



Universidade de Vigo

**Pruebas aceleradas para la fiabilidad de materiales.
Superposición Tiempo/Temperatura**

Por

Manuel Antonio Meneses Freire

*Proyecto presentado en el cumplimiento de los requisitos para culminar el Master en
Técnicas Estadísticas de la Universidad de La Coruña*

Director:

Dr. Salvador Naya Fernández

Junio del 2012

RESUMEN

Las pruebas aceleradas aplicadas a materiales poliméricos hacen que los tiempos de fallos sean menores a medida que las temperaturas a las que están dispuestos aumentan a partir de la temperatura de diseño. Las relaciones, Arrhenius-Exponencial, Arrhenius-Weibull y Arrhenius-Lognormal modelizan los tiempos de fallos incluyendo a la temperatura como variable de aceleración; se ha analizado un ejemplo con tiempos de fallo en un dispositivo observando que el ajuste Arrhenius-Lognormal es el más adecuado.

En este trabajo se propone un nuevo método para la construcción de la curva maestra en estudios de Superposición Tiempo/Temperatura (TTS), el método basado en derivadas, y se compara con modelos clásicos como el Arrhenius y el de Williams-Landel-Ferry, comprobando su mejor comportamiento.

AGRADECIMIENTOS

El don del agradecimiento es el más maravilloso que Dios me ha dado, por lo que permito agracer sinceramente a todas la personas que han hecho posible la culminación del Master:

* Al Dr. Salvador Naya Fernández, Director de este trabajo, a más de su gentileza, por el valioso aporte de sus conocimientos y el saber guiar para cumplir mis objetivos en la aplicación de Herramientas Estadísticas a la Ingeniería Industrial.

* Al Dr. Germán Aneiros Pérez, Coordinador del Master de la Universidad de La Coruña, a más de ser un excelente Profesor, por bridarme su amistad, ayuda y comprensión.

* Al grupo de Investigación de Análisis Térmico de la Escuela Politécnica Superior, Campus de Ferrol, Universidad de La Coruña, a Ramón Artiaga, Jorge López, Carlos Gracia y Javier Tarrío Saavedra, con quienes quedo muy complacido por saber compartir sus amplias experiencias en el tema de polímeros y dar la oportunidad de formar parte de sus investigaciones.

* A todos los Profesores del Master, de quienes estoy muy convencido que son los mejores, por sus conocimientos científicos, experiencias y la buena metodología que poseen para impartir el aprendizaje de la Estadística y sus aplicaciones.

* A los compañeros del Master, Pablo, Izabel, Alberto, Mónica y especialmente a Jóse, por sus ayudas y buen compañerismo

* A todos los Compañeros Profesores y Amigos de la Universidad Nacional de Chimborazo, y de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo del Ecuador, por su ayuda y apoyo incondicional .

* A todos los familiares y amigos, por su confianza y apoyo moral para lograr los objetivos planteados.

DEDICATORIA

Para que el amor y la confianza
en nuestro Padre del Cielo siga
reinando por siempre, dedico el
trabajo a mis Padres, mi Esposa
y a nuestros hijos David y Paolo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GENERAL	3
2.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2.2. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	4
3. PRUEBAS ACELERADAS EN FIABILIDAD DE MATERIALES	5
3.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES	5
3.2. FUNCIONES UTILIZADAS EN FIABILIDAD	6
3.3. PRUEBAS ACELERADAS	7
3.3.1. VERIFICACIÓN PRELIMINAR DE LOS DATOS	9
3.3.2. ESTIMADORES NO PARAMÉTRICOS DE KAPLAN - MEIER	10
3.3.3. LINEALIZACIÓN DE LAS FUNCIONES DE FIABILIDAD	11
3.3.4. AJUSTE DEL MODELO DE REGRESIÓN	15
3.3.4.1. RELACIÓN DE ARRHENIUS	15
3.3.4.2. MÉTODO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD PARA DATOS CENSURADOS POR LA DERECHA	19
3.3.4.3. ADECUACIÓN DEL MODELO DE REGRESIÓN AJUSTADO	20
3.4. PRUEBA DE VIDA ACELERADA: APLICACIÓN	22
4. SUPERPOSICIÓN TIEMPO/TEMPERATURA	31
4.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES	31
4.2. ECUACIÓN DE WILLIAMS, LANDEL Y FERRY	37
4.3. SUPERPOSICIÓN TIEMPO/TEMPERATURA: Curva Maestra.	38
4.3.1. CURVA MAESTRA: Exploración de datos sobre el Poliestireno (PS)	39
4.3.2. CURVA MAESTRA: Método de Williams, Landel y Ferry	42
4.3.3. CURVA MAESTRA: Método de Arrhenius	47
4.3.4. CURVA MAESTRA: Método por Desplazamiento De Derivadas	51

4.3.5. INTERVALOS DE CONFIANZA BOOTSTRAP: Comparación de Curvas Maestras	57
5. CONCLUSIONES	61
A. APÉNDICE	63
A.1. Contribución para la verosimilitud de las observaciones censuradas.	63
A.1.1. Observaciones censuradas por intervalo	63
A.1.2. Observaciones censuradas por la izquierda.	63
A.1.3. Observaciones censuradas por la derecha	63
A.2. Razón y perfiles de verosimilitud	64
B. APÉNDICE	65
B.1. Regresión por B-Splines	65
B.2. Métodos bootstrap para estimar intervalos de confianza.	68
B.3. Curva Maestra por el método de Derivadas. Comparación por dos modelos de regresión	69
B.4. Modelos B-Splines ajustados de las curvas maestras y de las curvas del módulo G'.	72
B.5. Estimación de las constantes del modelo de Williams, Landel y Ferry	75
B.6. Estimación de la energía de activación E_a del modelo de Arrhenius.	76
C. APÉNDICE	78
C.1. Destalles del software utilizado	78
D. APÉNDICE	79
D.1. Resumen de notación	79
BIBLIOGRAFÍA	81

ÍNDICE DE FIGURAS

3.1. Curva de la bañera	7
3.2. Censura por la derecha	9
3.3. Censura por la izquierda	9
3.4. Tiempos de fallas versus Temperaturas en °C	23
3.5. Fiabilidad, método de Kaplan - Meier	24
3.6. Linealización, ajuste de los modelos de regresión, $S(t)$ es supervivencia, Φ^{-1} son cuantiles de la normal estándar	24
3.7. Fiabilidad por niveles de temperatura, $S(t)$ es supervivencia, Φ^{-1} son cuantiles de la normal estándar	25
3.8. Cuantiles, Residuos estandarizados versus Normales	28
3.9. Linealización de fiabilidad de residuos Cox-Snell; supervivencia (e) frente a la supervivencia $KM(e)$, e son residuos de Cox-Snell	29
3.10. Extrapolación de tiempos de fallos para el Dispositivo Clase A	30
4.1. Esquema de estructura de un polímero lineal, policloruro de vinilo (PVC)	32
4.2. Diferencias en la estructura de un termoplástico amorfo y uno semicristalino	32
4.3. Esquema del proceso de enfriamiento de un polímero amorfo y uno semicristalino y cambios dimensionales asociados a cambios estructurales	33
4.4. Poliestireno (PS)	33
4.5. Efecto Poisson	35
4.6. Regiones de comportamiento del cuerpo	36
4.7. Formas de trabajo en DMA	39
4.8. Esquema de un equipo para DMA	40
4.9. Equipo de procesamiento de datos para DMA del Laboratorio de Análisis Térmico de la Escola Politécnica Superior, Campus de Ferrol, Universidade a Coruña	41
4.10. Gráfico exploratorio del Poliestireno (PS)	41
4.11. Factor de desplazamiento horizontal de Williams, Landel y Ferry (W-L-F)	42
4.12. W-L-F, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'	43
4.13. W-L-F, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'	43
4.14. W-L-F, desplazamiento horizontal y vertical de las curvas del módulo elástico G'	44
4.15. W-L-F, gráfico residual y normalidad de residuos	46
4.16. Ajuste B-Splines de la Curva Maestra de W-L-F	46
4.17. Factor de desplazamiento horizontal de Arrhenius	47
4.18. Arrhenius, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'	48
4.19. Arrhenius, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'	48

4.20. Arrhenius, desplazamiento horizontal y vertical de las curvas del módulo elástico G'	49
4.21. Arrhenius, gráfico residual y normalidad de residuos.	50
4.22. Ajuste B-Splines de la Curva Maestra de Arrhenius	51
4.23. Ajuste B-Splines de las curvas del módulo elástico G'	52
4.24. Derivada del módulo elástico G'	52
4.25. Factor de desplazamiento horizontal del método de derivadas	53
4.26. Método de derivadas. Desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'	54
4.27. Método de derivadas. Desplazamiento horizontal y vertical de las curvas del módulo elástico G'	55
4.28. Gráfico residual y normalidad de residuos	56
4.29. Ajuste B-Splines de la Curva Maestra del método de las Derivadas	57
4.30. Curvas Maestras por los tres métodos, W-L-F, Arrhenius, Desplazamiento de Derivadas	58
4.31. Longitudes de los intervalos de confianza de W-L-F, Arrhenius y Desplazamiento de Derivadas	59
4.32. Intervalos de confianza bootstrap del 95 %, diferencia de las longitudes de los intervalos de confianza de W-L-F y del método de las Derivadas	60
A.1. Probabilidad de fallo para datos censurados	63
B.1. Seis bases de Natural Splines	67
B.2. Seis bases de B-Splines	67
B.3. Residuos del modelo polinómico de séptimo grado.	71
B.4. Ajustes B-Splines y Regresión Polinomial de grado 7	71
B.5. Ajuste lineal, constantes del modelo de W-L-F.	76
B.6. Ajuste lineal, energía de activación (E_a) del modelo Arrhenius	77

ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Datos de tiempos de vida acelerada con temperatura, en Dispositivos Clase A, 1 = completo y 0 = censurado por la derecha	22
3.2. Criterio AIC de Arrhenius-Exponencial, Arrhenius-Weibull y Arrhenius-Lognormal.	26
3.3: Parámetros estimados por Máxima Verosimilitud (MV) del modelo Lognormal para cada nivel de Temperatura	27
3.4: Parámetros estimados de Máxima Verosimilitud (MV) del modelo Lognormal con el parámetro de escala σ constante e independiente de los niveles de esfuerzo.	27
3.5: Estimaciones de los tiempos de fallos con intervalos de confianza del 95 %	30
4.1: Logaritmo del factor de desplazamiento horizontal de W-L-F y temperaturas (°C).	42
4.2: W-L-F, logaritmo del factor de desplazamiento vertical.	44
4.3: Logaritmo del factor de desplazamiento horizontal de Arrhenius y temperaturas .	47
4.4: Arrhenius, logaritmo del factor de desplazamiento vertical.	49
4.5: Logaritmo del factor de desplazamiento horizontal por método de derivadas, y temperaturas en °C	53
4.6: Método de derivadas, logaritmo del factor de desplazamiento vertical	54

1

INTRODUCCION

La Industria necesita de nuevos desarrollos tecnológicos y científicos para la creación de nuevos materiales poliméricos con propiedades que cumplan satisfactoriamente los estándares de calidad y fiabilidad.

Siguiendo el contexto de la calidad en el tiempo, también llamada fiabilidad, el presente trabajo se centra en dar estimaciones de los tiempos de fallo de materiales poliméricos, y concretamente se estimará una curva llamada Curva Maestra para la clase de polímeros amorfos lineales.

Los polímeros naturales provenientes del reino vegetal o animal, como la seda, lana, algodón, celulosa, almidón, caucho natural (latex o hule), madera, ácidos nucleicos como el adn entre otros, han sido de mucha importancia para la industria a nivel mundial. A medida que avanza la ciencia aparecen los polímeros artificiales como resultado de modificaciones mediante procesos químicos, de ciertos polímeros naturales como por ejemplo la nitrocelulosa, etonita, etc. Los polímeros sintéticos son obtenidos por procesos de polimeración controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular como: nylon, polietileno, cloruro de polivinilo, polimetano, poliestireno, etc.

Los materiales poliméricos son en mayor o menor medida susceptibles a los cambios de temperatura, sus propiedades y comportamiento varían en función de la temperatura, de ahí la importancia de su utilización con fines industriales. La aplicación de pruebas aceleradas mediante esfuerzos con temperaturas resulta ser un método eficiente para realizar estimaciones de tiempos de fallo de materiales poliméricos con determinadas propiedades.

El análisis mecánico dinámico (DMA) permite estudiar la variación de algunas propiedades mecánicas de los polímeros (módulo elástico o de almacenamiento G') en función de la temperatura, pudiendo utilizar estos valores en el diseño y cálculo de piezas en determinadas condiciones térmicas.

En el tercer capítulo se realiza una aplicación de pruebas aceleradas para estimar tiempos de fallo de un dispositivo clase A. Este dispositivo, al ser sometido a esfuerzos con temperaturas que van desde 10°C hasta 80°C tiene los tiempos de fallo cada vez menores. La relación de Arrhenius, la teoría sobre los estimadores no paramétricos de Kaplan-Meier, residuos de Cox-Snell y la utilización de las funciones de supervivencia de la librería survival del software R, facilitan el análisis estadístico y se obtiene el mejor ajuste de entre los modelos Arrhenius-Exponencial, Arrhenius-Weibull y Arrhenius-Lognormal para realizar las estimaciones de dichos tiempos de fallo.

En el cuarto capítulo, el Principio de Superposición Tiempo/Temperatura (TTS) establece que las curvas pueden ser exactamente superpuestas moviéndose horizontalmente a lo largo del eje del logaritmo del tiempo o de la frecuencia; Ferry en 1950 descubre la necesidad del desplazamiento vertical debido a cambios de densidad con la temperatura.

Del gráfico exploratorio del módulo elástico G' del poliestireno (PS) frente a las frecuencias, se elige una curva de referencia que permanece fija en el dominio de frecuencias, las demás curvas son desplazadas horizontal y verticalmente hacia la curva de referencia, obteniéndose de este modo la curva maestra. Los desplazamientos horizontales de las curvas se realizan por tres métodos, de Williams-Landel-Ferry, Arrhenius y **se propone un nuevo método por desplazamientos de derivadas de la curvas**. Una vez realizados los desplazamientos horizontales, los desplazamientos verticales se realizan por un solo método de distancia de curvas; de este modo se obtienen tres curvas maestras.

Se utilizan ajustes de B-Splines con la función `gam()` de la librería `mgcv` del software R, y los intervalos de confianza bootstrap son las herramientas estadísticas para realizar comparaciones significativas entre las curvas maestras de los tres métodos. La curva maestra elegida será la evidencia de las cinco regiones de comportamiento del poliestireno (PS).

2

OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL:

Determinar por pruebas aceleradas y mediante el principio de Superposición Tiempo/Temperatura la fiabilidad de materiales utilizando herramientas estadísticas y proponiendo un método alternativo.

2.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Analizar estadísticamente los tres modelos de pruebas aceleradas: Arrhenius- Exponencial, Arrhenius-Weibull, Arrhenius-Lognormal y seleccionar el más adecuado para la modelización de la distribución de los tiempos de fallo del dispositivo Clase A.
- Construir las curvas maestras del Poliestireno (PS) por los métodos, de Williams-Landel- Ferry y Arrhenius, utilizando los desplazamientos horizontales calculados de sus ecuaciones respectivamente, y los desplazamientos verticales calculados por distancias verticales entre curvas.
- Realizar ajustes con B-Splines de las curvas del módulo elástico G' con la función $\text{gam}()$ de la librería `mgcv` del software R, para el ajuste de más cantidad de puntos a las curvas y para que sus derivadas sean suaves.
- Construir la curva maestra del Poliestireno (PS) por el método propuesto de Desplazamiento de Derivadas, utilizando los desplazamientos horizontales de las derivadas del módulo elástico G' y los desplazamientos verticales calculados por distancias verticales entre las curvas.
- Realizar ajustes con B-Splines de las curvas maestras de W-L-F, Arrhenius y del método de Desplazamiento de Derivadas, mediante la función $\text{gam}()$ de la librería `mgcv` del software R, para la obtención de los intervalos de confianza bootstrap.
- Seleccionar de entre los métodos, W-L-F, Arrhenius y del propuesto de Desplazamientos de Derivadas, el más adecuado para representar la curva maestra del Poliestireno, utilizando la mínima de las curvas de las longitudes de los tres intervalos de confianza bootstrap.

2.2. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN:

- Comparación del método propuesto mediante un diseño en el laboratorio con diferentes materiales poliméricos.
- Interpretar en el contexto de pruebas aceleradas las salidas del método propuesto para la fiabilidad de los materiales poliméricos en el envejecimiento.
- Interpretación de los parámetros de las derivadas con objeto de analizar procesos solapados.
- Trasladar este trabajo a la fatiga de materiales.

PRUEBAS ACELERADAS EN FIABILIDAD DE MATERIALES

3.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Tiempo de fallo.- El tiempo de fallo o de falla, esta constituido por los siguientes elementos: un tiempo inicial, una escala de medida y un evento de interes (fallo). El término **fallo** surge en el contexto de análisis de fiabilidad, en el cual se busca modelar el tiempo hasta el fallo de algunos equipos o componentes. El tiempo inicial es un tiempo de inicio de estudio, y debe estar definido de forma precisa.

Una escala de medida es el tiempo real (reloj). Es muy importante definir el tiempo de fallo antes de empezar un estudio de análisis de supervivencia, aunque en alguna situación la definición de fallo es clara, como la muerte en estudios clínicos.

En Ingeniería existe interés en observar el comportamiento de los productos fabricados. Sobre todo interesa estudiar las causas por que los productos fallen, los efectos que producen los fallos y los aspectos de diseño, fabricación y mantenimiento que pueden afectar a los fallos. Uno de los objetivos en la industria es diseñar y mantener un producto de forma tal que dure el mayor tiempo posible.

Calidad de un producto¹³.- Según la Norma Internacional ISO 8402, la calidad de un producto es el conjunto de características que le confieren la aptitud para satisfacer las necesidades establecidas y las implícitas. Estas necesidades pueden comportar aspectos relativos a su aptitud de uso, la seguridad, el respeto al medio ambiente y en muchos casos la fiabilidad.

Fiabilidad de un producto¹³.- Capacidad de los productos o servicios de comportarse de la forma requerida bajo condiciones establecidas y durante un tiempo establecido. Dicho de otro modo, es la permanencia de la **Calidad** de los productos o servicios a lo largo del tiempo.

La Calidad garantiza que el producto sale de fábrica en buenas condiciones y la fiabilidad garantiza que el producto permanezca en buenas condiciones durante un periodo razonable de tiempo. Por tanto, la Calidad carece de la dependencia temporal de la Fiabilidad. Esta dependencia temporal introduce una incertidumbre en la definición de fiabilidad, es decir, saber si un producto funcionará a lo largo de un periodo de tiempo es una cuestión de probabilidad.

Fiabilidad de un producto.- Es la probabilidad de que un producto se comporte adecuadamente durante un tiempo establecido. En consecuencia, es necesario el uso de la Probabilidad y la Estadística en el estudio de la Fiabilidad. Este estudio se va a basar en la observación del patrón de los tiempos de fallo de los productos (tiempos de vida). La

Estadística de la Fiabilidad se enmarca dentro del **análisis de datos de supervivencia**.

3.2. FUNCIONES UTILIZADAS EN FIABILIDAD

En Estadística, habitualmente, se usan la función de densidad y la función de distribución para modelar una población de interés.

En Fiabilidad, estas funciones se complementan con la función de supervivencia (o de fiabilidad), la tasa de fallos y la tasa de fallos acumulada, entre otras.

Definiciones:

Sea **T** la variable aleatoria (V.A) que denota el tiempo de duración de un producto hasta que se produce un fallo. Suponiendo que dicha variable es continua, $f(t)$ denotará su **función de densidad** y su **función de distribución** será:

$$F(t) = P(T \leq t) = \int_0^t f(t)dt$$

La **Función de Fiabilidad** o **supervivencia** se define como:

$$S(t) = P(T \geq t) = \int_t^{\infty} f(t)dt = 1 - F(t)$$

y denota la probabilidad de que una componente funcione más allá de un instante t .

La **tasa de fallos** se define como:

$$h(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(t \leq T < t + \Delta t | T \geq t)}{\Delta t} = \frac{f(t)}{S(t)}$$

y denota la probabilidad de fallo instantánea, dado que la componente funciona en el momento actual t .

La **tasa de fallos acumulada** se define como:

$$H(t) = \int_0^t h(t)dt$$

y es de gran utilidad para decidir si una componente tiene tasa de fallo creciente, constante o decreciente; es una línea horizontal en el caso constante, crece más rápido que la hori-

zonal si es creciente y más despacio si es decreciente.

Se consideran las siguientes relaciones entre las funciones. Sea T una variable aleatoria continua y no negativa, se tiene que:

$$\begin{aligned}h(t) &= \frac{f(t)}{S(t)} = -\frac{d}{dt}(\ln S(t)) \\H(t) &= \int_0^t h(t)dt = -\ln S(t) \\S(t) &= \exp(-H(t)) = \exp\left(-\int_0^t h(u)du\right)\end{aligned}$$

Las tres formas de fallo básicas se combinan para generar la curva de bañera, típica en fiabilidad.

La primera zona se denomina de mortalidad infantil, la siguiente zona de vida útil y finalmente la zona de desgaste.

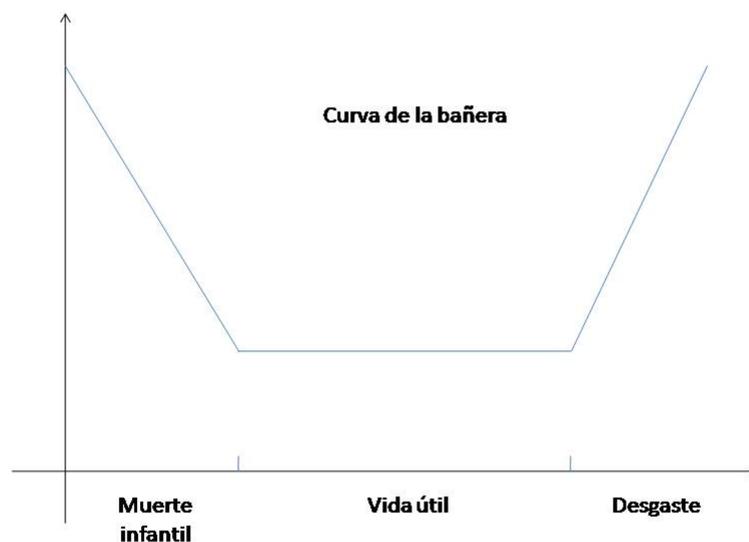


Figura 3.1: Curva de la bañera

3.3. PRUEBAS ACELERADAS

Prueba acelerada.- El propósito principal del proceso de una prueba acelerada es alcanzar la mejora de la fiabilidad tan pronto como sea posible. Ya que no conocemos la naturaleza precisa de las debilidades futuras de un producto, se debe recurrir a la aplicación de un surtido variado de esfuerzos. La suposición básica es que sometiendo un producto a esfuerzo elevado provocará que los fallos ocurran más rápidamente.

Por ejemplo, en una reacción química en que se ha encontrado que la tasa de reacción se incrementa exponencialmente con la temperatura (de acuerdo con la relación de Arrhenius, a la que nos referiremos con detalle más adelante). Por tanto, la prueba acelerada puede considerarse como una herramienta de productividad; un gran número de fallos ocurrirá en un tiempo más corto (como se analizará más adelante).

Datos censurados.- Al realizar un análisis general en tiempos de vida se espera utilizar todos los datos que se encuentren disponibles, pero en el análisis de tiempos de vida a menudo ocurre que todos o algunos de los datos presentan el problema de estar incompletos o incluyen incertidumbre respecto a cuándo ocurrió la falla.

Por esto, los datos de vida serán clasificados en dos categorías: Completos o no censurados (toda la información está disponible), y censurados (en donde un poco de la información está perdida).

Un dato o una observación en el tiempo t se dice que **es completo** si representa el tiempo “exacto” en el que ocurrió la falla de la unidad o individuo (tiempo de vida).

En muchos casos cuando los datos de vida son analizados, y todas las unidades o individuos en la muestra podrían no haber fallado (el evento de interés no fue observado) o los tiempos exactos de vida (tiempos en que ocurrieron las fallas) de las unidades no son todos conocidos, se denominan **datos censurados**.

Se introduce una notación para los datos censurados, se supone que n individuos tienen tiempos de vida representados por las variables aleatorias T_1, T_2, \dots, T_n , donde t_i es el tiempo de vida o tiempo censurado. Por otro lado, sea la variable

$$\delta_i = I(T_i = t_i) = \begin{cases} 1 & T_i = t_i \\ 0 & T_i > t_i \end{cases},$$

llamada indicador de censura o indicador de estado para t_i , que indica t_i es observado en el tiempo de vida, $\delta_i = 1$ o presenta censura de tiempo, $\delta_i = 0$.

Los principales tipos de censura que suelen considerarse son: censura por la derecha, por la izquierda y por intervalo.

Datos censurados por la derecha.- Se define así porque el límite inferior en el tiempo de vida es válido para algunos individuos. Los datos censurados por la derecha pueden ocurrir por varias razones:

- Cuando las pruebas se planifican, como por ejemplo, si se decide terminar la prueba antes de que todos los artículos tengan fallas.
- Cuando las pruebas no se planifican, este tipo de censura ocurre si el tiempo exacto de vida t de un individuo no es observado, pero se conoce que excedió un cierto tiempo, por ejemplo, t^+ (Figura 3.2).



Figura 3.2: Censura por la derecha

Datos censurados por la izquierda.- Este tipo de censura resulta cuando se sabe que el tiempo exacto t de la falla de una unidad ocurrió antes de un cierto tiempo, digamos t^+ (ver Figura 3.3). Por ejemplo, se puede conocer que cierta unidad falló antes de las 100 horas pero no se conoce exactamente cuándo. En otras palabras, tal unidad podría haber fallado en algún tiempo entre 0 y 100 horas. Esto es idéntico a datos censurados por intervalos en los cuales el tiempo de inicio del intervalo es cero, como se describe posteriormente.



Figura 3.3: Censura por la izquierda

Datos censurados por intervalos.- Empezaremos por considerar un sistema donde cada individuo $i = 0, 1, 2, \dots, n$ es observado a lo largo de un tiempo pre-especificado $0 = a_{i0} < a_{i1} < \dots < a_{im} < \infty$, si los individuos no han presentado fallas en el tiempo $a_{i,j-1}$ ($J = 1, \dots, m_i$) se observa al tiempo a_{ij} . En este caso, se desconoce el tiempo exacto en que ocurre la falla de una unidad, la única información que se tiene es que la falla se presenta en un cierto intervalo de tiempo $(a_{i,j-1}, a_{ij}]$. Los datos observados se encuentran en el intervalo $(U_i < T_i < V_i)$, así que se dice que los tiempos de vida son censurados por intervalos.

3.3.1. VERIFICACIÓN PRELIMINAR DE LOS DATOS

El primer paso es el análisis preliminar de los datos obtenidos en una prueba acelerada. Su objetivo es verificar la existencia de posibles problemas en los datos que se pueden observar gráficamente.

Para ello se construye un gráfico de dispersión con los puntos que le permiten la búsqueda de errores graves, y la detección de existencia de datos diferentes a la mayoría, es decir, la presencia de valores extremos.

En general, para las pruebas que consideren sólo un modo de fallo, tiempo y tipo de censura pre-establecida se espera observar dos características importantes en este paso. La primera es que un número mayor de productos fallen cuando son sometidos a temperaturas de aceleración más altas, y la segunda, la variabilidad es menor en los datos para las temperaturas altas.

3.3.2. ESTIMADORES NO PARAMÉTRICOS DE KAPLAN-MEIER

En el campo de la Estadística Médica, no se debe olvidar la cooperación entre *Paul Meier* y *Edward L. Kaplan*²⁰, este último investigador introdujo una forma de estimar la supervivencia de los pacientes que hoy es aceptada internacionalmente. En una publicación de junio de 1958 en *The American Statistical Association*, se dio a conocer un método para estimar la supervivencia de un paciente, tomando en consideración que algunos participantes fallecen en el transcurso de los ensayos clínicos en que participan, mientras otros fallecen tras la finalización de dichos ensayos. Este método, denominado “operador matemático de Kaplan-Meier”, es utilizado en la actualidad por todos los estudios médicos y en parte en la Ingeniería. Sus estimadores no paramétricos se definen a continuación.

Sean t_1, t_2, \dots, t_n los tiempos de fallo en la muestra (incluyendo censura).

- El estimador de Kaplan-Meier para la función de fiabilidad es:

$$\hat{S}(t) = \prod_{t_i \leq t} \left(1 - \frac{d_i}{n_i}\right),$$

donde n_i denota el número de componentes que no han fallado hasta t_i y d_i denota el número de componentes que han fallado en el intervalo $(t_i, t_{i+1}]$.

- El estimador de Kaplan-Meier para la tasa de fallos acumulada es:

$$\hat{H}(t) = -\ln(\hat{S}(t))$$

Se sugiere que las curvas de supervivencia (fiabilidad) para cada nivel de aceleración sean generadas en el mismo gráfico. Este procedimiento posibilita la comparación de las curvas, unas frente otras. Además, es posible verificar la forma funcional que estas curvas asumen, posibilitando así constatar si los datos realmente pueden ser modelados por una única distribución de probabilidad.

3.3.3. LINEALIZACIÓN DE LAS FUNCIONES DE FIABILIDAD

Este procedimiento es realizado con dos objetivos principales:

- Seleccionar la distribución de probabilidad que mejor modele los tiempos de fallo. En este caso la distribución más adecuada produce gráficos aproximadamente lineales. Para el caso de modelos no adecuados la violación de linealidad puede ser verificada visualmente.
- Verificar indicios de violación de la igualdad de los parámetros de escala del modelo de regresión. En la práctica, es posible verificar si los parámetros son aproximadamente iguales, observando si hay un cierto paralelismo entre las curvas del gráfico, generadas a partir de las funciones de fiabilidad linealizadas.

Una cantidad grande de modelos paramétricos son utilizados en el análisis de datos de tiempo de fallo. Pero algunas distribuciones de probabilidad ocupan un papel importante en esta clase de modelos, por ser ampliamente utilizadas en un gran número de situaciones prácticas. En este estudio se hace énfasis en las distribuciones exponencial, weibull y la lognormal, como las más útiles en la práctica de análisis de datos acelerados.

Distribución exponencial.- Una distribución exponencial describe situaciones en que la función de tasa de fallo es constante, y es el modelo probabilístico más simple para modelar los tiempos de fallo. Esta distribución ha sido utilizada para describir adecuadamente el tiempo de vida de aceites aislantes y dieléctricos, entre otros.

Una variable aleatoria T tiene distribución exponencial con tiempos medios de fallo $\eta \geq 0$, si su función de densidad es dada por:

$$f(t) = \frac{1}{\eta} \exp\left(-\frac{t}{\eta}\right), t \geq 0$$

donde el parámetro $\eta > 0$ es tiempo medio de fallo y tiene la misma unidad de medida del tiempo de fallo t . *Para el caso $\eta = 1$ se denomina función de densidad estándar.*

La función de fiabilidad está dada por:

$$S(t) = \exp\left(-\frac{t}{\eta}\right)$$

Y la función de tasa de fallo tiene la siguiente forma:

$$h(t) = \frac{1}{\eta}, t \geq 0$$

La forma *linealizada de la función de fiabilidad* de la distribución exponencial es la siguiente:

$$-\ln(S(t)) = \frac{t}{\eta}$$

En este caso, $-\ln(S(t))$ es una función lineal de t . El gráfico de $-\ln(\hat{S}(t))$ versus t , con $\hat{S}(t)$ siendo un estimador de Kaplan-Meier, deberá ser una recta que pasa por el origen cuando el modelo exponencial sea adecuado para modelar los datos de tiempo de fallo.

Distribución de Gumbel (o de valor extremo).- En contraste con las demás distribuciones aquí estudiadas, la distribución de Gumbel asigna probabilidad no nula a los valores negativos, por lo que no es en principio conveniente para modelizar variables aleatorias positivas como el tiempo de fallo. Sin embargo, si σ es pequeño respecto a μ puede usarse en la práctica con éste fin. En todo caso se expone aquí principalmente para su relación con la siguiente distribución, la de Weibull.

Una variable aleatoria T tiene distribución de Gumbel de parámetros μ, σ si sus funciones de densidad, de probabilidad, distribución y tasa de fallos están dadas por:

$$f(t) = \frac{1}{\sigma} \varphi_{\text{Gumb}} \left(\frac{t-\mu}{\sigma} \right)$$

$$F(t) = \frac{1}{\sigma} \Phi_{\text{Gumb}} \left(\frac{t-\mu}{\sigma} \right)$$

$$h(t) = \frac{1}{\sigma} \exp \left(\frac{t-\mu}{\sigma} \right)$$

Donde $t, \mu \in \mathbb{R}$, y $\sigma > 0$, además $\Phi_{\text{Gumb}}(t) = 1 - \exp(-\exp(t))$ y $\varphi_{\text{Gumb}}(t) = \exp(t - \exp(t))$ son las funciones de distribución y densidad de Gumbel estándar ($\mu = 0, \sigma = 1$), respectivamente.

Distribución de Weibull.- Esta distribución es ampliamente utilizada para modelar tiempos de fallo de productos compuestos por varios artículos, cuyo fallo ocurre cuando el primer artículo falla. Otra característica que contribuye a un gran uso de ésta distribución es la variedad de formas que asume en función de sus parámetros, todas con tasa de fallo monótona, esto es, creciente, decreciente o constante.

Una variable aleatoria T tiene distribución de Weibull si su función de densidad de probabilidad está dada por:

$$f(t) = \frac{\gamma}{\eta} t^{\gamma-1} \exp\left(-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\gamma\right), t \geq 0,$$

donde $\gamma > 0$ es parámetro de forma, $\eta > 0$ es un parámetro de escala.

La función de fiabilidad de la distribución de Weibull se da de la siguiente forma:

$$S(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\gamma\right)$$

Su función de tasa de fallos es:

$$h(t) = \left(\frac{\gamma}{\eta}\right) \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\gamma-1}, t > 0$$

La *linealización de la función de fiabilidad* de la distribución Weibull, tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} -\ln(S(t)) &= \left(\frac{t}{\eta}\right)^\gamma \\ \ln[-\ln(S(t))] &= -\gamma \ln(\eta) + \gamma \ln(t) \end{aligned}$$

De este modo, $\ln[-\ln(S(t))]$ es una función lineal de $\ln(t)$. El gráfico de $\ln[-\ln(\hat{S}(t))]$ versus $\ln(t)$, debe ser una función aproximadamente lineal en casos en que la distribución de Weibull es más adecuada para los datos de tiempo de fallo analizados; donde $\hat{S}(t)$ es el estimador de Kaplan-Meier de $S(t)$.

Distribución Lognormal.- Esta distribución es bastante utilizada en la práctica de fiabilidad para caracterizar tiempos de fallo de productos, entre los cuales se encuentran la fatiga de metales, de semiconductores, de diodos y de aisladores eléctricos.

Existe una relación entre las distribuciones lognormal y normal, el logaritmo de una variable con distribución lognormal de parámetros μ y σ tiene una distribución normal con media μ y desviación típica σ .

Una variable T tiene distribución lognormal si su función de densidad esta dada por:

$$f(t) = \frac{2}{\sqrt{2\pi t\sigma}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(t)-\mu}{\sigma}\right)^2\right), t > 0$$

donde μ y σ son respectivamente la media y desviación típica del logaritmo de los tiempos de fallo.

La función de fiabilidad de la distribución lognormal es dada por:

$$S(t) = \Phi\left(\frac{-\ln(t)+\mu}{\sigma}\right)$$

donde Φ es la función de distribución normal estándar.

Su función de tasa de fallos tiene la forma implícita:

$$h(t) = \frac{f(t)}{S(t)}$$

La *linealización de la función de fiabilidad* de la distribución Lognormal viene dada por:

$$\Phi^{-1}(S(t)) = \frac{-\ln(t)+\mu}{\sigma}$$

donde $\Phi^{-1}(\cdot)$ corresponde a los valores de los percentiles de la distribución normal estándar. El gráfico de $\Phi^{-1}(\hat{S}(t))$ versus $\ln(t)$ debe ser aproximadamente lineal, con ordenada en el origen $\frac{\mu}{\sigma}$ y pendiente $-\frac{1}{\sigma}$, para casos en que una distribución lognormal tenga mejor ajuste a los datos acelerados.

3.3.4. AJUSTE DEL MODELO DE REGRESIÓN

Los modelos de regresión utilizados en el análisis de tiempo de fallo acelerado, son también llamados de localización y escala. Estos modelos son construidos para el logaritmo de tiempo de fallo T , es decir $Y = \ln(T)$. La principal característica de estos modelos es que los tiempos de fallo $Y = \ln(T)$ tienen distribución con parámetro de localización $\mu(x)$, que depende de la variable de aceleración x , y parámetro de escala $\sigma > 0$ constante. Los modelos de localización y escala tienen la siguiente forma:

$$Y = \mu(x) + \sigma\varepsilon \quad (3.1)$$

donde ε es el error aleatorio independiente de x e $Y = \ln(T)$.

Se puede observar a partir de esta ecuación que el modelo de regresión es lineal para el logaritmo de los tiempos de fallo. El parámetro de escala σ se obtiene a partir de la distribución de probabilidad del modelo de tiempo de fallo y parámetro de localización $\mu(x)$ viene dado por un modelo determinista denominado **relación aceleración/respuesta**. De esta forma los tiempos de fallo T , son obtenidos por las pruebas aceleradas en la escala original y transformados en la escala logarítmica.

3.3.4.1 RELACIÓN DE ARRHENIUS

Inicialmente, en lo que respecta al efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas, el químico Holandés, *Van't Hoff*, observó empíricamente que a cada 10°C de aumento de la temperatura, la velocidad de reacción se duplica. Sin embargo, experimentalmente se observa que en realidad queda entre 2 y 4. Entonces en 1889, el químico sueco *Syante Arrhenius*⁸ propuso otra ecuación empírica que proporciona mejores resultados. La relación de Arrhenius es ampliamente utilizada cuando la variable aceleración en las pruebas aceleradas es la temperatura. Se han encontrado aplicaciones de esta relación en las pruebas con aislantes dieléctricos, semiconductores, baterías, lubricantes, plásticos y lámparas incandescentes, entre otros. La forma general de esta relación está dada por:

$$\tau(T_a) = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT_a}\right) = A \exp\left(\frac{B}{T_a}\right)$$

donde τ es la característica de la vida deseada (media, mediana, percentiles, etc.), T_a es la variable de aceleración (valores en temperatura absoluta = Temp °C + 273.15), E_a es la energía de activación, usualmente en voltios (eV), $k = 8.6171 \times 10^{-5} = \frac{1}{11605}$ es la constante de Boltzmann's en electrón voltios por °C, siendo A y B parámetros de la relación a ser estimados.

Una forma linealizada de esta relación se obtiene:

$$\ln(\tau) = \ln(A) + \frac{1}{T_a} B$$

donde $\ln(A)$ es la ordenada en el origen y B es la pendiente de la recta. T_a es una variable independiente del modelo.

Obsérvese que el parámetro de localización $\mu(x)$ del modelo de regresión de localización-escala tiene la forma de la relación de Arrhenius linealizada.

Modelo Arrhenius - Exponencial

Este modelo combina la distribución de probabilidad exponencial con la relación de Arrhenius. La aplicación de este modelo implica las siguientes suposiciones:

- En cualquier valor de temperatura absoluta T_a , los tiempos de fallo tienen distribución exponencial.
- El tiempo medio η de la distribución de $Y = \ln(T)$ es una función lineal del inverso de la temperatura absoluta T_a , con parámetros $\alpha = \ln(A)$, $\beta = B$ de la siguiente forma:

$$\ln(\eta) = \alpha + \frac{\beta}{T_a}$$

Para una temperatura absoluta determinada T_a , la función de distribución acumulada para los tiempos de fallo de un producto en el tiempo t esta dada por:

$$F(t; T_a) = 1 - \exp \left[-t \exp \left(-\alpha - \beta \left(\frac{11605}{T_a} \right) \right) \right]$$

Los valores de los tiempos relativos a los percentiles para este modelo están dados por:

$$t_p(T_a) = \exp\left(\alpha + \beta\left(\frac{11605}{T_a}\right)\right)[- \ln(1 - p)]$$

donde p es el valor de probabilidad dado por la función de distribución acumulada.

Modelo Arrhenius - Weibull

Este modelo combina la distribución de probabilidad de Weibull con la relación Arrhenius. El uso de este modelo implica las siguientes suposiciones:

- Para cada nivel de aceleración con temperatura absoluta T_a , los tiempos de fallo tienen distribución Weibull, o de forma equivalente el logaritmo del tiempo de fallo del producto, tiene distribución de valor extremo.
- El parámetro γ de la distribución de $Y = \ln(T)$ es constante e independiente de la temperatura absoluta T_a .
- El tiempo medio η de distribución de $Y = \ln(T)$ es una función lineal del inverso de la temperatura absoluta T_a .

Las suposiciones del modelo Arrhenius - Weibull producen una función de distribución acumulada de tiempo de fallo y de los percentiles. Para una determinada temperatura absoluta T_a , la función de distribución acumulada para este modelo está dada por:

$$F(t; T_a) = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{1}{\eta(T_a)}\right]^\gamma\right\} = 1 - \exp\left\{-\left[t \exp\left(-\beta_0 - \beta_1\left(\frac{11605}{T_a}\right)\right)\right]^\gamma\right\}$$

Los valores de los tiempos correspondientes a los percentiles, de acuerdo con la expresión anterior, en este caso están dados por:

$$t_p(T_a) = \exp\left(\beta_0 + \beta_1\left(\frac{11605}{T_a}\right)\right)[- \ln(1 - p)]^{\frac{1}{\gamma}}$$

donde p es el valor de probabilidad dado por la función de distribución acumulada.

Modelo Arrhenius - Lognormal

Este modelo combina la distribución de probabilidad Lognormal con la relación de Arrhenius. El uso de este modelo implica en las siguientes suposiciones:

- En la temperatura absoluta T_a , los tiempos de fallo tienen distribución Lognormal; de forma equivalente el logaritmo de los tiempos de fallo tienen distribución normal:
- La desviación típica σ de la distribución de $Y = \ln(T)$ es constante, o sea, independiente de la variable de aceleración.
- El valor medio $\mu(x)$ de la distribución de $Y = \ln(T)$ es una función lineal de $x = \frac{11605}{T_a}$ de la siguiente forma:

$$\ln[\mu(x)] = \alpha + \beta x$$

Las suposiciones del modelo Arrhenius - Lognormal producen una función de distribución acumulada de tiempo de fallo del producto y de los percentiles. Para una determinada temperatura absoluta T_a , la función de distribución acumulada para este modelo, con $x = \frac{11605}{T_a}$ esta dada por:

$$F(t; T_a) = \Phi \left[\frac{\ln(t) - \mu(x)}{\sigma} \right]$$

donde $\Phi(\cdot)$ es la función de distribución acumulada normal estándar.

Los tiempos correspondientes a los percentiles del modelo Arrhenius - Lognormal son obtenidos por medio de la siguiente expresión:

$$t_p(T_a) = \mu(x) + z_p \sigma$$

donde z_p es el percentil de la distribución normal estándar.

3.3.4.2. MÉTODO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD PARA DATOS CENSURADOS POR LA DERECHA

La verosimilitud para una muestra y_1, y_2, \dots, y_n de una distribución de localización - escala para una variable aleatoria $-\infty < Y < \infty$, de observaciones completas (exacta) y censuradas por la derecha, puede ser descrita como:

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^n [f(y_i; \theta)]^{\delta_i} [1 - F(y_i; \theta)]^{1-\delta_i}$$

donde

$$\delta_i = \begin{cases} 1 & \text{si } y_i \text{ es una observación exacta o completa} \\ 0 & \text{si } y_i \text{ es una observación censurada - derecha} \end{cases}$$

f es la función de densidad y F la función de distribución de localización-escala particular. En la práctica es más conveniente desde el punto de vista matemático tratar con el logaritmo de la función de verosimilitud, llamada log-verosimilitud:

$$l(\theta) = \log(L(\theta))$$

Estimador de máxima verosimilitud.- Se denomina estimación de máxima verosimilitud(MV) de θ a un valor $\hat{\theta}$ que maximiza $L(\theta)$ (o, equivalentemente $l(\theta)$). La maximización puede a veces hacerse directamente, pero, en general suele hallarse $\hat{\theta}$ resolviendo las llamadas ecuaciones de verosimilitud:

$$\frac{\partial l(\theta)}{\partial \theta_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, p$$

donde $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p)$. En los casos más sencillos, la solución del sistema anterior puede hallarse de modo exacto, pero en general se utilizan métodos numéricos.

Por ejemplo, para el caso de la distribución Lognormal, la verosimilitud puede también ser escrita en términos de la distribución de localización-escala estandarizada de la siguiente manera:

$$L(\mu, \sigma) = \prod_{i=1}^n \left[\frac{1}{\sigma t_i} \phi \left(\frac{\ln(t_i) - \mu}{\sigma} \right) \right]^{\delta_i} \left[1 - \Phi \left(\frac{\ln(t_i) - \mu}{\sigma} \right) \right]^{1-\delta_i} \quad (3.2)$$

donde ϕ y Φ son las funciones de densidad y distribución normales estándar, respectivamente.

En este caso para $\mu(x) = \beta_0 + \beta_1 x$, los **parámetros de máxima verosimilitud estimados** $\hat{\beta}_0$, $\hat{\beta}_1$ y $\hat{\sigma}$ de β_0 , β_1 y σ maximizan $L(\mu, \sigma) = L(\beta_0, \beta_1, \sigma)$ o su correspondiente logaritmo denotado por $l(\beta_0, \beta_1, \sigma)$.

Matriz de información de Fisher.- Se define como la matriz de las segundas derivadas parciales de $l(\beta_0, \beta_1, \sigma)$ con signo negativo, es decir :

$$F = \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \beta_0^2} & -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \beta_0 \partial \beta_1} & -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \beta_0 \partial \sigma} \\ -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \beta_1 \partial \beta_0} & -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \beta_1^2} & -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \beta_1 \partial \sigma} \\ -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \sigma \partial \beta_0} & -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \sigma \partial \beta_1} & -\frac{\partial^2 l(\beta_0, \beta_1, \sigma)}{\partial \sigma^2} \end{bmatrix}$$

donde las derivadas parciales son evaluadas en $\hat{\beta}_0$, $\hat{\beta}_1$ y $\hat{\sigma}$.

Matriz de Varianzas-Covarianzas.- Se define por:

$$\hat{\Sigma} = \begin{bmatrix} Var(\hat{\beta}_0) & Cov(\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1) & Cov(\hat{\beta}_0, \hat{\sigma}) \\ Cov(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_0) & Var(\hat{\beta}_1) & Cov(\hat{\beta}_1, \hat{\sigma}) \\ Cov(\hat{\sigma}, \hat{\beta}_0) & Cov(\hat{\sigma}, \hat{\beta}_1) & Var(\hat{\sigma}) \end{bmatrix} = F^{-1} \quad (3.3)$$

3.3.4.3. ADECUACIÓN DEL MODELO DE REGRESIÓN AJUSTADO

Para la adecuación del modelo de regresión se utilizan métodos gráficos en el análisis de residuos. Presentaremos dos técnicas de análisis de residuos: residuos estandarizados y residuos de Cox-Snell.

Residuos estandarizados.- En el modelo de regresión lineal de localización-escala (ecuación (3.1)), se pueden calcular los residuos estandarizados ε :

$$\varepsilon = \frac{Y - \alpha - \beta x}{\sigma} \quad (3.5)$$

Como la variable aleatoria ε contiene datos completos y datos censurados, se debe tratar como una muestra censurada; es decir si el tiempo Y es una censura, su respectivo residuo dado por (3.5) es un residuo censurado.

Para modelos de regresión, utilizados en pruebas aceleradas, las siguientes suposiciones deben ser observadas:

Si los tiempos de fallo T tienen distribución Weibull, $Y = \ln(T)$ tiene distribución de valor extremo, de forma equivalente ε tiene distribución de valor extremo estándar (con media cero y varianza uno).

Si los tiempos de fallo T tienen distribución Lognormal, $Y = \ln(T)$ tiene distribución normal, de forma equivalente, ε tiene distribución normal estándar (con media cero y varianza uno).

Residuos de Cox-Snell.- Con esta medida auxiliar se examina el ajuste global del modelo, y está definida por:

$$e_i = H(t_i | x_i)$$

donde $H(\cdot)$ es una función de riesgo acumulada del modelo ajustado. Para los modelos de regresión Exponencial, Weibull y Lognormal, los residuos de Cox-Snell son respectivamente:

$$\text{Exponencial : } e_i = [t_i \exp\{-(\alpha + \beta x_i)\}]$$

$$\text{Weibull : } e_i = [t_i \exp\{-(\alpha + \beta x_i)\}]^\gamma$$

$$\text{Lognormal : } e_i = -\ln \left[1 - \Phi \left(\frac{\ln(t_i) - (\alpha + \beta x_i)}{\sigma} \right) \right]$$

El gráfico $H(e_i) = -\ln(\hat{S}(e_i))$ versus e_i debe ser aproximadamente una recta, donde $\hat{S}(e_i)$ es una función de supervivencia de los e_i obtenida por el estimador de Kaplan-Meier. El gráfico de las curvas de supervivencia de los residuos, obtenidos por Kaplan-Meier y por el modelo exponencial estandarizado también dan una verificación de la calidad del modelo ajustado.

3.4. PRUEBA DE VIDA ACELERADA: APLICACION

En este apartado se muestra cómo aplicar los métodos de regresión vistos anteriormente para el análisis de pruebas de vida acelerada en un tipo de dispositivo. Por causa de que los autores Hooper y Amster¹⁹, al realizar la prueba de vida acelerada con temperatura, para datos de un particular tipo de dispositivo al que nos referiremos como dispositivo A.

Se utilizaron cuatro niveles de esfuerzos (temperaturas) distintos en esta prueba, cuatro muestras, cada una sometida a un nivel de esfuerzo. Además para diferenciar los tiempos completos de los tiempos censurados, se utiliza una variable indicadora de censura, como se muestra en la tabla 3.1.

Horas	Censura	Número de dispositivos	Temperatura(°C)
5000	0	30	10
1298	1	1	40
1390	1	1	40
3187	1	1	40
3241	1	1	40
3261	1	1	40
3313	1	1	40
4501	1	1	40
4568	1	1	40
4841	1	1	40
4982	1	1	40
5000	0	90	40
581	1	1	60
925	1	1	60
1432	1	1	60
1586	1	1	60
2452	1	1	60
2734	1	1	60
2772	1	1	60
4106	1	1	60
4674	1	1	60

2772	1	1	60
4106	1	1	60
4674	1	1	60
5000	0	11	60
283	1	1	80
361	1	1	80
515	1	1	80
638	1	1	80
854	1	1	80
1024	1	1	80
1030	1	1	80
1045	1	1	80
1767	1	1	80
1777	1	1	80
1856	1	1	80
1951	1	1	80
1964	1	1	80
2884	1	1	80
5000	0	1	80

Tabla 3.1: Datos de tiempos de vida acelerada con temperatura, en Dispositivos Clase A, 1 = completo y 0 = censurado por la derecha

Gráfico exploratorio.- Se construye un gráfico de dispersión de los tiempos de fallo versus los niveles de esfuerzo que en este caso son las temperaturas.

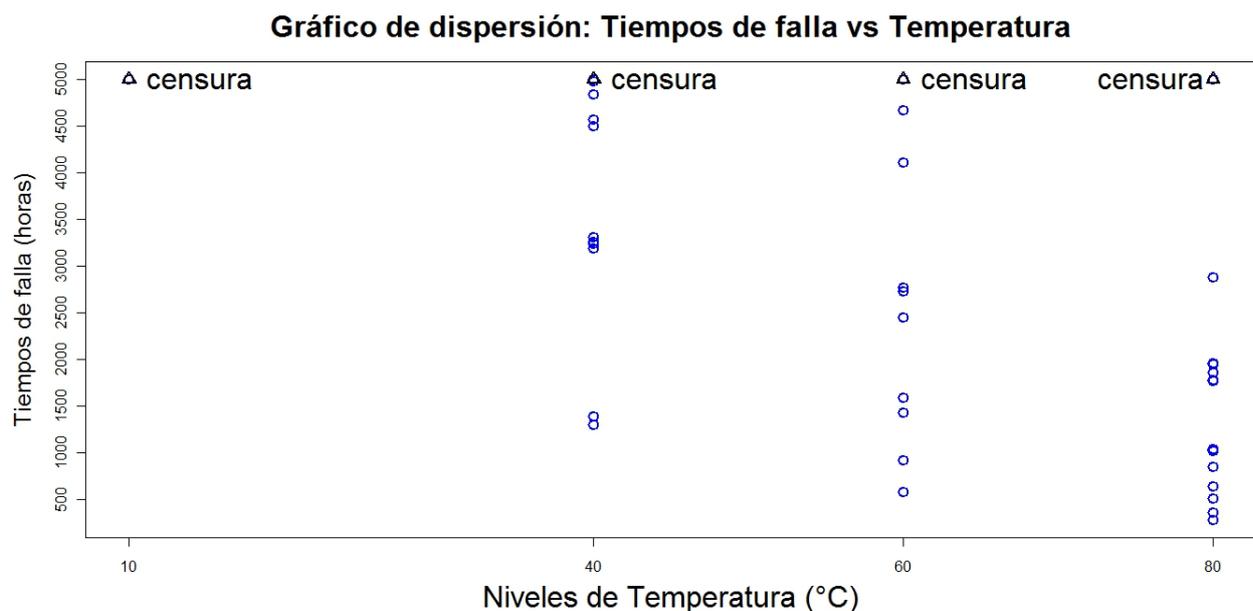


Figura 3.4: Tiempos de fallos versus Temperaturas en °C

En la figura 3.4 se observa mayor número de fallos y menor variabilidad para las temperaturas mayores. Este hecho ya era de esperar intuitivamente porque para los niveles de temperatura más altos, los dispositivos deben presentar fallos más rápidamente, contribuyendo así a que la variabilidad de los datos disminuya.

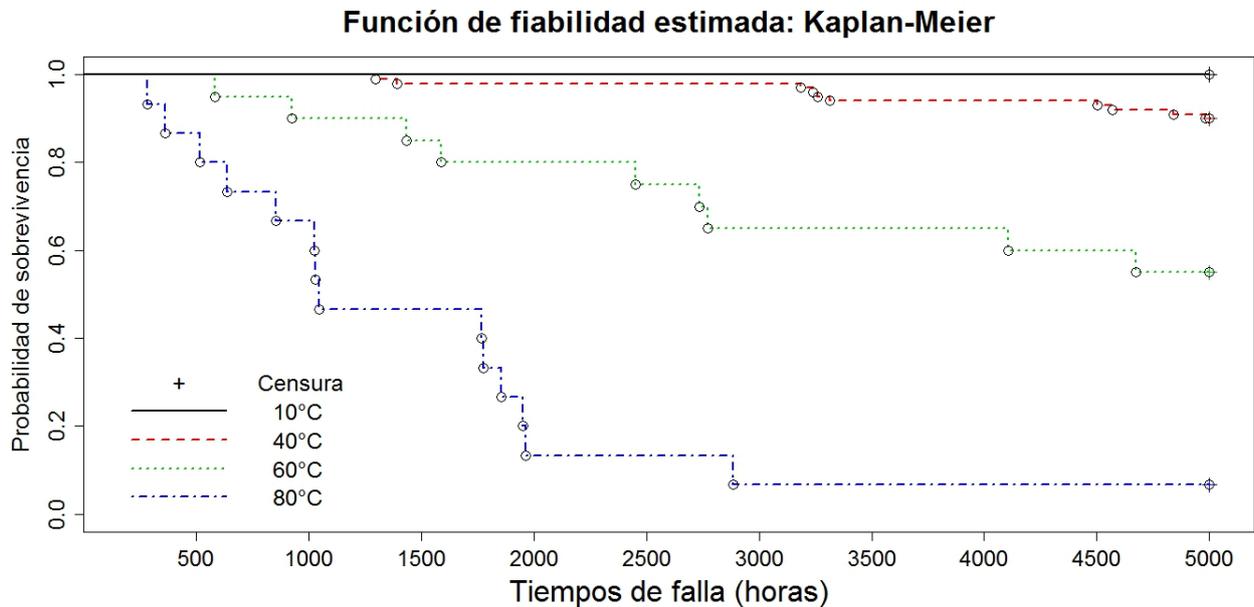


Figura 3.5: Fiabilidad, método Kaplan-Meier

Se observa en la Figura 3.5 que la probabilidad de supervivencia de un producto en un tiempo determinado, además de su fiabilidad cae mucho más rápidamente para los niveles más altos de esfuerzo.

Gráfico de linealización de las funciones de fiabilidad.

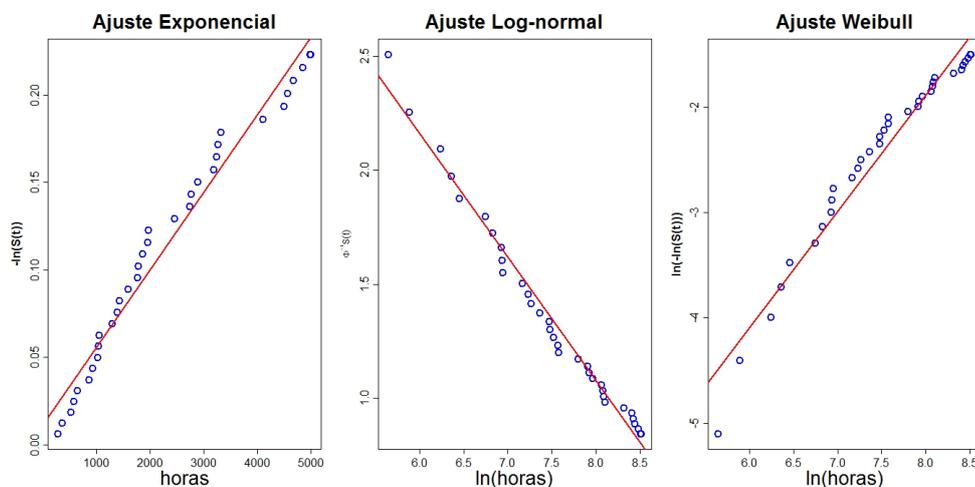


Figura 3.6: Linealización, ajuste de los modelos de regresión, $S(t)$ es supervivencia, Φ^{-1} son cuantiles de la normal estándar.

En la Figura 3.6 se observa que para las distribuciones Weibull y Lognormal, los puntos están lo suficientemente marcados para seguir en relación a una línea recta, a diferencia con los puntos en la distribución exponencial. Este análisis gráfico permite verificar que, aparentemente, tanto la distribución Lognormal como la Weibull se muestran adecuadas para los datos de este estudio.

Antes de ver el ajuste del modelo más adecuado, es preciso **verificar la suposición de igualdad del parámetro de escala** σ , es decir, la dispersión de los datos. Una de las formas de verificar esta igualdad es el método gráfico de linealización de la función de fiabilidad como en el método anterior, con la diferencia de que las curvas son generadas individualmente para cada nivel de esfuerzo (temperatura). Para la igualdad de los parámetros de escala es preciso que exista un cierto paralelismo entre las curvas que se presentan a continuación; más adelante también se presenta un método analítico para comprobar esta igualdad basado en la log- verosimilitud del modelo ajustado.

Gráficos para verificar la igualdad de los parámetros de escala σ

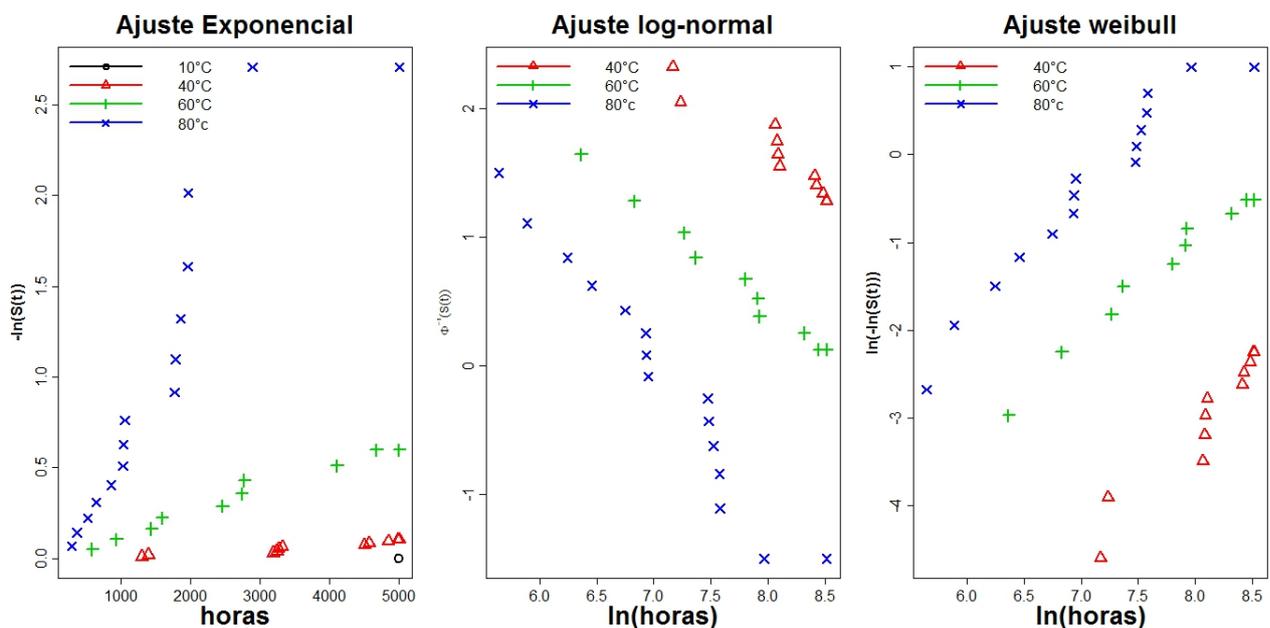


Figura 3.7: Fiabilidad por niveles de temperatura, $S(t)$ es supervivencia, Φ^{-1} son cuantiles de la normal estándar.

Se verifica que para las mismas distribuciones Weibull y Lognormal existe un cierto paralelismo más pronunciado entre las curvas, en comparación con la distribución exponencial.

Ajuste del modelo de regresión

Entre los modelos disponibles para este estudio están: Arrhenius-Exponencial, Arrhenius-Weibull y Arrhenius-Lognormal. Para todos los análisis realizados anteriormente para el ajuste del mejor modelo de regresión, se presenta el criterio AIC (Criterio de Información de AKaike) dado por la ecuación:

$$AIC = -2 * (\log - \text{verosimilitud}) + 2 * k$$

donde la *log-verosimilitud* es del modelo ajustado y *k* es el número de parámetros estimado.

Modelo de regresión	AIC
Arrhenius-Exponencial	656.1
Arrhenius-Weibull	653.2
Arrenius-Lognormal	649.4

Tabla 3.2: Criterio AIC

Considerando los resultados numéricos de la Tabla 3.2 y los resultados de los gráficos 3.6 y 3.7, este estudio asume que el modelo Arrhenius-Lognormal tiene el ajuste más adecuado. Es decir, que los tiempos de fallo T tienen distribución Lognormal, o de manera equivalente, el logaritmo de los tiempos de fallo $Y = \ln(T)$ tienen distribución normal con parámetro de localización $\mu(x)$, representado por la relación de Arrhenius, y parámetro de escala σ constante e independiente de la variable de esfuerzo (temperatura).

Estimación de los parámetros del modelo ajustado

Antes de estimar los parámetros del modelo ajustado, se define un test para verificar la igualdad de los parámetros escala σ para cada uno de los niveles de esfuerzo, en este caso para las temperaturas, 40°C, 60°C y 80°C. Se utiliza un test con el estadístico:

$$Q = 2 * (l_1 + l_2 + \dots + l_j - l)$$

donde l_m , $m = 1, 2, \dots, j$, l es la log-verosimilitud muestral estimada del j -ésimo nivel de esfuerzo y del total, respectivamente. Si el modelo es adecuado, el parámetro de escala σ permanece constante e independiente de la Temperatura, la distribución de Q es aproximadamente una χ^2 con $r-k$ grados de libertad, donde r es la suma de parámetros estimados

del modelo para cada esfuerzo, k es el número de parámetros del modelo ajustado con σ constante. Si $Q \leq \chi^2_{(1-\alpha, r-k)}$ es el modelo adecuado con parámetro de escala constante, caso contrario el parámetro de escala no permanecería constante y el modelo no sería el más adecuado.

Tabla 3.3: Parámetros estimados por Máxima Verosimilitud (MV) del modelo Lognormal para cada nivel de Temperatura:

		Intervalos de confianza al 95 %			
	Parámetros	Estimación(MV)	Error estándar	Límite Inferior	Límite Superior
40 °C	μ	9.81	0.42	8.99	10.63
	σ	1.01	0.27	0.59	1.70
60 °C	μ	8.64	0.35	7.95	9.33
	σ	1.19	0.27	0.70	2.02
80 °C	μ	7.08	0.21	6.67	7.49
	σ	0.81	0.19	0.56	1.18

las log-verosimilitudes de cada modelo son las siguientes:

$$l_{40} = -115.5, \quad l_{60} = -89.7, \quad l_{80} = -115.6.$$

Tabla 3.4: Parámetros estimados por Máxima Verosimilitud (MV) del modelo Lognormal con el parámetro de escala σ constante e independiente de los niveles de esfuerzo:

		Intervalos de confianza al 95 %			
	Parámetros	Estimación(MV)	Error estándar	Límite Inferior	Límite Superior
	β_0	-13.47	2.89	-19.13	-7.81
	β_1	0.63	0.08	0.47	0.79
	σ	0.98	0.14	0.74	1.29

La log-verosimilitud es $l = -321,7$

Se tienen los datos para realizar el test. El valor del estadístico es:

$$Q = 2^*(l_{40} + l_{60} + l_{80} - l) = 2^*(-115.5 - 89.7 - 115.6 + 321.7) = 1.8$$

es este caso Q es una $\chi^2_{(0,95, 3)}$ (ver apéndice A), donde $r = 6$ parámetros en total para los tres niveles de esfuerzos y $k = 3$ parámetros del modelo ajustado y se tiene $r-k = 3$ grados de libertad con un nivel de confianza del 95 %. Por tanto:

$Q = 1.8 < \chi^2_{(0,95,3)} = 7.81$, indica que no existe evidencia suficiente para rechazar que el ajuste del modelo sea adecuado con parámetro de escala σ constante, $\mu(x) = \beta_0 + \beta_1 x$,
 $y \quad x = \frac{11605}{\text{temp}(\text{°C}) + 273.15}$

En conclusión, el modelo adecuado para los datos de los Dispositivos-clase A es el modelo de regresión Arrhenius-Lognormal descrito por:

$$F(t; x) = \Phi \left[\frac{\ln(t) - \mu(x)}{\sigma} \right]$$

donde Φ es la distribución de la normal estándar.

Análisis de residuos del modelo ajustado

Se utiliza un método gráfico para el análisis de los residuos estandarizados y de los residuos de Cox-Snell:

Para los residuos estandarizados se realiza un gráfico de Cuantil-Cuantil normal (QQ Plot Normal) para apreciar la relación lineal que existe entre los cuantiles de la muestra residual estándar (completos y con censura, ver apartado 3.3.4.3) y los cuantiles teóricos de la normal.

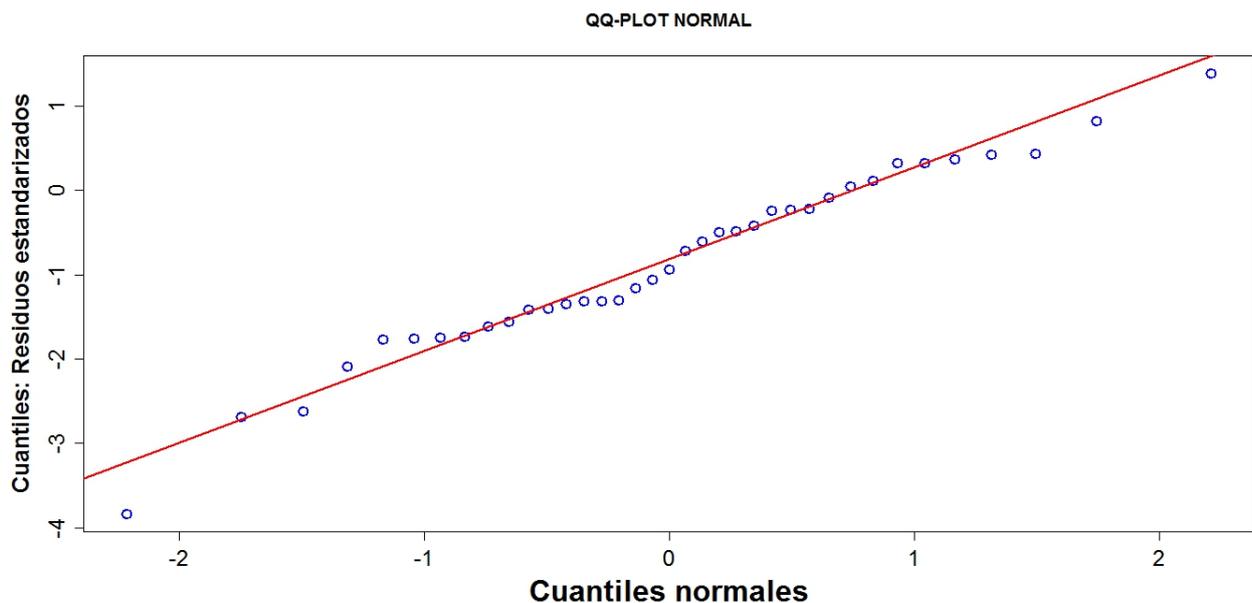


Figura 3.8: Cuantiles, Residuos estandarizados versus Normales.

Para los residuos de Cox-Snell se realiza el gráfico entre la distribución exponencial estándar y la supervivencia de Kaplan-Meier.

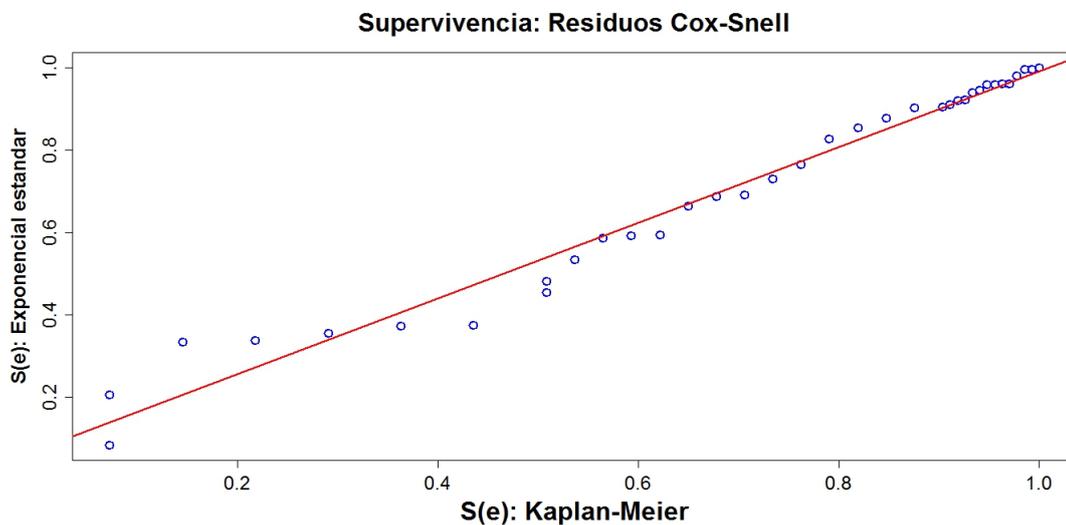


Figura 3.9: Supervivencia (e) frente a la supervivencia KM(e) , e son residuos de Cox-Snell

En conclusión: en el gráfico de los residuos, los puntos mantienen una relación lineal, sufriendo algunas desviaciones que no son fuertes y que pueden atribuir a causas aleatorias de los datos.

Estimaciones de los tiempos de fallo

El modelo para prueba acelerada estudiado ajusta adecuadamente los datos de los dispositivos clase A, permitiendo dar una buena estimación de la distribución de tiempos de fallo de un diseño a temperatura de 10 °C; a continuación se presentan las estimaciones de los tiempos de fallo para diversos percentiles .

Tabla 3.5: Estimaciones de los tiempos de fallos con intervalos de confianza del 95 %.

Cuantil (%)	Tiempo de fallo estimado(horas)	Intervalo de confianza	
		L. Inferior	L. Superior
1	21793.40	10822.76	53595.23
5	42435.62	20474.40	108246.71
10	60535.71	28264.43	157554.58
20	93075.18	40986.94	246907.99
50	211952.97	77830.07	577204.80
80	482664.24	131945.77	1377470.69
90	742108.45	165758.80	2216151.83
95	1058640.29	196314.31	3324258.37
99	2061360.69	265279.40	7303737.91

Por ejemplo, si lo que desea es estimar el tiempo de vida a una temperatura de 10°C con un porcentaje de fallo del 5% la duración es de 42435.62 horas aproximadamente. Gráficamente se pueden observar las estimaciones de los tiempos de fallo en la Figura 3.10.

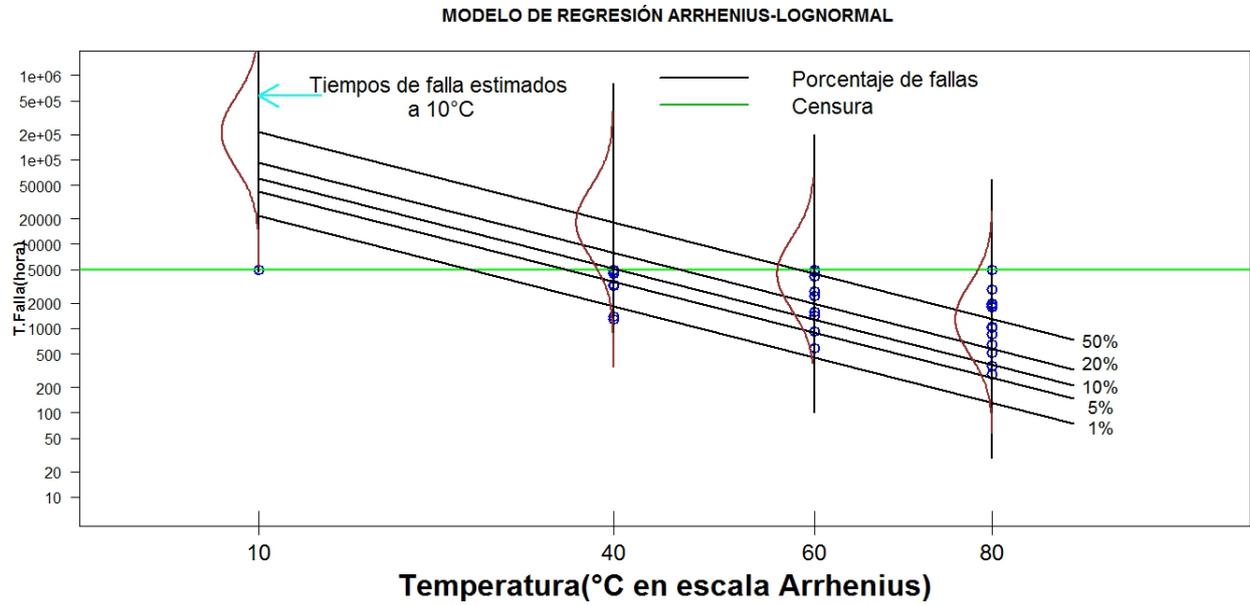


Figura 3.10: Extrapolación de tiempos de fallos para el Dispositivo Clase A

4.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Polímero²⁵.- Del Griego, poly: muchos y mero: parte, segmento; los polímeros son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.

Un polímero no es más que una sustancia formada por una cantidad finita de moléculas que le confieren un alto peso molecular que es una característica representativa de esta familia de compuestos orgánicos. El almidón, la celulosa, la seda y el ADN son ejemplos de polímeros naturales, entre los más comunes de estos, y entre los polímeros sintéticos encontramos el nailon, polietileno, baquelita y el *poliestireno* (PS). El desarrollo de los polímeros fué inducido a través de modificaciones, con el fin de mejorar sus propiedades físicas en pro del auge de las aplicaciones de los mismos. En 1839, Charles Goodyear modificó el hule a través del calentamiento con azufre (vulcanización), ya que este por lo general era frágil en temperaturas bajas y pegajoso a altas temperaturas. Mediante la vulcanización el hule se convirtió en una sustancia resistente a un amplio margen de temperaturas. Los polímeros naturales, por ejemplo la lana, la seda, la celulosa, etc., se han empleado profundamente y han tenido mucha importancia a lo largo de la historia. Sin embargo, hasta finales del siglo XIX no aparecieron los primeros polímeros sintéticos, como por ejemplo el *celuloide*. El primer polímero totalmente sintético se obtuvo en 1907, cuando el químico belga Leo Hendrik Baekeland fabrica la baquelita a partir de formaldehído y fenol. Otros polímeros importantes se sintetizaron en años siguientes, por ejemplo el *poliestireno (PS)* en 1911 o el policloruro de vinilo (PVC) en 1912.

Polímeros lineales¹.- Se forman por cadenas poliméricas dispuestas en forma de ovillo con uniones de carácter débil entre ellas, experimentan cambios importantes en su comportamiento por efecto de la temperatura (son materiales de naturaleza termoplástica, es decir, la temperatura los hace fluir de forma plástica).

Polímeros reticulares¹.- Son termoestables, con estructura de redes tridimensionales, no son tan sensibles a la temperatura y en consecuencia mantienen sus propiedades en amplios rangos de temperatura.

Los polímeros lineales, también denominados termoplásticos, engloban a un grupo de materiales poliméricos cuya estructura está constituida por un gran número de cadenas poliméricas formando un ovillo, donde las cadenas se mantienen unidas entre sí por medio de las propias fuerzas de enmarañamiento que aparecen en la estructura en forma de ovillo, así como por uniones de carácter débil (enlaces secundarios) entre las cadenas poliméricas. El comportamiento térmico de estos materiales, está fuertemente ligado a la estructura. Estos polímeros son muy sensibles a los cambios de temperatura, provocando cambios en

la estructura que modifican su comportamiento.

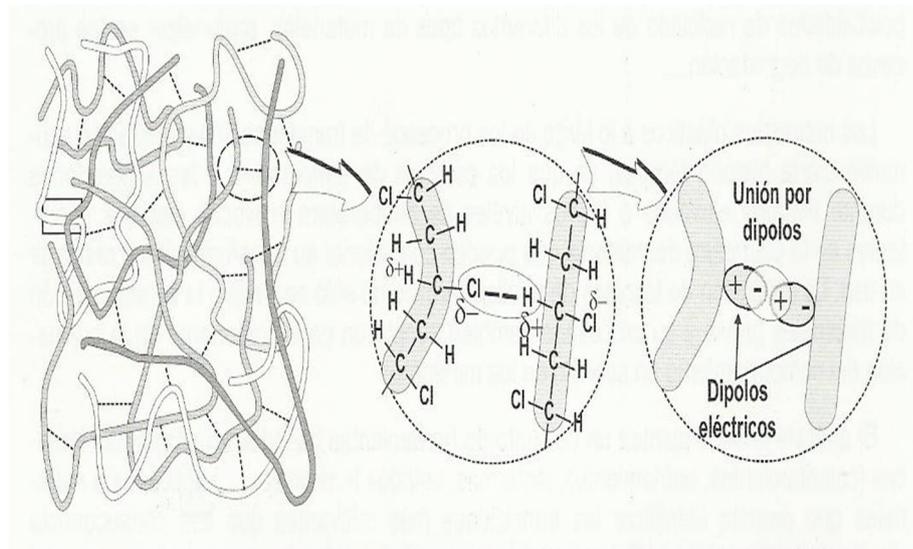
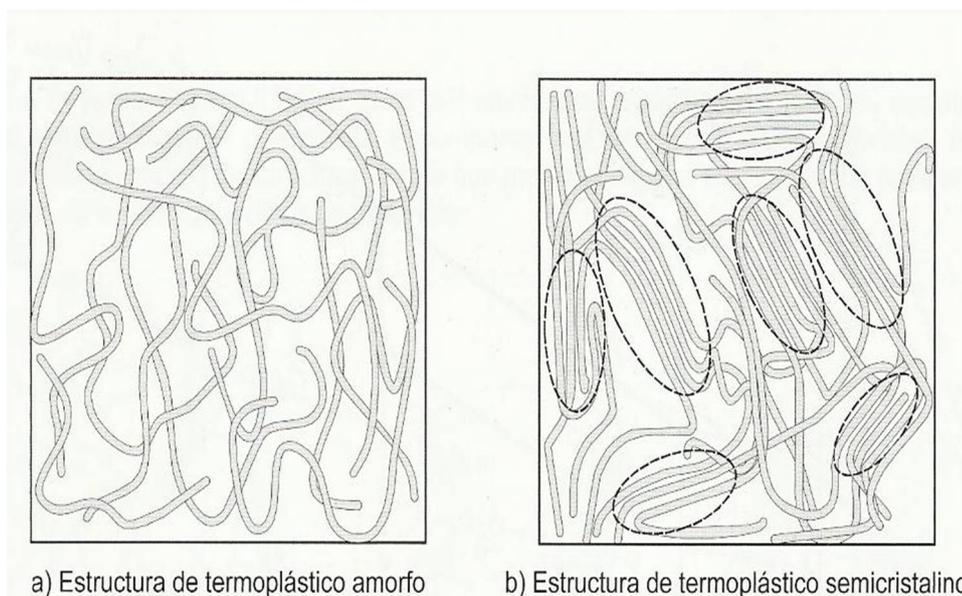


Figura 4.1: Esquema de estructura de un polímero lineal, policloruro de vinilo (PVC)¹

En la Figura 4.2, los polímeros semicristalinos, en estado sólido están formados por una matriz amorfa (con cadenas desordenadas) en la que se encuentran dispersas las zonas cristalinas (con alto grado de empaquetamiento/orden). Mientras en el polímero amorfo, las cadenas no mantienen ningún tipo de orden y no presentan un alto grado de empaquetamiento, en el semicristalino, se pueden apreciar una matriz formada por cadenas desordenadas (zonas amorfas) en la que se encuentran dispersas numerosas zonas con las cadenas perfectamente ordenadas, y en consecuencia empaquetadas, se trata de las zonas cristalinas.



a) Estructura de termoplástico amorfo

b) Estructura de termoplástico semicristalino

Figura 4.2: Diferencias en la estructura de un termoplástico amorfo y uno semicristalino¹

La Figura 4.3, muestra una representación de cómo varía la estructura durante el proceso de enfriamiento desde el estado líquido.

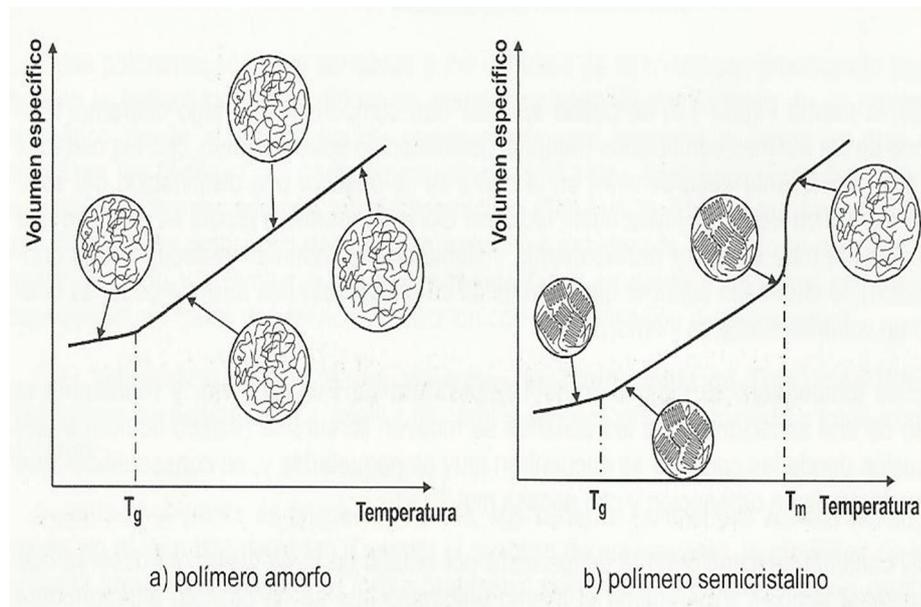


Figura 4.3: Esquema del proceso de enfriamiento de un polímero amorfo y uno semicristalino y cambios dimensionales asociados a cambios estructurales¹

El poliestireno es un polímero formado a partir de la unidad repetitiva conocida como estireno (hidrocarburo aromático de fórmula C_8H_8).

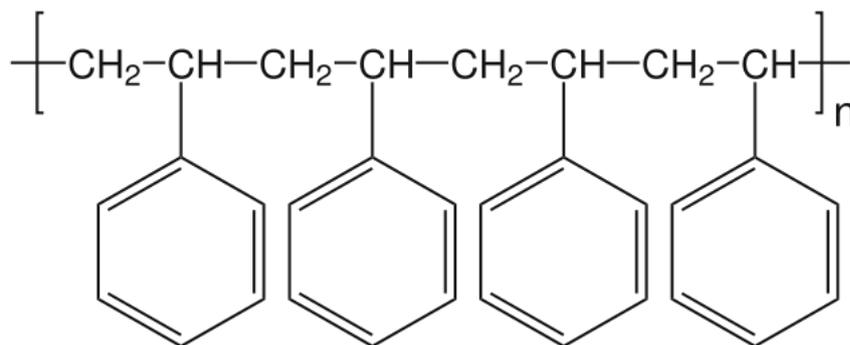


Figura 4.4: Poliestireno²⁵

Propiedades mecánicas de los polímeros.- Son una consecuencia directa de su composición así como de la estructura molecular tanto a nivel molecular como supermolecular. Actualmente las propiedades mecánicas de interés son las de los materiales polímeros y estas son mejoradas mediante la modificación de la composición o morfología por ejemplo, cambiar la temperatura a la que los polímeros se ablandan y recuperan el estado sólido elástico o también el grado global del orden tridimensional.

Durante mucho tiempo los ensayos han sido realizados para comprender el comportamiento mecánico de los materiales plásticos a través de la deformación de la red de polímeros reticulados y cadenas moleculares enredadas, pero los esfuerzos para describir la deformación de otros polímeros sólidos en términos de procesos operando a escala molecular son más recientes. Por lo tanto, se considerarán los diferentes tipos de respuestas mostrados por los polímeros sólidos a diferentes niveles de tensión; elasticidad, viscoelasticidad, flujo plástico y fractura.

El estado de un polímero depende de la temperatura y del tiempo de duración del experimento realizado a bajas temperaturas, los polímeros amorfos se presentan duros y cristalinos (estado vítreo), pero al calentarlos se ablandan en un rango de temperaturas conocido como región de transición dúctil-frágil. Esta transición es uno de los parámetros más importantes que permiten decidir la aplicación de un determinado polímero.

Reología de los polímeros.- La reología es, por definición la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. El comportamiento reológico de los polímeros implica varios fenómenos muy diversos que pueden relacionarse en algún grado con diferentes mecanismos moleculares.

Análisis mecánico dinámico (DMA).- Conocido por sus siglas en inglés como DMA. Es un análisis utilizado en estudios de procesos de relajación y en reología, para estudiar y caracterizar el comportamiento de materiales viscoelásticos como polímeros y sus respuestas ante impulsos, estrés, deformación en tiempo y frecuencia.

Este estudio es importante para la comprensión de la mecánica de materiales poliméricos utilizados como hules, fibras textiles, empaques, plásticos, espumas y diferentes compuestos.

El DMA utiliza el principio de estímulo-respuesta, para ello una fuerza oscilante es aplicada a la muestra y el desplazamiento resultante es medido, la rigidez de la muestra puede ser determinada y el módulo de la muestra puede ser calculado. Por medio de la medición del lapso entre el desplazamiento y la fuerza aplicada es posible determinar las propiedades de deformación del material.

Los sólidos ideales trabajan de acuerdo con la ley de Hooke:

$$\rho = E * \varsigma$$

donde ρ es la tensión normal aplicada y $\varsigma = \frac{(L-L_0)}{L_0}$ la deformación unitaria, L y L_0 las longitudes del sólido final (al estirar) y longitud inicial (sin estiramiento) respectivamente.

$$f = G*s$$

siendo f el esfuerzo cortante aplicado y s la deformación transversal. E y G son, respectivamente, los módulos de elasticidad longitudinal y transversal (cambio de forma).

Por otra parte, se define el *módulo de Poisson* como una constante elástica que proporciona una medida del estrechamiento de sección de un prisma de material elástico lineal e isótropo cuando se estira longitudinalmente y se adelgaza en las direcciones perpendiculares a la de estiramiento. En la Figura 4.5 se observa el ensanchamiento por efecto Poisson del plano longitudinal medio de un prisma comprimido a lo largo de su eje, el grado de ensanchamiento depende del coeficiente de Poisson, en este caso se ha usado $\nu \approx 0,50$.

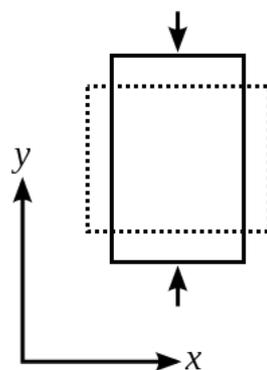


Figura 4.5: Efecto Poisson

De hecho la fórmula usual para el coeficiente de Poisson está dada por:

$$\nu = -\frac{d \ln(y)}{d \ln(x)}$$

Siendo la relación entre E , G y ν :

$$E = 2 * (1 + \nu) * G$$

Los líquidos viscosos ideales tienen un comportamiento regido por la ley de Newton:

$$\tau = \eta * \left(\frac{ds}{dt}\right)$$

es decir, el esfuerzo aplicado (τ) es directamente proporcional a la velocidad de deformación.

En mayor o menor medida, todos los cuerpos reales se apartan de estos comportamientos ideales según sus condiciones de trabajo, mostrando un comportamiento viscoelástico que en el caso de los polímeros es especialmente significativo.

Los módulos E y G definidos anteriormente se refieren a mediciones cuasi estáticas. Para ciclos de tensiones y deformaciones repetitivas (caso del DMA) se utiliza un módulo complejo:

$$E^* = E' + iE''$$

Donde E' es el módulo de almacenamiento, que mide la parte de la energía que se almacena elásticamente, y E'' es el módulo de disipación, indicador de la energía perdida en forma de calor.

Se define el ángulo de desfase δ como:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

Comportamiento viscoelástico.- Es una combinación de comportamientos elástico y viscoso. La mayoría de las sustancias son viscoelásticas en mayor o menor grado, y en particular los polímeros. La viscoelasticidad se suele referir a la dependencia del comportamiento mecánico tanto con el tiempo como con la temperatura.

Existen varias regiones según el comportamiento del cuerpo, como se indica en la Figura 4.6:

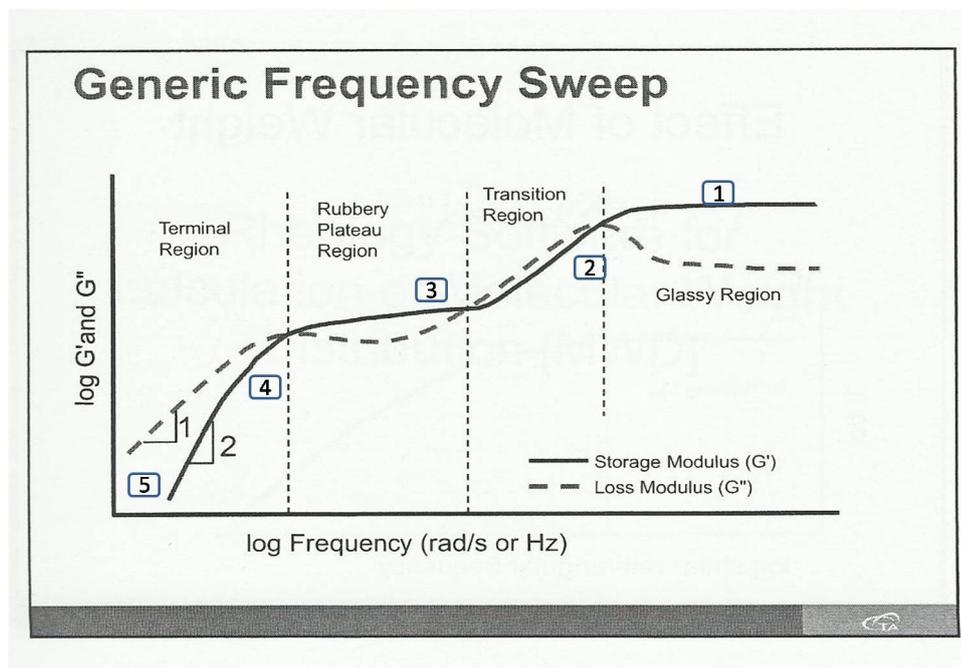


Figura 4.6: Regiones de comportamiento del cuerpo¹²

1. Región cristalina: comportamiento frágil, cuerpo duro.
2. Región de transición cristalina: variaciones pequeñas de temperatura pueden provocar variaciones grandes de comportamiento. Para medidas cuasiestáticas, la temperatura de transición T_g suele tomarse como a la correspondiente a la máxima pendiente de variación del módulo, en el codo superior de la curva.

3. Región de placa elástica: el módulo G' se mantiene aproximadamente constante, y el polímero posee una gran elasticidad.
4. Región de flujo elástico: el material tiene un comportamiento elástico o de fluencia, según la escala de tiempos o frecuencias del experimento. Sólo se da en polímeros lineales.
5. Región de fluencia líquida: a mayores temperaturas se alcanza un estado líquido.

El significado de algunos términos que se utilizan en el contexto anterior se detalla ha continuación:

Transición.- Es un cambio de estado inducido por un cambio de presión o de temperatura.

Relajación.- Es el tiempo requerido para responder a un cambio de presión o de temperatura.

Dispersión.- Es la emisión o absorción de energía durante una transición.

En medidas dinámicas, el comportamiento de E' , G' es similar al descrito para E y G . No así E'' y G'' ; los máximos de E'' , $\tan(\delta)$ se suelen usar para definir T_g .

T_g depende fuertemente de la escala de tiempos del experimento, disminuyendo a medida que la experimentación discurre más lenta.

La teoría de la viscoelasticidad fue desarrollada principalmente para aproximar las principales características del comportamiento de los polímeros amorfos sometidos a un historial de tensiones o deformaciones.

4.2. ECUACIÓN DE WILLIAMS, LANDEL Y FERRY

La teoría del volumen libre es una de las teorías que pretenden explicar el fenómeno de la transición cristalina a nivel molecular. Considera que para que se produzca un movimiento de un segmento polimérico hacia un sector adyacente se necesita que exista un volumen mínimo de huecos. Es posible relacionar el volumen libre V_f y T_g .

Los polímeros fluyen y se ablandan a temperaturas próximas y superiores a T_g . Para fluir, que es un tipo de movimiento a nivel molecular, se requiere una cantidad crítica de volumen libre.

Para tratar con esta sistematización, en 1955, Williams, Landel y Ferry establecen una relación analítica entre la viscosidad del polímero fundido y V_f . La ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$\log_{10}(a_T) = -\frac{C_1(\text{Temp}-T_0)}{C_2+(\text{Temp}-T_0)} \quad (4.1)$$

donde a_T es el coeficiente de traslación horizontal, C_1 y C_2 constantes del modelo, Temp la temperatura aplicada a los polímeros, y T_0 la temperatura de referencia.

En su investigación, W-L-F estudiaron la variación de la viscosidad con la temperatura para diferentes polímeros amorfos, partiendo de la temperatura de transición T_g como temperatura de referencia, y obteniendo una relación a partir del ajuste de datos experimentales:

$$\log_{10}(a_{T,T_g}) = -\frac{17,44(\text{Temp}-T_g)}{51,6+(\text{Temp}-T_g)}$$

donde $C_1 = 17,44$ y $C_2 = 51,6$, se denominan constantes universales.

Para la obtención de resultados numéricos, la ecuación de W-L-F es buena en el rango de T_g a $T_g + 100$ °K, siendo su gran ventaja la generalidad; la única consideración que se hace de la estructura es que se trate de un polímero amorfo lineal.

4.3. SUPERPOSICIÓN TIEMPO/TEMPERATURA: Curva Maestra

Introducción.- La temperatura es una medida del movimiento molecular. A temperaturas mayores el tiempo se mueve más rápido para las moléculas. En el análisis dinámico de polímeros existe una relación entre el tiempo y la temperatura, pero la teoría de la viscoelasticidad lineal no trata el tema de la dependencia con la temperatura. Si existe una relación empírica referida al “Principio de Superposición Tiempo/Temperatura (TTS)”^{32,34}, y que se basa en la observación de que las curvas que representan las propiedades viscoelásticas de un material determinadas a temperaturas diferentes son similares en forma cuando se representan frente a logaritmo del tiempo o logaritmo de la frecuencia. La TTS establece que las curvas pueden ser superpuestas moviéndolas horizontalmente a lo largo del eje del logaritmo del tiempo o del logaritmo de frecuencia.

Curva Maestra (Master Curve).- La curva formada por superposición de varias curvas para una temperatura dada T_0 se denomina curva maestra. La curva maestra muestra claramente las distintas regiones viscoelásticas o estados físicos con respecto al eje de los tiempos o frecuencias. El proceso de superposición subraya el hecho de que las propiedades viscoelásticas de los polímeros dependen más fuertemente de la temperatura que del tiempo, con variaciones de varios órdenes de magnitud en módulos y otras propiedades dentro de un rango moderado de temperaturas.

La importancia de la TTS radica en la aplicación para fiabilidad, que permite utilizar datos obtenidos a diferentes temperaturas dentro de un rango determinado de tiempos o frecuencias para estimar propiedades viscoelásticas en un rango de tiempos más extendido. Conociendo los factores de escala apropiados, permite también la estimación de propiedades a varias temperaturas a partir de la curva maestra y una temperatura determinada.

La distancia que hay que trasladar una curva tomada a una temperatura, hasta la curva a una temperatura de referencia T_0 se determinaba en principio simplemente mediante ajuste de curvas experimentales. Varios investigadores modificaron este procedimiento para tener en cuenta la proporcionalidad del módulo con la temperatura absoluta, lo que se tradujo en un pequeño movimiento vertical de los datos, debido a los cambios de densidad con la temperatura (según Ferry en 1950).

4.3.1. CURVA MAESTRA: Exploración de datos sobre el Poliestireno (PS)

Equipos para Análisis Mecánico Dinámico.- Los equipos para DMA registran las deformaciones en función de las tensiones dinámicas aplicadas y a partir de estas y el ángulo de desfase se determinan los módulos de almacenamiento y de pérdida. Los equipos constan de un cabezal portamuestras donde se puede someter a la probeta a diferentes estados tensionales (Figura 4.7).

En función de las características de la muestra se utilizará uno u otro sistema, así por ejemplo:

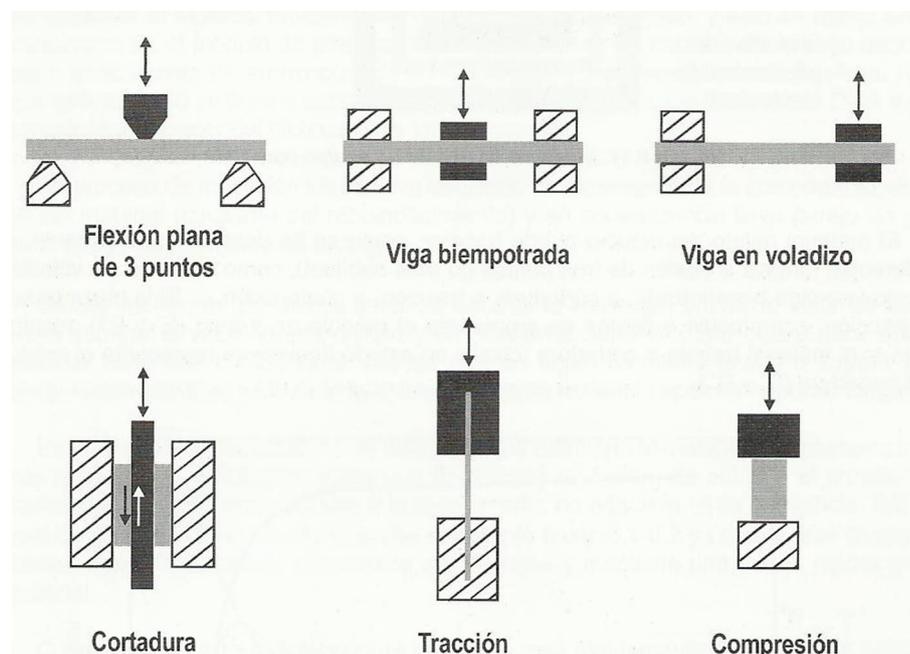


Figura 4.7: Formas de trabajo en DMA¹

Los equipos para DMA (Figura 4.8) disponen de un sistema para ejercer una fuerza de carácter cíclico y un sistema para captar las deformaciones de la muestra. En función de la fuerza aplicada y las deformaciones se determinan el módulo de pérdidas y el de almacenamiento, y con estos valores la $\tan(\delta)$.

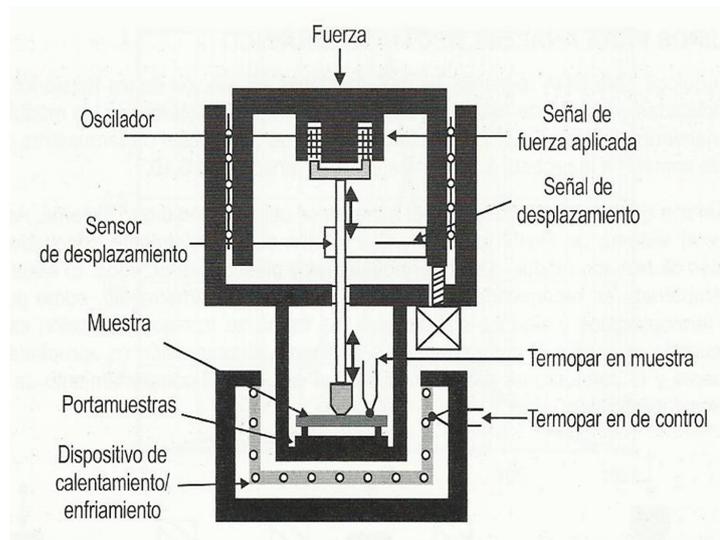


Figura 4.8: Esquema de un equipo para DMA¹

El material objeto del estudio puede trabajar, como se ha descrito anteriormente, de diferentes formas: a flexión de tres puntos (lo más habitual), como una viga en voladizo, como una viga biempotrada, a cortadura, a tracción, a compresión. Si la pieza trabaja a tracción, compresión o flexión se representa el módulo de Young (E' y E'') mientras que si el material trabaja a cortadura (cizalla en estado líquido) se representa el módulo de cortadura (G' y G''). La información que se puede obtener en análisis mecánico dinámico es la variación de los módulos en función de la temperatura. Esta información es muy útil para saber si el material presenta un comportamiento duro/elástico o blando/viscoso.

Para éste trabajo, los datos de las trece muestras de poliestireno (PS) han sido procesados desde un equipo de DMA hacia un ordenador como se muestra en la figura siguiente:



Figura 4.9: Equipo de procesamiento de datos para DMA del Laboratorio de Análisis Térmico de la Escola Politécnica Superior, Campus de Ferrol, Universidade a Coruña

Para realizar el gráfico exploratorio de los datos obtenidos del Poliestireno (PS), se tienen 13 curvas del módulo de almacenamiento o también llamado módulo elástico (G'), medido en pascales ($\text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$), cada una de las cuales están definidas sobre un dominio de frecuencias en rad/s sobre el intervalo $[10^{-1}, 10^2]$. De acuerdo a la explicación anterior sobre los polímeros, para aprovechar sus propiedades cada curva de las trece se obtiene a temperaturas diferentes empezando en este caso desde los 130°C hasta los 250°C , con incrementos de 10°C .

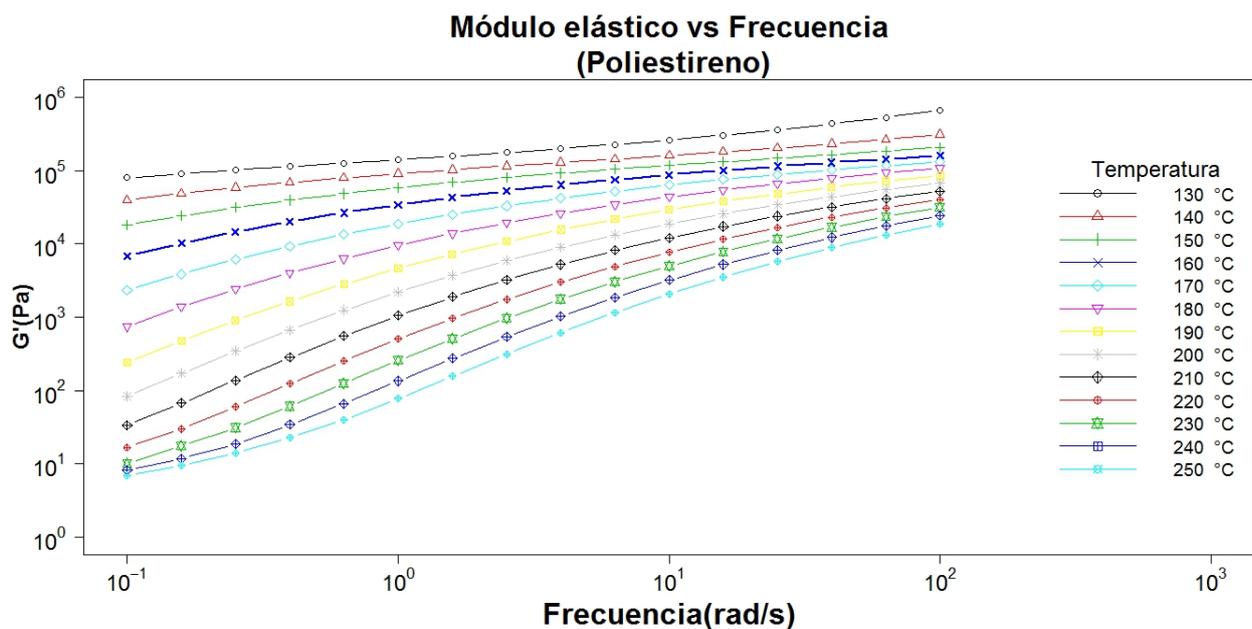


Figura 4.10: Gráfico exploratorio del Poliestireno (PS)

4.3.2. CURVA MAESTRA: Método de Williams, Landel y Ferry

La ecuación de Williams, Landel y Ferry (4.1) es una relación logarítmica entre el tiempo o frecuencia y la temperatura que proporciona el factor de superposición de curvas experimentales.

Pasos para la construcción de la curva maestra:

- Factor de desplazamiento horizontal a_T

$$\log_{10}(a_T) = -\frac{5,4678(\text{Temp}-160)}{103,23+(\text{Temp}-160)}$$

donde para éste trabajo se utilizan las constantes $C_1 = 5,4678$ y $C_2 = 103,23$ referentes al poliestireno.

Logaritmo del factor de Desplazamiento Horizontal $\log_{10}(a_T)$

2.23998	1.31390	0.58649	0.00000	-0.48289	-0.88741
-1.23121	-1.52500	-1.78418	-2.00985	-2.20947	-2.38710
-2.54672					

Temperatura(°C)

130	140	150	160	170	180	190
200	210	220	230	240	250	

Tabla 4.1: Logaritmo del factor de desplazamiento horizontal de W-L-F y temperaturas en °C

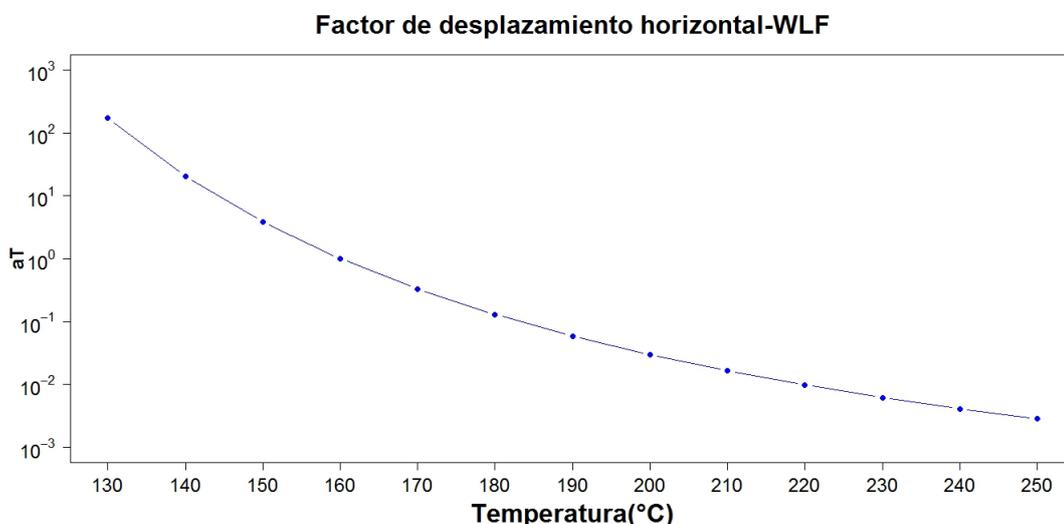


Figura 4.11: Factor de desplazamiento horizontal de W-L-F

- Desplazamiento horizontal de las curvas del módulo de almacenamiento o módulo elástico:

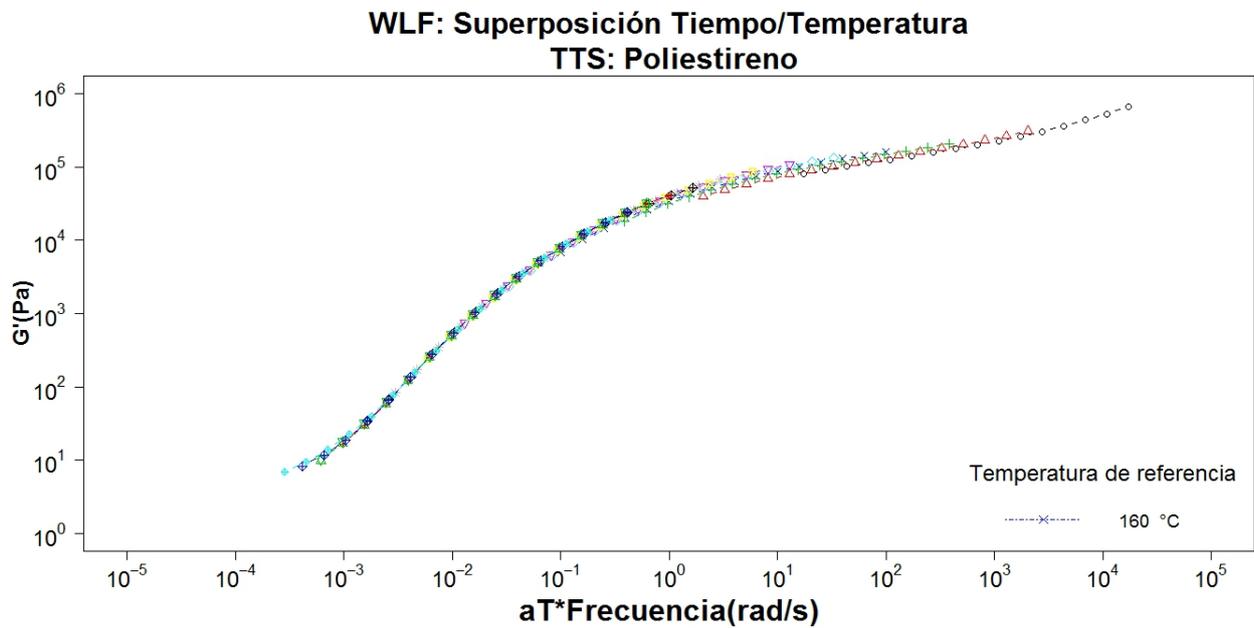


Figura 4.12: W-L-F, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'

En la figura siguiente se observa la necesidad de los desplazamientos verticales de las curvas debido a los cambios de densidad con la temperatura.

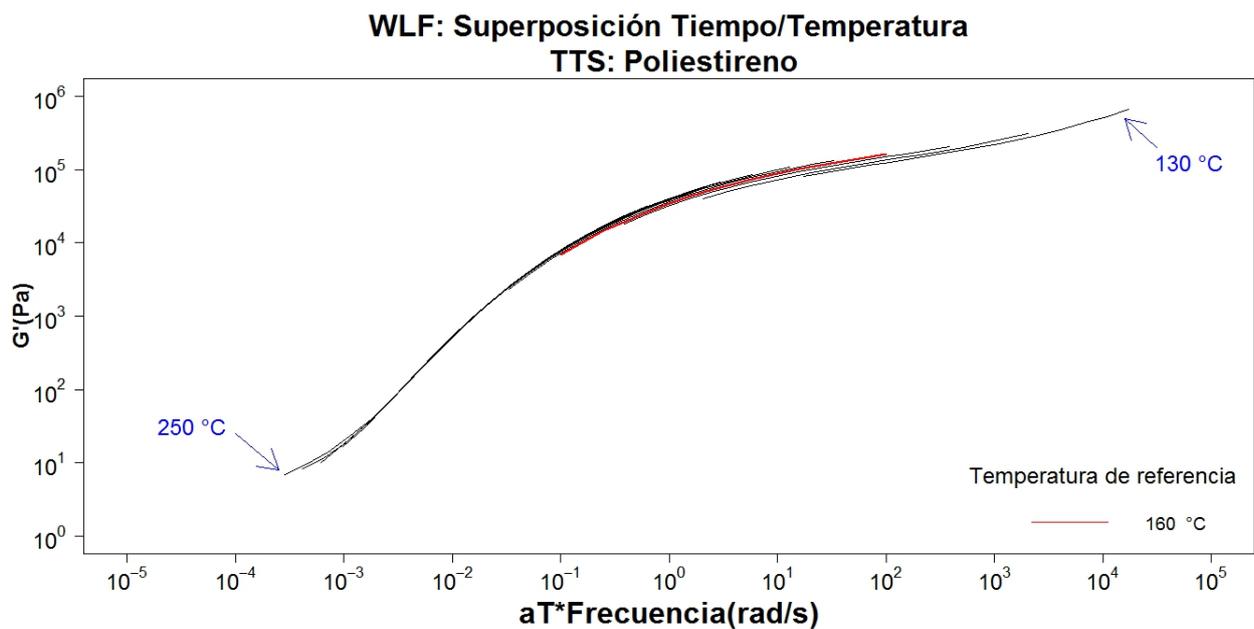


Figura 4.13: W-L-F, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'

- Desplazamiento vertical de las curvas:

Logaritmo del factor de Desplazamiento Vertical ($\log_{10}(b_T)$)

0.10908	0.08461	0.04422	0.00000	-0.03470	-0.05576
-0.08980	-0.10040	-0.07961	-0.07028	-0.07618	-0.09232
-0.12400					

Tabla 4.2: W-L-F, logaritmo del factor de desplazamiento vertical

Geoméricamente estos coeficientes se obtienen calculando la distancia vertical entre las curvas y desplazando (verticalmente) una hacia otra y luego a la curva correspondiente de la temperatura de referencia. Por ejemplo, la curva correspondiente a 170 °C se desplaza verticalmente hacia la curva de la temperatura de referencia (160 °C); luego la curva correspondiente a 180 °C se desplaza verticalmente a la curva desplazada de 170 °C, así sucesivamente hasta la curva de 250 °C. Finalmente la curva correspondiente a 150 °C se desplaza verticalmente hacia la curva de referencia de 160 °C; luego la curva de 140 °C se desplaza verticalmente hacia la curva de 150 °C desplazada, y el mismo procedimiento para la curva de 130 °C.

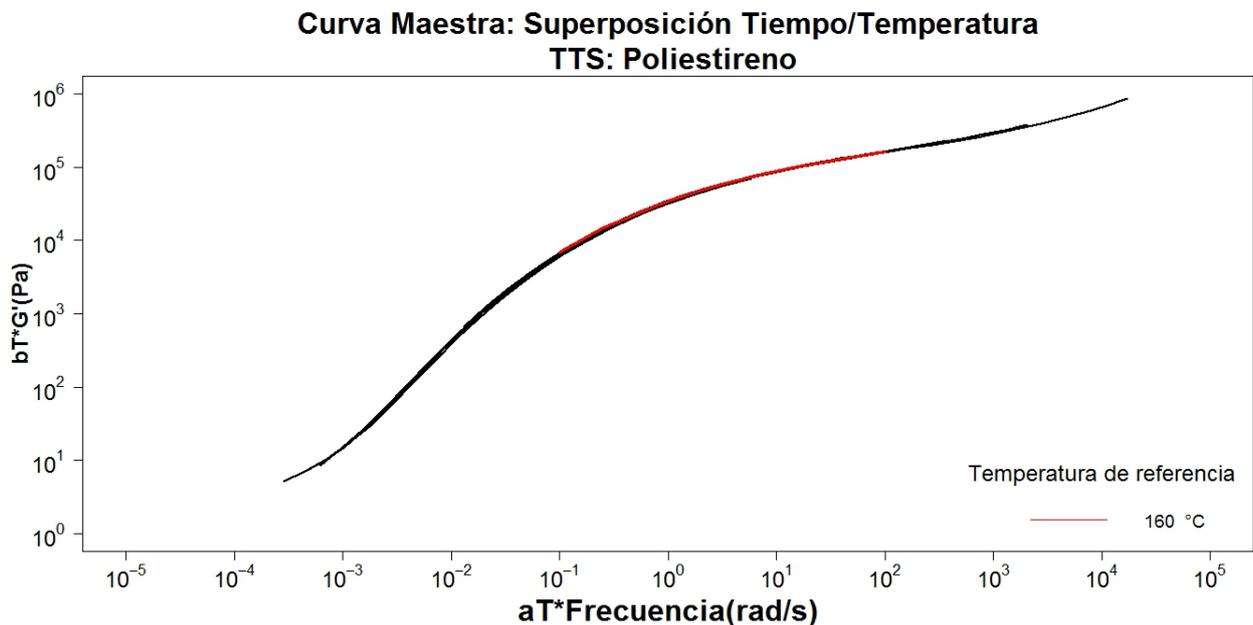


Figura 4.14: W-L-F, desplazamiento horizontal y vertical de las curvas del módulo elástico G'

▪ **Ajuste de la curva maestra de Williams, Landel y Ferry.**

La necesidad de obtener una curva suave que represente de mejor manera a la curva maestra, conduce a realizar un ajuste con B-Splines. Esta curva maestra suavizada nos proporciona con mayor detalle las propiedades tanto geométricas como analíticas del módulo elástico del Poliestireno (PS).

Con un R^2 (ajustado) próximo a 1 del modelo de B-Splines, es un excelente ajuste de la Curva Maestra; el modelo ajustado se detalla en el apéndice B.

Análisis residual del modelo ajustado:

Media residual

Al aplicar el test t a los residuos se obtiene: estadístico $t = 0$, p-valor = 1 que verifican significativamente que la media residual es cero.

Homocedasticidad o igualdad de varianzas de los residuos y los ajustes del modelo.

El test de Levene con estadístico $F = 401.66$ y un p-valor < 0.001 , permite rechazar la homocedasticidad de las varianzas. En el gráfico izquierdo de la Figura 4.15 se observa que al inicio la variabilidad es grande y al final resulta pequeña, por experiencias de investigaciones realizadas en análisis térmico esta falta de homocedasticidad se debe a causa del calorímetro que a bajas frecuencias presenta mayor variabilidad y luego se estabiliza a medida que aumentan las frecuencias .

Las distancias de Cook (excepto una) no son mayores a uno, es decir no existen datos influyentes con excepción de uno. El dato con distancia mayor a uno podría ser por efecto de mal toma de datos de la muestra o por la naturaleza del poliestireno (PS).

Normalidad residual.

En el gráfico de normalidad la mayoría de los puntos no caen cerca de la línea recta, en conclusión no existe normalidad.

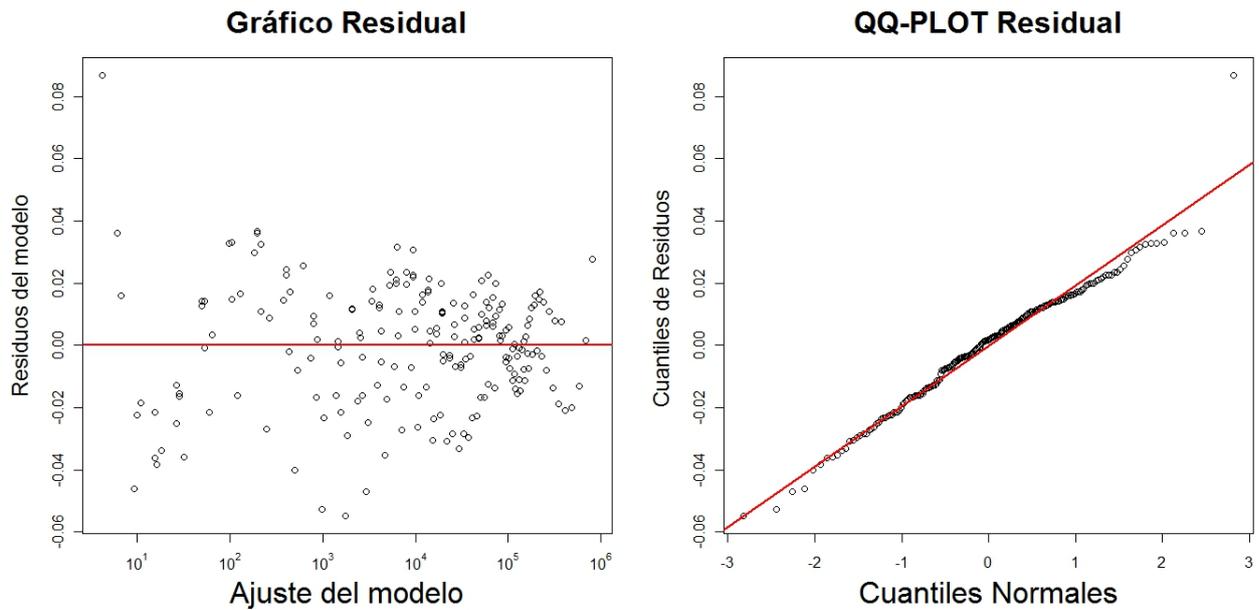


Figura 4.15: W-L-F, Gráfico residual y normalidad de residuos

El test de Shapiro-Wilk, con estadístico $W = 0.9773$, p -valor = 0.0019, rechaza la normalidad.

El test de Lilliefors, con estadístico $D = 0.0512$, p -valor = 0.2036 acepta la normalidad. Los resultados de los test de normalidad no coinciden, pero por la necesidad de obtener intervalos de confianza más robustos, se calculan intervalos de confianza del 95% por el método bootstrap paramétrico (para más detalles ver el apéndice B) debido a utilización para comparaciones de ajustes que se verán más adelante.

W-L-F: Superposición Tiempo/Temperatura TTS: Poliestireno

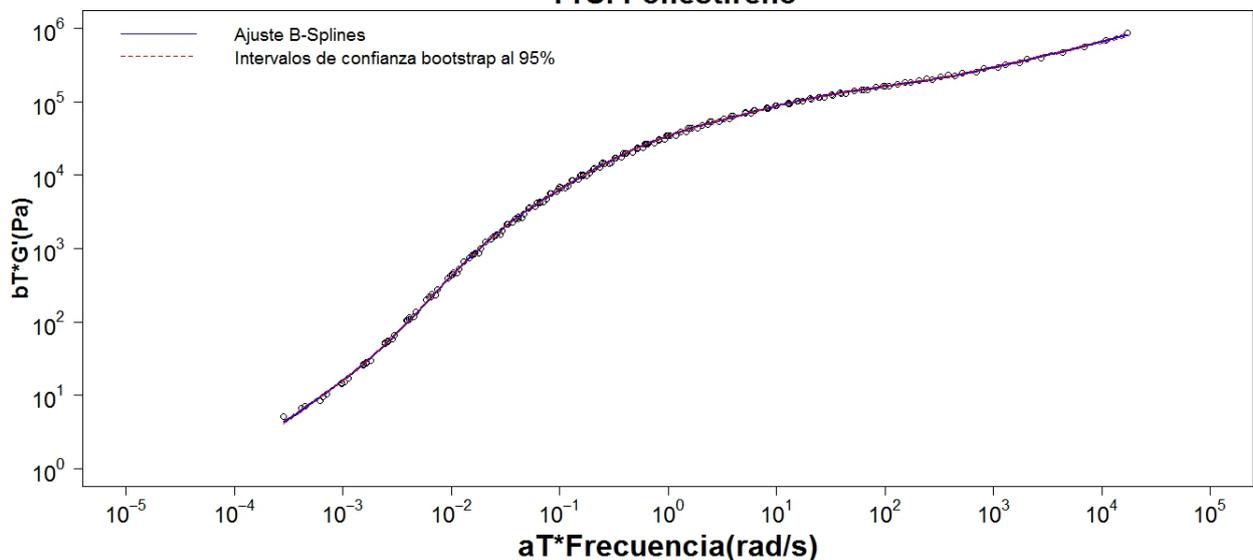


Figura 4.16: Ajuste B-Splines de la Curva Maestra de W-L-F

4.3.3. CURVA MAESTRA: Método de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad (o cinética) de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa reacción.

Actualmente, se considera más una relación empírica; además es otra relación usada en TTS, que presenta un buen ajuste a los datos experimentales en un número limitado de casos. Al igual que en W-L-F, asume la hipótesis de que la forma de las funciones viscoelásticas no cambia con la temperatura.

Se realizan los pasos siguientes para determinar la curva maestra:

- Determinación de los coeficientes de desplazamiento horizontal a_T :

$$\ln(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{Temp} - \frac{1}{T_0} \right) \text{ o en Logaritmo base 10}$$

$$\log_{10}(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{Temp} - \frac{1}{T_0} \right) * 0,43429$$

donde $E_a = 152,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ es la energía de activación, $R = 8,3143 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ es la constante universal de los gases, $Temp =$ temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$), $T_0 = (160 + 273,15) ^{\circ}\text{K}$, es la temperatura de referencia.

Logaritmo del factor de Desplazamiento Horizontal $\log_{10}(a_T)$

1.36873	0.89040	0.43468	0.00000	-0.41506	-0.81180
-1.19141	-1.55498	-1.90349	-2.23787	-2.55896	-2.86753
-3.16431					

Temperatura($^{\circ}\text{C}$)

130	140	150	160	170	180	190
200	210	220	230	240	250	

Tabla 4.3: Logaritmo del factor de desplazamiento horizontal de Arrhenius y temperaturas en $^{\circ}\text{C}$

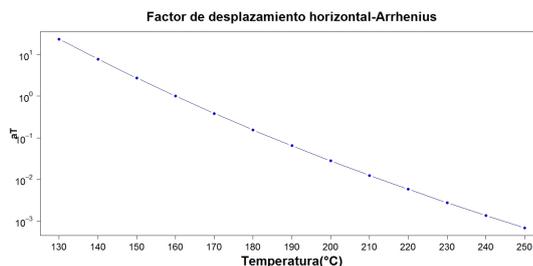


Figura 4.17: Factor de desplazamiento horizontal de Arrhenius

- Desplazamiento horizontal de las curvas del módulo de almacenamiento o módulo elástico:

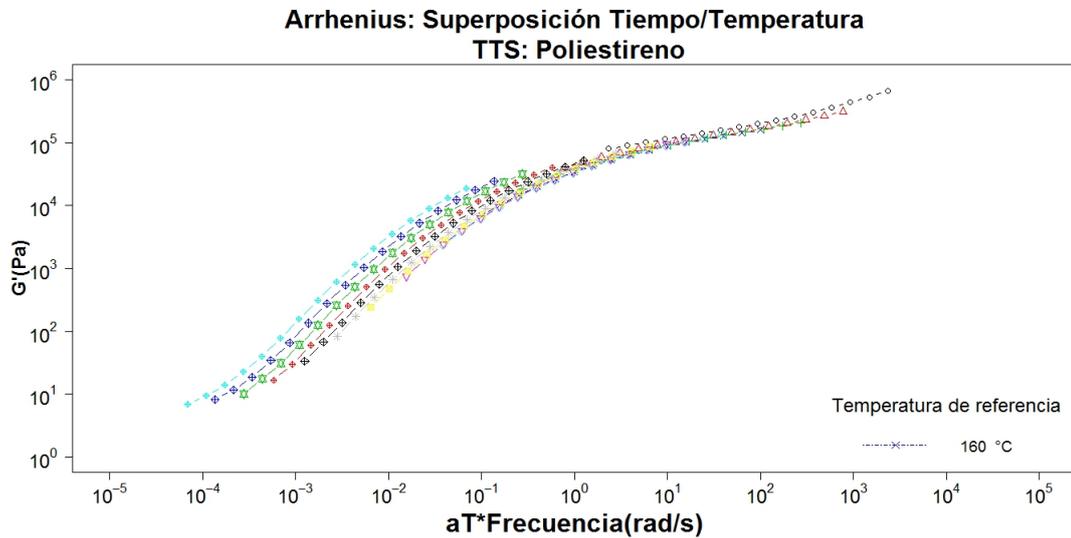


Figura 4.18: Arrhenius, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'

En la figura siguiente se observa la necesidad del desplazamiento vertical de las curvas.

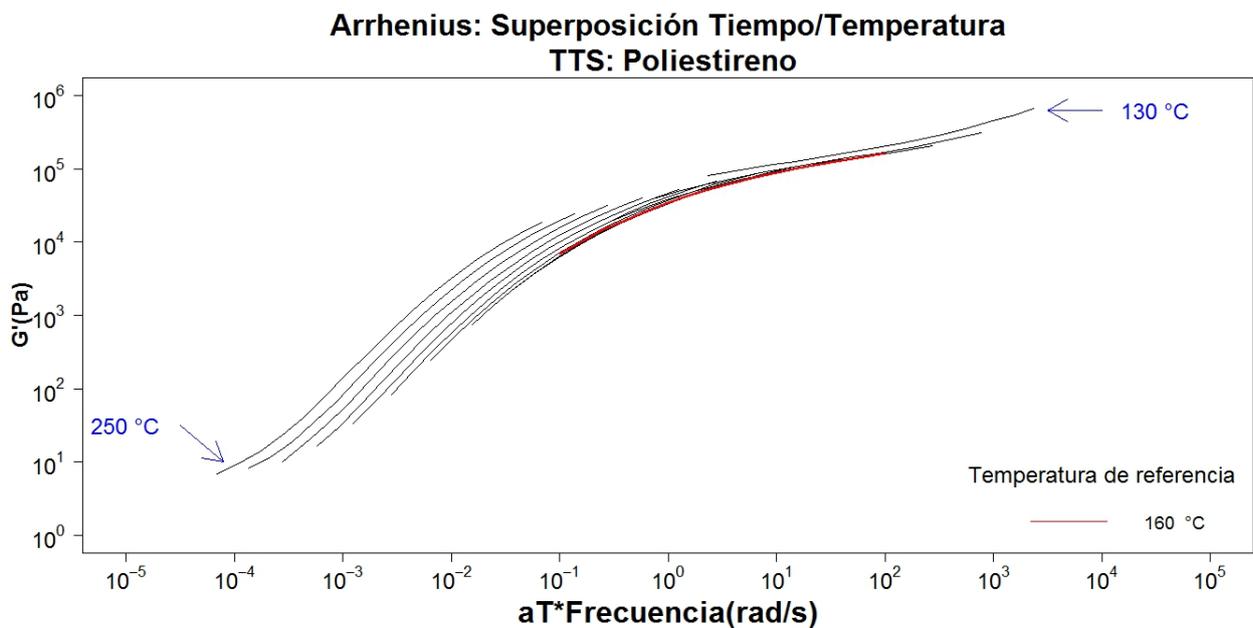


Figura 4.19: Arrhenius, desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'

- Desplazamiento vertical de las curvas:

Logaritmo del factor de Desplazamiento Vertical ($\log_{10}(b_T)$)

-0.19732	-0.09438	-0.04000	0.00000	0.00000	-0.01000
-0.04000	-0.09219	-0.16909	-0.05000	-0.40000	-0.50000
-0.65000					

Tabla 4.4: Arrhenius, logaritmodel factor de desplazamiento vertical

Geoméricamente estos coeficientes son calculados con un método análogo al propuesto para los desplazamientos verticales de las curvas en W-L-F.

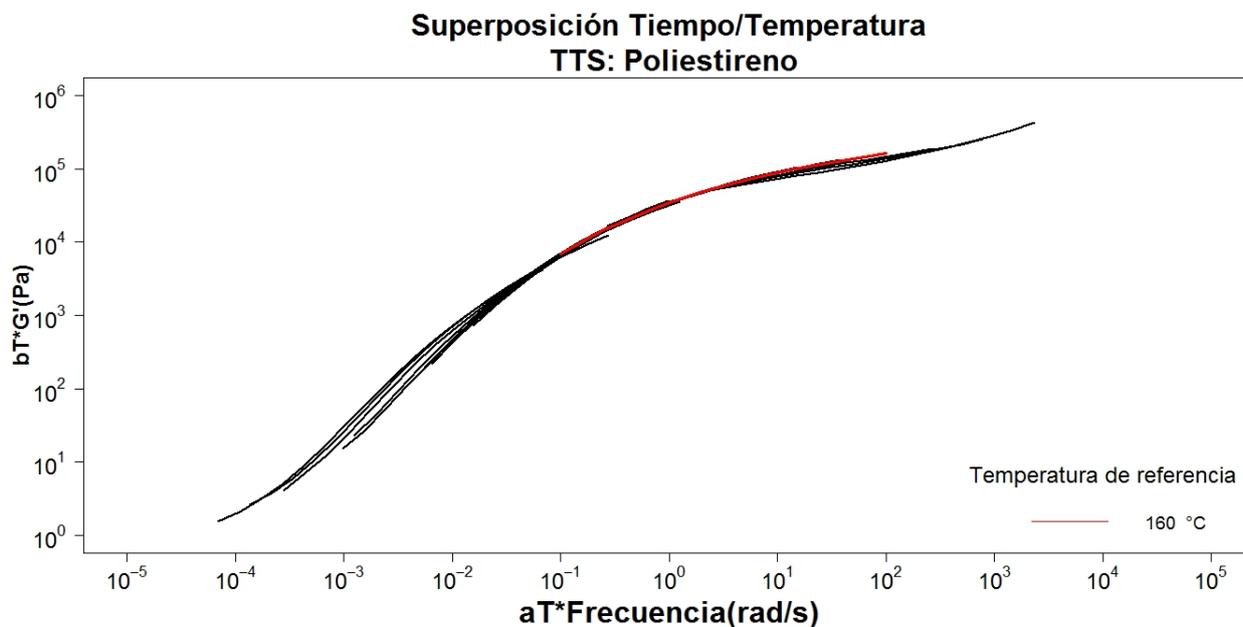


Figura 4.20: Arrhenius, desplazamiento horizontal y vertical de las curvas del módulo elástico G'

- **Ajuste de la Curva Maestra de Arrhenius.**

La necesidad de obtener una curva suave que represente mejor la curva maestra, conduce a realizar un ajuste con B-Splines. Esta curva maestra suavizada nos proporciona con mayor detalle las propiedades tanto geométricas como analíticas del módulo elástico del Poliestireno (PS). El modelo ajustado se detalla en el apéndice B.

Con $R^2(\text{ajustado}) = 0.997$ y una desviación explicada = 99.7% del modelo con B-Splines, hace posible un excelente ajuste de la Curva Maestra.

Análisis residual del modelo ajustado:

Media residual

Al aplicar el test t a los residuos se obtiene: estadístico $t = 0$, p -valor = 1 que verifican significativamente la media residual es cero.

Homocedasticidad o igualdad de varianzas de los residuos y los ajustes del modelo.

El test de Levene con estadístico $F = 387.92$ y un p -valor < 0.001 , rechaza la homocedasticidad de las varianzas. En el gráfico izquierdo de la Figura 4.21 se observa que al inicio la variabilidad es grande y al final resulta pequeña, por experiencias de investigaciones realizadas en análisis térmico esta falta de homocedasticidad se debe a causa del calorímetro que a bajas frecuencias presenta mayor variabilidad y luego se estabiliza a medida que aumentan las frecuencias.

Las distancias de Cook no son mayores a uno, es decir no existen datos influyentes en el modelo.

Normalidad residual.

En el gráfico de normalidad la mayoría de los puntos no están cerca de la línea recta, en conclusión no existe normalidad.

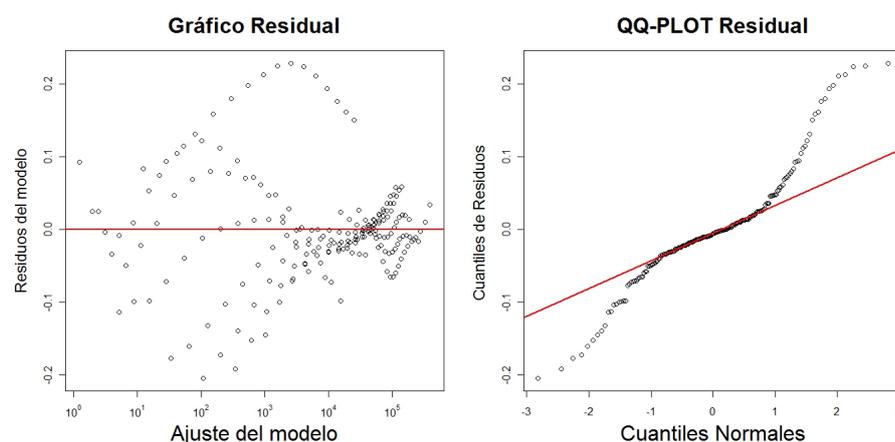


Figura 4.21: Arrhenius, Gráfico residual y normalidad de residuos

El test de Shapiro-Wilk, con estadístico $W = 0.9185$, p -valor < 0.001 , rechaza la normalidad.

El test de Lilliefors, con estadístico $D = 0.1479$, p -valor < 0.001 rechaza la normalidad.

En vista a la falta de normalidad de los residuos , se calculan intervalos de confianza del 95 % por el método bootstrap paramétrico (para más detalles ver el apéndice B).

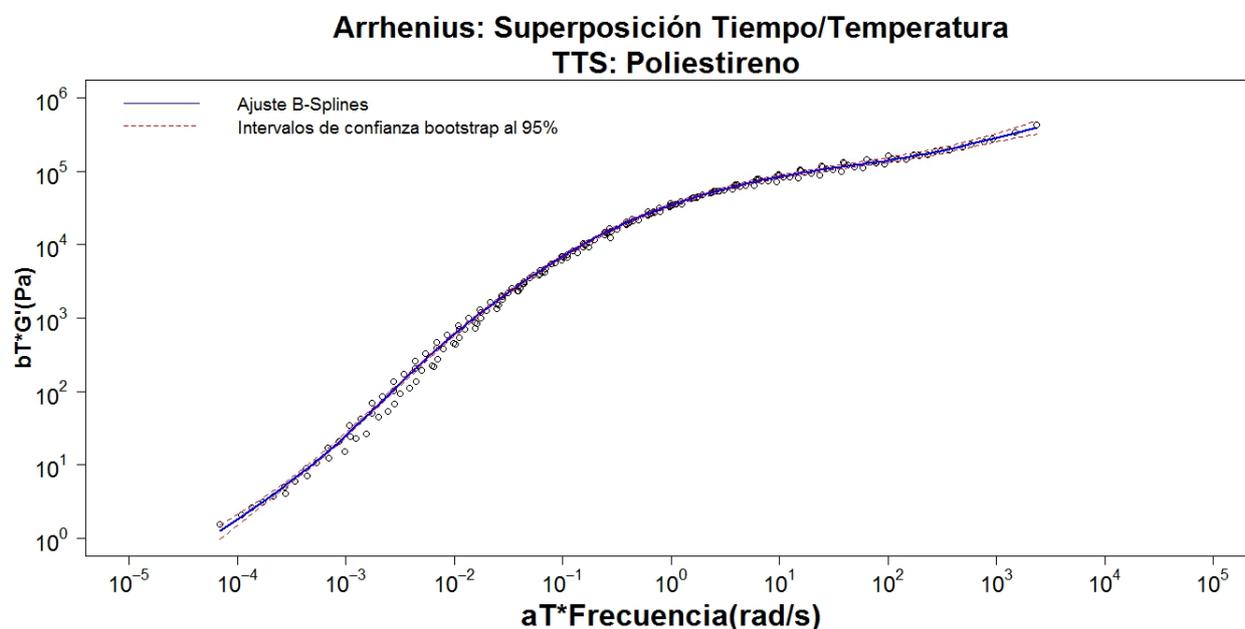


Figura 4.22: Ajuste B-Splines de la Curva Maestra de Arrhenius.

4.3.4. CURVA MAESTRA: Método por Desplazamiento De Derivadas

Se propone un nuevo método para construir la curva maestra basado en las derivadas. Para ello las derivadas de las curvas del módulo elástico se realizan mediante los siguientes pasos:

- Ajustar previamente cada una de las trece curvas utilizando un modelo de regresión con B-Splines de la librería “mgcv” del software estadístico R.

En todas las curvas ajustadas se obtienen R^2 (ajustados) = 1 y desviaciones explicadas = 100 %, lo que garantiza un buen ajuste del modelo.

- Para el gráfico exploratorio se realizan predicciones con cada uno de los trece modelos ajustados de 3000 puntos equi-espaciados en el intervalo de las frecuencias (dominio de las curvas).

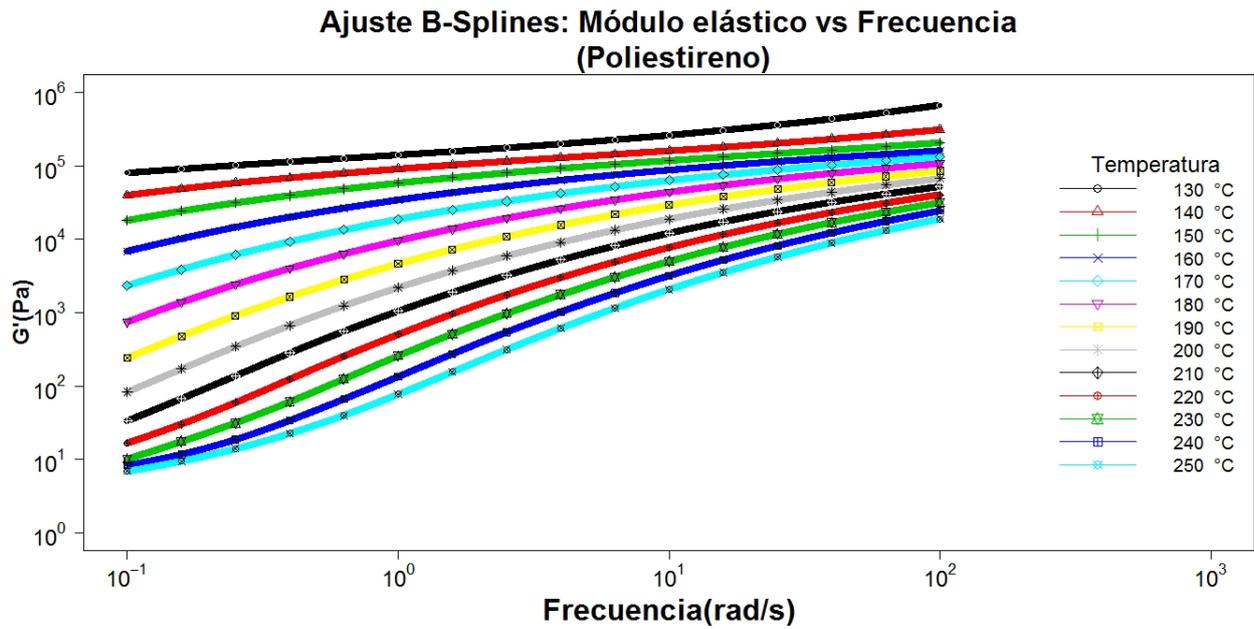


Figura 4.23: Ajuste B-Splines de las curvas del módulo elástico G'

- Se realiza la derivación numérica de cada una de las curvas ajustadas del paso anterior utilizando la librería sfsmisc de R.

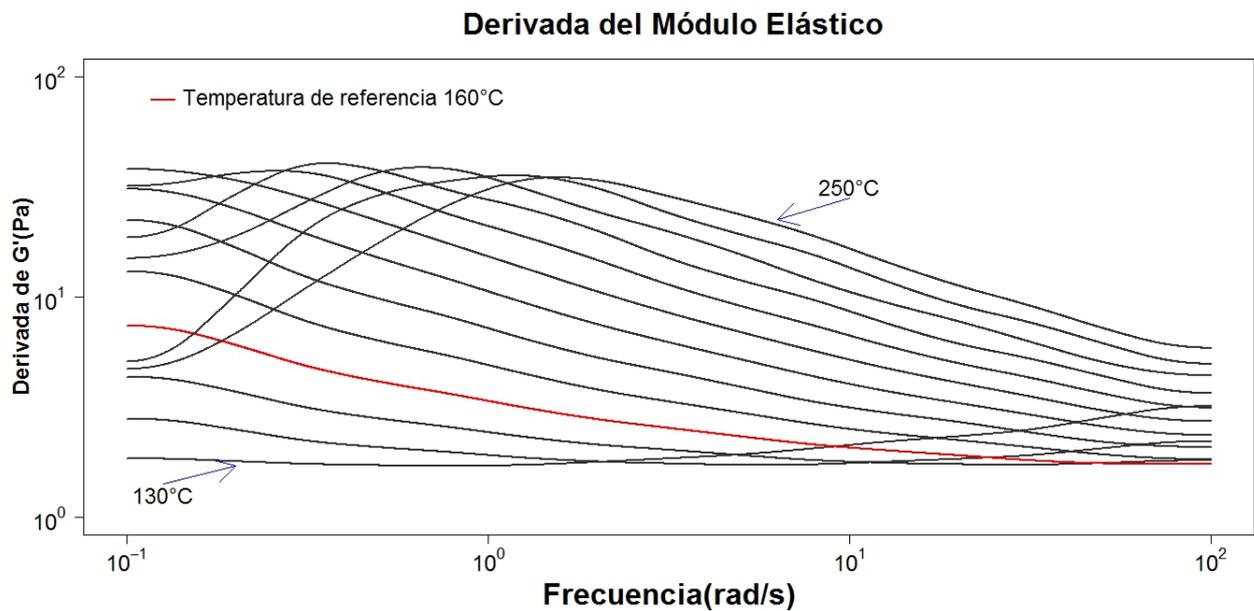


Figura 4.24: Derivada del módulo elástico G'

- Los desplazamientos horizontales de las derivadas hacia la curva de la temperatura de referencia 160°C (Figura 4.24, curva roja), son calculados de forma que su distancia horizontal entre los puntos de ellas sea la mínima posible. Por ejemplo, empezamos con la distancia horizontal entre la curva derivada de 170°C y la curva derivada de referencia, luego entre la curva derivada de 180°C desplazada anteriormente y la curva derivada de 190°C, así sucesivamente hasta desplazar la curva derivada de 250°C. Ahora continuamos con la distancia horizontal entre la curva derivada de 150°C y la curva derivada de referencia, luego entre la curva derivada de 150°C desplazada anteriormente y la curva derivada de 140°C y finalmente desplazamos del mismo modo la curva derivada de 130°C. Estos desplazamientos de las derivadas constituyen los coeficientes de desplazamiento de las curvas del módulo elástico, debido al hecho analítico y geométrico: Si las derivadas de dos curvas son iguales, las curvas coinciden al trasladar horizontalmente y verticalmente.

El método se basa fundamentalmente en que los desplazamientos horizontales de las curvas coinciden con los desplazamientos horizontales de sus derivadas.

Logaritmo del factor de Desplazamiento Horizontal $\log_{10}(a_T)$

2.31594	1.34277	0.58840	0.00000	-0.48568	-0.89184
-1.24230	-1.54770	-1.81490	-2.04950	-2.25180	-2.43948
-2.59947					

Temperatura(°C)

130	140	150	160	170	180	190
200	210	220	230	240	250	

Tabla 4.5: Logaritmo del factor de desplazamiento horizontal por método de derivadas, y temperaturas en °C

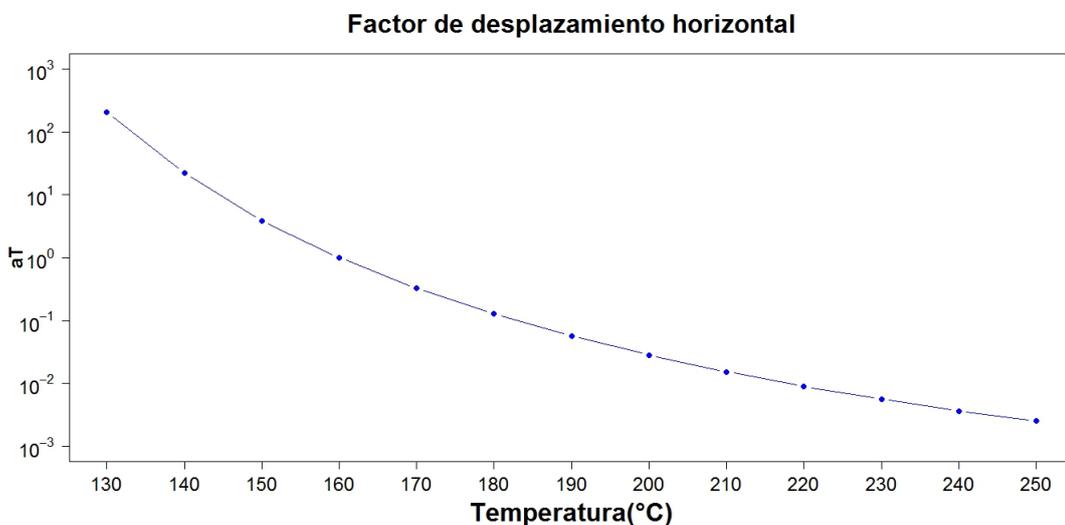


Figura 4.25: Factor de desplazamiento horizontal del método de derivadas

- Desplazamiento horizontal de las curvas del módulo de almacenamiento o módulo elástico:

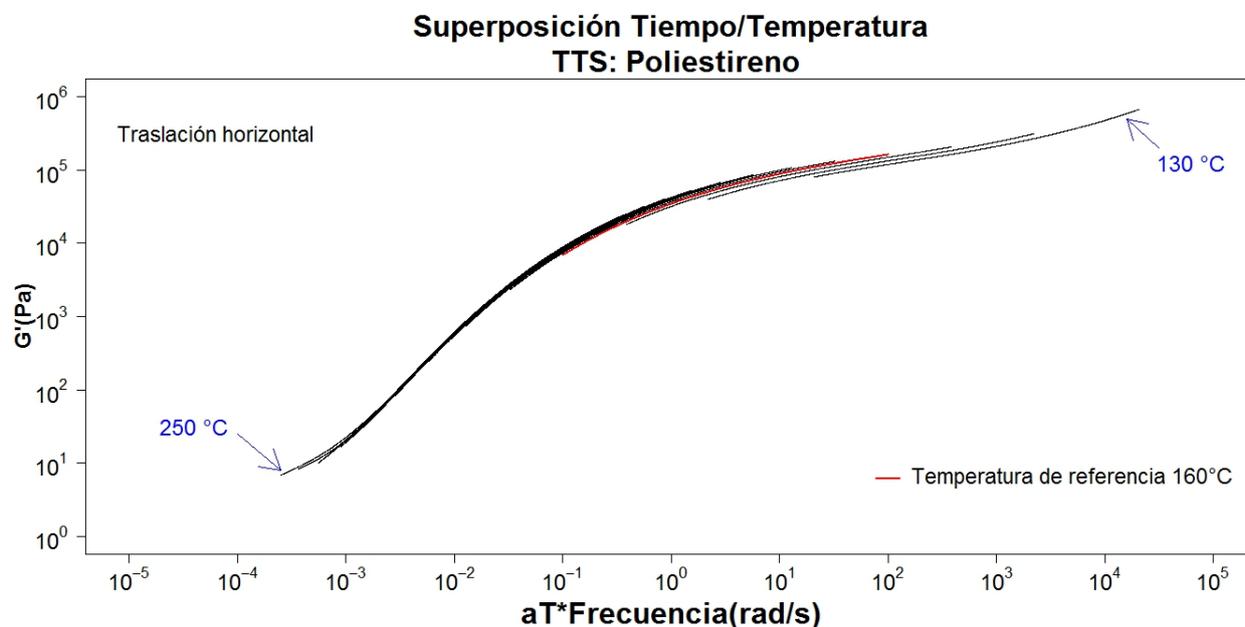


Figura 4.26: Método de derivadas. Desplazamiento horizontal de las curvas del módulo elástico G'

- En la figura anterior se ve claramente la necesidad de los desplazamientos verticales de las curvas, cuyo procedimiento se realiza de forma análoga a los dos métodos anteriores de W-L-F y el de Arrhenius.

Logaritmo del factor de Desplazamiento Vertical $\log_{10}(b_T)$

0.14973	0.09290	0.03571	0.00000	-0.03058	-0.05337
-0.06995	-0.08049	-0.09264	-0.10042	-0.11603	-0.14800
-0.16401					

Tabla 4.6: Método de derivadas, logaritmo del factor de desplazamiento vertical

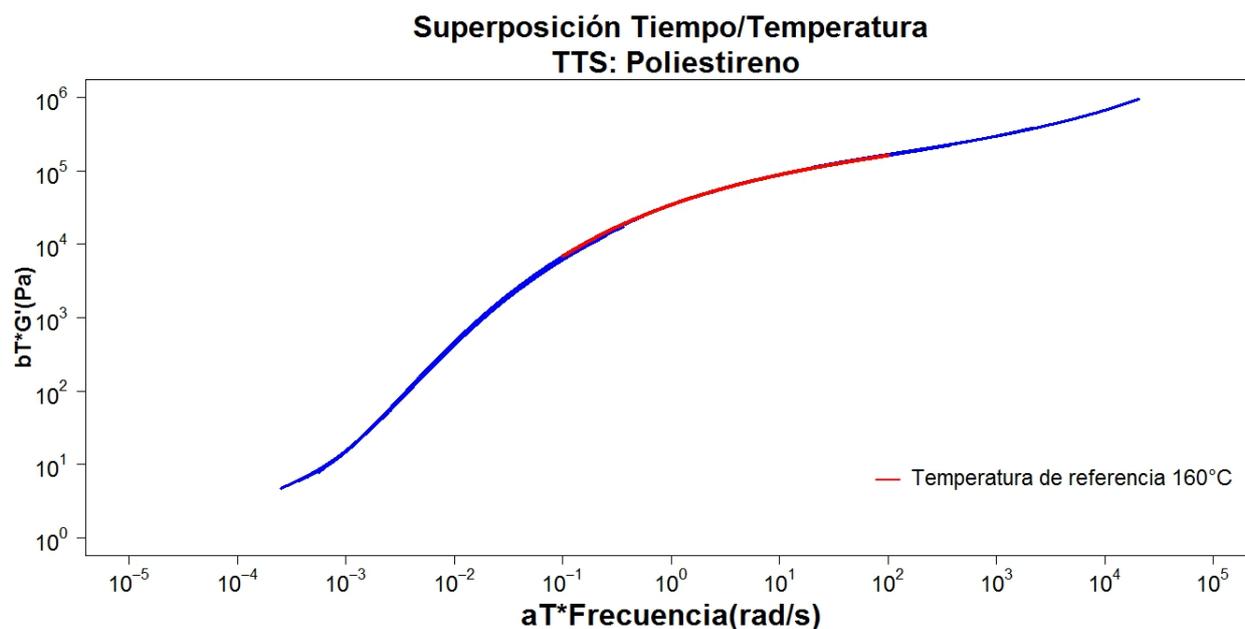


Figura 4.27: Método de derivadas. Desplazamiento horizontal y vertical de las curvas del módulo elástico G'

■ Ajuste de la Curva Maestra del método de las derivadas.

Con R^2 (ajustado) próximo a 1 del modelo con B-Splines, hace posible un excelente ajuste de la Curva Maestra. El modelo ajustado se detalla en el apéndice B.

Análisis residual del modelo ajustado:

Media residual

Al aplicar el test t a los residuos se obtiene: estadístico $t = 0$, p -valor = 1 que verifican significativamente que la media residual es cero.

Homocedasticidad o igualdad de varianzas de los residuos y los ajustes del modelo.

El test de Levene proporciona un valor del estadístico F y un p -valor < 0.001 , rechaza la homocedasticidad de las varianzas. En el gráfico izquierdo de la Figura 4.28 se observa que al inicio la variabilidad es grande y al final resulta pequeña, por experiencias de investigaciones realizadas en análisis térmico esta falta de homocedasticidad se debe a causa del calorímetro que a bajas frecuencias presenta mayor variabilidad y luego se estabiliza a medida que aumentan las frecuencias .

Las distancias de Cook (excepto una) no son mayores a uno, es decir no existen datos influyentes con excepción de uno. El dato con distancia mayor a uno podría ser por efecto de mal toma de datos de la muestra o por la naturaleza del poliestireno (PS).

Normalidad residual.

En el gráfico de normalidad la mayoría de los puntos no caen cerca de la línea recta, en conclusión no existe normalidad.

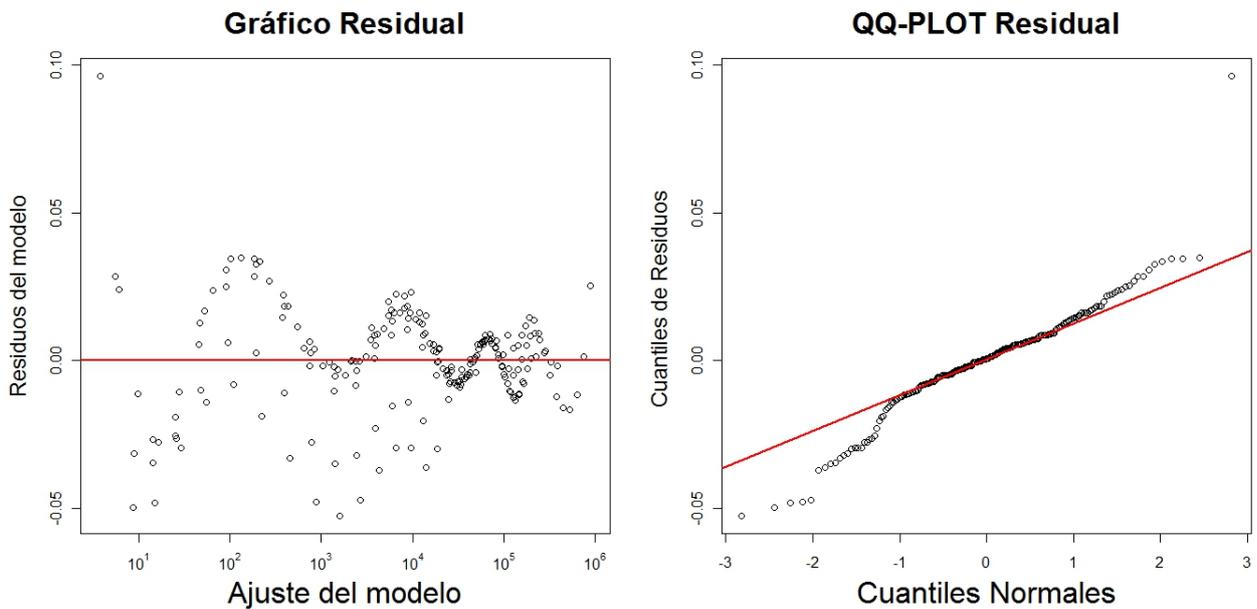


Figura 4.28: Gráfico residual y normalidad de residuos

El test de Shapiro-Wilk, con estadístico $W = 0.9356$, p -valor < 0.001 , rechaza la normalidad.

El test de Lilliefors, con estadístico $D = 0.0964$, p -valor < 0.001 rechaza la normalidad.

En vista a la falta de normalidad de los residuos, se utilizan intervalos de confianza al 95 % por el método bootstrap paramétrico (para más detalles ver el apéndice B).

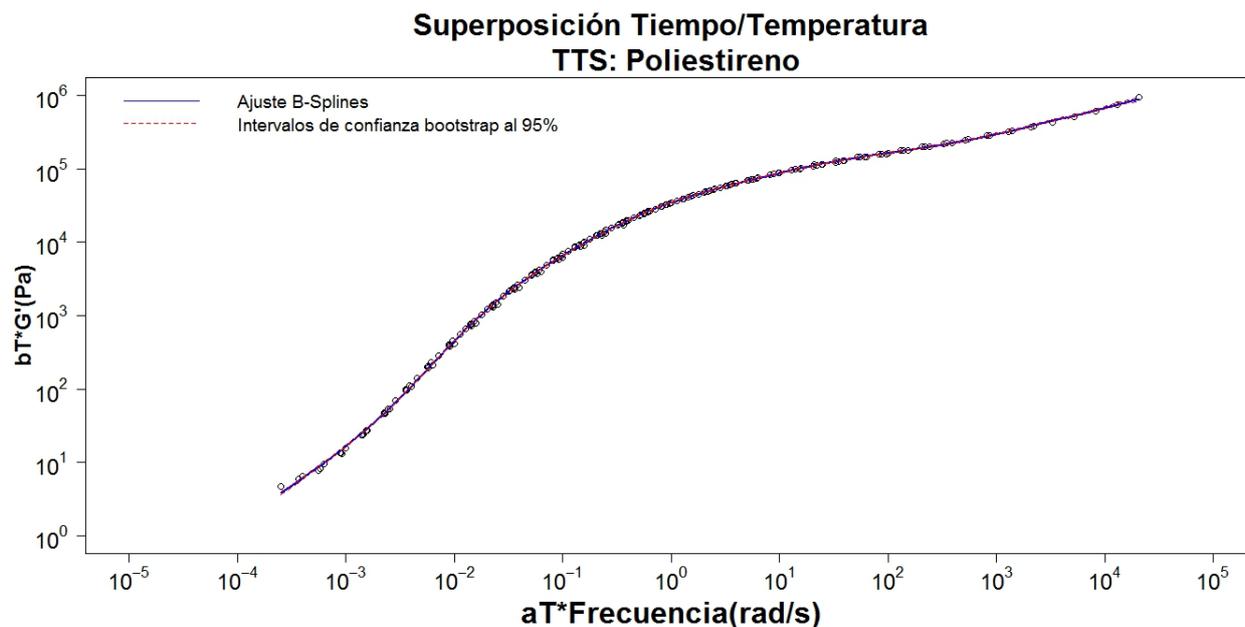


Figura 4.29: Ajuste B-Splines de la Curva Maestra del método de las Derivadas

4.3.5. INTERVALOS DE CONFIANZA BOOTSTRAP: Comparación de Curvas Maestras.

Los métodos estudiados en la sección anterior permiten establecer comparaciones referentes a las tres Curvas Maestras formadas por los desplazamientos de las curvas del módulo elástico G' . Los desplazamientos horizontales de las curvas mediante los tres métodos, de W-L-F, Arrhenius y del Desplazamiento de Derivadas, y el desplazamiento vertical, geoméricamente han formado tres Curvas Maestras, las cuales han sido ajustadas por modelos con B-Splines.

La idea fundamental de las comparaciones entre las tres Curvas Maestras es verificar tanto gráficamente como analíticamente cuanto lejanos se encuentran los datos con respecto a la curva ajustada (ver Figura 4.30).

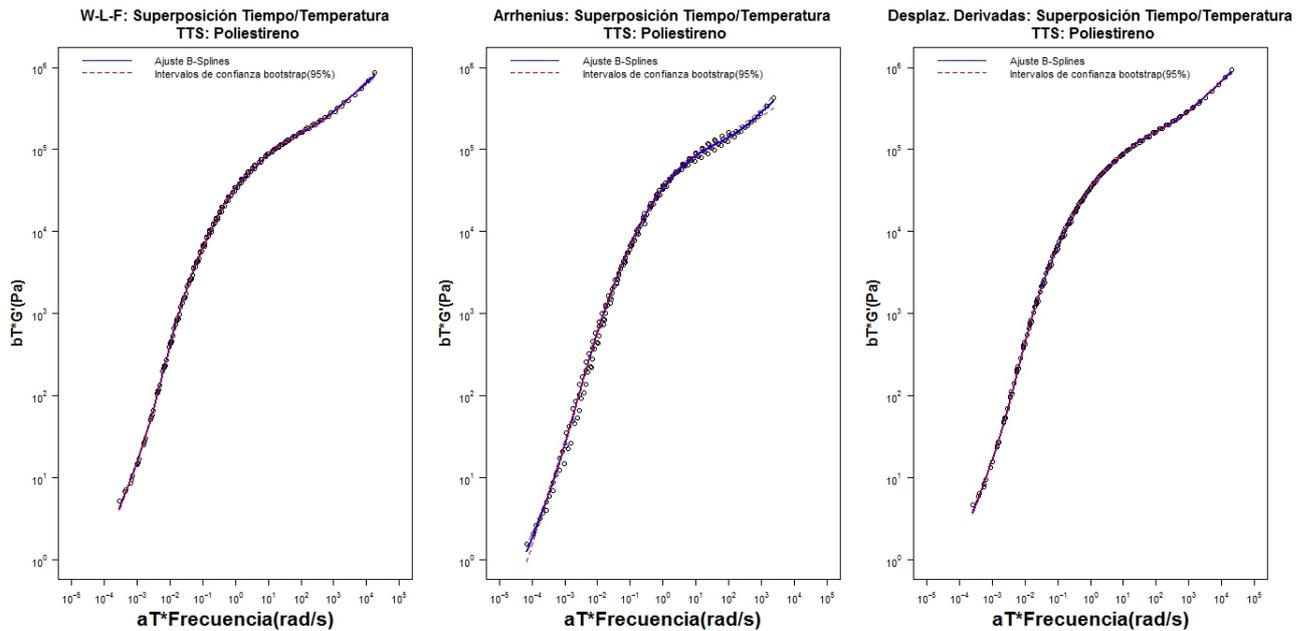


Figura 4.30: Curvas Maestras por los tres métodos, W-L-F, Arrhenius, Desplazamiento de Derivadas

Con el método de W-L-F los datos se encuentran muy próximos a la curva ajustada, al igual que en el método de las Derivadas. Mientras que en el método de Arrhenius la mayoría de los datos están más alejados de la curva ajustada en comparación con los otros dos métodos.

Gráficamente se puede también observar que las longitudes de los intervalos de confianza bootstrap son mayores en Arrhenius. Por otra parte, las longitudes de los intervalos de confianza bootstrap de W-L-F y del método de las Derivadas no se observan que difieren claramente en éste gráfico (Figura 4.30).

Al utilizar las longitudes de los intervalos de confianza (límite superior - límite inferior) como una medida relacionada con el alejamiento de los datos de la curva ajustada, se realiza un gráfico de las longitudes versus la frecuencia, donde las longitudes de los intervalos de confianza de Arrhenius son mayores como se mencionó anteriormente; las longitudes de W-L-F son mayores a las de las Derivadas en ciertos intervalos del eje de las frecuencias (Figura 4.31).

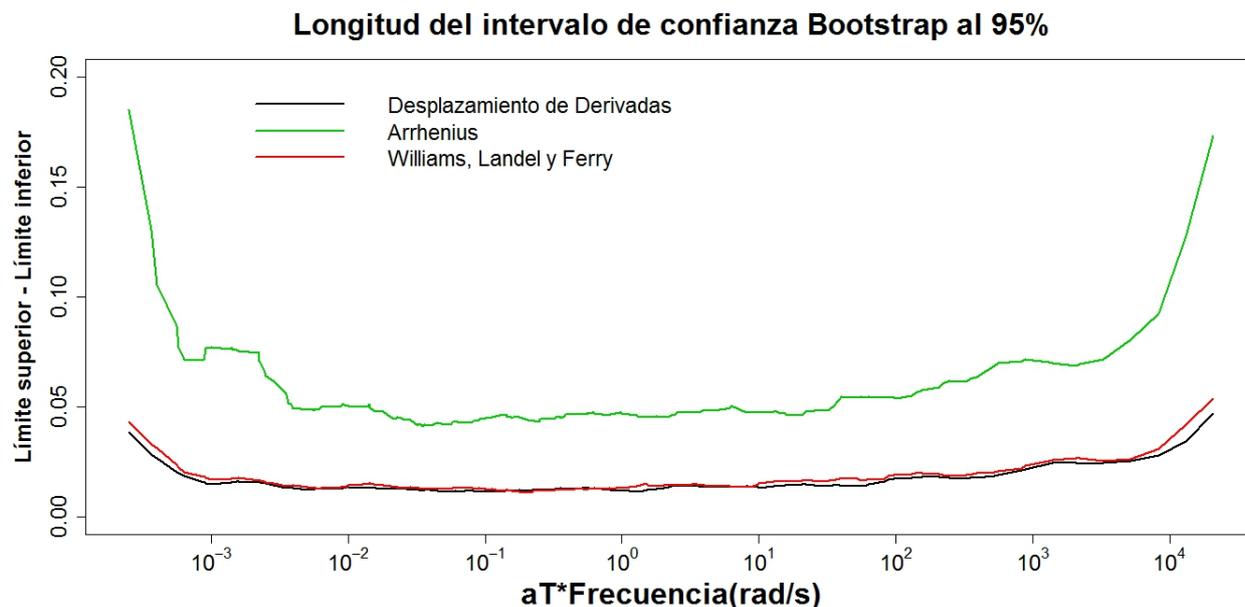


Figura 4.31: Longitudes de los intervalos de confianza de W-L-F, Arrhenius y Desplazamiento de Derivadas

Para verificar que las longitudes de los intervalos de confianza de W-L-F son significativamente mayores a las longitudes del método de las derivadas, se propone el siguiente algoritmo:

- Se calcula la diferencia entre las longitudes de los intervalos de confianza de W-L-F y las longitudes de los intervalos de confianza del método de las Derivadas.
- Se realizan intervalos de confianza bootstrap del 95 % de la diferencia anterior.
- Las condiciones de la verificación son las siguientes:
 - Si los intervalos de confianza bootstrap contienen la línea del cero, no existe diferencia significativa.
 - Si los intervalos de confianza bootstrap están bajo la línea que contiene al cero, las longitudes de los intervalos de W-L-F son menores.
 - Si los intervalos de confianza bootstrap están sobre la línea que contiene al cero, las longitudes de los intervalos de W-L-F son mayores.

De acuerdo a las condiciones anteriores las longitudes de los intervalos de confianza bootstrap del 95 % del método de las Derivadas resultan ser menores significativamente (Figura 4.32).

En conclusión la Curva Maestra ajustada del método de las Derivadas esta menos alejada de los puntos, en comparación con los otros dos métodos, para el caso del Poliestireno (PS).

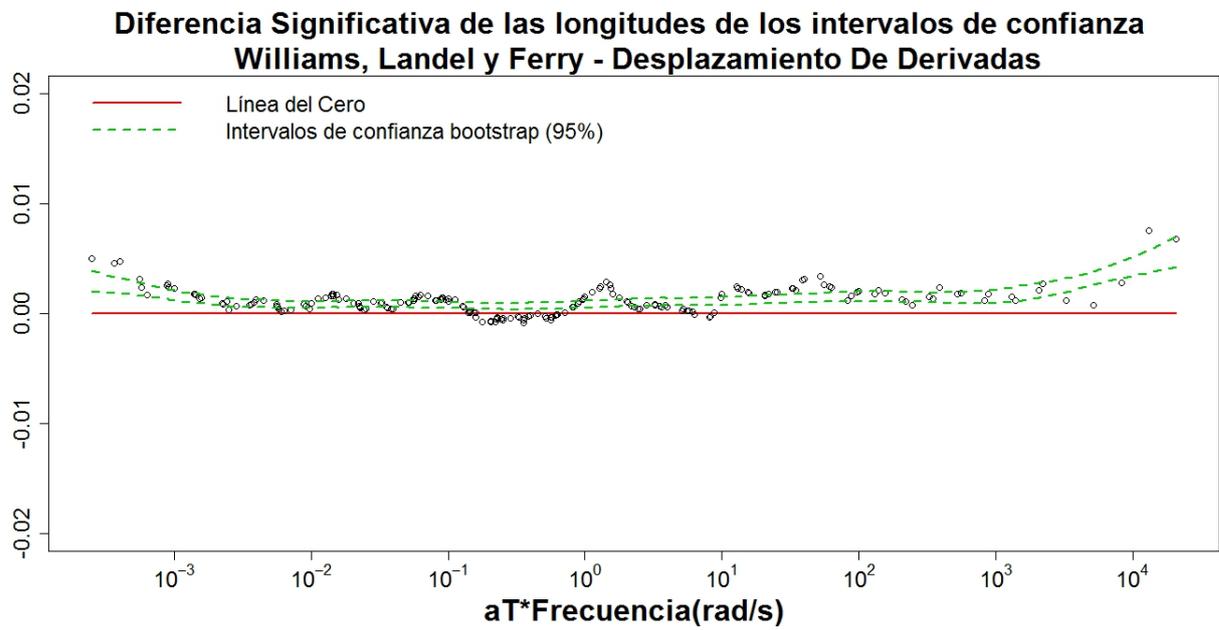


Figura 4.32: Intervalos de confianza bootstrap del 95 %, diferencia de las longitudes de los intervalos de confianza de W-L-F y del método de las Derivadas

5

CONCLUSIONES

En este capítulo se resumen las conclusiones del trabajo. En la de pruebas aceleradas para fiabilidad de materiales se concluye:

- Los tiempos de fallos del dispositivo Clase A son menores cuando los esfuerzos de trabajo se realizan a temperaturas altas. Esto es razonable al aplicar ensayos acelerados con temperaturas para producir los fallos en tiempos menores al tiempo cuando el dispositivo es aplicado a la temperatura de diseño de 10°C. En estas circunstancias las relaciones de Arrhenius con los modelos, Exponencial, Weibull y Lognormal son aplicables para analizar los tiempos de fallos con la temperatura como variable aceleradora.
- Una vez realizado el análisis estadístico para seleccionar el mejor ajuste de entre los modelos Arrhenius-Exponencial, Arrhenius-Weibull y Arrhenius-Lognormal, éste último es el más adecuado para modelizar los tiempos de fallos del dispositivo Clase A. En aplicación industrial es un modelo con utilidad para establecer tiempos de garantías de materiales.

En el Principio de Superposición Tiempo/Temperatura aplicado a polímeros amorfos lineales (Poliestireno) se concluye:

- Las curvas del módulo elástico G' del Poliestireno, al realizar desplazamientos horizontales y luego verticales manteniendo una curva fija en su dominio de frecuencias, forman la curva maestra. En otras palabras, se cumple el Principio de Superposición Tiempo/Temperatura con la curva fija de referencia determinada a 160°C.
- En el método de Williams-Landel-Ferry el cálculo de coeficientes de los desplazamientos horizontales de las curvas de G' utiliza en su ecuación, a parte de las temperaturas y la temperatura de referencia, dos constantes que dan mayor ajuste en la construcción de la curva maestra con B-Splines. Mientras que el método de Arrhenius en el cálculo de sus coeficientes de desplazamiento horizontal de las curvas de G' , a parte de las temperaturas, temperatura de referencia, constante universal de gas, utiliza una sola constante llamada energía de activación (E_a), motivo por el cual tiene un ajuste menos adecuado de la curva maestra con B-Splines.
- Los ajustes con B-Splines del módulo G' tiene un R^2 (ajustado) ≈ 1 . Con éstos ajustes se añaden más puntos a cada curva para garantizar que las curvas derivadas de G' sean suaves y el método de desplazamiento de derivadas sea más eficiente.

- Los coeficientes de los desplazamientos horizontales por el método de las derivadas dependen de los desplazamientos horizontales de las curvas derivadas de G' , en otras palabras, dependen de la igualdad de las pendientes de las rectas tangentes en cada punto de las curvas de G' . De este hecho geométrico y analítico se obtiene un buen ajuste de la curva maestra con B-Splines del Poliestireno (PS).
- La utilización de los intervalos de confianza bootstrap determinan que, el método de desplazamiento de derivadas es el más adecuado para representar la curva maestra del Poliestireno, seguido por W-L-F y finalmente está el de Arrhenius.

A.1. Contribución para la verosimilitud de las observaciones censuradas¹⁹.

A.1.1. Observaciones censuradas por intervalo:

Si el tiempo de falla de una unidad se conoce que ha ocurrido entre t_{i-1} y t_i , la probabilidad de este evento es:

$$L_i(p) = \int_{t_{i-1}}^{t_i} f(t)dt = F(t_i) - F(t_{i-1})$$

A.1.2. Observaciones censuradas por la izquierda:

La censura por la izquierda ocurre cuando una unidad ha fallado en el tiempo de su primera inspección. En este caso la probabilidad y la contribución a la verosimilitud de la observación es:

$$L_i(p) = \int_0^{t_i} f(t)dt = F(t_i) - F(0) = F(t_i)$$

A.1.3. Observaciones censuradas por la derecha:

La censura por la derecha es común en análisis de fiabilidad. Entonces la probabilidad y la contribución de verosimilitud para este tipo de observación es:

$$L_i(p) = \int_{t_i}^{\infty} f(t)dt = F(\infty) - F(t_i) = 1 - F(t_i)$$

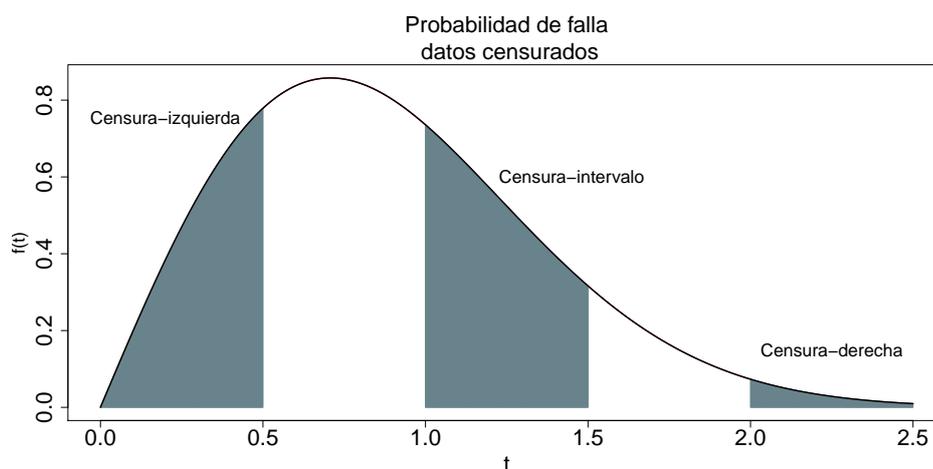


Figura A.1: Probabilidad de fallo para datos censurados

A.2. Razón y perfiles de verosimilitud¹⁹

Se supone que se desea estimar θ_1 de la partición $\theta = (\theta_1, \theta_2)$. Si r_1 denota la longitud de θ_1 . El perfil de verosimilitud para θ_1 es:

$$R(\theta_1) = \max_{\theta_2} \left[\frac{L(\theta_1, \theta_2)}{L(\hat{\theta})} \right]$$

Asintóticamente $LLR_n(\theta_1) = -2\log[R(\theta_1)]$ cuando se evalúa en el verdadero θ_1 , tiene una distribución chi-cuadrado con r_1 grados de libertad. Para hacer un test de significación likelihood-ratio, el rechazo de la hipótesis nula $\theta = \theta_0$ a un nivel de significación es:

$$LLR_n(\theta_1) = -2\log[R(\theta_0)] > \chi^2_{(1-\alpha, r_1)}$$

B.1. Regresión por B-Splines²⁹.

Los modelos de regresión permiten establecer la covariable X y la respuesta Y de acuerdo a la relación:

$$Y = m(X) + \varepsilon$$

donde ε es la perturbación aleatoria que recoge todos aquellos factores de la realidad no controlables u observables, y que por tanto, se asocian con el azar. Tiene valor esperado $E(\varepsilon) = 0$ y varianza constante.

En el contexto de splines la función m sigue la siguiente estructura:

$$m(x) = a_1 B_1(x) + \dots + a_k B_k(x)$$

donde k indica el número de bases, a_i con $i = 1, 2, \dots, k$ son parámetros desconocidos, y B_i con $i = 1, 2, \dots, k$ son funciones conocidas que dependen únicamente de la posición de los llamados nodos.

Por lo tanto, en la regresión splines se reduce un problema de regresión no paramétrica a un problema paramétrico.

Únicamente será necesario estimar los coeficientes a_1, \dots, a_k ajustando un modelo de regresión lineal.

Dependiendo del tipo de bases se obtendrán distintos tipos de regresión. Normalmente se consideran Natural Splines o B-Splines. En los dos tipos de bases será necesario seleccionar M nodos interiores C_1, \dots, C_M , de forma que:

$$X_{\min} < C_1 < \dots < C_k \leq X_{\max}$$

En la regresión basada en **natural splines** de orden p se considera la estructura:

$$m(x) = \alpha_0 + \alpha_1 x + \dots + \alpha_p x^p + \beta_1 (x - C_1)_+^p + \dots + \beta_k (x - C_k)_+^p$$

donde $\alpha_0, \dots, \alpha_p, \beta_0, \dots, \beta_p$ son coeficientes a determinar, y

$$(x - t)_+^p = \begin{cases} (x - t)^p & \text{si } t > x \\ 0 & \text{si } t \leq x \end{cases}$$

es llamada función potencia truncada de orden p .

Por lo tanto el spline m se puede obtener como la combinación lineal:

$$m(x) = a_0B_0(x) + \dots + a_pB_p(x) + a_{p+1}B_{p+1}(x) + \dots + a_{p+M}B_{p+M}(x)$$

donde las funciones

$$B_0(x) = 1, B_1(x) = x, \dots, B_p(x) = x^p$$

$$B_{p+1}(x) = (x - C_1)_+, \dots, B_{p+M}(x) = (x - C_M)_+$$

forman una base de funciones polinómicas del spline.

De este modo, un modelo de regresión no paramétrico se convierte en un modelo de regresión paramétrico, y los coeficientes a_0, \dots, a_{p+M+1} son obtenidos utilizando mínimos cuadrados.

Las funciones `ns()` de la librería `splines` de R calculan las bases de funciones para los splines naturales.

Configuración por defecto:

Los nodos son tomados como los cuantiles:

- Si hay 1 sólo nodo éste sería la mediana.
- Si hay 2 nodos entonces estos son los percentiles 33% y 66%.
- Si hay 3 nodos estos son los cuartiles, y así sucesivamente.

El grado de la parte polinomial es tomada como $p = 3$.

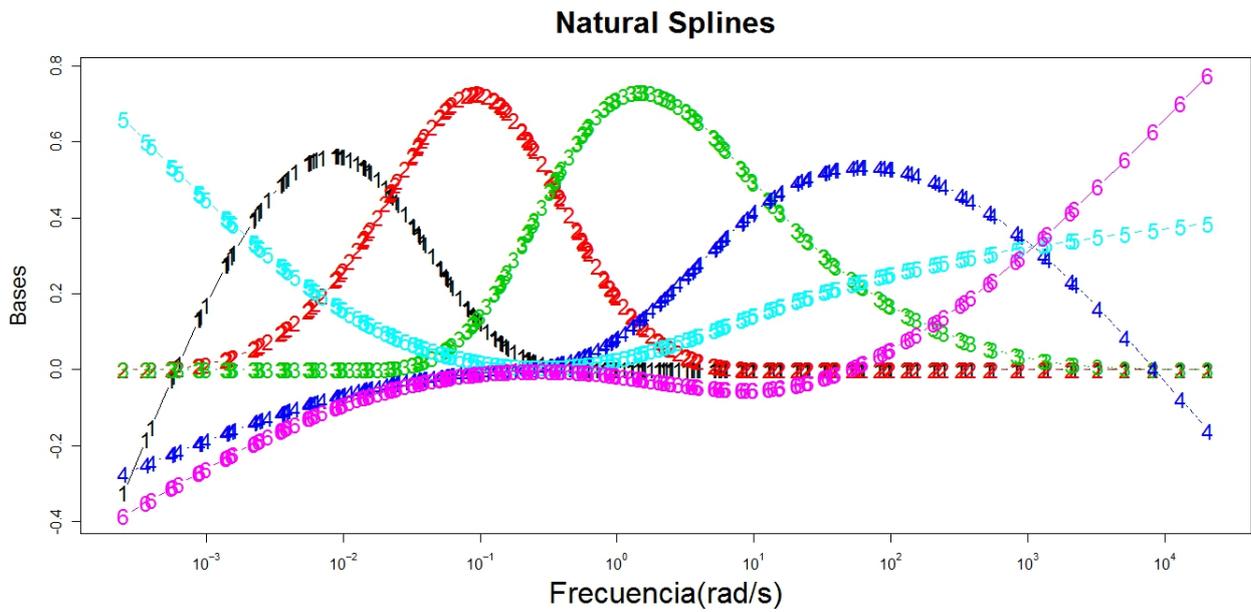


Figura B.1: Seis bases de Natural Splines

Las bases de natural splines tienden a crear problemas de multicolinealidad, por lo que es recomendable la utilización de otro tipo de bases.

Una alternativa a los natural splines son los **B-Splines** cuya base de funciones es calculada recursivamente.

En R se puede calcular fácilmente estas bases utilizando la función `bs()`. La configuración por defecto de esta función es la misma que la utilizada para la función `ns()`.

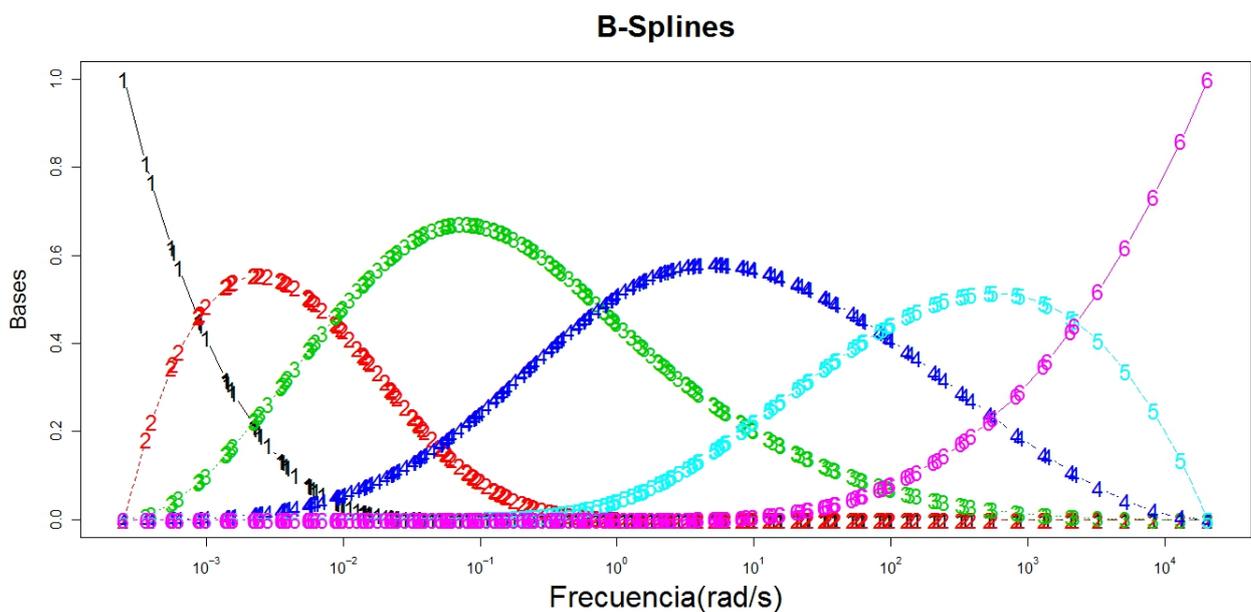


Figura B.2: Seis bases de B-Splines

Por lo tanto, los coeficientes $a = a_0, \dots, a_M$ son estimados minimizando la siguiente suma de residuos cuadrados penalizados:

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - X_i a)^2 + \lambda \int (m''(x))^2 dx$$

$\int (m''(x))^2 dx$ mide el grado de curvatura de m .

Penalización por los valores de λ (parámetro de suavizado):

- Valores de $\lambda \rightarrow \infty$, hacen que $dm \rightarrow 0$, y llevan a estimar m como una recta.
- En cambio valores de $\lambda = 0$, hacen que $dm = \infty$, dan lugar a una estimación no penalizada y por lo tanto a la interpolación de los datos.

Está claro que las estimaciones resultantes dependen fuertemente de los grados de libertad utilizados en la estimación del modelo:

1. Si se aumentan los grados de libertad disminuyen el sesgo de la estimación pero aumentan la varianza.
2. Inversamente, disminuir los grados de libertad hace decrecer la varianza pero entonces el sesgo tiende a aumentar.

Por lo tanto, debe ser aplicado algún criterio automático, basado en la minimización de un criterio de error, para equilibrar el sesgo frente a la varianza.

La rutina `gam` en la librería `mgcv` elige de forma automática los grados de libertad usando:

- El criterio de validación cruzada generalizada (GCV), o
- El criterio Un-Biased Risk Estimator (UBRE).

El modelo de regresión por B-Splines se le conoce como modelo semi-paramétrico.

B.2. Métodos bootstrap para estimar intervalos de confianza¹⁵.

El método bootstrap es un método de replicación desarrollado por Efron (1979). Consiste en la reutilización de la muestra original, a partir de la cual se obtienen estimaciones de o de los parámetros de interés aplicando el mismo estimador a cada muestra bootstrap. A partir de estas estimaciones se pueden obtener estimaciones de varianza e intervalos de confianza.

Se presentan tres tipos de estimaciones bootstrap: paramétrico, empírico y Wild.

A continuación se describen los pasos a seguir para obtener los intervalos de confianza por el método bootstrap paramétrico utilizado en este trabajo.

Antes de describir los pasos se presenta el modelo de regresión por B-Splines de la siguiente manera:

$$Y = C\theta + \varepsilon$$

Bootstrap Paramétrico:

1. Obtener una estimación de σ_ε^2
2. Calcular $Y^* = C\hat{\theta} + \varepsilon^*$ donde los ε^* se genera de una distribución $N(0, \hat{\sigma}_\varepsilon^2)$
3. Se obtiene \hat{Y}^* a partir del modelo $Y = C\theta + \varepsilon$
4. Repetir los pasos 2 y 3, B veces.
5. Para cada valor de X obtener el percentil 2.5 % y del 97.5 % de la distribución de \hat{Y}^* .

B.3. Curva Maestra por el método de Derivadas. Comparación por dos modelos de regresión.

Modelo de regresión con B-Splines.

Se realiza el ajuste con la librería mgcv de R, y la función gam().

resumen del modelo:

Formula: Log.P_S.G1 ~ s(f.P_S)

Parametric coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	3.883861	0.001249	3109	<2e-16

Approximate significance of smooth terms:

	edf	Ref.df	F	p-value
s(f.P_S)	8.96	9	113594	<2e-16

R-sq.(adj) = 1 Deviance explained = 100 %

GCV score = 0.00034101 Scale est. = 0.00032468 n = 208

Modelo de regresión Polinómico

Los ajustes de los modelos se realizan utilizando la función `lm()` de R.

Para la elección del grado del polinomio de regresión se utiliza el Criterio de Información de Akaike(AIC) paso a paso:

Ajuste lineal, AIC = 263.8888

Ajuste cuadrático, AIC = -232.458

Ajuste cúbico, AIC = -463.4071

Ajuste de cuarto grado, AIC = -610.3327

Ajuste de quinto grado, AIC = -867.2702

Ajuste de sexto grado, AIC = -1119.553

Ajuste de séptimo grado, AIC = -1196.074

Ajuste de octavo grado, AIC = -1194.231

El modelo con menor AIC es de séptimo grado, la regresión polinómica de séptimo grado sería la más adecuada.

Resumen del modelo de regresión polinómico de séptimo grado:

`lm(formula = Log.P_S.G1 ~ x1 + x2 + x3 + x4 + x5 + x6 + x7)`

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.042888	-0.003465	0.002094	0.007089	0.034611

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	4.530e+00	1.727e-03	2623.302	< 2e-16
x1	5.287e-01	2.404e-03	219.919	< 2e-16
x2	-1.413e-01	1.699e-03	-83.146	< 2e-16
x3	3.137e-02	1.194e-03	26.273	< 2e-16
x4	-3.990e-03	3.689e-04	-10.817	< 2e-16
x5	-5.511e-04	1.702e-04	-3.239	0.00141
x6	5.329e-04	2.098e-05	25.395	< 2e-16
x7	-7.052e-05	7.363e-06	-9.577	< 2e-16

Residual standard error: 0.01333 on 200 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9999, Adjusted R-squared: 0.9999

F-statistic: 2.669e+05 on 7 and 200 DF, p-value: < 2.2e-16

Residuos del modelo:

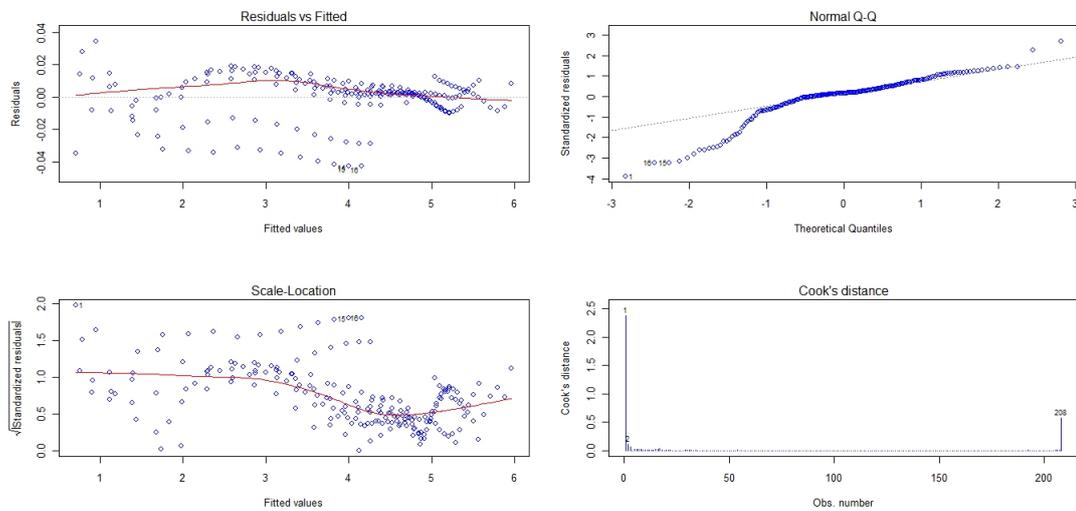


Figura B.3: Residuos del modelo polinómico de séptimo grado

En el resumen gráfico de los residuos del modelo polinomial, es claro que no existe normalidad en el grafico Normal Q-Q, en el gráfico de los residuos versus los valores ajustados los puntos se encuentran de forma aleatoria alrededor de la línea que le contiene al cero, con poca variabilidad, y tambien existen dos curvas por debajo del cero en forma paralela. El gráfico de las distancias de Cook tiene 3 puntos marcados como influyentes, pero según la teoría el primero es el único punto de mayor influencia (distancia mayor a uno) que realiza un apalancamiento al ajuste (ver la siguiente Figura).

Ajustes de los dos modelos para el poliestireno (PS):

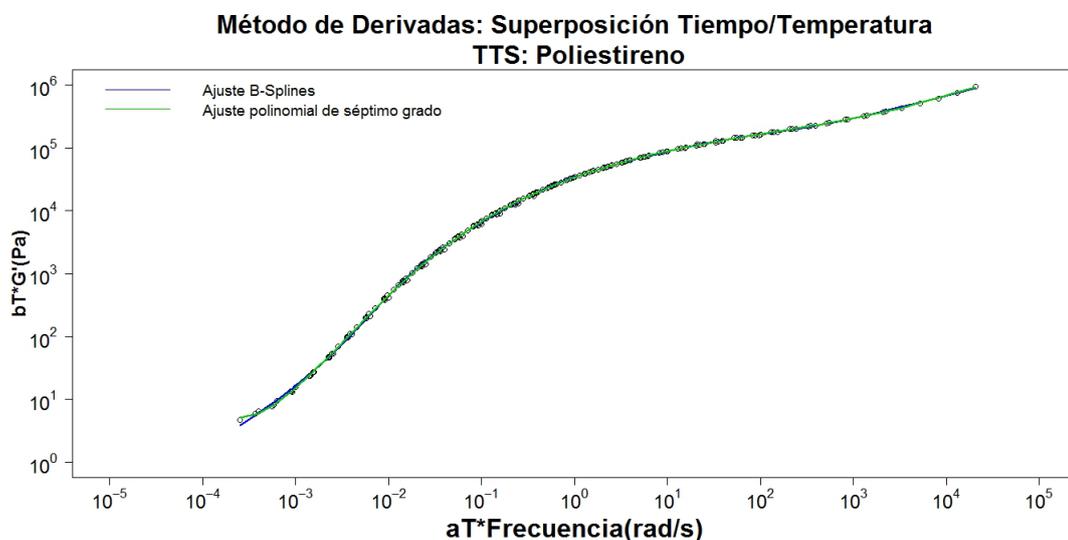


Figura B.4: Ajustes B-Splines y Regresión Polinomial de grado 7

El R^2 (ajustado) de B_Splines es 1, del Modelo polinomial es 0.999; la desviación explicada por B-Splines es del 100 %, el coeficiente de determinación R^2 o variación explicada por el modelo polinomial es de 99.99 %. Los gráficos residuales por los dos ajustes son similares. En el gráfico de los dos ajustes, al inicio en la parte izquierda hay una clara diferencia por la existencia de apalancamiento en el ajuste del modelo polinómico por causa del dato influyente.

En consecuencia para el trabajo se elige el ajuste con B-Splines, sin dejar de lado, que los dos ajustes tienen propiedades gráficas y analíticas muy similares, quizá el grado 7 de la regresión polinomial sea muy grande por lo tanto el modelo tiene muchos parámetros.

B.4. Modelos B-Splines ajustados de las curvas maestras y de las curvas del módulo G'

Modelos B-Splines ajustados de las curvas maestras:

- Método de Williams, Landel y Ferry:

Se realiza el ajuste con la librería mgcv de R, y la función gam().

resumen del modelo:

Formula: Log.G1 ~ s(f)

Parametric coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	3.890938	0.001363	2854	<2e-16

Approximate significance of smooth terms:

	edf	Ref.df	F	p-value
s(f)	8.956	8.999	92969	<2e-16

R-sq.(adj) = 1 Deviance explained = 100 %

GCV score = 0.00040614 Scale est. = 0.0003867 n = 208

- Método de Arrhenius:

Se realiza el ajuste con la librería mgcv de R, y la función gam().

resumen del modelo:

Formula: Log.A.G1 ~ s(fA)

Parametric coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	3.755722	0.005117	733.9	<2e-16

Approximate significance of smooth terms:

	edf	Ref.df	F	p-value
s(fA)	8.136	8.802	7456	<2e-16

R-sq.(adj) = 0.997 Deviance explained = 99.7 %

GCV score = 0.0056968 Scale est. = 0.0054466 n = 208

- Método de Desplazamiento de derivadas:

Se realiza el ajuste con la librería mgcv de R, y la función gam().

resumen del modelo:

Formula: Log.P_S.G1 ~ s(f.P_S)

Parametric coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	3.883861	0.001249	3109	<2e-16

Approximate significance of smooth terms:

	edf	Ref.df	F	p-value
s(f.P_S)	8.96	9	113594	<2e-16

R-sq.(adj) = 1 Deviance explained = 100 %

GCV score = 0.00034101 Scale est. = 0.00032468 n = 208

Modelos B-Splines ajustados de las curvas del módulo G':

- Módulo G' con Temperatura de 130°C

Se realiza el ajuste con la librería mgcv de R, y la función gam().

resumen del modelo:

Formula: $\log_{10}(G1[1:16]) \sim s(l)$

Parametric coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	5.3077840	0.0001348	39375	<2e-16

Approximate significance of smooth terms:

	edf	Ref.df	F	p-value
s(l)	8.648	8.964	456622	<2e-16

R-sq.(adj) = 1 Deviance explained = 100 %

GCV score = 7.3235e-07 Scale est. = 2.9074e-07 n = 16

- Módulo G' con Temperatura de referencia 160 °C

Se realiza el ajuste con la librería mgcv de R, y la función gam().

resumen del modelo:

Formula: $\log_{10}(G1[49:64]) \sim s(l)$

Parametric coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	4.6745205	0.0002029	23034	<2e-16

Approximate significance of smooth terms:

	edf	Ref.df	F	p-value
s(l)	8.665	8.967	461270	<2e-16

R-sq.(adj) = 1 Deviance explained = 100 %

GCV score = 1.6643e-06 Scale est. = 6.5894e-07 n = 16

- Análisis residual del ajuste para el módulo G' con temperatura de 160 °C

Varianza residual:

El test de Levene de estadístico F y p-valor < 0.001 rechaza la homocedasticidad de la varianza residual, debido a la falta de calibración de los instrumentos de medida cuando se trabaja a bajas frecuencias, a medida que aumentan las frecuencias se estabilizan las mediciones.

Normalidad de los residuos:

El test de Lilliefors de estadístico D y p-valor = 0.4045 acepta la normalidad.

El test de Shapiro-Wilk de estadístico W y p-valor = 0.2261 acepta la normalidad.

Media residual:

El t test acepta la media residual igual a cero con p-valor = 1

Los resultados para los demás ajustes son análogos.

B.5. Estimación de las constantes del modelo de Williams, Landel y Ferry.

Las constantes utilizadas en los modelos tanto de W-L-F, como de Arrhenius en el capítulo 4 para los datos del Poliestireno (PS), fueron obtenidas mediante un ajuste realizado por el software comercial Rheometrics Scientifics de la empresa TA INSTRUMENTS.

En esta sección y en la siguiente se presenta un método para la estimación de las constantes:

El método utilizado para la estimación de las constantes es linealizando la ecuación de W-L-F (4.1), de la siguiente manera:

Dada la ecuación:

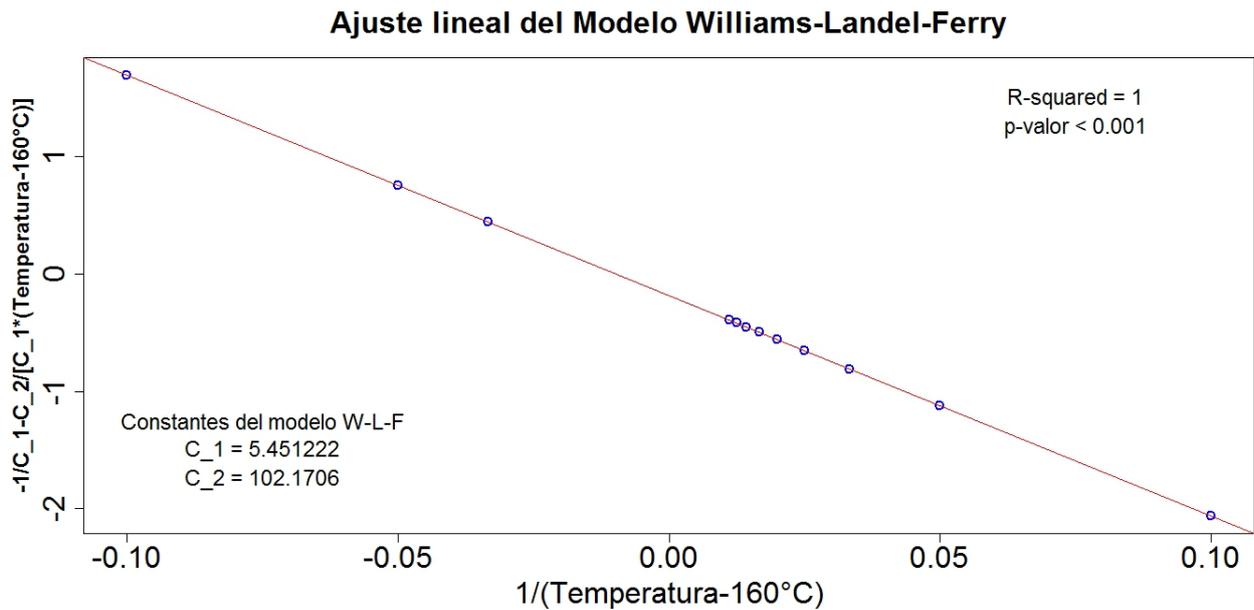
$$\log_{10}(a_T) = -\frac{C_1(\text{Temp}-160)}{C_2+(\text{Temp}-160)}$$

la ecuación linealizada sera:

$$\frac{1}{\log_{10}(a_T)} = -\frac{1}{C_1} - \frac{C_2}{C_1(\text{Temp}-160)}$$

los valores de $\log_{10}(a_T)$ son los desplazamientos horizontales por el método de las derivadas, sin tomar en cuenta el valor de cero, es decir donde la $\text{Temp} = 160$.

Luego se realiza un ajuste lineal, para obtener los coeficientes de la ecuación de W-L-F.



B.6. Estimación de la energía de activación E_a del modelo de Arrhenius.

El método utilizado para la estimación de E_a es linealizando la ecuación de Arrhenius de la siguiente manera:

Dada la ecuación:

$$\log_{10}(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{emp}} - \frac{1}{T_0} \right) * \log_{10}(e)$$

donde e es la base del logaritmo natural, los valores de $\log_{10}(a_T)$ son los desplazamientos horizontales por el método de las derivadas.

la ecuación linealizada sera:

$$v = B u$$

donde $u = \frac{1}{T_{emp}} - \frac{1}{T_0}$, $v = \log_{10}(a_T)$ y $B = \frac{E_a}{R} \log_{10}(e)$ la constante por determinar del ajuste lineal (pendiente de la recta) .

Luego se realiza un ajuste lineal para obtener la pendiente de la recta, de la cual se calcula la E_a .

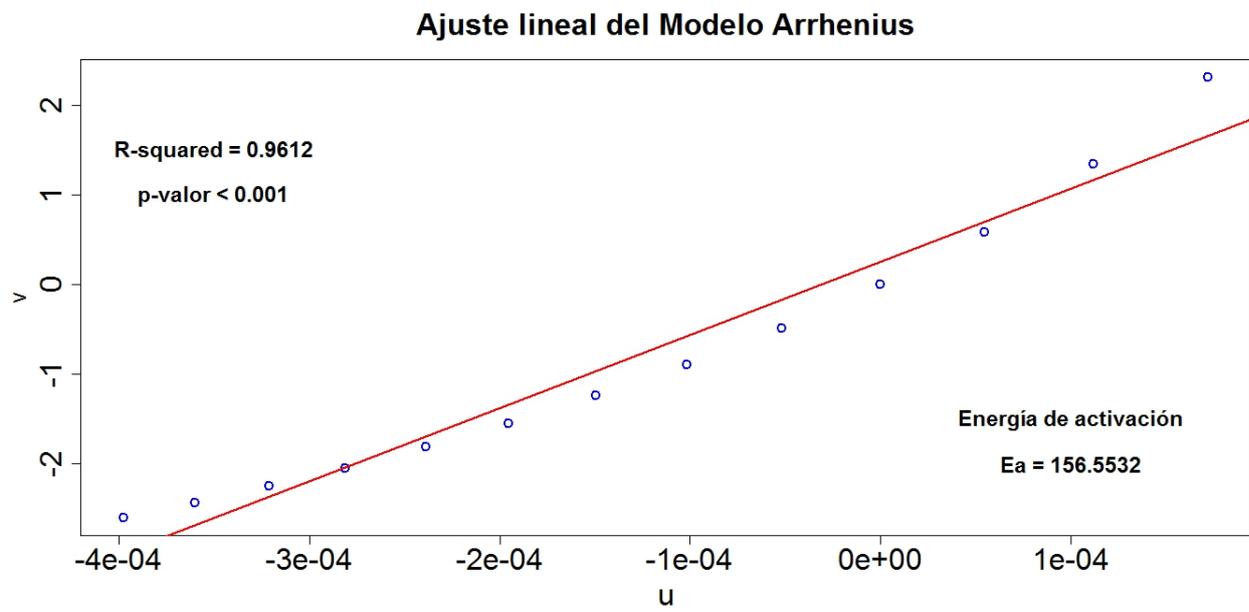


Figura B.6: Ajuste lineal, energía de activación (Ea) del modelo Arrhenius

C.1. Detalles del software utilizado:

Todo el análisis estadístico en este trabajo es realizado con el software R, que está disponible en forma gratuita en:

<http://www.r-project.org/>

Librerías específicas de R utilizadas:

- Librería survival:
Terry Therneau and original Splus->R port by Thomas Lumley (2011). survival: Survival analysis, including penalised likelihood.. R package version 2.36-9. <http://CRAN.R-project.org/package=survival>
- Librería Rcmdr:
Fox, J. (2005). The R Commander: A Basic Statistics Graphical User Interface to R. Journal of Statistical Software, 14(9): 1–42.
- Librería nortest:
Juergen Gross (). nortest: Tests for Normality. R package version 1.0.
- Librería mgcv:
2011 for generalized additive model method; 2004 for strictly additive GCV based model method and basics of gamm; 2006 for overview; 2003 for thin plate regression splines; 2000 is the original method, but no longer the default.
Wood, S.N. (2003) Thin-plate regression splines. Journal of the Royal Statistical Society (B) 65(1):95-114.
- Librería car:
John Fox and Sanford Weisberg (2011). An {R} Companion to Applied Regression, Second Edition. Thousand Oaks CA: Sage. URL:
<http://socserv.socsci.mcmaster.ca/jfox/Books/Companion>
- Librería sfsmisc:
Martin Maechler and many others. (2011). sfsmisc: Utilities from Seminar fuer Statistik ETH Zurich. R package version 1.0-19. <http://CRAN.R-project.org/package=sfsmisc>

D.1. Resumen de notación:

$f(t)$	Función de densidad de probabilidad del tiempo t .
$F(t)$	Función de distribución de probabilidad del tiempo t .
$S(t)$	Función de fiabilidad o sobrevivencia.
$h(t)$	Tasa de fallos.
$H(t)$	Tasa de fallos acumulada.
$\hat{S}(t)$	Estimador de Kaplan-Meier para la función de fiabilidad
$\hat{H}(t)$	Estimador de Kaplan-Meier para la tasa de fallos acumulada
μ	Media
σ	Desviación típica
φ_{Gumb}	Función de densidad de Gumbel estándar
Φ_{Gumb}	Función de distribución de Gumbel estándar
ε	Error aleatorio
T_a	Temperatura absoluta
$\tau(T_a)$	Relación general de Arrhenius
E_a	Energía de activación
$L(\theta)$	Función de verosimilitud
$l(\theta)$	Función de log-verosimilitud
F	Matriz de información de Fisher
$\hat{\Sigma}$	Matriz de varianzas-covarianzas
Φ^{-1}	Cuantiles de la normal estándar
AIC	Criterio de información de Akaike
ρ	Tensión normal aplicada
ς	Deformación unitaria
f	Esfuerzo cortante
s	Deformación transversal
E	Módulo de elasticidad longitudinal
G	Módulo de elasticidad transversal
ν	Coefficiente de Poisson
τ	Esfuerzo aplicado de la ley de Newton
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de disipación
δ	Ángulo de desfase
G'	Módulo de almacenamiento o módulo elástico en medidas dinámicas
G''	Módulo de disipación en medidas dinámicas
T_g	Temperatura de transición
a_T	Coefficiente de desplazamiento horizontal
T_0	Temperatura de referencia

b_T	Coefficiente de desplazamiento vertical
W-L-F	Williams, Landel y Ferry
PS	Poliestireno
GCV	Criterio de validación cruzada generalizado
UBRE	Criterio Un-Biased Risk Estimator

BIBLIOGRAFÍA

1. Balart, R., López, J., García, D. y Parres, F. (2003). Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros. Editorial UPV.
2. B-Splines. Fecha de revisión 24-04-2012.
http://www-eio.upc.es/~delicado/docencia/Apuntes_Models_No_Parametrics.pdf
3. Cai, H., Miyano, Y. and Nakada, M. (2010). Modified Time-temperature Superposition Principle for Viscoelasticity of Thermosetting Resins. Sakai Memorial Hall, Kanazawa Institute of Technology Japan.
4. Chae, Y., Aguilar, G. Lavernia, E., and Wong, B. (2003). Characterization of Temperature Dependent Mechanical Behavior of Cartilage. *Lasers in Surgery and Medicine* 32:271–278.
5. Crawley, M. (2007). *The R Book*. Published by John Wiley & Sons.
6. Distribución de valores extremos de Gumbel. Fecha de revisión 11-02-2012.
http://es.wikipedia.org/wiki/Distribuci%C3%B3n_de_Gumbel
7. Ecuación de WLF. Fecha de revisión 22-04-2012.
<http://www.colegionacional.org.mx>
8. Ecuación de Arrhenius. Fecha de revisión 10-03-2012.
http://es.wikipedia.org/wiki/Ecuaci%C3%B3n_de_Arrhenius
9. Efron, B., Tibshirani, R. (1993). *An Introduction to the Bootstrap*, New York: Chapman & Hall.
10. Efron, B. (1979). Bootstrap Methods: another look at the jackknife. *Annals of Statistics*, 7, 1- 26.
11. Función de máxima verosimilitud de la distribución normal. Fecha de revisión 11-02-2012.
<http://es.wikipedia.org>
12. Gracia, C. (2010). Seminario avanzado teórico-práctico de Reología y Viscoelasticidad. División TA Instruments.
13. Griful, E. (2009). *Fiabilidad Industrial*. Ediciones UPC.
14. Härdle, W., Marron, J.S. (1991). Bootstrap Simultaneous Error Bars for Nonparametric Regression. *Annals of statistics*, 19 (2), 778-796.

15. Intervalos de confianza bootstrap. Fecha de revisión 02-05-2012.
<http://www.fcecon.unr.edu.ar>
16. Kauermann, G., Claeskens, G. & Opsomer, J.D. (2009). Bootstrapping for Penalized Spline- Regression, *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 18, 126-146.
17. K. G. N. C. Alwis. and Burgoyne. (2006). Time-Temperature Superposition to Determine the Stress-Rupture of Aramid Fibres. Springer Science + Business Media B.V.
18. Ley de Newton para líquidos viscosos. Fecha de revisión 17-04-2012.
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3624/1/tema3RUA.pdf>
19. Meeker, W. Q. y Escobar, L. A. (1998). *Statistical Methods for Reliability Data*. Published by John Wiley & Sons.
20. Meier Paúl y Eduard Kaplan. Fecha de revisión 06-03-2012.
<http://www.info-farmacia.com/obituarios/obituario-de-paul-meier>
21. Menczel, J. and Bruce, R. (2005). *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*. A John Wiley & Sonc, Inc.
22. Modelo Arrhenius – Weibull . Fecha de revisión 14-02-2012.
http://www.weibull.com/AccelTestWeb/arrhenius_weibull.htm
23. modelo Arrenius-lognormal. Fecha de revisión 16-02-2012.
<https://www.unimep.br/phpg/bibdig/pdfs/2006/SMBLIALMSQBN.pdf>
24. Pérez, J. y García, R. *Tests de Vida Acelerada*. www.uoc.edu.
25. Poliéstireno. Fecha de revisión 16-04-2012.
<http://es.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero>
26. Polímeros naturales y sintéticos. Fecha de revisión 10-05-2012.
<http://ediltecnolog.blogspot.com.es/>
27. Principio de TTS. Fecha de revisión 13-03-2012.
<http://es.scribd.com/doc/55272038/Principio-de-superposicion-tiempo-temperatura>
28. Reología delos polímeros, Fecha de revisión 22-04-2012.
<http://books.google.es>
29. Roca, J. (2011). (Apuntes) Modelos Biometricos Regresion No Parametrica: P-Splines. Departamento de Estadística e Investigación Operativa, Universidade de Vigo.
30. Seung-Yeop Kwak. and Kwang Sei. (2003). Effect of Thermal History on Structural Changes in Melt-Intercalated Poly(ϵ -caprolactone)/Organoclay Nanocomposites Investigated by Dynamic Viscoelastic Relaxation Measurements. *Macromol Mater Eng.* 288, 503–508.

31. Shaffer, L., Young, T., Guess, F., Bensmail, H. and León, R. (2008). Using R Software for Reliability Data Analysis. TN 37996-4570 USA.
32. Sperling, L. (1992). Introduction to Physical Polymer Science. John Wiley and Sons, Inc.
33. Supervivencia y análisis residual. Fecha de revisión 05-03-2012.
http://leg.ufpr.br/lib/exe/fetch.php/disciplinas:ce229:tcc2008_gean_jessica.pdf
34. Turi, E. (1997). Thermal Characterization of Polymeric Materials. Academic Press.
35. Validación cruzada. Fecha de revisión 05-05-2012.
http://es.wikipedia.org/wiki/Validaci%C3%B3n_cruzada
36. Zou, J., You F., Su L., Yang Z., Chen G. and Guo S. (2011). Failure Mechanism of Time-Temperature Superposition for Poly(vinyl chloride)/Diocetylphthalate (100/70) System. DOI 10.1002/app.35113.