

Tesis de Posgrado

Influencia de los Espectros de relajación y de retardo sobre la respuesta viscoelástica a bajas frecuencias

Matteó, Claudia Leda

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Matteó, Claudia Leda. (1992). Influencia de los Espectros de relajación y de retardo sobre la respuesta viscoelástica a bajas frecuencias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2526_Matteo.pdf

Cita tipo Chicago:

Matteó, Claudia Leda. "Influencia de los Espectros de relajación y de retardo sobre la respuesta viscoelástica a bajas frecuencias". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2526_Matteo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

Influencia de los Espectros de Relajación y de Retardo sobre la Respuesta
Viscoelástica a Bajas Frecuencias

Autor

CLAUDIA LEDA MATTEÓ

Director de Tesis

DR. FRANCISCO POVOLO

Lugar de trabajo

Departamento de Física

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

- 1992 -

Tesis
2526
ej. 2.

Tesis presentada para acceder al título de Doctor en Ciencias Físicas.

A mis padres

Resumen

El estudio de las propiedades dinámicas en materiales viscolásticos proporciona abundante información sobre los mecanismos básicos que controlan las mismas, permitiendo así efectuar una caracterización exhaustiva del comportamiento mecánico de este tipo de materiales. Las propiedades dinámicas más comunes que se utilizan en este tipo de caracterización son los módulos y las compliancias complejas, así como la tangente de pérdida, también llamada fricción interna. Todas estas magnitudes dependen críticamente de la frecuencia y de la temperatura a las cuales se realizan los ensayos dinámicos. Además, esta dependencia pone de manifiesto diversos aspectos de la estructura del material, tales como transiciones primarias y secundarias, energías de activación, etc.

La teoría de la viscoelasticidad lineal propone la existencia de funciones de distribución de tiempos de relajación o de retardo, como elementos que sirven para caracterizar los procesos internos que dan lugar al comportamiento mecánico de los materiales. En este trabajo se presenta un análisis detallado de las magnitudes dinámicas medibles a bajas frecuencias, en especial de la fricción interna. Una nueva función de distribución, la función de distribución tangente, surge como consecuencia de las relaciones impuestas por la teoría entre las funciones de distribución existentes y la intensidad de relajación. Esta nueva función se presenta como un desarrollo analítico sobre las bases del comportamiento lineal de los materiales, y permite incluir a la fricción interna dentro del grupo de magnitudes expresables a través de una formulación integral.

La función de distribución tangente permite desarrollar un formalismo equivalente, la distribución integrada, el cual tiene la ventaja de trabajar con expresiones analíticamente cerradas en vez de ecuaciones integrales. En base a este formalismo alternativo, se presenta un procedimiento de análisis de datos experimentales de fricción interna en función de la temperatura, capaz de efectuar la separación de los procesos distribuidos de los que pueden caracterizarse por una relajación simple. Además, dicho procedimiento brinda información sobre los orígenes de la distribución, cuando ésta exista, con res-

pecto a los tiempos de relajación, es decir, permite distinguir si el proceso de relajación tiene una única energía de activación característica o si se trata de una distribución en dicho parámetro.

Finalmente, los conceptos desarrollados en este trabajo se ejemplifican para datos experimentales de relajación Zener y relajación Snoek, como así también para mediciones de tangente de pérdida en PVC, efectuando además una comparación entre el análisis que se obtiene utilizando los métodos propuestos tradicionalmente en la literatura, con los que surgen a partir de los resultados de este trabajo.

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

C_{ijkl} : tensor módulo de cuarto orden

D : compliancia tensil

E : módulo de Young

f : frecuencia de vibración

G : módulo de corte

G_r : módulo relajado

G_u : módulo no relajado

$G(t)$: módulo de relajación

G^* : módulo complejo

G' : módulo de almacenamiento

G'' : módulo de pérdida

\tilde{G} : módulo absoluto

\mathcal{G}, \mathcal{J} : funcionales

H : energía de activación

J : compliancia de corte

J_r : compliancia relajada

J_u : compliancia no relajada

$J(t)$: compliancia de termofluencia

J^* : compliancia compleja

J' : compliancia de almacenamiento

J'' : compliancia de pérdida

\tilde{J} : compliancia absoluta

k : constante de Boltzmann

\mathcal{L} : transformada de Laplace

PVC: poli(cloruro de vinilo)

s : variable del espacio transformado

SAE: sólido anelástico elemental

T : temperatura absoluta

T_c : temperatura crítica

T_g : temperatura de transición vítrea

T_p : temperatura de pico

$\text{tg } \varphi$: tangente de pérdida o fricción interna

$\text{tg } \varphi_N$: función tangente normalizada

$\tilde{\alpha}_i$: constante de normalización de la tangente

$\tilde{\alpha}_i(T)$: función envolvente de la fricción interna

β : semiancho de la función de distribución lognormal

γ_{kl} : tensor deformación de segundo orden

Δ : intensidad de relajación

δG : magnitud de la relajación

δJ : magnitud del retardo

δ_i : ancho de la función de distribución a la altura mitad

δ_{ID} : semiancho a derecha de la función de distribución

δ_{IL} : semiancho a izquierda de la función de distribución

$\delta(t)$: delta de Dirac

ε : deformación de corte

η : viscosidad

ϑ : función de Heaviside

ρ : fluidez

σ : tensión de corte

σ_{ij} : tensor tensión de segundo orden

τ_m : tiempo medio de relajación

τ_0 : factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius

τ_i : tiempo medio asociado a la fricción interna

$\tau_i(\ln \omega)$: función de distribución integrada

τ_ε : tiempo de relajación

τ_σ : tiempo de retardo

φ : ángulo de pérdida

Ψ_i : función de distribución tangente

Ψ_ε : función de distribución de tiempos de relajación

Ψ_σ : función de distribución de tiempos de retardo

ω : frecuencia circular

ω_p : frecuencia de pico

ω_r : frecuencia relajada

ω_u : frecuencia no relajada

Índice

1	Introducción	1
1.1	Teoría de la viscoelasticidad: conceptos introductorios	1
1.1.1	Relaciones constitutivas	2
1.1.2	Principio de superposición de Boltzmann	6
1.2	Propiedades mecánicas	7
1.2.1	Funciones cuasiestáticas	7
1.2.2	Funciones dinámicas	12
1.2.3	Relaciones entre las funciones cuasiestáticas y las funciones dinámicas	16
1.3	Modelos fenomenológicos	17
1.4	Funciones de distribución de tiempos de relajación y de retardo	23
1.4.1	Interconversión de espectros	25
	Referencias	27
2	Antecedentes	28
2.1	Interpretación de las funciones viscoelásticas	28

2.2	Función de distribución lognormal	30
2.3	Fricción interna a bajas frecuencias	36
2.3.1	Energías de activación y tiempos de relajación	38
	Referencias	40
3	Resultados	43
3.1	Respuesta mecánica en términos de una distribución de tiempos de relajación	43
3.2	Aplicaciones de la función de distribución tangente	48
3.2.1	Distribuciones integradas	55
3.3	Respuesta dinámica en términos de la compliancia	58
3.4	Fricción interna como función de la temperatura	61
	Referencias	65
4	Discusión	66
4.1	Método de ajuste a partir de una función de distribución lognormal	86
5	Conclusiones	92
A	Transformada de Laplace	94
A.1	Propiedades	94
	Referencias	97
B	Funciones especiales	98
B.1	Función delta de Dirac	98

B.2	Función escalón	100
	Referencias	102
C	Distribución integrada: equivalencia con la distribución tangente	103

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se describirán los conceptos básicos de la teoría de la viscoelasticidad lineal, los cuales permiten establecer relaciones fundamentales entre los distintos comportamientos mecánicos observados en los materiales [1-7]. Luego se detallarán las propiedades de los ensayos mecánicos que se utilizan comúnmente para caracterizar dichos comportamientos en los sólidos viscoelásticos. Finalmente, se discutirán los modelos fenomenológicos y las distintas funciones de distribución que se emplean en la literatura para dar cuenta de los procesos internos de relajación que dan lugar al comportamiento viscoelástico.

1.1 Teoría de la viscoelasticidad

Conceptos introductorios

Al aplicar una fuerza a un material que, en el caso más general es la resultante de un conjunto de diversas fuerzas aplicadas en distintos puntos geométricos del cuerpo, puede suceder que dicho cuerpo experimente un movimiento global, del tipo traslacional o rotacional, o ambos. O bien, puede suceder que cada elemento de volumen que compone al material se mueva relativamente con respecto a los demás elementos. A este último caso se lo conoce como *deformación*. La fuerza responsable de este tipo de movimiento interno en los materiales es conocida con el nombre de *carga*. La deformación resultante, para una

carga dada, dependerá de las propiedades del material. Puede ser reversible (deformación elástica o recuperable), o irreversible (deformación viscosa, plástica o permanente), o bien contener parte tanto recuperable como permanente. Este caso se conoce con el nombre de comportamiento *viscoelástico*.

Como hipótesis adicional al tratamiento presentado en este trabajo, se considerará que los materiales a analizar son *homogéneos e isotrópos*. Un material es homogéneo si sus propiedades son idénticas en cualquier punto del mismo. Y es isotrópo si sus propiedades no dependen de la dirección considerada en un punto dado.

La *tensión*, definida como fuerza por unidad de área, es un concepto macroscópico, el cual lleva implícito, en el tratamiento de la teoría de la viscoelasticidad, la *hipótesis del continuo* en el material a estudiar. La expresión matemática para la tensión resulta ser un tensor de segundo orden; las componentes diagonales de este tensor se llaman *tensiones normales*, mientras que las componentes extradiagonales reciben el nombre de *tensiones de corte*.

Análogamente, la deformación γ , definida como los desplazamientos de los elementos de volumen del material por unidad de longitud, en cada una de las tres direcciones del sistema de coordenadas utilizado, también es un tensor de segundo orden. Del mismo modo, las componentes diagonales del tensor se llaman *deformaciones normales*, y las componentes fuera de la diagonal, *deformaciones de corte*.

1.1.1 Relaciones constitutivas

La relación entre la tensión y la deformación es una característica de cada material, y la ley que relaciona estas dos magnitudes se llama *ecuación constitutiva*. Tanto el tensor tensión como el tensor deformación son simétricos, debido a que no se consideran en este tratamiento la traslación o rotación del cuerpo como un todo.

Caso lineal puramente elástico

Se denomina caso lineal puramente elástico al cual la tensión depende linealmente de la deformación. Matemáticamente, esto se expresa

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \gamma_{kl} \quad i, j, k, l = 1 \dots 3$$

donde σ_{ij} son las componentes del tensor tensión, γ_{kl} las del tensor deformación; C_{ijkl} se conoce con el nombre de *tensor módulo* de cuarto orden, conteniendo 81 componentes constantes, llamadas coeficientes elásticos. En este caso, la energía de deformación se almacena totalmente y se recupera completamente cuando la fuerza deja de actuar.

Los coeficientes de C no son todos independientes, sino que están relacionados entre sí. En efecto, debido a la simetría de los tensores σ y γ , por consideraciones energéticas y, finalmente, por la isotropía del material, las componentes independientes del tensor C se reducen a un número máximo de 2, una ellas asociada a cambios de tamaño —dilatación o contracción— y otra, a distorsiones de forma en el material.

Los módulos derivados de estas expresiones son el *módulo de Young* E , también llamado *módulo tensil* y el *módulo de corte* G . El primero está relacionado con tensiones o compresiones uniaxiales, mientras que el módulo de corte expresa la respuesta del material frente a cambios de forma. De este modo,

$$\sigma_i = E \gamma_i \quad (1.1)$$

donde i representa la dirección de aplicación de la tensión; análogamente, G se define a través de la expresión

$$\sigma = G \varepsilon \quad (1.2)$$

donde, en este caso, σ es la tensión de corte y ε es el esfuerzo, es decir, el desviador de la deformación. Para el caso de materiales incompresibles se verifica que $E = 3G$.

De un modo similar, se define la *compliance* como la magnitud inversa al módulo, la cual relaciona la deformación con la tensión; originariamente definida como un tensor de cuarto orden, sus componentes independientes se reducen a dos, tal como en el caso visto anteriormente. De este modo, se define la *compliance tensil* como $D = 1/E$, así como la *compliance de corte* $J = 1/G$.

A partir de este punto, se considerará únicamente el caso de corte en el resto del trabajo.

Caso lineal puramente viscoso

Un material isótropo y homogéneo que presenta una respuesta lineal puramente viscosa es aquél en el cual la tensión no se relaciona directamente con la deformación, sino con la velocidad de deformación. De este modo, la tensión σ y la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ se relacionan según

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon} \quad (1.3)$$

donde η es el *coeficiente de viscosidad*, o simplemente la *viscosidad*. El recíproco de η

$$\rho = \frac{1}{\eta}$$

se llama *coeficiente de fluidez* o solamente *fluidez*. En el caso viscoso puro, toda la energía requerida para producir la deformación se disipa como calor.

Caso viscoelástico lineal

Cuando un material se ve sometido a una tensión o a una deformación externa, se producen reajustes internos que, en el caso general, requieren de un tiempo finito. Parte de la energía se almacenará durante la deformación del material, la cual aparecerá acompañada por la disipación del resto de la energía. Este comportamiento se denomina viscoelasticidad.

Como consecuencia de que los reajustes en el material tienen lugar en una escala de tiempos finita (al menos aquellos observables experimentalmente), las relaciones entre la tensión y la deformación o la velocidad de deformación no pueden expresarse a través de constantes características del material, como en los casos vistos anteriormente, sino a través de funciones características, que serán dependientes del tiempo. De esta manera, el modo más general será que la tensión dependerá de la deformación y de su historia previa. Matemáticamente,

$$\sigma(t) = \mathcal{G}[\epsilon(\underset{-\infty}{\overset{t}{\dot{\epsilon}}})]$$

donde t es el tiempo y u es el pasado o tiempo histórico. \mathcal{G} es una *funcional*, que se define como una función de todos los valores que toma su función argumento en el intervalo de tiempos considerado.

Análogamente, la deformación puede expresarse como una funcional \mathcal{J} de la tensión, es decir,

$$\varepsilon(t) = \mathcal{J}[\sigma(\underset{-\infty}{\overset{t}{u}})]$$

Para garantizar la respuesta lineal, las funcionales deben satisfacer dos condiciones:

- Un incremento arbitrario α en la excitación debe producir el mismo incremento en la respuesta, es decir,

$$\mathcal{G}[\alpha \varepsilon(\underset{-\infty}{\overset{t}{u}})] = \alpha \mathcal{G}[\varepsilon(\underset{-\infty}{\overset{t}{u}})] = \alpha \sigma(t) \quad (1.4)$$

y

$$\mathcal{J}[\alpha \sigma(\underset{-\infty}{\overset{t}{u}})] = \alpha \mathcal{J}[\sigma(\underset{-\infty}{\overset{t}{u}})] = \alpha \varepsilon(t) \quad (1.5)$$

- Una secuencia arbitraria de excitaciones deben producir una respuesta igual a la suma de las respuestas que se habrían obtenido de haber actuado cada uno de los estímulos independientemente. De este modo,

$$\mathcal{G} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n(t - \underset{-\infty}{\overset{t}{u}}_n) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{G} \left[\varepsilon_n(t - \underset{-\infty}{\overset{t}{u}}_n) \right] \quad (1.6)$$

y

$$\mathcal{J} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n(t - \underset{-\infty}{\overset{t}{u}}_n) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{J} \left[\sigma_n(t - \underset{-\infty}{\overset{t}{u}}_n) \right] \quad (1.7)$$

donde $t - u$ es el tiempo transcurrido. La notación utilizada en las ecuaciones 1.6 y 1.7 enfatiza el hecho que las excitaciones pueden aparecer a tiempos diferentes.

La relación constitutiva de un material viscoelástico lineal puede expresarse también en términos de ecuaciones diferenciales a coeficientes constantes. La forma funcional más general para dicha ecuación será

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n \frac{d^n \sigma(t)}{dt^n} = \sum_{m=0}^{\infty} q_m \frac{d^m \varepsilon(t)}{dt^m} \quad (1.8)$$

donde $\frac{d^j}{dt^j}$ es el operador derivada j -ésima y p_n, q_m son los coeficientes constantes. Esta forma funcional cumple con las condiciones de linealidad requeridas para un comportamiento viscoelástico, expresadas en las ecuaciones 1.4 a 1.7, y, conjuntamente con las condiciones iniciales del sistema, describe la dependencia temporal del material viscoelástico sujeto a deformaciones de corte.

1.1.2 Principio de superposición de Boltzmann

La ecuación 1.8 es una de las formas en las que puede expresarse el comportamiento mecánico de un material viscoelástico lineal. Un modo alternativo, el cual tiene una interpretación física más clara, es describir dicha ecuación diferencial por su forma integral. Uno de los métodos más apropiados para realizar esta transformación es aplicar la *transformada de Laplace* (ver Apéndice A) a la ecuación diferencial.

Se define $t = 0$ al *estado de referencia*, en el cual $\sigma(t < 0) = 0$ y $\epsilon(t < 0) = 0$. Por lo tanto, al aplicar la transformada de Laplace a la ecuación 1.8, resulta¹

$$\bar{p}(s)\bar{\sigma}(s) = \bar{q}(s)\bar{\epsilon}(s) \quad (1.9)$$

donde

$$\begin{aligned} \bar{p}(s) &= \sum_n p_n s^n \\ \bar{q}(s) &= \sum_m q_m s^m \end{aligned}$$

son las transformadas de los operadores derivada de la ecuación 1.8.

Si se definen los operadores

$$\bar{Q}(s) = \frac{\bar{q}(s)}{\bar{p}(s)} \quad \text{y} \quad \bar{P}(s) = \frac{\bar{p}(s)}{\bar{q}(s)} \quad (1.10)$$

resulta que las transformadas de la tensión y de la deformación verifican las siguientes relaciones:

$$\bar{\sigma}(s) = \bar{Q}(s)\bar{\epsilon}(s) \quad (1.11)$$

$$\bar{\epsilon}(s) = \bar{P}(s)\bar{\sigma}(s) \quad (1.12)$$

¹La ecuación 1.9 es válida para condiciones iniciales nulas. Sin embargo, no trae problemas incluirlas en cada caso particular a resolver [8].

En consecuencia, invirtiendo las ecuaciones 1.11 y 1.12, se obtiene finalmente

$$\sigma(t) = \int_0^t Q(t-u)\varepsilon(u) du \quad (1.13)$$

$$\varepsilon(t) = \int_0^t P(t-u)\sigma(u) du \quad (1.14)$$

donde $Q(t)$ y $P(t)$ son las transformadas de Laplace inversas de $\bar{Q}(s)$ y $\bar{P}(s)$. La ecuación 1.13 se interpreta de la siguiente manera: la tensión al tiempo t debida a una deformación previa arbitraria es una superposición lineal de las deformaciones aplicadas en el tiempo histórico u , multiplicada por los valores de una función de peso $Q(t)$ correspondiente a los intervalos de tiempo $(t-u)$ que han transcurrido desde la imposición de la respectiva deformación. La ecuación 1.14 tiene una interpretación similar, intercambiando la tensión con la deformación y la función $Q(t)$ con $P(t)$. Las ecuaciones 1.13 y 1.14 son un modo de expresar el llamado *principio de superposición de Boltzmann*. Este punto se volverá a tratar en la sección siguiente.

Como consecuencia de la ecuación 1.10, resulta que

$$\bar{Q}(s)\bar{P}(s) = 1 \quad (1.15)$$

es decir, que los operadores \bar{Q} y \bar{P} son recíprocos entre sí. Por lo tanto, aplicando la transformación de Laplace inversa se obtiene que

$$\int_0^t Q(t-u)P(u) du = \int_0^t Q(u)P(t-u) du = \delta(t)$$

donde la función $\delta(t)$ es la llamada *delta de Dirac* (ver Apéndice B).

1.2 Propiedades mecánicas

1.2.1 Funciones cuasiestáticas

Uno de los modos de excitación más utilizados es la imposición instantánea de una tensión o deformación al tiempo $t = 0$, la cual se mantiene constante para tiempos posteriores. En el caso en que se produzca un salto en la deformación de altura ε_o , la excitación puede modelarse como

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \mathcal{V}(t) \quad (1.16)$$

donde $\vartheta(t)$ es la función escalón unitaria o función de Heaviside (ver Apéndice B).

La transformada de Laplace de la ecuación 1.16 es

$$\bar{\varepsilon}(s) = \frac{\varepsilon_o}{s} \quad (1.17)$$

y, substituyendo 1.17 en la ecuación 1.11, resulta

$$\bar{\sigma}(s) = \frac{\bar{Q}(s)}{s} \varepsilon_o \quad (1.18)$$

Definiendo

$$\bar{G}(s) = \frac{\bar{Q}(s)}{s} \quad (1.19)$$

e invitiendo la ecuación 1.18, se obtiene finalmente

$$\sigma(t) = G(t)\varepsilon_o \quad (1.20)$$

donde $G(t)$ es el *módulo de relajación* y $\bar{G}(s)$ su transformada.

La figura 1.1 muestra esquemáticamente la dependencia temporal del módulo de un material sometido a un salto de deformación. Dicho módulo manifiesta una respuesta elástica instantánea, definida como

$$G_u = G(t = 0) \quad (1.21)$$

y la evolución posterior hacia un valor de equilibrio

$$G_r = G(t = \infty) \quad (1.22)$$

donde se cumple que $G_r < G_u$. Cabe señalar que en la literatura, especialmente en el caso de la literatura de polímeros, los subíndices r y u son reemplazados, generalmente, por e (del inglés, *elastic*) y g (del inglés, *glassy*), respectivamente.

De un modo similar se define la transformada de la respuesta en deformación a un salto de tensión

$$\sigma(t) = \sigma_o \vartheta(t) \quad (1.23)$$

como

$$\bar{J}(s) = \frac{\bar{P}(s)}{s} \quad (1.24)$$

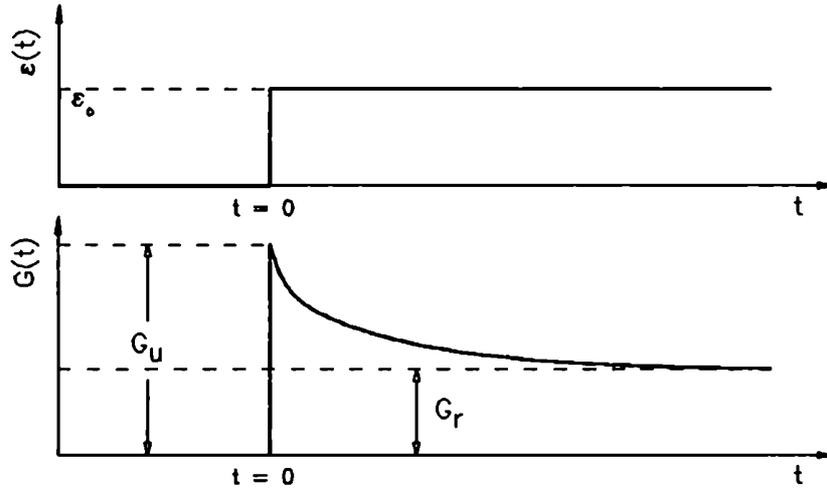


Figura 1.1: Esquema de la dependencia del módulo de relajación con el tiempo, junto con la excitación generatriz, para un material viscoelástico.

Por lo tanto, queda definida la llamada *compliance de termofluencia* como

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_o} \quad (1.25)$$

La figura 1.2 muestra una respuesta mecánica típica de un material viscoelástico frente a un ensayo de termofluencia. Como en el caso del módulo, se definen los valores extremos de la compliance como

$$J_u = J(t = 0) \quad (1.26)$$

$$J_r = J(t = \infty) \quad (1.27)$$

donde, en este caso, se cumple que $J_r > J_u$.

Los valores extremos del módulo de relajación y de la compliance de termofluencia no son independientes, sino que se hallan relacionados entre sí. En efecto, utilizando el *teorema de los valores iniciales* (ver Apéndice A), y teniendo en cuenta las ecuaciones 1.19, 1.21, 1.24 y 1.26, se tiene que

$$\begin{aligned} G_u = \lim_{t \rightarrow 0} G(t) &= \lim_{s \rightarrow \infty} s\bar{G}(s) = \lim_{s \rightarrow \infty} \bar{Q}(s) \\ J_u = \lim_{t \rightarrow 0} J(t) &= \lim_{s \rightarrow \infty} s\bar{J}(s) = \lim_{s \rightarrow \infty} \bar{P}(s) \end{aligned}$$

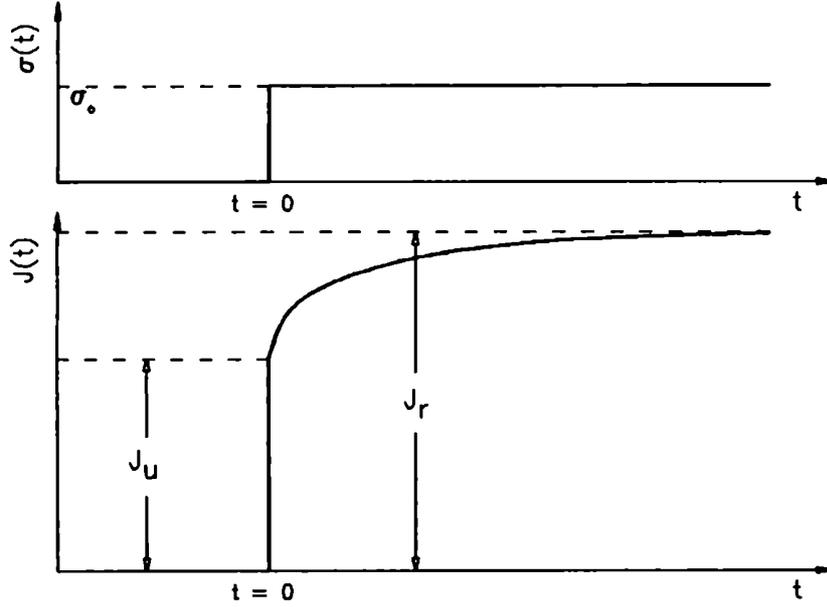


Figura 1.2: Esquema de la dependencia de la compliancia de termofluencia con el tiempo, junto con la tensión que la genera, para un material viscoelástico.

Los operadores \bar{Q} y \bar{P} están relacionados entre sí, como indica la ecuación 1.15. Por ende, sus valores extremos verifican la misma relación, lo que implica

$$G_u = \frac{1}{J_u} \quad (1.28)$$

La misma relación puede hallarse para los valores de equilibrio, es decir,

$$G_r = \frac{1}{J_r} \quad (1.29)$$

Luego, para caracterizar la evolución cuasiestática del material es conveniente introducir la cantidad adimensional Δ denominada *intensidad de relajación relativa*, o simplemente, *intensidad de relajación*, dada por

$$\Delta = \frac{\delta G}{G_r} = \frac{\delta J}{J_u} \quad (1.30)$$

siendo $\delta J = J_r - J_u$ y $\delta G = G_u - G_r$ las variaciones netas de la compliancia y del módulo del material viscoelástico, respectivamente.

Por otra parte, el módulo de relajación y la compliancia de termofluencia también se relacionan entre sí. En efecto, utilizando las ecuaciones 1.15, 1.19 y 1.24, resulta que

$$\bar{G}(s)\bar{J}(s) = \frac{1}{s^2} \quad (1.31)$$

lo que implica, realizando la antitransformada, que

$$\int_0^t G(t-u)J(u) du = \int_0^t G(u)J(t-u) du = t \quad (1.32)$$

La ecuación 1.32 establece una relación fundamental entre el módulo de relajación y la compliancia de termofluencia, la cual será utilizada en el párrafo 1.4.1.

Los conceptos desarrollados en esta sección permiten expresar el principio de superposición de Boltzmann, enunciado en la página 7, en términos de $G(t)$ y $J(t)$. En efecto, combinando las ecuaciones 1.11, 1.12, 1.19 y 1.24 se obtiene

$$\bar{\sigma}(s) = s\bar{G}(s)\bar{\varepsilon}(s) \quad (1.33)$$

$$\bar{\varepsilon}(s) = s\bar{J}(s)\bar{\sigma}(s) \quad (1.34)$$

Las ecuaciones 1.33 y 1.34 pueden invertirse, considerando los valores de G_u y J_u definidos en las ecuaciones 1.21 y 1.26, y asumiendo que $\varepsilon(t < 0) = 0$ y $\sigma(t < 0) = 0$. La tabla 1.1 muestra las relaciones obtenidas, tanto en términos del módulo como de la compliancia. Cabe hacer notar que la expresión tradicional del principio de superposición de Boltzmann está dada por las terceras relaciones de la tabla 1.1, tanto para la tensión como para la deformación, expresadas de la forma

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-u) d\varepsilon(u) \quad (1.35)$$

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t-u) d\sigma(u) \quad (1.36)$$

Las ecuaciones 1.35 y 1.36 se interpretan de un modo análogo al utilizado para las ecuaciones 1.13 y 1.14. En efecto, en la ecuación 1.35, la tensión al tiempo t es la suma (o integral) de todas las contribuciones del tipo de la ecuación 1.20, generadas por la deformación aplicada $d\varepsilon$, tomando en cuenta el tiempo histórico u al cual aparece dicha deformación, y considerando a todas ellas como independientes. Análogamente, la ecuación 1.36 se interpreta del mismo modo, intercambiando la tensión con la deformación y el módulo con la compliancia.

$\sigma(t)$	$\varepsilon(t)$
$G_u \varepsilon(t) - \int_0^t \frac{dG(t-u)}{du} \varepsilon(u) du$	$J_u \sigma(t) - \int_0^t \frac{dJ(t-u)}{du} \sigma(u) du$
$G_u \varepsilon(t) + \int_0^t \frac{dG(u)}{du} \varepsilon(t-u) du$	$J_u \sigma(t) + \int_0^t \frac{dJ(u)}{du} \sigma(t-u) du$
$\int_0^t G(t-u) \frac{d\varepsilon(u)}{du} du$	$\int_0^t J(t-u) \frac{d\sigma(u)}{du} du$
$-\int_0^t G(u) \frac{d\varepsilon(t-u)}{du} du$	$-\int_0^t J(u) \frac{d\sigma(t-u)}{du} du$

Tabla 1.1: Relaciones entre la tensión y la deformación de un material viscoelástico, a través del módulo de relajación y de la compliancia de termofluencia.

1.2.2 Funciones dinámicas

Las experiencias cuasiestáticas brindan información fundamentalmente a tiempos grandes. Para tiempos pequeños se utilizan generalmente excitaciones armónicas, las cuales son llamadas *experiencias dinámicas*. Matemáticamente, el caso de una excitación sinusoidal en la deformación se representa como

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \exp(i\omega t)$$

donde ε_o es la amplitud de la deformación y ω es la frecuencia circular². El uso del formalismo complejo permite manejar más cómodamente la forma general de las funciones armónicas.

Siguiendo el procedimiento utilizado en el párrafo 1.2.1, resulta que

$$\bar{\varepsilon}(s) = \frac{\varepsilon_o}{s - i\omega} \quad (1.37)$$

y

$$\bar{\sigma}(s) = \frac{\varepsilon_o \bar{Q}(s)}{s - i\omega} \quad (1.38)$$

² $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia de vibración.

Teniendo en cuenta la ecuación 1.10, la ecuación 1.38 puede descomponerse, por fracciones simples, en una suma de dos términos, es decir,

$$\frac{\bar{\sigma}(s)}{\varepsilon_o} = \frac{\bar{q}(s)}{(s - i\omega)\bar{p}(s)} = \frac{B(s)}{\bar{p}(s)} + \frac{A}{s - i\omega}$$

donde $B(s)$ es un polinomio en s de grado menor que $\bar{p}(s)$ y A es el residuo de $\bar{\sigma}(s)/\varepsilon_o$ en $i\omega$, es decir,

$$A = \bar{Q}(s)|_{s=i\omega}$$

Por lo tanto, la respuesta del material consiste de dos partes: una transitoria, debido a la imposición instantánea de la excitación, la cual decae en el tiempo exponencialmente, y otra estacionaria, de forma sinusoidal como la excitación y que es, finalmente, la parte de interés de la respuesta mecánica. De este modo, eliminando el transitorio, resulta

$$\frac{\bar{\sigma}(s)}{\varepsilon_o} = \frac{\bar{Q}(i\omega)}{s - i\omega} \quad (1.39)$$

La inversión de la ecuación 1.39 resulta en

$$\sigma(t) = \bar{Q}(i\omega)\varepsilon_o \exp(i\omega t) \equiv G^*(\omega)\varepsilon(t) \quad (1.40)$$

donde

$$G^*(\omega) = \bar{Q}(s)|_{s=i\omega} \quad (1.41)$$

es el llamado *módulo complejo*.

Análogamente, si la excitación esta constituida por una tensión sinusoidal, es decir,

$$\sigma(t) = \sigma_o \exp(i\omega t)$$

la respuesta mecánica estacionaria estará dada por

$$\varepsilon(t) = \bar{P}(i\omega)\sigma_o \exp(i\omega t) \equiv J^*(\omega)\sigma(t) \quad (1.42)$$

donde

$$J^*(\omega) = \bar{P}(s)|_{s=i\omega} \quad (1.43)$$

es la llamada *compliance compleja*.

Al ser G^* y J^* cantidades complejas, pueden descomponerse en sus componentes cartesianas y polares, según

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = \tilde{G}(\omega) \exp[i\varphi(\omega)] \quad (1.44)$$

$$J^*(\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega) = \tilde{J}(\omega) \exp[-i\varphi(\omega)] \quad (1.45)$$

$G'(\omega)$ y $J'(\omega)$ son proporcionales a la energía promedio por unidad de volumen del material almacenada durante un ciclo de deformación y se llaman *módulo de almacenamiento* y *compliance de almacenamiento*, respectivamente. $G''(\omega)$ y $J''(\omega)$ son proporcionales a la energía disipada por unidad de volumen del material durante el ciclo y se denominan *módulo de pérdida* y *compliance de pérdida*, respectivamente. $\tilde{G}(\omega)$ y $\tilde{J}(\omega)$ se conocen con el nombre de *módulo absoluto* y *compliance absoluta*, mientras que $\varphi(\omega)$ se llama *ángulo de pérdida*. La figura 1.3 muestra la representación vectorial de las magnitudes definidas en las ecuaciones 1.44 y 1.45.

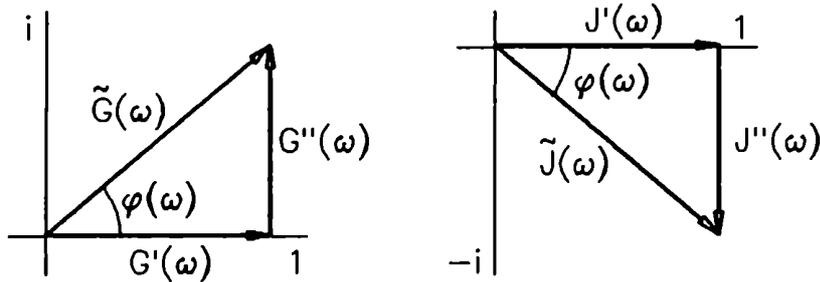


Figura 1.3: Representación vectorial del módulo y la compliance compleja.

La función $\varphi(\omega)$ es la misma, tanto para el módulo como para la compliance, ya que, tomando en cuenta las ecuaciones 1.15, 1.41 y 1.43, se tiene

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} \quad (1.46)$$

y, por lo tanto, usando 1.44 y 1.45, resulta que

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{J''(\omega)}{J'(\omega)} \quad (1.47)$$

donde $\operatorname{tg} \varphi$ es la *tangente de pérdida*, también llamada *fricción interna*. Esta función está relacionada con el desfase entre la tensión y la deformación. Debido a la definición de

J^* con el signo negativo en su parte imaginaria, $\operatorname{tg} \varphi$ es una función siempre positiva, indicando que la tensión adelanta a la deformación. La figura 1.4 muestra como ejemplo el caso de una excitación en la tensión del tipo $\sigma(t) = \sigma_o \operatorname{sen}(\omega t)$ y, su correspondiente deformación

$$\varepsilon(t) = \tilde{J} \sigma_o \operatorname{sen}(\omega t - \varphi) = J' \sigma_o \operatorname{sen}(\omega t) - J'' \sigma_o \cos(\omega t) \quad (1.48)$$

La segunda igualdad de la ecuación 1.48 demuestra que J' corresponde a la parte de la deformación en fase con la tensión, mientras que J'' se relaciona con la parte de la deformación en contrafase. Una interpretación análoga puede darse para las componentes del módulo complejo.

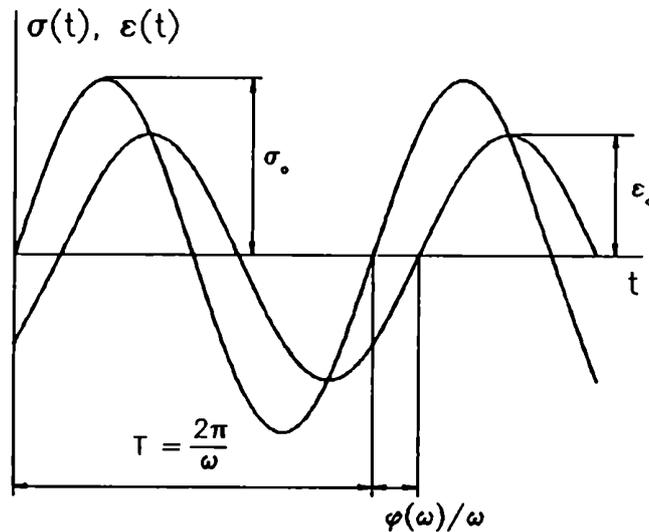


Figura 1.4: Ejemplo de las curvas de tensión y deformación en función del tiempo, para un ensayo dinámico en un material viscoelástico. T es el período de oscilación.

1.2.3 Relaciones entre las funciones cuasiestáticas y las funciones dinámicas

Las funciones cuasiestáticas y las funciones dinámicas no son independientes, sino que se hallan relacionadas entre sí. En efecto, utilizando las ecuaciones 1.19, 1.21, 1.24 y 1.26, se tiene que

$$\begin{aligned}\bar{Q}(s) &= s\bar{G}(s) = G_u + \int_0^\infty \dot{G}(t) \exp(-st) dt \\ \bar{P}(s) &= s\bar{J}(s) = J_u + \int_0^\infty \dot{J}(t) \exp(-st) dt\end{aligned}$$

donde $\dot{G}(t)$ y $\dot{J}(t)$ son las derivadas temporales del módulo de relajación y de la compliancia de termofluencia, respectivamente. Por otra parte, las propiedades dinámicas están definidas a partir de los operadores \bar{Q} y \bar{P} , según se indica en las ecuaciones 1.41 y 1.43. De modo que, las funciones dinámicas pueden expresarse como

$$G^*(\omega) = G_u + \int_0^\infty \dot{G}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.49)$$

$$J^*(\omega) = J_u + \int_0^\infty \dot{J}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.50)$$

Por lo tanto, conociendo las funciones cuasiestáticas para todo tiempo relevante, pueden obtenerse las funciones dinámicas aplicando las ecuaciones anteriores.

No existen, sin embargo, expresiones análogas a las vistas en las ecuaciones 1.49 y 1.50, de las cuales puedan obtenerse las funciones $G(t)$ o $J(t)$ en términos de $G^*(\omega)$ o $J^*(\omega)$, respectivamente. No obstante, separando dichas ecuaciones en coordenadas cartesianas y aplicando los métodos de inversión de la transformada de Laplace compleja o *transformada de Fourier* [9], es posible invertir las expresiones 1.49 y 1.50, para obtener las funciones cuasiestáticas. De este modo, el módulo de relajación resulta

$$\begin{aligned}G(t) &= G_u - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G_u - G'(\omega)}{\omega} \operatorname{sen}(\omega t) d\omega \\ &= G_u - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G''(\omega)}{\omega} [1 - \cos(\omega t)] d\omega\end{aligned}$$

Análogamente, la compliancia de termofluencia puede obtenerse a partir de

$$\begin{aligned}J(t) &= J_u + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{J'(\omega) - J_u}{\omega} \operatorname{sen}(\omega t) d\omega \\ &= J_u + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{J''(\omega)}{\omega} [1 - \cos(\omega t)] d\omega\end{aligned}$$

1.3 Modelos fenomenológicos

Como ya se ha visto antes, la respuesta de un material viscoelástico lineal no se ajusta ni a la de un comportamiento elástico ni a la de un fluido viscoso, sino que se trata de una combinación de ambos comportamientos. Luego, para describir dicha respuesta pueden usarse analogías mecánicas simples que sirven para interpretar los coeficientes de la ecuación diferencial, del tipo de la ecuación 1.8, asociada al material. En efecto, así como un proceso elástico puede ejemplificarse a través de un resorte de módulo de corte G y un medio viscoso a partir de un amortiguador con un fluido de viscosidad η , para describir el comportamiento viscoelástico puede emplearse un modelo que combine resortes y amortiguadores.

El modelo mecánico más simple que ofrece una respuesta aceptable para el comportamiento de un sólido viscoelástico es el modelo de tres parámetros denominado *sólido anelástico elemental* (SAE), el cual se representa en la figura 1.5 en sus dos formas equivalentes, es decir, el modelo tres parámetros de Maxwell y de Voigt.

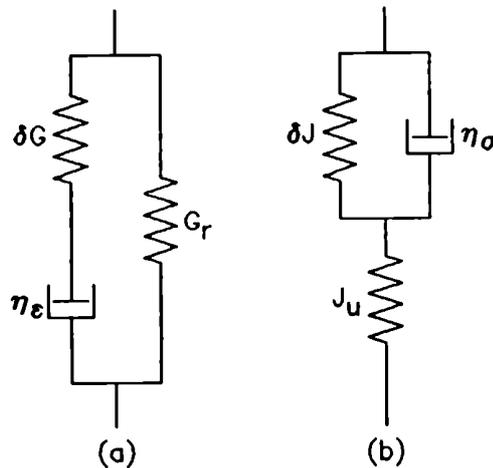


Figura 1.5: Modelo de tres parámetros, en sus dos expresiones equivalentes: (a) Modelo de Maxwell de tres parámetros; (b) Modelo de Voigt de tres parámetros.

Para determinar la ecuación diferencial que describe la relación σ - ε del modelo se debe tener en cuenta que:

- dos elementos (resorte o amortiguador) dispuestos en serie están sometidos a la misma tensión, mientras que la deformación del sistema es la suma de las deformaciones de cada elemento.
- dos elementos conectados en paralelo sufren la misma deformación y la tensión neta aplicada es la suma de las tensiones ejercidas sobre cada elemento.

De este modo, combinando los principios enunciados con las ecuaciones constitutivas de los elementos —ecuaciones 1.2 y 1.3—, la ecuación diferencial para el SAE tipo Maxwell será

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = G_r \varepsilon + G_u \tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} \quad (1.51)$$

donde $G_u = \delta G + G_r$ y $\tau_\varepsilon = \eta_\varepsilon / \delta G$ es el llamado *tiempo de relajación*. Análogamente, la ecuación diferencial para el SAE tipo Voigt será

$$\varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon} = J_r \sigma + J_u \tau_\sigma \dot{\sigma} \quad (1.52)$$

donde $J_r = \delta J + J_u$ y $\tau_\sigma = \eta_\sigma \delta J$ es el llamado *tiempo de retardo*.

La respuesta mecánica del SAE puede analizarse a través de la forma funcional de los operadores característicos de su ecuación diferencial. En efecto, aplicando la transformada de Laplace a las ecuaciones diferenciales 1.51 y 1.52 y utilizando las ecuaciones 1.9 y 1.10, se obtiene, para el modelo tipo Maxwell,

$$\bar{Q}_M(s) = \frac{G_r + G_u \tau_\varepsilon s}{1 + \tau_\varepsilon s} \quad \text{y} \quad \bar{P}_M(s) = \frac{1 + \tau_\varepsilon s}{G_r + G_u \tau_\varepsilon s} \quad (1.53)$$

y para el modelo tipo Voigt,

$$\bar{Q}_V(s) = \frac{1 + \tau_\sigma s}{J_r + J_u \tau_\sigma s} \quad \text{y} \quad \bar{P}_V(s) = \frac{J_r + J_u \tau_\sigma s}{1 + \tau_\sigma s} \quad (1.54)$$

No obstante, para cierta relación de los parámetros involucrados, las magnitudes definidas en las ecuaciones 1.53 y 1.54, resultan equivalentes. En efecto, si se cumplen las

siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} G_u J_u &= 1 \\ G_r J_r &= 1 \\ \tau_\varepsilon &= \frac{J_u}{J_r} \tau_\sigma \end{aligned} \quad (1.55)$$

entonces resulta que los operadores de ambas ecuaciones diferenciales son los mismos, es decir,

$$\bar{Q}_M(s) = \bar{Q}_V(s) \quad \text{y} \quad \bar{P}_M(s) = \bar{P}_V(s) \quad (1.56)$$

Las dos primeras relaciones de la ecuación 1.55 se cumplen automáticamente asociando los parámetros G_u , J_u , G_r y J_r a los valores extremos de las funciones cuasiestáticas, los cuales se relacionan entre sí según las ecuaciones 1.28 y 1.29. Además, la ecuación 1.56 explica por qué se dice que los modelos de tres parámetros de Maxwell y Voigt son equivalentes, esto es, debido a que ambos ofrecen la misma respuesta funcional. La tabla 1.2 muestra las distintas evoluciones temporales o en frecuencia que se obtienen, utilizando los conceptos descritos en la sección 1.2, a partir del modelo del SAE.

La principal característica del modelo SAE es todas sus respuestas quedan caracterizadas por un único tiempo, ya sea τ_σ o τ_ε . Esto significa que este modelo es capaz de describir un proceso físico con un único tiempo de respuesta, esto es, una estructura caracterizada por un único micromecanismo. Cabe destacar aquí el caso de la fricción interna, el cual puede expresarse en términos de dos constantes características únicamente. En efecto, las dos expresiones de la tangente de pérdida que aparecen en la tabla 1.2 son totalmente equivalentes, merced a las relaciones de la ecuación 1.55 y pueden escribirse en términos de la intensidad de relajación Δ , definida en la ecuación 1.30, y de un tiempo medio τ_t definido como

$$\tau_t = \sqrt{\tau_\varepsilon \tau_\sigma} = \frac{\tau_\sigma}{\sqrt{1 + \Delta}} = \tau_\varepsilon \sqrt{1 + \Delta} \quad (1.57)$$

Por lo tanto, resulta que

$$\text{tg } \varphi(\omega) = \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \Delta}} \frac{\omega \tau_t}{1 + \omega^2 \tau_t^2} \quad (1.58)$$

Las expresiones de la forma funcional de la ecuación 1.58 reciben el nombre de *picos de Debye*.

Ensayo	Excitación	Respuesta Mecánica
relajación de tensiones	$\varepsilon(t) = \varepsilon_o = \text{constante}$	$G(t) = G_r + \delta G \exp(-t/\tau_E)$
termofluencia	$\sigma(t) = \sigma_o = \text{constante}$	$J(t) = J_r - \delta J \exp(-t/\tau_\sigma)$
dinámico	$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \exp(i\omega t)$	$G'(\omega) = G_u - \frac{\delta G}{1 + \omega^2 \tau_E^2}$ $G''(\omega) = \frac{\delta G \omega \tau_E}{1 + \omega^2 \tau_E^2}$ $\text{tg } \varphi(\omega) = \frac{\delta G \omega \tau_E}{G_r + G_u \omega^2 \tau_E^2}$
	$\sigma(t) = \sigma_o \exp(i\omega t)$	$J'(\omega) = J_u + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}$ $J''(\omega) = \frac{\delta J \omega \tau_\sigma}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}$ $\text{tg } \varphi(\omega) = \frac{\delta J \omega \tau_\sigma}{J_r + J_u \omega^2 \tau_\sigma^2}$

Tabla 1.2: Respuesta del SAE ante las diferentes sollicitaciones mecánicas en corte.

En el caso en el cual el proceso físico involucrado no pueda ser descripto por un único micromecanismo, el modelo anteriormente presentado no es adecuado. Sin embargo, una combinación de unidades de Maxwell o de Voigt ofrece una respuesta representativa para procesos que contienen más de un tiempo característico. La figura 1.6 muestra dos de las formas de combinación más usuales, conocidas como modelo de Maxwell-Wieckert y modelo de Voigt-Kelvin.

Cabe señalar que, si bien los modelos compuestos son equivalentes y sus parámetros están relacionados, los módulos elásticos y las viscosidades de los elementos de uno y otro modelo son diferentes, y las relaciones entre ellos son algebraicamente complicadas. Por esta razón, suele utilizarse el modelo de Maxwell-Wieckert para las propiedades mecánicas asociadas al módulo y el de Voigt-Kelvin para las asociadas a la compliancia, ya que sólo en los casos mencionados, las expresiones resultantes aparecen como sumatorias de la unidad elemental correspondiente.

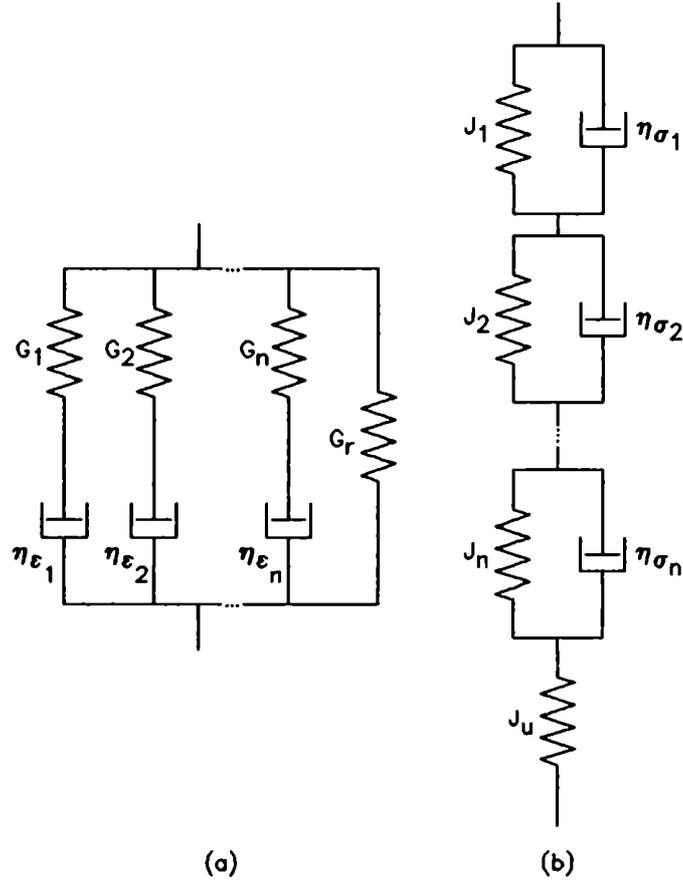


Figura 1.6: Modelos compuestos caracterizados por diferentes tiempos de respuesta: (a) Modelo de Maxwell-Wieckert; (b) Modelo de Voigt-Kelvin.

Definiendo

$$\begin{aligned}
 \delta G &= \sum_{i=1}^n G_i & \delta J &= \sum_{i=1}^n J_i \\
 g_i &= \frac{G_i}{\delta G} & j_i &= \frac{J_i}{\delta J} \\
 \tau_{\epsilon_i} &= \frac{\eta \epsilon_i}{G_i} & \tau_{\sigma_i} &= \eta \sigma_i J_i \\
 G_u &= G_r + \delta G & J_r &= J_u + \delta J
 \end{aligned} \tag{1.59}$$

las soluciones para el módulo en el modelo de Maxwell-Wieckert, aplicando los conceptos

vistos en la sección 1.2, resultan

$$G(t) = G_r + \delta G \sum_{i=1}^n g_i \exp(-t/\tau_{\epsilon_i}) \quad (1.60)$$

$$G''(\omega) = G_u - \delta G \sum_{i=1}^n \frac{g_i}{1 + \omega^2 \tau_{\epsilon_i}^2} \quad (1.61)$$

$$G'''(\omega) = \delta G \sum_{i=1}^n \frac{g_i \omega \tau_{\epsilon_i}}{1 + \omega^2 \tau_{\epsilon_i}^2} \quad (1.62)$$

Esto significa que cada factor g_i asigna un peso estadístico relativo a la contribución del proceso caracterizado por el tiempo de relajación τ_{ϵ_i} , de modo que la suma de todas las contribuciones es igual a 1, ya que la magnitud de la relajación viene dada por el factor δG .

De la misma manera, las soluciones para la compliancia en el modelo de Voigt-Kelvin aparecen como

$$J(t) = J_r - \delta J \sum_{i=1}^n j_i \exp(-t/\tau_{\sigma_i}) \quad (1.63)$$

$$J'(\omega) = J_u + \delta J \sum_{i=1}^n \frac{j_i}{1 + \omega^2 \tau_{\sigma_i}^2} \quad (1.64)$$

$$J''(\omega) = \delta J \sum_{i=1}^n \frac{j_i \omega \tau_{\sigma_i}}{1 + \omega^2 \tau_{\sigma_i}^2} \quad (1.65)$$

Por lo tanto, estos modelos compuestos describen a las propiedades mecánicas de un material viscoelástico a través de un *espectro discreto* de tiempos de relajación o de retardo. Cabe hacer notar que la fricción interna no es fácilmente expresable como suma de picos de Debye, ya que el modelo ofrece una respuesta en forma de cociente de sumatorias de elementos unitarios, para cualquiera de las dos configuraciones analizadas. Sin embargo, la tangente de pérdida puede describirse como una sumatoria de n picos de Debye, para el caso discreto generado tanto a partir del modelo de Maxwell-Wieckert de n elementos como del modelo de Voigt-Kelvin de n elementos. En este caso, los tiempos característicos y sus coeficientes no dependerán únicamente de los parámetros de un elemento unitario, sino que estarán acoplados con todos los coeficientes del espectro de partida y con la intensidad de relajación. Este punto se desarrollará en detalle en el capítulo 3.

1.4 Funciones de distribución de tiempos de relajación y de retardo

El concepto de espectro continuo para caracterizar el comportamiento viscoelástico se basa en el hecho que los modelos compuestos requieren generalmente de un número muy grande de elementos para reproducir satisfactoriamente las propiedades mecánicas observadas experimentalmente. En efecto, cuando el conjunto de unidades necesarias crece, los tiempos de relajación o de retardo se ubican muy cerca unos de otros, de modo que la suma de las contribuciones discretas de los términos individuales puede ser reemplazada por una integral sobre funciones continuas apropiadas.

En el espectro discreto, el cual se extiende sobre un intervalo dado de tiempos característicos, cada línea espectral de la distribución es el peso estadístico relativo asignado al mecanismo caracterizado por un tiempo de respuesta τ . Este concepto se extiende al caso continuo convirtiendo las sumatorias que aparecen en las ecuaciones 1.60 a 1.65 en integrales sobre todo el intervalo de tiempos posible, es decir, de 0 a ∞ . Por ejemplo, para el caso del módulo de relajación de la ecuación 1.60, el paso al continuo resulta

$$G(t) = G_r + \delta G \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{\tau} \exp(-t/\tau) d\tau \quad (1.66)$$

donde el factor $\frac{g(\tau)}{\tau} d\tau$ es la contribución relativa a la relajación para los valores de τ que pertenecen al intervalo $(\tau, \tau + d\tau)$. En general, los mecanismos evolucionan en un amplio intervalo de tiempos, por lo que suele emplearse la escala logarítmica en la distribución. De este modo, la ecuación 1.66 se convierte en

$$G(t) = G_r + \delta G \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau) \quad (1.67)$$

donde $\Psi_{\varepsilon}(\ln \tau) \equiv g(\tau)$ es la *función de distribución de tiempos de relajación o espectro de relajación*, y mide el peso estadístico de los tiempos en el intervalo logarítmico. Además, esta función verifica la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1$$

Procediendo análogamente con los módulos dinámicos de las ecuaciones 1.61 y 1.62, éstos

resultan

$$G'(\omega) = G_u - \delta G \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln \tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (1.68)$$

$$G''(\omega) = \delta G \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (1.69)$$

Por otra parte, cuando se realiza un ensayo a tensión constante, el factor de peso asignado a cada mecanismo, es decir, el valor de j_i de la ecuación 1.59, difiere del empleado para describir la respuesta del sistema sometido a una deformación constante, g_i . Por lo tanto, el paso al continuo para la expresión de la compliancia de termofluencia de la ecuación 1.63 será de la forma

$$J(t) = J_r - \delta J \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau) \quad (1.70)$$

donde $\Psi_{\sigma}(\ln \tau) \equiv j(\tau)$ es la *función de distribución de tiempos de retardo o espectro de retardo*. Al igual que el espectro de relajación, Ψ_{σ} también verifica la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1$$

Luego, a partir del espectro de retardo, la compliancia dinámica, expresada para el caso discreto en las ecuaciones 1.64 y 1.65, puede expresarse como

$$J'(\omega) = J_u + \delta J \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (1.71)$$

$$J''(\omega) = \delta J \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (1.72)$$

La fricción interna se expresará, según su definición en la sección 1.2 y lo visto en esta sección, como cociente de integrales que contienen funciones de distribución, junto con la intensidad de relajación. Para el caso derivado del módulo, utilizando las ecuaciones 1.47, 1.68 y 1.69, se tiene que

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)}{\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln \tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)} \quad (1.73)$$

mientras que, según la compliancia dinámica (ver ecuaciones 1.47, 1.71 y 1.72)

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)}{\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)} \quad (1.74)$$

Cabe hacer notar, en primer lugar, que la tangente no depende explícitamente de los valores extremos del módulo o de la compliancia dinámica, sino sólo de la intensidad de relajación y, por supuesto, de las funciones de distribución. Además, es importante señalar que, si bien las ecuaciones 1.73 y 1.74 son diferentes en apariencia, la teoría de la viscoelasticidad lineal garantiza que la fricción interna toma los mismos valores usando una u otra expresión. Esto es consecuencia directa de la interrelación que existe entre las funciones de distribución. Este punto se tratará en la sección siguiente.

1.4.1 Interconversión de espectros

Las funciones de distribución Ψ_{ε} y Ψ_{σ} , si bien son diferentes, no son funciones independientes. En efecto, en virtud de la ecuación 1.31, la teoría de la viscoelasticidad lineal impone una condición de vínculo entre los espectros de relajación y de retardo. Aplicando la transformada de la Laplace al módulo de relajación de la ecuación 1.67 y a la compliancia de termofluencia, expresada por la ecuación 1.70, resulta que³

$$\bar{G}(s) = \frac{G_r}{s} + \alpha_r \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln u) \frac{u}{1 + us} d(\ln u) \quad (1.75)$$

$$\bar{J}(s) = \frac{J_r}{s} - \delta J \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln u) \frac{u}{1 + us} d(\ln u) \quad (1.76)$$

Por lo tanto, empleando la ecuación 1.31, junto con las ecuaciones 1.75 y 1.76, se tiene que

$$\bar{F}_{\sigma}(s) = \frac{(1 + \Delta) \bar{F}_{\varepsilon}(s)}{1 + \Delta \bar{F}_{\varepsilon}(s)} \quad (1.77)$$

$$\bar{F}_{\varepsilon}(s) = \frac{\bar{F}_{\sigma}(s)}{1 + \Delta - \Delta \bar{F}_{\sigma}(s)} \quad (1.78)$$

³El cambio de notación en la variable de integración de las ecuaciones 1.75 y 1.76 se realiza sólo para evitar confusión con el tiempo de relajación τ en las ecuaciones subsiguientes.

donde

$$\bar{F}_\sigma(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_\sigma(\ln u) \frac{us}{1+us} d(\ln u) \quad (1.79)$$

$$\bar{F}_\varepsilon(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_\varepsilon(\ln u) \frac{us}{1+us} d(\ln u) \quad (1.80)$$

La forma funcional de las expresiones de \bar{F}_σ y \bar{F}_ε de las ecuaciones 1.79 y 1.80 son la de una transformación integral de Stieltjes [9], cuya inversión permite expresar a las funciones de distribución como

$$\Psi_\sigma(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} [\bar{F}_\sigma(-1/\tau + i\epsilon) - \bar{F}_\sigma(-1/\tau - i\epsilon)] \quad (1.81)$$

$$\Psi_\varepsilon(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} [\bar{F}_\varepsilon(-1/\tau + i\epsilon) - \bar{F}_\varepsilon(-1/\tau - i\epsilon)] \quad (1.82)$$

El cálculo de las diferencias expresadas en las ecuaciones 1.81 y 1.82, trae aparejado el uso de algunas de las propiedades de la delta de Dirac (ver Apéndice B). En este caso, debe considerarse para dicho cálculo que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\epsilon u}{(1 - u/\tau)^2 + \epsilon^2 u^2} = \pi \delta(\ln u - \ln \tau) \quad (1.83)$$

De modo que, teniendo en cuenta la ecuación 1.83, junto con las ecuaciones 1.77 y 1.78, las funciones de distribución de las ecuaciones 1.81 y 1.82 terminan expresándose como

$$\Psi_\sigma(\ln \tau) = \frac{1 + \Delta}{\Delta^2} \frac{\Psi_\varepsilon(\ln \tau)}{\pi^2 \Psi_\varepsilon^2(\ln \tau) + \left[\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Psi_\varepsilon(\ln \tau)}{1 - \tau/u} d(\ln u) \right]^2} \quad (1.84)$$

$$\Psi_\varepsilon(\ln \tau) = \frac{1 + \Delta}{\Delta^2} \frac{\Psi_\sigma(\ln \tau)}{\pi^2 \Psi_\sigma^2(\ln \tau) + \left[\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Psi_\varepsilon(\ln \tau)}{1 - u/\tau} d(\ln u) \right]^2} \quad (1.85)$$

Cabe señalar que las integrales presentes en las ecuaciones 1.84 y 1.85 son valores principales de Cauchy, ya que el integrando diverge para $u = \tau$. La evaluación del valor principal, en los casos de funciones calculadas a partir de datos experimentales, es decir, que no tienen una expresión analítica definida, puede hacerse tanto gráfica como numéricamente.

Referencias

1. A. S. Nowick y B. S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York, 1972.
2. B. Gross. *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*. Herman et Cie., París, 1953.
3. C. Zener. *Elasticity and Anelasticity of Metals*. The University of Chicago Press, 1948.
4. A. H. Cottrell. *The Mechanical Properties of Matter*. John Wiley, 1964.
5. J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
6. J. J. Aklonis, W. J. MacKnight y M. Shen. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. Wiley-Interscience, New York, 1972.
7. Jr. T. Alfrey. *Mechanical Behavior of High Polymers*. Interscience Publishers, Inc., New York, 1957.
8. N. W. Tschoegl. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
9. D. V. Widder. *The Laplace Transform*. Princeton, University Press, 1959. 5^a edición.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Interpretación de las funciones viscoelásticas

Existen antecedentes en la literatura, que llegan hasta el siglo pasado, sobre trabajos de interpretación de mediciones de propiedades mecánicas de materiales viscoelásticos. Se han hecho modelizaciones tanto en términos de funciones de distribución como de modelos fenomenológicos o formulaciones matemáticas empíricas.

Dentro del tratamiento de las funciones viscoelásticas, las funciones de relajación han sido ampliamente estudiadas, fundamentalmente en el caso de los procesos que pueden describirse como relajaciones de Debye. Ya en el año 1976, Eisenberg y Eu [1] realizaron una revisión sobre propiedades mecánicas de polímeros y propusieron un modelo para la relajación basado en la estadística de saltos entre dos posiciones energéticas para una cadena de polímero sujeta a movimiento browniano. Este modelo da como resultado una superposición de expresiones de la forma funcional, para las pérdidas mecánicas, de las que tienen lugar a partir de los modelos fenomenológicos.

Posteriormente, esta misma idea fue utilizada para explicar ciertos fenómenos de anelasticidad en metales [2,3], como termofluencia y tangente de pérdida en metales b.c.c. (cúbico centrado en el cuerpo), llegando a una expresión del tipo Curie-Weiss para la intensidad de relajación.

Los trabajos sobre modelización de propiedades mecánicas, dentro del marco de la teoría viscoelástica lineal, han sido extensos y datan de muchos años. Ya en 1937, Kobeko y colaboradores [4] utilizaron un modelo matemático empírico, del tipo $1/(1 + t/t_o)^b$ para representar la forma funcional de datos de termofluencia. En términos de propiedades dinámicas, esto se interpreta, por ejemplo para el módulo de almacenamiento, como

$$Z(\omega) \equiv \frac{G''(\omega) - G_r}{\delta G} = \frac{1}{(1 + \omega_o/\omega)^b} \quad (2.1)$$

Posteriormente, Cole y Cole [5] introdujeron una modificación en esta forma funcional, para ajustar constantes dieléctricas, del tipo

$$Z(\omega) = \frac{1}{1 + (\omega_o/\omega)^c} \quad (2.2)$$

Este modelo matemático fue utilizado también por Smith [6,7] para representar las funciones viscoelásticas y, a partir de ellas, calcular los espectros congruentes a estas expresiones.

Una generalización de los casos anteriores aparece en los trabajos de Havriliak y Negami [8,9], donde se incluye un parámetro más en los modelos matemáticos, de la forma

$$Z(\omega) = \frac{1}{[1 + (\omega_o/\omega)^v]^w} \quad (2.3)$$

En consecuencia, las formulaciones anteriores (ver ecs. 2.1 y 2.2) son un caso particular de la ecuación de Havriliak-Negami --- ec. 2.3 --- con v ó $w = 1$. Puede mencionarse que este modelo matemático también ha sido utilizado, posteriormente, por Suvorova [10] para representar propiedades de relajación asociadas a pérdidas en dieléctricos.

En un trabajo reciente [11] se rescata la formulación de la llamada *ley de las potencias* [12] para explicar al comportamiento estático y dinámico de materiales amorfos proponiendo, por ejemplo, formas funcionales del tipo

$$\begin{aligned} J(t) &= J_u [1 + \Delta(t/t_{max})^\gamma] \\ \text{tg } \varphi(\omega) &= \frac{\pi}{2} \gamma \Delta (\omega \tau_{max})^{-\gamma} \end{aligned}$$

concluyendo que el valor de $\gamma = 1/3$ es el que mejor ajusta los datos experimentales.

2.2 Función de distribución lognormal

Dentro del formalismo espectral de la viscoelasticidad (ver sección 1.4), la llamada *función de distribución lognormal* o función de distribución normal en el logaritmo de los tiempos de relajación, es una de las distribuciones más utilizadas para interpretar propiedades viscoelásticas en sólidos lineales.

En el caso que un material pueda ser descrito por una función de distribución lognormal, el espectro de relajación o de retardo, según sea el caso, vendrá dado por [13, pág. 94]

$$\Psi(\ln \tau) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left[\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\tau}{\tau_m} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.4)$$

donde τ_m es el valor más probable de τ y β mide el semiancho de la distribución en el punto donde Ψ cae a $1/e$ de su valor máximo $\Psi(\ln \tau_m)$. Cabe hacer notar que Ψ se comporta como una función delta de Dirac, centrada en $\ln \tau_m$, cuando β tiende a cero. Esta función de distribución fue propuesta originalmente por Wiechert [14] para explicar efecto post-elástico en sólidos. Fue aplicada posteriormante por Wagner [15] y Yager [16] en relajación dieléctrica. En general, ha sido propuesta para metales [13,17] y para polímeros [18], debido al hecho que el logaritmo del tiempo de relajación se asocia generalmente a magnitudes termodinámicas, las cuales se distribuyen de acuerdo a una función de distribución normal. Además, la distribución lognormal es el límite asintótico de los tiempos de relajación cuando hay varios mecanismos involucrados en una estructura molecular compleja, como se ha demostrado en un trabajo reciente [19].

El trabajo clásico de Nowick y Berry [20] propone un procedimiento de ajuste para obtener los parámetros característicos de una función de distribución lognormal de tiempos de relajación o de retardo, esto es, el tiempo medio de relajación τ_m , el ancho de la distribución β y la magnitud de la relajación δJ o \mathcal{G} , a partir de datos experimentales de creep o relajación de tensiones y propiedades dinámicas, como la compliancia o el módulo complejo, tanto para ensayos en función de la frecuencia como de la temperatura. Además, ofrece una metodología de correcciones para la conversión entre el análisis de la fricción interna en términos de la forma funcional de, por ejemplo, la compliancia de pérdida.

Utilizando la notación del trabajo de Nowick y Berry, la compliancia compleja

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega)$$

se expresa en términos de una distribución lognormal de tiempos de retardo como

$$\begin{aligned} \frac{J_1(x) - J_u}{\delta J} &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-u^2)}{1 + \exp[2(x + \beta u)]} du \equiv f_1(x, \beta) \\ \frac{J_2(x)}{\delta J} &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-u^2) \exp(x + \beta u)}{1 + \exp[2(x + \beta u)]} du \equiv f_2(x, \beta) \end{aligned} \quad (2.5)$$

con $x = \ln(\omega\tau_m)$. En dicho trabajo los autores definen $\Delta_1x(\beta)$ como la diferencia en la variable x entre el punto donde $f_1(x, \beta) = 0.25$ y el correspondiente a $f_1(x, \beta) = 0.75$. Análogamente, $\Delta_2x(\beta)$ lo definen como el ancho en la variable x a la altura mitad de la función $f_2(x, \beta)$. Estas magnitudes son utilizadas en el procedimiento de ajuste que se describirá más adelante.

Con respecto a los ensayos en frecuencia en propiedades dinámicas de compliancia o tangente de pérdida, los autores proponen una metodología de cálculo a partir de mediciones de la posición y el valor del máximo del pico de la medición, junto con el valor del ancho de dicho pico. Este método requiere del uso de ciertas curvas, en términos de las funciones f_1 y f_2 de la ecuación 2.5, calculadas numéricamente, que los autores del trabajo presentan tanto en forma gráfica como en tablas de datos. Los ensayos deben representarse en función de $\log \omega$, ya que las curvas calculadas han sido realizadas en función de $x' = \log(\omega\tau_m)$; de este modo, el valor incógnita $\log \tau_m$, aparece simplemente como un corrimiento horizontal en eje de las frecuencias.

Cuando los ensayos se efectúan en función de la temperatura, los autores proponen, como hipótesis razonable, que los tiempos de relajación varían con la temperatura de acuerdo a una relación de Arrhenius, es decir,

$$\tau(T) = \tau_o e^{H/kT} \quad (2.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann, H es la energía de activación del proceso y τ_o es el factor preexponencial que dimensiona la expresión y que denota, además, el valor de τ a altas temperaturas.

En este formalismo, la representación en función de la temperatura resulta formalmente equivalente a la representación en función de la frecuencia, debido a que, para el

tiempo medio de relajación a partir de la relación de Arrhenius de la ecuación 2.6, resulta

$$\ln \tau_m = \ln \tau_{om} + \frac{H}{kT} \quad (2.7)$$

Por lo tanto, si la frecuencia se mantiene constante, la representación de las propiedades dinámicas en función de H/kT es equivalente, a menos de una traslación horizontal, como en el caso anterior, a la representación en $\ln \omega$, o bien $\log \omega$, a menos de una constante. Esto es estrictamente correcto cuando, como indican los autores, la frecuencia de medición, junto con todos los parámetros característicos de la forma de la distribución, como el ancho y la altura, resultan independientes de la temperatura. Cuando esto último no se cumple, Nowick y Berry proponen una serie de correcciones a primer orden, basadas en desarrollos perturbativos de las funciones de distribución lognormal para el caso del ensayo en función de la frecuencia, a temperatura constante. Las tablas 2.1 y 2.2, junto con las figuras 2.1 a 2.4, muestran el resumen del método propuesto y de los resultados de este trabajo.

Función	Parámetro		
	β	δJ	τ_m
$J_2(x')$	A partir del ancho relativo a una relajación tipo Debye, usando los datos de la figura 2.1 y $\Delta_2 x'(0) = 1.144$	A partir de la altura del pico $J_2(0) = \delta J f_2(0, \beta)$, usando $f_2(0, \beta)$ de la figura 2.1	A partir de la posición del pico, usando $\omega \tau_m = 1$
$J_1(x')$	A partir del "rango de decremento" $\Delta_1 x'(\beta)$, relativo al de una relajación tipo Debye, usando los datos de la figura 2.2 y $\Delta_1 x'(0) = 0.4772$	$J_1(-\infty) - J_1(\infty)$	A partir del centro de simetría $J_1 = J_u + \frac{1}{2} \delta J$ a $\omega \tau_m = 1$

Tabla 2.1: Métodos para obtener los parámetros de la relajación a partir de las funciones dinámicas, según el trabajo de Nowick y Berry [20].

Correcciones para:	Conversión $\lg \varphi$ a J_2	δJ	$\omega(T)$	$\beta(T)$
Ubicación del pico	$\delta x = \frac{h}{\lambda} \frac{\Delta_j}{1 + \frac{1}{2}\Delta_j}$ con h/A a partir de la figura 2.3.	$\delta x = \frac{kT_p}{\lambda H} \frac{1}{(1 - T_c/T_p)}$ si $\delta J \propto (T - T_c)^{-1}$ con A a partir de la figura 2.4.	Ninguna	$\delta x = -\beta_p \beta_H / 2H$ si $\beta(T) = \beta_o + \frac{\rho H}{kT}$ y $\beta_p = \beta(T_p)$
Ancho del pico	Ninguna	Ninguna	Incrementa el ancho según $\delta(T^{-1})$ dada por la ecuación $\frac{\delta(T^{-1})}{\Delta_2(T^{-1})} \approx \frac{0.15}{r_2(\beta)} \frac{\Delta_j}{1 + \frac{1}{2}\Delta_j}$	Ninguna

Tabla 2.2: Correcciones, a primer orden, para la ubicación y el ancho de picos tipo J_2 , a partir de la Ref. [20]. T_p es la temperatura de la posición máxima y $\Delta_j = \delta J/J_u$ es la intensidad de relajación.

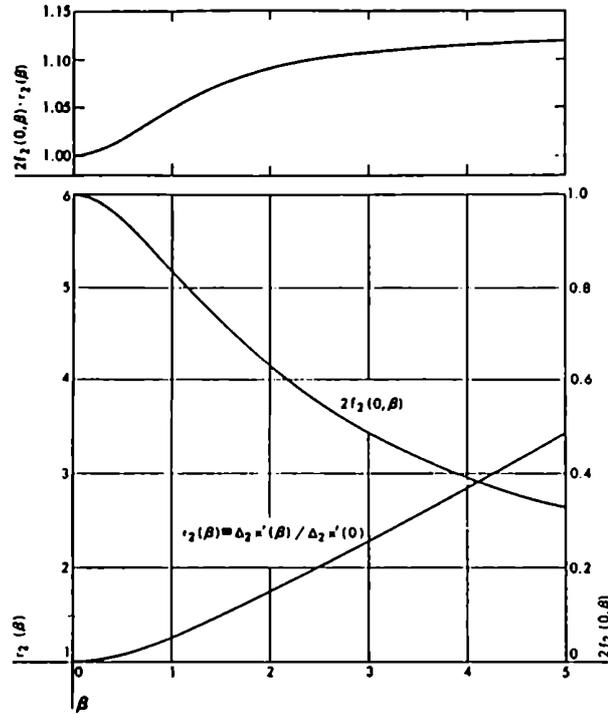


Figura 2.1: Altura relativa del pico, $2f_2(0, \beta)$, ancho relativo del pico, $r_2(\beta)$ y el producto de estas cantidades, en función del parámetro de la distribución β (ver Ref. [20]).

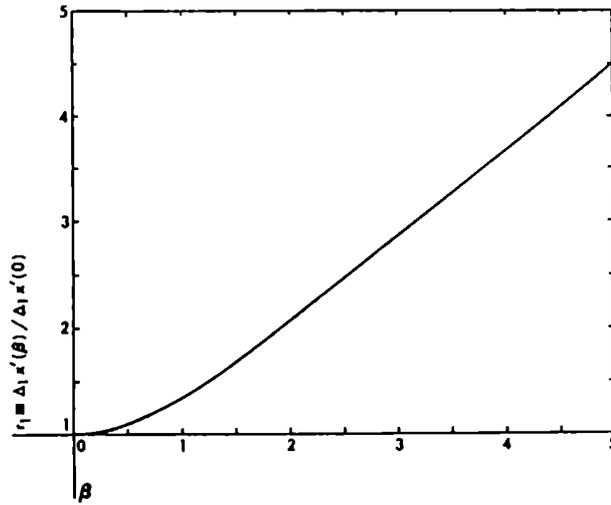


Figura 2.2: Rango de decremento relativo, $r_1(\beta)$, de la función f_1 , en función del parámetro de la distribución β , según el trabajo de Nowick y Berry [20].

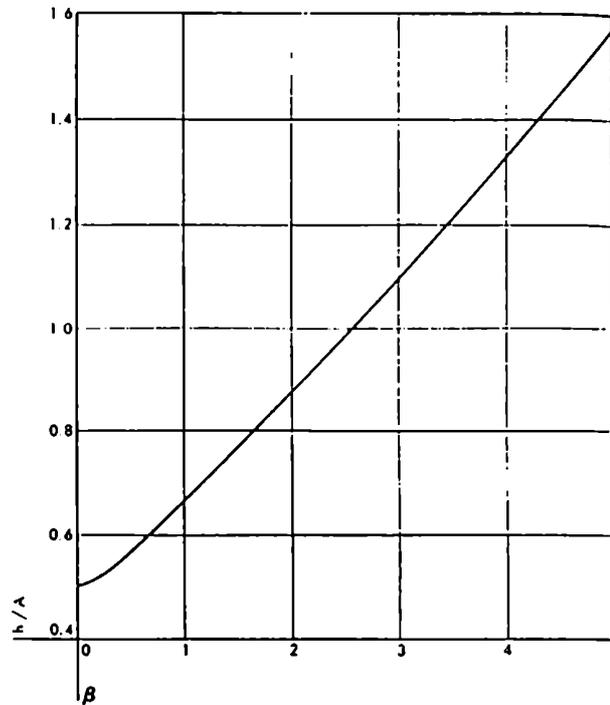


Figura 2.3: h/A como función de β . El parámetro h se define como $h = -\partial f_1(x, \beta) / \partial x|_{x=0}$. A se define como $A = -[\partial^2 f_2(x, \beta) / \partial x^2] / f_2(x, \beta)|_{x=0}$ (ver Ref. [20]).

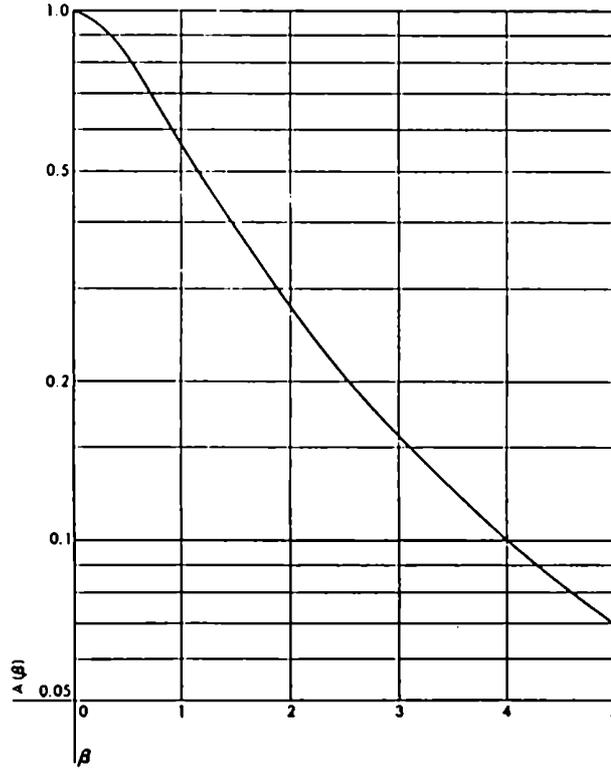


Figura 2.4: Cantidad A , definida en la figura 2.3, como función de β , según la Ref. [20].

El trabajo de Nowick y Berry no propone explícitamente un método para obtener la energía de activación, la cual es imprescindible conocer para efectuar los ajustes propuestos. Sin embargo, queda implícito que esta energía puede conocerse a través del corrimiento de los picos en temperatura cuando se efectúan mediciones a diferentes frecuencias. En efecto, si, como sucede para los casos de temperatura constante, el pico de J'' o $\text{tg } \varphi$ se produce cuando $\omega\tau = 1$, entonces, en virtud de la ecuación 2.6, la frecuencia y la temperatura del pico estarán relacionadas según

$$-\ln \omega_p = \ln \tau_o + \left(\frac{H}{k}\right) \frac{1}{T_p} \quad (2.8)$$

lo cual permitiría, en principio, conocer la energía de activación del proceso de relajación a partir de la regresión lineal indicada por la ecuación 2.8, si se efectuaran mediciones a diferentes frecuencias.

Cabe comentar aquí el trabajo de Berry y Pritchett [21], en el cual se propone un

modelo para describir los picos de relajación que involucra una distribución normal en la energía de activación de los procesos, cuando la fricción interna se mide como función de la temperatura, a frecuencia constante. Los autores proponen que los tiempos de relajación verifican una relación de Arrhenius con la temperatura, donde τ_0 es independiente de la temperatura o la frecuencia, mientras que existe una distribución normal en la energía H . Este es un modo matemático de introducir la función de distribución directamente en la fricción interna, el cual contine algunas limitaciones, como los valores que puede tomar la intensidad de relajación y, fundamentalmente, en las hipótesis sobre qué magnitud es dependiente o no de la temperatura. Este tema será analizado y desarrollado en detalle en el capítulo 3, donde se explicarán analíticamente las condiciones que deben cumplirse para que el método propuesto en el trabajo de Berry y Pritchett sean válidas.

2.3 Fricción interna a bajas frecuencias

Las mediciones o los ensayos de fricción interna a bajas frecuencias se efectúan, en general, utilizando un dispositivo llamado *péndulo de torsión*, tanto en función de la frecuencia, a temperatura constante, o como función de la temperatura, a frecuencia constante, como se realiza, por ejemplo, con el péndulo de torsión de frecuencia forzada [13,22]. Por otro lado, también puede medirse dentro de una combinación de temperatura y frecuencia, como se efectúa con el llamado péndulo de torsión de oscilaciones libres, en el cual se mantienen ciertas configuraciones geométricas fijas, es decir, el momento de inercia y las dimensiones de la muestra. Una descripción muy detallada de este tipo de péndulo aparece en el trabajo de Plazek y colaboradores [23], los cuales construyeron esta clase de dispositivo experimental para medir propiedades mecánicas en materiales viscoelásticos con bajas pérdidas —hasta 0.8—, y módulos desde 10^4 Pa. El rango de frecuencias del sistema de medición es desde 0.02 Hz a 10 Hz, y puede medir desde -45 °C hasta 160 °C.

La frecuencia de oscilación de este péndulo es producto de las propiedades mecánicas de la probeta, a través del módulo de relajación y de las condiciones externas impuestas por el sistema, es decir, los factores geométricos de la muestra y el momento de inercia del péndulo [24]. Al variar la temperatura, el módulo de relajación cambia y, por ende, la frecuencia natural de oscilación del sistema, variando desde la *frecuencia no relajada*

ω_u , a bajas temperaturas, hasta la *frecuencia relajada* ω_r , a temperaturas altas. Estas frecuencias están relacionadas con los valores extremos del módulo de relajación G_u y G_r a través de la expresión [13,25]

$$\omega_{u,r}^2 = \mathcal{K} G_{u,r} \quad (2.9)$$

donde \mathcal{K} depende de la geometría del sistema. En efecto, para las temperaturas lejanas a aquellas en las que tienen lugar los procesos de relajación, para una dada configuración experimental, el módulo puede considerarse constante y, por ende, resulta que el cuadrado de la frecuencias de oscilación es directamente proporcional a dicho módulo, a esa temperatura [24].

En los últimos años se ha desarrollado una nueva versión del péndulo de oscilaciones libres, el cual presenta una variación continua del momento de inercia, lo que permite realizar mediciones de la derivada parcial de la fricción interna y de la frecuencia de oscilación con respecto al momento de inercia, a temperatura constante [26]. En efecto, para cada temperatura, se miden la tangente de pérdida y la frecuencia de oscilación, a un dado valor del momento de inercia, por el procedimiento usual en este tipo de dispositivo [24], y además, se miden también las variaciones sobre estas magnitudes que producen pequeños incrementos del momento de inercia variable, preferentemente hacia ambos lados del valor original. Este procedimiento permite realizar una medición de la derivada parcial de la fricción interna con respecto a la frecuencia, a una dada temperatura.

Los autores establecen que, dada una expresión general para la fricción interna, según

$$\ln[\operatorname{tg} \varphi(T)] = \ln[\alpha(T)/2] - \ln\{\cosh[\ln \omega(T) + \ln \tau(T)]\} \quad (2.10)$$

donde $\alpha(T) = \Delta(T)/\sqrt{1 + \Delta(T)}$, $\omega(T)$ es la frecuencia de medición y $\tau(T)$ es el tiempo de relajación del proceso, representado, según los autores, por una ley de Arrhenius, como la indicada por la ecuación 2.6. Por lo tanto, la ecuación 2.10 conduce a

$$\left. \frac{\partial \ln(\operatorname{tg} \varphi)}{\partial \ln \omega} \right|_T = -\operatorname{tgh}(\ln \omega + \ln \tau) \left(1 + \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \omega} \right|_T \right) \quad (2.11)$$

asumiendo que α no depende de la frecuencia.

En el caso que la fricción interna tenga un comportamiento del tipo de Debye, se tendrá que

$$\left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \omega} \right|_T = 0 \quad (2.12)$$

y, por lo tanto, a partir de las ecuaciones 2.10 y 2.11, resulta que

$$\ln \tau = -\ln \omega - \operatorname{arctanh} \left[\frac{\partial \ln(\operatorname{tg} \varphi)}{\partial \ln \omega} \Big|_T \right] \quad (2.13)$$

$$\ln[\alpha(T)/2] = \ln[\operatorname{tg} \varphi(T)] + \ln\{\cosh[\ln \omega(T) + \ln \tau(T)]\} \quad (2.14)$$

Como consecuencia, los autores proponen realizar este procedimiento para diferentes momentos de inercia, a temperatura constante, a fin de verificar la validez de la ecuación 2.12 en el mayor rango de frecuencias posibles. Si el material se comporta según el modelo de Debye, las funciones α y τ no dependerán de la frecuencia, para cada temperatura fija. En caso de encontrar valores diferentes para estas magnitudes, resultará que la hipótesis propuesta en la ecuación 2.12 es incorrecta y, por lo tanto, el material no puede ser descrito por un único tiempo de relajación, es decir, que existe una función de distribución que gobierna las propiedades mecánicas.

2.3.1 Energías de activación y tiempos de relajación

El análisis de las propiedades dinámicas, en particular el caso de la fricción interna, ha sido frecuentemente utilizado para caracterizar procesos de relajación en muchas clases de materiales. Uno de los temas más tratados es el estudio de la energía de activación de los procesos involucrados a través del análisis de la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura. Puede mencionarse un trabajo de Nowick [27] en el cual, a partir de mediciones de fricción interna y efecto post-elástico en soluciones sólidos sustitucionales de Ag-Zn, obtuvo datos sobre la energía de activación de la relajación Zener [28] junto con información sobre coeficientes de difusión del sistema binario. Un tratamiento similar fue aplicado por Seraphim [29] para obtener las energías de activación de la relajación Zener para soluciones sustitucionales de Li-Mg, y por Thompson y Holmes [30] en cobre a bajas temperaturas. También cabe mencionar aquí un trabajo reciente sobre aleaciones de Zr-Nb-II [31], el cual, haciendo una variación en la ley de Arrhenius de un pico térmicamente activado, logra distinguir la presencia de una función de distribución en dos de los tres picos que aparecen para esta clase de material.

En 1968, Berry y Orhotsky [32,33] retomaron el trabajo de Nowick sobre Ag-Zn y efectuaron, entre otras cosas, mediciones de fricción interna para soluciones sólidas

sustitucionales de Ag-Zn con 24% at. de Zn, las cuales fueron analizadas en términos de una distribución lognormal de tiempos de relajación, según la metodología de Nowick y Berry [20], descrita en la sección 2.2. El análisis realizado por los autores será discutido en este trabajo en el capítulo 4.

Las mediciones de fricción interna se han utilizado también para analizar el comportamiento de soluciones intersticiales. En el trabajo clásico de Powers y Doyle [34], esta clase de ensayo fue utilizado para obtener información sobre la velocidad de difusión de los intersticios en metales b.c.c.. Estos estudios están basados en el modelo de relajación de Snoek [35], y se realizó un extenso estudio experimental sobre los factores que influyen sobre los tiempos de relajación, para la difusión de oxígeno, nitrógeno y carbono en vanadio, niobio y tantalio. En particular, la relajación Snoek ha sido estudiada por Woirgard [36], el cual midió la fricción interna de la aleación intersticial en función de la frecuencia de excitación, para diversas temperaturas, y analizó la dependencia de la intensidad de relajación con dicha magnitud, a partir del modelo de Debye. Este tema también ha sido estudiado por Weller y colaboradores [37,38] y Seeger y colaboradores [39] y el contenido de estos trabajos será ampliamente discutido en el capítulo 4.

Referencias

1. A. Eisenberg y B. C. Eu, *Ann. Rev. mater. Sci.*, **6** (1976) 335.
2. V. Balakrishnan, S. Dattagupta y G. Venkataraman, *Phil. Mag. A*, **37** (1978) 65.
3. S. Dattagupta, R. Balakrishnan y R. Ranganathan, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **12** (1982) 1345.
4. P. Kobeko, E. Kuvshinskij y G. Gurevitch, *Techn. Phys., USSR* **4** (1937) 622.
5. K. S. Cole y R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341.
6. T. L. Smith, *Trans. Soc. Rheology* **2** (1959) 131.
7. T. L. Smith, *J. Polymer Sci., Part C, N.* **35** (1971) 39.
8. S. Havriliak y S. Negami, *J. Polymer Sci., Part C, N.* **14** (1966) 99.
9. S. Havriliak y S. Negami, *Polymer* **8** (1967) 161.
10. A. I. Suvorova, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **29** (1989) 309.
11. A. van den Beukel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **129** (1992) 49.
12. N. W. Tschoegl. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
13. A. S. Nowick y B. S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York, 1972.
14. E. Wicchert, *Annalen d. Physik*, **50** (1893) 335, 546.

15. K. W. Wagner, *Annalen d. Physik* **40** (1913) 817.
16. W. A. Yager, *Physics*, **7** (1936) 434.
17. A. S. Nowick y B. S. Berry, *Acta Metall.*, **10** (1962) 312.
18. P. Felthan, *Br. J. Appl. Phys.*, **6** (1964) 26.
19. E. B. Hermida, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1991.
20. A. S. Nowick y B. S. Berry, *IBM J. Res. Develop.*, **5** (1961) 297.
21. B. S. Berry y W. C. Pritchett, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **114** (1987) 375.
22. B. J. Molinas, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, 1985.
23. D. J. Plazek, M. N. Vrancken y J. W. Berger, *Trans. Soc. Rheology*, **II** (1958) 39.
24. L. C. E. Struik, *Rheologica Acta*, **6** (1967) 119.
25. F. Povolo, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **103** (1987) 693.
26. F. Povolo, B. Molinas y O. Lambri, *Il Nuovo Cimento*, **14 D** (1992) N. 3.
27. A. S. Nowick, *Phys. Rev.*, **88** (1952) 925.
28. C. Zener. *Elasticity and Anelasticity of Metals*. The University of Chicago Press, 1948.
29. D. P. Seraphim, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **218** (1960) 485.
30. D. O. Thompson y D. K. Holmes, *J. App. Phys.*, **30** (1959) 525.
31. I. G. Ritchie y Z. L. Pan, *Phil. Mag. A*, **63** (1991) 1105.
32. B. S. Berry y J. L. Orehotsky, *Acta Metall.*, **16** (1968) 683.
33. B. S. Berry y J. L. Orehotsky, *Acta Metall.*, **16** (1968) 697.
34. R. W. Powers y M. V. Doyle, *J. App. Phys.*, **30** (1959) 514.
35. J. L. Snoek, *Physica*, **8** (1941) 711.

36. J. Woirgard, *Scrip. Met.*, **11** (1977) 641.
37. M. Weller, G. Y. Li, J. X. Zhang, T. S. Kê y J. Diehl, *Acta Metall.*, **29** (1981) 1047.
38. M. Weller, G. Y. Li, J. X. Zhang, T. S. Kê y J. Diehl, *J. de Physique* **42** (1981) C5-817.
39. A. Seeger, M. Weller, J. Diehl, Z. L. Pan, J. X. Zhang y T. S. Kê, *Metallkde*, **73** (1982) 1.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Respuesta mecánica en términos de una distribución de tiempos de relajación

Como ya se ha visto en el capítulo 1, el módulo dinámico de un sólido viscoelástico lineal, puede expresarse, a temperatura fija, en términos de constantes del material y de una función de distribución de tiempos de relajación (ver ecs. 1.68 y 1.69)

$$G'(\omega) = G_u - \delta G' \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln u) \frac{1}{1 + \omega^2 u^2} d(\ln u)$$

$$G''(\omega) = \delta G' \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln u) \frac{\omega u}{1 + \omega^2 u^2} d(\ln u)$$

Además, la fricción interna, $\operatorname{tg} \varphi$, resulta expresable por un cociente de integrales de funciones de distribución (ver ec. 1.73)

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln u) \frac{\omega u}{1 + \omega^2 u^2} d(\ln u)}{\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\varepsilon}(\ln u) \frac{\omega^2 u^2}{1 + \omega^2 u^2} d(\ln u)} \quad (3.1)$$

donde Δ es la intensidad de relajación.

Si bien existe, dado el formalismo usado, una única función de distribución de tiempos de relajación que caracteriza a G' y a G'' , esto no resulta evidente para la fricción interna, expresada por la ecuación 3.1. Sin embargo, para el caso de SAE visto en la sección 1.3, la tangente se describe por una expresión formalmente igual G'' , cambiando la magnitud de los parámetros, es decir, (ver ecs. 1.57 y 1.58)

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega) = \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \Delta}} \frac{\omega \tau_l}{1 + \omega^2 \tau_l^2} \quad \tau_l = \sqrt{1 + \Delta} \tau_\varepsilon \quad (3.2)$$

donde, en este caso, la función de distribución se comporta como una delta de Dirac,

$$\Psi_\varepsilon(\ln u) = \delta(\ln u - \ln \tau_\varepsilon) \quad (3.3)$$

La analogía natural sugiere que la fricción interna se exprese según

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_l(\ln u) \frac{\omega u}{1 + \omega^2 u^2} d(\ln u) \quad (3.4)$$

donde $\Psi_l(\ln u)$ sería la *función de distribución tangente*. Además, es importante notar que dicha función deberá depender únicamente de la función de distribución Ψ_ε y del parámetro Δ .

Para el caso de un único tiempo de relajación, esta nueva función de distribución debería cumplir con las siguientes condiciones:

$$\Psi_l(\ln u) = \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \Delta}} \delta(\ln u - \ln \tau_l) \quad (3.5)$$

Cabe destacar que la función de distribución tangente, definida como se indica en la ecuación 3.4, no es una función normalizada, como lo es, por ejemplo, Ψ_ε , sino que contiene en sí misma la información del valor máximo de la fricción interna.

El modo más apropiado para encontrar la relación entre Ψ_l y Ψ_ε junto con Δ , es partir de una expresión que incluya una función de distribución tangente, es decir, Ψ_l , junto con la función de distribución de partida Ψ_ε . La expresión lógica en este caso resulta ser la propia definición de la tangente de pérdida, es decir, la ecuación 3.1.

Por lo tanto, la fricción interna se expresará, inicialmente, como

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_l(\ln u) z(\omega, u) d(\ln u) \quad (3.6)$$

donde se define como z al integrando

$$z(\omega, u) = \frac{\omega u}{1 + \omega^2 u^2} \quad (3.7)$$

La inversión de la ecuación 3.6 es posible gracias a las propiedades de analiticidad de las funciones involucradas. En efecto, la función z de la ecuación 3.7 se comporta como una delta de Dirac en el plano complejo, para ciertos valores de sus parámetros. De este modo

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} z(a, \tau, u) = \pi \delta(\ln u - \ln \tau) \quad (3.8)$$

donde

$$z(a, \tau, u) = z(a + i/\tau, u) - z(-a + i/\tau, u)$$

La ecuación 3.8 se demuestra usando las propiedades de la definición de la función delta de Dirac, a través de las ecuaciones B.1 y B.2 del Apéndice B. En este caso es,

$$i) \quad \lim_{a \rightarrow 0^+} z(a, \tau, u) = 0 \quad \forall u \neq \tau \quad (3.9a)$$

$$ii) \quad \lim_{a \rightarrow 0^+} \int_{\ln \tau - \epsilon_1}^{\ln \tau + \epsilon_2} z(a, \tau, u) d(\ln u) = \pi \quad \forall \epsilon_1, \epsilon_2 > 0 \quad (3.9b)$$

Por lo tanto, a partir de las ecuaciones 3.6 y 3.8, resulta

$$\Psi_t(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \lim_{a \rightarrow 0^+} [\text{tg} \varphi(a + i/\tau) - \text{tg} \varphi(-a + i/\tau)] \quad (3.10)$$

La evaluación de la diferencia indicada en la ecuación 3.10 se realiza utilizando la expresión 3.1, la cual contiene a $\Psi_\epsilon(\ln u)$ y a Δ , que son las funciones características de la fricción interna.

Es fácil ver que

$$\text{tg} \varphi(a + i/\tau) - \text{tg} \varphi(-a + i/\tau) = 2 \frac{F_1(a, \tau) \left[1 + \frac{1}{\Delta} - F_3(a, \tau)\right] + F_2(a, \tau) F_4(a, \tau)}{[F_4(a, \tau)]^2 + \left[1 + \frac{1}{\Delta} - F_3(a, \tau)\right]^2} \quad (3.11)$$

donde

$$F_k(a, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_\epsilon(\ln u) f_k(a, \tau, u) d(\ln u) \quad k = 1, \dots, 4 \quad (3.12)$$

y

$$\begin{aligned}
f_1(a, \tau, u) &= au \frac{1 + a^2 u^2 + u^2/\tau^2}{[1 + (a^2 - 1/\tau^2)u^2]^2 + 4 a^2 u^4/\tau^2} \\
f_2(a, \tau, u) &= \frac{u}{\tau} \frac{1 - a^2 u^2 - u^2/\tau^2}{[1 + (a^2 - 1/\tau^2)u^2]^2 + 4 a^2 u^4/\tau^2} \\
f_3(a, \tau, u) &= \frac{1 + a^2 u^2 - u^2/\tau^2}{[1 + (a^2 - 1/\tau^2)u^2]^2 + 4 a^2 u^4/\tau^2} \\
f_4(a, \tau, u) &= \frac{2 au^2/\tau}{[1 + (a^2 - 1/\tau^2)u^2]^2 + 4 a^2 u^4/\tau^2}
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Las funciones f_2 y f_3 no poseen divergencia alguna, excepto para $u = \tau$, de modo que

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} f_2(a, \tau, u) = \frac{u/\tau}{1 - (u/\tau)^2} \tag{3.14}$$

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} f_3(a, \tau, u) = \frac{1}{1 - (u/\tau)^2} \tag{3.15}$$

Por otra parte, las funciones f_1 y f_4 se comportan, en el límite, como funciones de Dirac, es decir,

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} f_1(a, \tau, u) = \frac{\pi}{2} \delta(\ln u - \ln \tau) \tag{3.16}$$

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} f_4(a, \tau, u) = \frac{\pi}{2} \delta(\ln u - \ln \tau) \tag{3.17}$$

Este comportamiento puede demostrarse utilizando el procedimiento descrito por las ecuaciones 3.9a y 3.9b.

Por lo tanto, considerando las ecuaciones 3.10 a 3.17, resulta finalmente que la función distribución tangente puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$\Psi_t(\ln \tau) = \frac{\Psi_\varepsilon(\ln \tau) \left[1 + \frac{1}{\Delta} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Psi_\varepsilon(\ln u)}{1 + u/\tau} d(\ln u) \right]}{\left[\frac{\pi}{2} \Psi_\varepsilon(\ln \tau) \right]^2 + \left[1 + \frac{1}{\Delta} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Psi_\varepsilon(\ln u)}{1 - (u/\tau)^2} d(\ln u) \right]^2} \tag{3.18}$$

Como aplicación de la función de distribución tangente, puede usarse el caso de un único tiempo de relajación, representado por la ecuación 3.3. En efecto, reemplazando dicha expresión de la función de distribución en la definición de la función de distribución

tangente de la ecuación 3.18, se tiene

$$\Psi_t(\ln \tau) = \frac{\delta(\ln \tau - \ln \tau_\varepsilon) \left[1 + \frac{1}{\Delta} - \frac{1}{1 + \tau_\varepsilon/\tau} \right]}{\left[\frac{\pi}{2} \delta(\ln \tau - \ln \tau_\varepsilon) \right]^2 + \left[1 + \frac{1}{\Delta} - \frac{1}{1 - (\tau_\varepsilon/\tau)^2} \right]^2} \quad (3.19)$$

Para interpretar el comportamiento de ecuación 3.19, debe considerarse que, toda forma funcional del tipo

$$f(x) = \frac{\delta(x) h(x)}{[c \delta(x)]^2 + g^2(x)} \quad (3.20)$$

se comporta como una combinación de funciones delta de Dirac (ver Apéndice B), es decir

$$f(x) = \sum_i \frac{\pi}{c} \frac{1}{|g'(x_i)|} \delta(x - x_i) \quad \text{siendo } x_i \text{ tal que } g(x_i) = 0 \quad (3.21)$$

En el caso de la ecuación 3.19, la correspondiente función g

$$g(\ln \tau) = 1 + \frac{1}{\Delta} - \frac{1}{1 - (\tau_\varepsilon/\tau)^2} \quad (3.22)$$

se anula sólo para

$$\tau_t = \sqrt{1 + \Delta} \tau_\varepsilon \quad (3.23)$$

mientras que

$$|g'(\ln \tau_t)| = \frac{2(1 + \Delta)}{\Delta^2} \quad (3.24)$$

y

$$h(\ln \tau_t) = \frac{\sqrt{1 + \Delta}}{\Delta} \quad (3.25)$$

Por lo tanto, utilizando las ecuaciones 3.19 a 3.25, la expresión de la función de distribución tangente para el caso de un único tiempo de relajación resulta finalmente

$$\Psi_t(\ln \tau) = \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \Delta}} \delta(\ln \tau - \ln \tau_t) \quad (3.26)$$

La expresión de Ψ_t , definida por la ecuación 3.26, coincide con la dada por la ecuación 3.5, lo que significa que la expresión de la función de distribución tangente de la ecuación 3.18 reproduce correctamente el caso de un único tiempo de relajación.

3.2 Aplicaciones de la función de distribución tangente

El uso de la función de distribución tangente puede ejemplificarse para el caso de un material descrito por una función de distribución lognormal en el módulo, en el cual el espectro de relajación viene dado por (ver sección 2.2)

$$\Psi_\varepsilon(\ln \tau) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left[\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\tau}{\tau_\varepsilon^m} \right) \right]^2 \right\} \quad (3.27)$$

La función de distribución $\Psi_t^{(n)}$, esto es, la función de distribución tangente, originada por una distribución lognormal de tiempos de relajación, y normalizada en su integral —como las funciones de distribución Ψ_ε y Ψ_σ de la sección 1.4—, se muestra en la figura 3.1, para diferentes valores de Δ , representada en función de $x_\varepsilon = \ln(\tau/\tau_\varepsilon^m)$. Como puede verse en la figura, la forma de esta función de distribución es similar a la de la distribución lognormal original, al menos para valores de Δ menores que 1. Para valores de la intensidad de relajación más altos, la función Ψ_t se desplaza hacia la derecha, y se vuelve más angosta, aumentando, por ende, su valor máximo.

Un análisis muy detallado del comportamiento de la fricción interna generada por una distribución de tiempos de relajación y de retardo puede hallarse en la literatura de los últimos años [1]. Dado que pasar de la función de distribución tangente a la fricción interna es realizar una integral de dicha distribución con una función fija y definida, se puede afirmar que existe una correspondencia directa entre aquellas dos magnitudes y, por ende, las conclusiones que se deduzcan de un análisis efectuado para una de ellas podrán aplicarse, al menos cualitativamente, a la otra. Esta es la razón por la cual se presenta, en este trabajo, un tratamiento similar al efectuado para la tangente de pérdida en la referencia [1], pero realizado sobre la función de distribución tangente.

Siguiendo con las figuras ilustrativas de la distribución lognormal de origen, resulta interesante notar que, tanto el valor máximo de la función de distribución tangente original $\Psi_{t_{\max}}$ —esto es, sin normalizar— y la ubicación del máximo x_m , como la forma de la distribución tangente son funciones del parámetro β y de la intensidad de relajación. En efecto, la figura 3.2 muestra el valor máximo que toma Ψ_t en función de la intensidad de

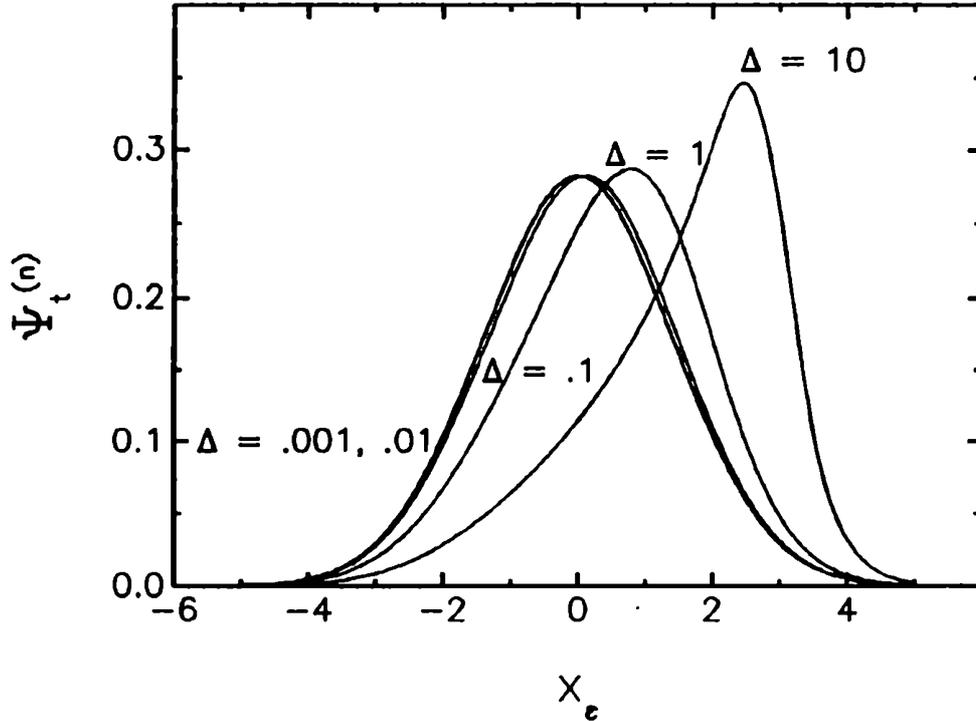


Figura 3.1: Función de distribución tangente normalizada $\Psi_t^{(n)}$ vs. $x_\epsilon = \ln(\tau/\tau_\epsilon^m)$, para diferentes valores de la intensidad de relajación, generada por una distribución lognormal de tiempos de relajación, con $\beta = 2$.

relajación, para diferentes valores de β . Como era de esperar, $\Psi_{t_{\max}}$ es proporcional a Δ para intensidades de relajación bajas, mientras que las desviaciones al comportamiento lineal ocurren para valores de Δ cada vez más bajos, a medida que aumenta el ancho de la distribución lognormal de tiempos de relajación.

Por otra parte, como puede verse en la figura 3.3, la posición del máximo de la función de distribución tangente —que coincide con el valor más probable de la distribución y con una función unívoca de la posición del máximo de la fricción interna— aparece para $x_m = 0$, esto es, en $\tau = \tau_\epsilon^m$ para valores de Δ muy bajos, independientemente del valor de β . Sin embargo, a medida que la intensidad de relajación aumenta, la posición del máximo se desplaza hacia valores más grandes de x , diferenciándose, en este caso, la dependencia con el ancho de distribución de partida, ya que para un mismo valor de

Δ , dentro de este rango, el corrimiento hacia valores mayores de τ se hace más notorio cuanto mayor sea el parámetro β .

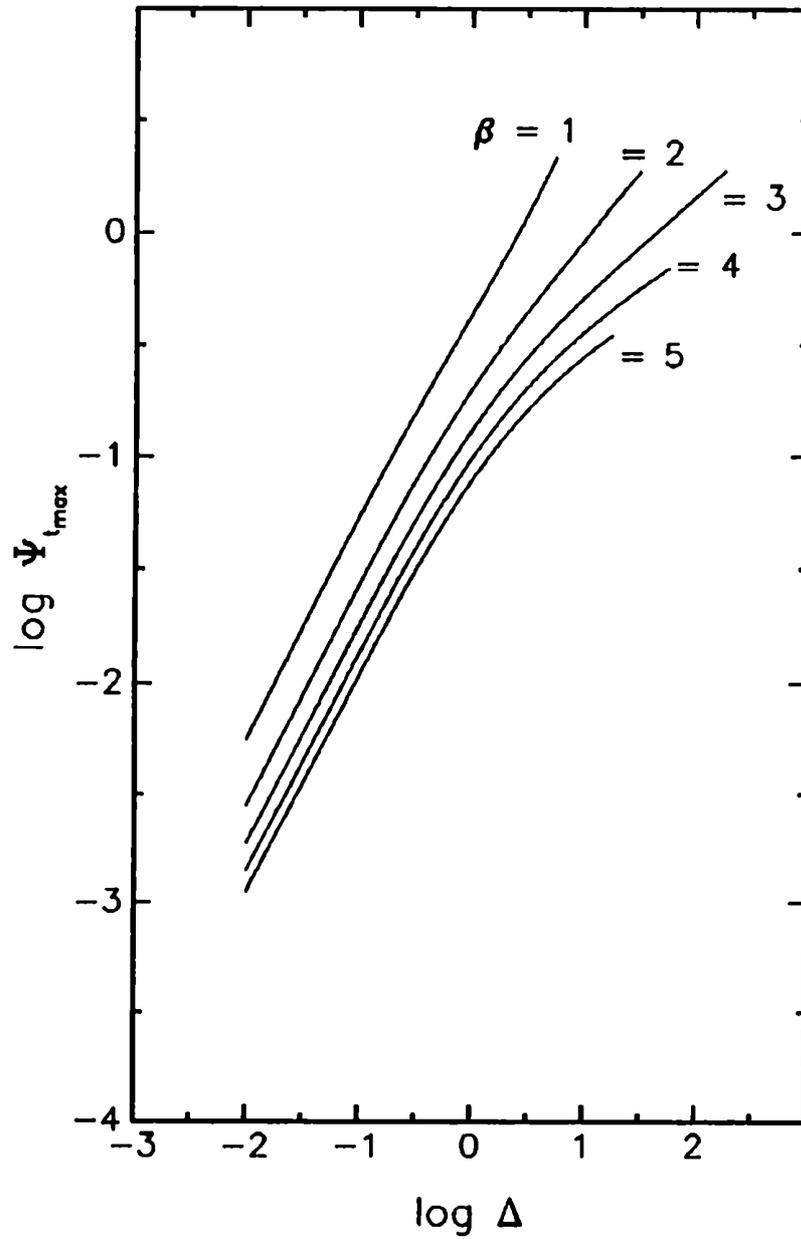


Figura 3.2: Valor máximo de la función de distribución tangente en función de la intensidad de relajación, para diferentes valores de β .

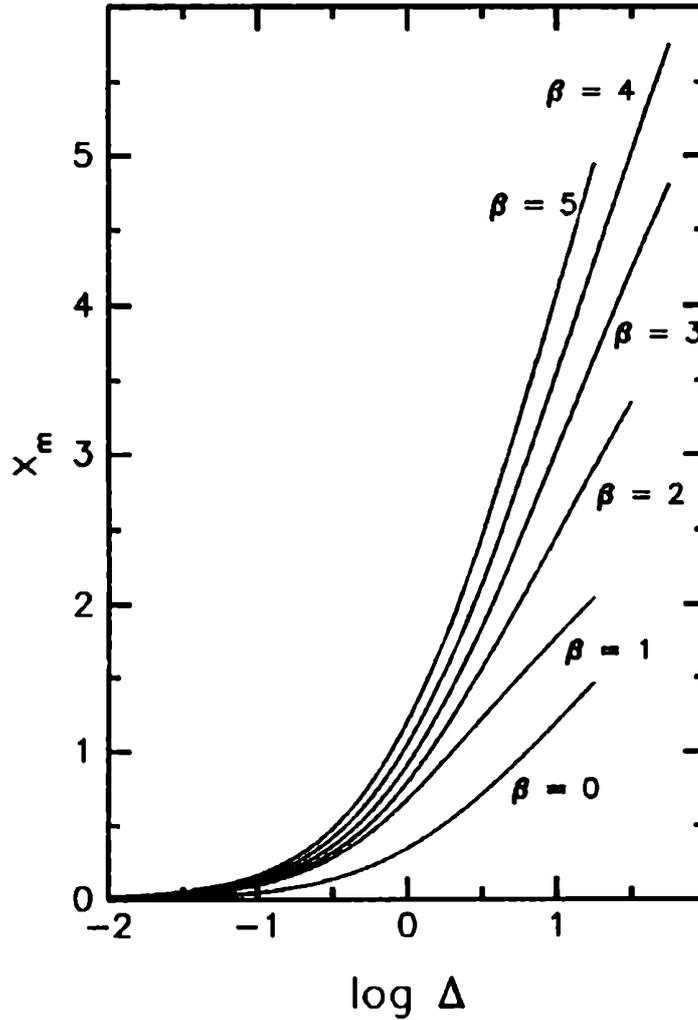


Figura 3.3: Posición del máximo de la función de distribución tangente, generada por una distribución lognormal de tiempos de relajación, en función de la intensidad de relajación, para diferentes valores del ancho característico de la distribución de partida.

A partir de las figuras 3.4 y 3.5 puede obtenerse información sobre la forma de la función de distribución tangente. En efecto, el ancho de la distribución a la altura mitad, δ_t , esto es, la diferencia entre las abscisas de los puntos de intersección de la distribución tangente con la recta horizontal de altura 0.5, está representado en la figura 3.4 como función de la intensidad de relajación, para diferentes valores del parámetro β . Cabe

hacer notar que, para $\beta = 0$, caso que corresponde a un único tiempo de relajación, el ancho de la distribución es $\delta_t = 0$, ya que la distribución tangente, al igual que su función de origen, son deltas de Dirac, y este resultado es independiente del valor de Δ . Más aún, el ancho δ_t aumenta con β , permaneciendo aproximadamente constante, para cada valor de β , hasta $\Delta \approx 10$, cayendo a valores tendientes al ancho de un único tiempo de relajación a medida que aumenta la intensidad de relajación sobre el valor mencionado anteriormente.

La asimetría de la función de distribución tangente se pone de manifiesto en las curvas graficadas en la figura 3.5, donde se representan los semianchos a izquierda y a derecha, esto es, δ_{tI} y δ_{tD} respectivamente, en función de la intensidad de relajación, para diferentes valores del ancho característico de la distribución de tiempos de relajación de partida. El parámetro δ_{tI} mide el semiancho de la distribución a la izquierda del máximo, es decir, la diferencia de las abscisas entre el punto extremo izquierdo de intersección de la distribución con la recta horizontal de altura 0.5, y el punto de intersección de dicha recta horizontal con una recta paralela al eje de las ordenadas que pasa por el máximo de la distribución. Análogamente, δ_{tD} es el semiancho de la distribución a derecha del máximo, donde se intercambia en la definición el punto de extremo izquierdo de intersección por el punto extremo derecho. Puede observarse en dicha figura que la función distribución se vuelve cada vez más asimétrica a medida que la intensidad de relajación aumenta, cayendo a valores de δ_t correspondientes al caso de un único tiempo de relajación para valores muy altos de Δ .

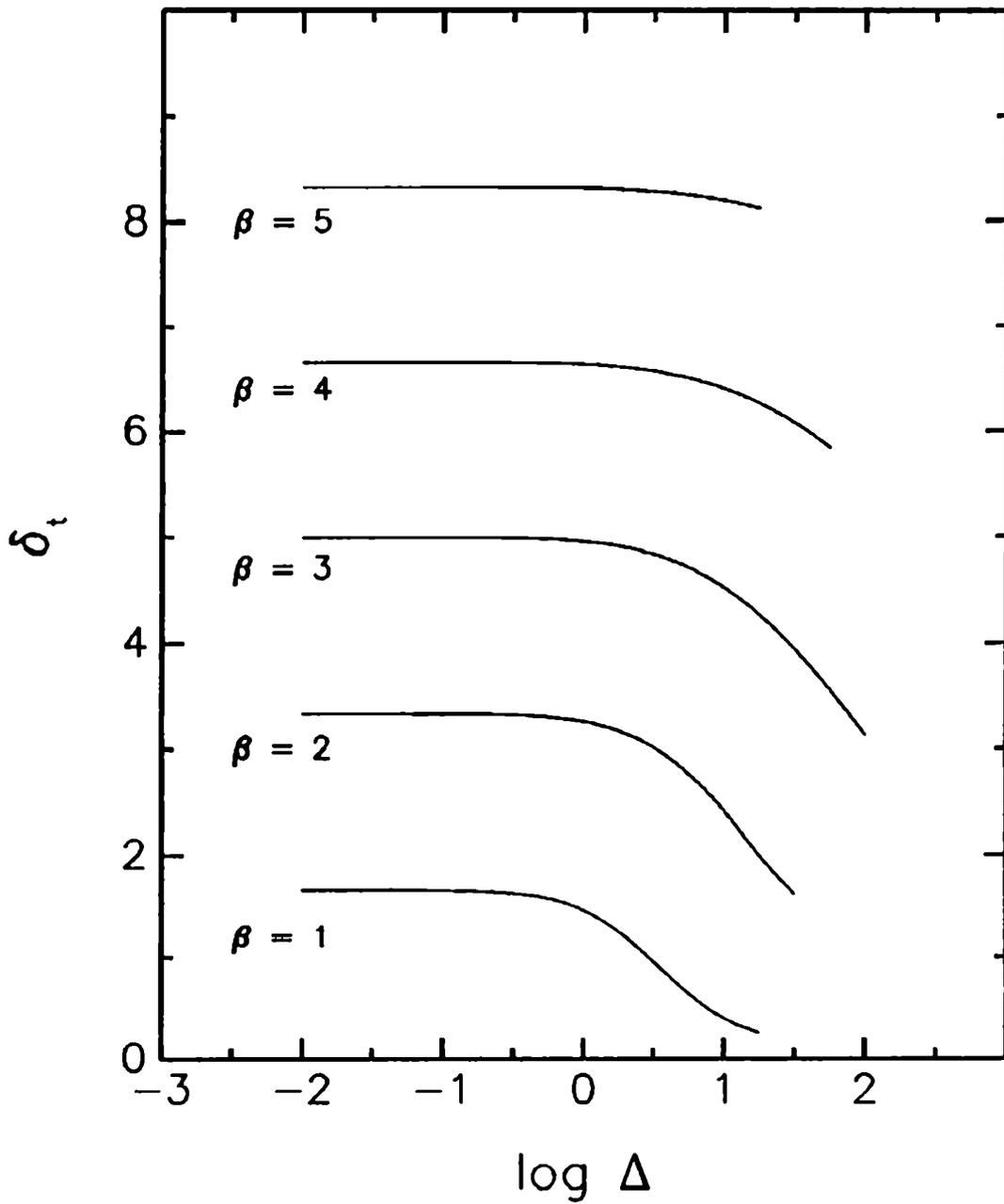


Figura 3.4: Ancho de la distribución tangente a la altura mitad en función de la intensidad de relajación, para diferentes valores característicos de la distribución de tiempos de relajación original.

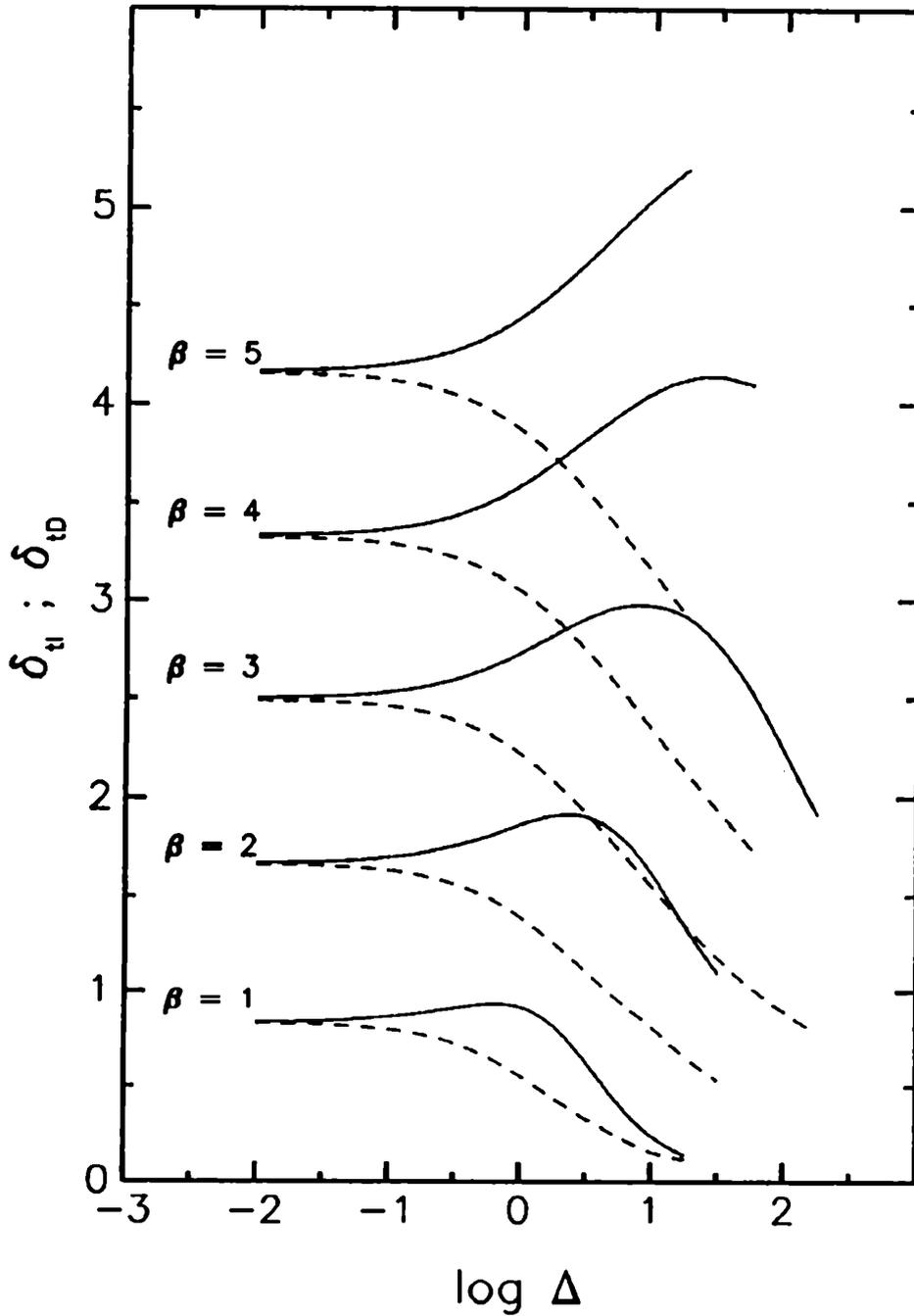


Figura 3.5: Semiancho izquierdo (curva llena) y semiancho derecho (curva quebrada) de la distribución tangente a la altura mitad en función de la intensidad de relajación, para diferentes valores característicos de la distribución de tiempos de relajación original.

3.2.1 Distribuciones integradas

Las funciones de distribución ofrecen una descripción de tipo *diferencial* de las propiedades mecánicas asociadas. Tienen la ventaja de contener información local sobre la propiedad en cuestión, pero, en general, es difícil acceder a ellas a partir de datos experimentales, ya que se requiere el conocimiento de la magnitud medida en un amplio rango de la variable independiente para lograr efectivamente su inversión. Sin embargo, es posible encontrar una descripción de tipo *integral*, totalmente equivalente a la función de distribución, en la cual la distribución pueda expresarse en términos de una función del parámetro complementario al de la función de distribución original. Una función de este tipo puede llamarse *distribución integrada*. Esta descripción alternativa tiene la ventaja de trabajar con expresiones cerradas en vez de formas integrales y de no necesitar el conocimiento continuo del valor que toma la magnitud a analizar, salvo en ciertos puntos críticos, como se verá más adelante.

De esta forma, será posible expresar la fricción interna en términos de una distribución integrada en $\ln \omega$ en lugar de $\ln \tau$. Para ello, es necesario definir previamente ciertos parámetros. En efecto, dado el valor máximo que toma la tangente en todo el rango de frecuencias¹, $\text{tg } \varphi_{\max}$, puede definirse la constante $\tilde{\alpha}_t$ como

$$\tilde{\alpha}_t = 2 \text{tg } \varphi_{\max} \quad (3.28)$$

y la *función tangente normalizada* $\text{tg } \varphi_N$ según

$$\text{tg } \varphi_N(\omega) = \frac{\text{tg } \varphi(\omega)}{\tilde{\alpha}_t} \quad (3.29)$$

Por lo tanto, la *función de distribución integrada* $\tau_t(\ln \omega)$ se define a partir de la función tangente normalizada de la ecuación 3.29, según

$$\text{tg } \varphi_N(\omega) \equiv \frac{\omega \tau_t(\ln \omega)}{1 + \omega^2 \tau_t^2(\ln \omega)} \quad (3.30)$$

La existencia de la función $\tau_t(\ln \omega)$ la garantiza el Teorema del Valor Medio para integrales definidas [2, pág. 211].

¹La fricción interna alcanza, por lo menos para una frecuencia, un máximo, ya que su forma funcional conduce a representaciones con forma de pico.

Para el caso de un único tiempo de relajación, el parámetro $\tilde{\alpha}_t$ es función solamente de la intensidad de relajación, esto es,

$$\tilde{\alpha}_t = \frac{\Delta}{\sqrt{1 + \Delta}} \quad (3.31)$$

En cambio, cuando hay una función de distribución presente en el material, $\tilde{\alpha}_t$ resulta menor que el valor dado por la ecuación 3.31, debido a que la presencia de más de un tiempo de relajación produce picos de fricción interna más anchos y menos pronunciados.

Cabe hacer notar que, debido a la definición de las ecuaciones 3.28 y 3.29, la función $\text{tg } \varphi_N$ tiende a 0, tanto para $\omega = 0$ como para $\omega = \infty$. Por otro lado, dicha función verifica la condición

$$\text{tg } \varphi_N(\omega) \leq 0.5 \quad \forall \omega$$

y la igualdad se alcanza efectivamente para aquella frecuencia ω_t donde la fricción interna toma su valor máximo. La característica de la frecuencia ω_t es que en ella queda definido el valor de la distribución integrada, ya que, tomando en cuenta la ecuación 3.30, resulta que

$$\omega_t \tau_t(\ln \omega_t) = 1$$

Si bien, matemáticamente, no hay límite para el número de valores de ω en los cuales la tangente puede tomar su valor máximo, en la práctica existe un solo valor máximo absoluto, aunque es posible la existencia de varios máximos locales, de menor magnitud. Esto significa que la función $\text{tg } \varphi_N$ toma al menos dos veces cada valor del intervalo $[0, 0.5]$ y, por lo tanto, $\tau_t(\ln \omega)$ es una función bivaluada, excepto en la frecuencia del máximo, donde $\tau_t(\ln \omega_t) = 1/\omega_t$. Esta ambigüedad puede evitarse, para el resto de las frecuencias, tomando la solución que conduce al caso de Debye cuando la función de distribución tiende a una función de Dirac centrada en $\omega = \omega_t$, es decir,

$$\tau_t(\ln \omega) = \begin{cases} \frac{1 - \sqrt{1 - 4 \text{tg } \varphi_N^2(\omega)}}{2\omega \text{tg } \varphi_N(\omega)} & \text{for } \omega < \omega_t \\ \frac{1 + \sqrt{1 - 4 \text{tg } \varphi_N^2(\omega)}}{2\omega \text{tg } \varphi_N(\omega)} & \text{for } \omega > \omega_t \end{cases} \quad (3.32)$$

La condición de normalización a un valor igual al doble del valor máximo de la fricción interna, si bien no es necesaria para la definición de $\tau_t(\ln \omega)$, es esencial para garantizar la continuidad de la función de distribución integrada, a lo largo del eje de frecuencias.

Puede verse en el Apéndice C la explicación en detalle de este tema y la demostración de la equivalencia en la función de distribución tangente $\Psi_t(\ln \tau)$ y la función de distribución integrada $\tau_t(\ln \omega)$.

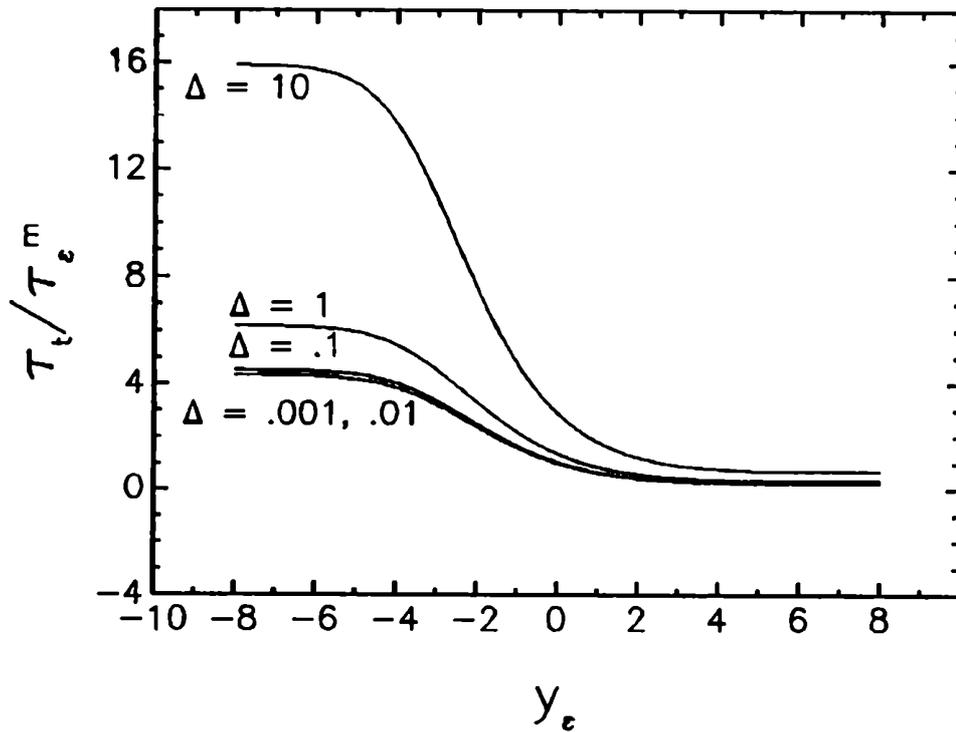


Figura 3.6: $\tau_t(\omega)$, dividido por el valor más probable de la distribución lognormal original τ_ϵ^m en función de $y_\epsilon = \ln(\omega\tau_\epsilon^m)$, para diferentes valores de la intensidad de relajación, usando una distribución lognormal original de $\beta = 2$.

Como ejemplo, puede verse en la figura 3.6 la representación de la función τ_t , originada por las distribuciones graficadas en la figura 3.1, en función de la frecuencia. En la figura 3.6 τ_t aparece dividido por τ_ϵ^m , ya que este cociente es independiente del centro de la distribución lognormal original, y se representa en dicha figura para diferentes valores de la intensidad de relajación. Como puede verse claramente en la figura, τ_t es una función acotada, y además decrece a medida que aumenta la frecuencia. Más aún, aunque la diferencia entre sus valores límites para muy baja y alta frecuencia se vuelve más grande

a medida que aumenta el valor de Δ , es importante notar que la función τ_t es dependiente de la frecuencia, aún para valores muy bajos de la intensidad de relajación. Esto significa que la presencia de una función de distribución siempre modifica, en el espacio de las frecuencias, el comportamiento de los tiempos de relajación.

3.3 Respuesta dinámica en términos de la compliancia

Todos los conceptos desarrollados en las secciones anteriores pueden aplicarse también a la compliancia, ya que existe una simetría muy marcada entre ambas representaciones, dentro del marco de la teoría de la viscoelasticidad lineal.

Como ya se ha visto en el capítulo 1, la compliancia dinámica de un sólido viscoelástico lineal se expresa en términos de constantes del material y de una función de distribución de tiempos de retardo (ver ecs. 1.71 y 1.72)

$$J'(\omega) = J_u + \delta J \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)$$

$$J''(\omega) = \delta J \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)$$

La fricción interna, la cual es numéricamente igual a la descrita en términos del módulo, resulta ser (ver ec. 1.74)

$$\text{tg } \varphi(\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)}{\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\sigma}(\ln \tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)}$$

Para el caso del SAE, el único cambio reside en el modo de expresar el tiempo característico de la tangente, esta vez en términos del tiempo de retardo τ_{σ} , según (ver

cc. 1.57)

$$\tau_t = \frac{\tau_\sigma}{\sqrt{1 + \Delta}} \quad (3.33)$$

Por lo tanto, la función de distribución tangente tendrá una expresión equivalente a la dada por la ecuación 3.18, pero en términos de la correspondiente distribución de tiempos de retardo Ψ_σ . Dicha expresión se deduce por un procedimiento similar al utilizado en la sección 3.1 para el caso del módulo, la cual resulta

$$\Psi_t(\ln \tau) = \frac{\Psi_\sigma(\ln \tau) \left[\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Psi_\sigma(\ln u)}{1 + u/\tau} d(\ln u) \right]}{\left[\frac{\pi}{2} \Psi_\sigma(\ln \tau) \right]^2 + \left[\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Psi_\sigma(\ln u)}{1 - (u/\tau)^2} d(\ln u) \right]^2} \quad (3.34)$$

Análogamente, el caso de un único tiempo de retardo, es decir,

$$\Psi_\sigma(\ln u) = \delta(\ln u - \ln \tau_\sigma) \quad (3.35)$$

da lugar al mismo resultado que se obtuvo para el caso de una función delta de Dirac en el módulo. En efecto, reemplazando la ecuación 3.35 en la ecuación 3.34 y considerando la expresión dada por la ecuación 3.33, se obtiene la misma función de distribución tangente dada por la ecuación 3.26.

La distribución integrada tiene la ventaja de no distinguir formalmente el origen de la función de distribución, en lo que respecta al cálculo de sus valores, ya que cualquier función de distribución, en el módulo o en la compliancia, tiene su contrapartida unívocamente determinada gracias a la interconversión de espectros (ver sección 1.4.1).

No obstante, en el caso que se use una distribución lognormal de tiempos de retardo para describir las magnitudes J' y J'' , las funciones Ψ_t y τ_t para el módulo y para la compliancia se relacionan de un modo muy simple. En efecto, si se considera una distribución lognormal Ψ_σ , de semiancho caracterizado por β y centrada en τ_σ^m , resulta [1]

$$\text{tg } \varphi(y_\sigma) \equiv \text{tg } \varphi(-y_\varepsilon) \quad (3.36)$$

donde $y_\sigma = \ln(\omega\tau\sigma^m)$ y $y_\varepsilon = \ln(\omega\tau\varepsilon^m)$. Por lo tanto, utilizando la ecuación 3.36, junto con las expresiones dadas por las ecuaciones 3.18, 3.27, 3.30, 3.32 y 3.34, es fácil ver que

$$\Psi_t(x_\sigma) = \Psi_t(-x_\varepsilon) \quad (3.37)$$

$$\frac{\tau_t(y_\sigma)}{\tau\sigma^m} = \frac{\tau\varepsilon^m}{\tau_t(-y_\varepsilon)} \quad (3.38)$$

con $x_\sigma = \ln(\tau/\tau\sigma^m)$ y $x_\varepsilon = \ln(\tau/\tau\varepsilon^m)$.

La figura 3.7 muestra los casos análogos a los dados por la figura 3.1 para la compliancia, utilizando las ecuación 3.37.

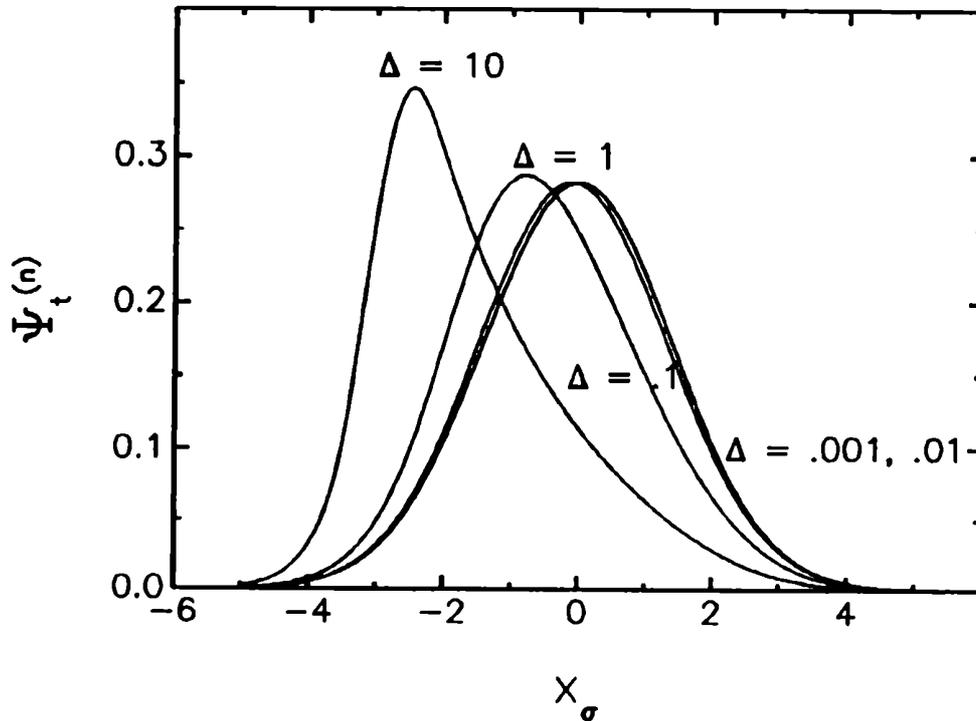


Figura 3.7: Función de distribución tangente normalizada $\Psi_t^{(n)}$ vs. $x_\sigma = \ln(\tau/\tau\sigma^m)$, para diferentes valores de la intensidad de relajación, generada por una distribución lognormal de tiempos de retardo, con $\beta = 2$.

Las ecuaciones 3.36 a 3.38 son válidas para cualquier función de distribución simétrica

asociada tanto al módulo como a la compliancia, mientras ambas tengan la misma forma y sólo difieran en su valor más probable. Sin embargo, es importante ver que no es posible encontrar un sólido viscoelástico lineal que tenga, por ejemplo, funciones de distribución del tipo lognormal, tanto en el espectro de relajación como en el de retardo, debido a que esta clase de funciones de distribución conducen a distribuciones asimétricas, utilizando las fórmulas de interconversión de espectros (ver sección 1.4.1). Esta diferencia se hace evidente para valores altos de Δ , como se ve en las figuras 3.1 y 3.7, y muestra que, por ejemplo, Ψ_t resultaría diferente si se considerara una distribución lognormal en el módulo o en la compliancia, lo cual es absurdo. No obstante, si ambas funciones de distribución están correlacionadas por las leyes de la viscoelasticidad lineal, las expresiones dada por las ecuaciones 3.18 y 3.34 conducen a la misma función.

3.4 Fricción interna como función de la temperatura

Hasta el momento, se ha considerado en las secciones anteriores de este capítulo que la temperatura se mantiene fija a medida que varía la frecuencia. Sin embargo, los parámetros de la respuesta dinámica son función de la temperatura [3-5] y, por lo tanto, la fricción interna quedará expresada formalmente, utilizando las ecs. 3.28 a 3.30, como

$$\text{tg } \varphi(\omega, T) = \tilde{\alpha}_t(T) \frac{\omega \tau_t(\omega, T)}{1 + \omega^2 \tau_t^2(\omega, T)} \quad (3.39)$$

Los parámetros ω y T son variables independientes de la descripción de las propiedades dinámicas. En efecto, una caracterización completa de, por ejemplo, la tangente de pérdida para un dado material, debería hacerse mediante un gráfico tridimensional de dicha propiedad en el plano (ω, T) . La figura 3.8 ilustra este concepto. En dicha figura se representa $\text{tg } \varphi(\omega, T)$, dada por la ecuación 3.39, para el caso de una función de distribución de Dirac, donde $\tau_t(T)$ y $\tilde{\alpha}_t(T)$ han sido elegidos de modo que ajusten valores experimentales típicos [6], es decir,

$$\tau_t(T) = \tau_0 \exp \frac{H}{kT} \quad (3.40)$$

$$\tau_0 = 1 \times 10^{-13} \text{ s} \quad , \quad H = 0.95 \text{ eV} \quad (3.41)$$

Fricción Interna

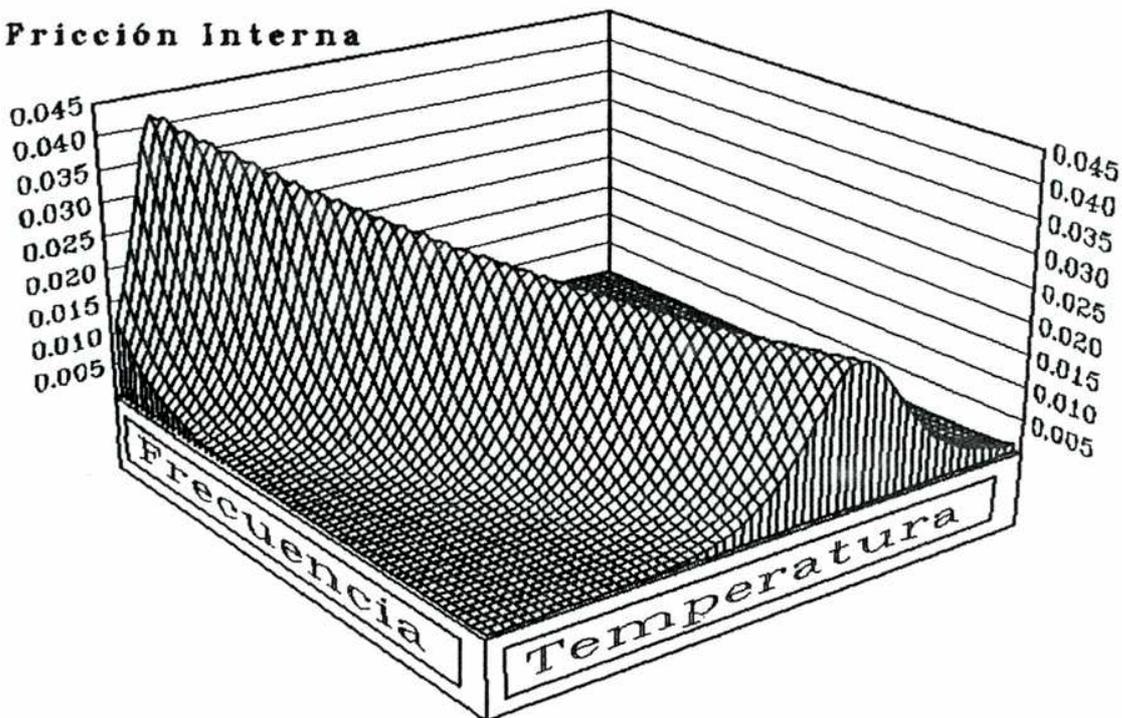


Figura 3.8: Gráfico tridimensional de la fricción interna en función de la frecuencia y la temperatura, para una muestra de tipo de Debye, con $\tilde{\alpha}_t$ y τ_t dadas por las ecuaciones 3.40 a 3.42.

y

$$\tilde{\alpha}_t(T) = \frac{10 \text{ K}}{T - 200 \text{ K}} \quad (3.42)$$

Por lo tanto, la fricción interna, en el marco de la teoría de la viscoelasticidad lineal, puede describirse independientemente en términos de cualquiera de las dos magnitudes mencionadas, es decir, la frecuencia y la temperatura. La elección dependerá del dispositivo experimental utilizado para efectuar el ensayo.

En el caso de utilizar un péndulo de torsión a decaimiento libre —el cual se describe en la sección 2.3—, la medición se efectúa para una combinación de temperatura y frecuencia determinada por la configuración geométrica del sistema y, por supuesto, las propiedades del material. Por lo tanto, el intervalo de frecuencias de medición, resultante de esta combinación, quedará determinado, como indica la ecuación 2.9, por el rango de valores

que tome la intensidad de relajación, a las temperaturas de medición (ver sección 1.2.1). Para valores bajos de Δ —típicamente hasta 10^{-2} para los metales— el rango de variación porcentual de la frecuencia será pequeño. En cambio, para materiales con valores mayores en la intensidad de relajación, esta diferencia podría aumentar, aunque en la práctica suelen aparecer problemas en la determinación de los datos experimentales [7,8]. En cualquier caso, queda determinada una curva $\mathcal{C}(\omega, T) = 0$ en el plano (ω, T) , donde los ensayos mencionados anteriormente —a frecuencia constante o a temperatura constante— son un caso particular de estas curvas en el plano de las variables independientes. Por lo tanto, las mediciones obtenidas en un ensayo del tipo descrito anteriormente, formarán parte de una curva contenida en una superficie similar a la que se observa en la figura 3.8.

La función $\tilde{\alpha}_t(T)$ de la ecuación 3.39 queda determinada por el doble del valor máximo que alcanza la fricción interna, a temperatura constante, cuando aquélla se representa en función de la frecuencia. En consecuencia, $\tilde{\alpha}_t$ no depende explícitamente de esta variable. Esto significa que la función $\tilde{\alpha}_t/2$ determina una envolvente de la familia de curvas de $\text{tg } \varphi$ vs. T . En efecto, ya que la tangente normalizada, definida en la ecuación 3.30 no supera nunca el valor de 0.5 (ver página 56), la ecuación 3.39 conduce a

$$\text{tg } \varphi(\omega, T) \leq \frac{\tilde{\alpha}_t(T)}{2} \quad \forall \omega$$

Si la frecuencia se mantiene constante en ω_f , el valor $\text{tg } \varphi(\omega_f, T) = \tilde{\alpha}_t(T)/2$ se alcanza, según lo visto en la sección 3.2.1, a la temperatura correspondiente a $\omega_f \tau_t(\omega_f, T) = 1$. Estos conceptos se ilustran en la figura 3.9, donde se representa la fricción interna como función de la temperatura, para diferentes frecuencias constantes. Estas curvas son una proyección de la superficie graficada en la figura 3.8 en el eje de las temperaturas.

Como puede verse en la figura 3.9, la función envolvente $\tilde{\alpha}_t/2$ no coincide estrictamente con los valores máximos de las curvas de fricción interna. Esto sucede debido a que la temperatura donde $\omega_f \tau_t(\omega_f, T) = 1$ es diferente de aquella en la cual se localiza el máximo de la curva, excepto para el caso en $\tilde{\alpha}_t$ sea constante, ya que en $\omega_f \tau_t(\omega_f, T) = 1$

$$\left. \frac{\partial \text{tg } \varphi}{\partial T} \right|_{\omega} = \frac{1}{2} \frac{d \tilde{\alpha}_t(T)}{dT}$$

De todos modos, en general, esta diferencia puede ignorarse en una determinación experimental de la función envolvente, ya que la dependencia de la función $\tilde{\alpha}_t$ con la temperatura no es muy significativa, comparada con la dependencia de τ_t con dicha magnitud.

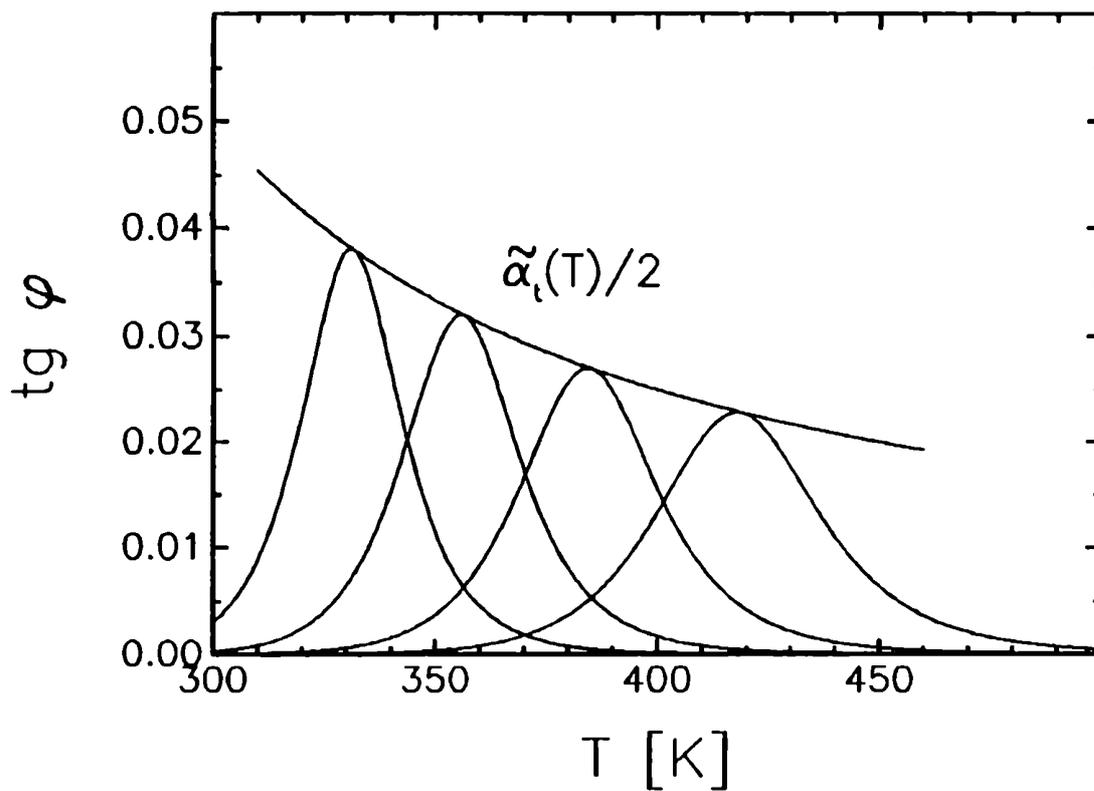


Figura 3.9: Proyección de la superficie graficada en la figura 3.8 en el eje de las temperaturas, mostrando la función envolvente $\tilde{\alpha}_t(T)/2$.

Referencias

1. F. Povolo y C. L. Matteo, *Il Nuovo Cimento*, **13 D** (1991) 1267.
2. I. S. Gradshteyn y I. M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series and Products*. Academic Press, New York, 1965. Página 211.
3. A. S. Nowick y B. S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York, 1972.
4. C. Zener. *Elasticity and Anelasticity of Metals*. The University of Chicago Press, 1948.
5. A. H. Cottrell. *The Mechanical Properties of Matter*. John Wiley, 1964.
6. F. Povolo, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **103** (1987) 693.
7. L. C. E. Struik, *Rheologica Acta*, **6** (1967) 119.
8. C. J. Nederveen y C. W. van der Wal, *Rheologica Acta*, **6** (1967) 316.

Capítulo 4

Discusión

Como ya se ha visto en el capítulo 3, la presencia de una función de distribución en las propiedades mecánicas puede expresarse a través de parámetros característicos, los cuales serán, en general, función de la frecuencia. Sin embargo, para el caso de la fricción interna, esta dependencia de las magnitudes involucradas no queda determinada unívocamente. Esta ambigüedad se hace evidente en un experimento con péndulo de torsión en oscilaciones libres (ver sección 3.4), cuando la tangente de pérdida se mide en función de la temperatura. En efecto, en este método de medición, la frecuencia de oscilación del sistema cambia con la temperatura como resultado de una combinación complicada de efectos, dados por las propiedades del material y por la geometría del experimento. Este grado de complejidad se observa aún para el caso de un único tiempo de relajación [1].

En esta situación, la fricción interna será función únicamente de la temperatura, según

$$\operatorname{tg} \varphi(\omega(T), T) = \tilde{\alpha}_t(T) \frac{\omega(T) \tau_t[\omega(T), T]}{1 + \omega^2(T) \tau_t^2[\omega(T), T]} \equiv \mathcal{F}(T) \quad (4.1)$$

La función descrita por la ecuación 4.1 es la proyección de una curva, no paralela a ningún eje, contenida en la superficie de definición de la fricción interna en el plano ω, T (ver figura 3.8), sobre el eje de las temperaturas, como se ha visto sección 3.4.

Esto significa que, tanto las funciones $\tilde{\alpha}_t$ como τ_t son, finalmente, funciones de la temperatura del ensayo, y la dependencia con la frecuencia queda oculta en la dependencia con la temperatura.

Luego, en estas condiciones, sería posible asignarle la dependencia con la frecuencia al factor $\tilde{\alpha}_t$, ya que esta magnitud, a diferencia de δG o δJ , es función de la distribución. Por ejemplo, siendo $\tau_t(\omega, T)$ una función acotada, puede definirse su valor medio sobre el eje de las frecuencias, según

$$\tilde{\tau}_t(T) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{2M} \int_{-M}^M \tau_t(\ln \omega, T) d(\ln \omega) \quad (4.2)$$

Este valor medio sugiere inmediatamente una redefinición del factor α , para poder expresar la fricción interna en términos de esta nueva función como

$$\alpha_d(\omega, T) = \tilde{\alpha}_t(T) \frac{\tau_t(\omega, T)}{\tilde{\tau}_t(T)} \frac{[1 + \omega^2 \tilde{\tau}_t^2(T)]}{[1 + \omega^2 \tau_t^2(\omega, T)]} \quad (4.3)$$

Esta función conduce a una expresión para la tangente de pérdida según

$$\text{tg } \varphi(\omega(T), T) = \alpha_d[\omega(T), T] \frac{\omega(T) \tilde{\tau}_t(T)}{1 + \omega^2 \tilde{\tau}_t^2(T)} \equiv \mathcal{F}(T) \quad (4.4)$$

donde, por supuesto, las ecuaciones 4.1 y 4.4 representan la misma curva.

Por lo tanto, no es posible diferenciar entre la dependencia con la temperatura y con la frecuencia en un único experimento, debido a que la variación de ω con T esconde la influencia de la función de distribución, dada por los parámetros α y τ , en su propia dependencia con la temperatura. En otras palabras, una sola curva de $\text{tg } \varphi$ vs. T no permite separar las variables ω y T , las cuales están relacionadas entre sí debido al tipo de ensayo.

Cabe hacer notar aquí, que para el caso en el cual el material describa un comportamiento del tipo de Debye, las funciones α y τ están completamente definidas para cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, es decir

$$\begin{aligned} \tau_t(\omega, T) &= \tilde{\tau}_t(T) = \sqrt{1 + \Delta(T)} \tau_\varepsilon(T) = \frac{\tau_\sigma(T)}{\sqrt{1 + \Delta(T)}} \\ \alpha_d(\omega, T) &= \tilde{\alpha}_t(T) = \frac{\Delta(T)}{\sqrt{1 + \Delta(T)}} \end{aligned}$$

En consecuencia, el modo natural de separar las variables involucradas en la descripción del proceso, es decir, ω y T , es mantener constante, o aproximadamente constante,

una de ellas. Como ya se ha visto en el capítulo 2, existe un péndulo de torsión donde el momento de inercia de dicho dispositivo puede variar de un modo continuo, permitiendo, de este modo, fijar la temperatura y variar la frecuencia del ensayo a través de cambios en dicho momento de inercia [2].

Existe otro tipo de ensayo, el cual permite una separación de las variables involucradas, esto es, mantener la frecuencia constante. De este modo, a cada temperatura, a través de variar el momento de inercia en un péndulo de torsión de oscilaciones libres, como en el caso anterior, o bien a través de la excitación en el péndulo de torsión de oscilaciones forzadas, se alcanza un valor prefijado de frecuencia. Si este procedimiento se repite para más de una frecuencia, se obtendrá una familia de curvas del tipo $\text{tg } \varphi$ vs. T , cada una de ellas caracterizada por el valor de frecuencia correspondiente. Más aún, si los valores máximos de los picos no varían demasiado con la temperatura, la función envolvente $\tilde{\alpha}_t(T)/2$, descrita por la ecuación 3.39 e ilustrada en la figura 3.9, puede aproximarse por la curva que une los máximos de los picos de fricción interna.

Como consecuencia de la definición dada por la ecuación 3.39, la función $\tilde{\alpha}_t$ no depende de la frecuencia; luego, es posible normalizar los picos en temperatura, es decir, hallar la función $\text{tg } \varphi_N$ de la ecuación 3.30 en función de la temperatura, a frecuencia fija. Más aún, una vez conocida la función $\tilde{\alpha}_t$, τ_t puede obtenerse fácilmente, para cada pico caracterizado por una única frecuencia, usando la ecuación 3.32, la cual tiene la ventaja que, en este caso, es una función de la temperatura donde la frecuencia es un parámetro de dicha función.

Aplicaciones

a) *Relajación Zener*

Los conceptos desarrollados hasta aquí son ilustrados, usando datos experimentales sobre relajación Zener bajo condiciones de equilibrio de vacancias, en aleaciones de AgZn de 24% at. Zn [3]. La figura 4.1 muestra los picos Zener de fricción interna en función de la temperatura, para distintas frecuencias de oscilación. Como puede verse en dicha figura, cada pico se encuentra superpuesto sobre la ladera de otro pico, de altas temperaturas, atribuido a efectos de relajación de borde de grano [4].

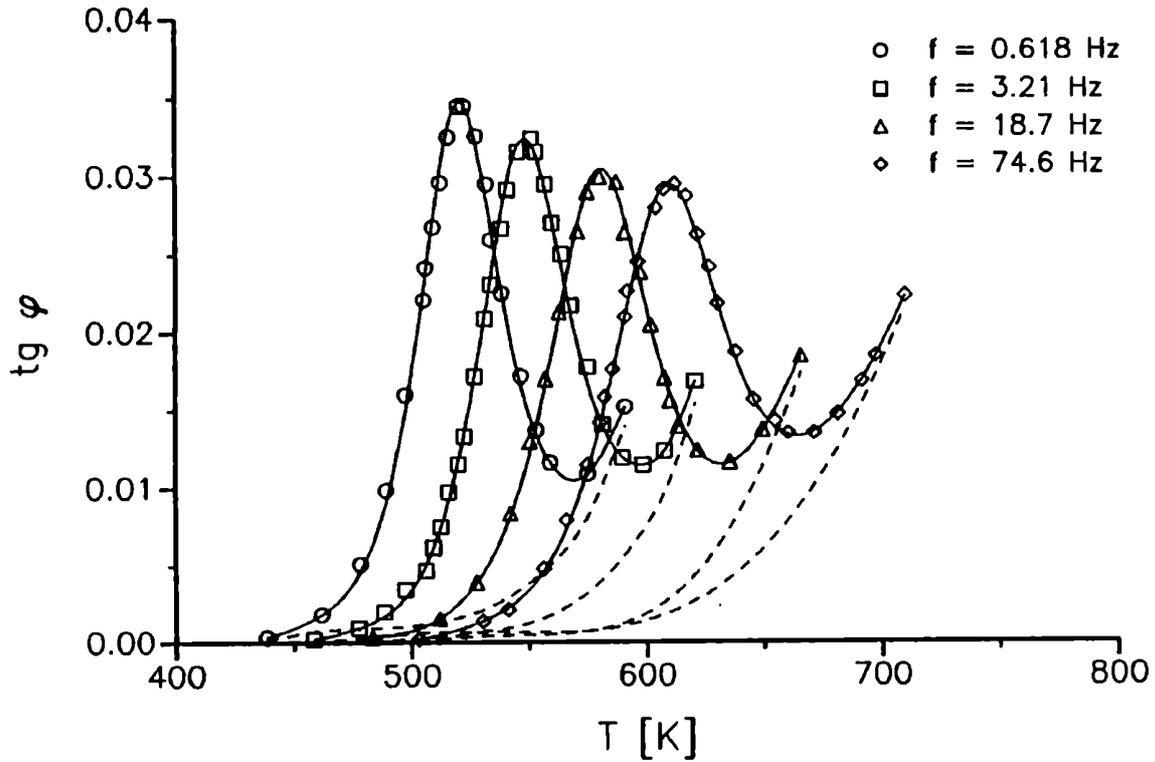


Figura 4.1: Picos Zener de fricción interna en aleaciones de Ag-Zn con 24 % at. de Zn, para distintas frecuencias [3]. Las curvas quebradas muestran los fondos de los picos, atribuidos a relajación de borde de grano.

Como criterio de plausibilidad para el análisis de los picos, se efectuó el cálculo de las funciones de distribución integradas $\tau_i(T)$ de los ensayos, aplicando el procedimiento descrito en la sección 3.2.1, incluyendo los datos medidos en la zona claramente afectada por la presencia del pico de altas temperaturas. La figura 4.2 muestra los resultados obtenidos para los cuatro picos. Como puede observarse en dicha figura, la relajación de borde de grano afecta los extremos de las curvas a altas temperaturas, pero no modifica el comportamiento global de las funciones, las cuales indican la validez de una forma funcional del tipo Arrhenius para la zona central de cada una de las mediciones. Más aún, cada una de las curvas, exceptuando la parte afectada por el fondo, parece formar parte de una única recta, lo que indicaría que el proceso de relajación Zener se caracteriza por un sólo tiempo de relajación.

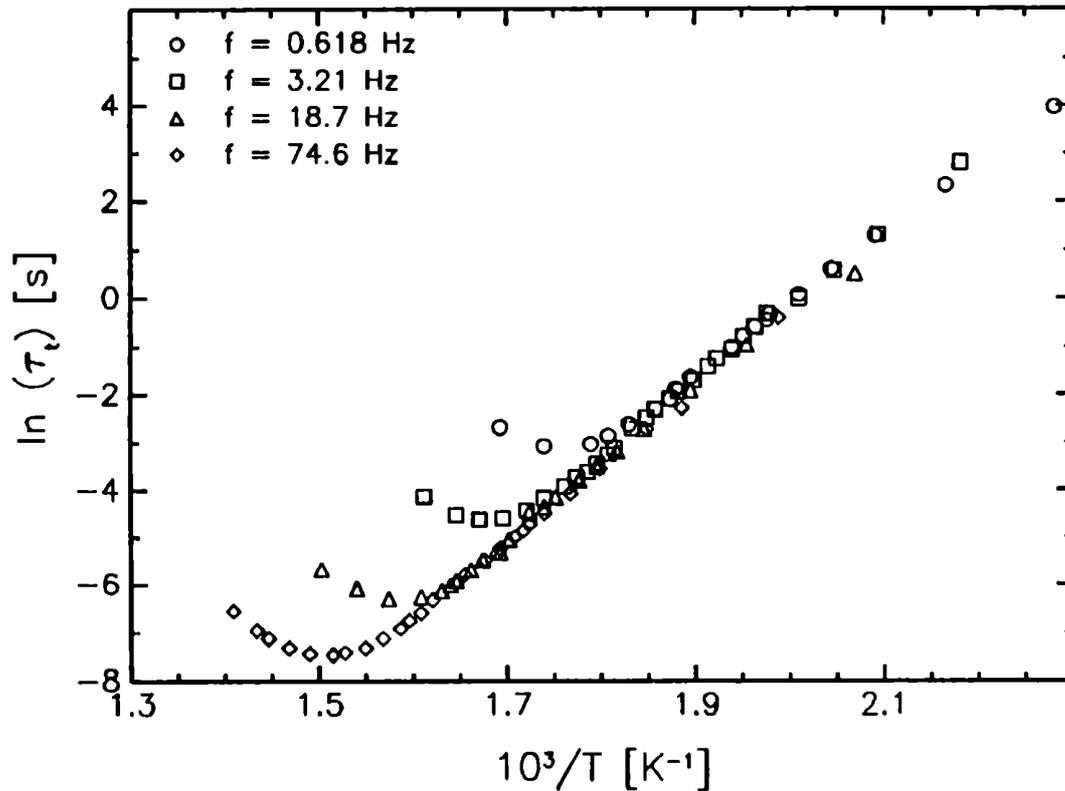


Figura 4.2: Distribución integrada en función de la temperatura para los picos de la figura 4.1.

Como se dijo anteriormente, los resultados sugeridos por la figura 4.2 deben tomarse sólo como un primer análisis, ya que para estudiar estos picos en términos del tratamiento expuesto en este trabajo, deben separarse las contribuciones de los dos procesos de relajación involucrados en las mediciones. A partir de la información que aparece en la referencia [3] sobre los fondos generados por la relajación de borde de grano, puede efectuarse el proceso de aislación de los picos de relajación Zener, restando estos fondos, para cada pico. Dichos fondos tienen una energía de activación entre 0.6 eV y 0.8 eV, y se encuentran graficados en la figura 4.1 como líneas punteadas. En la figura 4.3 se muestran los picos Zener de la figura 4.1, después de haber restado los fondos mencionados anteriormente, junto con la función envolvente, calculada gráficamente.

Utilizando el procedimiento usual para calcular los parámetros de la ley de Arrhenius

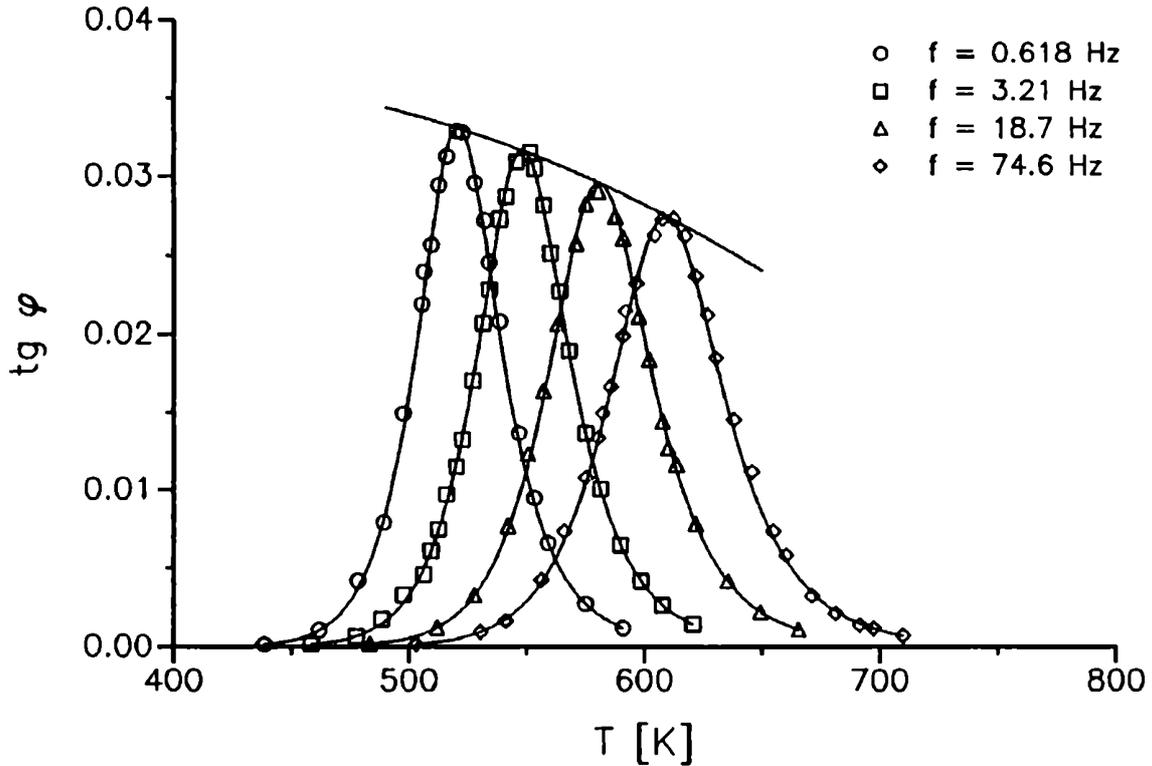


Figura 4.3: Fricción interna para la relajación Zener de la figura 4.1, luego de restar los fondos que aparecen en dicha figura, junto con la función envolvente de los picos.

(ver capítulo 2, pág. 32) —el cual es prácticamente independiente de la presencia o no del pico de relajación de borde de grano a altas temperaturas—, da como resultado

$$\tau_0 = 1.55 \cdot 10^{-15} \text{ s} \qquad H = 1.47 \text{ eV} \qquad (4.5)$$

Por otra parte, aplicando el procedimiento de normalización mencionado anteriormente, pueden calcularse ahora, para los picos Zener aislados, las funciones de distribución integradas $\tau_i(T)$, para cada frecuencia. La figura 4.4 muestra los resultados obtenidos de la función $\tau_i(T)$, graficada como $\ln \tau_i$ vs. $1/T$ para los cuatro picos. En esta figura se ve que, dentro del error experimental, todos los valores caen sobre una misma curva, la cual puede ajustarse por una recta. La curva llena de la figura 4.4 representa el ajuste tradicional sobre los valores máximos ($\tau = 1/\omega$), el cual coincide con la recta de ajuste de los picos experimentales. En este momento puede afirmarse que la relajación Zener es un

proceso descrito por un único tiempo de relajación, al menos en el rango de temperaturas estudiado, ya que se han podido encontrar dos funciones de la temperatura, $\tilde{\alpha}_t$ y τ_t , que no dependen de la frecuencia y que ajustan los picos de fricción interna en el rango de frecuencias de 0.6 Hz a ~ 75 Hz, esto es, dos órdenes de magnitud. Las curvas llenas de las figuras 4.1 y 4.3 muestran los ajustes obtenidos, sumado al fondo de relajación de borde de grano, en el primer caso.

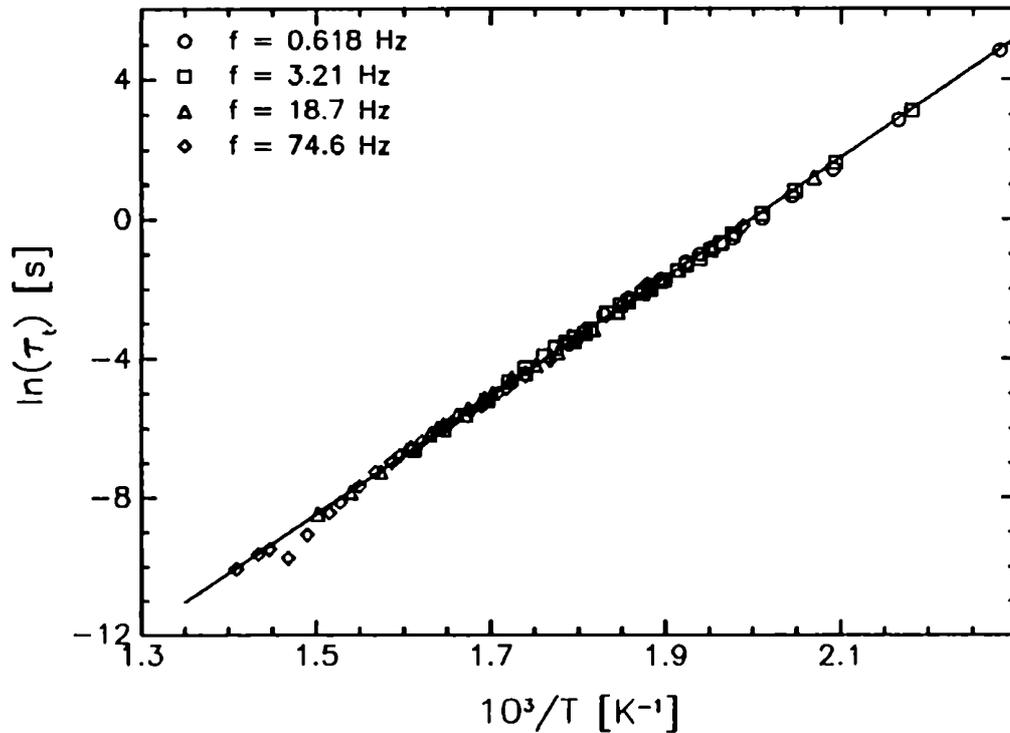


Figura 4.4: $\ln(\tau_t)$ en función de $1/T$, para los picos de la figura 4.3. La curva llena representa el ajuste sobre los valores máximos.

Como hecho relevante, a partir de la función envolvente $\tilde{\alpha}_t$ de la fricción interna y con la certeza de que el proceso es del tipo de Debye, resulta posible calcular la intensidad de relajación característica del proceso de relajación Zener. En efecto, considerando la expresión dada para $\tilde{\alpha}_t$ en la ecuación 3.31, junto con los valores calculados para la envolvente de la figura 4.1, resulta que la intensidad de relajación tiene un valor medio

alrededor de $\Delta = 0.062$, decreciendo ligeramente con la temperatura. La figura 4.5 muestra la inversa de la intensidad de relajación en función de la temperatura. Siguiendo el procedimiento indicado por la referencia [3], en el cual la intensidad de relajación es ajustada por una ecuación del tipo Curie-Weiss, según

$$\Delta(T) = \frac{T_0}{T - T_c}$$

resulta que, a partir de la recta de ajuste graficada en la figura 4.5, se obtienen los valores de

$$T_0 = 29.1 \text{ K} \quad (4.6)$$

$$T_c = 93.3 \text{ K} \quad (4.7)$$

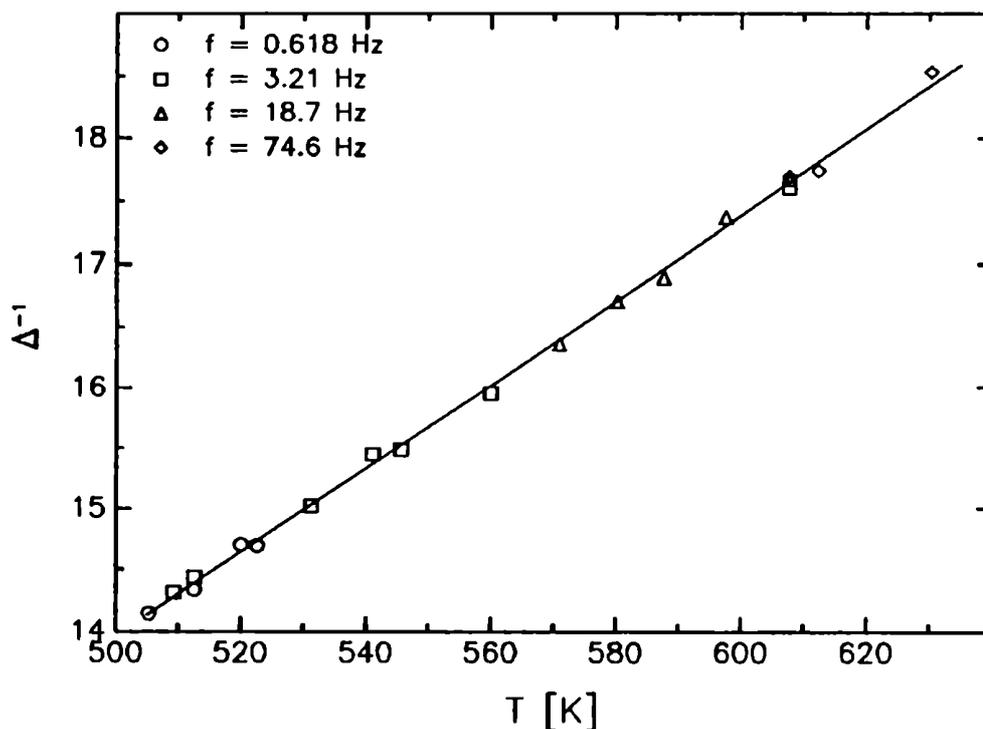


Figura 4.5: Inversa de la intensidad de relajación en función de la temperatura para los picos de relajación Zener de la figura 4.3.

El valor de T_c que aparece en el trabajo de Berry y Orehostky es de 150 K, el cual difiere notablemente con el dado por la ecuación 4.7. En dicha referencia, los autores hacen notar que este valor es distinto del hallado anteriormente por Li y Nowick [5] (97 K), y esta diferencia es atribuída a la diferente textura cristalina de las muestras. Sin embargo, Li y Nowick habían concluído que la temperatura crítica anelástica T_c era un parámetro intrínseco de la solución sólida, y debería ser independiente de la forma o textura de las probetas. Berry y Orehostky finalizan diciendo que se debe efectuar una investigación experimental más completa para resolver esta cuestión.

El valor de T_c , dado por la ecuación 4.7 es más cercano al obtenido por Li y Nowick que al de Berry y Orehostky. Sin embargo, el rango de temperaturas en el cual puede conocerse eficazmente la función envolvente es muy estrecho, y no resulta posible concluir más allá sobre la dependencia de la intensidad de relajación con la temperatura. De todas formas, cabe señalar que el método ofrece el resultado correcto, al menos para temperaturas cercanas a las que la fricción interna alcanza su máximo, para cada frecuencia medida.

b) Relajación Snoek

Como un segundo ejemplo, los conceptos desarrollados en este trabajo serán ilustrados usando datos experimentales para la relajación de Snoek, en aleaciones de Nb-O, publicados por Weller y colaboradores [6,7] y Seeger y colaboradores [8]. En la figura 4.6 pueden verse los picos Snoek, junto con la frecuencia de oscilación. Estas mediciones fueron obtenidas usando un péndulo de torsión a decaimiento libre, para tres momentos de inercia diferentes y constantes. Las probetas utilizadas fueron Niobio con 0.6 % at. de oxígeno.

Como puede en la figura 4.6, la frecuencia no se ha mantenido constante durante cada ensayo. Sin embargo, la variación no excede el 7 %, mientras que la diferencia en frecuencia entre los distintos ensayos es mayor que un orden de magnitud. Por lo tanto, es posible considerar, con una buena aproximación, que cada pico fue medido a frecuencia constante, fijada ésta en el valor que toma a la temperatura de pico.

Los valores máximos de los picos disminuyen ligeramente con la temperatura, alrededor de $\text{tg } \varphi_{\text{max}} \approx 0.032$. Por lo tanto, resulta razonable considerar que $\tilde{\alpha}_t(T)$ decrece como

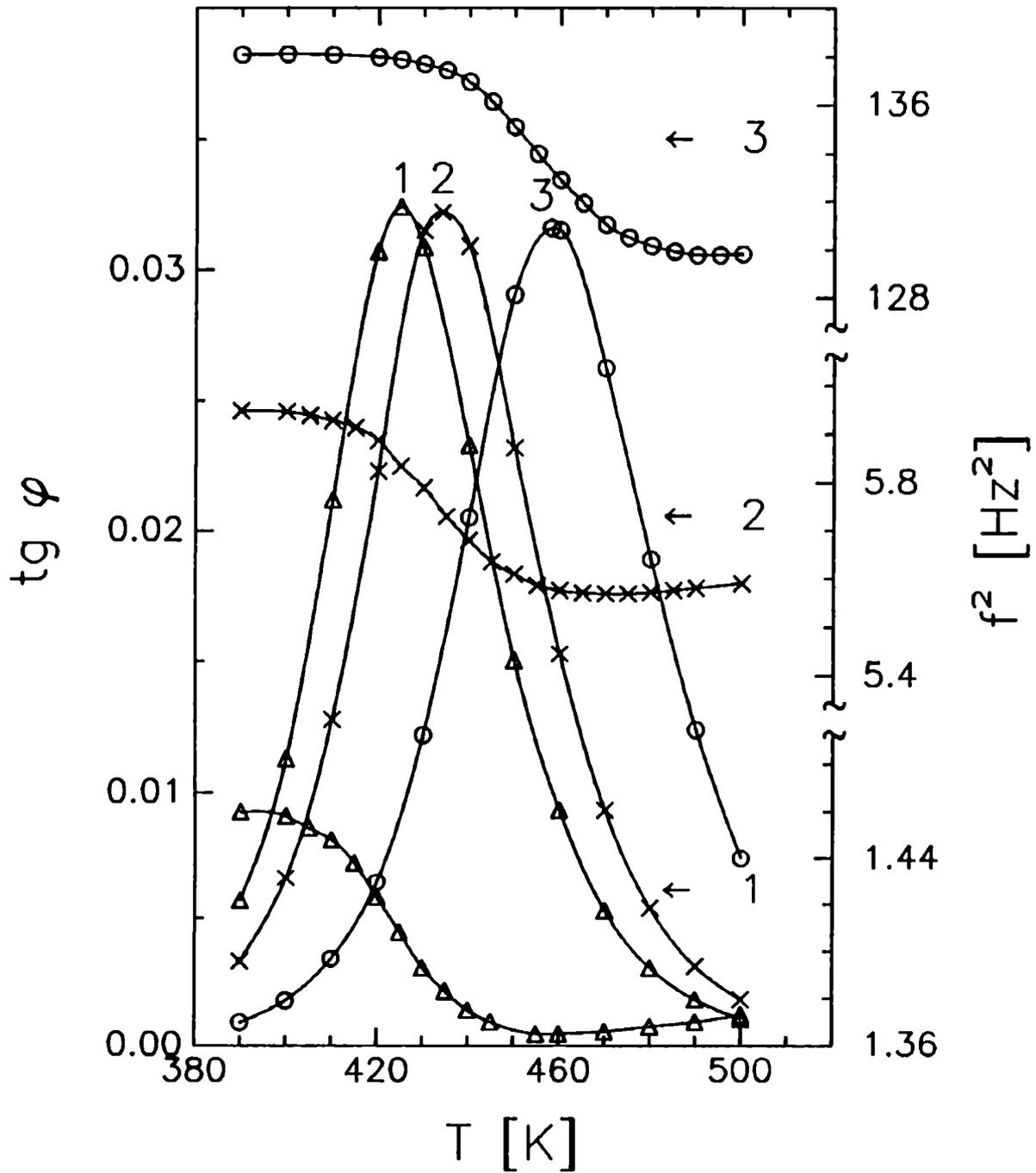


Figura 4.6: Fricción interna y frecuencia de oscilación para la relajación de Snoek en aleaciones de Nb con 0.6 % at. de oxígeno, para tres momentos de inercia diferentes.

una función lineal, la cual contiene a los máximos, según

$$\frac{\tilde{\alpha}_t(T)}{2} = (43.5 - 0.025 T) 10^{-3}$$

donde T está expresado en K.

En consecuencia, las funciones $\tau_t(T)$ pueden calcularse, para cada pico, usando las fórmulas indicadas en la ecuación 3.32. Dichas funciones se mestran en la figura 4.7, como $\ln \tau_t$ vs. $1/T$. La línea quebrada representa el ajuste por los valores máximos (ver ec. 2.8), el cual será analizado en la página 79. Como puede verse en esta figura, las tres curvas tienen pendientes similares, pero sus ordenadas son ligeramente diferentes. De este modo, resulta claro que las funciones $\tau_t(T)$ pueden expresarse por una relación de Arrhenius. Los valores de τ_o y H , obtenidos para cada pico, se muestran en la tabla 4.1, junto con la frecuencia característica de cada medición.

Pico	ω_p [s^{-1}]	τ_o [s]	H [ev]
1	7.45	3.21×10^{-13}	0.982
2	15.06	2.64×10^{-13}	0.984
3	72.55	2.52×10^{-13}	0.977

Tabla 4.1: τ_o y H para cada curva de la figura 4.7, calculados según la formulación de Arrhenius. ω_p es la frecuencia característica de cada pico de la figura 4.6.

Por lo tanto, dentro del rango de temperaturas considerado, hay prácticamente un sólo valor de H , es decir, la energía de activación aparece como un valor independiente de la temperatura o de la frecuencia. Sin embargo, los valores de τ_o disminuyen sistemáticamente a medida que aumenta la frecuencia, lo que indica que el proceso de relajación no puede describirse por un único tiempo, y por lo tanto, está presente una función de distribución de tiempos de relajación.

Para ilustrar la sensibilidad del método usado en este trabajo para obtener los parámetros característicos de los picos experimentales reproducidos en la figura 4.6, cada pico fue ajustado usando diferentes valores de τ_o y H .

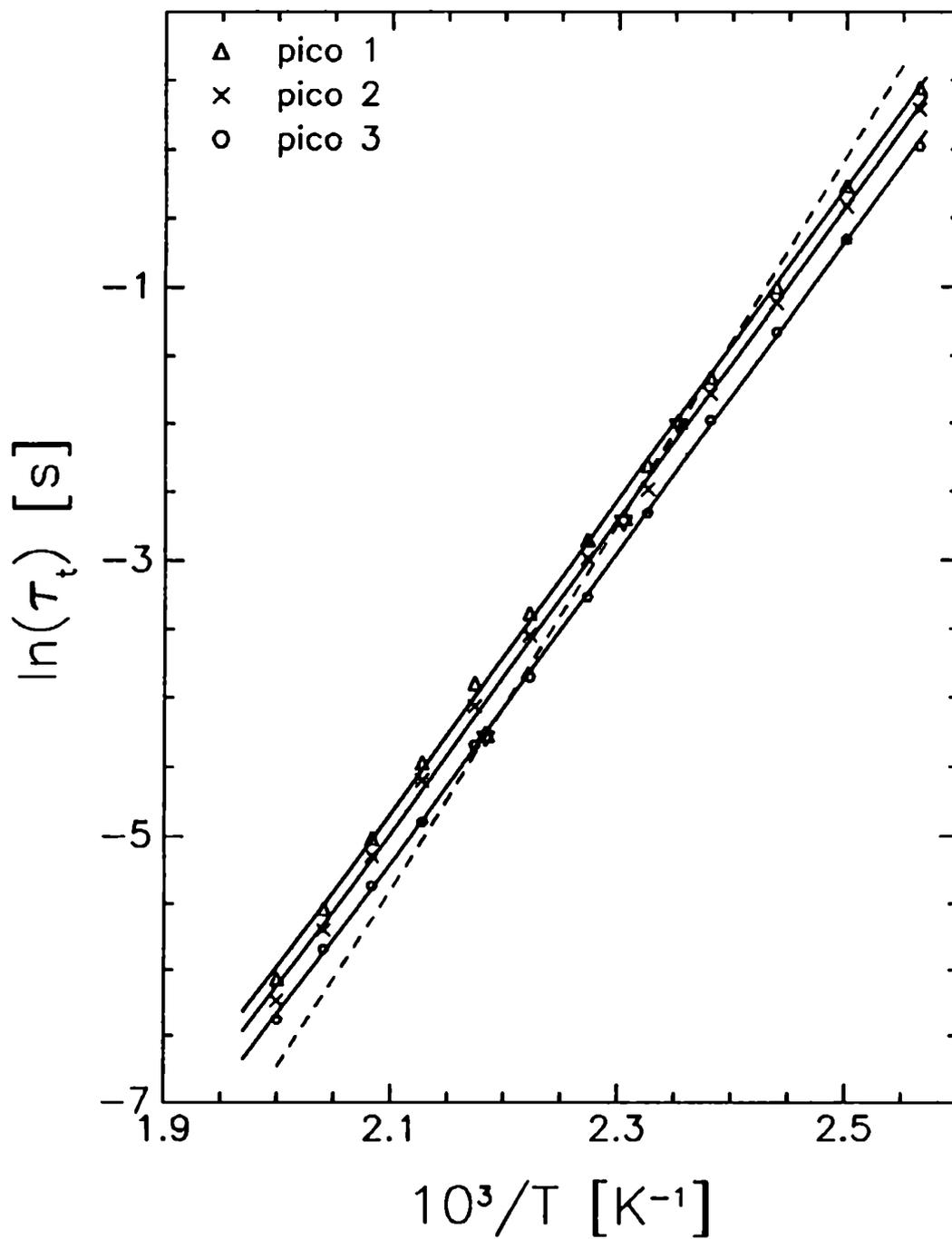


Figura 4.7: $\ln \tau_t$ vs. $1/T$ para los tres picos de la figura 4.6. La curva quebrada representa el ajuste por los valores máximos.

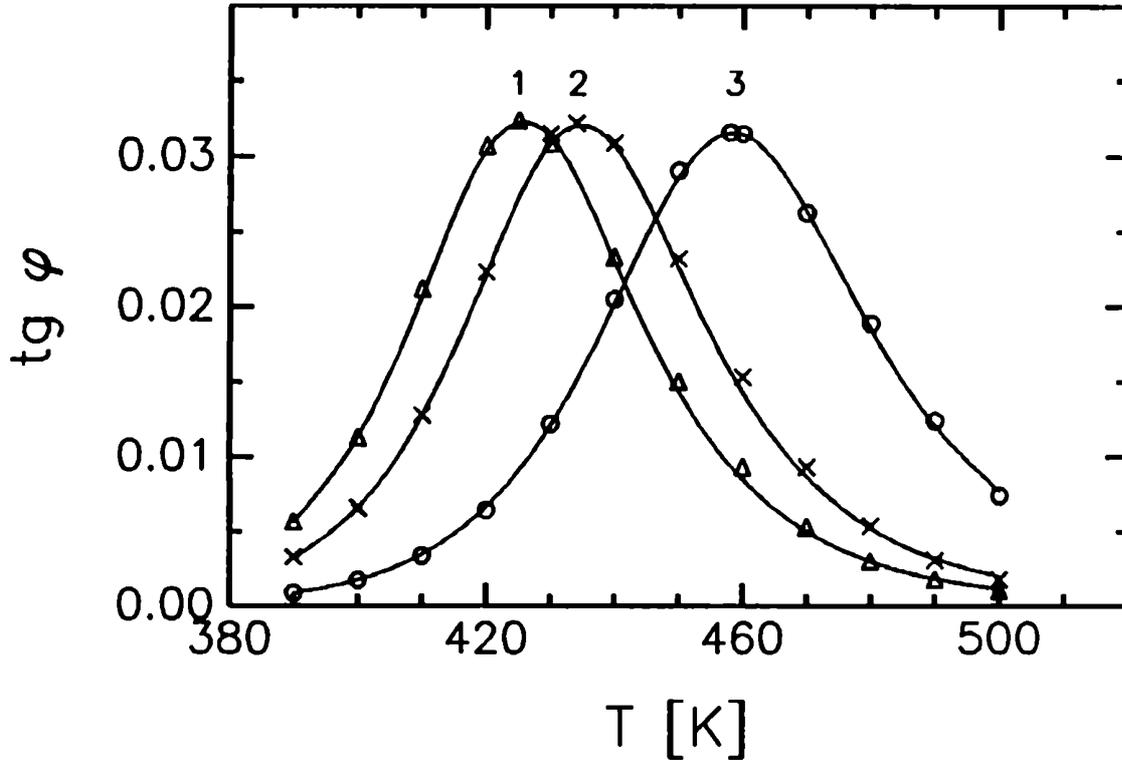


Figura 4.8: Ajuste de los picos de fricción interna de la figura 4.6 para los valores de τ_o y H indicados en la tabla 4.1.

La figura 4.8 muestra los resultados obtenidos del ajuste, usando la ecuación 3.39, junto con los valores de ω , de τ_o y de H de la tabla 4.1, correspondientes para cada pico. Resulta claro de la figura que la concordancia con los datos experimentales es excelente.

La figura 4.9 ilustra los resultados que se obtendrían, utilizando el mismo procedimiento que el descrito para la figura 4.8, excepto que, en este caso, se consideraran los valores medios de los parámetros τ_o y H para el ajuste anterior, esto es

$$\tau_o = 2.79 \cdot 10^{-13} \text{ s} \qquad H = 0.98 \text{ eV} \qquad (4.8)$$

tomando como referencia para el cálculo de los valores medios aquéllos dados para τ_o y H por la tabla 4.1. El ajuste es bueno sólo para el segundo pico, debido al hecho que los valores medios de τ_o y H coinciden prácticamente con los correspondientes a este pico. Para los otros dos, los valores calculados se encuentran desplazados con respecto a

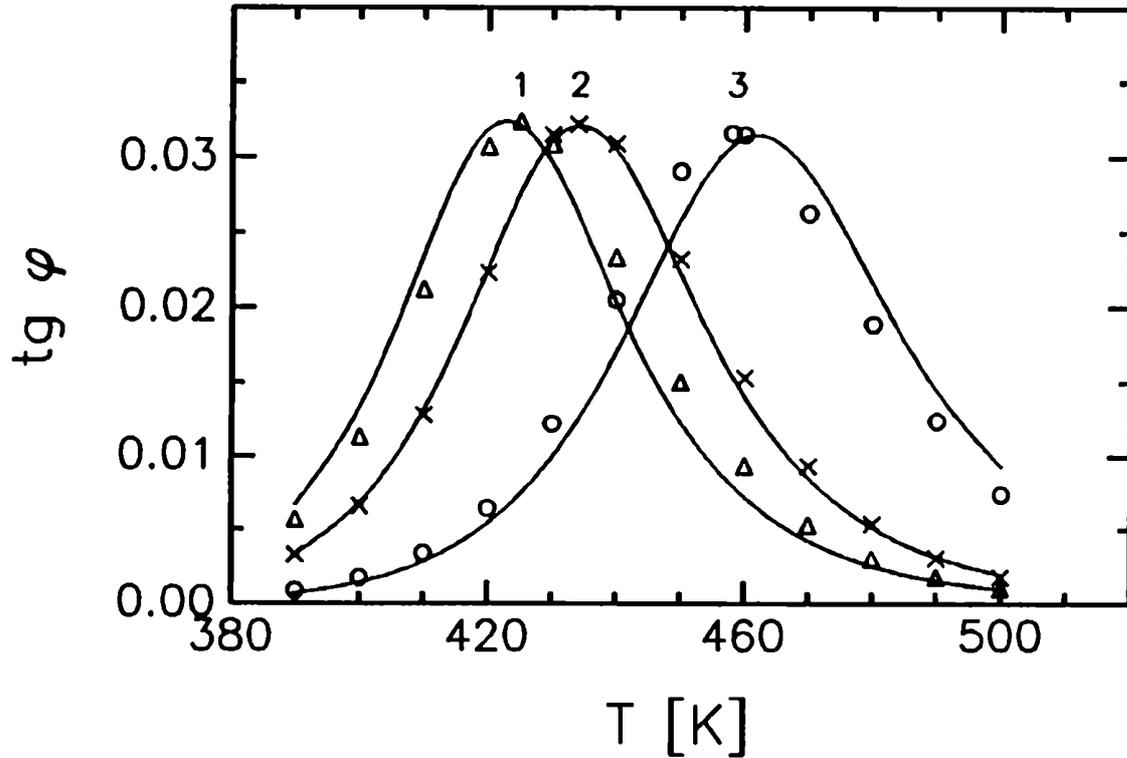


Figura 4.9: Ajuste de los picos de fricción interna de la figura 4.6, utilizando los valores de τ_0 y H indicados en la ecuación 4.8.

los experimentales, y no es posible reproducir ni la posición del máximo ni la forma del pico. Todo esto es un indicador claro de, en primer lugar, la existencia de una función de distribución en los tiempos de relajación y, además, de la sensibilidad del procedimiento del cálculo.

Finalmente, resulta interesante comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los que obtendrían de aplicar el procedimiento empleado usualmente en la literatura, a partir de los valores máximos de los picos, según la ecuación 2.8, considerando que los parámetros no varían con la frecuencia. Dicho procedimiento, aplicado a los datos de la figura 4.6, da como resultado,

$$\tau_0 = 3.02 \cdot 10^{-15} \text{ s} \qquad H = 1.15 \text{ eV} \qquad (4.9)$$

Sin embargo, estos valores para τ_0 y H no ajustan los datos experimentales, como se

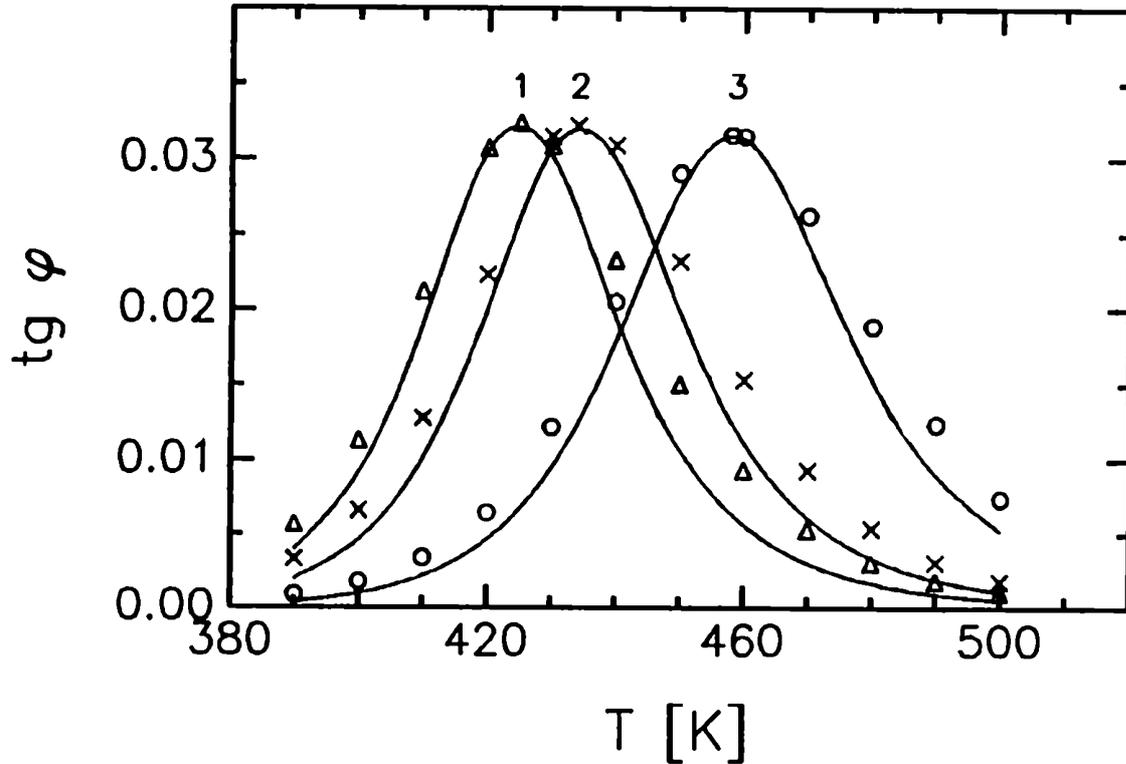


Figura 4.10: Ajuste de los picos de fricción interna de la figura 4.6, utilizando los valores de τ_0 y H indicados en la ecuación 4.9.

indica claramente en la figura 4.10. En efecto, los picos calculados son más angostos que los medidos, situación que era de esperarse, ya que considerar los mismos valores de τ_0 y H para todos los picos, es asumir implícitamente que éstos son del tipo de Debye, con los máximos ubicados en las mismas posiciones que los de los picos experimentales.

c) Transición vítrea en PVC

Finalmente, el método propuesto en este trabajo fue aplicado a datos experimentales de fricción interna en PVC amorfo, obtenidos por Liu Ping y colaboradores [9], utilizando un péndulo de torsión invertido de frecuencia forzada. La deformación media aplicada se mantuvo por debajo de 10^{-4} , y los autores manifiestan que el material posee un comportamiento dinámico independiente de la deformación, para estos valores, sobre todo el

rango de temperaturas estudiado. Los picos de tangente de pérdida se muestran en la figura 4.11, junto con la función envolvente, calculada gráficamente.

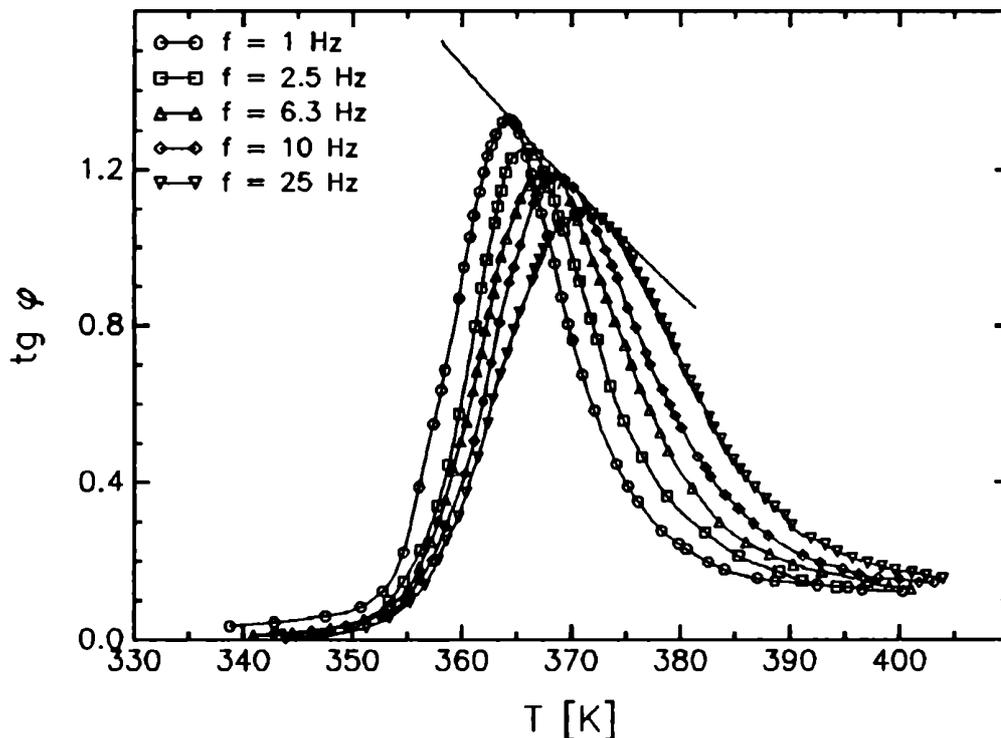


Figura 4.11: Curvas tangente-temperatura para PVC y para diferentes frecuencias, junto con la función envolvente.

A diferencia de los ejemplos anteriores, la magnitud de la tangente en estos polímeros es sensiblemente mayor que en los metales, y la función envolvente tiene una dependencia importante con la temperatura, con un comportamiento del tipo de fenómenos críticos para temperaturas cercanas a la de transición vítrea, T_g , que para este material aparece aproximadamente a los 360 K [10]. Esta es la causa por la cual la función envolvente no puede determinarse para un rango de temperaturas más amplio que el mostrado por la figura 4.11.

Cabe hacer notar que el procedimiento de análisis propuesto en este trabajo puede ser

aplicado, debido a que el dispositivo experimental utilizado para efectuar las mediciones de fricción interna de PVC mantiene explícitamente constante la frecuencia de excitación. En efecto, en este tipo de materiales, la frecuencia natural de oscilación cambia órdenes de magnitud con la temperatura, debido a la alta intensidad de relajación que presentan.

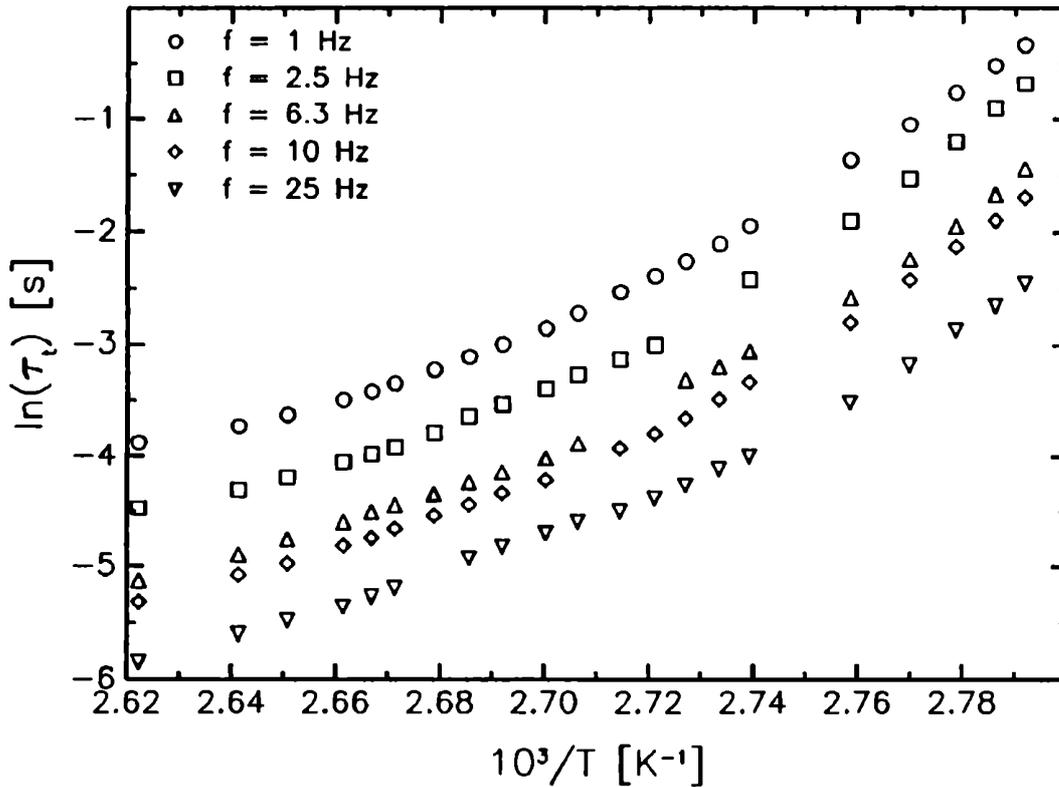


Figura 4.12: $\ln \tau_i$ vs. $1/T$ para los cinco picos de la figura 4.11.

Utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.2.1, se calcularon las funciones de distribución integradas para cada pico, la cuales aparecen en la figura 4.12. A partir de la observación de dicha figura, puede afirmarse que:

- a) existe claramente una función de distribución de tiempos de relajación que domina el proceso de transición, ya que cada una de las curvas de τ_i se encuentran separadas notablemente unas de otras.

b) no existe una relación lineal entre $\ln \tau_t$ y la inversa de la temperatura, aunque las cinco curvas presentadas aparecen, dentro del error experimental, como traslaciones verticales de una misma curva. Este hecho lleva a afirmar que, si bien la energía de activación no es constante con la temperatura, no tiene dependencia con la frecuencia, al menos para el rango estudiado. Puede afirmarse entonces que existe una única función $H(T)$ que ajusta todos los ensayos.

En base a los datos simulados que aparecen en el artículo original [9] como ajuste de los picos y debido a la cercanía del rango de temperaturas estudiado con la transición vítrea, se propuso una forma funcional para la energía del tipo

$$H(T) = \frac{h}{(T - T_c)} \quad (4.10)$$

para todos los picos, reservando el factor preexponencial τ_0 como único parámetro dependiente de la frecuencia.

Los resultados del ajuste se muestran en las figuras 4.13 y 4.14, donde en la figura 4.13 aparecen los datos experimentales de fricción interna, junto con las curvas calculadas, mientras que la figura 4.14 muestra la dependencia de la energía de activación con la temperatura. Los parámetros de dicha magnitud fueron ajustados, según la ecuación 4.10, por el método de cuadrados mínimos no lineales, dando como resultado

$$h = 468.4 \text{ kJ/mol K} \quad (4.11)$$

$$T_c = 331.9 \text{ K} \quad (4.12)$$

Si bien el intervalo de temperaturas utilizado para el ajuste está limitado por el rango de definición de la función envolvente, la forma funcional propuesta representa razonablemente bien los datos experimentales. Además, aparece un único valor de T_c para todas las frecuencias, lo que conduce a la curva de energía que se muestra en la figura 4.14, donde los valores de H se encuentran entre 10 kJ/mol y 30 kJ/mol. Estos valores son menores que los que pueden hallarse en la literatura (de ≈ 85 kJ/mol — ver Ref. [11]), pero cabe señalar que la distribución integrada no representa la dependencia con la temperatura de la energía del valor más probable de tiempos de relajación, como lo hacen las funciones de distribución tradicionales, sino que es una magnitud relacionada con cada tiempo activado por la distribución tangente.

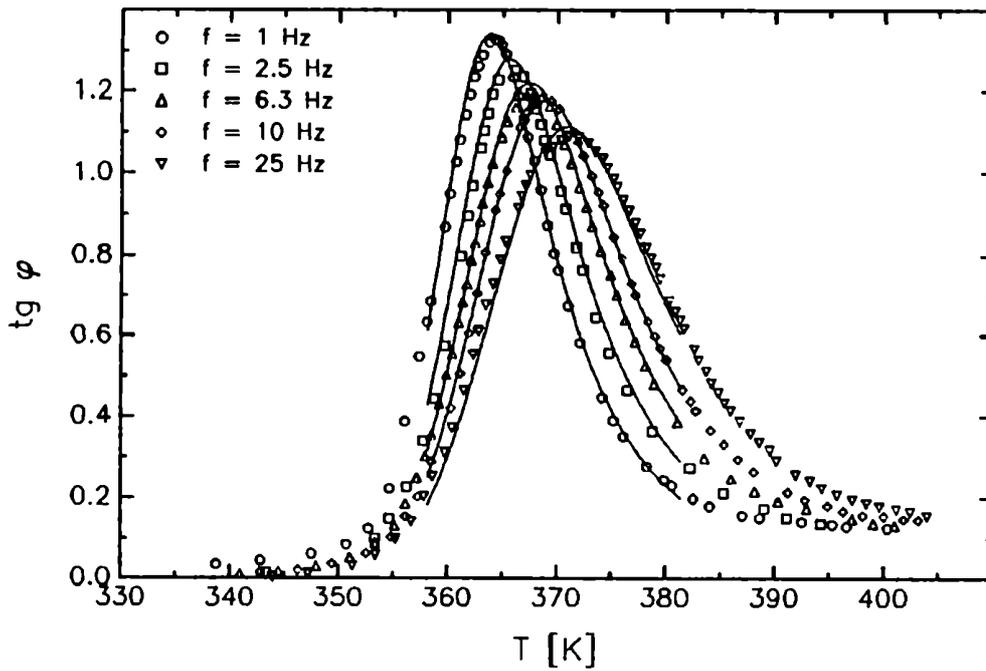


Figura 4.13: Ajuste de los ensayos de PVC de la figura 4.11, utilizando los valores de energía de activación dados por la figura 4.14.

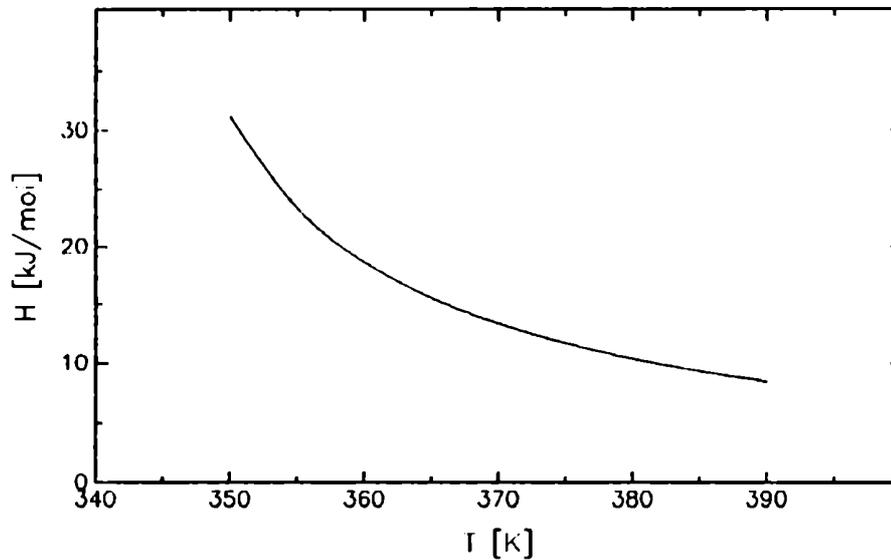


Figura 4.14: Energía de activación en función de la temperatura, según la expresión dada por las ecuaciones 4.10 a 4.12, calculada a partir de las curvas de la distribución integrada de la figura 4.12.

Los valores de τ_0 obtenidos en el ajuste se muestran en la figura 4.15 como función de la frecuencia de excitación. Si bien el rango de frecuencias estudiado es apenas mayor que un orden de magnitud, los puntos pueden ajustarse por una recta en un gráfico semilogarítmico, lo que implica una ley del tipo de potencias (ver capítulo 2) para la dependencia de los tiempos de relajación con la frecuencia. A partir de dicho ajuste el exponente de la función resulta tener un valor de 0.61, lo que concuerda con resultados anteriores para polímeros amorfos [12].

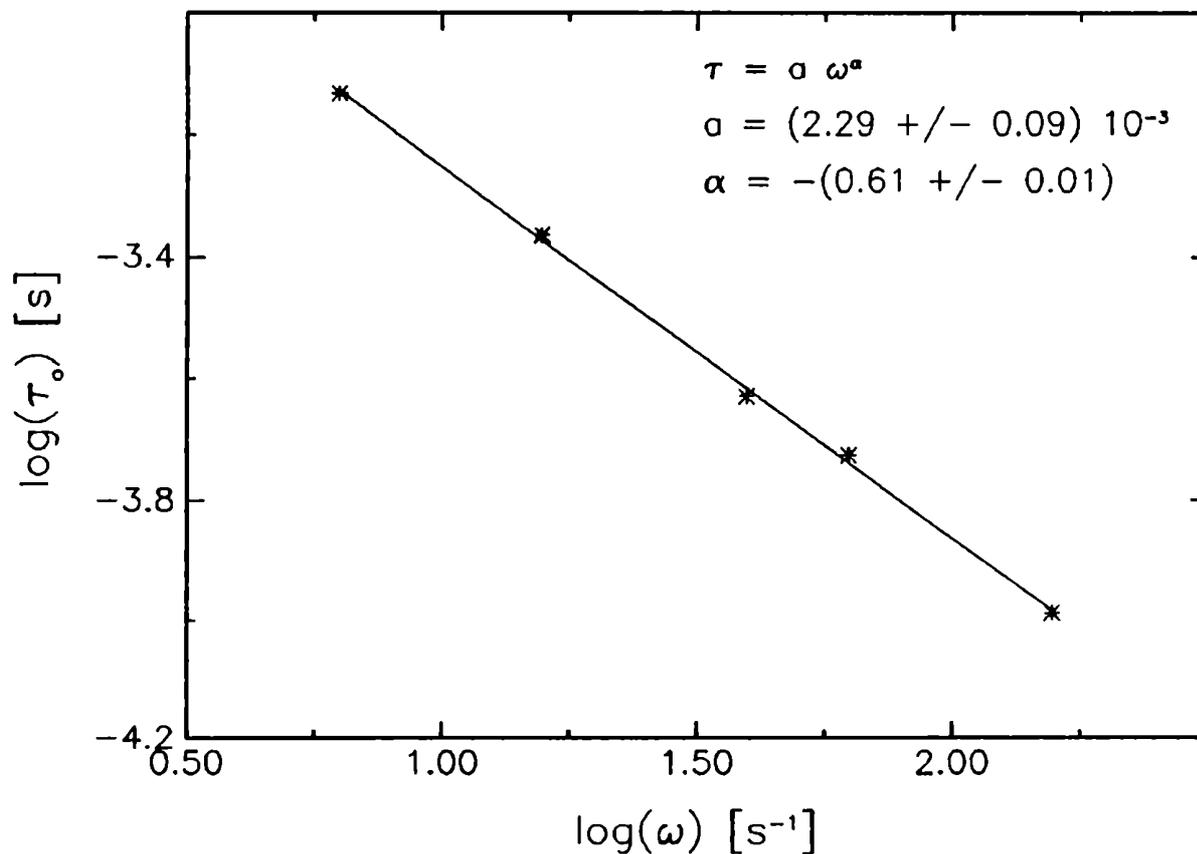


Figura 4.15: Factor preexponencial τ_0 en función de la frecuencia, junto con el ajuste por la ley de las potencias.

4.1 Método de ajuste a partir de una función de distribución lognormal

Dentro de la metodología tradicional de análisis de datos experimentales de fricción interna, se encuentra muy frecuentemente en la literatura el procedimiento descrito por Nowick y Berry [13], analizado en el capítulo 2. Este método de análisis propone el ajuste de los datos experimentales a partir de una función de distribución lognormal y el procedimiento de cálculo se basa en las posiciones de los valores máximos y de los anchos de los picos medidos.

Los picos Zener de fricción interna, que aparecen en la figura 4.3, han sido analizados con este procedimiento por sus autores [3], obteniendo una ley empírica para la dependencia del parámetro β de la distribución lognormal con la temperatura, según

$$\beta(T) = \frac{405 \text{ K}}{T} - 0.17 \quad (4.13)$$

La figura 4.16 muestra los picos Zener sin fondo, junto con las curvas resultantes de aplicar el método de Nowick y Berry, considerando la ley de variación de β de la ecuación 4.13. El valor más probable del tiempo de relajación de la distribución sigue una ley de Arrhenius, como indica el procedimiento, según los valores indicados en la ecuación 4.5, mientras que los valores de la intensidad de relajación vienen dados por la altura de los picos.

Como puede verse en la figura 4.16, el ajuste no es perfecto, ya que genera picos levemente más anchos que los valores experimentales. Esto se debe a suponer que existe una distribución lognormal caracterizada por un ancho diferente de cero que ajusta los valores medidos, es decir, que los picos no son picos de Debye.

Por otra parte, el método de Nowick y Berry ha sido aplicado también a los picos Snoek de Nb-O, que aparecen en la figura 4.6. En este caso, se tomaron los valores de τ_o y H , para el valor más probable de los tiempos de relajación de la distribución, dados por la ecuación 4.9, como indica el procedimiento mencionado. Con este valor para la energía de activación se calcularon los valores de β para cada pico, obteniéndose los valores indicados en la tabla 4.2, los cuales se ajustaron mediante una regresión lineal con la inversa de la temperatura, según

$$\beta(T) = \frac{181.21 \text{ K}}{T} + 0.446 \quad (4.14)$$

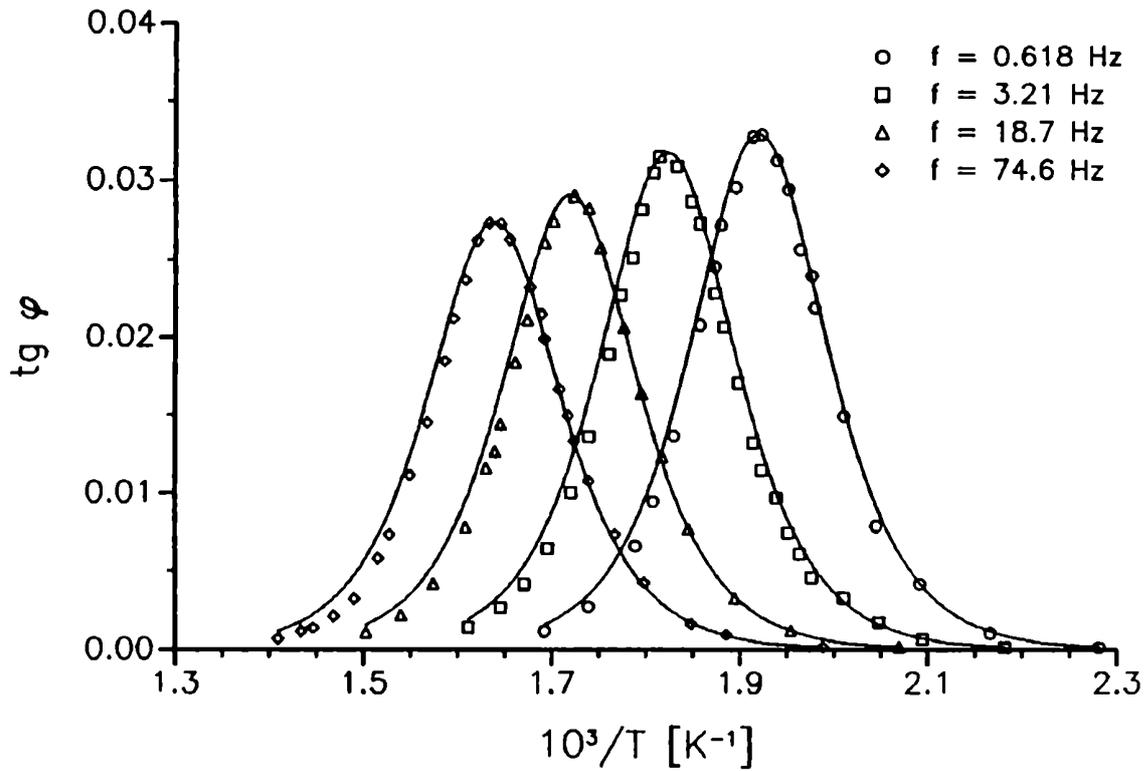


Figura 4.16: Ajuste de los picos Zener de fricción interna [3] por el método de Nowick y Berry [13].

Como en el caso anterior de los picos Zener, la intensidad de relajación se consideró según la dependencia de la altura de los picos con la temperatura. Los resultados de este ajuste se muestran en la figura 4.17.

Pico	Temp. [K]	β
1	425	0.875
2	434	0.861
3	458	0.843

Tabla 4.2: Ancho característico de la distribución lognormal para los picos Snoek de Nb-O de la figura 4.6, obtenidos según el método de Nowick y Berry.

Como puede verse en la figura 4.17, el ajuste en este caso es poco satisfactorio, a pesar que estos datos tienen muy bien determinados sus parámetros característicos, es decir, sus máximos y sus anchos a altura mitad.

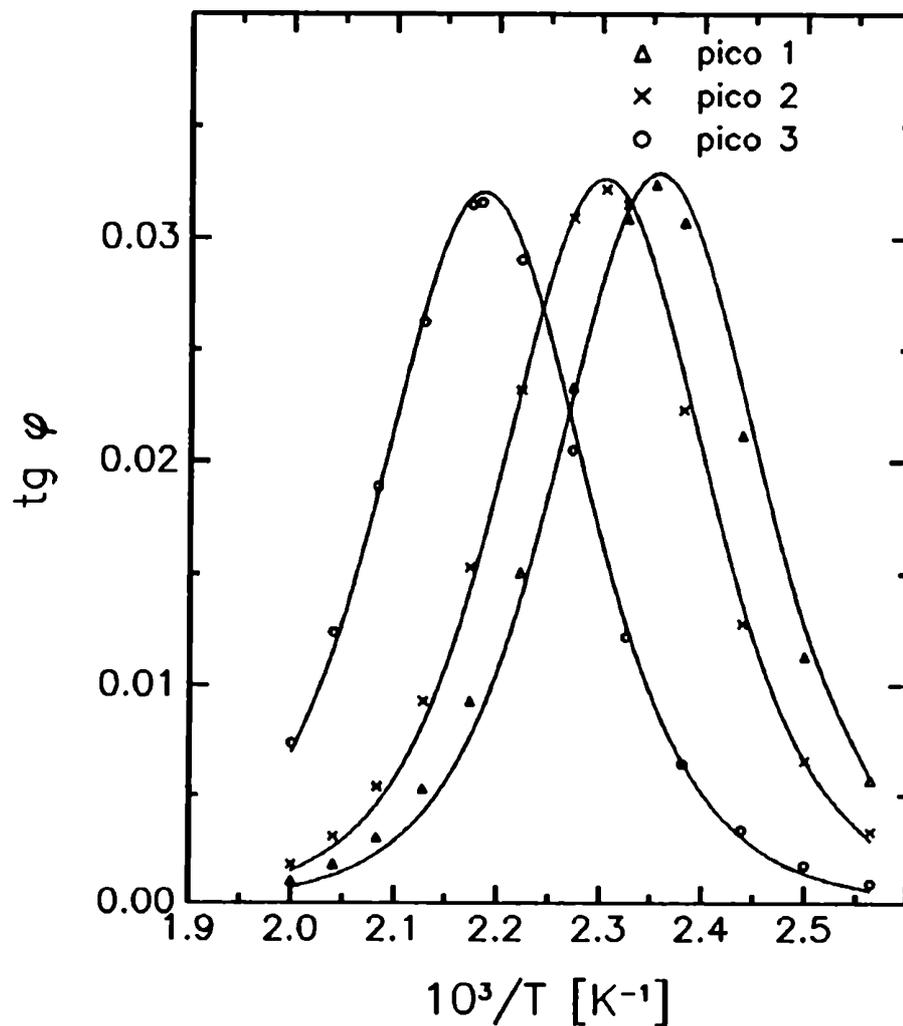


Figura 4.17: Ajuste de los picos Snoek de fricción interna en Nb-O de la figura 4.6, según el método de Nowick y Berry [13].

El ajuste por el método de Nowick y Berry se encuentra limitado por el hecho de presuponer una función de distribución particular para efectuar la parametrización de los datos. Si bien la distribución lognormal, como se mencionó en la sección 2.2, tiene fundamentos estadísticos, no deja de imponer ciertas limitaciones en el análisis de los datos experimentales.

Con respecto al procedimiento de cálculo, el método propone una serie de aproximaciones, como por ejemplo, considerar que los parámetros de ajuste se mantienen constantes para todo el rango de temperaturas en el cual está definido el ensayo. Si sucede que estos parámetros no dependen de la temperatura, estas aproximaciones resultan correctas. Sin embargo, este hecho debe constatarse comparando los resultados obtenidos a partir de otro ensayo, a frecuencia diferente, el cual, en general, se encuentra dentro de un rango de temperaturas parcialmente común al anterior. Por lo tanto, en el caso que los valores de los parámetros del nuevo ensayo difieran de los anteriores, indica una dependencia funcional con la temperatura y/o la frecuencia, y además, aparecerían valores de temperatura en los cuales los ajustes son multivaluados.

Considerar las interpolaciones de los parámetros de ajuste para el rango común de temperaturas de dos ensayos, como propone el método tradicional, se contradice, en parte, con la primera de las suposiciones, la cual depende críticamente de la determinación de los anchos de los picos. Esto ocurre tanto para la intensidad de relajación, como para el ancho característico de la distribución lognormal. Por otro lado, la determinación de la energía de activación a partir de las temperaturas a las cuales ocurren los valores máximos de los picos, como se deduce del trabajo de Nowick y Berry, es un procedimiento válido cuando los procesos quedan caracterizados por un único tiempo de relajación, pero conducen a errores si está involucrada una función de distribución con un cierto ancho.

El método propuesto en este trabajo tiene ventajas en los siguientes puntos: en primer lugar, no presupone ninguna función de distribución particular y, por lo tanto, queda librado a los resultados que se obtengan la interpretación de los fenómenos que dan lugar a los procesos involucrados y su posterior análisis. Este hecho se ve claramente a partir de las discrepancias que aparecen cuando se calcula la energía de activación del proceso a partir de las temperaturas de pico, como se mencionó anteriormente. En segundo lugar, el procedimiento propuesto trabaja con funciones continuas y toma en cuenta los picos en

su totalidad, en vez de considerar sólo algunos de sus parámetros característicos, lo que minimiza la dispersión debida al error de los datos experimentales.

Con respecto al análisis de la dependencia de la distribución integrada con la temperatura, para el caso de frecuencia constante o aproximadamente constante, el método descrito en este trabajo, permite efectuar una separación entre la dependencia con la frecuencia y la temperatura del factor preexponencial de la ley de Arrhenius y de la energía de activación. En efecto, como se vio, por ejemplo, para los casos de relajación Snoek y de PVC, la forma de la distribución integrada aparecen como traslaciones verticales de una misma curva, lo cual indica la presencia de la distribución en frecuencia para τ_0 , mientras que, dentro del error experimental, la energía de activación no sufría modificaciones con dicho parámetro.

Referencias

1. F. Povoło, Phys. Stat. Sol. (a), **103** (1987) 693.
2. F. Povoło, B. Molinas y O. Lambri, Il Nouvo Cimento, **14 D** (1992) N. 3.
3. B. S. Berry y J. L. Orehotsky, Acta Metall., **16** (1968) 683.
4. T. S. Kê, Phys. Rev., **71** (1947) 553.
5. C. Y. Li y A. S. Nowick, Acta Met., **9** (1961) 49.
6. M. Weller, G. Y. Li, J. X. Zhang, T. S. Kê y J. Diehl, Acta Metall., **29** (1981) 1047.
7. M. Weller, G. Y. Li, J. X. Zhang, T. S. Kê y J. Diehl, J. de Physique **42** (1981) C5-817.
8. A. Seeger, M. Weller, J. Diehl, Z. L. Pan, J. X. Zhang y T. S. Kê, Metallkde, **73** (1982) 1.
9. Liu Ping, Zhang Lide y Qi Zongneng, Proceeding of Ninth International Conference on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solid (ICIFUAS-9), (1989) 285.
10. L. H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, New York, 1986.
11. D. W. Van Krevelen y P. J. Hoftlyzer. *Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure*. Elsevier Sci. Publ. Comp., New York, 1976.
12. E. B. Hermida, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1991.
13. A. S. Nowick y B. S. Berry, IBM J. Res. Develop., **5** (1961) 297.

Capítulo 5

Conclusiones

Las funciones de distribución de tiempos de relajación y de retardo surgen naturalmente, en el marco de la teoría de la viscoelasticidad lineal, como la respuesta espectral de las magnitudes estáticas y dinámicas. Es justamente esta teoría la que permite relacionar los espectros de las propiedades mecánicas entre sí, a través de las expresiones integrales que permiten, a partir del conocimiento de una de las magnitudes definidas para los materiales viscoelásticos lineales, conocer todas las demás.

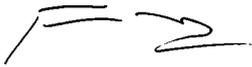
La función de distribución tangente, definida a partir de las funciones de distribución tradicionales, permite incluir a la tangente de pérdida, hasta ahora separada del resto de las propiedades mecánicas, dentro del grupo de magnitudes viscoelásticas expresables a través de una función de distribución. Este hecho habilita a aplicar a la fricción interna, por ejemplo, los procedimientos matemáticos de inversión utilizados hasta ahora sólo para las componentes de pérdida del módulo y de la compliancia.

La aplicación más importante surge a partir de la equivalencia con la distribución integrada, la cual permite efectuar una interpretación global de las magnitudes de pérdida, en especial de la fricción interna, cuando aparece como función de la temperatura y la frecuencia. Su mayor ventaja reside en propiciar un procedimiento que permite efectuar la separación de los procesos distribuidos de aquéllos caracterizados por una relajación del tipo de Debye. En particular, cuando se parte de mediciones en temperatura, dicho procedimiento brinda información sobre los orígenes de la distribución, en el caso que

exista, con respecto a los tiempos de relajación. En efecto, la dependencia de la distribución integrada $\tau_i(\omega, T)$ con la temperatura, para el caso de frecuencia constante o aproximadamente constante, permite determinar si la distribución está localizada en el factor preexponencial de la ley de Arrhenius, es decir, en τ_0 , o en la energía de activación, o en ambos. Esta determinación es posible con sólo observar distintos valores de cada uno de los parámetros mencionados para distintas frecuencias de medición.

Estos conceptos se ejemplifican claramente con los picos Zener de fricción interna, discutidos en el capítulo 4, donde la coincidencia de los parámetros de la ley de Arrhenius sobre más de dos órdenes de magnitud en frecuencia permitió afirmar que este proceso se caracterizaba por un único tiempo de relajación. Sin embargo, tanto en el caso de los picos Snoek como en el de los picos de transición vítrea de PVC, analizados en el mismo capítulo, los factores preexponenciales τ_0 se diferenciaron claramente entre sí, lo cual indicó que existe una función de distribución en estos parámetros, mientras que, para la relajación de Snoek, las pequeñas diferencias halladas para los valores de las energías de activación no fueron suficientes para afirmar que haya una distribución en esa magnitud.

Cabe mencionar, además, que la metodología propuesta en este trabajo difiere fundamentalmente de los métodos tradicionales de análisis, discutidos en los capítulos 2 y 4, por el hecho de no presuponer una distribución específica, es decir, no se efectúa una parametrización de los datos. Y, en segundo lugar, el uso de funciones continuas con la temperatura, como la envolvente y la distribución integrada, evita caer en las aproximaciones resultantes de hallar parámetros únicos para un dado pico de fricción interna, que se solapan en cierto rango de las variables con los hallados para otro ensayo.


F. Povo
DIRECTOR DE TESIS


C. Matos
Tesisista

Apéndice A

Transformada de Laplace

La transformada de Laplace de una función $f(t)$ se define como [1]

$$\bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-st) dt \equiv \mathcal{L}[f(t); s] \quad (\text{A.1})$$

cuando la integral $\int_0^{\infty} |f(t)| \exp(-st) dt$ existe. La variable de la transformada, s , es, en general, un número complejo.

A.1 Propiedades

En esta sección, se presentará un breve resumen de las propiedades de la transformada de Laplace que se han usado en este trabajo.

i) *Linealidad*

La transformada de Laplace es un operador lineal. Específicamente, si $\bar{f}_1(s)$ y $\bar{f}_2(s)$ son las transformadas de Laplace de las funciones $f_1(t)$ y $f_2(t)$, respectivamente, y c_1 y c_2 son constantes, entonces resulta que

$$\mathcal{L}[c_1 f_1(t) + c_2 f_2(t); s] = c_1 \bar{f}_1(s) + c_2 \bar{f}_2(s)$$

ii) *Diferenciación*

La transformada de Laplace de la derivada de una función se relaciona de un modo

sencillo con la transformada de la función. Resulta, por lo tanto,

$$\mathcal{L} \left[\frac{df(t)}{dt}; s \right] = s\bar{f}(s) - f(0)$$

donde $f(0)$ es la condición inicial, necesaria para integrar $f'(t)$. Esta última expresión puede generalizarse para el caso de la derivada n -ésima. En efecto, a menos de las condiciones iniciales,

$$\mathcal{L} \left[\frac{d^n f(t)}{d^n t}; s \right] = s^n \bar{f}(s)$$

iii) Integración

La transformada de Laplace de la integral definida de una función se relaciona con la transformada de dicha función según

$$\mathcal{L} \left[\int_0^t f(u) du; s \right] = \frac{\bar{f}(s)}{s}$$

Esta expresión también puede generalizarse fácilmente, como en el caso de la diferenciación.

iv) Convolución

La multiplicación de dos transformadas en el plano transformado corresponde a la convolución en el dominio temporal, es decir,

$$\bar{f}_1(s)\bar{f}_2(s) = \begin{cases} \mathcal{L} \left[\int_0^t f_1(t-u)f_2(u) du; s \right] \\ \mathcal{L} \left[\int_0^t f_1(u)f_2(t-u) du; s \right] \end{cases}$$

Las dos formas de la integral de convolución existen debido a que la operación de convolución es conmutativa.

v) Valores límites

Una propiedad importante en las aplicaciones de la transformada se conoce con el nombre de teorema del valor límite [2]. El teorema de los valores iniciales dice que,

$$\lim_{t \rightarrow 0} f(t) = \lim_{s \rightarrow \infty} s\bar{f}(s) = f(0)$$

si el límite existe. Análogamente, el teorema de los valores finales dice que, en el caso que el límite exista,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s\bar{f}(s) = f(\infty)$$

Si bien existen diversos formalismos para invertir la transformada de Laplace, es decir, calcular la *antitransformada*, en la práctica se intenta expresar la transformada en términos de funciones en s cuya inversión se conozca por tabulación. En general, las transformadas son cocientes de polinomios racionales, los cuales son fácilmente inversibles mediante la separación en fracciones simples. La tabla A.1 muestra las transformadas de las funciones que se han utilizado en este trabajo.

$f(t)$	$\bar{f}(s)$
$\delta(t)$	1
$\delta(t - t')$	$\exp(-t's)$
$\vartheta(t)$	$\frac{1}{s}$
$\vartheta(t - t')$	$\frac{1}{s} \exp(-t's)$
$\exp(-t/\tau)$	$\frac{\tau}{1 + \tau s}$
$1 - \exp(-t/\tau)$	$\frac{1}{s(1 + \tau s)}$
$\exp(i\omega t)$	$\frac{1}{s - i\omega}$
$\text{sen}(\omega t)$	$\frac{\omega}{s^2 + \omega^2}$
$\text{cos}(\omega t)$	$\frac{s}{s^2 + \omega^2}$

Tabla A.1: Transformadas de Laplace de las funciones utilizadas en este trabajo.

Referencias

1. D. V. Widder. *The Laplace Transform*. Princeton, University Press, 1959. 5^a edición.
2. N. W. Tschoegl. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.

Apéndice B

Funciones especiales

En este trabajo se han usado algunas funciones especiales, fundamentalmente en el cálculo de transformación de las propiedades de la respuesta viscoelástica lineal, así como en el análisis de las funciones de distribución. A continuación, se presentará en detalle la definición y algunas propiedades de estas funciones.

B.1 Función delta de Dirac

La función delta de Dirac, también llamada *función impulso unitario*, se define como aquella función que cumple con [1]

$$\delta(x - x_o) = \begin{cases} \infty & x = x_o \\ 0 & x \neq x_o \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

y

$$\int_{x_o - \epsilon_1}^{x_o + \epsilon_2} \delta(x - x_o) dx = 1 \quad \forall \epsilon_1, \epsilon_2 > 0 \quad (\text{B.2})$$

Matemáticamente, δ no es una función, ya que diverge para $x - x_o = 0$. Sin embargo, con ciertas precauciones, puede tratársela como si fuera una función corriente. Es por esto que algunas veces se la denomina como una *función simbólica*.

Existen ciertas expresiones analíticas que se comportan, en el límite, como una función

delta de Dirac. Pueden mencionarse, en el caso continuo,

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + x^2} \quad (\text{B.3})$$

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \exp(-\epsilon\omega) \cos(\omega x) d\omega \quad (\text{B.4})$$

y, en el caso discontinuo, a

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta(x, \epsilon) \quad (\text{B.5})$$

$$\delta(x, \epsilon) = \begin{cases} 1/\epsilon & 0 \leq x \leq \epsilon \\ 0 & x > \epsilon \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

En este trabajo se han utilizado otras expresiones, generalmente continuas, las que también se comportan como una función delta de Dirac en el límite de alguno de sus argumentos. Todas ellas se demuestran fácilmente comprobando la definición dada por las ecuaciones B.1 y B.2.

Propiedades de la delta de Dirac

Dentro de las propiedades de la función delta, que se utilizaron en este trabajo, pueden mencionarse las siguientes:

i) la función delta es una función par, es decir

$$\delta(x) = \delta(-x)$$

ii) la integral de la función delta sobre cualquier función continua $f(x)$ da como resultado el valor que toma f en el argumento de la delta, es decir,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x' - x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x' - x) \delta(x) dx = f(x')$$

iii) toda forma funcional del tipo

$$f(x) = \frac{\delta(x) h(x)}{[c \delta(x)]^2 + g^2(x)}$$

⋮
⋮
⋮

donde c es una constante y $h(x)$ es una función acotada, se comporta como una nueva función delta de Dirac en los argumentos que anulan la función g , moduladas por h y por funciones de las derivadas de g en esos valores, es decir

$$f(x) = \sum_i \frac{\pi}{c} \frac{1}{|g'(x_i)|} \delta(x - x_i) \quad \text{siendo } x_i \text{ tal que } g(x_i) = 0$$

Es importante notar que la función delta no es adimensional sino que la dimensión de esta función es la inversa de la dimensión de su argumento.

B.2 Función escalón

La función escalón unitaria, también llamada *función de Heaviside*, se define como [2]

$$\vartheta(x - x_o) = \begin{cases} 0 & x < x_o \\ 1 & x > x_o \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

El valor de la función en su centro, es decir, en x_o , no queda definido de antemano, el cual puede especificarse cuando se lo necesita. De todos modos, esta función se usa generalmente como parte de un integrando, de modo que el valor que tome en la discontinuidad no afecta el resultado.

Como en el caso de la función delta, existen ciertas expresiones analíticas que se comportan, en el límite, como una función escalón. Pueden mencionarse, a modo de ejemplo,

$$\vartheta(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \operatorname{arctg} \frac{x}{\epsilon} \quad (\text{B.8})$$

$$\vartheta(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \exp(-\epsilon \omega) \frac{\operatorname{sen}(\omega x)}{\omega} d\omega \quad (\text{B.9})$$

Propiedades de la función escalón

La función de Heaviside es, a partir de las expresiones continuas, una función impar, es decir,

$$\vartheta(x) = -\vartheta(-x)$$

Por otro lado, la función delta de Dirac puede considerarse formalmente como la derivada de una función escalón, esto es,

$$\delta(x) = \frac{d\vartheta(x)}{dx}$$

A diferencia de la función delta, la función de Heaviside es adimensional. Cuando se multiplica una función escalón por una constante, queda representado un salto de altura igual a dicha constante y este producto tiene, evidentemente, la dimensión del factor multiplicativo.

Referencias

1. E. Roubine. *Distribution-Signal*. Eurolles, París, 1982.
2. N. W. Tschoegl. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.

Apéndice C

Distribución integrada: equivalencia con la distribución tangente

La distribución integrada $\tau_t(\ln \omega)$, definida en las ecuaciones 3.30 y 3.32, es función de la constante de normalización $\tilde{\alpha}_t$, que aparece en la ecuación 3.28. La imposición del valor de $\tilde{\alpha}_t$ como el doble del valor máximo de la tangente de pérdida tiene por objeto garantizar la continuidad de la función de distribución integrada. En efecto, si (ver ecuación 3.30)

$$\text{tg } \varphi_N(\omega_t) = 0.5$$

las dos expresiones dadas por la ecuación 3.32 conducen al mismo valor para la función de distribución integrada, es decir,

$$\tau_t(\ln \omega_t) = 1/\omega_t$$

dando lugar a una función continua en la frecuencia del máximo.

La propiedad de continuidad de la función τ_t es condición necesaria para demostrar la equivalencia entre dicha magnitud y la función de distribución tangente $\Psi_t(\ln \tau)$ (ver ecuación 3.18). En efecto, si τ_t fuese discontinua en $\ln \omega_t$, entonces el cálculo de la función de distribución tangente para $\tau = 1/\omega_t$, a partir de la expresión (ver ecuación 3.10)

$$\frac{1}{\pi} \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \{ \text{tg } \varphi[a + \iota/(1/\omega_t)] - \text{tg } \varphi[-a + \iota/(1/\omega_t)] \}$$

queda indeterminado.

Por otra parte, la analiticidad de τ_t permite calcular una expresión de la función de distribución tangente en términos de la función de distribución integrada. Para ello, debe tenerse en cuenta que

- i) la fricción interna, definida a través de la ecuación 3.4, es una función impar, es decir

$$\operatorname{tg} \varphi(-\omega) = -\operatorname{tg} \varphi(\omega)$$

- ii) toda función real y analítica es continua en la conjugación de argumentos complejos, esto es,

$$f(a \pm ib) = f^{(R)}(a, b) \pm f^{(I)}(a, b)$$

donde $f^{(R)}$ y $f^{(I)}$ son las extensiones al campo complejo de la función f , es decir, su parte real e imaginaria, respectivamente.

Por lo tanto, considerando las propiedades enumeradas en los puntos i) y ii), junto con las ecuaciones 3.10 y 3.28 a 3.30, se puede demostrar que

$$\begin{aligned} \Psi_t(\ln \tau) &= \frac{1}{\pi} \lim_{a \rightarrow 0^+} [\operatorname{tg} \varphi(a + i/\tau) - \operatorname{tg} \varphi(-a + i/\tau)] = \\ &= 2 \frac{\tilde{\alpha}_t}{\pi} \frac{\frac{\tau_t^{(I)}(\tau)}{\tau} \left[1 + \left(\frac{\tau_t^{(I)}(\tau)}{\tau} \right)^2 + \left(\frac{\tau_t^{(R)}(\tau)}{\tau} \right)^2 \right]}{\left[1 + \left(\frac{\tau_t^{(I)}(\tau)}{\tau} \right)^2 - \left(\frac{\tau_t^{(R)}(\tau)}{\tau} \right)^2 \right]^2 + 4 \left(\frac{\tau_t^{(R)}(\tau)}{\tau} \right)^2 \left(\frac{\tau_t^{(I)}(\tau)}{\tau} \right)^2} \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

donde $\tau_t^{(R)}(\tau)$ y $\tau_t^{(I)}(\tau)$ son los valores límites de la parte real e imaginaria, respectivamente, de la función τ_t evaluada en $(a + i/\tau)$, cuando el parámetro a tiende a cero.

El análisis completo de la ecuación C.1 es muy complicado, pero, por ejemplo, puede considerarse el caso de un único tiempo de relajación, en el cual, obviamente,

$$\tau_t(\ln \omega) = \tau_t = \text{cte}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \tau_t^{(R)} &= \tau_t \\ \tau_t^{(I)} &= 0 \end{aligned} \quad \forall \omega$$

y la ecuación C.1 se transforma en una función delta de Dirac, centrada en $\ln \tau = \ln \tau_t$ y con un prefactor igual a $\tilde{\alpha}_t$ (ver Apéndice B), la cual coincide, como era de esperarse, con la expresión dada por la ecuación 3.26.

Agradecimientos

Desco expresar mi agradecimiento

- Al Dr. Francisco Povolo, por haber dirigido este trabajo, y por haber impulsado mi formación científica.
- Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Proyecto Multinacional de Investigación y Desarrollo en Materiales (OEA-CNEA) y a la Fundación Antorchas, por el aporte económico brindado para la realización de este trabajo.
- A la Dra. Élide Hermida, por haberme ayudado con algunos temas y por haberme mostrado un estilo de profesionalismo.
- Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), institución de la cual fui becaria durante el desarrollo de este trabajo.
- A Silvia Goyanes, Gerardo Rubiolo, Hugo Mosca, Patricia Bozzano y Osvaldo Lambri, por su apoyo incondicional y por “bancarme” en los momentos difíciles.
- Y, particularmente, al Sr. R. Galante, cuya ayuda y colaboración permanente contribuyeron a la realización de este trabajo.