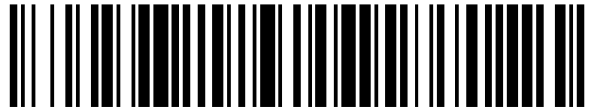


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 495 190**

21 Número de solicitud: 201330184

51 Int. Cl.:

G01N 3/24 (2006.01)

G01N 11/00 (2006.01)

G01N 33/26 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

13.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.09.2014

Fecha de la concesión:

06.08.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

13.08.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070106

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (33.3%)**

C/ Serrano, nº 117

28006 MADRID (Madrid) ES;

UNIVERSIDAD DE GRANADA (33.3%) y

**CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (33.3%)**

72 Inventor/es:

ELVIRA SEGURA, Luis;

MONTERO DE ESPINOSA FREIJO, Francisco;

RODRÍGUEZ LÓPEZ, Jaime;

DE VICENTE ÁLVAREZ-MANZANEDA, Juan y

BOSSIS, Georges

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **PROCEDIMIENTO ULTRASONICO-REOLOGICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL
ESFUERZO UMBRAL DINÁMICO EN MATERIALES CON COMPORTAMIENTO PLÁSTICO**

57 Resumen:

Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico, que comprende: a) acoplamiento de un transductor ultrasónico a la placa inferior de un reómetro torsional con geometría de placas paralelas, b) ajuste de la distancia entre placas del reómetro a un intervalo comprendido entre 0,1 y 1 mm, c) introducción de la muestra de material con comportamiento plástico entre las placas del reómetro ajustadas en la etapa anterior, d) comienzo de la emisión por el transductor de ondas ultrasónicas longitudinales en un intervalo de frecuencias comprendido entre 0,1 y 20 MHz, e) sincronización de dicha emisión acústica con el ensayo reológico consistente en el sometimiento de la muestra a la acción de una sollicitación mecánica.

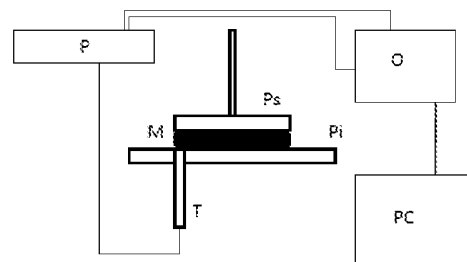


Fig. 1

ES 2 495 190 B1

**PROCEDIMIENTO ULTRASÓNICO-REOLÓGICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL
ESFUERZO UMBRAL DINÁMICO EN MATERIALES CON COMPORTAMIENTO
PLÁSTICO**

5

DESCRIPCIÓN

SECTOR DE LA TECNICA

10 El objeto de la invención es una nueva técnica experimental que permite detectar y rastrear de manera rápida, mediante técnicas ultrasónicas, los cambios microestructurales que se producen en la materia condensada blanda bajo la acción de sollicitaciones mecánicas.

15 Este tipo de técnica contribuye a la mejora de los sistemas actuales de caracterización mecánica de materiales que presentan un esfuerzo umbral; es decir, aquellos materiales que requieren de la aplicación de un esfuerzo mínimo (umbral) para hacerlos fluir, y que por debajo de dicho umbral se comportan de manera cuasi-sólida. Estos materiales se encuentran presentes en nuestros ámbitos de aplicación en la vida cotidiana como por ejemplo, en la industria automovilística (fluidos magneto-reológicos en amortiguadores de automoción), industria de alimentación (emulsiones como mayonesas, salsas, etc.) o
20 productos cosméticos y de cuidado personal (cremas y geles, pasta de dientes, etc.).

ESTADO DE LA TECNICA

25 Tanto la caracterización microestructural como la detección del esfuerzo umbral en materia condensada blanda son temas de gran interés actual. Posiblemente sea así porque no existe, siquiera a día de hoy, un consenso en la comunidad científica sobre la existencia o no de un esfuerzo umbral como tal, en sistemas arrestados (Moller P C F, Mewis J and Bonn D , 2006, Yield stress and thixotropy: On the difficulty of measuring yield stresses in practice, Soft Matter 2, 274-83; Barnes H A, 1999, The yield stress-a review, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 81, 133-78; Berli and de Vicente J., 2012, A structural viscosity
30 model for magnetorheology, Applied Physics Letters 101). La comunidad científica se divide entre aquellos que opinan que por debajo del esfuerzo umbral los materiales son sólidos elásticos perfectos (y por tanto su viscosidad es infinita) y aquellos que opinan que antes del esfuerzo umbral los materiales no son sólidos, sino fluidos de muy alta viscosidad, tan alta
35 como que es inaccesible con las técnicas actuales.

En la práctica, cualquier experimento o aplicación conlleva una escala temporal asociada en la que es posible hablar de sólidos o líquidos, sin ambigüedades, y por tanto, la existencia de un esfuerzo umbral en materiales como por ejemplo, una mayonesa o una pasta de
 5 dientes es una realidad ingenieril (en este caso a escalas de tiempo de horas o días) que incluso determina sus propiedades sensoriales (textura, suavidad, etc) durante la aplicación, y el éxito de venta. De ahí el interés en medir de manera precisa el esfuerzo umbral a la escala de tiempo de interés en cada caso.

10 En la literatura científica existen diferentes métodos para la determinación del esfuerzo umbral que se pueden agrupar en dos grandes bloques: las medidas directas y las medidas indirectas. Así, las medidas directas incluyen los ensayos de fluencia *-creep test-* (Li W H, Du H, Chen G and Yeo S H, 2002, Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids, Materials Science and Engineering: A 333, 368-76;
 15 Berli C L A and de Vicente J, 2012 A structural viscosity model for magnetorheology, Applied Physics Letters 101, 021903), las rampas de esfuerzo *-stress ramp-* (Bombard A J F, Knobel M, Alcantara M R and Joekes I, 2002 Evaluation of Magnetorheological Suspensions Based on Carbonyl Iron Powders, Journal of Intelligent Material Systems and Structures 13, 471-8;
 20 Ulicny J C and Golden M A, 2007, Evaluation of yield stress measurement techniques on a parallel plate magnetic rheometer International, Journal of Modern Physics B 21, 4898-906; Yang Y, Li L and Chen G, 2009, Static yield stress of ferrofluid-based magnetorheological fluids, Rheologica Acta 48, 457-66; Jonkkari I and Syrjala S, 2010, Evaluation of techniques for measuring the yield stress of a magnetorheological fluid, Applied Rheology 20, 4587) y los ensayos de crecimiento de esfuerzo al aplicar una velocidad de deformación súbita y
 25 constante durante un periodo de tiempo determinado *-stress growth test-* (Ulicny J C and Golden M A, 2007, Evaluation of yield stress measurement techniques on a parallel plate magnetic rheometer International, Journal of Modern Physics B 21, 4898-906; Jonkkari I and Syrjala S, 2010, Evaluation of techniques for measuring the yield stress of a magnetorheological fluid, Applied Rheology 20, 4587). Por otro lado, las medidas indirectas
 30 conllevan la extrapolación a deformación nula de medidas realizadas a deformación finita (cuando el material ya fluye) y generalmente a partir de curvas de flujo (esfuerzo vs velocidad de deformación), tanto en la representación doble lineal como en la representación doble logarítmica (de Vicente J, Klingenberg D J and Hidalgo-Alvarez R, 2011, Magnetorheological fluids: a review, Soft Matter 7, 3701-10; Ulicny J C, Snavely K S,

Golden M A and Klingenberg D J, 2010, Enhancing magnetorheology with nonmagnetizable particles, *Applied Physics Letters* 96, 231903-6).

Son precisamente éstas, las medidas indirectas, las que más se utilizan a pesar de ser, en muchos casos, las menos precisas. Al margen de estas técnicas (de cizalla continua) también cabe destacar otras como son los barridos de amplitud dinámica oscilatorios que determinan el esfuerzo umbral a partir de la aparición de armónicos de mayor orden, el decrecimiento súbito del módulo de almacenamiento, el cruce entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas (punto de gel) o el máximo en el esfuerzo elástico (de Vicente J, Gonzalez-Caballero F, Bossis G and Volkova O, 2002, Normal force study in concentrated carbonyl iron magnetorheological suspensions, *Journal of Rheology* 46, 1295-303; Laun H M, Gabriel C and Kieburg C H, 2009, Magnetorheological fluid (MRF) in oscillatory shear and parameterization with regard to MR device properties, *Journal of Physics: Conference Series* 149, 012067; Segovia-Gutierrez J P, Berli C L A and De Vicente J, 2012, Nonlinear viscoelasticity and two-step yielding in magnetorheology: A colloidal gel approach to understand the effect of particle concentration, *Journal of Rheology* 56, 1429-48; Pan X-D and McKinley G H, 1997, Structural limitation to the material strength of electrorheological fluids, *Applied Physics Letters* 71, 333-5).

Todas las técnicas reológicas descritas anteriormente presentan ciertos inconvenientes. Por ejemplo, para medir a bajas velocidades de deformación, son necesarios largos tiempos de adquisición. Para que los puntos que aparezcan en un reograma tengan sentido físico, éstos deben estar en un estado de equilibrio, de modo que esta condición se cumple cuando el tiempo de adquisición para cada punto es, al menos, mayor o igual que el inverso de la velocidad de deformación. Por lo general, los tiempos de adquisición entre puntos de los reogramas son del orden de la decena de segundos, y esto implica que los reogramas, en la mayoría de los casos, son estrictamente válidos sólo cuando la velocidad de deformación es superior a 0.1 s^{-1} , por lo que son necesarias otras técnicas para barrer el rango de valores inferiores. Además, en la mayoría de los casos, desde el punto de vista reológico, se necesita establecer ciertos criterios para poder determinar el esfuerzo umbral a partir de su definición, pues idealmente, ésta implica una transición de deformación nula a no nula, y en la práctica, no es posible determinar esto pues las medidas requieren de una deformación distinta de cero, por pequeña que esta sea. Estos criterios no son únicos y tampoco hay consenso sobre ellos.

35

En algunos casos especialmente sencillos, como por ejemplo en el caso de suspensiones diluidas "no Brownianas", el estudio del esfuerzo umbral se ha podido complementar con el uso de otras técnicas como puede ser la videomicroscopía (Volkova O, Cutillas S and Bossis G, 1999, Shear Banded Flows and Nematic-to-Isotropic Transition in ER and MR Fluids
5 Physical Review Letters 82, 233-6; Claracq J, Sarrazin J and Montfort J P, 2004, Viscoelastic properties of magnetorheological fluids, Rheologica Acta 43, 38-49). Esta técnica presenta la ventaja de visualizar en tiempo real lo que le está sucediendo a la muestra mientras se solicita de forma mecánica externamente. Sin embargo también presenta varios inconvenientes pues sólo se puede emplear en muestras cuyos componentes presenten
10 diferentes contrastes, sean de tamaño adecuado (micrométrico o superior) y la cantidad de partículas sea pequeña (fracción de volumen pequeña) pues de otra forma, la muestra sería opaca a la luz visible.

El empleo de ondas ultrasónicas longitudinales de baja potencia para la inspección de
15 muestras se justifica porque es una técnica no invasiva y muy sensible a cambios microestructurales. Por tanto es de esperar que (de existir) refleje fielmente la aparición del esfuerzo umbral así como otros cambios en las funciones materiales reológicas en general. De hecho, muchos procesos, ya sean químicos, biológicos, mecánicos... implican cambios de las propiedades viscoelásticas, y por lo tanto, podrían ser detectados por técnicas
20 ultrasónicas (Sierra C, Elvira L, Garcia J L, Resa P and Galán B, 2004, Monitoring Escherichia coli growth in M63 media by ultrasonic noninvasive methods and correlation with spectrophotometric and HPLC techniques, Applied Microbiology and Biotechnology 85, 813-21; Lynnworth L C, 1975, Industrial applications of ultrasound. A review. II. Measurements, tests, and process control using low intensity ultrasound, IEEE Transactions on Sonics and
25 Ultrasonics, 54-22 71-101).

Estas técnicas ultrasónicas son universales, en el sentido de que se podrían usar en diferentes tipos de materiales; se pueden aplicar a muestras que sean opacas, con poco contraste entre componentes o de alta fracción de volumen. Además, son económicas y
30 fáciles de implementar y adaptar.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Constituye un objeto de la presente invención un procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) acoplamiento de un transductor ultrasónico a la placa inferior de un reómetro torsional con geometría de placas paralelas de forma que quede ubicado exactamente al nivel de la superficie de dicha placa inferior y que la parte más externa del transductor coincida con el radio de la placa superior del reómetro,
- b) ajuste de la distancia entre placas del reómetro a un intervalo comprendido entre 0,1 y 1 mm,
- 10 c) introducción de la muestra de material con comportamiento plástico entre las placas del reómetro ajustadas en la etapa anterior,
- d) comienzo de la emisión por el transductor de ondas ultrasónicas longitudinales en un intervalo de frecuencias comprendido entre 0,1 y 20 MHz, produciéndose la propagación de la onda mecánica acústica a lo largo de la muestra hasta reflejarse en la placa superior del reómetro y recibiendo la onda mecánica reflejada de nuevo en el transductor que la transforma en una onda eléctrica, la cual es capturada por medio de un sistema de adquisición de señales eléctricas,
- 15 e) sincronización de dicha emisión acústica con el ensayo reológico consistente en el sometimiento de la muestra a la acción de una sollicitación mecánica que puede ser estacionaria o transitoria, en modo continuo o dinámico, de cizalla, compresión o elongación, en modo de esfuerzo controlado o de deformación controlada, obteniéndose así una correlación temporal de los resultados de ambos ensayos: acústico y reológico.
- 20

El transductor ultrasónico utilizado es un transductor en banda ancha trabajando en pulso eco con una frecuencia de resonancia y un ancho de banda cuya elección está en función de la separación de las placas del reómetro y el espesor de la muestra.

Las placas del reómetro presentan una configuración circular paralela, plato-cono o cilindros concéntricos, estando fabricadas en cualquier material de los usados en ensayos reológicos seleccionado entre aluminio, titanio, vidrio o polimetilmetacrilato (PMMA).

La muestra se selecciona entre materiales metálicos magnéticos o no magnéticos, suspensiones acuosas y oleosas, pastas de cemento, medios granulares, vidrios coloidales, geles físicos, polímeros, muestras biológicas, alimentos emulsionados (mayonesas,

helados) y productos de higiene personal (jabones, cremas), pinturas o líquidos de perforación en yacimientos petrolíferos.

5 En un modo de realización preferente, la sollicitación mecánica se aplica en forma de esfuerzo de cizalla.

Opcionalmente, todo el procedimiento puede llevarse a cabo bajo la acción de un campo magnético.

10 En una realización particular de la presente invención, cuando el material con comportamiento plástico cuyo esfuerzo umbral dinámico se quiere determinar es un fluido magnetorreológico con 5% en fracción de volumen de partículas de hierro carbonilo de tamaño micrométrico dispersadas en un aceite de silicona, las condiciones de determinación son:

- 15 - transductor ultrasónico con una frecuencia central de resonancia de 15 MHz y un ancho de banda del 70%,
- espacio entre placas del reómetro y por tanto espesor de la muestra de 300 micrómetros,
- esfuerzo de cizalla aplicado comprendido entre 0.1Pa y hasta los 80 Pa,
- aplicación de un campo magnético de 15 kA/m paralelo a la dirección de propagación de
20 los ultrasonidos.

En otra realización particular del procedimiento de la invención, cuando el material con comportamiento plástico es una emulsión acuosa de bentonita al 10% en peso, las condiciones de determinación son:

- 25 - transductor ultrasónico con una frecuencia central de resonancia de 15 MHz y un ancho de banda del 70%,
- espacio entre placas del reómetro y por tanto espesor de la muestra de 300 micrómetros,
- esfuerzo de cizalla comprendido entre 0.1Pa y hasta los 65 Pa,
- en ausencia de campo magnético.

30

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El comportamiento macroscópico de cualquier material viene determinado por su microestructura interna. En el caso de fluidos Newtonianos (lineales viscosos) como por
35 ejemplo el agua o la miel, su comportamiento mecánico (su viscosidad) no depende de la

velocidad de deformación y tampoco muestran un comportamiento viscoelástico pues toda la energía que reciben la disipan. Sin embargo, los fluidos complejos (o materia blanda) son por lo general sistemas compuestos por al menos dos fases en los que una fase particulada se dispersa en el seno de otra fluida (medio continuo), y presentan una microestructura que es muy sensible a esfuerzos externos. Dicha microestructura es responsable, por ejemplo, de que la viscosidad del material varíe con la velocidad de deformación y presente un comportamiento viscoelástico. Entender cómo responde dicha microestructura a las sollicitaciones externas es de capital importancia en numerosos casos prácticos de aplicación, como por ejemplo en la formulación de una pintura, un adhesivo, un fluido de perforación, el chocolate o el cemento, entre otros.

Mediante técnicas reológicas es posible cuantificar la respuesta de un material a esfuerzos mecánicos externos. En esencia, se trata de determinar la deformación (o esfuerzo) resultante en un material cuando sobre el mismo actúa un esfuerzo (o deformación). En la práctica, las técnicas de caracterización reológica presentan varios inconvenientes; a bajas velocidades de deformación las mediciones no son fiables y para identificar procesos de rotura de la microestructura (por ejemplo, en la determinación del esfuerzo umbral) se requieren criterios, en cierto modo arbitrarios, o incluso el resultado final es dependiente de la duración del ensayo. Simultáneamente al uso de técnicas reológicas es posible usar otras. Un ejemplo lo constituyen las técnicas de dispersión (*scattering*) de luz y la videomicroscopía óptica que ayudan a interpretar los resultados reológicos, pero todas ellas dejan de ser aplicables cuando el material en cuestión está formado por partículas submicrométricas (Brownianas) y/o en elevada concentración.

En esta invención se propone acoplar un sensor ultrasónico a la base inferior de un reómetro de esfuerzo controlado en geometría de placas paralelas para así monitorizar la evolución de la microestructura al tiempo que el material es sometido a la sollicitación mecánica. La evolución de la microestructura se cuantifica a partir de variaciones en el tiempo de vuelo y en la amplitud de la onda acústica, y los resultados pueden ser justificados con el apoyo de modelos mecánicos estructurales. Además, la utilización de un sensor ultrasónico permite superar dificultades presentes en técnicas reométricas convencionales pues la evolución de la microestructura presenta una correlación directa con las propiedades acústicas independientemente de cuál sea la velocidad de deformación. Además, los parámetros acústicos para bajas velocidades de deformación son fiables e incluso es posible observar otro tipo de fenómenos que mediante el análisis de reogramas

aislados no son observables. En definitiva, la correlación de la información acústica y la información reológica permite un mejor entendimiento de los procesos de evolución de la microestructura, e incluso permite observar otros procesos hasta ahora inadvertidos como por ejemplo el comportamiento mecánico en estadios inmediatamente anteriores a la rotura.

5 En concreto, el procedimiento consiste en adaptar un sensor ultrasónico a la placa inferior de un reómetro actuando en pulso eco, de modo que esté en contacto con la muestra de estudio que se encuentra entre la placa inferior y la placa superior del reómetro. Este sensor actuará como emisor y receptor de la onda mecánica acústica generada por él mismo, al ser excitado por un pulso eléctrico. La onda emitida por el sensor se propaga a lo largo de la muestra, es reflejada en la placa superior del reómetro y es recibida de nuevo por el transductor. El transductor transforma la onda mecánica reflejada recibida en una onda eléctrica que es capturada por medio de un osciloscopio. Esa señal eléctrica está relacionada con las propiedades viscoelásticas ya que de ella se puede extraer el tiempo invertido por la onda en viajar a través del medio –esta magnitud se denomina tiempo de vuelo o TOF– y la amplitud de la onda mecánica en función de la frecuencia al retornar. Una vez que está adaptado el sensor al reómetro, se somete la muestra a la acción de una sollicitación mecánica. Si no existen cambios en la microestructura del material, las propiedades viscoelásticas –y por lo tanto la amplitud y el TOF– se mantienen constantes. Sin embargo, si cambiara la microestructura, cambiarían las propiedades viscoelásticas siendo esos cambios detectados por el sensor ultrasónico. Por esta razón, la técnica ultrasónica es altamente recomendable para el estudio de estos procesos, ya que es el cambio en la microestructura el que genera los cambios en los parámetros viscoelásticos y en las funciones materiales reológicas.

25 Esta invención es de gran utilidad para controlar y caracterizar materiales diseñados para sufrir cambios estructurales tanto reversibles como irreversibles al aplicarles sollicitaciones mecánicas, pues se trata de una técnica no invasiva que permite obtener información microestructural de materiales complejos y en particular determinar su esfuerzo umbral. Un ejemplo de aplicación es el caso de los fluidos magneto-reológicos que se utilizan como componentes de sistemas de frenado y amortiguación en la industria mecánica y automovilística. Otro ejemplo lo constituyen las suspensiones de arcillas (bentonita, por ejemplo) que se emplean en la formulación de cremas cosméticas.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: Esquema del sistema conjunto ultrasonidos-reómetro utilizado para monitorizar el cambio en la microestructura de materiales tras la aplicación de una sollicitación mecánica.

5 Consta de los siguientes elementos: M es la muestra de estudio, Ps es la placa superior del reómetro, Pi es la placa inferior del reómetro, T es el transductor que se ha acoplado a la placa inferior como emisor y receptor de ondas ultrasónicas. Está conectado a un equipo electrónico (emisión-recepción P), el cual emite pulsos eléctricos para generar el pulso ultrasónico y al mismo tiempo adquiere, filtra y amplifica la señal recibida por éste tras
10 propagarse por la muestra. Dicha señal se envía y visualiza en el la sistema de adquisición de señales eléctricas, en este caso un osciloscopio, O, y conectado a él se encuentra un ordenador, PC, para capturar, tratar y analizar las señales y guardar los resultados de dichos análisis.

15 **Figura 2:** Representación conjunta de los resultados experimentales acústicos –TOF (triángulos) y amplitud (cuadros)– y reológicos (círculos) al realizar una rampa de subida de esfuerzo de cizalla hasta 1000 Pa. La muestra empleada es un fluido magneto-reológico con un 5% en fracción de volumen de partículas de hierro carbonilo (grado OM, BASF SE) de tamaño micrométrico dispersadas en un aceite de silicona con una viscosidad de 487 mPa·s
20 bajo la acción de un campo magnético uniforme de 15 kA/m paralelo a la dirección de propagación de los ultrasonidos. El eje A corresponde al TOF expresado en segundos, B son las variaciones de la amplitud de la señal acústica sin unidades, C es la velocidad de deformación expresado en s^{-1} y D es el esfuerzo de cizalla expresado en Pa.

25 **Figura 3:** Representación conjunta de los resultados experimentales acústicos –TOF (triángulos) y amplitud (cuadros)– y reológicos (círculos) al realizar una rampa de subida de esfuerzo de cizalla hasta 100 Pa. La muestra empleada es una suspensión coloidal débilmente agregada (*weakly flocculated*) de arcillas (Bentonita) en agua destilada ultrapura. La concentración de arcillas utilizada es de 10 % en peso. El eje A corresponde al TOF
30 expresado en segundos, B son las variaciones de la amplitud de la señal acústica sin unidades, C es la velocidad de deformación expresado en s^{-1} y D es el esfuerzo de cizalla expresado en Pa.

MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

El sensor ultrasónico es acoplado a la placa inferior de un reómetro torsional en geometría de placas paralelas. Para ello se realiza un orificio en dicha placa inferior del mismo tamaño
5 que el diámetro del transductor. El transductor se introduce en dicho espacio debiéndose colocar exactamente al nivel de la superficie de la placa inferior. La posición del centro del orificio tiene que ser tal que la parte más externa del transductor coincida con el radio de la placa superior del reómetro.

10 El transductor debe tener un ancho de banda amplio y una frecuencia de resonancia que permita, en función de la separación entre las placas del reómetro, medir los ecos reflejados con suficiente amplitud y sin interferencia por superposición de las señales. El transductor está excitado por un pulso eléctrico cuya energía dependerá del material de estudio, siendo mayor cuanto más atenuante sea el medio. El transductor está conectado mediante un cable
15 BNC a la salida de un emisor – receptor de banda ancha. .

La señal recibida por el transductor es visualizada con un osciloscopio digital sincronizado con el emisor-receptor. La señal recibida en el osciloscopio es enviada a un ordenador mediante una conexión GPIB para su tratamiento y la obtención de los valores de amplitud
20 de señal y TOF. (Rodriguez-Lopez J, Elvira Segura L and Montero De Espinosa Freijo F, 2012, Ultrasonic velocity and amplitude characterization of magnetorheological fluids under magnetic fields, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324, 222-30)

La distancia entre placas del reómetro, y por lo tanto el espesor de la muestra de estudio, es
25 un parámetro importante. Debe encontrarse en el intervalo de 0.1-1 mm, para obtener resultados reológicos y acústicos fiables. Es muy importante que no haya ninguna burbuja de aire en la muestra.

Una vez hechas las consideraciones anteriores, se comienza el ensayo reológico en las
30 condiciones necesarias para el estudio que se quiera realizar, sincronizando el ensayo acústico y reológico para que exista una correlación temporal de los resultados. Los ensayos reológicos pueden ser de distintos tipos: estacionarios o transitorios, en modo continuo o dinámico, de cizalla, compresión o elongación, en modo de esfuerzo controlado o de deformación controlada. Así, bajo la acción de la sollicitación mecánica aplicada por el
35 reómetro, si no hay variaciones de las propiedades acústicas -TOF y amplitud de la señal-,

implica que la microestructura de la muestra no está afectada. Sin embargo, si el cambio es lineal y continuo, se estará produciendo una evolución homogénea de la microestructura. Los cambios de pendiente en las magnitudes acústicas están relacionados con roturas de estructuras, siendo una rotura irreversible cuando el cambio de pendiente es brusco y posteriormente se originan oscilaciones del TOF y amplitud asociadas con el movimiento libre de la muestra y de la placa superior del reómetro.

Dos realizaciones particulares del objeto de la presente invención quedan reflejadas en los siguientes ejemplos.

Ejemplo: Fluido MR 5% AS487

En la figura 2, se han representado conjuntamente los resultados experimentales acústicos –TOF (triángulos) y amplitud de la señal (cuadros)- y reológicos (círculos) al realizar una rampa de subida de esfuerzo de cizalla hasta 1000 Pa. Para un fluido magneto-reológico con un 5% en fracción de volumen de partículas de hierro carbonilo (grado OM, BASF SE) de tamaño micrométrico dispersadas en un aceite de silicona con una viscosidad de 487 mPa·s bajo la acción de un campo magnético de 15 kA/m paralelo a la dirección de propagación de los ultrasonidos. Se ha utilizado un reómetro de esfuerzo controlado (Anton Paar MCR 501) en una configuración de placas circulares paralelas (43 mm de diámetro). La placa superior es de vidrio mientras que la inferior es de PMMA. En la placa inferior se coloca, a 11.5 mm del centro, un transductor ultrasónico Doppler DL15P6T – Panametrics, USA- cuya frecuencia central de resonancia es de 15 MHz y con un ancho de banda del 70%. El espacio entre placas, y por lo tanto el espesor de la muestra, es de 300 micrómetros.

Al tratarse de una suspensión de partículas magnetizables, bajo la acción de un campo magnético uniforme, se forman estructuras alargadas perpendiculares a las placas del reómetro en la dirección del campo externo. La acción del campo magnético tenderá a mantener formadas dichas estructuras, mientras que la aplicación de un esfuerzo de cizalla tenderá a romperlas; es por tanto, el campo magnético, el principal responsable de que aparezca un esfuerzo umbral en la muestra. En la figura 2 se aprecia cómo hasta los 10 Pa no existen variaciones del TOF y amplitud de la señal, por lo que en esta región no habría variaciones significativas de la microestructura. Esta región corresponde a velocidades de deformación pequeñas, hasta 10^{-3} s^{-1} , donde los resultados reológicos no son fiables. A

partir de los 10 Pa y hasta los 80 Pa, se observa que el TOF y la amplitud de la señal varían uniformemente. En este caso, debido a que el esfuerzo aplicado comienza a ser mayor, es suficiente para comenzar a afectar a la microestructura: se forman estructuras más rígidas y con diámetros mayores que implicarían una subida de la amplitud de señal y una bajada del TOF. En los 80 Pa, se puede observar un cambio brusco tanto en el TOF como en la amplitud, asociado con el esfuerzo umbral -esto es la rotura irreversible de las estructuras en presencia de un esfuerzo suficientemente intenso-. Este esfuerzo umbral detectado acústicamente concuerda con el comportamiento reológico del medio. Una vez superado el esfuerzo umbral aparecen variaciones bruscas de las magnitudes acústicas asociadas con el movimiento libre de la muestra y la placa superior como indica que la velocidad de deformación aumente rápidamente.

Ejemplo: Bentonita

En la figura 3 se representa de manera conjunta los resultados experimentales acústicos – TOF (triángulos) y amplitud (cuadros)– y reológicos (círculos) al realizar una rampa de subida de esfuerzo de cizalla hasta 100 Pa a una muestra acuosa de bentonita al 10 % en peso. Se ha utilizado un reómetro de esfuerzo controlado (Anton Paar MCR 501) en una configuración de placas circulares paralelas. La placa superior es de vidrio (diámetro de 43 mm) mientras que la inferior es de PMMA. A 11.5 mm del centro de la placa inferior del reómetro se coloca un transductor ultrasónico Doppler DL15P6T –Doppler, China- cuya frecuencia de resonancia es de 15 MHz y con un ancho de banda del 70%. El espacio entre placas, y por lo tanto el espesor de la muestra, es de 300 micrómetros.

En este caso, la muestra es una suspensión coloidal de arcillas débilmente floculadas por interacciones de tipo electrostático (al pH de trabajo). Se puede apreciar que para bajos esfuerzos aplicados, las magnitudes acústicas se mantienen aproximadamente constantes, siendo alrededor de los 65 Pa cuando se alcanza el esfuerzo umbral. En este punto, comienza la variación brusca del TOF, de la amplitud y de la curva de flujo (reológica). A partir de este momento se aprecia cómo aumenta la velocidad de de deformación de manera drástica y se producen las variaciones bruscas de las magnitudes acústicas.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico, que comprende las siguientes etapas:

5 a) acoplamiento de un transductor ultrasónico a la placa inferior de un reómetro torsional con geometría de placas paralelas de forma que quede ubicado exactamente al nivel de la superficie de dicha placa inferior y que la parte más externa del transductor coincida con el radio de la placa superior del reómetro,

10 b) ajuste de la distancia entre placas del reómetro a un intervalo comprendido entre 0,1 y 1 mm,

c) introducción de la muestra de material con comportamiento plástico entre las placas del reómetro ajustadas en la etapa anterior,

15 d) comienzo de la emisión por el transductor de ondas ultrasónicas longitudinales en un intervalo de frecuencias comprendido entre 0,1 y 20 MHz, produciéndose la propagación de la onda mecánica acústica a lo largo de la muestra hasta reflejarse en la placa superior del reómetro y recibiendo la onda mecánica reflejada de nuevo en el transductor que la transforma en una onda eléctrica, la cual es capturada por medio de un sistema de adquisición de señales eléctricas,

20 e) sincronización de dicha emisión acústica con el ensayo reológico consistente en el sometimiento de la muestra a la acción de una sollicitación mecánica que puede ser estacionaria o transitoria, en modo continuo o dinámico, de cizalla, compresión o elongación, en modo de esfuerzo controlado o de deformación controlada, obteniéndose así una correlación temporal de los resultados de ambos ensayos: acústico y reológico.

25 2.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico según la reivindicación 1, caracterizado porque el transductor ultrasónico es un transductor de banda ancha, pudiendo trabajar en pulso eco o transmisión, con una frecuencia de resonancia y un ancho de banda cuya elección está en función de la separación de las placas del reómetro y el espesor de la muestra.

30 3.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las placas del reómetro presentan una configuración circular paralela, plato-cono o cilindros concéntricos, estando fabricadas en cualquier

material de los usados en ensayos reológicos seleccionado entre aluminio, titanio, vidrio o PMMA.

5 4.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la muestra se selecciona entre suspensiones de materiales metálicos magnéticos o no magnéticos, suspensiones acuosas y oleosas, pastas de cemento, medios granulares, vidrios coloidales, geles físicos, polímeros, muestras biológicas, alimentos emulsionados (mayonesas, helados) y productos de higiene personal 10 (jabones, cremas), pinturas o líquidos de perforación en yacimientos petrolíferos.

15 5.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sollicitación mecánica se aplica en forma de esfuerzo de cizalla.

20 6.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se realiza bajo la acción de un campo magnético.

25 7.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cuando el material con comportamiento plástico cuyo esfuerzo umbral dinámico se quiere determinar es un fluido magneto reológico con 5% en fracción de volumen de partículas de hierro carbonilo de tamaño micrométrico dispersadas en un aceite de silicona, las condiciones de determinación son:

- transductor ultrasónico con una frecuencia central de resonancia de 15 MHz y un ancho de banda del 70%,
- espacio entre placas del reómetro y por tanto espesor de la muestra de 300 micrómetros,
- 30 - esfuerzo de cizalla aplicado comprendido entre 0.1Pa y hasta los 80 Pa,
- aplicación de un campo magnético de 15 kA/m paralelo a la dirección de propagación de los ultrasonidos.

35 8.- Procedimiento ultrasónico-reológico para la determinación del esfuerzo umbral dinámico en materiales con comportamiento plástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a

5, caracterizado porque cuando el material con comportamiento plástico es una emulsión acuosa de bentonita al 10% en peso, las condiciones de determinación son:

- transductor ultrasónico con una frecuencia central de resonancia de 15 MHz y un ancho de banda del 70%,
- 5
- espacio entre placas del reómetro y por tanto espesor de la muestra de 300 micrómetros,
 - esfuerzo de cizalla comprendido entre 0.1Pa y hasta los 65 Pa,
 - en ausencia de campo magnético.

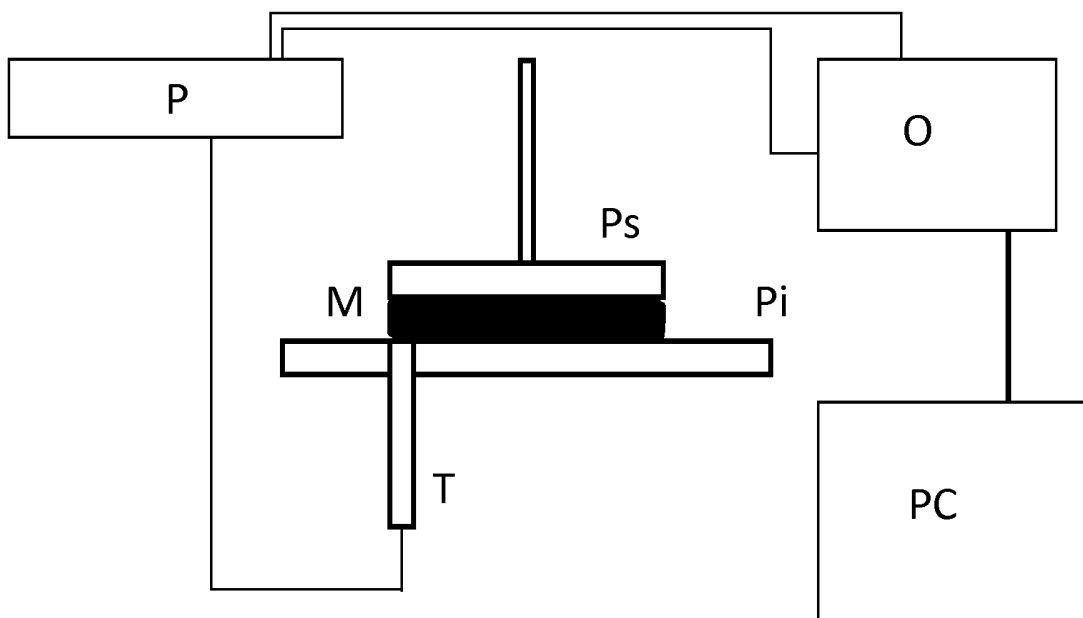


Fig. 1

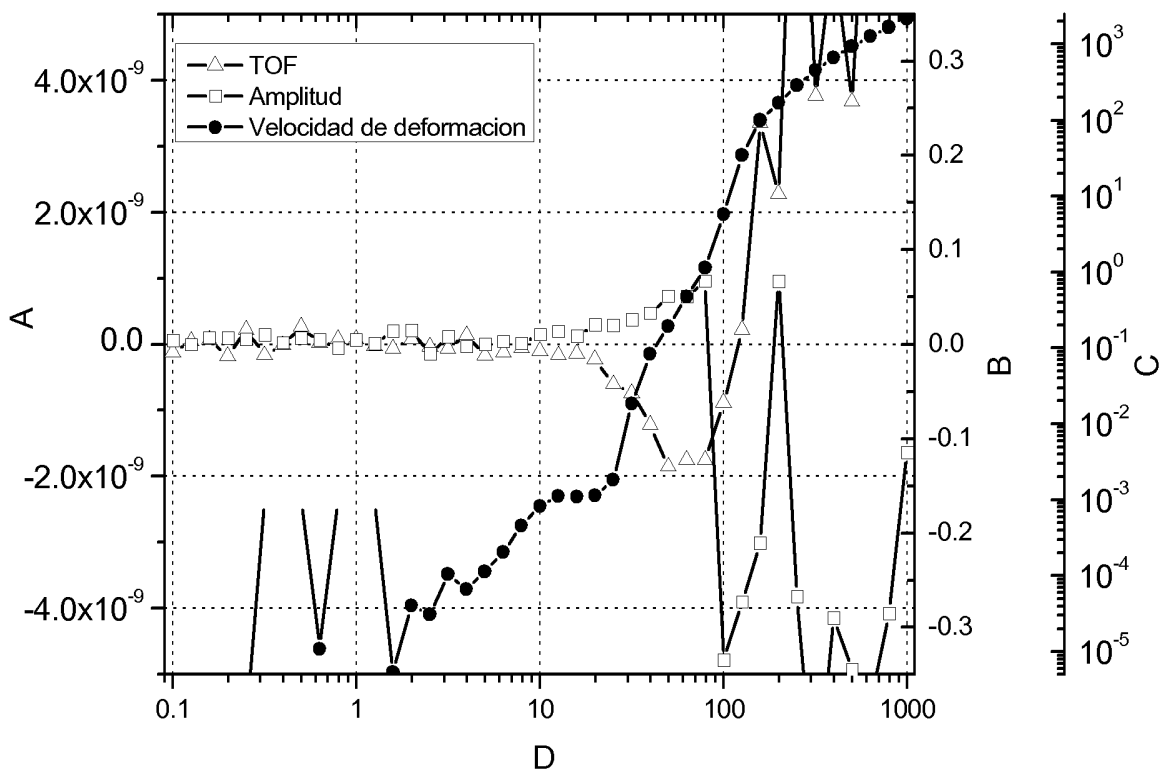


Fig. 2

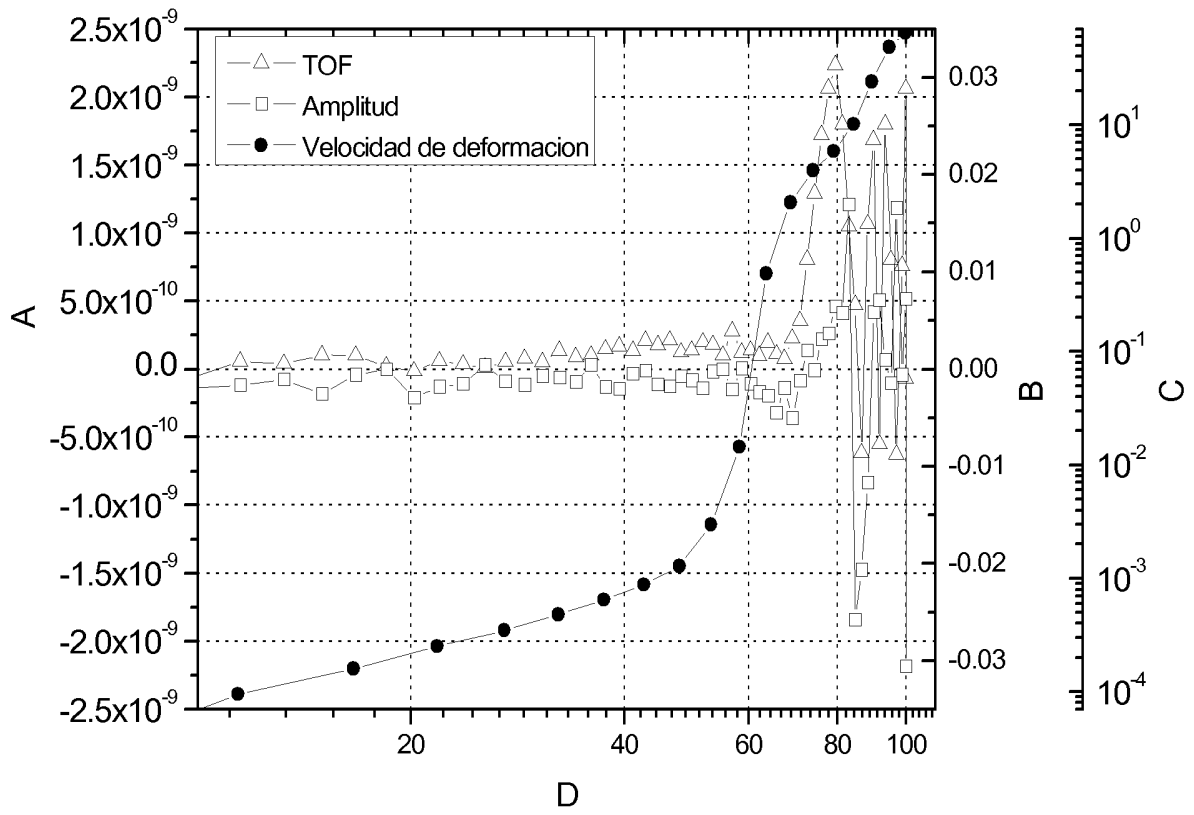


Fig. 3