

Mezclas asfálticas con betunes modificados con nanotubos de carbono. Diseño y propiedades

Asphalt mixes containing carbon nanotubes modified bitumen. Design and properties

Vicente PÉREZ
Director Técnico

Ignacio PÉREZ
Técnico de Desarrollo

Antonio GARCÍA
Delegado Asistencia Técnica

Juan BASELGA
Catedrático

Yahya AGZENAI
Investigador Contratado

Javier POZUELO
Profesor Titular

Javier SANZ
Catedrático

*Cepsa Comercial Petróleo
(28806 Alcalá de Henares)*

*Departamento de Ciencia e Ingeniería
de Materiales e Ingeniería Química,
Universidad Carlos III de Madrid
(28911 Leganés)*

RESUMEN

Se describe el desarrollo y estudio de las propiedades reológicas y de conductividad eléctrica de betunes modificados con nanotubos de carbono. Esta modificación transforma a estos materiales en semiconductores eléctricos, lo que abre un nuevo abanico de posibilidades de uso a un material que, habitualmente, se comporta como un aislante eléctrico.

Como muestra de estas nuevas aplicaciones se presenta el diseño y estudio de mezclas asfálticas con ligantes modificados con nanotubos, que conceden a la mezcla propiedades de autorreparabilidad mejorada debido al calentamiento producido por absorción de microondas.

Los resultados expuestos forman parte de los trabajos realizados durante el desarrollo del proyecto MAMCE financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad dentro de su convocatoria *Innpacto 2011*.

PALABRAS CLAVE: Ligante, Betún, Betún modificado, Nanotubo de carbono, Mezcla asfáltica, Mezcla bituminosa, Reología, Autorreparabilidad.

ABSTRACT

The development and study of the rheological and electrical properties of bitumen modified with carbon nanotubes is exposed. This modification transforms the bitumen into electrical semiconductor material, which opens a new range of possibilities of use to a material that, usually, acts as an electrical insulator.

As an example of these new applications, design and study of asphalt mixes made with carbon nanotubes modified binders conferring improved self-healing properties to the mixture by microwave absorption are presented.

Results showed in this paper have been obtained in the development of the MAMCE project, granted by the Spanish "Ministerio de Economía y Competitividad", call "Innpacto 2011".

KEY WORDS: Binder, Bitumen, Modified bitumen, Carbon nanotubes, Asphalt mix, Bituminous mix, Rheological, Self-healing.

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma y, dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, pueden dar lugar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna, dividiéndose en nanotubos monocapa o de pared simple y nanotubos multicapa cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos. Esta estructura confiere a estos materiales unas propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas que los hacen muy valiosos para distintas aplicaciones tecnológicas⁽⁸⁾ (ver Figura 1).

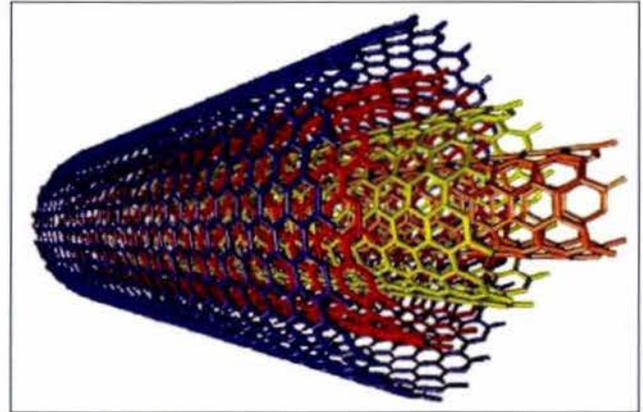


Figura 1. Estructura de nanotubo de carbono multicapa.

Hasta ahora, su estudio como posible material en pavimentación se ha centrado en la mejora de las propiedades mecánicas de los ligantes y de las mezclas asfálticas, pero en el proyecto MAMCE, del que este trabajo forma parte, hemos querido aprovechar las otras propiedades que estos materiales pueden aportar a la carretera para buscar nuevas posibilidades de uso.

En concreto, en este artículo se va a exponer como la modificación de betunes asfálticos con nanotubos de carbono convierte a éstos en materiales semiconductores eléctricos, lo que va a permitir que, mediante la aplicación de una fuente de microondas⁽⁹⁾, estos materiales puedan calentarse de forma controlada, rápida y homogénea.

Es bien sabido que el betún asfáltico tiene una gran capacidad de autorreparación debido a su complejidad química, lo que le permite reparar el daño que se produce durante su servicio y restaurar su funcionalidad. Sin embargo, en las condiciones habituales en las que trabajan los betunes asfálticos en carretera, esta capacidad de autorreparación se muestra insuficiente y el daño se va acumulando hasta fatigar el material⁽¹⁰⁾. Por ello en los últimos años ha habido un gran interés en el desarrollo de sistemas que aceleren y mejoren esa capacidad intrínseca del betún de cara a aumentar la durabilidad de los firmes asfálticos, siendo el calentamiento controlado de los firmes una de las aproximaciones más utilizadas⁽¹⁾.

Teniendo esto en cuenta, si tenemos una mezcla bituminosa fabricada con un ligante con propiedades semiconductoras, capaz de

generar calor de forma controlada al absorber radiación de microondas, podremos acelerar el proceso de autorreparación de la misma y, de esta manera, alargar su vida útil.

El presente proyecto ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), con número de expediente IPT-2011-1359-420000.

Modificación de betunes asfálticos con nanotubos de carbono

El primer paso para la realización del proyecto consistió en la fabricación y caracterización de mezclas betún asfáltico-nanotubos de carbono para establecer un método de fabricación adecuado que nos asegurase una dispersión homogénea de los nanos en la matriz asfáltica, con total ausencia de agregados, algo fundamental para conseguir las propiedades eléctricas que se buscaban.

En el estudio de la fabricación de las dispersiones de nanotubos en betún se tuvieron en cuenta distintas variables (temperatura de fabricación, velocidad y tiempo de agitación y contenido de nanotubos). En el desarrollo de este estudio se utilizaron dos nanotubos multicapa comerciales que designaremos con las letras G y B.

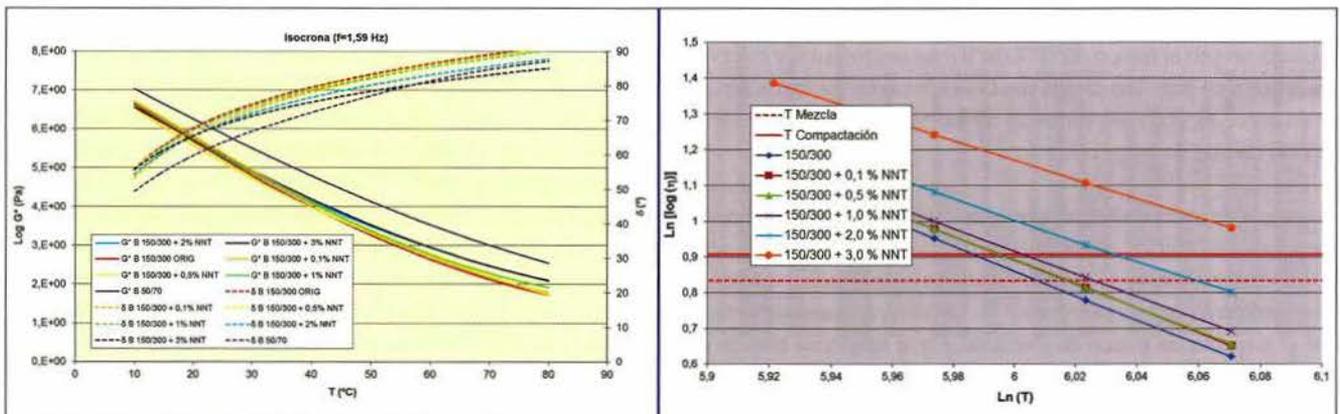


Figura 2. Propiedades reológicas de las mezclas fabricadas con distintos porcentajes de nanotubos de carbono.

Las primeras pruebas se realizaron partiendo de betunes B 150/200 con contenidos de nanos entre el 0,1 y el 5 %, utilizando una velocidad de agitación de 11.000 rpm y evaluando las dispersiones obtenidas mediante el estudio de su comportamiento reológico (barrido de frecuencias y temperaturas en el DSR y viscosidad con un viscosímetro Brookfield).

En la mezcla con el 5 % de nanotubos se observó un aumento muy elevado de la viscosidad que impidió conseguir una dispersión homogénea, algo lógico teniendo en cuenta la elevada superficie específica de estos materiales. A partir de los resultados obtenidos se estableció el 3 % de nanotubos como la cantidad límite para conseguir dispersiones betún-nanotubos aparentemente homogéneas.

Los resultados reológicos (Figura 2) muestran un pequeño aumento del módulo y una más acentuada disminución del ángulo de fase al aumentar el contenido de nanotubos, respecto de los iniciales del B 150/200 de partida, comportamiento que se acentúa al aumentar la temperatura confiriendo a la mezcla un comportamiento más elástico.

Esta pequeña variación en las propiedades a las temperaturas estudiadas en el DSR se convierte en un aumento muy elevado de la viscosidad a temperaturas más altas (Figura 2) dando lugar a materiales con viscosidades muy elevadas y con temperaturas de mezcla y compactación similares a las de betunes de alto módulo, muy diferentes de las que se podían esperar de betunes con los módulos medidos con el DSR a temperaturas inferiores.

Una vez estudiada la influencia de la concentración de cargas utilizando unas condiciones idénticas, se planteó estudiar la influencia del tiempo de mezclado en las propiedades reológicas de las preparaciones. Se probaron distintas concentraciones (1 y 2%) de dos tipos de nanotubos (G y B) a diferentes tiempos de mezclado (30 y 60 minutos) con el B 150/300. En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos para la carga tipo B, en la que se observa como las propiedades reológicas del material compuesto evolucionan con el tiempo dando lugar a mayores módulos y menores ángulos de fase. Las cargas tipo G se comportan de forma similar no encontrándose diferencias de comportamiento apreciables en función del tipo de carga utilizada.

El comportamiento a altas temperaturas muestra también grandes variaciones en función del tiempo de mezclado. En la Figura 3 se puede observar como el material se vuelve más viscoso, no sólo con el aumento de la concentración de cargas sino, especialmente, con el aumento del tiempo de mezclado. Estos resultados parecían indicar una rotura de las cargas que, lógicamente, aumentaba con el tiempo de mezclado. Para confirmar este dato se hicieron medidas de conductividad eléctrica de estas muestras (Figura 3) observán-

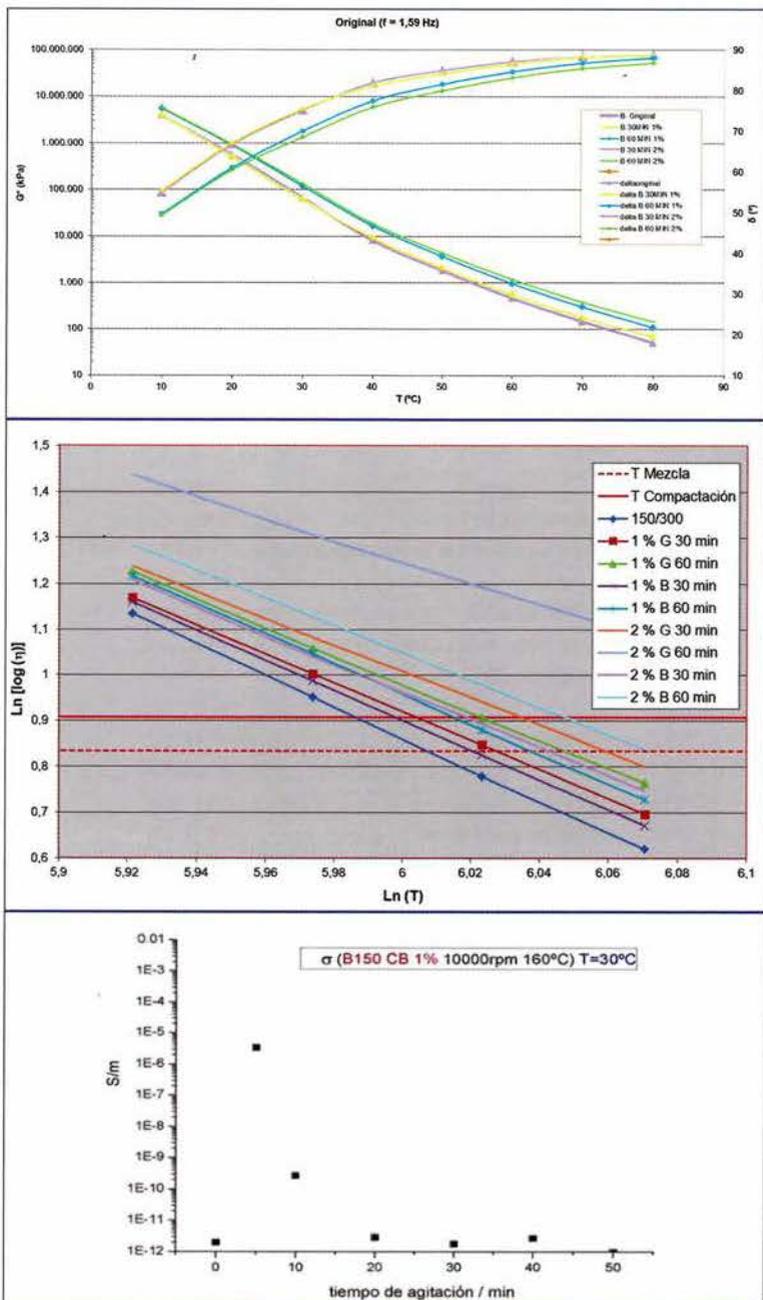


Figura 3. Propiedades reológicas y eléctricas de las mezclas fabricadas a altas revoluciones y distintos tiempos de agitación.

dose una caída de los valores de conductividad obtenidos con el tiempo de agitación, lo que confirmaba la rotura de los nanotubos.

Teniendo en cuenta estos resultados se cambió la forma de fabricar reduciendo la velocidad de mezcla a 1.500 rpm, manteniendo la temperatura a 160 °C. Se han probado distintas concentraciones (1 y 2%) de cargas G y B a diferentes tiempos de mezclado (30, 60 y 90 minutos) con el B 150/300. En la gráfica de la Figura 4 se presentan las medidas de viscosidad de las mezclas realizadas con la carga B a 11.000 rpm y a 1.500 rpm. Los resultados obtenidos para 1.500 rpm no presentan apenas cambios en función del tiempo de mezclado, mientras que los obtenidos a 11.000 rpm muestran un fuerte incremento de la viscosidad al aumentar los tiempos de mezclado.

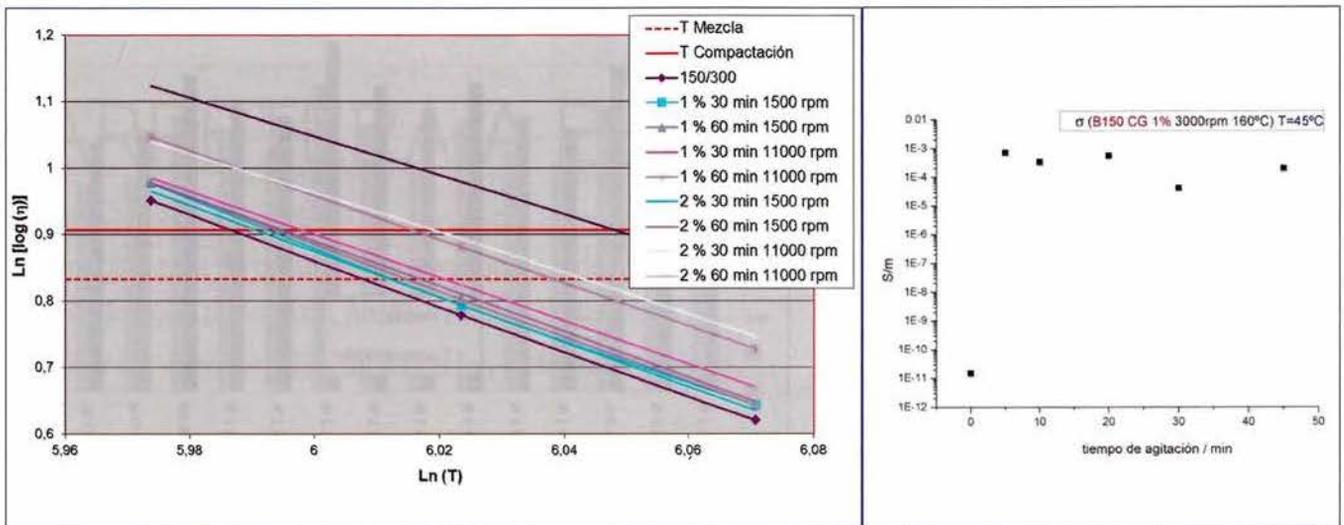


Figura 4. Propiedades reológicas y eléctricas de las mezclas fabricadas a bajas revoluciones y distintos tiempos de agitación.

Paralelamente se realizó una comparativa para dos concentraciones diferentes de carga 1% y 3% con velocidades de agitación 3.000 rpm y se estudió su conductividad a distintos tiempos de agitación (Figura 4), obteniéndose resultados similares.

A la vista de los resultados expuestos, se tomó la decisión de fijar como condiciones óptimas de mezcla 20 minutos a una velocidad entre 1.500 y 3.000 rpm.



Figura 5. Fotos SEM de las dispersiones de nanotubos de carbono en betún asfáltico.

Para comprobar que efectivamente se conseguía una buena dispersión de los nanotubos se utilizaron imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de las mezclas anteriores (Figura 5) en las que se observa una buena dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz asfáltica. Se observan nanotubos aislados y no se observan agregaciones de los mismos.

se utilizaron tanto ensayos empíricos de consistencia como ensayos reológicos. Además se estudió la resistencia de estos materiales al envejecimiento mediante el uso de ensayos de envejecimiento acelerado (RTFOT) y evaluación posterior de la evolución de sus propiedades.

En Figura 6 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes fabricaciones. Como era de esperar, en los resultados obtenidos

Mezclas asfálticas convencionales con betunes modificados con nanotubos de carbono

Una vez establecidas las condiciones de dispersión de los nanotubos, el siguiente paso consistió en la fabricación y estudio de betunes modificados con nanotubos con características adecuadas para su uso en carretera y la evaluación de su comportamiento en mezcla.

1. Betunes asfálticos convencionales modificados con nanotubos de carbono

Partiendo de los resultados obtenidos anteriormente se combinaron distintos porcentajes de betunes B 50/70 y B 70/100 con distintos porcentajes (1, 2 y 3 %) de dos tipos de nanotubos (G y B). Para caracterizar las muestras

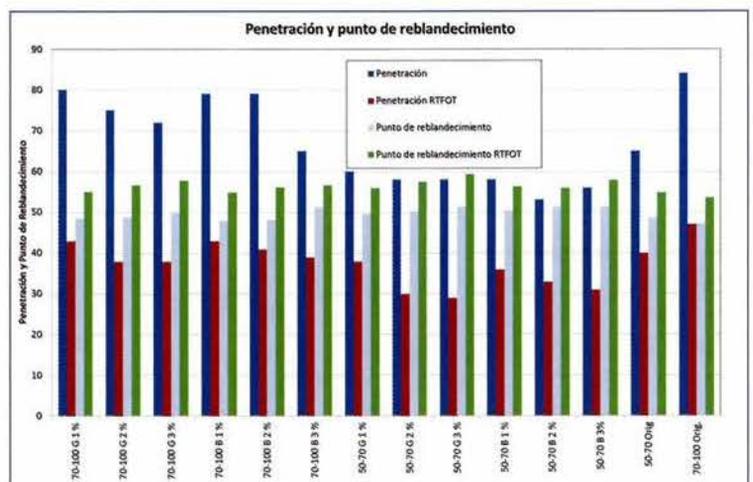


Figura 6. Resultados de ensayos empíricos de consistencia de los betunes diseñados.

para el ligante original los valores de penetración disminuyen al aumentar el contenido en nanotubos mientras que los de punto de reblandecimiento aumentan aunque, como ya se había observado en los estudios previos, los cambios son inferiores a lo esperado.

En cuanto a la resistencia al envejecimiento, las variaciones de las propiedades son similares a las observadas en los ligantes originales, y no se observan cambios en los resultados de la variación de masa, por lo que se puede deducir que la modificación con nanotubos no influye de manera significativa en el comportamiento frente al envejecimiento de los materiales estudiados. Si se observa una disminución de la susceptibilidad térmica del material al aumentar el porcentaje de nanos, lo que se refleja en una disminución de los índices de penetración.

Hay que destacar también que los resultados obtenidos en todos los casos dan lugar a betunes que cumplen con las actuales especificaciones europeas de betunes asfálticos para carreteras recogidas en la norma EN 12591.

Al igual que ocurría con las mezclas fabricadas con el B 150/300, la influencia de los nanotubos se magnifica al aumentar la temperatura, aumentando muchísimo la viscosidad al subir el contenido de aditivo, dando lugar a materiales con viscosidades muy altas y baja susceptibilidad térmica. Así si nos fijamos en las temperaturas de mezcla ($T @ \text{visc} = 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) y de compactación ($T @ \text{visc} = 300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) de los ligantes fabricados (Figura 7) se observa como estas aumentan con la concentración de aditivo hasta 24 °C sobre las del betún original, aunque en cualquier caso estas temperaturas se encuentran dentro de los rangos habituales de uso de betunes para carretera.

El estudio de las propiedades reológicas de los ligantes fabricados mediante barridos de frecuencia y temperatura utilizando un reómetro de cizallamiento dinámico (Figura 8) muestra nuevamente como la adición de los nanotubos no produce cambios significativos en las propiedades reológicas medidas entre 10 y 80 °C, pudiendo esperarse por tanto de todos ellos un comportamiento adecuado como ligante para mezclas asfálticas de carretera.

Finalmente se estudió la variación del comportamiento eléctrico con la cantidad de carga, observándose como la adición de nanotubos cambia el comportamiento eléctrico del material que pasa de ser un aislante a un semiconductor con valores de conductividad superiores a $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 9).

La conductividad de las dispersiones aumenta con la concentración de la carga acercándose a un límite asintótico horizontal, que

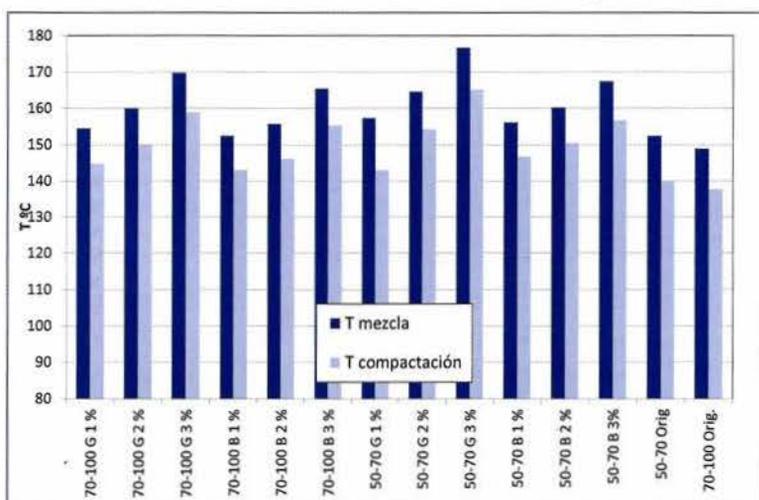


Figura 7. Temperaturas de mezcla y compactación de los betunes diseñados.

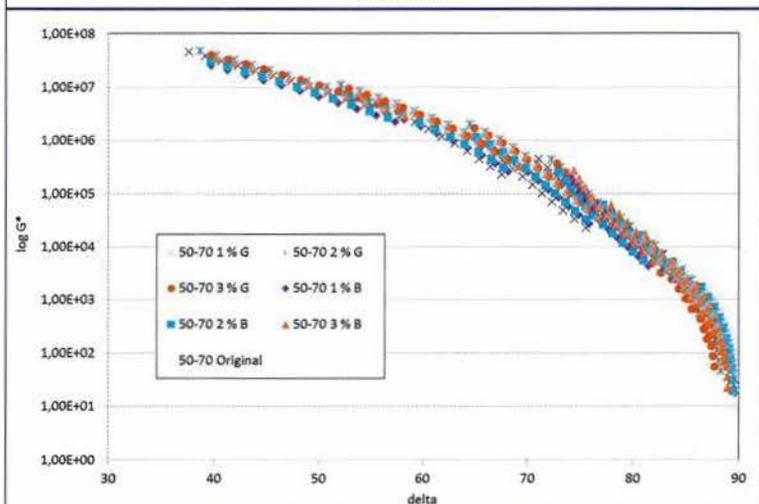
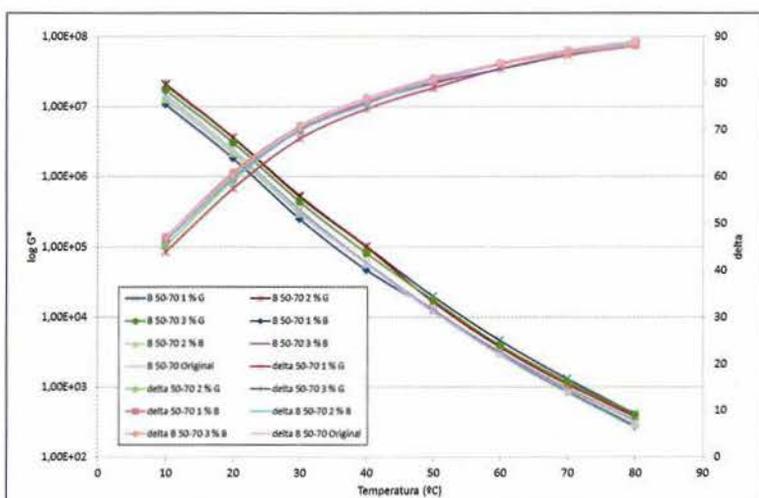


Figura 8. Propiedades reológicas de los betunes diseñados.

indica que se ha alcanzado la percolación del material, y que se alcanza a una concentración en torno al 3% en peso con un valor de conductividad de $2,2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, que debería permitir realizar un calentamiento controlado de los mismos mediante la aplicación de microondas.

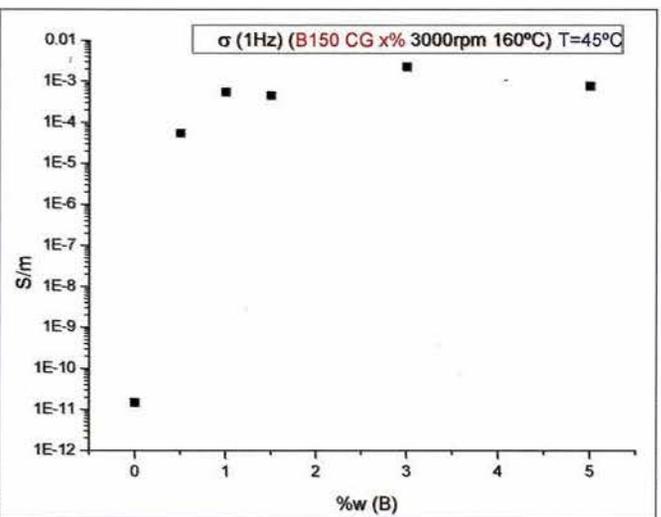
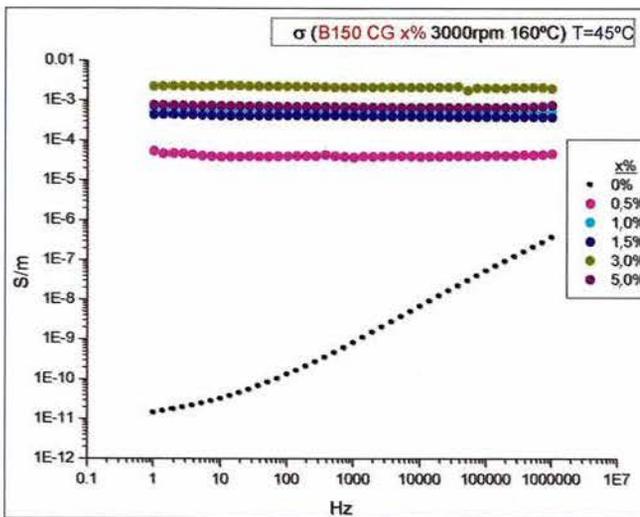
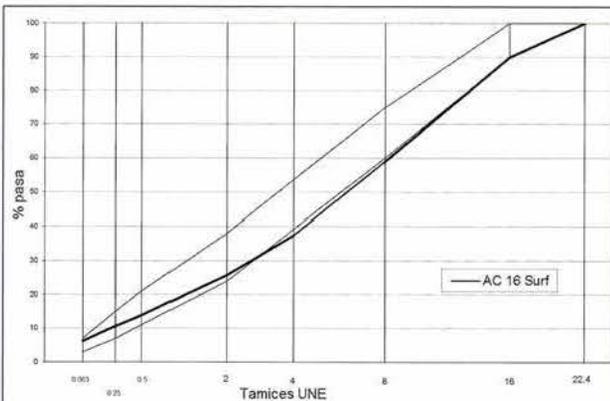


Figura 9. Propiedades eléctricas de los betunes fabricados con distintos porcentajes de nanotubos.



Tamiz UNE (mm)	Huso AC 16S (porcentaje pasa)	Curva utilizada (porcentaje pasa)
22	100	100
16	90 - 100	90
8	60 - 75	59
4	35 - 50	37,4
2	24 - 38	25,8
0,5	11 - 21	13,8
0,25	7 - 15	10,6
0,063	3 - 7	6,2

Figura 10 y Tabla 1. Granulometría de la mezcla AC 16 S utilizada.

2. Mezclas asfálticas

Una vez obtenidos los betunes descritos en los puntos anteriores, el siguiente paso consistió en evaluar el comportamiento de mezclas asfálticas convencionales fabricadas con ellos para comprobar si se podían considerar como productos válidos para uso en carreteras.

El estudio se realizó sobre una mezcla AC16 S con un 4,7 % s/a, utilizada habitualmente en rodadura y que en Cepsa solemos utilizar como referencia en nuestros estudios, fabricada con betún convencional B 50/70 y con betún B 50/70 modificado con un 3 % de nanotubos (Figura 10 y Tabla 1).

	B 50/70	B 50/70 + 3 % nt
Estabilidad (KN)	13,0	12,3
Deformación (mm)	2,6	2,6
Densidad máx. teórica (g/cm ³)	2,292	2,225
Densidad s.s.s. (g/cm ³)	2,368	2,308

nt = nanotubos
Tabla 2. Resultados Marshall de la mezcla AC 16 S.

	B 50/70	B 50/70 + 3 % nt
Módulo a 10Hz y 20°C (MPa)	7.533	7.279

nt = nanotubos
Tabla 3. Resultados de módulo de rigidez de la mezcla AC 16 S.

	B 50/70	B 50/70 + 3 % nt
Resistencia a tracción indirecta en seco (MPa)	2,362	2,120
Resistencia a tracción indirecta tras inmersión (MPa)	1,849	1,086
Razón a la resistencia a tracción indirecta (%)	78	51

nt = nanotubos
Tabla 4. Resultados de sensibilidad al agua de la mezcla AC 16 S.

Para el estudio de las mezclas se ha realizado el ensayo Marshall y se ha medido su módulo de rigidez y su sensibilidad al agua.

Los resultados obtenidos en el ensayo Marshall (Tabla 2) sobre probetas compactadas con 75 golpes por cara a 160-165 °C, están dentro de lo esperado para este tipo de mezclas y no muestran diferencias apreciables en función de que el betún utilizado estuviera modificado con nanotubos.

La misma conclusión se obtiene al comparar los resultados de módulo de rigidez (Tabla 3) lo que está en línea con los resultados obtenidos en el estudio de ligantes y que no mostraban cambios significativos en el comportamiento reológico de los mismos, a las temperaturas de desempeño, al ser modificados con nanotubos.

Sin embargo, al realizar el ensayo de sensibilidad al agua si se encontraron diferencias apreciables (Tabla 4). Aunque los resultados obte-

nidos en seco son similares, en el caso de la mezcla fabricada con betún modificado con nanotubos la resistencia de las probetas ensayadas en húmedo cae bastante, obteniéndose una resistencia conservada del 51 % que no cumple con el mínimo especificado para este tipo de mezclas, y que está muy por debajo del 78 % obtenido con el betún convencional.

La explicación a este resultado está en la alta superficie específica de los nanos, que modifican la relación filler betún produciendo mezclas secas que necesitan un mayor contenido de ligante.

Mezclas asfálticas con alto contenido de betunes modificados con nanotubos de carbono

Para superar los malos resultados en el ensayo de sensibilidad al agua obtenidos para las mezclas bituminosas fabricadas, se planteó el uso de mezclas similares a las mezclas antifisuras fabricadas con betunes modificados de altas prestaciones^(vii) que tienen un mayor contenido de ligante (6–7 %), lo que debería permitir mojar suficientemente los áridos a pesar de la alta superficie específica de los nanotubos utilizados.

1. Betún de altas prestaciones modificado con nanotubos de carbono

Se diseñó un betún altamente modificado con polímeros, con unas propiedades mecánicas excepcionales para que la mezcla tenga un buen comportamiento mecánico; y una alta viscosidad que impida el escurrimiento y la segregación del betún durante la fabricación y puesta en obra de las mezclas asfálticas y que, además, contuviera un porcentaje de nanotubos de carbono del 3 %, que se había mostrado como el más adecuado en los estudios realizados anteriormente.

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del mismo.

Propiedad	Norma	Unidad	Resultado
Betún original			
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	EN-1426	0,1 mm	49
Punto de reblandecimiento	EN-1427	°C	93,8
Recuperación elástica (25 °C)	NLT-329	%	88
Recuperación elástica (25 °C)	EN-13398	%	97
Punto de inflamación	EN-2592	°C	264
Fuerza ductilidad (5°C)	EN-13589 EN-13703	J/cm ²	5,33
Viscosidad			
140 °C		mPa.s	2.790
160 °C		mPa.s	1.103
180 °C		mPa.s	470
Residuo RTFOT			
Variación de masa	EN-12607-1	%	0,29
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	EN-1426	% p.o.	80
Variación punto de reblandecimiento	EN-1427	°C	1,3

Tabla 5. Resultados de ensayos empíricos del betún diseñado.

En la Figura 11 se recogen las propiedades reológicas del ligante seleccionado comparadas con las de un ligante similar pero al que no se han añadido nanotubos. En línea con lo observado en el estudio reológico de los ligantes convencionales, se puede concluir que la adición de los nanotubos no produce cambios significativos en las propiedades reológicas medidas entre 10 y 80 °C.

2. Mezclas asfálticas

Se fabricaron mezclas con alto contenido de ligante y granulometría discontinua, tipo *antifisuras rugoso*, con contenidos de ligante entre el 6 y el 6,5% s/a (Figura 12).

En la Tabla 6 se recogen algunos de los valores característicos determinados en estas mezclas y que son similares a los obtenidos habitualmente cuando se utilizan betunes de altas prestaciones sin nanotubos.

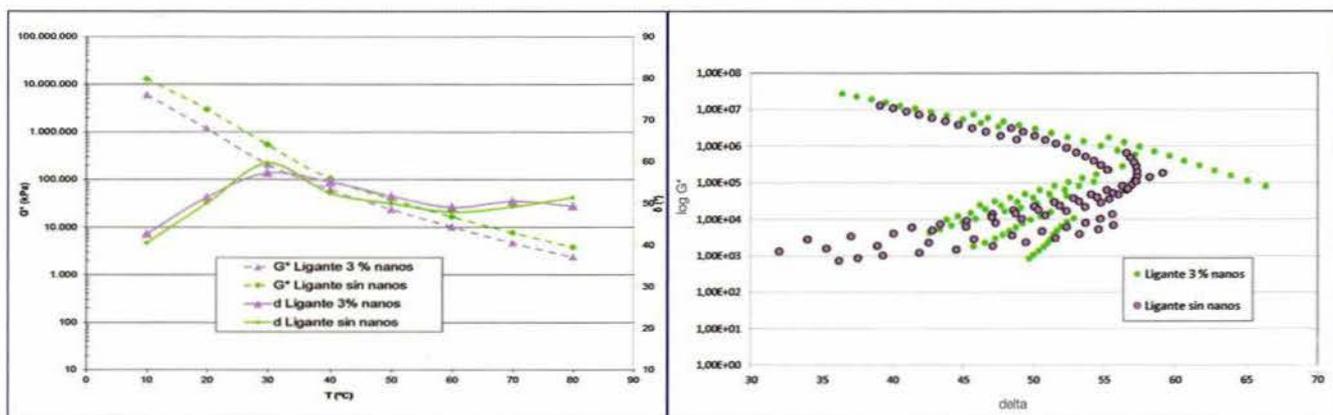


Figura 11. Propiedades reológicas de los betunes diseñados.

Característica	Unidad	Valor
Estabilidad Marshall	KN	> 8
Sensibilidad al agua		
R tracción indirecta (seco)	MPa	> 1
Razón a R.T.I.	%	> 90
Pista de laboratorio		
V 105-120 (7 % s/a)	mm/min	< 6.10 ⁻³
Escurrimiento	%	0
7 % s/a a 190 °C		

Tabla 6. Propiedades de la mezcla.

Cabe destacar como, al aumentar el contenido de ligante, se ha solucionado el problema con el ensayo de sensibilidad al agua que se producía en las mezclas convencionales.

Mezclas asfálticas autorreparables

Como se ha comentado al principio del artículo, la aceleración de la propiedad de autorreparabilidad que poseen los betunes asfálticos, debido a un calentamiento localizado y controlado, es una de las aplicaciones derivadas de las nuevas propiedades que aportan los nanotubos a estos materiales y que puede tener una aplicación directa en su uso en carreteras.

1. Calentamiento por microondas

Para evaluar el calentamiento producido por la aplicación de una fuente de microondas sobre betunes modificados con nanotubos se prepararon films circulares de diámetro 4 cm, espesor $\delta = 3,7$ mm que se calentaron mediante la aplicación de microondas durante periodos de tiempo variables con una potencia de 1,27 kW y a una frecuencia de 2,45 GHz, midiendo la temperatura con un pirómetro infrarrojo.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 13. En la muestra de betún sin aditivos se aprecia que la temperatura no cambia en el intervalo de tiempo estudiado; sin embargo

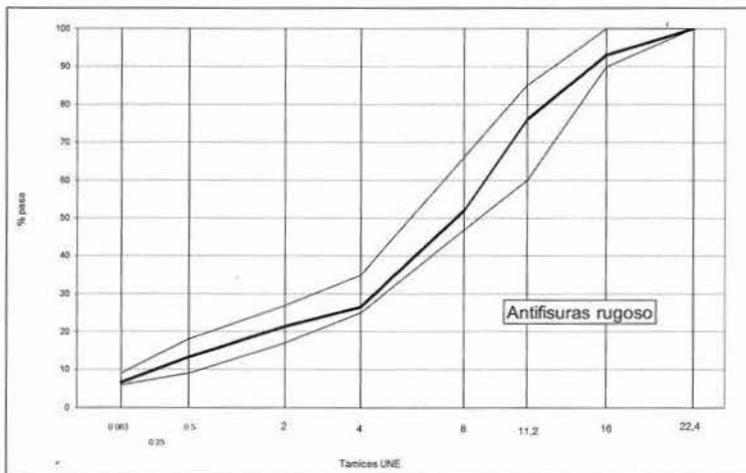


Figura 12. Granulometría de la mezcla utilizada.

en las muestras con alto porcentaje de nanotubos se aprecia un aumento lineal de la temperatura en función del tiempo de irradiación, con una pendiente que disminuye a medida que aumenta el contenido de nanotubos.

La composición óptima está en torno al 3% de nanotubos de carbono, para la que se obtiene una variación lineal del calentamiento con el tiempo de irradiación alcanzándose temperaturas de 80 °C y 100 °C en solo 20 y 30 segundos respectivamente.

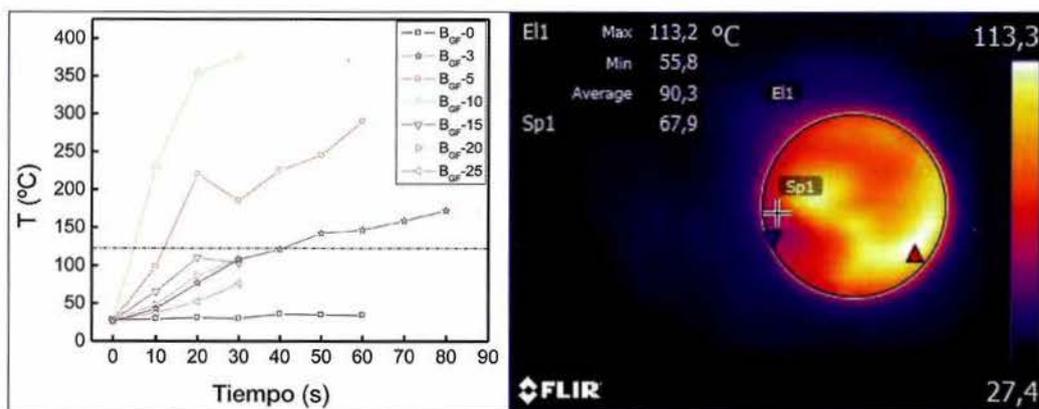


Figura 13. Variación de la temperatura de los betunes en función del tiempo de radiación con microondas.

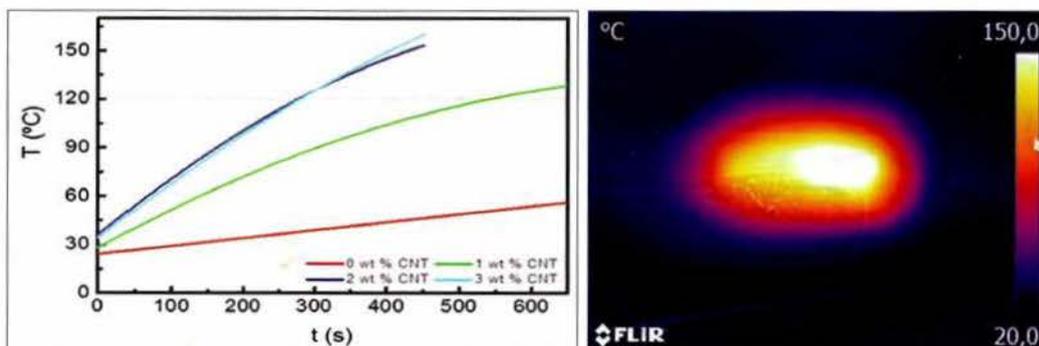


Figura 14. Variación de la temperatura de las mezclas en función del tiempo de radiación con microondas.

El ensayo se repitió sobre probetas de mezcla asfáltica fabricadas con betunes modificados con diferentes porcentajes de nanotubos (0 a 3 %) obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura 14.

La temperatura estimada para la autorreparabilidad (80-100°C) se alcanzó en las muestras con un 1% de nanotubos a unos 300 segundos, mientras que para las muestras con un 2 y un 3% de nanotubos se consiguió en tan solo unos 150 segundos.

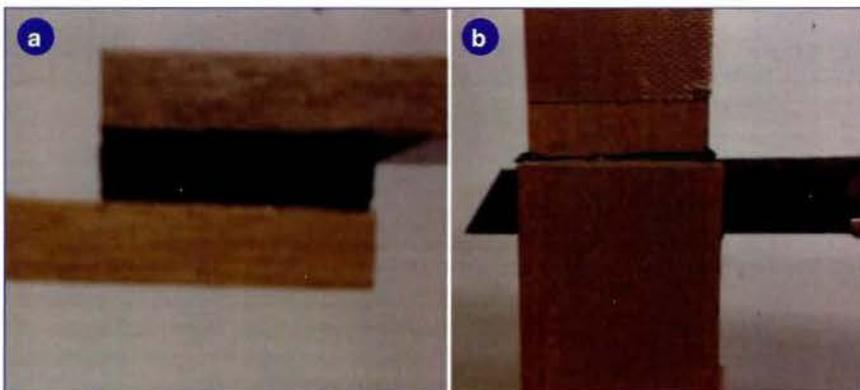


Foto 1. (a) muestra virgen, (b) muestra con grieta.

2. Autorreparabilidad

Por último se han realizado ensayos para evaluar de forma directa la capacidad de autorreparación de los materiales diseñados.

En primer lugar se realizó una prueba sobre los ligantes fabricados (ver Foto 1) que consistió en ensayar a tracción una cantidad fija de muestra entre dos maderas (3,8x20x19,5 mm). Se prepararon quince probetas para cada composición, un tercio de las muestras

se ensayó tal y como estaban y en el resto se realizó una grieta de dimensiones 0,3x10x19,5 mm con una cuchilla simulando la formación de una grieta. La mitad de las muestras agrietadas se calentó con microondas durante 20 segundos y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Con este procedimiento se conseguían tres grupos: 5 muestras virgen, cinco muestras con grietas y cinco muestras con grietas y calentadas con microondas.

Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la Figura 15 en la que se representa la tensión de rotura de la unión solapada frente a la cantidad de nanocarga en porcentaje en peso y las curvas de la preparación con un 3 %. Se comprueba que, efectivamente, las radiaciones microondas curan las grietas recuperándose e incluso mejorándose la tracción de rotura inicial.

Para evaluar la autorreparabilidad en mezcla se fabricaron distintas probetas Marshall compactadas con 50 golpes por cara de la mezcla descrita en el apartado anterior denominado 2. Mezclas asfálti-

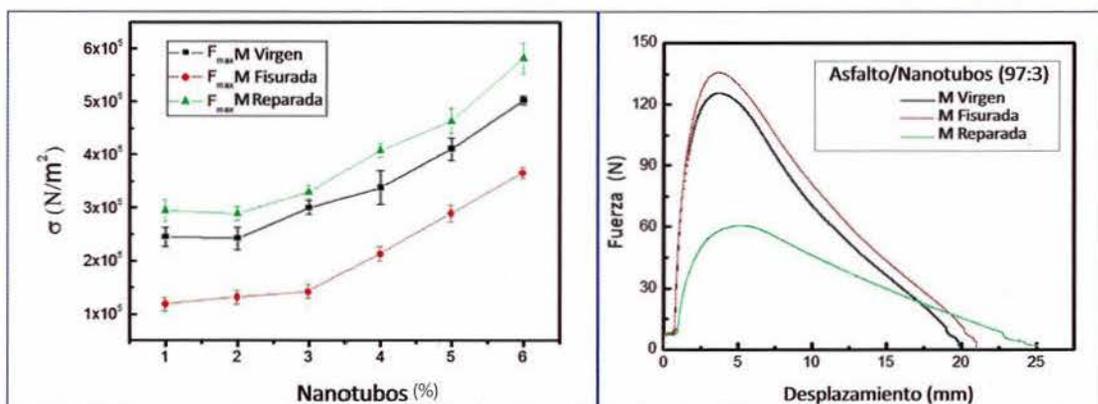


Figura 15. Variación de la tracción en función de la cantidad de nanotubos de carbono.



Foto 2. Rotura y recompactación de las probetas.

cas, con características representadas en la Figura 12, tanto con el betún de altas prestaciones modificado con un 3 % de nanotubos como con un betún de altas prestaciones sin nanotubos.

Las probetas se ensayaron mediante rotura a tracción indirecta a 20 °C y posteriormente se recompactaron en la mordaza Marshall, previo calentamiento, aplicando una carga de 1 KN durante 30 segundos (Foto 2) y se volvieron a ensayar. Estas operaciones se repitieron varias veces para ver la evolución de las probetas con ciclos de rotura y recompactación.

El calentamiento previo a la compactación se realizó de forma distinta según las probetas estuvieran fabricadas con betún con o sin nanos:

- En el caso de las mezclas conteniendo nanos, se calentaron mediante la aplicación de microondas durante 180 segundos, alcanzándose temperaturas entre 90 y 100 °C.
- Las mezclas con el betún sin nanos se calentaron en estufa a 100 °C durante 3 horas.

En la Tabla 7 se resumen los resultados obtenidos expresados como porcentaje de resistencia a compresión conservada sobre la resistencia inicial.

En las mezclas con nanos los resultados muestran como, con 180 segundos de calentamiento, se ha podido recuperar un 90 % de la resistencia inicial de forma sencilla demostrando la existencia de un proceso inducido de autorreparabilidad acelerada.

En las mezclas sin nanos, por el contrario, las resistencias recuperadas son inferiores, a pesar del mayor tiempo de calentamiento.

Conclusiones

Se han desarrollado betunes con diferentes contenidos de nanotubos de carbono (1-3 %) que cumplen las especificaciones actuales para su uso en mezclas bituminosas para carretera.

Las mezclas convencionales fabricadas con dichos betunes presentan problemas de sensibilidad al agua debido a la elevada superficie específica de los nanotubos.

Se han desarrollado betunes modificados de altas prestaciones con nanotubos de carbono que presentan un buen comportamiento en mezclas asfálticas con elevados contenidos de ligante (> 6,0 %).

Los betunes modificados con nanotubos de carbono presentan un cambio en su comportamiento eléctrico que pasa de ser un aislante a un semiconductor con valores de conductividad superiores a 10^{-3} S.m⁻¹.

	Probeta Original	Rotura tras recompactación		
		1	2	3
Mezcla con nanos (%)	100	90	85	79
Mezcla sin nanos (%)	100	77	66	

Tabla 7. Resultados de recompactación de las mezclas.

Tanto los betunes modificados con nanotubos como las mezclas fabricadas con ellos pueden calentarse de forma controlada, rápida y homogénea mediante la aplicación de una fuente de microondas.

Este calentamiento puede utilizarse para acelerar los procesos de autorreparación que de forma natural presentan los betunes asfálticos, lo que debería traducirse en una mayor durabilidad de las mezclas asfálticas fabricadas a partir de los mismos.

Referencias bibliográficas

- I. Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council. "Microwave processing of materials". National Academy Press, Washington, D.C. 1994.
- II. J. Daniel, Y. Kim, "Laboratory Evaluation of Fatigue Damage and Healing of Asphalt Mixtures". J. Mater. Civ. Eng. 2001;13(6): 434-40.
- III. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avourios (Eds.): "Carbon Nanotubes", Topics in applied physics, 80, 1-9. Springer - Verlag Berlin Heidelberg (2001).
- IV. Y.R. Kim, H. Lee, D.N. Little, "Microdamage healing in asphalt and asphalt concrete". Vol. IV: a viscoelastic continuum damage fatigue model of asphalt concrete with microdamage healing. Ed. Texas Transportation Institute, College Station, Texas 2001.
- V. Y. Agzenai, J. Pozuelo, J. Sanz, I. Pérez, J. Baselga, "Advanced Self-Healing Asphalt Composites in the Pavement Performance Field: Mechanisms at the Nano Level and New Repairing Methodologies", Recent Patents on Nanotechnology, (2015) doi:10.2174/1872208309666141205125017.
- VI. I. Pérez, V. Pérez, A. García, J. Baselga Y. Agzenai, J. Pozuelo, J. Sanz, "Betunes asfálticos modificados con nanotubos de carbono. Reología, conductividad y autorreparabilidad". I Congreso Multisectorial de la carretera, Valladolid, 2015.
- VII. Pérez, I.; A. García; J.A. Soto. "Técnicas de rehabilitación de pavimentos fisurados". IV Jornada Nacionales de Asefma, 2009. ■