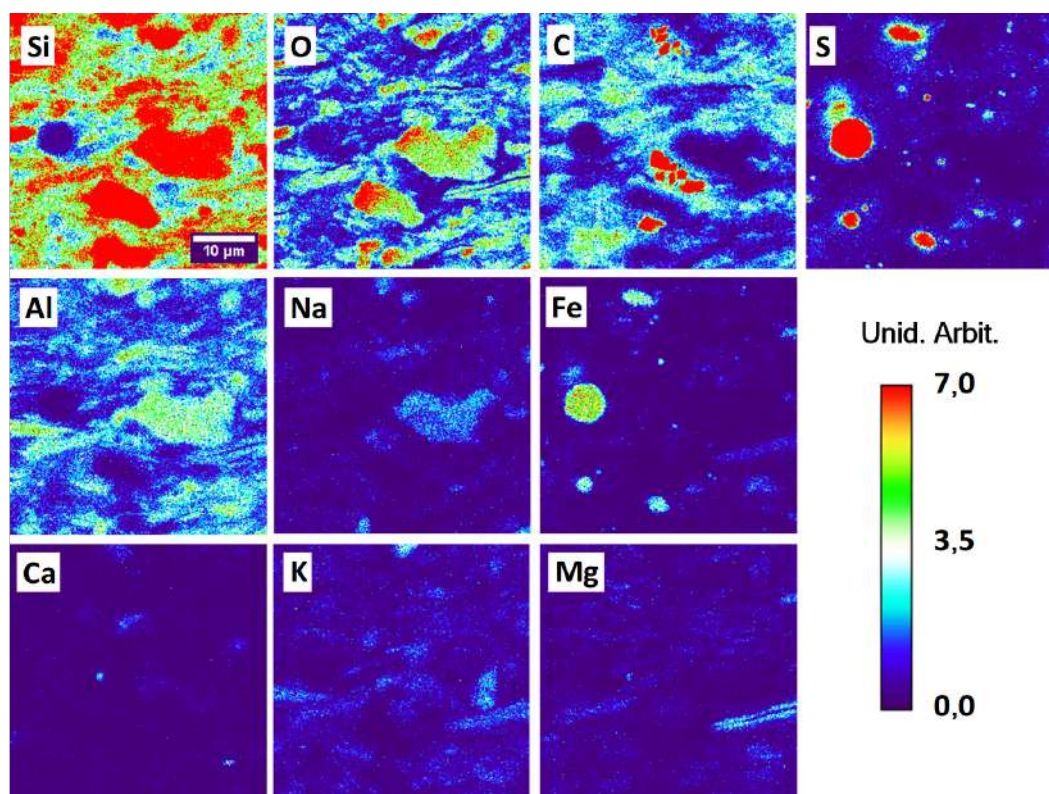


Figura 3.3: Mapa composicional da amostra Irati 01

O mapa composicional da amostra Irati 01 é exibido na figura 3.3. Cada uma das imagens apresentadas corresponde ao elemento químico identificado na própria imagem. Cores quentes são associadas a maiores concentrações deste elemento no pixel analisado. Nota-se uma predominância de Si e O devido à significativa ocorrência de silicatos e flossilicatos. Também é marcante a ocorrência associada de Fe e S, que se deve à existência de pirita. A ocorrência de carbono é interpretada como sendo ocasionada pela presença de matéria orgânica. A distribuição do carbono mostra uma tendência de alinhamento horizontal, mesma direção das laminações macroscópicas observadas na foto macroscópica.

O mapa EDS da amostra Irati 02 é mostrado na figura 3.4. Novamente os mapas de silício e oxigênio mostram a predominância de silicatos. A ocorrência mútua de apenas silício e oxigênio em determinados sítios indica a presença do quartzo. Regiões com feldspato são identificadas pela ocorrência de silício, oxigênio, alumínio, sódio e cálcio. A presença de mica foi verificada pelo hábito cristalino típico e clivagem adicionada à existência de silício, oxigênio, potássio, alumínio, magnésio e ferro em uma relação característica. A morfologia e a ocorrência de enxofre e ferro indicaram a presença de piritas. A concentração de carbono é novamente atribuída à matéria orgânica.

O interpretação do difratograma de DRX exibida no Apêndice D mostra

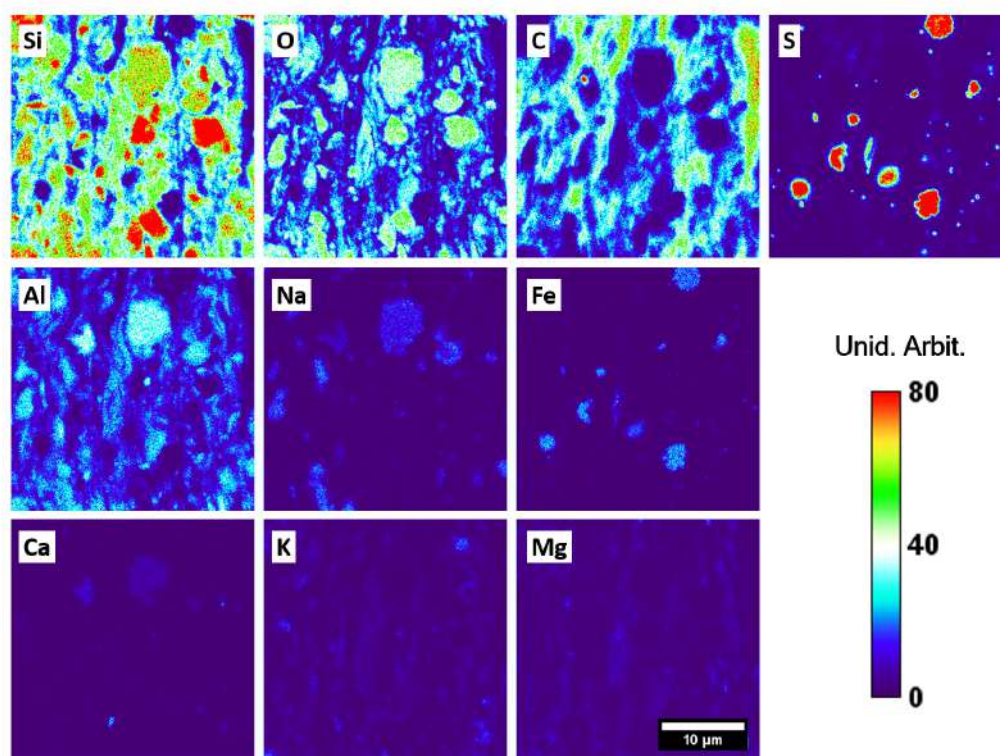


Figura 3.4: Mapa composicional da amostra Irati 02

que a maior fração dos minerais é composta por argilominerais e mica (39%) e quartzo (28%), seguidos por plagioclásio (16%), k-feldspato (9%) e pirita (8%). A ocorrência de quartzo, pirita, feldspato e filossilicatos é consistente com a caracterização por DRX reportada por outros autores [70, 72]. Considerando as ocorrências minerais identificadas no DRX, é possível utilizar análises pontuais de EDS para identificar a mineralogia de grãos específicos por MEV e EDS. As figuras 3.5 e 3.6 mostram as áreas analisadas nas amostras Irati 01 e Irati 02, respectivamente.

A identificação mineralógica da amostra Irati 01 é exibida na figura 3.5. Os minerais identificados pelas letras “a”, “b”, “c” e “d” na imagem de BEI da figura 3.5 estão associados aos espectros EDS pontuais identificados pela mesma letra. A muscovita é um mineral do grupo das micas, sendo assim, das análises pontuais reportadas apenas o K-feldspato não foi identificado na imagem.

O mesmo método de mineralogia é aplicado no EDS da amostra Irati 02 e exibida na figura 3.6. Novamente, os minerais identificados pelas letras “a”, “b”, “c”, “d” e “e” na imagem composicional de falsa cor do EDS estão associados aos espectros EDS pontuais identificados pela mesma letra. O mineral “a” é identificado como quartzo devido à predominância de Si e O no espectro EDS. Os minerais “b”, “d” e “e” pertencem à série dos plagioclásios.



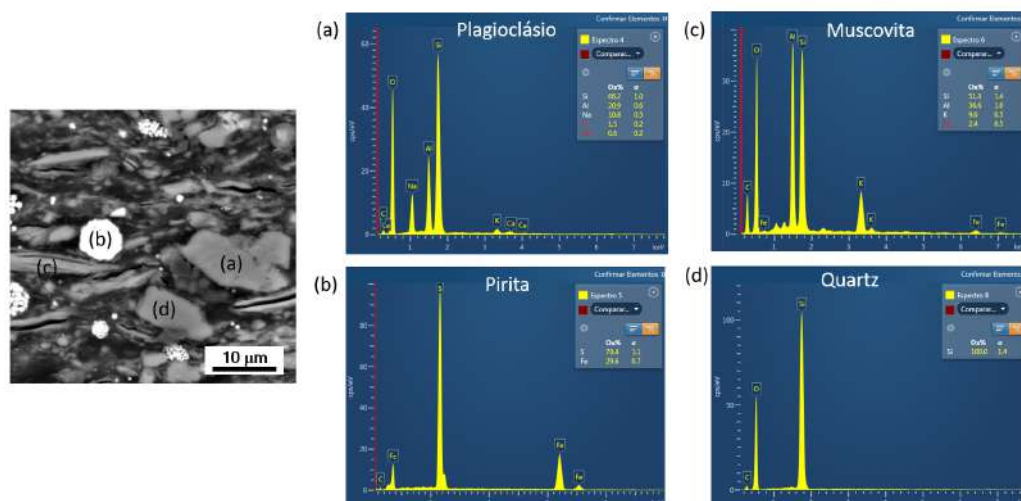


Figura 3.5: Análise EDS pontual nos minerais (a) Na-plagioclásio, (b) pirita (c) mica-muscovita e (d) quartzo identificados na imagem BEC de uma região da amostra Irati 01. A mesma letra identifica o espectro EDS correspondente ao mineral.

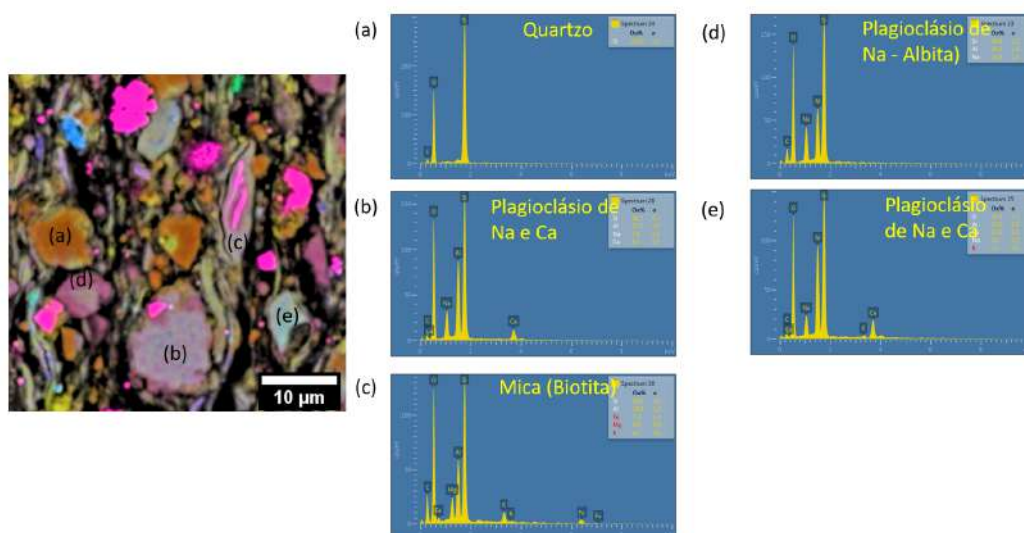


Figura 3.6: Análise EDS pontual nos minerais (a) quartzo, (b) plagioclásio (c) mica-biotita, (d) Na-plagioclásio, (e) plagioclásio identificados na imagem BEC de uma região da amostra Irati 02. A mesma letra identifica o espectro EDS correspondente ao mineral.

O plagioclásio também é uma série de minerais, cuja composição varia entre soluções sólidas de 100% albite e 100% anortita. Dentre estes três, merece destaque o mineral “d” devido ao predomínio da albite (identificada pela fração de Na). O EDS do mineral “e” mostra um predomínio de cálcio em relação ao Na, então, apesar de não ser uma grão de anortita pura, será denominado Ca-Plagioclásio. A mica também foi identificada nesta região. Desta vez com

ocorrência associada ao mineral biotita (“c”).

### 3.5

#### Conclusão

Blocos de folhelho Irati foram coletadas no membro Assistência e três amostras foram preparadas por polimento mecânico para futuras análises de LFM, AFAM e nanoindentação. Os ensaios de MEV, EDS e DRX demonstraram a ocorrência de quartzo, mica, plagioclásio, feldspatos e pirita nas regiões de interesse. As imagens macroscópicas e de BF serão usadas para permitir a identificação das mesmas regiões no AFM.

Estudos de fricção em minerais concentram-se na avaliação dos efeitos da adsorção de íons na superfície destes em ambiente aquoso. Por exemplo, as forças de fricção foram utilizadas para mapear a concentração de cádmio (Cd) em filmes de calcita e variações da fração de cálcio (Ca) em filmes de dolomita [12, 13]. Javadpour [10] investigou o uso da microscopia de força de fricção na caracterização de minerais, matéria orgânica, poros e fraturas em amostras de folhelhos.

Neste capítulo, folhelhos imaturos foram estudados por meio da utilização conjunta AFM e MEV. A observação da mesma área de interesse em ambas as técnicas permite a identificação mineralógica e a análise tribomecânica de minerais e matéria orgânica. Um novo fluxo de processamento de imagens é apresentado com vistas à medida das forças de adesão e fricção das superfícies varridas pela ponta de AFM. Os resultados foram analisados e são discutidos em termos do modelo de contato Derjaguin-Muller-Toporov (DMT).

#### 4.1

##### Modelo de Contato Mecânico

A relação de Bowden-Tabor estabelece que a força de fricção,  $F_f$ , é proporcional à área de contato entre os objetos,  $A_c$ , sendo a constante de proporcionalidade,  $\tau$ , conhecida como tensão de corte (shear strength); ou seja  $F_f = \tau A_c$  [73]. A área de contato depende da geometria dos corpos, de suas propriedades elásticas e da força normal,  $F_n$ , que os mantém em contato. Para o contato entre uma ponta esférica de raio  $R$  e um plano, o modelo de Hertz prevê

$$A_c = \pi \left( \frac{3RF_n}{4E_r} \right)^{2/3} \quad (4-1)$$

para o caso em que os efeitos da adesão,  $F_{ad}$ , são desprezáveis [35, 36]. Para o caso em que não são, existem duas alternativas limites: o modelo Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [35, 38, 39] e o modelo Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [38, 39, 40], com o limite avaliado pelo parâmetro de Tabor [39, 40]:

$$\mu_T = \frac{1}{z_0} \left( \frac{R\Delta\gamma^2}{E_r^2} \right)^{1/3}, \quad (4-2)$$

onde  $z_0$  é o ponto de equilíbrio para o potencial de interação entre as superfícies e  $\Delta\gamma$  é o trabalho da adesão.

O Modelo DMT descreve contatos nos quais  $\mu_T \ll 1$  [39, 40]. Nesses casos,

$$F_{ad} = 2\pi R\Delta\gamma \quad (4-3)$$

$$A_c = \pi \left( \frac{3R}{4E_r} (F_n + F_{ad}) \right)^{2/3} \quad (4-4)$$

$$F_f = \eta (F_n + F_{ad})^{2/3} \quad (4-5)$$

sendo  $\eta = \pi\tau(3R/4E_r)^{2/3}$ . O modelo JKR e suas equações:

$$F_{ad} = \frac{3}{2}\pi R\Delta\gamma, \quad (4-6)$$

$$A_c = \pi \left( \frac{3R}{4E_r} \right)^{2/3} \left( \sqrt{F_{ad}} + \sqrt{F_n + F_{ad}} \right)^{4/3}, \quad (4-7)$$

$$F_{ad} = \eta \left( \sqrt{F_{ad}} + \sqrt{F_n + F_{ad}} \right)^{4/3}, \quad (4-8)$$

são aplicáveis nos casos em que  $\mu_T > 5$  [39, 40].

## 4.2 Materiais

Amostras de folhelho Irati foram embutidas em resina, mecanicamente lixadas por uma sucessão de lixas com granulação (*grit*) crescente e depois polidas por partículas de diamante com  $0,25 \mu m$ . Antes das análises cada superfície foi limpa com um jato de etanol e seca com um jato de difluoroetano. Mais detalhes podem ser encontrados no capítulo 3.

### 4.3

#### Métodos

#### 4.3.1

##### Microscopia de Força Atômica

As amostras Irati 01 e Irati 02 foram levadas ao AFM para caracterização em modo contato das regiões posteriormente identificadas no microscópio óptico e no MEV. Foram utilizados os cantilêveres CONTR (Nano World, USA) e FESPW (Bruker Nano Inc., USA) com constantes de mola de 0,4 N/m e 3,6 N/m, respectivamente. O primeiro foi utilizado na identificação qualitativa de minerais e matéria orgânica na amostra Irati 01. O segundo foi previamente desgastado para estabilizar o raio da ponta e posteriormente utilizado em medidas nas duas amostras. Imagens de *Topografia*, *Erro* e *Força Lateral* foram adquiridas simultaneamente. Todas as imagens foram obtidas ao ar, a 30°C e a 20% de umidade relativa.

A imagem de *FF* em Volts é calculada pixel a pixel através da subtração entre os sinais de *força lateral* obtidos durante o movimento de ida e volta da ponta do AFM sobre a superfície. A conversão de fricção em Volts para Newtons foi realizada seguindo os procedimentos apresentados por Ruan [74], conforme descrito no Apêndice A. Resumidamente, a constante de conversão é encontrada impondo que o coeficiente de atrito medido com a ponta, varrendo ao longo do eixo maior do cantilêver, é igual ao coeficiente de atrito com a ponta varrendo transversalmente ao cantilêver. O coeficiente de atrito medido em uma amostra de silício segundo o procedimento descrito foi  $\mu = 0,18$ . Já a análise qualitativa do coeficiente de atrito linear foi realizada com considerando a *FF* normalizada por  $F_f = 0,99$ , valor medida no quartzo com  $F_n = 20$  nN.

Além das medidas de LFM, 25 curvas F-D foram registradas na amostra Irati 01 para determinação da força de  $F_{ad}$  em um exemplar mineral de quartzo evidente na região analisada. Essas medidas foram realizadas para comparação com os valores de adesão obtidos através das medidas de força lateral.

#### 4.3.2

##### Microscopia Eletrônica de Varredura

As duas amostras foram analisadas por MEV, conforme descrito no capítulo anterior. A amostra Irati 01 foi analisada sem recobrimento e em baixo vácuo. A amostra Irati 02 foi recoberta por um filme de 10 nm de carbono e suas imagens foram registradas em alto vácuo. Nos dois casos também foram registrados mapas EDS para permitir a identificação dos minerais nas regiões de interesse. Essas imagens foram colocadas às imagens de



AFM com o auxílio do programa FIJI. Desta forma, é possível selecionar regiões de interesse (ROI) nas imagens registradas pelos dois microscópios. A colocação também permite utilizar a classificação mineralógica proveniente do EDS na interpretação dos resultados do AFM.

### 4.3.3 Processamento

É possível encontrar na literatura procedimentos para cálculo do coeficiente linear e da adesão a partir do ajuste de várias imagens de  $FF$  obtidas com diferentes  $F_n$  [75, 76]. No fluxo de processamento descrito logo a seguir, o FIJI foi utilizado para registrar  $F_f$  em função de  $F_n$  pixel-a-pixel e o modelo DMT foi utilizado para calcular o coeficiente  $\eta$  e a  $F_{ad}$  nos diferentes minerais.

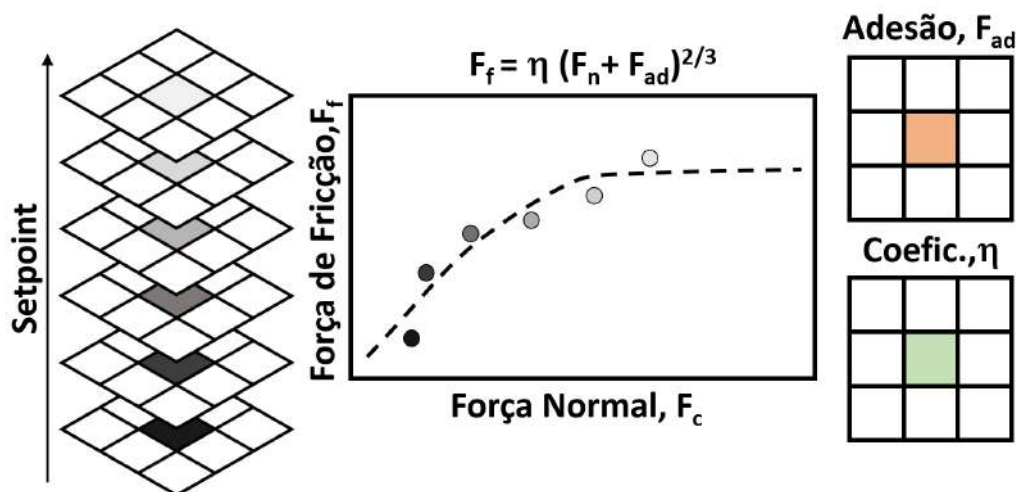


Figura 4.1: Representação gráfica do processamento executado. Neste exemplo, a fricção no pixel (2,2) em função do setpoint é ajustada pela função  $F_f = \tilde{\eta}(F_n + F_{ad})^{2/3}$  gerando um pixel na imagem de adesão  $F_{ad}$  e um pixel na imagem de coeficiente de atrito efetivo  $\tilde{\eta}$ .

Uma série de imagens de  $FF$  obtida variando a  $F_n$  foi registrada e processada no FIJI [59], conforme resumido na figura 4.1, para cálculo  $F_{ad}$  e do coeficiente  $\tilde{\eta}$  em cada pixel da imagem. Antes da análise, as imagens de  $FF$  são alinhadas usando transformações afins [77]. Estas operações permitem corrigir variações de posição e pequenas distorções geométricas introduzidas pelas varreduras sucessivas. O valor dos pixels nas imagens obtidas com diferentes  $F_n$  fornecem  $F_f$  em função de  $F_n$ .

Ainda no FIJI, o modelo DMT é ajustado aos dados obtidos tendo  $\tilde{\eta}$  e  $F_{ad}$  como parâmetros de ajuste. A força  $F_{ad}$  e o coeficiente  $\tilde{\eta}$  obtidos à cada ajuste são escritos na sua imagem correspondente. O resultado da análise da série de imagens  $FF$  resulta uma imagem de força  $F_{ad}$  e outra de  $\tilde{\eta}$ .

Os valores médios de  $F_{ad}$  e  $\tilde{\eta}$  foram medidas diretamente nas imagens adotando um desvio padrão da média como erro. O erro nos parâmetros calculados foi determinado por propagação linear de erro.

## 4.4

### Resultados

A calibração da ponta para medidas de força de fricção é trabalhosa e pode consumir muito tempo. Então, antes de realizar as medidas de propriedades tribomecânicas, verificamos a aplicabilidade do LFM na diferenciação de minerais na amostra Irati 01. Em seguida, estudamos os modelos de contato que melhor descrevem o contato a partir das imagens obtidas em uma região delimitada da amostra Irati 01 e aplicamos o método na medida das propriedades tribomecânicas na amostra Irati 02.

#### 4.4.1

##### Identificação de minerais e matéria orgânica

A figura 4.2 mostra um recorte da imagem de BSI em conjunto com os canais *Topografia*, *Erro* e *FF* do AFM. A imagem da BSI mostrada na Fig. 3-a mostra um grão de pirita, com  $5\ \mu\text{m}$  de diâmetro, envolto por matéria orgânica e silicatos. A topografia do AFM, na Fig. 3-b, mostra uma variação na escala vertical de  $2,0\ \mu\text{m}$  com a pirita  $\sim 0,5\ \mu\text{m}$  acima da altura média da superfície. A imagem de *Erro*, mostrada na Fig. 3-c, destaca as altas variações de frequência espacial associadas aos poros intercristalinos na pirita. Na imagem de *FF* (Fig. 3-d), minerais como pirita e quartzo são mostrados envoltos por filossilicatos e matéria orgânica.

Imagens de força de fricção obtidas com diferentes  $F_n$  são mostrados na figura 4.3 junto aos histogramas de intensidade de pixel correspondentes. Nessas imagens, à região circular com pixels de intensidade inferior a intensidade do fundo corresponde à uma pirita. Ao lado esquerdo da pirita, identifica-se um grão de quartzo. Na imagem da figura 4.3-a, adquirida com  $F_n = 01\ \text{nN}$ , a  $F_f$  entre a pirita (quartzo) e a ponta do LFM é 35% (7%) menor que a fricção medida no fundo. O histograma correspondente a figura 4.3-a mostra um único pico com um valor médio de 75 mV e uma assimetria positiva. Na figura 4.3-b, à medida que  $F_n$  é aumentada para 10 nN, a diferença entre as  $F_f$  medida na pirita (quartzo) e no fundo aumenta para 41% (28%). O histograma mostra dois picos localizados a 73 mV e 104 mV. Na imagem registrada com  $F_n = 20\ \text{nN}$ , a diferença da  $F_f$  aumenta para 43% (31%). Os picos no histograma deslocam-se para 90 mV e 144 mV, respectivamente. O primeiro

pico é atribuído à pirita e ao quartzo, enquanto o segundo pico é atribuído aos flossilicatos e à matéria orgânica.

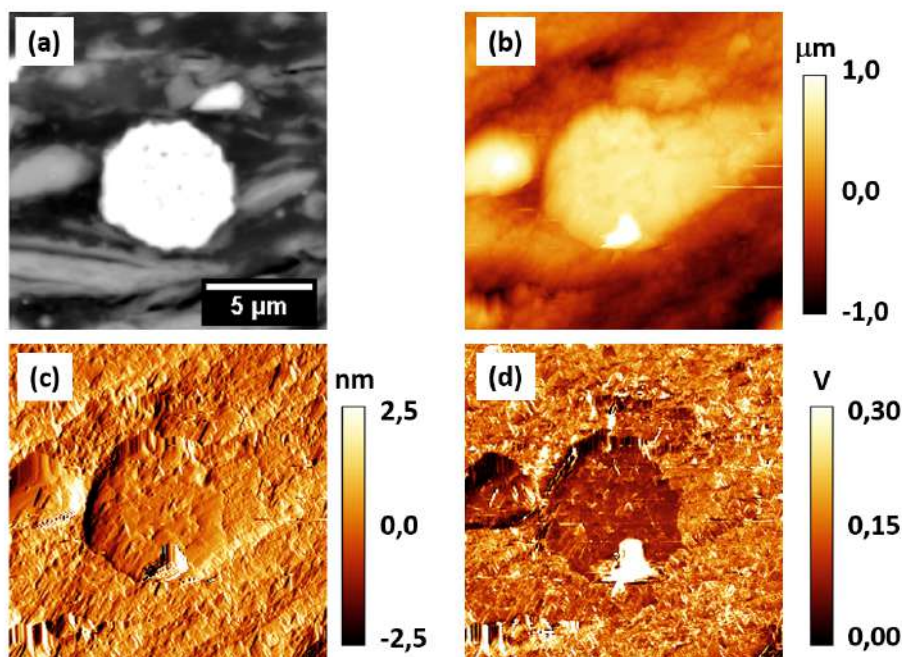


Figura 4.2: Imagens SEM e AFM perto de um grão de pirita. a) BSI, b) *Topografia* AFM, c) *Erro* e d) *FF*.

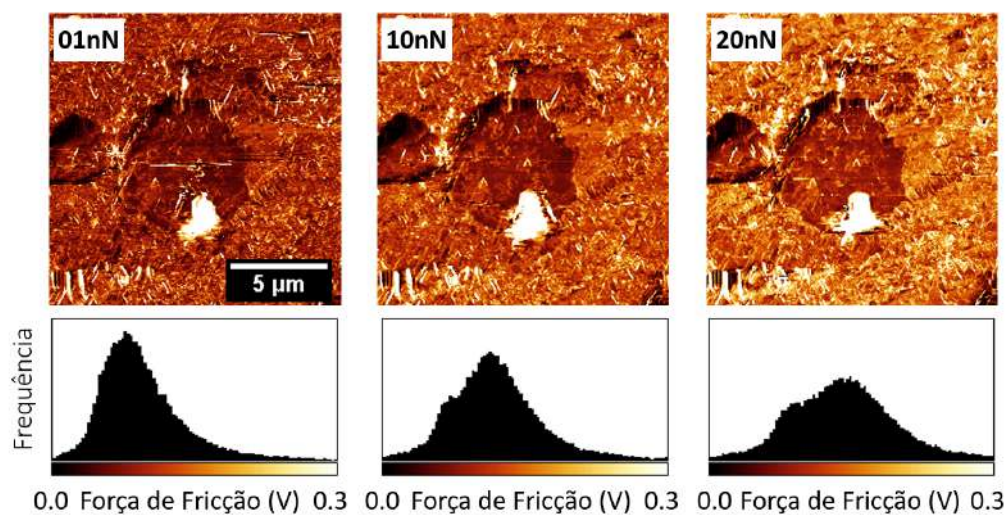


Figura 4.3: Imagens de *FF* (superior) e histogramas (inferior) para as diferentes  $F_n$  aplicadas.

A figura 4.4 mostra as medições de  $F_f$  em ROI específicas. Na figura 4.4-a a imagem MEV mostra as ROI contendo matéria orgânica (MO), pirita (Py) e mica-muscovita (Ms). Os contornos das ROI foram sobrepostos às imagens

de  $FF$  (Fig. 4.4-b). Na figura 4.4-c, histogramas da  $F_f$  entre a ponta e a pirita, a mica e a matéria orgânica adquirida a uma carga normal de 20 nN são apresentados e normalizados pela fricção no quartzo. As forças de atrito na matéria orgânica, pirita e mica foram medidas em  $160 \pm 20$  mV,  $103 \pm 9$  mV e  $140 \pm 10$  mV, respectivamente. Na figura 4.4-d, a força de atrito em função da carga normal é apresentada. A razão entre o atrito normalizado e a carga normal foi medida como  $0,016 \pm 0,006$  1/nN,  $0,023 \pm 0,008$  1/nN e  $0,034 \pm 0,012$  1/nN para pirita, mica e matéria orgânica, respectivamente.

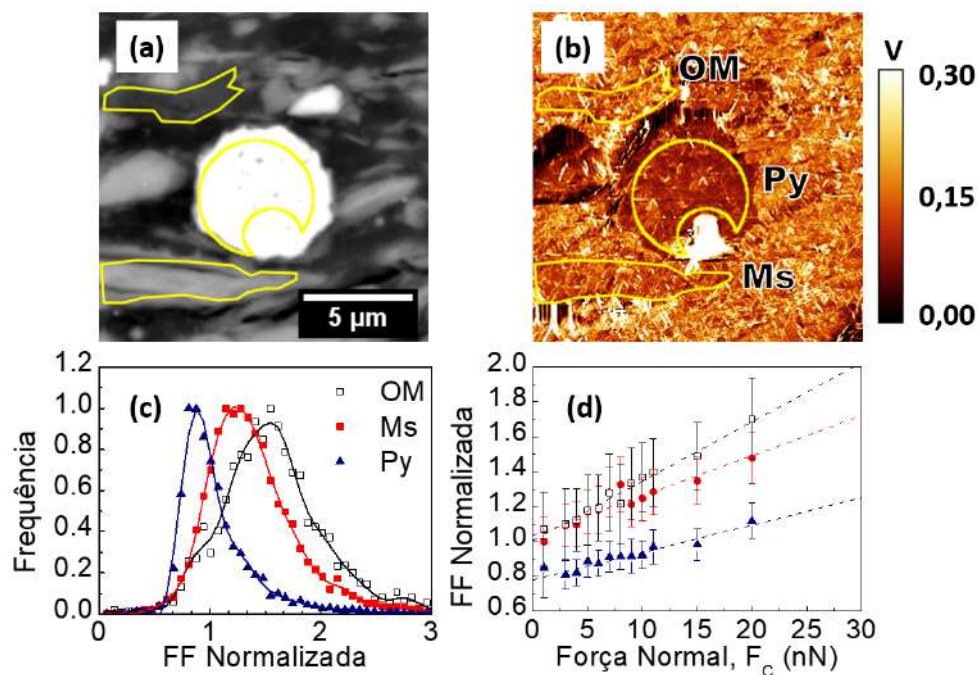


Figura 4.4: (a) Seleção de ROI da matéria orgânica (MO), pirita (Py) e muscovita (Ms) no MEV. (b) A sobreposição dos contornos de ROI na imagem  $FF$  normalizada. (c) Distribuição da força de atrito normalizadas medidas a uma carga normal constante de 20 nN e (d) forças de atrito normalizadas em função da carga normal para MO, Py e Ms são mostradas em quadrados abertos, triângulos azuis e quadrados vermelhos, respectivamente.

Na figura 4.5, ROI adicionais foram escolhidos para análise. A imagem MEV (Fig. 4.5-a) foi usada para selecionar ROIs cujos contornos foram sobrepostos com a imagem da força de atrito (Fig. 4.5-b). Essas regiões adicionais incluem matéria orgânica (MO) e um mineral de quartzo (Qtz). Os histogramas da figura 4.5-c mostram a distribuição da força de atrito para as regiões de matéria orgânica e quartzo. A força média de atrito foi medida em  $160 \pm 10$  mV e  $100 \pm 20$  mV para matéria orgânica e quartzo. As razões entre o atrito normalizado e as cargas normais foram medidas como sendo de  $0,031 \pm 0,001$  1/nN e  $0,007 \pm 0,002$  1/nN, respectivamente.



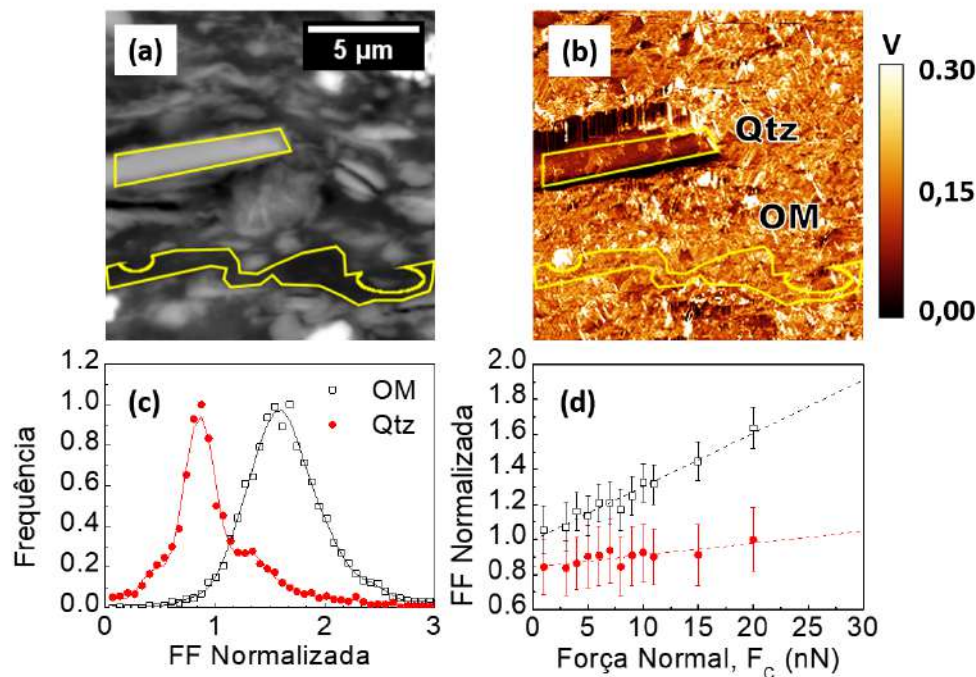


Figura 4.5: (a) Regiões identificadas como matéria orgânica (MO) e quartzo (Qtz) no MEV. (b) A sobreposição dos contornos de ROI na imagem FF. (c) Distribuição da força de atrito a uma carga normal constante de 20 nN e (d) forças de atrito em função da carga normal para MO e Qtz são mostradas em quadrados abertos e círculos vermelhos, respectivamente.

#### 4.4.2

##### Validação do Modelo Dejarguin-Mueller-Toporov

A aplicação do ajuste do modelo DMT aos dados de fricção em função da força normal foi testada em um grão de quartzo selecionado na amostra Irati 01. Nesta região foram registrados a força de fricção, medida com a ponta FESPW, em função da força normal, além de uma série de 25 medidas de curva força distância no quartzo. Tanto o ajuste DMT, quanto a análise das curvas F-D fornecem a  $F_{ad}$ , de modo que a qualidade do ajuste poderá ser testado.

Assim como na aplicação anterior, a figura 4.6 mostra uma imagem de BSI, a *Topografia*, *Erro* e *FF* na mesma região. A imagem BSI mostrada na Fig. 4.6-a mostra um grão de quartzo, com  $\sim 10 \mu\text{m}$  de comprimento, envolto por matéria orgânica e outros silicatos. A topografia do AFM, na Fig. 4.6-b, mostra uma variação na escala vertical de  $2,0 \mu\text{m}$  com o quartzo aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  acima da altura média da superfície e rugosidade RMS de 43 nm medida no grão de quartzo. A imagem de *Erro*, mostrada na Fig. 4.6-c, destaca as bordas dos minerais além das altas variações de frequência espacial associadas a marcas de polimento. Na imagem *FF* (Fig.

4.6-d), o quartzo aparece centralizado.

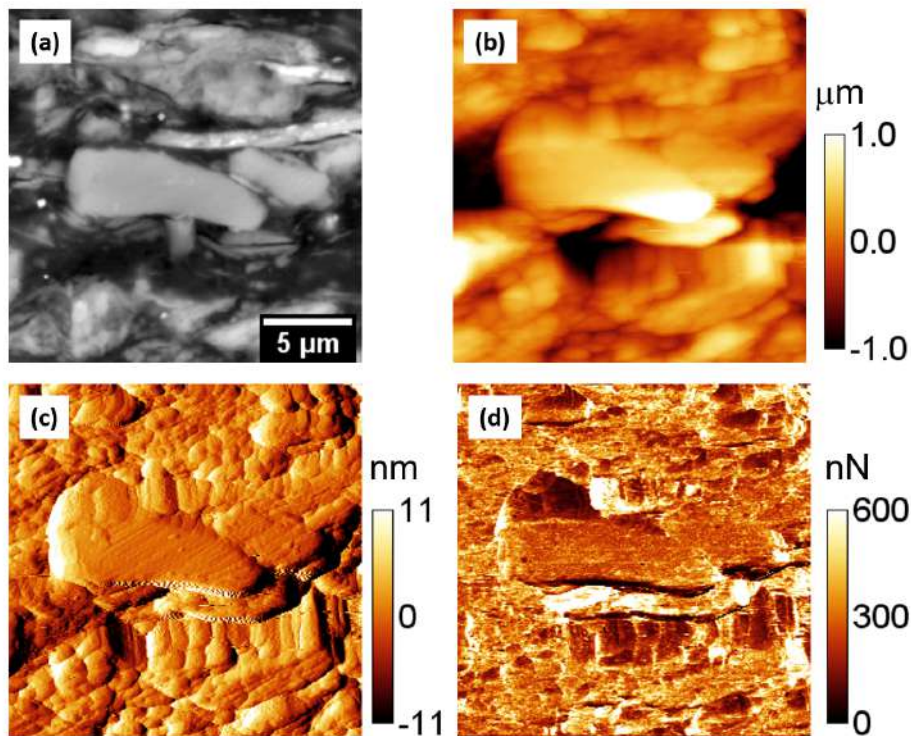


Figura 4.6: Imagens de MEV e AFM em torno de um grão de quartzo. (a)BSI, (b) *Topografia*, (c) *Erro* e (d) *FF*.

A evolução do contraste da imagem da força de atrito em função de  $F_n$  aplicada é mostrada nos histogramas da Fig. 4.7. O valor médio da força lateral obtida a 65 nN é  $90 \pm 57$  nN, cresce para  $201 \pm 92$  nN quando a força normal é 517 nN e para  $280 \pm 149$  nN quando  $F_n=1036$  nN. Sob o efeito das mesmas forças normais, a  $F_f$  no quartzo evolui de  $66 \pm 20$  nN, para  $176 \pm 29$  nN e para  $239 \pm 41$  nN. Em todas as três forças analisadas o quartzo aparece com um tom escuro sobre um fundo cuja intensidade cresce com a força normal, como esperado.

A curva F-D mostrada na figura 4.8-a foi extraída do conjunto de 25 medidas realizadas no quartzo, mostra uma pronunciada força de adesão (pull-off) com módulo de 226 nN. O descolamento ocorre quando uma força atrativa exercida no sensor pelo cantiléver alcança módulo igual ao da força  $F_{ad}$  entre o sensor e a superfície. Sendo assim, à média das 25 medidas nesse mineral corresponde a força força de adesão  $F_{ad} = 241 \pm 93$  nN. Na figura 4.8-b os quadrados pretos correspondem a variação da força de fricção medida no quartzo em função de  $F_n$ . A curva vermelha e a curva azul representam os ajustes experimentais dos modelos DMT e JKR, respectivamente, considerando  $\tilde{\eta}$  como parâmetro de ajuste e a adesão fixa no valor medido nas curvas F-D. Observa-se que o modelo DMT (com  $\tilde{\eta} = 2,00 \pm 0,07 \text{ nN}^{1/3}$ ) é o que melhor

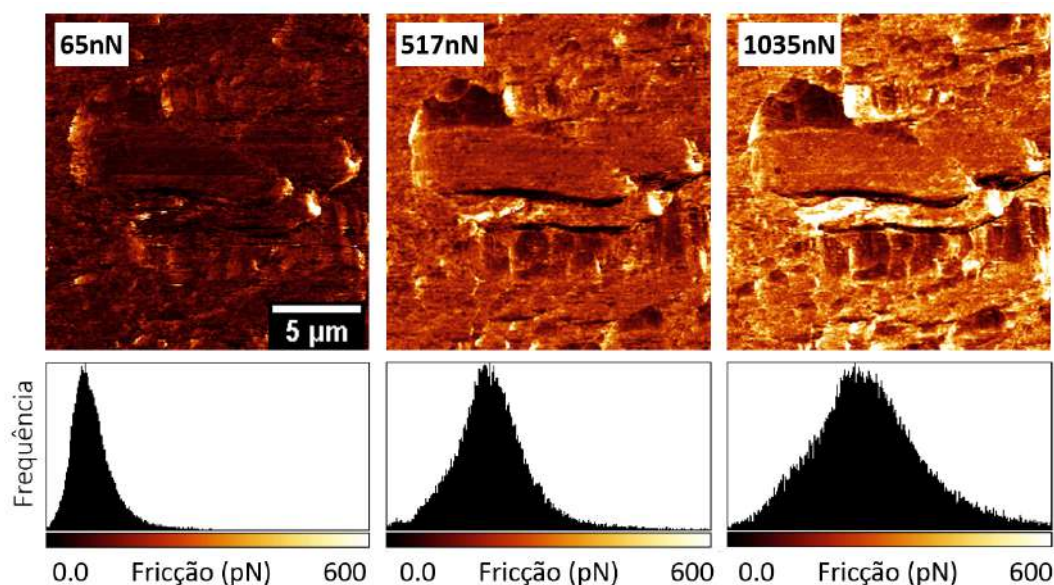


Figura 4.7: Imagens de  $FF$  (topo) e seus respectivos histogramas para as diferentes forças normais indicadas na imagem. O conjunto mostra a influência da força normal no contraste.

descreve os dados experimentais, por isso será utilizado na inversão pixel a pixel da imagem.

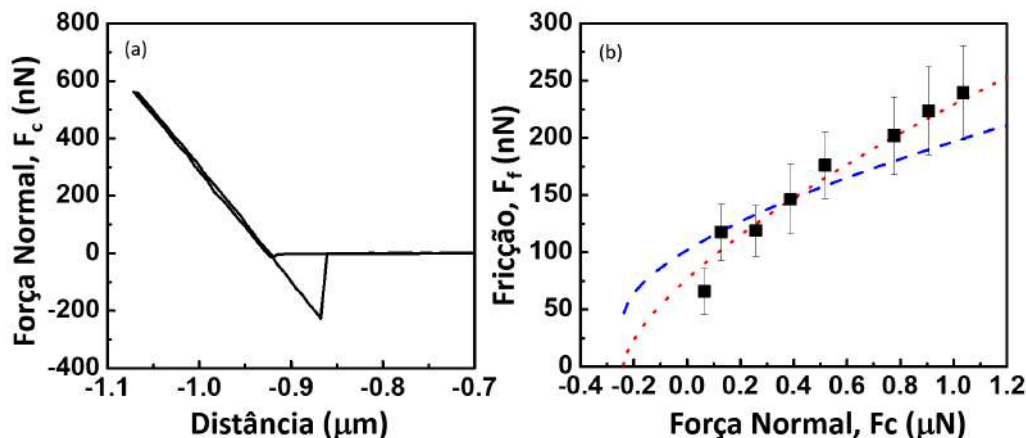


Figura 4.8: (a) Curva F-D típica medida no quartzo. (b) Ajuste dos modelo DMT (curva vermelha pontilhada) e JKR (curva azul tracejada) aos pontos experimentais (quadrados pretos). As barras verticais correspondem à erros experimentais de um desvio padrão da média.

O ajuste do modelo DMT realizado pixel a pixel nas imagens obtidas com diferentes  $F_n$  foi usado para calcular a adesão (Fig. 4.9-a) e o coeficiente  $\tilde{\eta}$  (Fig. 4.9-b) em toda região. O  $R^2$  do ajuste também é mostrado como uma imagem independente (Fig. 4.9-c). No grão de quartzo central temos  $\tilde{\eta} = 2,1 \pm 0,4$   $nN^{1/3}$ ,  $F_{ad} = 205 \pm 170$  nN,  $R^2 = 0,9 \pm 0,1$ .



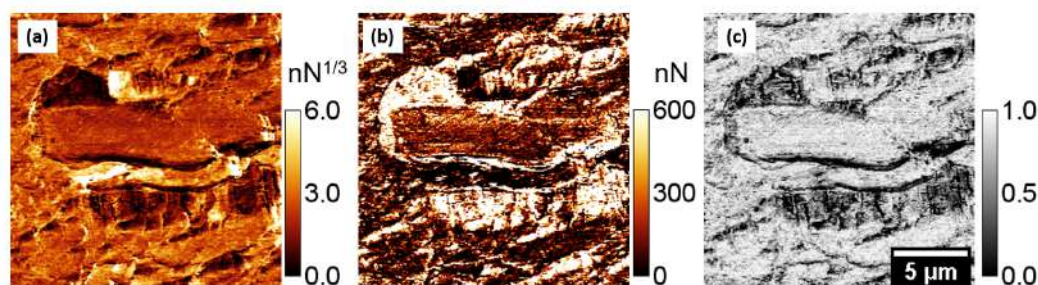


Figura 4.9: Imagens resultantes do ajuste: (a) o coeficiente  $\tilde{\eta}$ ; (b) a força  $F_{ad}$  e (c) o  $R^2$ .

#### 4.4.3

##### Caracterização Tribológica

O procedimento foi repetido em uma região de  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  para amostra Irati 02. O BSI da figura 4.10-a mostra grãos de mineralogias diversas envolvidos por uma matriz de matéria orgânica. A topografia (Fig. 4.10-b) revela variação de cerca de 300 nm entre o ponto mais baixo e o mais alto. A rugosidade RMS varia entre 10 e 20 nm nos minerais identificados. Ao lado, a imagem de fricção (Fig. 4.10-c) medida a 990 nN mostra três fases. A fase de maior fricção é composta pela matéria orgânica, a fase intermediária compreende os argilominerais e a mica e a fase com menor fricção composta por quartzo e plagioclásio.

O mapa de  $\eta$  (Fig. 4.10-d) repete a distribuição de fases descrita para o mapa  $FF$  (Fig. 4.10-c). Os limites inferior e superior são encontrados na pirita ( $\eta = 1,9 \pm 0,2 \text{ nN}^{1/3}$ ) e a matéria orgânica ( $\eta = 4,1 \pm 0,5 \text{ nN}^{1/3}$ ), respectivamente. A adesão calculada (Fig. 4.10-e) varia entre 0 e 600 nN, tendo registrado  $312 \pm 113 \text{ nN}$  no quartzo. O  $R^2$  não mostra qualquer relação com a topografia tendo alcançando valores satisfatórios na maior parte da imagem.



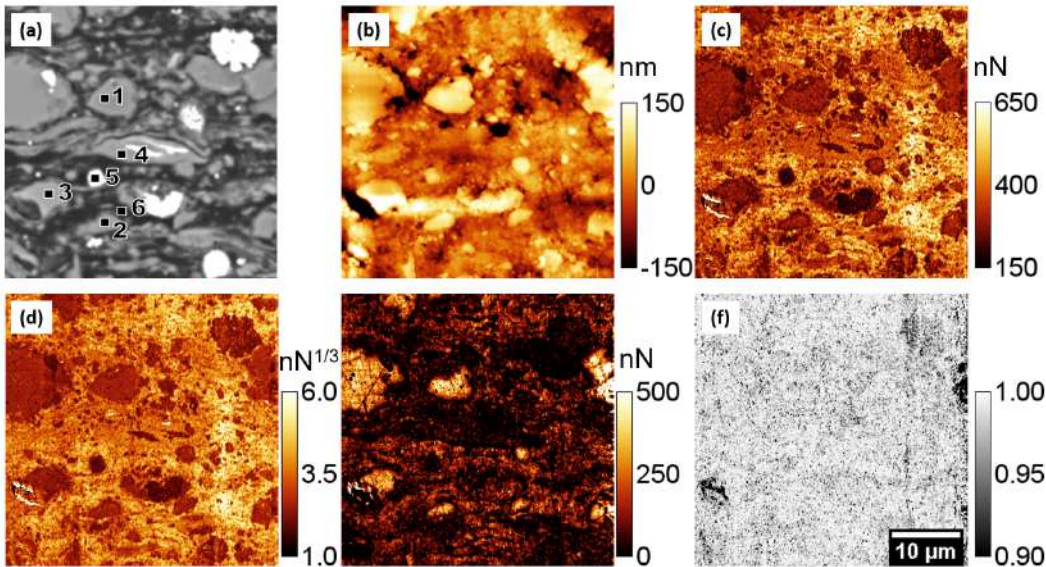


Figura 4.10: Região da amostra Irati 02 analisada por (a) BSI, (b) *Topografia* e (c) *FF* medidos com  $F_n = 990$  nN. A aplicação do ajuste do modelo DMT resulta (d) no coeficiente  $\tilde{\eta}$ , (e) na força  $F_{ad}$  e (f) no  $R^2$ . O pontos numerados na imagem (a) indicam quartzo (1), Na-plagioclásio (2), o Ca-plagioclásio (3), mica-biotita (4), pirita (5) e MO (6).

Tabela 4.1: Propriedades calculadas a partir do coeficiente  $\tilde{\eta}$  e da  $F_{ad}$  medidos nas imagens. Foi considerado  $R= 256 \pm 13$  nm. Os módulos elásticos foram calculados a partir de dados disponíveis em *handbooks* [78, 79].

Componente	$E_r(GPa)$	$F_{ad}(nN)$	$\tau (GPa)$	$\Delta\gamma(mJ/m^2)$	$a(nm)$
Quartzo	63	$312 \pm 113$	$0,37 \pm 0,04$	$193 \pm 80$	17
Na-Plagioclásio	56	$273 \pm 97$	$0,35 \pm 0,04$	$169 \pm 69$	18
Ca-Plagioclásio	70	$303 \pm 73$	$0,38 \pm 0,04$	$188 \pm 31$	16
Mica - Biotita	32	$49 \pm 49$	$0,33 \pm 0,04$	$31 \pm 32$	20
Pirita	114	$20 \pm 26$	$0,42 \pm 0,05$	$12 \pm 17$	13
Matéria Orgânica	16	$154 \pm 76$	$0,25 \pm 0,02$	$96 \pm 52$	36

O coeficiente  $\eta$  e a força de adesão são dependentes do raio da ponta. Para permitir a comparação com dados da literatura, o raio da ponta,  $R=256 \pm 13$  nm, e módulos elásticos dos minerais disponíveis na literatura [78, 79] foram utilizados para calcular a tensão de resistência ao cisalhamento,  $\tau$ , e o trabalho da adesão,  $\Delta\gamma$ . Os minerais quartzo, Na-plagioclásio, o Ca-plagioclásio, mica-biotita e pirita medidos estão identificados na imagem 4.10-a

e elencados na tabela 4.1 juntamente com o raio de contato estimado em cada mineral para força de  $F_n = 990$  nN . As propriedades calculadas na matéria orgânica foram incluídas na tabela considerando o módulo de indentação 16 GPa, correspondente ao valor médio da distribuição dos valores medidos por Li et al. [25].

## 4.5

### Discussão

As imagens de *Topografia*, *Erro* e *FF* obtidas no AFM equipado com a ponta CONTR permitiram a identificação da mica, pirita e quartzo em um fundo amorfo que foi associado à MO e argilominerais. A análise das imagens de fricção em conjunto com as imagens de MEV permitiu avaliar a relação entre a  $F_n$  e a  $F_f$  nas regiões selecionadas. A inclinação da reta obtida, proporcional ao coeficiente de atrito, cresce na seguinte ordem: MO, mica, quartzo e pirita. Sabendo-se que os modelos de contato associam a fricção à área de contato e que a área de contato depende do módulo de Young reduzido, o resultado sugere que a fricção pode ser utilizada na identificação de minerais e que o contraste está associado à variação de propriedades elásticas. Para avaliar a hipótese, o ensaio foi repetido com uma ponta FESPW calibrada e o modelo de contato foi avaliado.

Os ensaios de  $F_f$  em função da  $F_n$  realizados em um grão de quartzo da amostra Irati 01 mostraram que o modelo DMT ajusta-se melhor aos dados do que o modelo JKR. O valor médio do  $F_{ad}$  calculado pixel a pixel pelo modelo DMT no quartzo também é comparável à força de adesão medida nas curvas F-D. O sucesso na descrição dos dados pelo modelo DMT pode ser analisado em termos da constante de Tabor. Considerando o valor típico de  $z_0 = 0,3$  nm, é possível verificar que  $\tilde{\mu}_T$  varia entre 0,05, na pirita, e 0,45, no quartzo. O valor mais alto ocorre na MO, quando  $\mu_T = 0,7$ . O modelo JKR só é válido quando  $\mu_T > 5$ , portanto não deve descrever o experimento. Já o modelo DMT é seguramente válido nos casos em que  $\mu_T < 0,1$  [39, 40]. Outros autores relataram a sua aplicação no limite  $\mu_T < 1$ , em acordo com o observado aqui [80].

Uma vez que o modelo para descrever a mecânica do contato foi determinado, a adesão pôde ser calculada pixel a pixel em uma região da amostra Irati 02 e os resultados utilizados para calcular o trabalho da adesão e a tensão de resistência ao cisalhamento. É difícil encontrar referências relatando medidas do trabalho da adesão em minerais, principalmente em rochas. Em geral a adesão em experimentos de AFM com pontas de raio 10 nm é da ordem de 5 nN, logo o trabalho da adesão é da ordem de 100 mJ/m<sup>2</sup>. Conforme visto

em todos os componentes listados na tabela, com exceção da pirita e da mica. Mais especificamente, para o caso de folhelhos, Javadpour [10] mediu adesões entre 5 e 27 nN com uma ponta de raio 30 nm em minerais não identificados de uma amostra de folhelho. Estas medidas indicam uma variação de  $\Delta\gamma$  entre 27 e 143 mJ/m<sup>2</sup>, também de acordo com os valores reportados aqui. O  $\Delta\gamma$  reportado para matéria orgânica está de acordo com os valores medidos em betume [81] (entre 68 e 110 mJ/m<sup>2</sup>) e em asfaltenos [82] (161 mJ/m<sup>2</sup>).

Em relação a pirita, trabalhos de adesão entre 0,4 e 2,4 mJ/m<sup>2</sup> foram reportados [83]. Valores menores do que os obtidos aqui. A pirita é formada por grãos menores. Então, apesar do grão selecionado parecer uniforme na escala observada, ele provavelmente é constituído de grãos menores. Nesse caso a diferença entre as medidas de  $\Delta\gamma$  na pirita podem estar relacionada a dificuldade em posicionar a ponta exatamente sobre os grãos.

Também merece comentário o resultado dos cálculos das propriedades tribomecânicas da matéria orgânica. No cálculo da tensão de corte foi utilizado o valor reportado por Li et al. [25], mas o valor do módulo de indentação da matéria orgânica pode variar dentro da mesma amostra [9] e autores diferentes reportam módulos de indentação entre  $E_r = 6$  GPa [27] e  $E_r = 35$  GPa [28].

Diversos parâmetros podem alterar o resultado final das medidas. Wilkinson [23], aponta o efeito da variação lateral da altura dos grãos no módulo elástico previsto por nanoDMS. De fato, variações de altura da ordem de 1  $\mu$ m observadas nas amostras, em especial na amostra Irati 01, podem alterar o resultado da adesão e do módulo elástico. O mapa de  $R^2$  identifica estas regiões. Não é recomendado que estas regiões sejam levadas em consideração na determinação da  $\tau$  e  $\Delta\gamma$  para os diferentes minerais identificados na rocha.

## 4.6

### Conclusão

Foi mostrado que é possível diferenciar os minerais presentes nas amostras de folhelho Irati mecanicamente polidas entre si e da matéria orgânica. A comparação do ajuste dos modelos JKR e DMT aos dados de força de fricção versus força normal registrado no quartzo mostrou que o modelo DMT é o que melhor representa os dados, tal como previsto pela coeficiente de Tabor. Foi desenvolvido um método para o ajuste do modelo DMT em imagens medidas com diferentes forças normais como forma de calcular a resistência ao cisalhamento e a adesão. Os resultados dos ajustes feitos em diferentes amostras mostraram-se coerentes entre si. Além disso o trabalho da adesão mostra-se de acordo com os valores reportados na literatura para os minerais encontrados.

Foi verificado no capítulo anterior que é possível diferenciar minerais e matéria orgânica a partir de imagens de LFM devido à variação de propriedades mecânicas. Isso motiva a tentativa de obter imagens do módulo de indentação de amostras de folhelho para caracterização dos minerais e da matéria orgânica.

Diferentes técnicas têm sido aplicadas na caracterização de propriedades elásticas de minerais individuais e matéria orgânica em folhelhos, notadamente nanoindentação [18, 84], nanoDMA [23, 85] e PeakForce QNM [25, 26]. A nanoindentação é uma medida destrutiva, de baixa resolução espacial e com um elevado tempo de aquisição de dados (cerca de 8 horas para registro de 100), por isso não é adequada para aquisição de imagens. Devido ao princípio de funcionamento, a técnica PeakForce QNM é limitada a um intervalo predeterminado de módulos elásticos [86]. No caso de folhelhos, significa dizer que para medir o módulo de Young de minerais e matéria orgânica em uma mesma imagem seria necessário um sensor de diamante [86].

O nanoDMA poderia ser utilizado, pois não sofre dessas limitações, sendo eficiente para um grande intervalo de módulos de indentação [18, 23]. Outra técnica que permite a medida de propriedades mecânicas em toda faixa de ocorrências é a AFAM. Ambas funcionam por meio da análise da amplitude de oscilação de um cantiléver em contato com a superfície em frequências de poucas dezenas de kHz para o nanoDMA e de poucos MHz para o AFAM.

Tanto o PeakForce, quanto o nanoDMA já foram empregados na caracterização de matéria orgânica e folhelhos [9, 18, 23, 87, 88]. O AFAM foi utilizado na caracterização de pó de argilominerais puros e isolados [22], porém, no melhor do nosso conhecimento, aplicações do AFAM para medidas de propriedades mecânicas em amostras de folhelho ainda não existem.

Neste capítulo será introduzida uma montagem experimental do modo AFAM por processamento de imagens que pode ser adaptada a qualquer AFM convencional, respeitando-se os limites impostos pela largura de banda do equipamento. Sua aplicabilidade será demonstrada na caracterização mecânica de amostras de folhelho e obtenção de módulos elásticos de minerais identificados por MEV/EDS.

## 5.1

## Princípios de Microscopia Acústica por Força Atômica

A microscopia acústica por força atômica foi discutida no capítulo 2 em conjunto com uma breve revisão histórica. Nesta seção os princípios do modo AFAM são resumidamente revisitados. Os equipamentos utilizados na montagem do aparato serão discutidos na próxima seção.

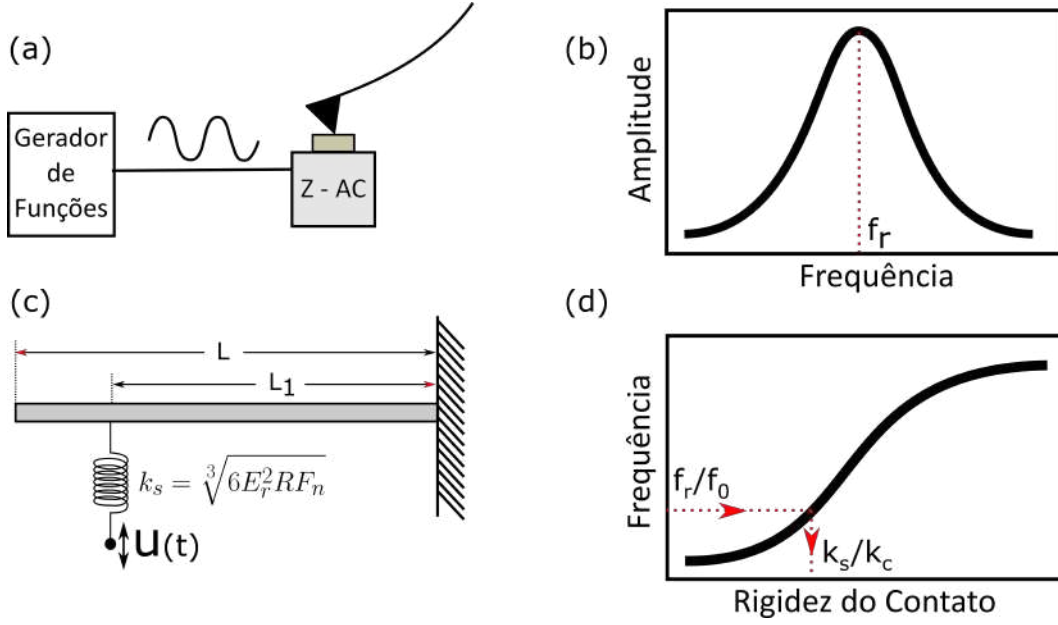


Figura 5.1: (a) Esquema do aparato experimental do AFAM mostrando a interação do cantiléver com uma amostra e sua oscilação, que é produzida pela excitação de uma cerâmica piezoelétrica (Z-AC). (b) Espectro de amplitude medido na extremidade do cantiléver. (c) Modelo utilizado para descrever o sistema mecânico composto pelo cantiléver e pela superfície e (d) relação entre a frequência de ressonância e rigidez do contato prevista por este modelo.

Conforme mostrado na figura 5.1-a, no AFAM a amostra é fixada sobre uma cerâmica piezoelétrica com um acoplante ultrassônico e a ponta é mantida em contato com a amostra sob força constante e conhecida. A cerâmica piezoelétrica é excitada por um gerador de funções, produzindo oscilações verticais na superfície da amostra. Controlando a frequência de excitação é possível registrar o espectro de amplitude de oscilação na extremidade do cantiléver (Fig. 5.1-b). Para cada um dos modos excitados, é medida a frequência de ressonância  $f_r$ . De forma similar, registra-se a frequência de ressonância,  $f_0$ , do primeiro modo de ressonância do cantiléver oscilando livremente antes de entrar em contato com a superfície.

A conexão entre as propriedades mecânicas da superfície e  $f_r$  é realizada através da solução da equação de Euler-Bernoulli nas condições de contorno impostas pela geometria do modelo ilustrado na figura 5.1-c [21]. Nesse modelo,

o efeito da oscilação da superfície é transmitido ao cantiléver pela ação de uma mola de constante de mola  $k_s$ , cujo módulo é determinado pela rigidez de contato.

Na verdade, a solução de Euler-Bernoulli para cantiléveres com movimento vertical impõe uma relação de dispersão que pode ser expressa da seguinte forma:

$$k_n L = 1.857 \sqrt{\frac{f_{n,cont}}{f_0}} \quad (5-1)$$

$$k_n L_1 = \frac{L_1}{L} k_n L \quad (5-2)$$

$$k_n L_2 = \frac{(L - L_1)}{L} k_n L. \quad (5-3)$$

onde  $f_0$  é a frequência de ressonância do primeiro modo de oscilação do cantiléver livre e  $f_{n,cont}$  é a frequência de ressonância do n-ésimo modo de ressonância observado quando a ponta está em contato.

A imposição das condições de contorno resulta na equação característica

$$\frac{k_s}{k_c} = \frac{2}{3} \frac{A_+(k_n L)}{A_+(k_n L_2) \cdot B(k_n L_1) + A_-(k_n L_1) \cdot B(k_n L_2)} \quad (5-4)$$

$$A_{\pm}(x) = 1 \pm \cos(x) \cosh(x) \quad (5-5)$$

$$B(x) = \cosh(x) \sin(x) - \sinh(x) \cosh(x) \quad (5-6)$$

que fornece os modos de oscilação em função da geometria do cantiléver, de sua constante de mola  $k_c$  e da rigidez do contato  $k_c$ .

A figura 5.1-d mostra a forma típica da relação entre  $k_s/k_c$  e  $f_r/f_0$  e exemplifica a sua aplicação no cálculo da rigidez do contato. No exemplo da figura, a razão  $f_r/f_0$  entre a frequência de ressonância da ponta em contato e da ponta livre é utilizada para determinar graficamente a rigidez do contato em unidade da constante de mola do cantiléver.

No passo seguinte, a relação

$$E_r = \frac{k_s^{3/2}}{(6F_n R)^2} \quad (5-7)$$

é utilizada para calcular o módulo de Young reduzido,  $E_r$ . Nessa equação,  $F_n$  é a força normal aplicada pelo cantiléver sobre o sensor,  $R$  é o raio do sensor.

O módulo  $E_r$  pode ser reescrito para permitir o cálculo do módulo de indentação,  $M$ , da superfície por meio da equação

$$M \equiv \frac{E_s}{1 - \nu_s^2} = \left( \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_c^2}{E_c} \right)^{-1} \quad (5-8)$$

onde os índices “s” e “c” identificam o módulo de Young,  $E$  e a razão de Poisson,  $\nu$ , da superfície e do cantiléver, respectivamente.

## 5.2

### Materiais e Métodos

Imagens de AFAM da amostra Irati 02 foram registradas no AFM para caracterização das propriedades mecânicas dos minerais identificados no MEV-EDS. As medidas de AFAM foram registradas com um cantiléver FESPW (Bruker Nano Inc., USA) de constante de mola 3,6N/m, tendo como eixo de varredura rápida a direção perpendicular ao eixo principal do cantiléver. Imagens de *Topografia*, *Erro*, *Amplitude* e *Fase* foram adquiridas simultaneamente. As imagens foram obtidas ao ar, a 30°C, 20% de umidade relativa e força normal de 983 nN.

Conforme discutido no Apêndice A, a ponta foi previamente desgastada para evitar modificações da área de contato durante a varredura. Seu raio medido pelo método de Villarubia [89] é de  $R = 256\text{nm}$ .

O sinal senoidal produzido por um gerador de função AFG3000 (Tektronics, EUA) foi usado para excitar a cerâmica com frequências variando de 500 kHz a 1,5 MHz. Um amplificador *lock-in* SR 844 (Stanford Research Systems, EUA) foi usado para medir o componente AC do deslocamento vertical da ponta, monitorado pelo fotodetector AFM. A componente DC do deslocamento foi usada para controlar a força  $F_n$  aplicada.

Esta configuração permite dois modos de aquisição de dados. No modo de espectro de amplitude (EA), a amplitude de oscilação do cantiléver é registrada em função da frequência de oscilação com a ponta parada em uma posição da superfície. No modo de geração de imagens, a amplitude e a fase da oscilação do cantiléver são medidas com a frequência constante enquanto a superfície é varrida pela ponta sob a ação de  $F_n$  também constante. Imagens de *Topografia* e *Erro* também são registradas durante a varredura. Como o processo de aquisição de imagens é lento, o modo EA é utilizado para definir o intervalo de frequências mais conveniente.

Uma mapa de amplitude de oscilação em função da posição obtido deste modo, apesar de ter o seu contraste associado à variação do módulo de Young dos materiais investigados, não permite a construção de um mapa de módulo

de indentação. Para tal fim, é preciso partir de uma imagem de frequência de ressonância.

O mapa de frequências de ressonância pode ser obtido a partir de um conjunto de imagens de amplitude registradas em diferentes frequências. Assim, para cada pixel, haverá um conjunto de medidas de amplitude em função da frequência. O procedimento é similar ao usado no LFM.

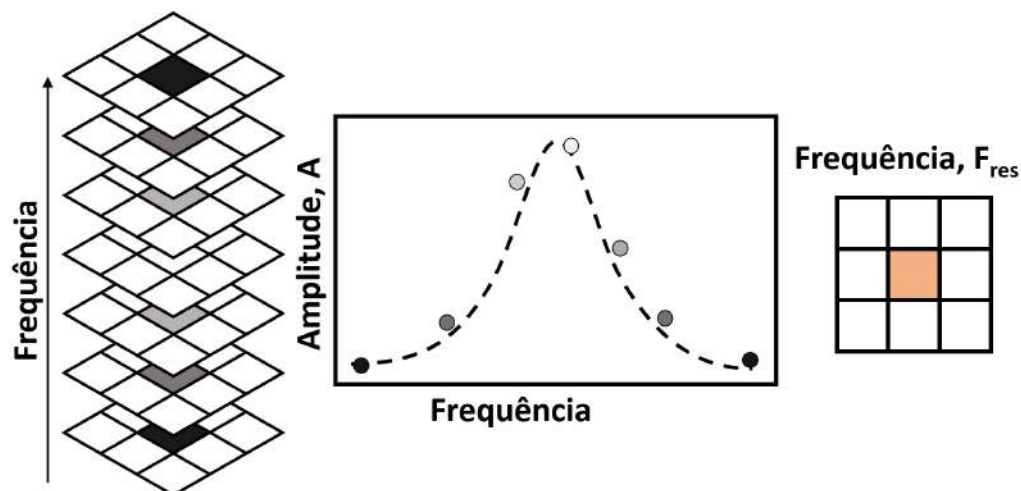


Figura 5.2: Um conjunto de imagens é registrado alterando-se a frequência de oscilação da cerâmica piezoelétrica (esquerda). Os círculos da imagem ao centro mostram a amplitude no pixel 2 x 2 em função da frequência de oscilação do pzt. Os dados são ajustados com uma lorentziana. A frequência de ressonância correspondente à posição do pixel da posição 2 x 2 emerge como resultado do ajuste.

Conforme mostrado na figura 5.2, uma sequência de imagens da mesma região é registrada em diferentes frequências. Um dado pixel ocupando a mesma posição nas diferentes imagens fornece uma amostragem do espectro de amplitudes. Esses pontos amostrados são ajustados por uma lorentziana para extrair a frequência de ressonância que é anotada em um pixel na posição correspondente em uma imagem de saída. O mapa de frequências de ressonância foi gerado no programa FIJI [59] pela macroinstrução transcrita no Apêndice B.

A construção do mapa de frequência apresentado aqui deu-se a partir de um conjunto de 13 imagens AFAM registradas com frequências não igualmente espaçadas no intervalo entre 1,0 MHz a 1,15 MHz. A fim de corrigir distorções provocadas pelas sucessivas varreduras, as imagens foram colocalizadas por transformações de corpo rígido, também no FIJI. Além das imagens registradas, dois pontos de amplitude zero foram incluídos nas frequências de 500 kHz e 2000 kHz para facilitar a convergência.



Teoricamente, considerando que os parâmetros geométricos do cantiléver e do sensor são conhecidos, seria viável agora calcular o módulo de indentação a partir do mapa de frequência. Porém, o modelo de cantiléver horizontal é uma simplificação. Na prática o parâmetro  $L_1$  é um termo livre que precisa ser ajustado em uma amostra de referência com módulo conhecido.

Além disso, a frequência de ressonância é alterada por parâmetros de aquisição de dados. Possivelmente devido a efeitos hidrodinâmicos ou viscoelásticos, a frequência de ressonância medida com a ponta parada é maior do que a medida com a ponta em movimento [42]. Para contornar esse problema, o parâmetro  $L_1$  foi ajustado em um grão de quartzo identificado na região estudada para reproduzir o valor de  $M = 96$  GPa. Esta é uma estratégia semelhante à empregada por Emmanuel em medidas de propriedades elásticas de matéria orgânica por PeakForce [27]. Para o cálculo do módulo de indentação, foram adotados os valores de  $E = 169$  GPa e  $\nu = 0,27$  para o módulo de Young e razão de Poisson da ponta [46].

### 5.3

#### Resultados

Os três pontos selecionados no quartzo (1), matéria orgânica (2) e mica (3) para aquisição de espectros de ressonância são apresentados na imagem de  $FF$  da figura 5.3a. As figuras 5.3-b e 5.3-c mostram o espectro para o primeiro e segundo modos, respectivamente. Os dois modos repetem o padrão de aumento da frequência de ressonância na seguinte ordem: matéria orgânica (linha vermelha), mica (linha amarela) e quartzo (linha azul). Os três picos não são distinguíveis no primeiro modo, mas a distância entre a matéria orgânica e o pico do quartzo excede o FWHM para o segundo modo. Por isso, a região de frequências do 2º modo foi escolhida para o registro de imagens de amplitude e análise do módulo de indentação.

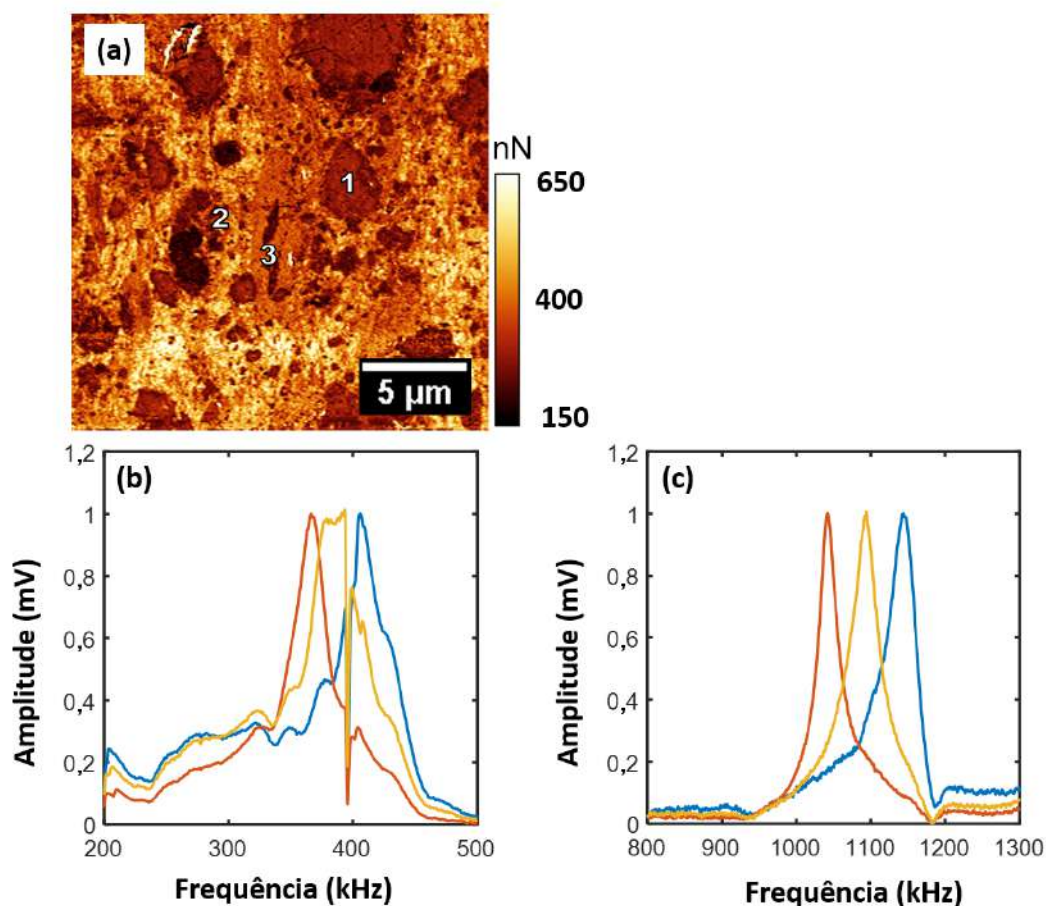


Figura 5.3: (a) *FF* da região de interesse. O espectro de amplitude para o (b) primeiro e (c) segundo modos nos pontos 01 (azul), 02 (vermelho), 03 (amarelo) indicados na imagem de *FF*.

Imagens de amplitude adquiridas com frequências de excitação de 1,00MHz, 1,10MHz e 1,15MHz são mostradas na figura 5.4. As imagens escolhidas mostram o efeito da variação de frequência na amplitude de oscilação do cantiléver. O conjunto de imagens também revela a possibilidade de seleção das fases minerais identificadas na imagem a partir do ajuste da frequência de oscilação. Na imagem registrada com  $f_r = 1,00$  MHz, a regiões de amplitude alta estão associadas à ocorrência de matéria orgânica e argila agrupada. À medida que a frequência aumenta, a amplitude de oscilação aumenta nos minerais enquanto diminui na matéria orgânica. Na imagem registrada com a frequência  $f_r = 1,15$  MHz (Fig. 5.4-c), a amplitude nos minerais é mais alta do que a amplitude na matéria orgânica, sendo a amplitude do quartzo maior que a amplitude na mica.

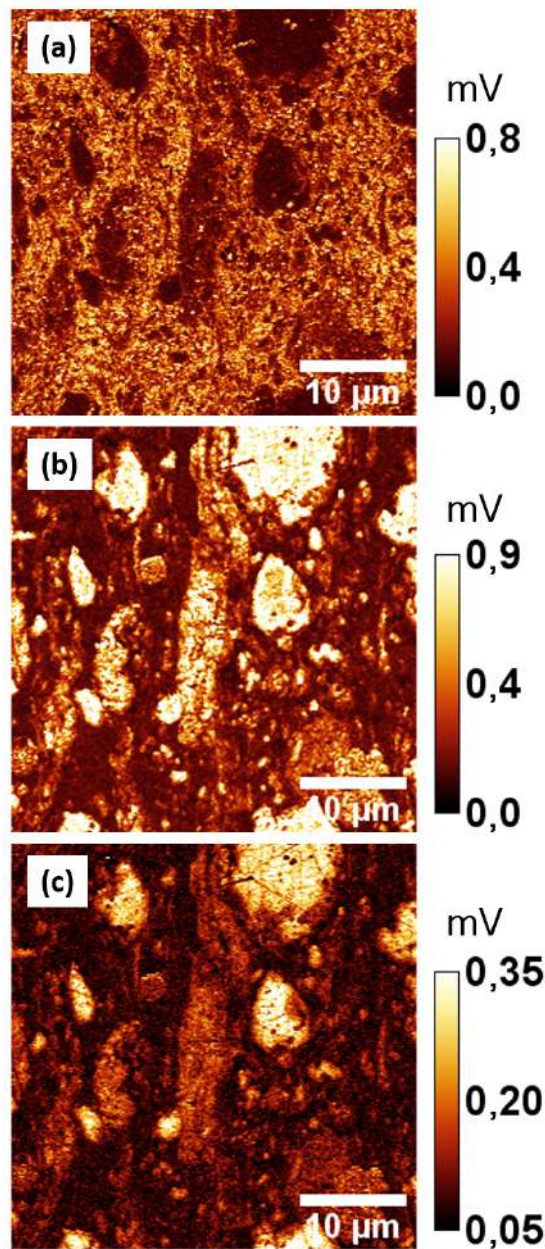


Figura 5.4: Imagens de *Amplitude* adquiridas com frequência de excitação de (a) 1,00 MHz, (b) 1,10 MHz e (c) 1,15 MHz

O conjunto de todas as imagens registradas foi processado no FIJI como uma pilha de imagens (*stack*), de forma que é possível medir a amplitude em um pixel ocupando posições equivalentes em todas as imagens. O resultado dessa medida em um ponto aleatório é mostrado como círculos azuis na figura 5.5-a. Na mesma figura, o ajuste é sobreposto aos dados como uma linha azul. O resultado exemplifica o cálculo da frequência de ressonância de contato, nesse caso  $f_{2,cont} = 1,115$  MHz, que deverá ser repetido em todos os pixels da

imagem.

O mapa de frequências exposto na figura 5.5-b foi obtido desta forma. O resultado é uma distribuição espacial das frequências de ressonância. As frequências abaixo de 1,02 MHz foram associadas principalmente à matéria orgânica e as frequências em torno de 1,11 MHz foram relacionadas a quartzo e feldspato. As frequências entre 1,04 e 1,06 MHz estão relacionadas a minerais argilosos e frequências na faixa de 1,06 MHz e 1,08 MHz associadas à mica.

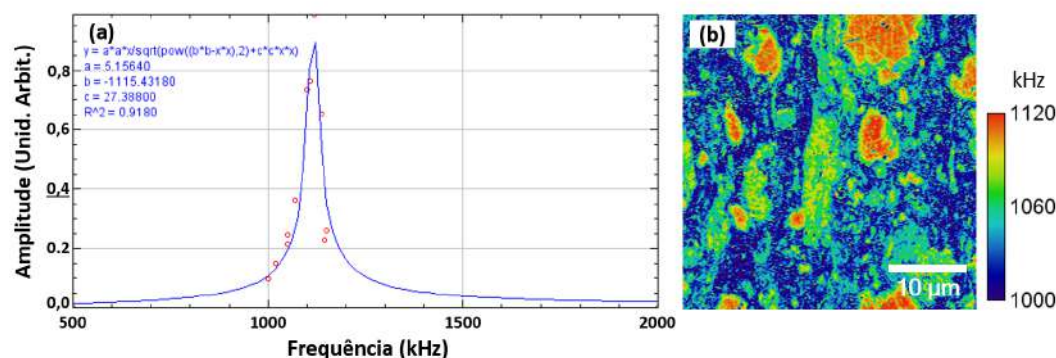


Figura 5.5: (a) Ajuste de lorentziana aos pontos medidos em uma posição aleatória da imagem e (b) mapa de frequência de ressonância obtido a partir do ajuste da lorentziana em todos os pontos registrados.

O mesmo mapa de frequência é exposto na figura 5.6-a como parte do fluxo de trabalho que também compreende a calibração da curva de conversão (Fig. 5.6-b). A Figura 5.6-b mostra a relação entre o módulo de indentação e a frequência de ressonância calculada. O valor de  $L_1 = 220,24 \mu\text{m}$  ajusta o módulo de indentação do quartzo, assumido como  $M_s = 96 \text{ GPa}$  [78, 79], no valor mediano da frequência de ressonância para o quartzo da imagem. O diamante vermelho da figura 5.6-b identifica a medida no quartzo, um mineral com alta ocorrência e pequena variabilidade de propriedades elásticas.

A determinação da distância do sensor até a base do cantiléver permite a transformação do mapa de frequências (Fig. 5.6-a) em um mapa de rigidez de contato (Fig. 5.6-c) por meio da equação 5-4. Este último é convertido para um mapa de módulo de indentação (Fig. 5.6-d) através das equações 5-7 e 5-8. O resultado exibido na figura 5.6-d indica a ocorrência de grãos de minerais de módulo de indentação elevado ( $\sim 90 \text{ GPa}$ ) cercados por uma matriz composta por matéria orgânica, mica e argilominerais.



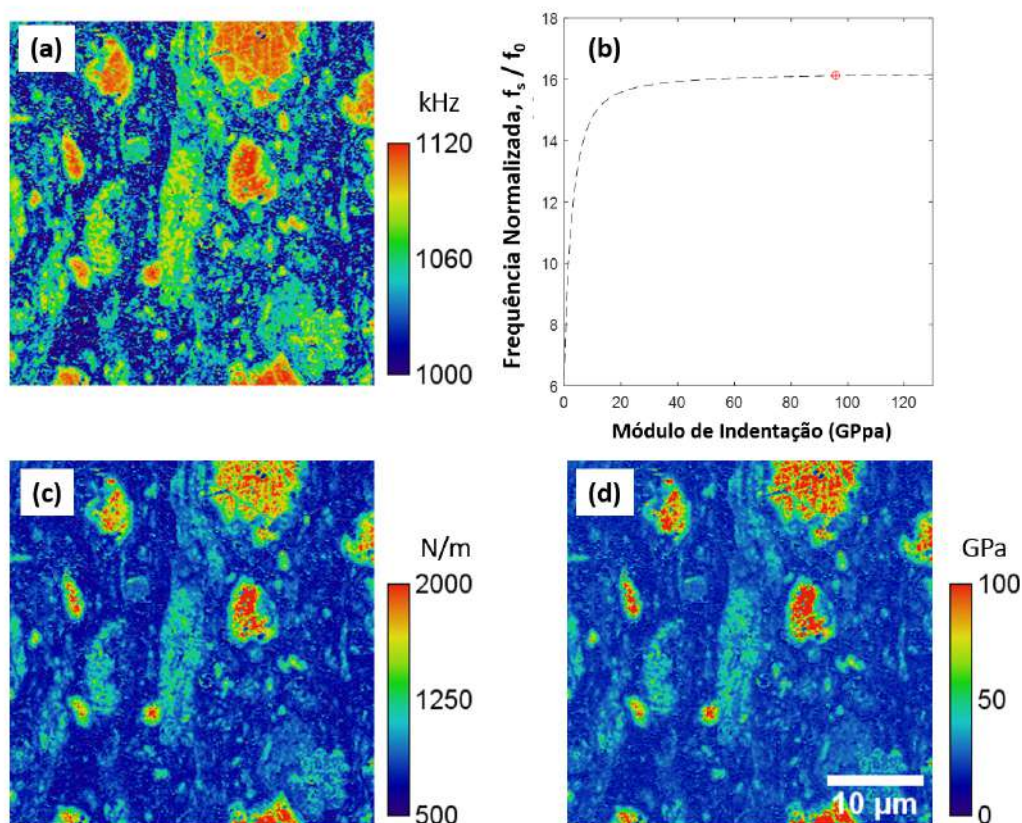


Figura 5.6: (a) Mapa de frequências de ressonância. (b) equação característica utilizada no cálculo da rigidez do contato sobreposta ao valor observado no quartzo, (c) mapa da rigidez e (d) mapa de módulo de indentação.

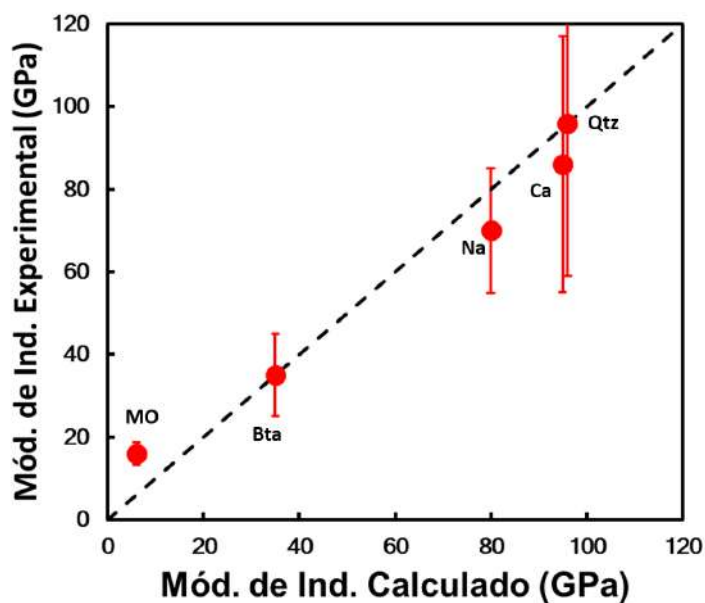


Figura 5.7: Comparação entre os módulos de indentação medidos na imagem e os módulos de indentação disponíveis na literatura. A reta tracejada corresponde à curva  $x=y$ .

A figura 5.7, exibe a comparação entre os módulos de indentação medidos na imagem e os calculados a partir dos parâmetros disponíveis nos livros de referência [78, 79] que melhor ajustam os dados. A reta  $x=y$ , identificada com uma reta tracejada, foi incluída no gráfico para facilitar a comparação dos valores. O maior valor  $M = 96$  GPa, medido no quartzo, foi medido em uma região diferente da utilizada na calibração. Os módulos de indentação de 95 GPa e 80 GPa foram utilizados para o Ca-plagioclásio e o Na-plagioclásio. O módulo de indentação de 35 GPa foi escolhido para mica biotita e 6 GPa foi o valor escolhido para a matéria orgânica. A barra de erro corresponde ao desvio padrão dos módulos medidos nas regiões selecionadas.

## 5.4

### Discussão

A frequência de ressonância foi medida nos espectros de amplitude e por ajuste pixel-a-pixel nas imagens de amplitude. No primeiro caso, a frequência de ressonância do quartzo, da mica e da matéria orgânica seriam 1,144 MHz, 1,094 MHz e 1,044 MHz, respectivamente. A frequência de ressonância dos mesmos minerais na imagem é reduzida para  $1,116 \pm 0,005$  MHz,  $1,081 \pm 0,011$  MHz e  $1,003 \pm 0,024$  MHz. O efeito da redução da frequência de ressonância para medidas com a ponta em movimento foi previamente reportado [42]. Devido a este efeito, é necessário calibrar a imagem com base na frequências observadas na imagem.

Medidas de propriedades elásticas de amostras padrão podem ser utilizadas para calibração do módulos elásticos medidos em imagem. É sugerido que o módulo elástico da amostra padrão seja próximo ao módulo que deseja-se medir [22]. No caso das amostras de folhelho o módulo varia por duas ordens de grandeza, o que torna a abordagem mais difícil. Emmanuel [27] por Peak-Force QNM<sup>TM</sup>, por outro lado, caracterizou propriedades elásticas da matéria orgânica de folhelhos incluindo uma etapa de calibração em que a calcita encontrada no próprio folhelho era a referência. A ocorrência da calcita é maior em margas e não foi identificada na amostra de folhelho Irati estudada aqui. Além disso, as propriedades da calcita podem variar entre 83 e 94 GPa, segundo Mavko [78]. De acordo com o mesmo autor, a propriedade do quartzo deve variar entre 95 e 96 GPa, tornando este mineral uma alternativa para calibração *in-situ*.

No procedimento de calibração, a distância entre a base do cantiléver e o sensor foi usada como parâmetro de ajuste. Procedimento semelhante foi aplicado por Kester [51]. O valor ajustado é diferente da distância medida em uma imagem SEM ( $L_1 = 239,4 \mu m$ ). Como apontado por Kester [51],

a diferença deve-se ao fato da equação característica ter sido demonstrada para um cantiléver na horizontal sujeito apenas a força normal. No sistema de aquisição real o cantiléver está inclinado, de forma que o comprimento obtido é na verdade um valor efetivo.

A inspeção da tabela 5.1 permite comparar a medida do módulo de indentação da matéria orgânica realizada aqui com os resultados de outros autores. O módulo da matéria orgânica pode variar significativamente, mas é seguro afirmar que a maioria dos autores reporta módulos de indentação de até 30 GPa. O valor encontrado neste trabalho ( $M=16 \pm 3$  GPa) encontra-se no intervalo.

A variação observada das propriedades elásticas do quartzo é inesperada se for considerado o valor de 96 GPa consistentemente reportado em manuais de propriedade elástica [78, 79]. As medidas realizadas aqui identificaram um grão de quartzo com  $M = 96 \pm 37$  GPa. A tabela mostra que medidas de nanoindentação realizadas no quartzo resultaram em um módulo de indentação de 87,3 GPa [90] consistente com o esperado. Porém, resultados de nano-DMA [23] e PeakForce QNM<sup>TM</sup> [9] indicaram o módulo de indentação entre 50 e 75 GPa e  $M=69 \pm 9$  GP, respectivamente, no mesmo mineral. A discrepância pode estar relacionada às limitações de medida no PeakForce que precisa ser ajustada para medir módulos em um intervalo predeterminado.

A medida na pirita, por outro lado, mostrou-se significativamente menor do que o esperado (300 GPa). Assim como previamente analisado em medidas de nanoDMA [23], a penetração da pirita pode ser da ordem do ruído. Considerando o modelo de Hertz é possível estimar a profundidade de indentação e o raio de contato. O módulo de Young reduzido do quartzo é de  $E_r = 63$  GPa, calculado assumindo o módulo de intendação de 96 Gpa e 169 GPa para o quartzo e para o sensor, respectivamente. O raio de curvatura da ponta é de 256 nm e as medidas foram feitas com força normal de 991 nN, então a profundidade do contato é  $\delta = 1$  nm. O raio da área de contato por sua vez foi estimado em 16 nm. Para matéria orgânica, a profundidade de indentação e o raio de contato foram estimados em 2,224 nm e 24 nm, respectivamente. Já para pirita a profundidade de indentação é 0,6 nm e o raio de contato é 12 nm. No quartzo e para a MO o canal de *Erro* registra valores de aproximadamente 0,2 e 0,6 nm, respectivamente, porém pode alcançar 1 nm na pirita.

Wilkison [23] mostrou que variações de altura entre pixels vizinhos podem alterar a distribuição de módulos elásticos. Utilizando-se de argumentação semelhante Emmanuel, et al. [27, 28] filtrou regiões com inclinação acima de 20°. Nos dois casos, o limiar de validade do parâmetro foi definido empiricamente. Na aplicação discutida aqui a filtragem é feita indiretamente ao escolher

regiões longe das bordas dos minerais.



Tabela 5.1: Módulo de indentação da matéria orgânica. Para evitar repetição, a unidade do IH (mgHC/gTOC) foi omitida.

Formação	Método	Módulo (GPa)	Ref.
Betume			
Folhelho Gerador do Cretáceo(EUA)	PeakForce QNM	(%Ro=0,82) $6,2 \pm 0,9$ , 14,7 (%Ro=1,25) $6,0 \pm 1,1$	[27]
Folhelho Gerador do Cretáceo(EUA)	PeakForce QNM	(%Ro=0,82) 7,7-12 (%Ro=1,25) 6,4-20,4	[28]
Bakken	PeakForce QNM	(Tmax=428°C) 1,5-6,5 (Tmax=450°C) 5,5-24,5	[26]
Querogênio			
Folhelho Gerador do Cretáceo(EUA)	PeakForce QNM	(%Ro=0,82) 44	[27]
Folhelho Gerador do Cretáceo(EUA)	PeakForce QNM	(%Ro=0,4) 3,8-10,4 (%Ro=0,82) 9,1-34,6 (%Ro=1,25) 11,1-24,4	[28]
Bakken	PeakForce QNM	(Tmax=419°C) 1,6-10,6	[26]
Não Classificada			
Bazhenov	NI	5,9	[90]
Lockatong	NI	11,9	[90]
	NI (AFM)	9,5 a 11,7	[19]
	NI	12,7	[91]
	nanoDMA	10	[23]
	PeakForce QNM	0 a 27	[9]
Bakken	PeakForce QNM	(IH=557) 11-24 (IH=531) 8-16 (IH=349) 8-27 (IH=154) 10-21	[25]
Bakken	PeakForce QNM	(IH=633) 15-20 (IH=257 a 126) 8-16 (IH=6) 7-12	[18]
Folhelho Irati	AFAM	$16 \pm 3$	Tese

Tabela 5.2: Módulo de indentação de minerais.

Método	Módulo (GPa)	Ref.
Quartzo		
NI	87,3-92,6	[90]
NI	87,2	[33]
nanoDMA	50-70	[23]
PeakForce QNM	$69 \pm 9$	[9]
PeakForce QNM	75-79	[92]
Pirita		
NI	256	[90]

## 5.5

### Conclusão

Neste capítulo, foi introduzida uma montagem experimental para medidas de módulo de indentação por AFAM que pode ser realizada em qualquer AFM convencional. A combinação de procedimentos de aquisição e processamento de imagens foi utilizada para medir o módulo de indentação em minerais frequentemente encontrados em folhelhos argilosos. Devido à uniformidade de módulos elásticos encontrados na literatura, o quartzo foi utilizado como amostra de referência na medida dos módulos dos minerais Ca-plagioclásio, Na-plagioclásio, mica-biotita foram medidos. O módulo da matéria orgânica também foi medido. Devido ao contraste, a técnica mostra-se eficiente na diferenciação dos minerais entre si e da matéria orgânica.

A repetição de medidas de nanoindentação em amostras de calibração mostra que o erro na medida dos módulos elásticos é da ordem de 10%. Medidas de nanoindentação realizadas em grãos de quartzo mineral presentes em amostras de folhelhos foram reportadas por diferentes autores [9, 23, 33, 90, 92]. Os resultados dessas medidas mostram-se, mesmo que dentro do limite de 10%, sistematicamente inferiores ao valor de 96 GPa normalmente encontrado em guias de referência [78, 79]. Nesse capítulo propomos que a diferença entre as medidas reportadas na literatura e o valor encontrado em *handbooks* deve-se ao efeito da matriz, composta por matéria orgânica de argilominerais, sobre o qual os minerais mais rígidos, tal qual o quartzo, estão apoiados. Assim como ocorre em filmes finos, é esperado que a indentação dependa da profundidade de investigação, uma vez que a tensão aplicada pela ponta sobre a superfície deforma o mineral e o substrato sob ele [93, 94]. De fato, Yang et al. reportou a relação entre a profundidade e o módulo de indentação através da associação indireta entre módulos elásticos aleatoriamente medidos e diferentes fases minerais [95].

Para testar essa hipótese, um grão de quartzo identificado em uma amostra de folhelho Irati foi indentada seguindo três diferentes métodos. Será mostrado, que o módulo de indentação obtido em minerais previamente identificados é dependente da profundidade do contato. As impressões residuais de indentação foram avaliadas no AFM e os resultados comparados com as área de contato previstas pela curva de calibração de área.

Foram propostas e testadas duas possíveis correções para o efeito do substrato no módulo de indentação medido no quartzo. A mesma correção é aplicada às indentações realizadas em outros minerais. Os módulos de indentação originalmente obtidos e os valores corrigidos por diferentes métodos foram comparados aos módulos de indentação calculados encontrados na literatura.

## 6.1

### Nanoindentação

Na nanoindentação uma ponta de diamante executa ciclos de carga e descarga em que a força aplicada por ela sobre a superfície é elevada até um valor máximo,  $P_{max}$ , e depois reduzida a zero a uma taxa predeterminada. Durante os ciclos de carga e descarga a força,  $P$ , e o deslocamento,  $h$ , são medidos. O resultado é um gráfico de indentação que mostra a força em função do deslocamento e cuja análise permite o cálculo do módulo de indentação da superfície.

No protocolo de medida de ciclo único, a força é variada em apenas um ciclo de carregamento e descarregamento. Durante o carregamento, a pressão aplicada pelo indentador sobre a superfície ultrapassa o limiar de elasticidade e passa a produzir deformações plásticas sobre a superfície. De modo que o trecho de descarregamento não retorna à origem devido à deformação plástica imposta pelo indentador. A etapa de descarga é dominada pela elasticidade do material indentado.

A rigidez do contato,  $S = dP/dh$ , é calculada a partir função

$$P \sim (h - h_f)^m \quad (6-1)$$

ajustada ao trecho de descarga tendo  $h_f$  e  $m$  como parâmetros livres, a partir dos quais é possível calcular a profundidade efetiva do contato  $h_c = h_{max} - 0,75P_{max}/S$  [20, 60].

Os modelos de mecânica apresentados no capítulo 2 relacionam o módulo de Young reduzido,  $E_r$ , e à rigidez  $S$ :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A_c}} \quad (6-2)$$

onde  $A_c$  é a área de contato projetada.

A área de contato é função da profundidade de indentação. Então, calibra-se  $A_c$  a partir de medidas em amostra com  $E_r$  conhecido. Tendo determinado a área, utiliza-se a mesma equação para o cálculo de  $E_r$  em amostras de interesse.

Para eliminar a contribuição do indentador do módulo  $E_r$  sem precisar fazer suposições sobre a razão de Poisson dos materiais estudados, o resultado das medidas será expressado na forma do módulo de indentação definido como:

$$M \equiv \frac{E_s}{1 - \nu_s^2} = \left( \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (6-3)$$

onde os índices “s” e “i” identificam o módulo de Young,  $E$ , e a razão de

Poisson,  $\nu$ , da superfície e do indentador, respectivamente.

Em um protocolo de medida com múltiplos descarregamentos, o indentador executa vários descarregamentos parciais durante o ciclo de carga. A cada descarregamento a ponta estará em uma profundidade de contato maior. Desta forma, determina-se o módulo de Young reduzido em função da profundidade.

Os minerais serão estudados em sua disposição natural no folhelho. Consequentemente, a indentação ocorrerá em um mineral sustentado por outro material. Essa sobreposição de elementos com diferentes propriedades deixará uma assinatura na relação entre módulo de Young reduzido e profundidade de investigação. Por isso é conveniente descrever possíveis correções. Serão expostas duas: a correção do módulos de indentação linear desenvolvida para medidas em filmes finos [93] e uma correção da deformação da matriz supondo um modelo equivalente de sobreposição de molas.

### 6.1.1

#### Indentação em Filmes Finos

O efeito da inomogeneidade vertical na medida de propriedades elásticas por nanoindentação foi estudada experimental em filmes finos [93] e amostras de seção polida de carvão mineral [94]. Considerando a indentação no topo de uma sobreposição de dois materiais [93] é razoável supor que existe um limite de espessura,  $t$ , do material indentado a partir do qual o módulo de Young reduzido equivalente,  $E_{eq}$ , será uma composição do módulo do filme,  $E_f$ , com o módulo do substrato,  $E_s$ . A relação entre estes módulos pode ser expressa como [93]:

$$E_{eq} = E_f + (E_s - E_f)\psi(x), \quad (6-4)$$

onde  $\psi$  é um peso expresso em função de uma medida de penetração  $x$ . A medida de penetração pode ser escrita em termos da penetração,  $x = h_c/t$ , ou do raio do contato,  $x = a/t$ . É esperado que  $\psi(x) \rightarrow 0$  quando  $h_c$  for muito menor do que a espessura do filme e  $\psi(x) \rightarrow 1$  quando  $h_c$  for muito maior do que a espessura do filme [93].

Diversas funções  $\psi$  foram testadas em filmes de diferentes espessuras e combinações de materiais [93]. Dentre as possibilidades averiguadas, são de especial interesse o ajuste linear

$$E_{eq} = E_f + (E_s - E_f) \cdot \alpha x, \quad (6-5)$$

por sua facilidade de aplicação, e o ajuste exponencial

$$E_{eq} = E_f + (E_s - E_f) \cdot (1 - e^{-\alpha x}), \quad (6-6)$$

pelo sucesso obtido por outros autores em amostras de seção polida de carvão mineral [94]. Em todos os casos o  $\alpha$  é uma constante de ajuste.

### 6.1.2

#### Efeito da Matriz

Em seus trabalhos sobre nanoindentação em seções polidas de carvão mineral, Epshtein [94] aponta que modelos de fundação [96] poderiam ser aplicados na análise de indentações. Porém, existe uma diferença evidente entre o modelo de filmes finos e a situação observada no minerais medidos aqui: o tamanho finito dos grãos. Diferentemente do caso das medidas em filmes finos, os grãos medidos são uma fração da superfície sustentada por uma matriz de módulo desconhecido. Essa diferença motiva uma segunda abordagem.

Tal qual a abordagem utilizada na descrição dos efeitos de compressão da haste do indentador [63], o modelo mais simples seria à sustentação por molas independentes [94, 96]. A força exercida pela ponta sobre a superfície do grão é equilibrada por uma área muito maior abaixo do grão, de modo que as tensões são pequenas e a aproximação de associação de molas pode ser tentada.

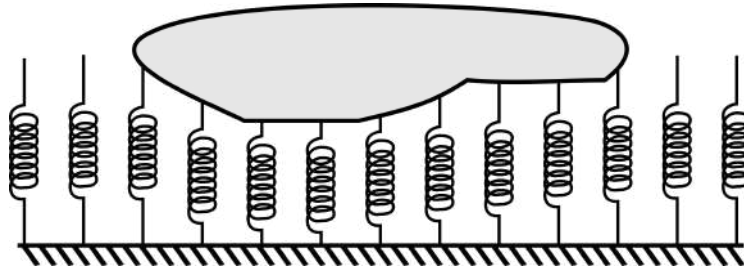


Figura 6.1: Modelo conceitual da sustentação mineral por molas independentes. Adaptado de Kerr [96]

A figura 6.7 mostra a idealização da interação entre o grão e a matriz que o sustenta. De forma similar ao realizado por Bec para filmes finos [97], o efeito de sustentação da matriz sobre o grão é descrito como uma associação de molas em paralelo. Assumindo o modelo acima, a força aplicada pelo indentador provoca deformações no grão ao mesmo tempo que empurra todo o grão contra a matriz.

Nesse modelo, a rigidez medida corresponde ao valor efetivo,  $S_m$ , da associação de duas molas em série. Uma delas sendo as molas que representam a matriz,  $S_f$ , e a outra sendo relativa à deformação produzida no grão  $S_g$ . De tal forma que:

$$\frac{1}{S_m} = \frac{1}{S_f} + \frac{1}{S_g}. \quad (6-7)$$

A rigidez é função do módulo de Young reduzido, da força máxima de indentação e da área de contato. Considerando a que a dureza do material é uma constante independentemente da força aplicada, a área pode ser eliminada da relação. Nesse caso a equação acima pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{S_m} = \frac{1}{S_f} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi H}{E_r^2}} \frac{1}{\sqrt{P_{max}}}. \quad (6-8)$$

A equação obtida desta forma mostra que a contribuição da matriz na rigidez medida pode ser calculada a partir do ajuste linear aos dados  $x = 1/P_{max}$  e  $y = 1/S_m$ . Consequentemente é possível isolar apenas o termo de rigidez de contato,  $S_g$ , a partir do qual todos os cálculos podem ser realizados.

## 6.2

### Materiais e Métodos

O objeto de estudo deste capítulo são minerais (quartzo, biotita, pirita, Ca-plagioclásio, Na-plagioclásio) e matéria orgânica previamente identificados no MEV/EDS. Após as indentações as regiões foram novamente analisadas no AFM para caracterização das impressões de deformação plástica provocadas pela indentação.

#### 6.2.1

##### Preparação da Superfície

Um fragmento de folhelho Irati foi embutido em resina epóxi e, após o tempo de cura, foi lixado por uma sucessão de lixas com granulometria decrescente. Após o lixamento a superfície foi polida por partículas de diamante com  $0,25 \mu m$ . A superfície final foi limpa com jato de etanol e seca com jato de difluoroetano (Air Duster - Implastec).

O quartzo é formado por tetraedros de  $SiO_2$ . Por ser um mineral de composição química bem definida os valores de propriedades elásticas encontrados na literatura são uniformes. O valor de módulo de indentação calculado a partir das referências encontradas é de  $M = 96 \text{ GPa}$  [78, 79]. Por isso será considerado o material de referência nas medidas de indentação e procedimentos de calibração que serão executadas.

A pirita é um sulfeto de ferro ( $FeS_2$ ). Sua ocorrência na rocha é percebida na forma de pequenos cristais, conhecidos como piritóedros, organizados de forma circular. Sua estrutura fixa é um convite a utilização como referencial de medida, mas, na prática, seus cristais pequenos dificultam a seleção de áreas para indentação.

Diferente dos dois minerais anteriores, os plagioclásios e a biotita são, na verdade, séries de minerais. O Plagioclásio é uma série de minerais cuja composição varia entre 100% Albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) e 100% Anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), ambos identificados na região analisada. Já a biotita é uma série de minerais, mas as análises de EDS não permitiram identificar exatamente qual o mineral da série das biotitas. Por isso será adotado o termo geral biotita.

### 6.2.2

#### Microscopia Eletrônica de Varredura

A amostra Irati 02 foi recoberta por 10 nm de carbono no metalizador EMITECH K950X. Imagens de MEV JSM-6490-LV (JEOL, EUA) e EDS registrada em alto vácuo foram utilizadas para identificação mineralógica.

### 6.2.3

#### Nanoindentação

O nanoindentador UBI 700 (Hysitron-EUA) permite a realização de indentações com um ou múltiplos ciclos de descarga. Além disso, é possível utilizá-lo para aquisição de imagens de *Topografia*, tal qual um AFM. As imagens de *Topografia* registradas no indentador foram utilizadas para encontrar e indentar os minerais previamente identificados no MEV.

O quartzo foi indentado com três diferentes métodos para permitir a validação do método de medida com descarregamentos parciais. No primeiro, foram executadas 3 indentações com um ciclo único. Cada ciclo compreendia um trecho de 5s de carga, 2s sob  $P_{max} = 500$  nN e 5 s de descarga. No segundo, foram realizadas mais três indentações de ciclo único, mas desta vez a  $P_{max} = 5000$  nN. No terceiro protocolo foram realizadas três medidas tendo  $P_{max}$  igual a 1000, 3000 e 5000 nN divididos em 20 ciclos de descarregamento parcial. Os outros minerais foram indentados com ciclos de descarregamento parcial com  $P_{max} = 1000$  nN divididos em 20 ciclos parciais.

### 6.2.4

#### Microscopia de Força Atômica

A amostra retornou ao AFM após as indentações para medida da área e profundidade das impressões de indentação no quartzo. Imagens de *Topografia* e *Erro* foram adquiridas simultaneamente no AFM com uma ponta. O mineral foi examinado em uma imagem de  $5\ \mu m \times 5\ \mu m$  obtidas ao ar, a  $30^\circ C$  e 20% de umidade relativa.



### 6.3

#### Indentações no Quartzo

Esta seção mostra o resultado e as análises das indentações no grão de quartzo. Será mostrado que as indentações, sejam as adquiridas com ciclo único ou as registradas com ciclo de descarga parcial, variam com a profundidade.

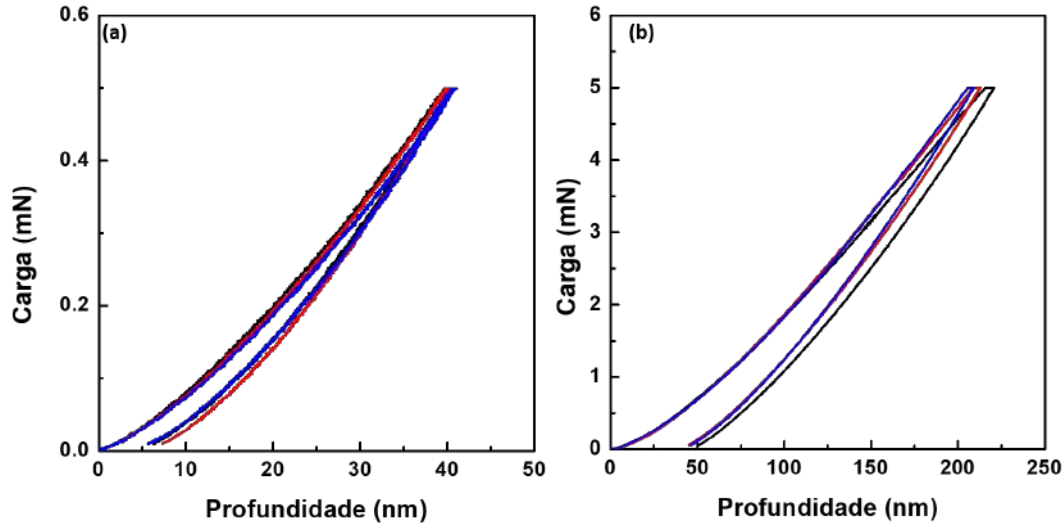


Figura 6.2: Curvas de carga versus profundidade de penetração mostrando o resultado das indentações com (a)  $P_{max} = 0,5$  mN e (b)  $P_{max} = 5$  mN. As cores preto, vermelho e azul indicam a primeira, segunda e terceira indentações.

A figura 6.2 mostra o resultado das indentações com ciclo único. As indentações realizadas com  $P_{max} = 0,5$  mN, mostradas na figura 6.2-a, atingiram a profundidade máxima de  $h_{max} \sim 41$  nm. A rigidez do contato calculada para as curvas foi de  $\sim 20 \mu\text{N}/\text{nm}$ , de onde segue uma profundidade de contato  $\sim 22$  nm. O ajuste da lei de potência, não mostrado na figura, indica  $\sim 3$  nm. Nas três indentações realizadas com  $P_{max} = 5$  mN (Fig. 6.2-b), a rigidez de  $\sim 39 \mu\text{N}/\text{nm}$  foi medida na profundidade  $h_{max} \sim 214$  nm, consequentemente  $h_c \sim 118$  nm. O aumento da carga também resulta no aumento da área da impressão residual, com  $h_f \sim 38$  nm.

A mesma análise é repetida para indentação com descarregamentos parciais. A indentação da figura 6.3-a foi realizada com  $P_{max} = 1$  mN, divididos em 20 pontos de análise. O primeiro e último ciclo de descarregamento ocorrem em  $P = 49 \mu\text{N}$  e  $P = 1000 \mu\text{N}$ , respectivamente. Após cada platô de carga estável uma medida de  $E_r$  é realizada em um descarregamento de 52% da carga. Processos semelhantes ocorrem nos ciclos com  $P_{max} = 3$  mN (Fig. 6.3-b) e  $P_{max} = 5$  mN (Fig. 6.3-c). O número de ciclos de carregamento e descarregamento dificulta a visualização, por isso um ciclo isolado é destacado

em vermelho na curva da figura 6.3-c e mostrado isoladamente na inserção. As profundidades das deformações plásticas finais foram 8 nm, 24 nm e 42 nm em ordem crescente de  $P_{max}$ .

A figura 6.4 mostra todas as medidas de módulo de indentação realizadas com os diferentes métodos discutidos acima. O módulo elástico do quartzo determinado por um ciclo (símbolos fechados no gráfico) foi de 76 GPa, quando medido com  $P_{max} = 0,5$  mN (vermelho), e 46 GPa, quando medido com  $P_{max} = 5$  mN (azul). A tendência de queda do módulo de indentação em função da profundidade de indentação fica clara na comparação com o resultado das indentações realizadas com 20 ciclos (símbolos abertos). A profundidade mínima de calibração da área é de 10 nm (reta vertical pontilhada), acima desta profundidade, as medidas realizadas a  $P_{max} = 1$  mN (preto),  $P_{max} = 5$  mN (vermelho) e  $P_{max} = 5$  mN (azul) deslocam-se para valores menores de módulo de indentação.

Em resumo, o módulo de indentação nesse grão de quartzo foi estudado em função da profundidade de indentação variando-se a profundidade de contato entre o limite inferior de 10 nm, imposto pela calibração da ponta, e o valor máximo de 123 nm obtido na indentação com  $P_{max} = 5$  mN. O resultado variou entre 88 e 44 GPa, mostrando uma tendência de queda tanto para as medidas realizadas com apenas um ciclo, quanto as medidas realizadas com 20 ciclos.

O módulo de indentação reportado na literatura é de 96 GPa [78, 79], sugerindo que medidas com menor profundidade aproximam-se do resultado macroscópico. Contudo, não é possível diminuir a profundidade para além do limite inferior imposto pelo método de calibração da área do indentador.

Excetuando-se a possibilidade do mineral identificado como quartzo ser na verdade um polimorfo, a diferença pode estar associada a um erro na medida da área de contato ou ainda na rugosidade. Estas possibilidades são investigadas na análise de AFM discutida a seguir.

### 6.3.1

#### Análise AFM das Indentações

Miller et al. reportou [98] que a rugosidades na superfície podem alterar as medidas de nanoindentação. Além desta causa, a imagem de *Topografia* registrada no AFM permite investigar indiretamente o cálculo da área de contato comparando as dimensões da área de impressão residual calculada durante a medida a partir da calibração com a imagem.

A figura 6.5-a corresponde à topografia do quartzo. Os triângulos que aparecem na imagem correspondem as indentações de ciclo único realizadas

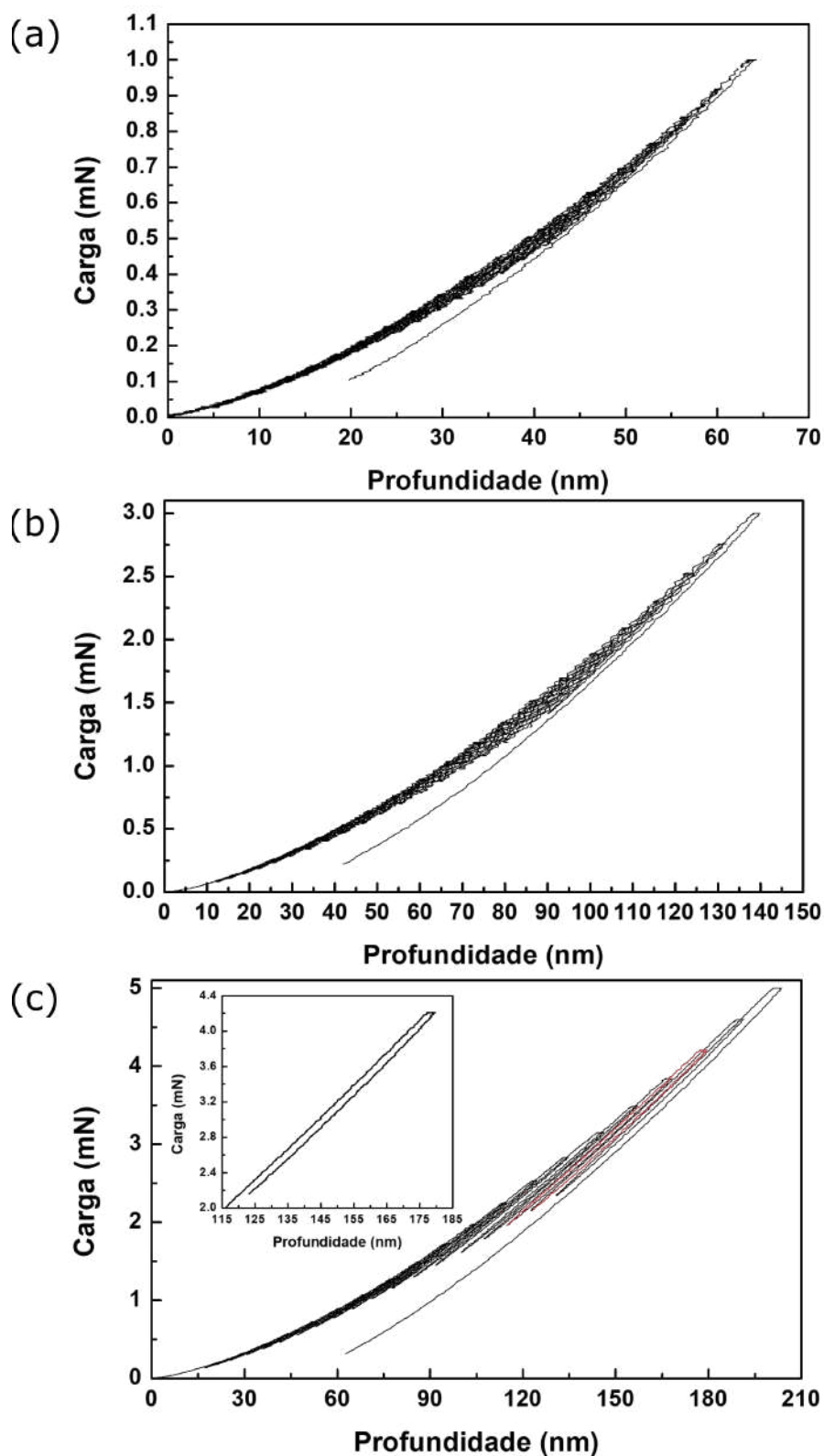


Figura 6.3: Curvas indentação obtidas com protocolo de 20 descarregamentos parciais tendo  $P_{max} = 1$  mN (a),  $P_{max} = 3$  mN (b) e  $P_{max} = 5$  mN(c). O gráfico inserido na figura (c) corresponde ao trecho marcado em vermelho.

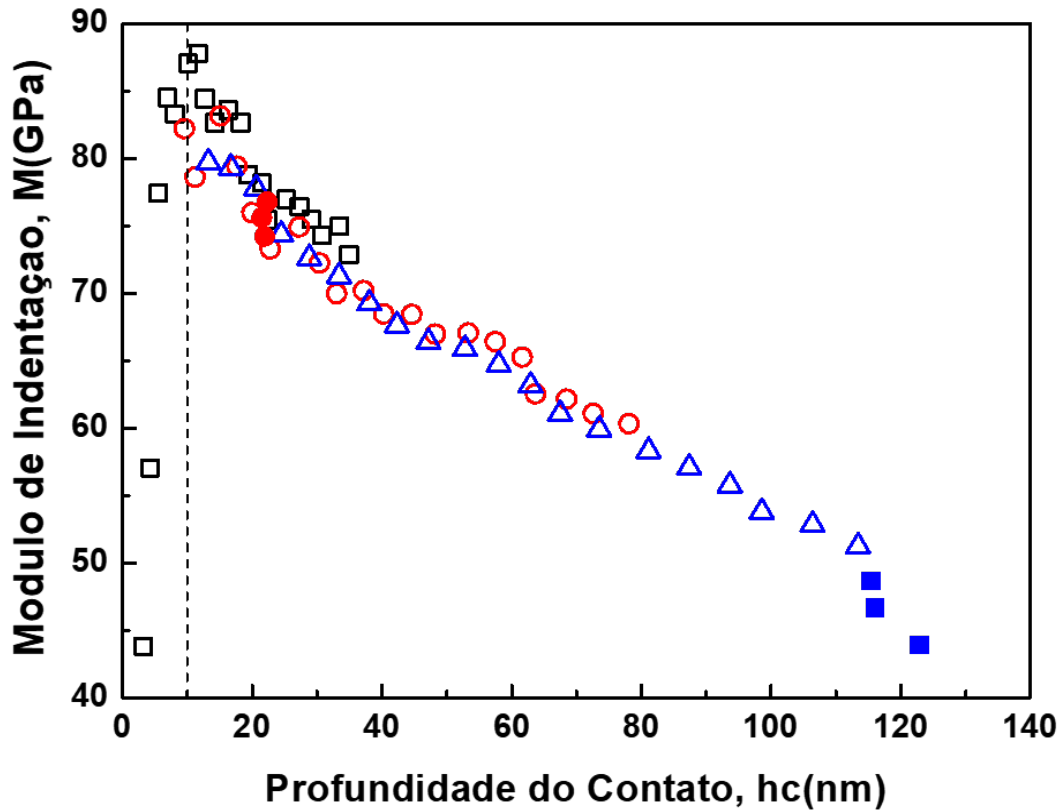


Figura 6.4: Resultados das medidas de módulo de indentação no quartzo. As medidas de indentação com 1 ciclo (símbolos preenchidos) realizadas com  $P_{max} = 0,5$  mN (vermelho) e  $P_{max} = 5$  mN (azul) são sobrepostas as medidas de descarregamento parcial (símbolos abertos) realizadas com  $P_{max} = 1$  mN (preto),  $P_{max} = 5$  mN (vermelho),  $P_{max} = 5$  mN (azul).

com  $P_{max} = 5$  mN e as indentações com 20 ciclos. As impressões residuais das indentações realizadas com um ciclo de  $P_{max} = 0,5$  mN não são visíveis.

A rugosidade calculada em subamostragens de 500 nm x 500 nm próximas às indentações varia entre 0,9 e 3,2 nm. Indentações realizadas em amostras de cimento indicam que a indentação estabiliza em medidas com profundidades de contato superiores a 5x a rugosidade [98]. Portanto este não deve ser um limitante, uma vez que as indentações superam 16 nm.

A área da impressão residual também pode ser comparada com as marcas identificadas na topografia. A calibração da área é uma característica da ponta e antecede a medida. O resultado deste procedimento é uma equação de área em função da profundidade,  $A(h_c)$ , de contato que pode ser utilizada para calcular a área final de contato a partir da profundidade residual, ou seja  $A = A(h_f)$ .

A figura 6.5-b mostra em linhas brancas tracejadas o perímetro da área calculada considerando que a marca é um triângulo equilátero. As indentações identificadas pelas letras S e M foram realizadas com um e 20

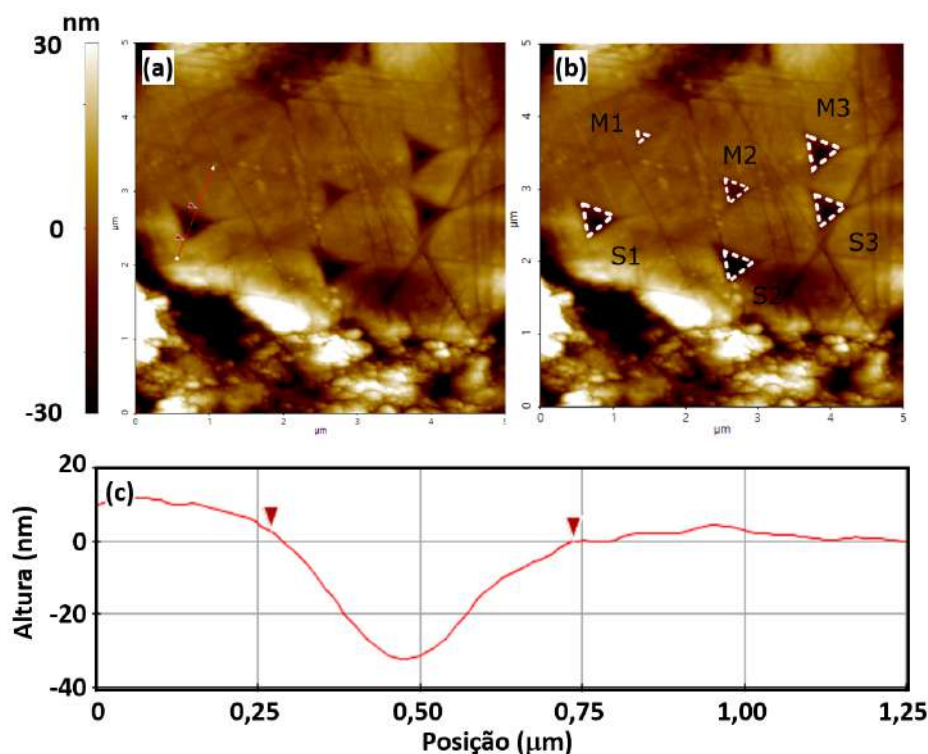


Figura 6.5: (a) *Topografia* do grão de quartzo após as indentações. (b) Perímetro da impressão residual causada pela indentação é mostrado em branco. (c) Variação de altura ao longo da reta vermelha marcada na imagem (a)

ciclos, respectivamente. As áreas calculadas representam bem os contornos deixado pelas indentações. A forma não é exatamente triangular pois existe recuperação elástica nas paredes. Também é possível notar que nas indentações S1 e S2, mais próximas da borda do grão, as áreas da impressão residual excedem o tamanho calculado. Nas impressões mais próximas do centro do mineral, em especial M2, M3 e S3; o perímetro estimado ajusta-se melhor ao perímetro real.

A comparação entre a área estimada e medida também pode ser elaborada em um traço da topografia. A figura 6.5-c mostra a variação de altura medida pelo AFM no modo contato ao longo da linha vermelha indicada na figura 6.5-a. Os triângulos vermelhos que também aparecem nas duas imagens marcam aproximadamente o comprimento de 469 nm, correspondente a altura do triângulo equilátero calculado para indentação S1. A comparação mostra que no mapa de cores escolhido a área escura representa bem a área da impressão residual.

Em tese, o contato lateral e a rugosidade poderiam alterar a área de

contato levando à medidas de módulos de indentação incoerentes. Porém, as medidas de AFM indicam que a área de contato calculada na indentação é coerente com os valores observados. Isto exclui a influência destes dois parâmetros.

### 6.3.2

#### Efeito do Recobrimento

A classificação mineralógica foi feita por análise de mapas EDS adquiridos em alto vácuo. Tendo a amostra sido recoberta por um filme de carbono, é interessante discutir os seus possível efeito na medida de propriedade mecânica. Será feita uma estimativa otimista considerando que o indentador simplesmente transpassa o filme e uma estimativa pessimista a partir de considerações sobre a indentação de filmes finos.

Outro caminho para argumentar a irrelevância do filme na análise é estimar qual seria a profundidade de indentação no carbono e comparar com a espessura do filme. Forças menores do que 0,2 mN produzem indentações abaixo de 10 nm, então esse é o limite inferior de forças. A área calculada nessa profundidade é de  $3 \times 10^5 \text{ nm}^2$ . A aproximação em primeira ordem da área da ponta Berkovich fornece a estimativa  $h_c \sim 110 \text{ nm}$ . Portanto, a profundidade de contato é maior do que 10 vezes a espessura do filme e a indentação deve atravessar o carbono.

Uma estimativa mais pessimista pode ser executada com base em estudos de nanoindentação em filme finos [93]. Os trabalhos mostram que quando o raio de contato,  $a$ , é muito maior do que a espessura,  $t$ , do filme o módulo elástico medido tende ao valor do substrato. De fato, quando a razão  $a/t$  é igual a 3 o módulo elástico medido já é próximo a 80% do valor do substrato. Então, um caminho para argumentar a irrelevância do filme na análise é estimar qual seria razão  $a/t$  para as medidas realizadas aqui. Seria necessário calcular uma espessura efetiva  $t_{ef} = t - h_c/3$  para calcular corretamente a razão, mas para manter uma estimativa pessimista será considerado  $t_{ef} = t = 10 \text{ nm}$ .

O raio de contato é estimado como  $a = h_c \tan(70,3)$  [93]. Para as indentações realizadas no quartzo este valor varia entre 28 e 316 nm. Então, no pior dos casos, o módulo medido deve ser aproximadamente 80% do módulo do mineral medido. Portanto, o filme de carbono não deve alterar a medida do módulo de Young a ponto de reduzi-lo a metade.

## 6.4

### Correção do Efeito da Espessura Finita

É esperado que o fato do quartzo estar inserido em uma matriz de matéria orgânica e argilominerais altere de alguma forma o resultado das medidas de nanoindentação. Afinal, não há razões para crer que a deformação imposta pela ponta esteja confinada na superfície do mineral. Nesta seção são avaliadas duas abordagens para extrair o módulo de indentação do mineral. Uma, inspirada por análises feitas em filmes finos, baseada em relações empíricas e outra que considera o acoplamento mecânico entre o mineral e a matriz.

#### 6.4.1

##### Abordagem de Filmes Finos

Como comentado na seção sobre o método de nanoindentação, o módulo de indentação medido em filmes finos é, na verdade, uma média ponderada entre os módulos elásticos do material da superfície e o do substrato. Existem várias abordagens para compor o peso dessa média que, de forma geral, deve depender da relação entre a espessura do filme e da profundidade de indentação.

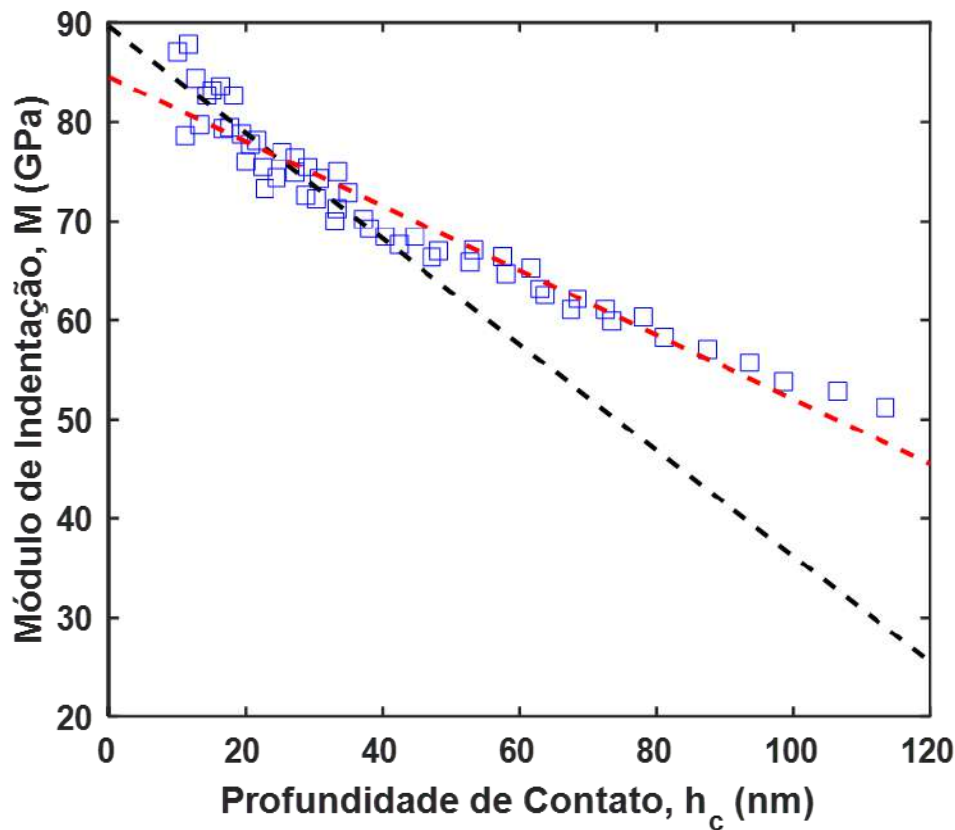


Figura 6.6: Dados de módulo de indentação em função da profundidade do contato (quadrados azuis). Comparação entre o ajuste linear aplicado em todos os pontos disponíveis (reta vermelha) e apenas nos pontos com profundidade de indentação menor do que 40 nm

A formulação mais simples de média apresentada na literatura é uma combinação linear entre os módulos de Young do filme e do substrato [93, 94]. Para evitar suposições sobre a razão de Poisson, o módulo de Young foi substituído pelo módulo de indentação. A espessura é um parâmetro desconhecido, por isso foi incorporada ao coeficiente angular. Além disso, a profundidade de contato foi escolhida como escala de comprimento, ao invés do raio de contato. Nesse caso a reta

$$M_m = M_g + \alpha h_c \quad (6-9)$$

relaciona o módulo de indentação medido,  $M_m$ , ao módulo do grão e a profundidade do contato.

O ajuste linear (reta preta pontilhada) aos dados (quadrados azuis) de módulo de indentação em função da profundidade de indentação é exposto na



figura 6.6. São mostrados dois ajustes. A reta vermelha foi ajustada a todos os dados disponíveis. Já a reta preta foi ajustada ao terço inicial, correspondente as profundidades inferiores a 40 nm. O ajuste linear em vermelho descreve bem com resultados experimentais ao ajustar-se bem à tendência de decréscimo do módulo de indentação, principalmente na porção central. O coeficiente linear corresponde ao módulo de indentação  $84,56 \pm 0,75$  GPa.

A correção linear só é adequada em pequenas profundidades de indentação se comparadas a espessura do filme [93]. O efeito do desvio do modelo linear pode ser realizado ajustando a reta ao terço inicial (reta preta). É possível notar um desvio da reta preta em relação a reta azul que mede um módulo de indentação de  $89,6 \pm 2,5$  GPa.

### 6.4.2

#### Correção de Substrato

Como uma segunda alternativa para considerar os efeitos do substrato na medidas, consideramos que o substrato é uma fundação sobre o qual o mineral está depositado. Em primeira aproximação, o substrato promove uma sustentação equivalente a um sistema de molas. Dessa forma o efeito da alteração vertical de módulos é equivalente a uma associação de molas.

A figura 6.7-a mostra a relação entre de flexibilidade, definida como  $1/S_m$ , e o recíproco da raiz quadrada da pressão,  $1/\sqrt{P_{max}}$ . O ponto em que a reta (reta preta) ajustada aos dados experimentais (quadrados azuis) cruza a origem é consequência do matriz que atua como substrato no modelo de filmes fino e fundação nesse modelo. O ponto corresponde a uma rigidez de  $S_f \sim 65$  GPa.

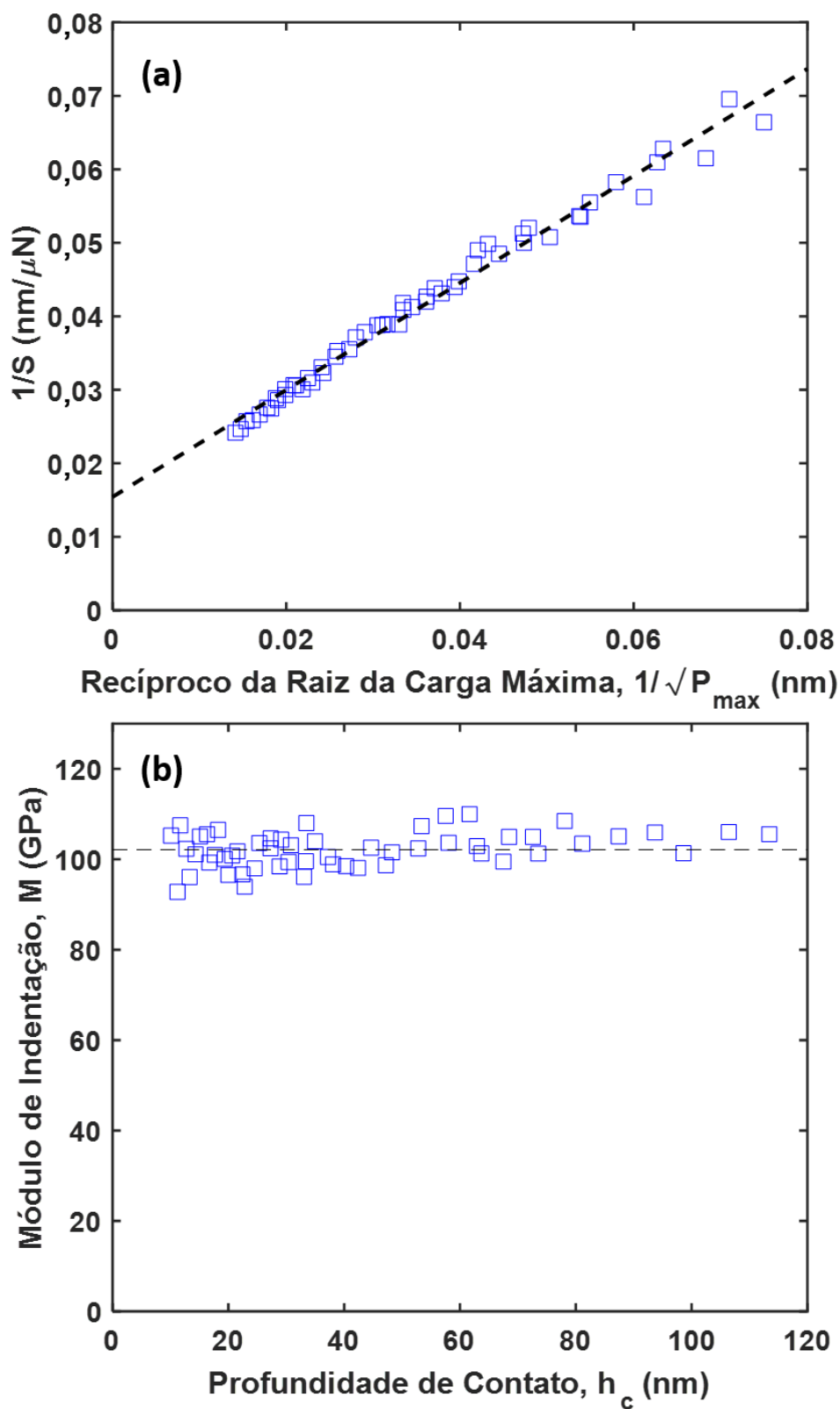


Figura 6.7: (a) Ajuste linear (reta preta) ao dados de flexibilidade em função de  $1/\sqrt{P_{\text{max}}}$  utilizado na correção da rigidez. (b) Módulo elástico após a correção em função da profundidade.

A subtração do termo de fundação da medida fornece a rigidez do contato no quartzo mineral em função da profundidade. A partir da qual calcula-se a profundidade de indentação, a nova área de contato e o módulo de Young reduzido. Do último, calcula-se o módulo de indentação do quartzo em função da profundidade exibido na figura 6.7-b como quadrados azuis. O valor médio de  $M_g = 102 \pm 4$  GPa também é reproduzido na figura como uma reta preta tracejada. A diferença em relação ao módulo da literatura é de apenas 6%.

É interessante notar que o modelo de fundação permite determinar o módulo de indentação da fundação a partir da rigidez do ajuste, pois, de acordo com as equações que relacionam o módulo de Young reduzido  $S_f = S_g(E_{r,g}/E_{r,f})\sqrt{(A_g/A_f)}$ . Resulta desta equação e das medidas acima que o módulo da fundação é de  $M = 13$  GPa. Este módulo é adequado à suposição inicial de que argila e matéria orgânica são a matriz que suporta os grãos mais rígidos.

## 6.5

### Medida em Múltiplos Componentes

Os procedimentos descritos foram aplicados em outros minerais da região analisada. O resultado são três módulos elásticos diferentes. Um calculado diretamente a partir da média das medidas,  $E_o$ , outro calculado com a correção linear,  $E_l$ , e mais um calculado com a correção de fundação,  $E_f$ .

A figura 6.8 mostra os três módulos em função dos valores disponíveis na literatura disponível para minerais. Medidas de AFAM na literatura indicam um módulo de indentação inferior a 25 GPa [9, 27, 28], mas o número absoluto é difícil de determinar. Por isso foi escolhido o valor médio dos três módulos medidos aqui. Como os módulos da literatura são iguais para as três medidas, os pontos na mesma vertical correspondem ao mesmo componente. A sigla MO indica as duas medidas na matéria orgânica. As siglas Bta, Na, Qtz e Ca identificam os pontos associados a biotita, Na-plagioclásio, quartzo e Ca-plagioclásio, respectivamente.

O resultado original é exibido na figura 6.8 é mostrado em cinza. A correção linear e de fundação móvel são mostradas em azul e vermelho, respectivamente. A linha preta tracejada corresponde a reta  $x=y$  e o desvio padrão foi adotado como erro. É possível notar que todas as medidas são da mesma ordem do módulo calculado a partir dos dados da literatura. A figura também mostra que na porção de módulos elásticos superiores composta por tecnosilicatos (quartzo e plagioclásio), o módulo original é menor do que o módulo obtido por correção linear que, por sua vez, é menor do que o módulo obtido por correção de fundação:  $E_o < E_l < E_f$ . Essa observação não é válida

na porção inferior.

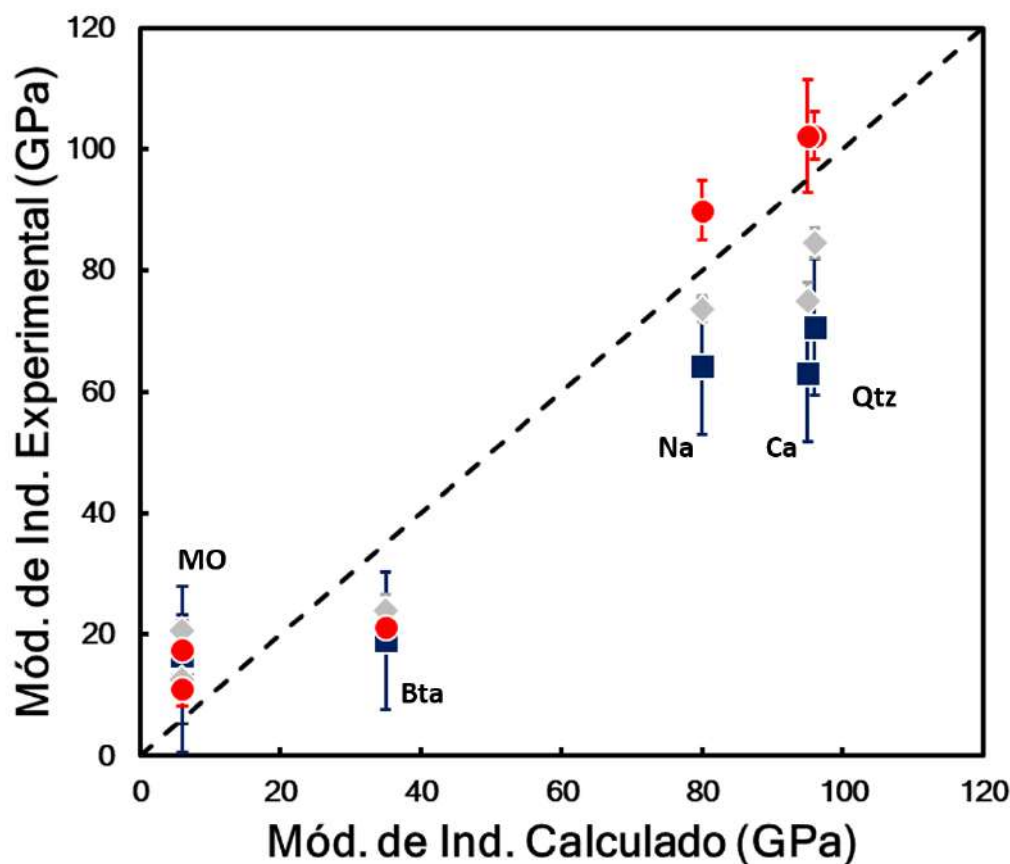


Figura 6.8: Módulos de indentação da matéria orgânica (MO), biotita (Bta), Na-plagioclásio (Na), quartzo (Qtz) e Ca-plagioclásio (Ca). São exibidos o módulo sem correção (azul), o módulo com correção de filme fino (cinza) e com correção de fundação móvel (vermelho).

Outra diferença entre as duas regiões da imagem é a distância entre as previsões. Os módulos registrados na matéria orgânica são iguais, dentro do desvio. A diferença é um pouco maior para medida na biotita, mas ainda assim a medida original e as corrigidas estão dentro do erro. Já as medidas nos minerais com maior módulo elástico são significativamente diferentes.

Uma possível explicação para essa fenomenologia é que os grãos são sustentados por uma matriz de matéria orgânica e argilominerais com módulo elástico próximo ao medido na mica e na própria matéria orgânica. Nesse caso a variação vertical de módulo elástico é pequena. Como visto na seção anterior, o módulo do substrato deve estar em torno de 13 GPa.

## 6.6

### Conclusão

A indentação realizada em um grão de quartzo sustentado por uma matriz de matéria orgânica e argilominerais indicou a variação do módulo elástico reduzido em função da profundidade da indentação. As medidas realizadas tanto pelo processo usual de um ciclo único de carga e descarga, quanto com vários ciclos parciais foram consistentes ao mostrar a mesma variação entre 44 e 88 GPa. O resultado interpretado em termos da indentação de filmes finos e de um modelo de fundação proposto, revelam que a imprecisão da medida é provavelmente resultado da deformação elástica produzida pela interação do grão estudado e sua matriz. Após as correções, o módulo elástico reduzido aproximou-se significativamente do valor reportado na literatura. O procedimento repetido em outros minerais da mesma superfície também mostrou que a diferença entre os resultados da nanoindentação e os valores típicos encontrados na literatura pode estar relacionada a variação vertical e lateral de módulos elásticos.

Nos capítulos anteriores, o módulo de indentação foi medido em minerais e matéria orgânica identificados por MEV e EDS. Neste capítulo, uma série de indentações aleatoriamente distribuídas sobre a superfície será utilizada para obter a distribuição de propriedades mecânicas. Esse resultado será segmentado em diferentes fases de módulo de indentação associadas aos minerais previamente identificados. As propriedades elásticas de um plugue de folhelho serão calculadas com base nas fases identificadas e suas proporções relativas.

Modelos foram desenvolvidos para determinar as propriedades elásticas, medidas em laboratório, a partir de dados composicionais provenientes de análises geoquímicas e de DRX [5, 99]. Esses modelos petroelásticos podem ser utilizados para avaliar e interpretar dados provenientes da prospecção sísmica e de ferramentas de perfilagem que registram diretamente a velocidade de propagação de ondas elásticas na formação rochosa encontrada na parede dos poços de petróleo. Por isso, os modelos petroelásticos são a ponte entre as propriedades geoquímicas e os dados obtidos pelos métodos de prospecção geofísica e de avaliação de formações.

O surgimento das técnicas de caracterização micromecânica pode contribuir com o desenvolvimento de modelos petroelásticos seja pela caracterização dos minerais e da matéria orgânica, conforme discutido anteriormente, seja pela determinação direta das propriedades macroscópicas a partir da distribuição de módulos de indentação obtidos por nanoindentação. Para Ulm, as propriedades mecânicas macroscópicas dos folhelhos são controladas apenas pela porosidade e quantidade de argila, com a anisotropia surgindo a partir dos minerais. Zhao [33], tal qual Ulm, indentou amostras de folhelho em duas direções e considerando argilas anisotrópicas calculou as propriedades elásticas macroscópicas. Abordagem parecida também foi adotada por Valdes [34]. Mostrando que a medida direta da distribuição do módulo de indentação criou uma demanda por novos modelos petroelásticos que determinem as propriedades macroscópicas a partir do módulo de indentação.

Existem desafios no cálculo das propriedades macroscópicas a partir da indentação. O primeiro deles deve-se a simetria do folhelho. A nanoindentação

só fornece o módulo de indentação: uma combinação da razão de Poisson e do módulo de Young. Porém, a caracterização do comportamento elástico de rochas homogêneas e isotrópicas é feita com base em dois módulos, por exemplo, o módulo volumétrico e o de cisalhamento. A discrepância entre o número de módulos medidos e a quantidade de parâmetros necessários para caracterização elástica do meio é agravada para os folhelhos, rochas normalmente descritas como verticalmente isotrópicas que precisam de 5 módulos para sua completa descrição [5, 78].

Neste capítulo uma série de 300 indentações realizadas aleatoriamente em uma amostra de folhelho Irati serão analisadas com base nas propriedades mecânicas de seus constituintes obtidas nos capítulos anteriores. A discussão sobre as propriedades macroscópicas da folhelho será feita comparando dados de propagação de pulso ultrassônico com os resultados de nanoindentação.

## 7.1

### Métodos

A amostra de folhelho Irati 03, proveniente da Bacia do Paraná, e seu processo de preparação foram apresentadas no capítulo sobre os materiais. Segue um breve resumo sobre a amostra e métodos utilizados.

#### 7.1.1

##### Materiais

A amostra de folhelho Irati foi extraída do topo da camada inferior do membro Assistência. É uma amostra imatura, com  $T_{max} = 423$  °C, rica em matéria orgânica, tem 19,6% de sua massa composta carbono orgânico. A fração mineral, determinada por DRX, indica o predomínio de argilominerais e mica (39%), seguidos por quartzo (28%), plagioclágios (16%) K-feldspatos (9%) e pirita (8%).

Um corpo de prova cilíndrico de 2,56 cm foi usinado para caracterização por propagação de pulsos ultrassônicos. Após esta etapa, uma subamostra do plugue, denominada Irati 03, foi cortada e polida para nanoindentação. Sua superfície foi aplainada por lixas de granulometria crescente, seguida por polimento inicial com partículas de diamante de 1  $\mu m$  e polimento final com partículas de diamante de 1/4  $\mu m$ .

#### 7.1.2

##### Propagação de Pulso Ultrassônico

Na caracterização petrossísmica por propagação de pulsos ultrassônicos um plugue de rocha é colocado entre dois conjuntos de transdutores, sendo

cada conjunto composto por uma fonte e um receptor de pulsos ultrassônicos. Para permitir a caracterização das velocidades de propagação em duas direções ortogonais, um par é posicionado ao longo do eixo de simetria e o outro ao longo do diâmetro do plugue.

Cada uma das fonte permite excitar uma onda compressional e duas ondas cisalhantes perpendiculares entre si. A onda gerada propaga-se através da rocha sendo coletada no receptor e observada em um osciloscópio. O registro da onda no osciloscópio permite a determinação do tempo de trânsito das diferentes ondas na amostra. Conhecendo-se o tamanho da rocha, determina-se a velocidade de propagação das ondas compressionais,  $V_P$  e cisalhantes,  $V_S$ , em função da pressão de confinamento, da direção de propagação e da polarização das ondas cisalhantes.

Tabela 7.1: Velocidade de propagação de ondas compressionais,  $V_P$ , e cisalhantes,  $V_S$ .

Direção	$V_P$ (m/s)	$V_{S1}$ (m/s)	$V_{S2}$ (m/s)
paralela	2648	1394	1378
perpendicular	3239	1818	1440

O folhelho é uma rocha com acamamento visível a olho nu. Permitindo o alinhamento dos pares fonte-receptor em relação ao eixo de simetria do corpo de prova. As velocidades de propagação expostas na tabela 7.1 foram medidas com ondas propagando-se na direção paralela e perpendicular ao eixo de simetria. As polarizações de oscilação das ondas cisalhantes propagando-se perpendicularmente ao eixo de simetria foram alinhadas ao acamamento. As velocidades  $V_{S1}$  e  $V_{S2}$ , nessa direção, correspondem a ondas oscilando no plano e perpendicular ao plano do acamamento.

### 7.1.3 Nanoindentação

A nanoindentação é uma medida de propriedade mecânica em que um transdutor executa ciclos de carga e descarga sobre uma ponta de diamante movida contra a superfície de estudo. Durante o ciclo registra-se a força em função do deslocamento, permitindo ajustar uma lei de potência,  $P \sim (h-h_f)^m$  ao trecho de descarga. O módulo reduzido de Young,  $Er = \sqrt{\pi/A_c S}/2$ , é calculado a partir da rigidez de contato,  $S$ , calculada a partir da derivada da curva  $S = dP/dh$  e da área de contato,  $A_c$ , calibrada previamente em uma amostra de calibração.



O módulo reduzido de Young é função da razão de Poisson,  $\nu$ , e do módulo de Young,  $E$  do indentador e da amostra. Para evitar suposições sobre a razão de Poisson do material estudado, definimos o módulo de indentação,  $M$ , escrito como:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (7-1)$$

onde o índice subscrito  $i$  identifica as constantes do indentador. A especificação do indentador fornecida pelo fabricante  $\nu = 0,07$  e  $E_i = 1140 GPa$  e o valor de  $E_r$  medido permitem, então, o cálculo do módulo  $M$ .

Um total de 300 indentações foi realizado no nanoindentador UBI 700 (Hysitron) e processadas no programa de análise de dados da Hysitron. Como toda a análise é fundamentada na lei de potência [100], as curvas de indentação também foram ajustadas no Matlab e curvas nas quais o ajuste resultou em  $R^2 < 0,99$  foram excluídas.

#### 7.1.4

##### Modelo Petroelástico

O objetivo desta seção é desenvolver um método para permitir a comparação entre o resultado das nanoindentações e o resultado da propagação de pulso ultrassônicos. No caso particular dos folhelhos, a situação complica-se um pouco mais, pois estas rochas são geralmente descritas como materiais verticalmente isotrópicos (VTI) [5]. Portanto, a velocidade de propagação de ondas elásticas muda em função da direção de propagação.

Devido a simetria VTI, uma abordagem fisicamente precisa envolveria o cálculo de cinco módulos elásticos independentes, porém Sone e Zoback mostraram que a determinação dos módulos de Young partindo da suposição de isotropia erra por apenas 5% [101]. Então, será assumido um modelo isotrópico para o cálculo do módulo de Young nas direções principais a partir das velocidades de propagação de ondas P e S.

Partindo dessa hipótese, os módulos de onda P,  $M_P$ , e de cisalhamento podem ser determinados a partir das velocidades de propagação por meio das equações [78]:

$$M_P = \rho V_P^2 \quad (7-2)$$

$$\mu = \rho V_S^2 \quad (7-3)$$

O módulo de Young,  $E$ , e a razão de Poisson,  $\nu$ , da rocha são determinados pelas equações abaixo [78, 101]

$$E = \frac{\mu(3M_P - 4\mu)}{M - \mu} \quad (7-4)$$

$$\nu = \frac{M_P - 2\mu}{2(M_p - \mu)} \quad (7-5)$$

de onde o módulo de indentação pode ser diretamente calculado.

Para comparar o resultado das indentações com os módulos de Young acima é necessário determinar os módulos de macroscópicos a partir da distribuição do módulo de indentação. Uma abordagem simples consiste em estimar os limites fisicamente aceitáveis dos módulos elásticos de uma mistura a partir das regras de mistura de Reuss e Voigt, pois coincidem com a solução de meios laminados [78]. Suponha uma mistura de  $N$  componentes em que o  $n$ -ésimo elemento tem módulo de Young  $E_n$  e ocupa uma fração  $f_n$  do volume total. Uma geometria de empilhamento com *isostress* redonda na regras de Reuss,

$$\frac{1}{E_{min}} = \sum \frac{f_n}{E_n} \quad (7-6)$$

que prevê um mínimo,  $E_{min}$ , de módulo de Young efetivo. O máximo de Voigt é equivalente a condição de *isostrain*

$$E_{max} = \sum f_n \cdot E_n \quad (7-7)$$

Para converter os limites acima em módulos de indentação é preciso incluir o termo  $1 - \nu^2$ . Para tal fim, considere que a razão de Poisson efetiva em folhelhos varia tipicamente entre 0,1 e 0,3. Nos minerais frequentemente encontrados,  $\nu$  varia entre 0,05 e 0,3. Considerando um valor intermediário de  $\nu = 0,2$  para a propriedade efetiva da mistura,  $1,04 < (1 - \nu_n^2)/(1 - \nu^2) < 0,95$ <sup>1</sup>. Logo, em primeira ordem,  $(1 - \nu_n^2) = (1 - \nu^2)$  e

$$\bar{M}_{min} = \frac{1}{\sum f_n / M_n} \quad (7-8)$$

$$\bar{M}_{max} = \sum f_n \cdot M_n \quad (7-9)$$

Dentro do limite das aproximações realizadas, é possível comparar os módulos de indentação calculados a partir das indentações aos módulos obtidos a partir das velocidades dentro de uma faixa de 5% de incertezas associadas.

<sup>1</sup>A biotita com  $\nu$  entre 0,21 e 0,48 é uma exceção ao intervalo escolhido. Ainda assim, para  $\nu = 0,48$ ,  $(1 - \nu_n^2)/(1 - \nu^2) = 0,8$ .

## 7.2

## Resultados e Análise

A figura 7.1 mostra quatro curvas de indentação obtidas na amostra de folhelho Irati. A escala foi mantida constante para permitir a comparação entre as indentações. As curvas selecionadas mostram 4 feições típicas encontradas nas indentações. A indentação da figura 7.1-a é uma curva de indentação encontrada em materiais homogêneos [60]. Com profundidade de penetração de  $h_c = 230$  nm, resulta em um módulo de indentação de  $M = 13,8$  GPa.

Na curva da figura 7.1-b é identificada uma penetração  $h_c = 161$  nm em uma região como módulo de 16,5GPa. Identifica-se uma linha aproximadamente horizontal no primeiro trecho da curva de indentação. Denominada pop-in, esta característica está associada à penetração abrupta que pode ocorrer, por exemplo, devido ao fraturamento induzido pela tensão [102].

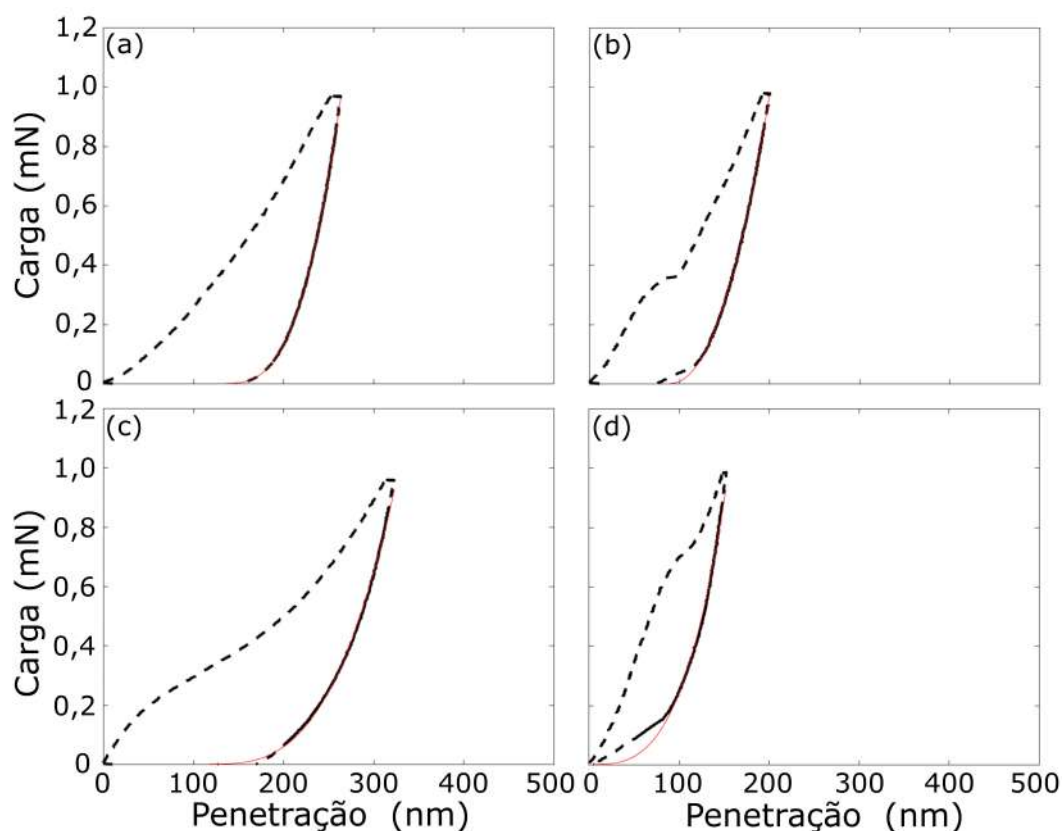


Figura 7.1: Exemplos de curvas de indentação com módulo de indentação de (a) 13,8, (b) 16,5, (c) 7,6 e (d) 23,4. Em todas elas a curva de indentação é mostrada como uma curva preta tracejada. O trecho selecionado para o ajuste é mostrado como uma curva preta contínua e o ajuste da lei de potência é uma curva vermelha contínua.

Outra classe de curvas de indentação é mostrada na figura 7.1-c. Em curvas deste tipo ocorre uma acentuação da deformação do material sem perda

da continuidade. O efeito é visto aproximadamente a 150 nm de penetração na curva da figura 7.1-c. É difícil determinar origem do fenômeno, mas comportamento semelhante é encontrado em outras análises de folhelhos [102]. Em todo caso, a deformação não altera o ajuste da curva de descarregamento, que leva a uma penetração e um módulo de  $h_c = 273$  nm e  $M = 7,6$  GPa, respectivamente. A última curva do exemplo (Fig. 7.1-d) mostra uma medida com  $h_{max} = 119$  nm e  $M = 23,4$  GPa. Esta região apresenta pop-in, deformação súbita durante o descarregamento, e um pop-out, recuperação abrupta durante o descarregamento, aproximadamente em  $h_c = 100$  nm.

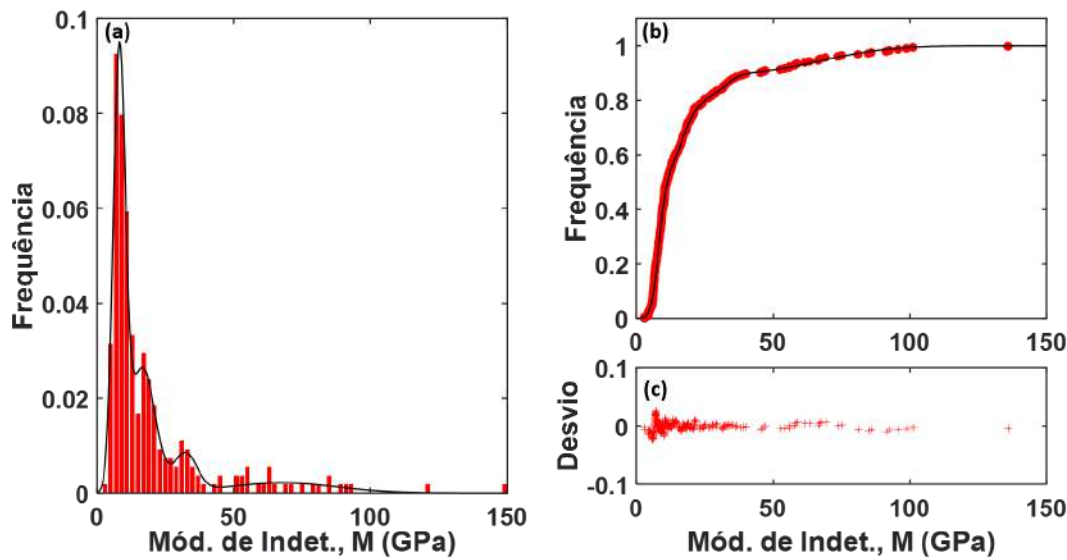


Figura 7.2: Quadro de avaliação da distribuição do módulo de indentação. É composto (a) pelo histograma e (b) distribuição acumulada. Em ambos, a função ajustada à distribuição acumulada é mostrada como uma curva preta. O erro do ajuste da distribuição acumulada é mostrada no painel (c).

As aquisições válidas são semelhantes a uma das quatro curvas de indentação mostradas anteriormente. Suas análises pelo processo de Oliver e Pharr fornece a distribuição do módulo de indentação mostrada na figura 7.2-a. Quatro gaussianas independentes foram ajustadas à distribuição acumulada correspondente (Fig. 7.2-b). O resultado é a curva preta mostrada tanto no histograma, quanto na distribuição acumulada. O desvio no ajuste pode ser visto na figura 7.2-b. As amplitudes das gaussianas obtidas no ajuste são proporcionais às frações superficiais das fases com diferentes módulos elásticos [29].

O resultado do ajuste revela a ocorrência de 4 picos de frequência em  $8,1 \pm 0,2$  GPa,  $16,6 \pm 1,5$  GPa,  $32,3 \pm 3,7$  GPa e  $67,7 \pm 15,4$  GPa, correspondentes às frações de 0,50, 0,31, 0,08 e 0,11, respectivamente. No

capítulo anterior foi visto que o módulo da matéria orgânica varia entre 12 e 17 GPa, portanto os dois primeiros picos podem ser associados a matéria orgânica com diferentes módulos de indentação. A variação da propriedade elástica da matéria orgânica já foi reportada anteriormente por outros autores, como também discutido nos capítulos anteriores [9, 28].

As micas são na verdade uma série de minerais. Além disso sua ocorrência orientada pode levar a indentações laterais que produzem modos de deformação não incluídos no modelo de análise da indentação. No experimento de indentação parcial, uma mica-biotita mineral foi medida com módulo de 16 GPa. Desse modo, o pico que ocorre em 17 GPa, também pode estar incluindo as micas com indentação lateral. Porém, O pico em 32 GPa não encontra paralelo nas indentações dependentes da profundidade, mas é possível inferir da tabela de propriedades minerais [78, 79] que ele pode estar relacionado à ocorrência de muscovitas cujo módulo de 62 GPa foi previamente reportado [78]. O último pico em 68 GPa é de interpretação direta a partir dos resultados de indentações com descarregamento parcial. De acordo com este resultado, este pico deve englobar o quartzo e a série de plagioclásios.

Tabela 7.2: Módulos elásticos calculados a partir da velocidade de ondas compressoriais e cisalhantes.

	$M_P$ (GPa)	$G$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\nu$	$M$ (GPa)
Mínimo	13,6	3,8	10	0,30	11
Máximo	20,4	6,4	16	0,27	18

As proporções volumétricas permitem a estimativa dos módulos de indentação macroscópicos e sua comparação com o mesmo módulo calculado a partir das velocidades de propagação de ondas compressoriais e cisalhantes. O resultado do cálculo é mostrado na tabela 7.2, junto aos módulos calculados nas etapas intermediárias. Grandeza média definida nas equações 7-8 e 7-9. A aplicação direta das equações resulta em  $M_{max} = 19 \pm 1$  GPa e  $M_{min} = 10,7 \pm 0,6$  GPa. Resultado comparável aos valores de  $M_{max} = 17,6 \pm 0,9$  GPa e  $M_{min} = 11 \pm 0,5$  GPa encontrado no cálculo a partir das velocidades de propagação.

### 7.3

#### Conclusão

Mostramos nesse capítulo o resultado de 300 indentações distribuídas ao longo de uma amostra de folhelho Irati. O resultado foi avaliado em comparação com dados previamente desenvolvidos de indentação parcial,

mostrando que a distribuição de módulos de indentação revela picos associados não à propriedade do mineral em si, mas à propriedade elástica resultante da composição das propriedades do mineral e do meio que o sustenta. O resultado foi comparado com dados de propagação de pulsos ultrassônicos.

## 8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese utilizamos em conjunto AFM, nanoindentação e MEV para estudar as propriedades tribomecânicas de minerais determinados por EDS em folhelhos. Em seguida foi realizada uma série de indentações aleatórias cuja distribuição de propriedades elásticas foi interpretada a partir dos resultados anteriores.

Foi verificado que o contraste de fricção permite a identificação de minerais e matéria orgânica mesmo sem calibração específica do AFM. O teste dos modelos teóricos de contato revelou que o modelo DMT é o que melhor descreve os resultados de adesão aferidos em um grão de quartzo. A repetição da medida em uma região contendo outros minerais permitiu o cálculo da tensão de cisalhamento, cuja comparação com a literatura revelou uma boa concordância.

No capítulo sobre medida de propriedades mecânicas por AFM, o quartzo foi utilizado como amostra de referência e os módulos de indentação do Ca-plagioclásio, Na-plagioclásio, mica-biotita e matéria orgânica também foram medidos. Assim como no caso anterior, a técnica mostra-se eficiente na diferenciação dos minerais entre si e da matéria orgânica. Além de encontrar um bom ajuste com as propriedades minerais divulgadas em tabelas de propriedades, sugerindo que essa abordagem pode contribuir com a identificação de minerais a partir de propriedades mecânicas.

As propriedades elásticas dos mesmos minerais estudados anteriormente foram medidas por nanoindentação. O resultado indicou o módulo medido por indentação varia com a profundidade por ser sensível aos efeitos da matriz que sustenta o mineral. Foi proposta uma correção para o efeito da matriz que recuperou os valores da literatura.

O resultados das 300 indentações distribuídas ao longo de uma amostra de folhelho Irati revelaram uma mistura de gaussianas com picos de frequência associados aos módulos minerais identificados anteriormente e medidos a 1000  $\mu N$ . Mostrando novamente que a indentação simples mede uma combinação do módulo mineral da superfície e do módulo da matriz que o sustenta. Uma análise simplificada do resultado permitiu comparar a análise da indentação com o resultado da propagação de pulso ultrassônico.

Assim, como uma proposta para trabalho futuro, é necessário repetir os procedimentos de análise desenvolvidos nesta tese em um número maior de amostras e testar o método de média sugerido para o cálculo de suas propriedades.



## Referências bibliográficas

- [1] Andrew C. Aplin and Joe H. S. Macquaker. Mudstone diversity: Origin and implications for source, seal, and reservoir properties in petroleum systems. *AAPG Bulletin*, 95(12):2031–2059, 2011.
- [2] Knut Bjørlykke. *Petroleum Geoscience: From Sedimentary Environments to Rock Physics*, chapter Capítulo 6 - Shales, Silica Deposits and Evaporites, pages 201–2012. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [3] Jing Yang, Javin Hatcherian, Paul C. Hackley, and Andrew E. Pomerantz. Nanoscale geochemical and geomechanical characterization of organic matter in shale. *Nature Communications*, 8(1), 2017.
- [4] R. A. Kerr. Natural gas from shale bursts onto the scene. *Science*, 328(5986):1624–1626, 2010.
- [5] Lev Vernik and Amos Nur. Ultrasonic velocity and anisotropy of hydrocarbon source rocks. *GEOPHYSICS*, 57(5):727–735, 1992.
- [6] Jan Dewar. Rock physics for the rest of us – an informal discussion. *Recorder*, 26(05), 2001.
- [7] S. A. Vyzhva, G. T. Prodayvoda, and A. S. Vyzhva. Elastic properties of some clay minerals. *Nafta-Gaz*, 70:743, 2014.
- [8] Arpita Pal-Bathija, Manika Prasad, Haiyi Liang, Moneesh Upmanyu, Ning Lu, and Mike Batzle. Elastic properties of clay minerals. In *SEG Las Vegas 2008 Annual Meeting*, 2008.
- [9] Moshe Eliyahu, Simon Emmanuel, Ruarri J. Day-Stirrat, and Calum I. Macaulay. Mechanical properties of organic matter in shales mapped at the nanometer scale. *Marine and Petroleum Geology*, 59:294–304, 2015.
- [10] Farzam Javadpour, Mohammad Moravvej Farshi, and Matthias Amrein. Atomic-force microscopy: A new tool for gas-shale characterization. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 51(04):236–243, 2012.
- [11] Hongjian Zhu, Yiwen Ju, Weidong Lu, Kui Han, Yu Qi, Bhupati Neupane, Yue Sun, Jianchao Cai, Tianyang Xu, Cheng Huang, and Yuzhen

- Han. The characteristics and evolution of micro-nano scale pores in shales and coals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9):6124–6138, 2017.
- [12] Pablo Cubillas and Steven R Higgins. Friction characteristics of cd-rich carbonate films on calcite surfaces: implications for compositional differentiation at the nanometer scale. *Geochemical Transactions*, 10(1):7, 2009.
- [13] Xiaoming Hu, Pablo Cubillas, and Steven R. Higgins. Properties of ca-rich and mg-rich carbonate films on dolomite: Implications for compositional surface mapping with scanning force microscopy. *Langmuir*, 26(7):4769–4775, 2010.
- [14] F. Javadpour, M. McClure, and M.E. Naraghi. Slip-corrected liquid permeability and its effect on hydraulic fracturing and fluid loss in shale. *Fuel*, 160:549–559, 2015.
- [15] Shouceng Tian, Xiaoxiao Dong, Tianyu Wang, Rui Zhang, Panpan Zhang, Mao Sheng, Shizhong Cheng, Hong Zhao, Ling Fei, Jason Street, Yusheng Chen, and Quan Xu. Surface properties of organic kerogen in continental and marine shale. *Langmuir*, 34(46):13882–13887, 2018.
- [16] Shouceng Tian, Tianyu Wang, Gensheng Li, Mao Sheng, and Panpan Zhang. Nanoscale surface properties of organic matter and clay minerals in shale. *Langmuir*, 35(17):5711–5718, 2019.
- [17] Elisa Riedo and Harald Brune. Young modulus dependence of nanoscopic friction coefficient in hard coatings. *Applied Physics Letters*, 83(10):1986–1988, 2003.
- [18] Saeed Zargari, Taylor M. Wilkinson, Corinne E. Packard, and Manika Prasad. Effect of thermal maturity on elastic properties of kerogen. *GEOPHYSICS*, 81(2):M1–M6, 2016.
- [19] Jonathan C. Zeszotarski, Richard R. Chromik, Richard P. Vinci, Marie C. Messmer, Raymond Michels, and John W. Larsen. Imaging and mechanical property measurements of kerogen via nanoindentation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20):4113–4119, 2004.
- [20] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6):1564–1583, 1992.

- [21] U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment. *Review of Scientific Instruments*, 67(9):3281–3293, 1996.
- [22] Manika Prasad, Malgorzata Kopycinska, Ute Rabe, and Walter Arnold. Measurement of young's modulus of clay minerals using atomic force acoustic microscopy. *Geophysical Research Letters*, 29(8):13–1–13–4, 2002. A2.
- [23] Taylor M. Wilkinson, Saeed Zargari, Manika Prasad, and Corinne E. Packard. Optimizing nano-dynamic mechanical analysis for high-resolution, elastic modulus mapping in organic-rich shales. *Journal of Materials Science*, 50(3):1041–1049, 2015. B1.
- [24] Kristin N. Alstadt, Kalpana S. Katti, and Dinesh R. Katti. Nanoscale morphology of kerogen and in situ nanomechanical properties of green river oil shale. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 6(1):04015003, 2016.
- [25] Chunxiao Li, Mehdi Ostadhassan, Senli Guo, Thomas Gentzis, and Lingyun Kong. Application of PeakForce tapping mode of atomic force microscope to characterize nanomechanical properties of organic matter of the bakken shale. *Fuel*, 233:894–910, 2018.
- [26] Chunxiao Li, Mehdi Ostadhassan, Thomas Gentzis, Lingyun Kong, Humberto Carvajal-Ortiz, and Bailey Bubach. Nanomechanical characterization of organic matter in the bakken formation by microscopy-based method. *Marine and Petroleum Geology*, 96:128–138, 2018.
- [27] Simon Emmanuel, Moshe Eliyahu, Ruarri J. Day-Stirrat, Ronny Hofmann, and Calum I. Macaulay. Softening of organic matter in shales at reservoir temperatures. *Petroleum Geoscience*, 23(2):262–269, 2016.
- [28] Simon Emmanuel, Moshe Eliyahu, Ruarri J. Day-Stirrat, Ronny Hofmann, and Calum I. Macaulay. Impact of thermal maturation on nanoscale elastic properties of organic matter in shales. *Marine and Petroleum Geology*, 70:175–184, 2016.
- [29] Franz-Josef Ulm and Youmane Abousleiman. The nanogranular nature of shale. *Acta Geotechnica*, 1(2):77–88, 2006.
- [30] Zayra Pérez and Andrés Calle. Effects of mineralogical composition on rock-physics models for shaly sands. In *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2017*. Society of Exploration Geophysicists, 2017.

- [31] Vikas Kumar, Mark Erman Curtis, Nabanita Gupta, Carl H. Sondergeld, and Chandra Shekhar Rai. Estimation of elastic properties of organic matter in woodford shale through nanoindentation measurements. In *SPE Canadian Unconventional Resources Conference*. Society of Petroleum Engineers (SPE), 2012.
- [32] J. Alberto Ortega, Franz-Josef Ulm, and Younane Abousleiman. The nanogranular acoustic signature of shale. *GEOPHYSICS*, 74(3):D65–D84, 2009.
- [33] Junliang Zhao, Dongxiao Zhang, Tianhao Wu, Haoyu Tang, Qihan Xuan, Zheng Jiang, and Cheng Dai. Multiscale approach for mechanical characterization of organic-rich shale and its application. *International Journal of Geomechanics*, 19(1):04018180, 2019.
- [34] Clotilde Chen Valdes and Zoya Heidari. Application of nanoindentation for uncertainty assessment of elastic properties in mudrocks from micro-to well-log scales. *GEOPHYSICS*, 82(6):D327–D339, 2017.
- [35] Bharat Bhushan, editor. *Modern Tribology Handbook*, chapter 3 - Contact Between Solid Surfaces, pages 121–162. CRC Press, 2000.
- [36] David C. Lin and Ferenc Horkay. Nanomechanics of polymer gels and biological tissues: A critical review of analytical approaches in the hertzian regime and beyond. *Soft Matter*, 4(4):669, 2008.
- [37] L.D. Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Elsevier, 1986.
- [38] J. J. Roa, G. Oncins, J. Diaz, F. Sanz, and M. Segarra. Calculation of young's modulus value by means of AFM. *Recent Patents on Nanotechnology*, 5(1):27–36, 2011.
- [39] Robert W. Carpick, D.Frank Ogletree, and Miquel Salmeron. A general equation for fitting contact area and friction vs load measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(2):395–400, 1999.
- [40] D Tabor. Surface forces and surface interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(1):2–13, 1977.
- [41] R. W. Carpick, N. Agrait, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. Measurement of interfacial shear (friction) with an ultrahigh vacuum atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(2):1289–1295, 1996.

- [42] Jason P. Killgore and Frank W. DelRio. Contact resonance force microscopy for viscoelastic property measurements: From fundamentals to state-of-the-art applications. *Macromolecules*, 51(18):6977–6996, 2018.
- [43] Marius Chyasnavichyus, Seth L. Young, Ren Geryak, and Vladimir V. Tsukruk. Probing elastic properties of soft materials with AFM: Data analysis for different tip geometries. *Polymer*, 102:317–325, 2016.
- [44] Malgorzata Kopycinska-Müller, Roy H. Geiss, and Donna C. Hurley. Contact mechanics and tip shape in afm-based nanomechanical measurements. *Ultramicroscopy*, 106(6):466 – 474, 2006.
- [45] Imagem do cantilever contr (nanoworld pointprobe) extraída da página do fornecedor oxford instruments. <https://afmprobes.asylumresearch.com/contr.html>.
- [46] E Meyer, T Gyalog, R M Overney, and K Dransfeld. *Nanoscience: Friction and Rheology on the Nanometer Scale*. WORLD SCIENTIFIC, 1998.
- [47] Park Systems Corp, Coréia. *NX10 User's manual*.
- [48] Kazushi Yamanaka and Shizuka Nakano. Ultrasonic atomic force microscope with overtone excitation of cantilever. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 1, No. 6B):3787–3792, 1996.
- [49] U. Rabe and W. Arnold. Acoustic microscopy by atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 64(12):1493–1495, 1994.
- [50] U. Rabe, S. Amelio, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, M. Kempf, M. Göken, and W. Arnold. Imaging and measurement of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy. *Surface and Interface Analysis*, 33(2):65–70, 2002.
- [51] E. Kester, U. Rabe, L. Presmanes, Ph. Tailhades, and W. Arnold. Measurement of young's modulus of nanocrystalline ferrites with spinel structures by atomic force acoustic microscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(8):1275 – 1284, 2000.
- [52] Ute Rabe. *Atomic Force Acoustic Microscopy*. In: Bhushan, B.; Fuchs, H. (eds.). *Applied Scanning Probe Methods II*. Springer, 2006. p. 37-90.
- [53] U. Rabe and S. Hirsekorn M. Kopycinska-Müller. *Atomic Force Acoustic Microscopy*. In: Marinello, F.; Savio, F.; Passeri, D. (eds) . *Acoustic Scanning Probe Microscopy*. Springer-Verlag, 2013. p. 123-153.

- [54] D. C. Hurley and J. A. Turner. Humidity effects on the determination of elastic properties by atomic force acoustic microscopy. *Journal of Applied Physics*, 95(5):2403–2407, 2004.
- [55] Gheorghe Stan and William Price. Quantitative measurements of indentation moduli by atomic force acoustic microscopy using a dual reference method. *Review of Scientific Instruments*, 77(10):103707, 2006.
- [56] G Stan and R F Cook. Mapping the elastic properties of granular au films by contact resonance atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 19(23):235701, 2008.
- [57] D. Passeri, A. Bettucci, M. Germano, M. Rossi, A. Alippi, S. Orlanducci, M. L. Terranova, and M. Ciavarella. Effect of tip geometry on local indentation modulus measurement via atomic force acoustic microscopy technique. *Review of Scientific Instruments*, 76(9):093904, 2005.
- [58] D C Hurley, M Kopycinska-Müller, A B Kos, and R H Geiss. Nanoscale elastic-property measurements and mapping using atomic force acoustic microscopy methods. *Measurement Science and Technology*, 16(11):2167–2172, 2005.
- [59] Johannes Schindelin, Ignacio Arganda-Carreras, Erwin Frise, Verena Kaynig, Mark Longair, Tobias Pietzsch, Stephan Preibisch, Curtis Rueden, Stephan Saalfeld, Benjamin Schmid, Jean-Yves Tinevez, Daniel James White, Volker Hartenstein, Kevin Eliceiri, Pavel Tomancak, and Albert Cardona. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, 9(7):676–682, 2012.
- [60] W.C. Oliver and G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(01):3–20, 2004.
- [61] Extraído da página. <https://nims.readthedocs.io/en/latest/models.html>.
- [62] Pravat Karki, Philip A. Yuya, Yong-Rak Kim, and Joseph A. Turner. Nanomechanical properties of constituent phases in bituminous mixtures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(10):04016090, 2016.
- [63] Hysitron. *Ubi1 Users Manual*.

- [64] Paula Galvão Caldas. *Mecanismos de deformação mecânica em nanoescala do Nitreto de Gálio*. PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2015.
- [65] Extraído da página. <https://www.mse.iastate.edu/research/laboratories/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/>.
- [66] Myron G. Best. Classification of rocks and their abundances on the earth. In *AGU Reference Shelf*, pages 1–7. American Geophysical Union, 2013.
- [67] E. J. Milani and P. V. Zalán. An outline of the geology and petroleum systems of the paleozoic interior basins of south america. *Episodes*, 22(3):199–205, 1999.
- [68] Edison José Milani, Almério Barros França, and Rodi Ávila Medeiros. Rochas geradoras e rochas-reservatório da bacia do paraná, faixa oriental de afloramentos, estado do paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 2007.
- [69] P. V. Zalán, S. Wolff, M. A. M. Astolfi, I. S. Vieira, J. C. J. Concelção, V. T. Appi, E. V. S. Neto, J. R. Cerqueira, and Ailton Marques. *The Parana Basin, Brazil*, chapter 33, pages 681–708. AAPG Memoir, 1990.
- [70] Camila Wense Dias Dos Anjos, Alain Meunier, Edi Mendes Guimarães, and Abderrazzak el Albani. Saponite-rich black shales and nontronite beds of the permian irati formation: sediment sources and thermal metamorphism (paraná basin, brazil). *Clays and Clay Minerals*, 58(5):606–626, 2010.
- [71] Werlem Holanda, Sergio Bergamaschi, Anderson Costa dos Santos, René Rodrigues, and Luiz Carlos Bertolino. Characterization of the assistência member, irati formation, paraná basin, brazil: Organic matter and mineralogy. *Journal of Sedimentary Environments*, 3(1):36–45, 2016.
- [72] Jaqueline Nicolini, Betânia Fraga Pereira, Clênio Nailto Pillon, Vanderlei Gageiro Machado, Wilson Araujo Lopes, Jailson Bittencourt de Andrade, and Antonio Salvio Mangrich. Characterization of brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioners for food and agro-energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(2):112–117, 2011.

- [73] Eric Karhu, Mark Gooyers, and Jeffrey L. Hutter. Quantitative friction-force measurements by longitudinal atomic force microscope imaging. *Langmuir*, 25(11):6203–6213, 2009.
- [74] Ju-Ai Ruan and Bharat Bhushan. Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy: Part i—general principles and new measurement techniques. *Journal of Tribology*, 116(2):378, 1994.
- [75] James L Bosse, Sungjun Lee, Andreas Sørensen, Duncan S Sutherland, and Bryan D Huey. High speed friction microscopy and nanoscale friction coefficient mapping. *Measurement Science and Technology*, 25(11):115401, 2014.
- [76] Rubén Álvarez-Asencio, Jinshan Pan, Esben Thormann, and Mark W. Rutland. Tribological properties mapping: Local variation in friction coefficient and adhesion. *Tribology Letters*, 50(3):387–395, 2013.
- [77] P. Thevenaz, U. E. Ruttimann, and M. Unser. A pyramid approach to subpixel registration based on intensity. *IEEE Transactions on Image Processing*, 7(1):27–41, 1998.
- [78] G. Mavko, T. Mukerji, and J. Dvorkin. *The Rock Physics Handbook*. Cambridge, 2009.
- [79] Jay D. Bass. Elasticity of minerals, glasses, and melts. In *AGU Reference Shelf*, pages 45–63. American Geophysical Union, 2013.
- [80] Gilson Lomboy, Sriram Sundararajan, Kejin Wang, and Shankar Subramaniam. A test method for determining adhesion forces and hamaker constants of cementitious materials using atomic force microscopy. *Cement and Concrete Research*, 41(11):1157–1166, 2011.
- [81] Yuly-Fernanda López-Contreras, Arlex Chaves-Guerrero, Mustaka Akbulut, Zhengdong Cheng, and Luis-Javier Hoyos-Marín. Adhesion force in asphalt mixtures at nanoscale. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 7:59 – 72, 2017.
- [82] Qiang Chen, Jun Liu, Thomas Thundat, Murray R. Gray, and Qi Liu. Spatially resolved organic coating on clay minerals in bitumen froth revealed by atomic force microscopy adhesion mapping. *Fuel*, 191:283–289, 2017.
- [83] Qian Li, Thomas Becker, Ruiyong Zhang, Tangfu Xiao, and Wolfgang Sand. Investigation on adhesion of *sulfobacillus thermosulfidooxidans*



- via atomic force microscopy equipped with mineral probes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 173:639–646, 2019.
- [84] Saeed Zargari, Manika Prasad, Kenechukwu C. Mba, and Earl D. Mattson. Organic maturity, elastic properties, and textural characteristics of self resourcing reservoirs. *GEOPHYSICS*, 78(4):D223–D235, 2013.
- [85] Taylor Marie Wilkinson. High-resolution, mechanical property mapping in oil shales. Master’s thesis, Colorado School of Mines, 2014.
- [86] Bede Pittenger, Natalia Erina, and Chanmin Su. Quantitative mechanical property mapping at the nanoscale with peakforce qnm. techreport AN128 Rev. B0, Bruker Corporation, 2012.
- [87] S. L. Eichmann, D. Jacobi, M. H. Haque, and N.A. Burnham. NON-DESTRUCTIVE INVESTIGATIONS OF THE THERMAL MATURITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF SOURCE ROCKS. *Journal of Petroleum Geology*, 41(4):421–446, 2018.
- [88] Seyedalireza Khatibi, Mehdi Ostadhassan, David Tuschel, Thomas Gentzis, Bailey Bubach, and Humberto Carvajal-Ortiz. Raman spectroscopy to study thermal maturity and elastic modulus of kerogen. *International Journal of Coal Geology*, 185:103–118, 2018.
- [89] J. S. Villarrubia. Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation. *J Res Natl Inst Stand Technol*, 102:425, 1996.
- [90] Ramil Surhay oğlu Ahmadov. *MICROTEXTURAL, ELASTIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF SOURCE ROCKS*. PhD thesis, STANFORD UNIVERSITY, 2011.
- [91] Ramil Ahmadov, Tiziana Vanorio, and Gary Mavko. Confocal laser scanning and atomic-force microscopy in estimation of elastic properties of the organic-rich bazhenov formation. *The Leading Edge*, 28(1):18–23, 2009.
- [92] M. Goodarzi, M. Rouainia, A.C. Aplin, P. Cubillas, and M. de Block. Predicting the elastic response of organic-rich shale using nanoscale measurements and homogenisation methods. *Geophysical Prospecting*, 65(6):1597–1614, 2017.
- [93] J. Menčík, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, and M. V. Swain. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *Journal of Materials Research*, 12(09):2475–2484, 1997.

- [94] Svetlana A. Epshtein, Feodor M. Borodich, and Steve J. Bull. Evaluation of elastic modulus and hardness of highly inhomogeneous materials by nanoindentation. *Applied Physics A*, 119(1):325–335, 2015.
- [95] Henglin Yang, Shengmin Luo, Guoping Zhang, and Jinliang Song. Elasticity of clay shale characterized by nanoindentation. In *51st U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, 25-28 June, San Francisco, California, USA*, pages ARMA–2017–0838. American Rock Mechanics Association, 2017.
- [96] Arnold D. Kerr. Elastic and viscoelastic foundation models. *Journal of Applied Mechanics*, 31(3):491, 1964.
- [97] S. Bec, A. Tonck, and J. L. Loubet. A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments. *Philosophical Magazine*, 86(33-35):5347–5358, 2006.
- [98] Mahalia Miller, Christopher Bobko, Matthieu Vandamme, and Franz-Josef Ulm. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. *Cement and Concrete Research*, 38(4):467–476, 2008.
- [99] Luanxiao Zhao, Xuan Qin, De-Hua Han, Jianhua Geng, Zhifang Yang, and Hong Cao. Rock-physics modeling for the elastic properties of organic shale at different maturity stages. *Geophysics*, 81(5):D527–D541, 2016.
- [100] Antoine Delafargue and Franz-Josef Ulm. Explicit approximations of the indentation modulus of elastically orthotropic solids for conical indenters. *International Journal of Solids and Structures*, 41(26):7351–7360, 2004.
- [101] Hiroki Sone and Mark D. Zoback. Mechanical properties of shale-gas reservoir rocks part 1: Static and dynamic elastic properties and anisotropy. *GEOPHYSICS*, 78(5):D381–D392, 2013.
- [102] Qiang Han, Zhan Qu, and Zhengyin Ye. Research on the mechanical behaviour of shale based on multiscale analysis. *Royal Society Open Science*, 5(10):181039, 2018.
- [103] Phil Attard, Archie Carambassis, and Mark W. Rutland. Dynamic surface force measurement. 2. friction and the atomic force microscope. *Langmuir*, 15(2):553–563, 1999.
- [104] Especificações da ponta fespw segundo o fabricante. <https://www.brukerafmprobes.com/p-3260-fespw.aspx>.

# A

## CALIBRAÇÃO DO AFM

As medidas de propriedades físicas a partir de dados de LFM e AFAM exigem a determinação da força normal aplicada sobre a superfície, da força de fricção e do raio da ponta. Nesta seção elaboramos rapidamente os métodos de calibração utilizados para determinação dos parâmetros de interesse do cantiléver de silício FESPW (Bruker Nano Inc., EUA) com o qual os experimentos foram conduzidos.

### A.1

#### Sensibilidade Vertical

O primeiro passo para calibração de medidas de AFM é a transformação da tensão  $V_{AB}$  medida no PSPD em deslocamento  $\Delta Z$  da extremidade do cantiléver através da determinação da constante  $S_{AB}$ . O método de calibração normalmente aplicado fundamenta-se na hipótese que a profundidade de penetração é desprezável em medidas F-D realizadas em superfícies muito rígidas. Nestes casos,  $\Delta Z$  é igual a elongação no piezoelétrico vertical.

A calibração consiste em um ajuste linear no trecho repulsivo da curva F-D. O procedimento é realizado no próprio software de controle permitindo o cálculo da constante  $S_{AB}$  que é associada ao cantiléver e ajuste do laser realizado.

### A.2

#### Constante de mola

A interpretação dos dados obtidos nas duas técnicas de AFM discutidas acima depende da determinação da constante de mola do cantiléver ( $k_{cant}$ ) e do raio ( $R$ ) na extremidade do sensor. Conforme resumido em Meyer et al. [46], a constante de mola pode ser determinada conhecendo-se a largura ( $w$ ), o comprimento ( $L$ ), a distância entre a base do cantiléver e o sensor ( $L_1$ ), espessura ( $t$ ). Attard [103] introduziu inclinação do cantiléver ( $\theta$ ), segundo este:

$$k_{cant} = 1,69 \times 10^{11} \cdot \frac{wt^3}{4L_1^3} \frac{1}{\cos(\theta)^2}$$

Com exceção da espessura, os outros parâmetros geométricos podem ser obtidos por imagens de microscopia óptica ou MEV. A seção transversal do cantiléver aproxima-se mais de um trapézio do que de um retângulo. Por isso é conveniente calcular a espessura efetiva a partir da frequência de ressonância do modo fundamental ( $f_0$ ),

$$t = 7,23 \times 10^{-4} f_0 L^2$$

Os experimentos de AFM foram conduzidos com um cantiléver de silício, cujos parâmetros geométricos foram medidas nas imagens da figura A.1. O MEV da figura A.1-a é uma visão transversal que revela um cantiléver com  $L = 239 \mu\text{m}$ ,  $L_1 = 229 \mu\text{m}$  e  $t = 3,2 \mu\text{m}$ . A largura,  $w = 35,4 \mu\text{m}$ , foi medida no microscópio óptico do próprio AFM (Fig A.1-a). Além dos parâmetros do cantiléver, é útil medir o comprimento do sensor,  $h_s = 12,35 \mu\text{m}$  na imagem proveniente do MEV.

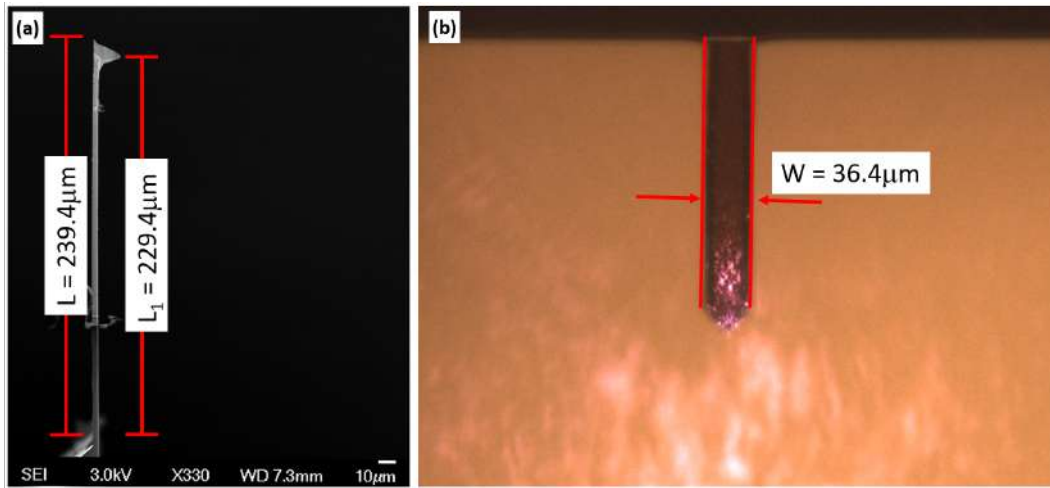


Figura A.1: (a) visão transversal por elétrons secundários e (b) vista superior no microscópio óptico.

No AFM NX-10 a base do cantiléver é acoplada a uma cerâmica piezo-elétrica, de tal modo que é possível excitar oscilações no cantiléver e medir a amplitude de oscilação em função da frequência. Na prática o espectro de ressonância da ponta livre adquirido deste modo apresenta um grande conjunto de picos, tal qual o espectro mostrado na figura A.2. As duas setas vermelhas indicam picos em 69 kHz e 428 kHz associados aos dois primeiros modos de ressonância cuja razão de 6,22 é próximo ao valor de 6,27 previsto pela solução da equação de Euler-Bernoulli [51].

De acordo com a frequência de ressonância de 69 kHz, a espessura efetiva é  $2,85 \mu\text{m}$ . Considerando este último resultado, as medidas de comprimento

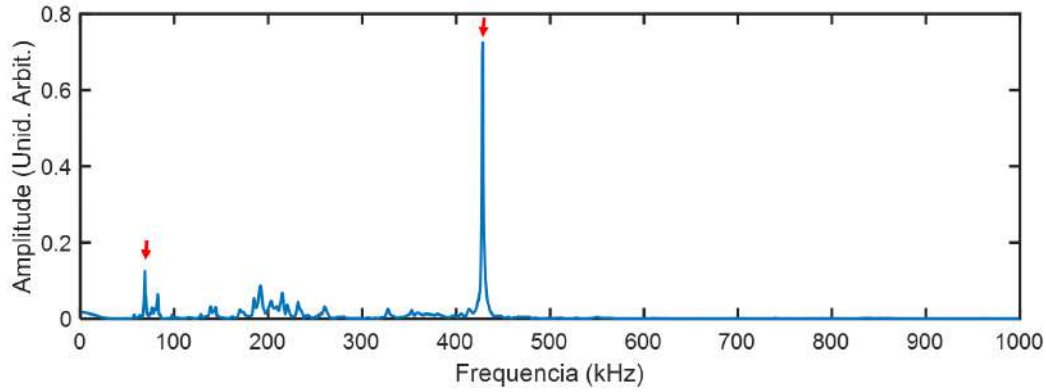


Figura A.2: Espectro de ressonância mecânica da ponta livre. As setas vermelhas indicam o primeiro e o segundo modos de oscilação.

realizadas anteriormente e que a inclinação da ponta no modelo NX-10 é de  $25^\circ$  é possível estimar a constante efetiva do cantiléver  $k = 3,6 \text{ N/m}$ . O valor obtido está no intervalo entre  $1 \text{ N/m}$  e  $5 \text{ N/m}$  de valores possíveis da constante de mola, porém é cerca de 29% maior do que o valor nominal de  $2,8 \text{ N/m}$  [104].

### A.3 Força Lateral

O método de calibração utilizado aqui foi desenvolvido por Bhushan [74] com base na ideia de que o coeficiente de atrito,  $\mu$ , não depende da direção de medida. Então, o atrito com a ponta varrendo ao longo da direção longitudinal é igual ao atrito com a ponta varrendo na direção transversal. Consequentemente, é possível utilizar o coeficiente de atrito longitudinal na calibração da força lateral.

O problema agora é medir o coeficiente de atrito na direção longitudinal. O autor argumenta que embora o módulo da força de atrito só dependa da força normal, o sentido da força é oposto ao do movimento. Então, torque da força de atrito quando a amostra movimenta-se em direção a base (ao sensor) tende a diminuir (aumentar) a deflexão vertical do cantiléver. O sistema de controle atua para manter a deflexão constante alterando a elongação do piezo  $z$ . Estas considerações levam a seguinte equação para o coeficiente de atrito:

$$\mu = \frac{L}{2h} \frac{\Delta H}{H_0} \quad (\text{A-1})$$

onde  $L$  é o comprimento do cantilever,  $h$  é a altura do sensor,  $\Delta H$  é a variação de altura durante o ciclo de ida e volta do cantilever ao longo de sua varredura longitudinal e  $H_0 = F_n/k_c$ .

A figura A.3-a mostra o ajuste linear no gráfico de  $\Delta H$  versus  $H_0$ . O resultado apresenta um deslocamento em relação à origem que pode ser asso-

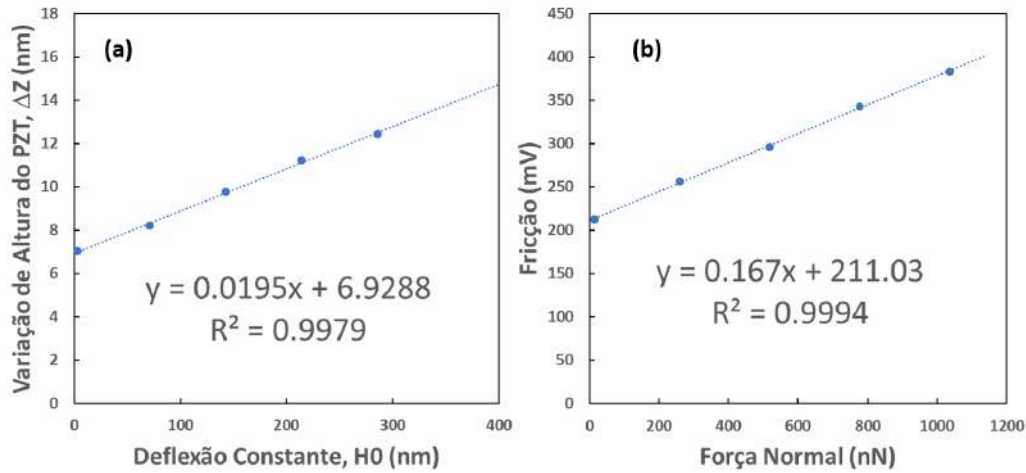


Figura A.3: Cálculo do coeficiente de atrito por varredura na direção (a) longitudinal e (b) transversal

ciado a força de adesão presente no experimento. As medidas de comprimento do cantiléver e altura do sensor realizadas no MEV indicam que  $L/2h_s = 9,3$ , logo  $\mu = 0,18$ .

A segunda parte do procedimento segue diretamente da linearidade mostrada no gráfico da figura A.3-b. Como a força de fricção para varreduras na direção transversal também possui o mesmo coeficiente de atrito, o valor da constante que converte fricção em mV para força de fricção é pela equação

$$S_{CD} = \frac{\mu}{b} \quad (\text{A-2})$$

onde  $b$  é o coeficiente angular do ajuste linear da fricção em mV pela força normal. A aplicação do valor exposto na figura A.3-b na equação acima resulta em  $S_{CD} = 1,0889 \text{ nN/mV}$ .

## A.4

### Raio da Ponta

O raio da ponta foi estimado pela aplicação do método de Villarubia [89] em uma imagem registrada no modo contato em uma amostra de CrN (fornecida pela CSEM). No resultado mostrado na figura A.4-a destacam-se os picos com de cerca de 60 nm de altura identificáveis no corte indicado pela reta vermelha que está mostrado na figura A.4-b.

A reconstrução da ponta foi realizada no software de processamento de dados XEI com *threshold* de 1,2nm. A extremidade do sensor estimada por esse processo é mostrada na figura A.4-c, onde as linhas vertical e horizontal identificam os cortes em  $y$  e  $x$ , respectivamente. Os dois cortes foram individualmente ajustados pela função:

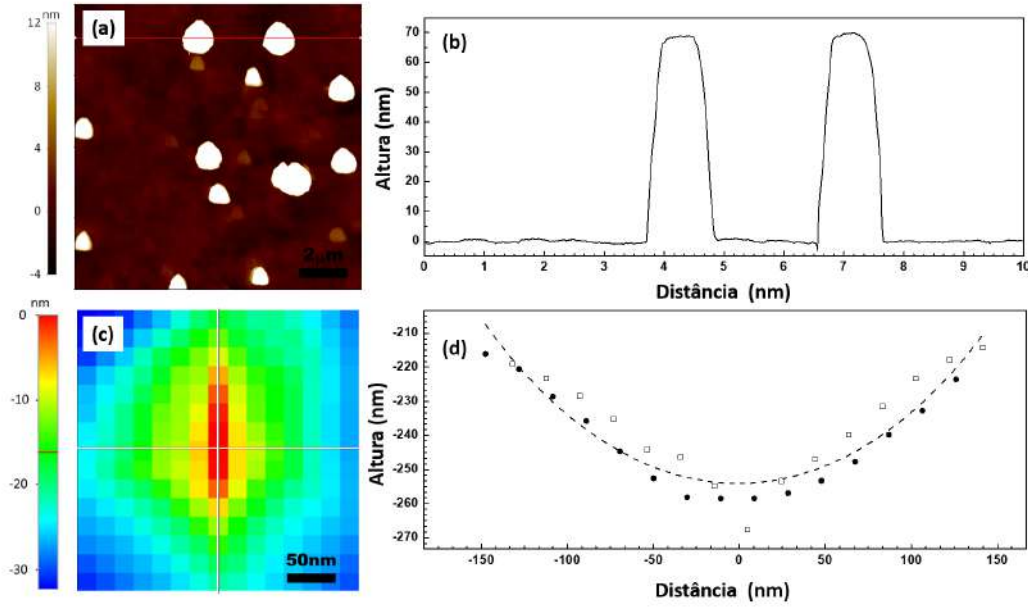


Figura A.4: (a) *Topografia* da amostra de  $CrN$  e (b) corte em X marcado em vermelho na imagem anterior. (c) reconstrução da ponta no XEI com os dois cortes mostrados pelas linhas brancas (d) corte em y (círculos pretos) e corte em x (quadrados vazados).

$$y = y_0 - \sqrt{R^2 - (x - x_0)^2} \quad (A-3)$$

que ajusta o vale de uma circunferência de raio  $R$  com origem em  $(x_0, y_0)$ .

Após o ajuste individual, cada uma das curvas teve sua origem deslocada para o zero. A figura A.4-d mostra o corte na direção x (quadrados vazados) e y (círculos pretos), além de um novo ajuste realizado nas duas curvas de uma só vez (linha tracejada). O raio estimado por esse processo é de,  $R = 256 \pm 13$  nm.

O raio nominal da ponta é de 10 nm, segundo o fabricante. Porém pontas de silício costumam sofrer deformações relevantes durante as medidas de AFAM. Para evitar a alteração do raio da ponta durante a medida, utilizamos a ponta por diversos dias em amostras de silício e GaN para aumentar o raio da ponta e estabilizar o seu perfil.

## B

### SCRIPTS IMAGEJ

O mapa de frequência de ressonância é gerado a partir de imagens de amplitude obtidas com diferentes frequências de excitação. Sua análise em termos das equação de movimento do cantiléver e de modelos de contato serve para compor um mapa de módulo de Young. Esta seção mostra o fluxo de processamento implementado em macros do FIJI. Serão feitas referências às principais funções para facilitando, desta forma, a sua compreensão.

A varredura em x e y controlada por cerâmicas piezoelétricas introduz pequenas deformações e translações entre imagens de modo que os objetos parecem deslocar-se entre imagens. Desta forma, pontos que ocupam a mesma posição em todas não podem ser comparados, pois representam locais diferentes da superfície. Para permitir a análise da ressonância mecânica, um pixel que ocupa uma certa posição dentro da imagem deve representar a mesma porção da superfície em todas as imagens. Então, para corrigir os deslocamento o conjunto de imagens é importado para o FIJI como uma pilha de imagens (*stack*) e a função `run("StackReg", "transformation=[Rigid Body]")` é empregada para colocação automática. Esta função é parte do *plugin StackReg* existente no FIJI. .

O *plugin StackReg* considera o elemento ativo do *stack* como referência e executa uma transformação, que pode ser afim ou de corpo rígido, ao elemento subsequente de forma a minimizar o erro quadrático. Após a minimização, o programa utiliza o elemento ajustado como referência e modifica o subsequente. O processo segue até que todos os elementos do *stack* estejam alinhados. No modo configurado no macro, o *plugin* executa transformações de corpo rígido em cada imagem.

Os pixels ocupando a mesma posição são equivalentes. Desta forma é possível recuperar uma lista de amplitudes e frequências para cada ponto. O mapa de frequência de ressonância é gerado ajustando uma lorentziana aos dados utilizando a função `Fit.doFit("y = a*a*x/sqrt(pow((b*b-x*x),2)+c*c*x*x)", Freq, S)` do FIJI, onde S e Freq são a lista de amplitudes e frequências. A imagem de frequência é preenchida com o módulo do parâmetro b.

A imagem de módulo elástico é calculada a partir da frequência de



ressonância na macro também disponível no Apêndice B. Em linhas gerais o modelo de cantilever horizontal com sensor de extremidade esférica permite determinar a rigidez do contato (Eq. 2-25) e converte-la para módulo de Young reduzido 2-9 que, por sua vez, é convertido no módulo de indentação (Eq. 2-3).

Em tese, a execução do macro neste estágio do processamento depende apenas dos parâmetros geométricos (comprimento do cantiléver, a distância entre o sensor e a base do cantiléver, o raio da extremidade do sensor) e mecânicos (módulo de indentação do sensor e constante de mola) do sistema de medidas. Porém, o modelo teórico de oscilação do cantiléver é uma idealização em relação à situação real de medida na qual a ponta está inclinada e efeitos dissipativos estão presentes. Para compensar esta diferença a distância entre o sensor e a base do cantiléver é tomada como parâmetro de ajuste. O seu valor é modificado para que o módulo de indentação do quartzo seja igual ao existente na literatura.

## B.1

### Cálculo da Frequência de Ressonância

```
// Abrir Imagem como Stack e alinhar para facilitar a análise

run("Image Sequence...", "open=E:\\... Endereço da imagem
↳ ...\\Imagem.tif sort");
// converte de Volts para medida em mV. O fator 0.3 deve-se à
↳ sensibilidade de 3mV
run("Multiply...", "value=0.3 stack");
run("StackReg", "transformation=[Rigid Body]");
run("AFM");
setMinAndMax(0, 1);
setSlice(13);
run("Delete Slice");
run("Delete Slice");
setSlice(1);
run("Set Scale...", "distance=256 known=40 unit=um");
L=243;
makeRectangle(6, 4, L, L);
run("Crop");
// Identifica a imagem de Interesse
OriginalId=getImageID();
nlinhas=getWidth();
ncolunas=getHeight();
```

```

nstacks=nSlices();

// Frequência de cada imagem
Freq = newArray(500,1000, 1020, 1050, 1051, 1070, 1100,
    ↪ 1109,1120,1136,1144,1150,2000);
S=newArray(nstacks+2); // inicializa o vetor com o # de slices
S[0]=0;
S[12]=0;
aa=newArray(L*L);
ff=newArray(L*L);
//cc=newArray(L*L);

selectImage(OriginalId);
for (ii=0; ii<=(nlinhas-1); ii++) { // determina a linha
    for (jj=0; jj<=(ncolunas-1); jj++) { //determina a coluna
        print( Freq[0]+"|"+S[0]);
        for (ss=1; ss<=nstacks; ss++) { //determina o Stack
            setSlice(ss);
            S[ss]=getPixel(ii, jj);
            print( Freq[ss]+"|"+S[ss]);
        }
        print( Freq[nstacks+1]+"|"+S[nstacks+1]);
        //Fit.doFit("Gaussian", Freq, S);
        Fit.doFit("y = a*a*x/sqrt(pow((b*b-x*x),2)+c*c*x*x)", Freq,
            ↪ S);
        aa[jj+L*ii]=Fit.p(0)*Fit.p(0)/abs(Fit.p(2));
        ff[jj+L*ii]=Fit.p(1);
        //cc[jj+L*ii]=Fit.p(2);
        makePoint(ii, jj);
    }
}
run("Select None");

}

/*
newImage('amplitude', "32-bit", nlinhas,ncolunas, 1);
for (ii=0; ii<=(nlinhas-1); ii++) { // determina a linha
    for (jj=0; jj<=(ncolunas-1); jj++) { //determina a coluna
        setPixel(ii,jj,aa[jj+L*ii]);
    }
}

```

```

}
*/
newImage('Frequencia', "32-bit", nlinhas,ncolunas, 1);
for (ii=0; ii<=(nlinhas-1); ii++) { // determina a linha
    for (jj=0; jj<=(ncolunas-1); jj++) { //determina a coluna
        setPixel(ii,jj,abs(ff[jj+L*ii]));
    }
}
}

```

## B.2

### Cálculo do Módulo de Indentação

//Script para Converter frequência de ressonância em Módulo  
 ↳ Elástico Reduzido

//Parâmetros utilizados na Conversão  
 L=243; // número de pixels da imagem  
 Lc=239.4e-06; // comprimento do cantiléver em m  
 R=256e-09; // Raio da Ponta  
 kpta=3.62496212941694; // k do cantiléver  
 n=1; // modo ressonante  
 fr=68.8; // frequência de ressonância da ponta livre no modo "n"  
 ↳ escolhido acima

Mp=169/(1-0.27\*0.27); // Modulo Reduzido da Ponta. Cuidado para  
 ↳ não usar  $0.2^2$ , pois o imagej não define potência desta  
 ↳ forma. Você pode usar  $\text{pow}(0.2,2)$

// Constante sem adesão  
 Lcs=220.24e-6; // distancia entre a base do cantiléver e o  
 ↳ sensor: parâmetro de ajuste, não é o valor medido na imagem

Fn=700e-9\*kpta/2.8; // 2.8 é o k da ponta escrito no Xei

open("E:/Doutorado\_PUC/Projetos/AFAM  
 ↳ Irati/Artigo/Figura/Frequencia\_FIT.tif");

```

setMinAndMax(1000, 1120);
run("physics");
run("Set Scale...", "distance=256 known=40 unit=um");

// Identifica a imagem de Interesse

OriginalId=getImageID();
nlinhas=getWidth();
ncolunas=getHeight();
nstacks=nSlices();

K=newArray(L*L);

for (ii=0; ii<=(nlinhas-1); ii++) { // determina a linha
    for (jj=0; jj<=(ncolunas-1); jj++) { //determina a
        ↪ coluna

        S=getPixel(ii, jj);
        K[jj+L*ii]=kpta*k_SensorMove1(n,fr,S,Lc,Lcs);
        makePoint(ii, jj);
    }
    run("Select None");
}

//Imagem do Stiffness

newImage('Modulo de Contato', "32-bit", nlinhas,ncolunas, 1);
for (ii=0; ii<=(nlinhas-1); ii++) { // determina a linha
    for (jj=0; jj<=(ncolunas-1); jj++) { //determina a
        ↪ coluna
        setPixel(ii,jj,K[jj+L*ii]);
    }
}

run("physics");
setMinAndMax(500, 3000);

```

```

newImage('Mod. Ind.', "32-bit", nlinhas,ncolunas, 1);
for (ii=0; ii<=(nlinhas-1); ii++) { // determina a linha
    for (jj=0; jj<=(ncolunas-1); jj++) { //determina a
        ↪ coluna

        aux=Er(R,Fn,K[jj+L*ii]);
        Ms=          aux*Mp/(Mp-aux);
        setPixel(ii,jj,Ms);
    }
}
setMinAndMax(0,100);
run("physics");

// Este trecho serve para testar a função k
// A curva k=k(f) é gerada no results e pode ser comparada com o
    ↪ resultado no matlab
// Pode ser comentado durante a utilização para gerar imagem
//Antes de comparar verifique se o vetor das frequências do FIJI
    ↪ coincide com o vetor de frequência no MATLAB

/*
fi=430;
ff=1130;
for (j=1; j<=1000; j++){
    faux=fi+(j-1)*(ff-fi)/999;
    kaux=k_SensorMovel(n,fr,faux,Lc,Lcs);
    aux=Er(R,Fn,kpta*kaux);
    Ms=          aux*Mp/(Mp-aux);
    setResult("freq(kHz)",j-1,faux);
    setResult("k contato",j-1,kaux);
    setResult("Er",j-1,Er(R,Fn,kpta*kaux));
    setResult("nume",j-1,(1e-9)*pow(kpta*kaux,1.5));
    setResult("Den",j-1,sqrt(6*R*Fn));
    setResult("M",j-1,Ms);
}

*/

```

```

function k_SensorMovel(n, f0,f,L,Lu ) {
//Função para calcular o k de contato em termos do descrito no
→ artigo
//Kester Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000)
→ 1275-1284
// n - número do modo começando a contar por 1.
//f0 - frequencia de ressonância do primeiro modo livre
//f - vetor com frequências
//L - Comprimento do cantiléver em um
//Lu - Posição do sensor em unidade de L do cantiléver, ou
→ distancia entre o sensor e a base do cantiléver
//saida, k - Módulo do contato em unidade de K da ponta

KnL_livre=newArray(1.875,4.69409,7.855,10.996,14.137);
CbL=KnL_livre[n-1]/sqrt(f0); //constante característica da
→ relação de dispersão. Usa-se o indice n-1 ocorre, pois o
→ imageJ começa a contar no 0 e 1.875 corresponde ao primeiro
→ modo.
KnL=CbL*sqrt(f); // KnL do contato em função da frequência.
KnLu=(CbL/L)*Lu*sqrt(f); // sufixo u como abreviação de um (01)
KnLd=(CbL/L)*(L-Lu)*sqrt(f); // sufixo u como abreviação de dois
→ (02)

ALu=cosh(KnLu)*sin(KnLu)-sinh(KnLu)*cos(KnLu);
ALd=cosh(KnLd)*sin(KnLd)-sinh(KnLd)*cos(KnLd);

BLd=1+cos(KnLd)*cosh(KnLd);
BL=1+cos(KnL)*cosh(KnL);

C=1-cos(KnLu)*cosh(KnLu);

denominador=-ALu*BLd+ALd*C;

k=(2/3)*(pow(KnLu,3))*BL/denominador;

```

```
return k
}

function sinh(x) {
    //função seno hiperpólico
    return 0.5*(exp(x)-exp(-1*x))
}

function cosh(x) {
    //função cosseno hiperpólico
    return 0.5*(exp(x)+exp(-1*x))
}

function Er(R,Fn,Kcont) {
    //Calcula o modelo elástico reduzido (em GPa) pelo
    ↪ modelo de Hertz a partir da constante de mola do
    ↪ contato.
    //R - raio da ponta em m
    //Fn - força normal em N
    //Kcont - Stiffnes em N/m

    return (1e-9)*pow(Kcont,1.5)/sqrt(6*R*Fn)
}
```

## C

### PROCESSOS APLICADOS NAS AMOSTRAS

A tabela C.1 lista em ordem de aplicação todos os processos aplicados em cada uma das amostras estudadas. Além de permitir a associação direta entre processos e os respectivos resultados, também pode ser utilizado como referência para os protocolos de medida de propriedades tribológicas e elásticas.

Tabela C.1: Lista de técnicas aplicadas à cada amostra

Amostra	Aplicações	Figura
Irati 01		
	Polimento mecânico	—
	AFM	4.2 e 4.3
	MEV/EDS	3.3 e 3.5
	AFM	4.6 e 4.7
	Curvas F-D	4.8
Irati 02		
	Polimento mecânico	—
	AFM	4.10
	Espectro de Amplitude da Ponta	5.3
	AFAM	5.4
	Recobrimento por carbono	—
	MEV/EDS	3.4 e 3.6
	nanoindentação de ciclo único	6.2
	nanoindentação de descarregamento parcial	6.3
	AFM	6.5
Irati 03		
	Polimento mecânico	—
	Nanoindentação	7.1



## D DIFRATOGRAMA

A figura D.1 mostra o difratograma obtido no difratômetro de raios-X Rigaku D/MAX. Esse resultado foi analisado no programa EVA (Bruker). As linhas verticais indicam as reflexões associadas ao quartzo (vermelho), à série de plagioclásios (verde), à série de k-feldspatos (azul), às piritas (laranja), à mica (roxo) e aos argilominerais (magenta).

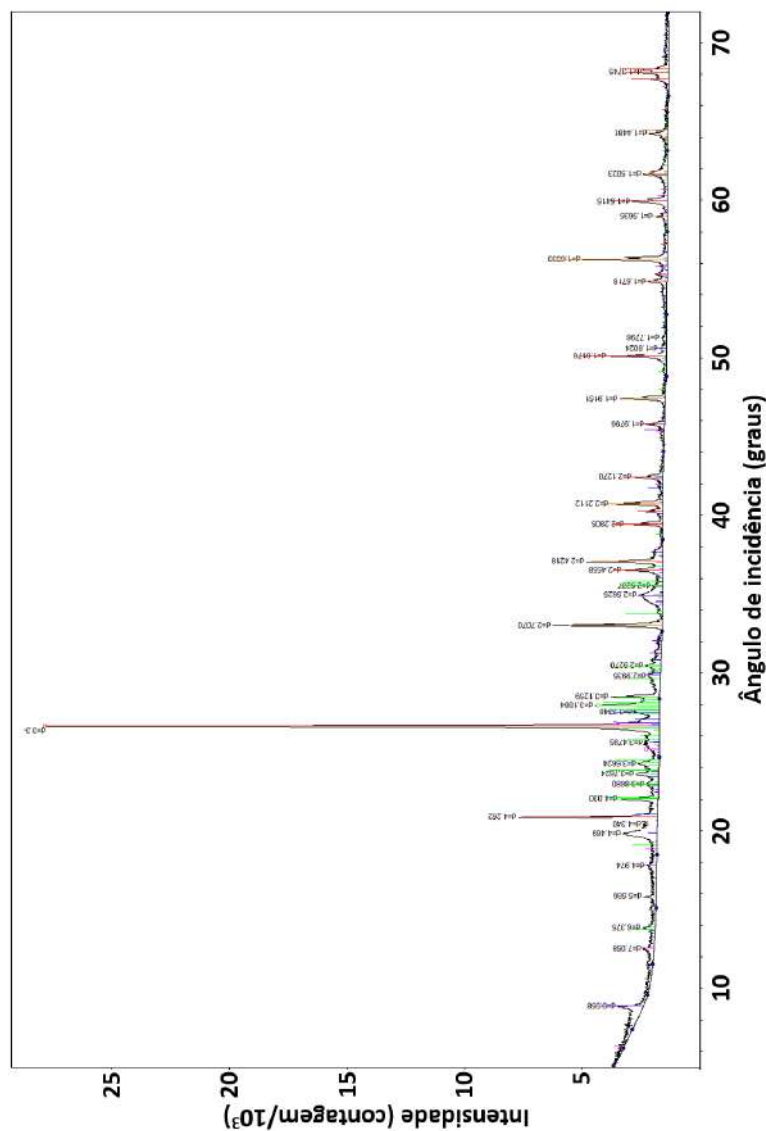


Figura D.1: Difratograma com identificação mineralógica qualitativa.