T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

ÇİNKO STEARAT/KALSİYUM STEARAT KOMPOZİTİNİN (CAZN) BİTÜM VE BİTÜMLÜ SICAK KARIŞIM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Doktora Tezi

Murat TAŞTAN

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

İzmir
2024

ÇİNKO STEARAT/KALSİYUM STEARAT KOMPOZİTİNİN (CAZN) BİTÜM VE BİTÜMLÜ SICAK KARIŞIM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat TAŞTAN

Danışman : Prof. Dr. Perviz AHMEDZADE

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı
İnşaat Mühendisliği Doktora Programı

İzmir
2024

Murat TAŞTAN tarafından doktora tezi olarak sunulan "ÇİNKO STEARAT/KALSİYUM STEARAT KOMPOZİTİNİN (CAZN) BİTÜM VE BİTÜMLÜ SICAK KARIŞIM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 10/01/2024 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:		**İmza**
Jüri Başkanı	**: Prof. Dr. Perviz AHMEDZADE**	**.....**
Üye	**: Prof. Dr. Burak ŞENGÖZ**	**.....**
Üye	**: Doç. Dr. Yalçın ALVER**	**.....**
Üye	**: Doç. Dr. Tacettin GEÇKİL**	**.....**
Üye	**: Doç. Dr. Taylan GÜNAY**	**.....**

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum "ÇİNKO STEARAT/KALSİYUM STEARAT KOMPOZİTİNİN (CAZN) BİTÜM VE BİTÜMLÜ SICAK KARIŞIM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

10/ 01 / 2024

İmzası

Murat TAŞTAN

ÖZET

ÇİNKO STEARAT/KALSİYUM STEARAT KOMPOZİTİNİN (CAZN) BİTÜM VE BİTÜMLÜ SICAK KARIŞIM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

TAŞTAN, Murat

Doktora Tezi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Perviz Ahmedzade
Ocak 2024, 204 sayfa

Bu çalışmada $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal stearatların harmanlanması ile elde edilen CAZN kompozit modifiyerinin bitümlü bağlayıcının fiziksel, reolojik, kimyasal ve termal özelliklerine etkisinin yanısıra CAZN modifiye bitümler ile üretilen asfalt karışımların mühendislik performansları incelenmiştir. Çalışma kapsamında CAZN kompozitini oluşturan $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal stearatların proporsiyonları Design Expert 10.0.3 yazılımı kullanılarak kuadratik x lineer kombine tasarım metodolojisi ile %95 istatistiksel anlamlılık seviyesinde belirlenmiştir. Saf ve CAZN modifiye bitümlerin fiziksel özellikleri geleneksel bağlayıcı test prosedürü ile incelenmiş, modifiye bağlayıcıların Superpave teknik şartnamesine uygunluğu bir dizi fiziksel ve reolojik test ile araştırılmıştır. Bağlayıcıların yüksek sıcaklık performansı ve biriken deformasyon etkisi altında yapısal dayanımı MSCR ve LAS testleri ile analiz edilmiştir. Bitümlü bağlayıcı ile CAZN modifiyeri arasındaki etkileşim ve bu etkileşimin modifiye bitümün performans karakteristikleri üzerindeki etkisi FTIR, DSC ve SEM analizleri ile araştırılmıştır. CAZN modifiye bitümlerden üretilen asfalt karışımların mühendislik özellikleri Marshall dizayn parametreleri ve ITS deneyleri ile incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen bulgular etraflıca değerlendirilmiş ve CAZN kompozitinin bitüm modifikasyonunda sağladığı avantaj ve dezavantajlar ilgili literatürde yer alan çalışmalar da dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Anahtar sözcükler: $CaSt_2$, $ZnSt_2$, Bitüm, FTIR, MSCR, LAS.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF ZINC STEARATE/CALCIUM STEARATE COMPOSITE (CAZN) ON BITUMEN AND BITUMINOUS MIXTURE

TAŞTAN, Murat

PhD in Civil Eng.
Supervisor: Prof. Dr. Perviz AHMEDZADE
January 2024, 204 pages

In this study, the effect of the CAZN composite modifier obtained by blending $CaSt_2$ and $ZnSt_2$ metal stearates on the physical, rheological, chemical and thermal properties of the bituminous binder, as well as the engineering performances of asphalt mixtures produced with CAZN modified bitumens, were examined. Within the scope of the study, the proportions of $CaSt_2$ and $ZnSt_2$ metal stearates forming the CAZN composite were determined at 95% statistical significance level with the quadratic x linear combined design methodology using Design Expert 10.0.3 software. The physical properties of neat and CAZN modified binders were examined with the traditional binder test procedure, and the suitability of the modified binders with the Superpave technical specifications was investigated with a series of physical and rheological tests. The high temperature performance and structural strength of the modified binders under the effect of accumulated strain were analyzed by MSCR and LAS tests. The interaction between bituminous binder and CAZN modifier and the effect of this interaction on the performance characteristics of modified bitumen were investigated by FTIR, DSC and SEM analyses. The engineering properties of asphalt mixtures produced from CAZN modified bitumens were examined with Marshall design parameters and ITS tests. The findings obtained from the study were evaluated thoroughly and the advantages and disadvantages of CAZN composite in bitumen modification were evaluated by taking into account the studies in the relevant literature.

Keywords: $CaSt_2$, $ZnSt_2$, Bitumen, FTIR, MSCR, LAS.

ÖNSÖZ

Yol esnek üstyapılarının mühendislik özelliklerinde belirleyici bileşen olarak kabul edilen bitüm, ağır trafik koşulları ve çevresel etkiler altında istenilen performansı sağlayabilmesi/koruyabilmesi amacı ile yaygın olarak polimer katkılar ile modifiye edilmektedir.

Polimer katkıların, bitümün servis performansında ve viskoelastik özelliklerinde olumlu etkilere sahip olduğu bilinmekle beraber, polimer modifiye bitüm üretiminin yüksek sıcaklık gereksinimleri; maliyet, enerji sarfiyatı, sera gazı salınımları gibi ekonomik ve çevresel çıktılarda artışa sebep olmaktadır. Bununla beraber, polimer modifiye bitümün asfalt plentinde karışıma eklenmek üzere depolanması koşullarında termal stabilitesini koruyamadığı ve faz ayrışmasına uğradığı geçmiş dönem araştırmalarında sıklıkla bahsedilmektedir.

Bu bağlamda tez konusunun belirlenmesinde öncelikli olarak polimer modifiye bitümün sağladığı performans avantajlarına yakın ancak daha düşük sıcaklıklarda işlenebilirliğe sahip modifiye bitüm üretimi amaçlandı. $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal sabunlarının PVC üretiminde termal stabilizasyona sağladığı katkılar ve bu malzemelerin sinerjik çalışma mekanizmasının bitüm ile nasıl etkileşeceği araştırma sorusunun belirlenmesinde etkili oldu. Yine ön çalışma safhasında gerçekleştirilen analizler, modifiye bitümün özellikle yüksek sıcaklıklardaki performans göstergelerinde önemli iyileşmeleri ortaya çıkarttı. Bu sebeplerle tez çalışması optimum $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ kompozisyonunun belirlenmesi, bitüm içerisindeki $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozit oranının bitümün fiziksel, termal ve reolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi, bitüm ile $CaSt_2/ZnSt_2$ metal stearat kompozitinin kimyasal ve mikromorfolojik açıdan nasıl etkileştiğinin belirlenmesi ve modifiye bitümün asfalt karışım performansının değerlendirilmesi olmak üzere kapsamlı bir çerçeve içerisinde oluşturuldu.

İZMİR — MURAT TAŞTAN

10/01/2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇ KAPAK ..... (ii)

KABUL ONAY SAYFASI ..... (iii)

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI ..... (v)

ÖZET ..... (vii)

ABSTRACT ..... (ix)

ÖNSÖZ ..... (xi)

İÇİNDEKİLER DİZİNİ ..... (xiii)

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... (XVİİİ)

TABLOLAR DİZİNİ ..... (XXVİİ)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... (XXX)

1. GİRİŞ 1

1.1 Çalışmanın Motivasyonu ve Organizasyonu 9

2. GENEL BİLGİLER 12

2.1 Bitüm Yapısı Kimyasal Özellikleri ve Modifikasyonu 12

2.2 Modifikasyonda Kullanılan Katkılara Yönelik Araştırmalar 16

İÇİNDEKİLER

Sayfa

2.3 Metal Sabunlarına İlişkin Araştırmalar 24

3. MATERYAL VE METOT 28

3.1 Çalışmada Kullanılan Ham Malzemeler 30

3.1.1 Saf bitüm 30

3.1.2 Kalsiyum ve Çinko Stearat 31

3.2 Bitümlü bağlayıcının modifikasyonu 34

3.3 Bitümlü bağlayıcı deneyleri 35

3.3.1 Penetrasyon deneyi 35

3.3.2 Yumuşama noktası deneyi 36

3.3.3 Penetrasyon indeksi ve kalan penetrasyon parametreleri 37

3.3.4 RV testi ile viskozite değerlerinin ve üretim sıcaklıklarının analizi 38

3.3.5 Kısa dönem yaşlanma analizi 40

3.3.6 Uzun dönem yaşlanma analizi 41

3.3.7 DSR testi ile yüksek sıcaklık PG sınıfı analizi 43

3.3.8 DSR testi ile yorulma kriteri analizi 45

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.3.9. BBR testi ile düşük sıcaklık performans analizi 46

3.3.10. MSCR testi ile yüksek sıcaklık performans analizi 47

3.3.11 LAS testi ile yorulma performansı analizi 50

3.3.12 Depolama stabilitesi analizi 52

3.3.13 Fourier-dönüşüm kızılötesi spektrometri analizi 53

3.3.14 Diferansiyel taramalı mikroskop analizi 55

3.3.15 Taramalı elektron mikroskop analizi 57

3.4 Design Expert ile Deneysel Tasarım 57

3.4.1 Varyans analizi 59

3.5 Asfalt Karışım Deneyleri 60

3.5.1 Marshall tasarım metodu ve Marshall performans kriterleri 60

3.5.2 Marshall stabilite testi 62

3.5.3 Dolaylı çekme testi 64

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 66

4.1 CaSt2 ve ZnSt2 Ham Maddelerinin Morfolojik Karakterizasyonu 66

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4.2 Optimum CaSt2/ZnSt2 Bileşen Oranlarının Belirlenmesi 73

4.3 Bitümlü Bağlayıcı Deney Sonuçları 87

4.3.1 Penetrasyon ve yumuşama noktası deney sonuçları 87

4.3.2 Kısa dönem yaşlanma sonrası performans sonuçları 89

4.3.3 Depolama stabilitesi sonuçları 91

4.3.4 RV test sonuçları 93

4.3.5 DSR yüksek sıcaklık performans analizi sonuçları ve PG değerlendirmesi ... 97

4.3.6 DSR yorulma analizi sonuçları 106

4.3.7 BBR düşük sıcaklık performans analizi sonuçları ve PG değerlendirmesi... 108

4.3.8 MSCR test sonuçları 111

4.3.9 LAS test sonuçları 120

4.3.10 FTIR analiz sonuçları 124

4.3.11 SEM analiz sonuçları 129

4.3.12 DSC analiz sonuçları 137

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4.4. Asfalt Karışım Deney Sonuçları 140

4.4.1 Marshall performans kriterlerine ilişkin sonuçlar 140

4.4.2 ITS deney sonuçları 147

5. BULGULAR 151

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER 160

KAYNAKLAR DİZİNİ 165

TEŞEKKÜR 172

ÖZGEÇMİŞ 173

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

1.1 İdeal modifiye bitüm ve saf bitüm \performans özellikleri 3

2.1 Bitüm içerisindeki bazı fonksiyonel gruplara ilişkin detaylar 14

2.2 PVC stabilizasyonunda Fyre-Horst mekanizması 25

3.1 Tez çalışmasının çerçevesi 29

3.2 $ZnSt_2$ moleküler yapısı 31

3.3 $CaSt_2$ moleküler yapısı 31

3.4 Çalışma kapsamında kullanılan CaSt2 metal sabunu 33

3.5 Çalışma kapsamında kullanılan ZnSt2 metal sabunu 33

3.6 Yüksek devirli karıştırıcı (SILVERSON L 5M) 34

3.7 Penetrasyon deney düzeneği 36

3.8 Yumuşama noktası deney düzeneği 37

3.9 Brookfield Dönel Viskozimetre 39

3.10 Log-viskozite sıcaklık eğrisi 39

3.11 RTFO test cihazı 40

3.12 RTFO test numune kapları 41

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
3.13	PAV cihazı	42
3.14	Vakumlu gaz alma cihazı	43
3.15	Anton Paar SmartPave 301 marka DSR cihazı	44
3.16	DSR reolojik parametrelerinin birbirleri ile olan ilişkisi	45
3.17	Çalışma kapsamında kullanılan BBR test cihazı	46
3.18	Yükleme ve geri toparlama	48
3.19	Depolama stabilitesi test tüpleri	53
3.20	Bruker Tensor 27 FTIR cihazı	54
3.21	TA Instruments Q20 DSC cihazı	56
3.22	Aprero S SEM cihazı	57
3.23	Deneysel bir sürecin genel modeli	58
3.24	Marshall tokmağı	62
3.25	Marshall stabilite test cihazı	64
3.26	ITS yükleme aparatı	65
4.1	CaSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (100000×)	66
4.2	CaSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (50000×)	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

4.3 CaSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (25000×) 67

4.4 CaSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (10000×) 68

4.5 ZnSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (100000×) 69

4.6 ZnSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (50000×) 69

4.7 ZnSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (25000×) 70

4.8 ZnSt2 metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (10000×) 70

4.9 Eşit oranda CaSt2 ve ZnSt2 ile hazırlanmış CaSt2/ZnSt2 kompozitinin SEM görüntüsü (100000×) 71

4.10 Eşit oranda CaSt2 ve ZnSt2 ile hazırlanmış CaSt2/ZnSt2 kompozitinin SEM görüntüsü (50000×) 72

4.11 Eşit oranda CaSt2 ve ZnSt2 ile hazırlanmış CaSt2/ZnSt2 kompozitinin SEM görüntüsü (25000×) 72

4.12 Eşit oranda CaSt2 ve ZnSt2 ile hazırlanmış CaSt2/ZnSt2 kompozitinin SEM görüntüsü (10000×) 73

4.13 Tasarlanan karışım dizaynında standart hatanın dizayn parametrelerine göre değişimi. 75

4.14 Depolama modülüne ait gerçek ve model tahmini verilerin eşitlik gösterimi 80

4.15 Kayıp modüle ait gerçek ve model tahmini verilerin eşitlik gösterimi 81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

4.16 PI değerlerine ait gerçek ve model tahmini verilerin eşitlik gösterimi ... 81

4.17 Depolama modülüne ait model bulgularının 3 boyutlu yüzey grafiği 82

4.18 Kayıp modüle ait model bulgularının 3 boyutlu yüzey grafiği 83

4.19 Penetrasyon indeksine ait model bulgularının 3 boyutlu yüzey grafiği 83

4.20 Tasarlanan karışım dizaynında standart hatanın dizayn parametrelerine göre değişimi. 85

4.21 Penetrasyon ve yumuşama noktası farkı değerlerinin bitüm içeriğindeki CAZN yüzdesi ile ilişkisi 93

4.22 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların Logviskozite-sıcaklık eğrileri... 95

4.23 Saf ve CAZN modifiyeli orijinal bağlayıcıların G* - Sıcaklık ilişkisi..... 102

4.24 Saf ve CAZN modifiyeli orijinal bağlayıcıların δ - Sıcaklık ilişkisi..... 102

4.25 Saf ve CAZN modifiyeli orijinal bağlayıcıların G*-Sıcaklık ilişkisi……...103

4.26 Saf bitüm ve CAZN modifiyeli yaşlandırılmış bağlayıcıların G*-Sıcaklık ilişkisi……...104

4.27 Saf ve CAZN modifiyeli yaşlandırılmış bağlayıcıların δ - Sıcaklık ilişkisi... 105

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

4.28 Saf ve CAZN modifiyeli yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/sinδ - Sıcaklık ilişkisi... 105

4.29 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 0,1 kPa gerilme seviyesinde Jnr değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi..... 115

4.30 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 3,2 kPa gerilme seviyesinde Jnr değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi..... 115

4.31 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 0,1 kPa gerilme seviyesinde %R değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi..... 117

4.32 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 3,2 kPa gerilme seviyesinde %R değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi..... 117

4.33 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin %2,5 gerinim genliği için Nf değerleri..... .121

4.34 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin %5 gerinim genliği için Nf değerleri..... …121

4.35 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin %15 gerinim genliği için Nf değerleri..... ...122

4.36 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin FTIR analiz sonuçları..... 125

4.37 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin absorbans spektrumları(2550 cm^{-1}'den 3750 cm^{-1}'e kadar)..... 126

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

4.38 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin absorbans spektrumları (550 cm^{-1}'den 1750 cm^{-1}'e kadar) 127

4.39 Saf bitüme ait 100000× SEM görüntüsü 130

4.40 Saf bitüme ait 50000× SEM görüntüsü 130

4.41 Saf bitüme ait 25000× SEM görüntüsü 131

4.42 Saf bitüme ait 10000× SEM görüntüsü 131

4.43 Saf bitüme ait 5000× SEM görüntüsü 132

4.44 Saf bitüme ait 2500× SEM görüntüsü 132

4.45 Saf bitüme ait 1000× SEM görüntüsü 133

4.46 CAZN modifiyeli bitüme ait 100000× SEM görüntüsü 134

4.47 CAZN modifiyeli bitüme ait 50000× SEM görüntüsü 134

4.48 CAZN modifiyeli bitüme ait 25000× SEM görüntüsü 135

4.49 CAZN modifiyeli bitüme ait 10000× SEM görüntüsü 135

4.50 CAZN modifiyeli bitüme ait 5000× SEM görüntüsü 136

4.51 CAZN modifiyeli bitüme ait 2500× SEM görüntüsü 136

4.52 CAZN modifiyeli bitüme ait 1000× SEM görüntüsü 137

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

4.53 Isıtma ve soğutma süreçleri için saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların DSC analiz sonuçları (ısı akışı eğrileri) 138

4.54 Isıtma süreci için 30 ºC – 120 ºC sıcaklık aralığında CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların ısı akışı eğrileri 138

4.55 Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin Vh değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi 142

4.56 Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin stabilite değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi 143

4.57 Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin Dp değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi 143

4.58 Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin Vf değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi 144

4.59 Marshall tasarım kriterlerinde hazırlanmış numunelerin VMA değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi 144

4.60 Marshall tasarım kriterlerinde hazırlanmış numunelerin akma değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi 145

4.61 Marshall tasarım kriterlerinde göre hazırlanmış numunelerin ITS oranı değişimleri 149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo Sayfa

2.1 Bitüm bileşenleri ve oranları 15

2.2 Bitüm katkı maddeleri ve muhtemel etkileri 17

3.1 Saf bitümün fiziksel özellikleri 30

3.2 $ZnSt_2$ metal sabununa ilişkin teknik detaylar 32

3.3 $CaSt_2$ metal sabununa ilişkin teknik detaylar 32

3.4 Yüksek sıcaklık PG sınıfına göre PAV sıcaklıkları 43

3.5 Bitüm yüksek sıcaklık MSCR PG+ sınıfları 50

3.6 Bitüm fonksiyonel grupları ve ilgili spektral aralıkları 54

3.7 Örnek ANOVA tablosu 60

4.1 Giriş ve yanıt değişkenlerine ilişkin tanımlayıcı istatistikler 74

4.2 G' parametresine ilişkin modelin ANOVA sonuçları 76

4.3 G'' parametresine ilişkin modelin ANOVA sonuçları 76

4.4 PI parametresine ilişkin modelin ANOVA sonuçları 77

4.5 Quadratik modelin G' optimizasyonundaki performansı 78

4.6 Quadratik modelin G'' optimizasyonundaki performansı 79

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.7 Quadratik modelin PI optimizasyonundaki performansı 79

4.8 Deneysel optimizasyon sonuçları ve dizayn alternatifleri 79

4.9 Numunelerin penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri 88

4.10 RTFOT sonrası penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri..... 89

4.11 Numunelerin RP, yumuşama noktası farkı ve kütle kaybı değerleri 90

4.12 Depolama stabilitesi sonuçları 92

4.13 Saf bitüm ve CAZN modifiyeli numunelerin RV testi sonuçları..... 94

4.14 Saf ve CAZN modifiyeli numunelerin DSR analizi sonuçları..... 97

4.15 Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin yorulma parametresi değerleri .. 107

4.16 Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin BBR test sonuçları..... 109

4.17. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin PG sınıfları..... 111

4.18 Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin MSCR test sonuçları..... 112

4.19 Numunelerin MSCR yüksek sıcaklık performans dereceleri..... 119

4.20 Saf ve CAZN modifiyeli bitüm numunelerin LAS test sonuçları..... 123

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
τ	Kayma gerilmesi
F	Uygulanan kuvvet
γ	Kayma deformasyonu
η	Viskozite
εr	Elastik deformasyon
$\varepsilon\eta$	Kalıcı deformasyon
G*	Kompleks kayma modülü
G"	Kayıp modülü
G'	Depolama modülü
G*/sin δ	Tekerlek izi parametresi
G*.sin δ	Yorulma parametresi
$C1$, $C2$	Ana eğri denklem sabitleri
ω	Açısal frekans
R	Ortalama elastik geri dönme
Jnr	Geri dönmeyen sünme uygunluğu
"A"	Malzemin bütünlüğünü koruma özelliği
"B"	Deformasyon seviyesi değişimine karşı duyarlılık
Nf	Yorulma ömrü döngü sayısı

Kısaltmalar

PG	Performans sınıfı
EVA	Etilen-Vinil-Asetat
SBS	Stiren-Bütadien-Stiren
PI	Penetrasyon indeksi
RP	Kalan penetrasyon
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
DSC	Dinamik taramalı kalorimetre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
CAZN	Eşit oranlı Kalsiyum stearat / Çinko stearat kompoziti
ASTM	Amerikan test ve malzeme kurumu
RTFOT	Dönel ince film etüvü testi
KGM	Karayolları Genel Müdürlüğü
BBR	Kiriş eğme reometresi
DSR	Dinamik kayma reometresi
LAS	Lineer genlik taraması
MSCR	Çoklu gerilim sünme toparlanma
ITS	Dolaylı çekme direnci

1. GİRİŞ

Bitüm, ortam sıcaklığında viskoz veya yarı katı formda karmaşık hidrokarbon zincirlerinden oluşan bir malzemedir (Geçkil ve diğ., 2020). İnşaat sektörünün çeşitli alanlarında, (örneğin; su yalıtımı, çatı izolasyonu, karo yapıştırıcı vb.) kullanım alanlarına sahip olan bitüm agrega ile birlikte asfalt endüstrisinin temel bileşenlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Penki ve Rout, 2021).

Bitüm, hafif uçucu bileşenlerden yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonlara kadar çeşitli yapıları içerisinde barındıran karmaşık bir kimyasal yapıya sahiptir. Bitüm sıklıkla aslfaltenler, doygunlar, reçineler ve aromatikler olmak üzere dört ana fraksiyonda incelenmektedir (Lu ve diğ., 2021). Aslfaltenler, n-heptan içerisinde çözünmeyen siyaha yakın renkte amorf katılar olup bitümün %5 ila %25'ni oluştururlar. Bitüm içerisindeki asfalten kompozisyonunun artması ile daha katı kıvamda bir bitüm elde edilirken, reçineler bitüme yüksek adezyon özelliğini veren bileşendir. Aromatikler, bitümün %40 ile %60'ını oluşturan, asfaltenlerin yayılımı için gereken ortamı teşkil eden, koyu kahverengi viskoz sıvılardır (Sakib ve Bhasin, 2019). Bununla beraber, doygunlar (veya doygun hidrokarbonlar) ise bitümün %5 ile %20‟sini oluştururlar. Doygunlar, parafinler ve naftenler gibi polar olmayan hidrokarbonları içerirken, aromatikler polarize hidrokarbonlardan oluşmaktadır (Bissada vd., 2016).

Bileşenlerin yüzdesi, bitümün elde edildiği ham petrolün özelliklerine göre değişim göstermektedir. Ayrıca bitüm fraksiyonları ve bu fraksiyonların dağılımı bağlayıcının viskoelastik ve termoplastik özellikleri üzerinde etkili olmakta dolayısı ile asfalt kaplamanın performansını ve ömrünü doğrudan etkilemektedir (Redelius, 2009).

Asfalt karışımların ağırlıkça %4-6 hacimce %15-17'sini oluşturmasına rağmen, bitüm trafik ve çevresel yükler altında yol kaplamalarının yorulma hasarına

karşı direnci, tekerlek izi deformasyonuna karşı dayanımı ve termal gerilmelere karşı koyabilme kapasitesi gibi mühendislik performansları üzerinde belirleyicidir (Baghini ve diğ., 2015; Jew ve diğ., 1986).

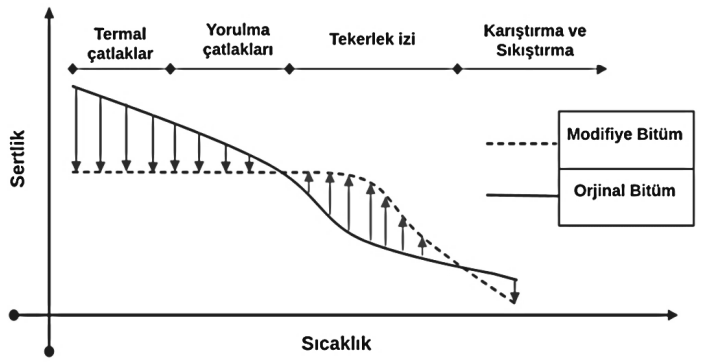
Asfalt kaplamalarda esneklik, stabilite ve durabilite beklenen mühendislik özelliklerindendir. Asfalt üstyapısında kullanılan uygun elastikiyete sahip bitüm, trafik yükleri altında biriken deformasyona karşı daha hızlı geri toparlama göstermekte veya altyapı problemleri kaynaklı oturmalara karşı uyum sağlayarak üst tabakaların çatlamasını önleyebilmektedir (Ahmedzade, 2013). Bitümün performans özelliklerinin, bağlayıcının elde edildiği kaynak özelliklerine olduğu kadar üretim ve işleme prosedürüne de büyük ölçüde bağlı olduğu kabul edilmektedir (Paliukaite vd., 2014). Ancak, saf bitümün performansı, günümüzde sayısı giderek artan insan ve taşıt sayısıyla doğru orantılı olarak sayısı artan yüksek trafik yoğunluğundaki yollar için yeterli olmamaktadır. Ayrıca bitümün sıcak havalarda yumuşak ve akışkan, soğuk havalarda ise sert ve kırılgan olması aşırı iklim koşullarının görüldüğü bazı durumlarda problemler oluşturmaktadır.

Bitüm tekrarlı trafik yükleri, uçucu bileşen kaybı ve çevresel faktörlerden kaynaklı olarak zaman içerisinde performans özelliklerini kaybeder. Bu durum asfalt kaplamaların yukarıda bahsedilen tekerlek izi deformasyonu ve timsah sırtı çatlaklarla sonuçlanan yorulma hasarına karşı direncini büyük oranda azaltır. Bitümün yapısal özelliklerinin servis ömrü süresince istenilen dizayn kriterlerini sağlayacak şekilde korunabilmesi veya iyileştirilmesi amacı ile çeşitli katkı türleri ile modifiye edildiği bilinmektedir (Günay ve diğ., 2023; Nazzal ve diğ., 2013).

İdeal modifiye bitümden beklenti yüksek sıcaklıklarda daha yüksek elastik geri kazanım kabiliyetine sahip olması, düşük sıcaklıklarda içsel gerilmelere karşı dirençli olması, orta sıcaklıklarda veya servis sıcaklıklarında ise tekrarlı trafik yüklerinden kaynaklı biriken hasara karşı koyabilmesidir (Zhu ve diğ., 2014). Ayrıca bağlayıcı ile modifiyer arasındaki uyumluluk, modifiye bitümün depolanması sırasındaki yüksek sıcaklık koşullarında faz dengesinin korunabilmesi,

karıştırma & sıkıştırma uygulamalarında daha düşük sıcaklıklarda işlem görebilmesi gibi hususlar da göz önünde bulundurulmaktadır.

Bu bağlamda ideal modifiye bitüm ile saf bağlayıcı performanslarının temsiliyeti Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. İdeal modifiye bitüm ve saf bitüm \performans özellikleri (Gunay, 2016)

Bitüm modifiyerleri içerisinde en yaygın olarak polimer türü malzemeler kullanılmaktadır. Bitümün polimer modifikasyonu, polimerlerin bitüme mekanik karıştırma veya kimyasal reaksiyonla dahil edilmesi şeklinde gerçekleştirilebilir (Subhy, 2017). Bitüm modifikasyonunda kullanılan polimerler yapısal özelliklerine göre genellikle; termoplastikler, termosetler ve termoplastik elastomerler şeklinde ayrılır. Asfalt mühendisliği uygulamalarında modifiyerler kullanım hacimlerine göre sıralandığında, en çok termoplastik elastomerler türü modifiye edici malzemelerin kullanıldığı daha sonra ise termoplastik türü malzemelerin kullanıldığı görülmektedir (Porto ve diğ., 2019). Bu hususta Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR), Stiren-Bütadien-Stiren (SBS) ve Etilen-Vinil-Asetat (EVA) polimerlerinin bitüm modifikasyonunda yaygın olarak kullanıldığından bahsetmek mümkündür (Alnadish ve diğ., 2023; Zhu ve diğ., 2021).

Modifiye bitüm araştırmaları, kullanılacak modifiyerin bitümün temel yapısal özelliklerini değiştirmeden performans özelliklerini iyileştirmesini ve aynı zamanda malzemede sıcaklık kaynaklı yapısal bozulmalara karşı hassasiyetin

modifikasyon sonrası azalmasını amaçlamaktadır (Imanbayev ve diğ., 2022). Önceki araştırmalar, lifler (Cui ve diğ., 2022; Gu ve diğ., 2022), polimerler (Behnood ve Gharehveran, 2019), nano-materyaller (Günay ve Ahmedzade, 2020), yağlar ve biyo-ürünler dahil olmak üzere çeşitli değiştirici türlerini araştırmıştır. Geçmiş dönem çalışmaları modifiye bitüm performansının karıştırma sıcaklığı, karıştırma hızı ve kesme oranı gibi kullanıcıya bağlı özelliklere ek olarak, modifiyer ve bağlayıcı arasındaki etkileşim mekanizması, modifikasyon oranı, modifiyer fiziksel özellikleri ve mikroyapı gibi çeşitli faktörlerden etkilendiğini ortaya koymuştur (Abdulrahman ve diğ., 2020; Zhu vd., 2021).

Modifikasyon çalışmalarındaki amaç, bağlayıcının daha yüksek seviyelerde stres ve gerinmeyi karşılamasını sağlarken aynı zamanda bağlayıcının yapısal bütünlüğünü korumak, gelişmiş deformasyon direncini arttırmak ve böylece daha uzun hizmet ömrüne izin vermektir (Zhu vd., 2014). Örneğin SBS kullanımının, yüksek sıcaklıklarda bağlayıcının elastik davranış kapasitesini arttırdığını ve bu daha düşük faz açısına (δ) neden olduğu, böylece asfalt kaplamanın gelişmiş tekerlek izi direncine sahip olduğu literatürde yer almaktadır (Koyun ve diğ., 2021).

Uygun modifiyer türünün belirlenmesi asfalt kaplamanın serileceği yolun trafik tipi, trafik yükleri, coğrafi koşullar veya iklim koşulları ve çevresel kaygılar dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlı olabilir. Bununla birlikte modifiyerlerin bitüm ile etkileşin mekanizmaları modifiyer türleri arasında farklılık gösterebilir.

Geçmiş dönem çalışmaları katkı ve bitüm arasındaki etkileşimin fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşebileceğini bildirmiştir (Zhu vd., 2014). Fiziksel etkileşim tipik olarak, değiştiricinin bitüm içindeki boşlukları doldurarak asfalt fraksiyonları arasında dağılan modifiyerin hafif şişmeye neden olduğu veya bazı durumlarda kesme işlemleri sırasında tetiklenen adhezif kuvvetler ile filler-bitüm etkileşimi benzeri kararlı, homojen sistemler olarak karakterize edilir. Fiziksel etkileşimlerle sonuçlanan daha önce kullanılan modifiyerlerin örnekleri, bunlarla sınırlı olmamak üzere doğal kauçuk, SBS ve SBR gibi bazı polimerleri içerir (Zhu vd., 2014). Kimyasal etkileşimler ise bitümün karmaşık yapısındaki değişikliklere

karşılık gelmektedir. Bu bağlamda polifosforik asit ve kükürt, bitüm bileşikleri içinde kimyasal bağlar oluşturma yeteneğine sahip en yaygın olarak bilinen aktif modifiyeler arasında yer almaktadır.

Bir yandan bitüm modifikasyonu, tekerlek izine karşı artan direnç, ile gelişmiş adhezif bağlanma kabiliyeti ve iyileşen kohezif davranış ile biriken hasar altında kendi kendini tutabilme yeteneğinin artışı ve düşük sıcaklık esnekliği gibi çok sayıda avantaja sahipken, modifiye bitümde görülen yüksek karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları, depolama sırasında faz ayrışması ve bağlayıcı ile modifiyer arasındaki uyumsuzluk, çevresel zararlar ve yüksek maliyetler gibi endişelere de literatürde rastlanmaktadır (Pyshyev ve diğ., 2016; Zhu vd., 2014).

Örneğin, daha önce polimer kullanılan durumlarda daha yüksek üretim sıcaklığı gereksinimleri gözlemlenmiştir (Loderer ve diğ., 2018), bu da artan enerji tüketimine ve karbon ayak izine neden olmaktadır. Geçmiş dönem çalışmaları, bitüm ve modifiyer arasındaki sınırlı uyumluluğun, bitüm ile fiziksel olarak etkileşen termoplastik elastomerlerde özellikle depolama aşamasında faz ayrımı sorununa yol açabileceğini ortaya koymuştur (Lu ve diğ., 1999; Zhu ve diğ., 2018).

Bu bağlamda, bitümün karmaşık iç yapısının hala derin araştırmalara ihtiyaç duyduğu ve henüz tam olarak anlaşılmadığını belirtmekte fayda vardır. Sonuç olarak; ekonomik faktörler, modifiye bitümün mühendislik performansı ve çevresel kaygılar gibi parametrelerin göz önünde bulundurulması ile bitümün özelliklerini iyileştirebilecek yeni değiştirici alternatiflerini keşfetmeye olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

Yukarıda belirtilen konulara ek olarak; asfalt bağlayıcının modifiye edilmesi ile asfalt fraksiyonlarının oranında önemli değişiklikler gerçekleşebileceği dikkate alınmalıdır. Örneğin, saf bitüme eklenen termoplastik elastomerlerin bağlayıcının elastik özelliklerini iyileştirme potansiyeline sahip olan maltenler ile fiziksel olarak etkileşime girdiği geçmiş dönem çalışmalarında gözlemlenmiştir (Lu vd., 1999). Benzer şekilde, plastomerler ile modifikasyonun bitüm içerisindeki yüksek

moleküler ağırlıklı fraksiyonların oranını artırabileceği, bunun sonucunda asfalt bağlayıcının sertliğinde ve mikroyapısal mukavemetinde değişiklikler oluşabileceği geçmiş dönem bulguları arasındadır (Gonzalez ve diğ., 2004). Ayrıca, literatürde yer alan bulgular bitümün reaktif polimerler ile modifikasyonunun modifiye asfalt bağlayıcıda asfalten içeriğinin artması ve doymuş/reçine oranının azalması ile sonuçlandığını göstermiştir (Navarro ve diğ., 2009).

Asfalt kaplamalar, hizmet ömrü boyunca bitüm fraksiyonlarında ayrışmaya veya bu fraksiyonların bileşen kompozisyonlarında değişikliklere sebep olan çevresel faktörlere ve yükleme koşullarına maruz kalır. Bitüm büyük oranda ağır hidrokarbonlardan oluşmasına rağmen asfalt fraksiyonlarına ilişkin moleküller, kükürt (S), azot (N) ve oksijen (O) gibi çeşitli hetero atomik bileşikleri de içermektedir. Bu hususa pratik olarak yaklaşmak gerekirse, modifiye asfalt performansının daha titiz bir değerlendirmesini yapmak için uygun modifiyer tipinin ve bağlayıcı içerisindeki modifiyer oranının seçilmesinde modifikasyon ürünü olan modifiyer-bitüm harmanındaki etkileşimlerin ve bu etkileşimlerin asfalt bağlayıcının kimyasal kompozisyonunu nasıl etkilediğinin göz önünde bulundurulması elzemdir.

Modifiyer ile bitüm etkileşimini değerlendirmek için önceki çalışmalarda kromatografi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve x-ışını kırınımı dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılmıştır (Han, Li, Muhammad, Yin, ve diğ., 2018; Han ve diğ., 2021; C. Zhang ve diğ., 2016). Araştırmalarda termal koşullar ve yükleme koşulları göz önünde bulundurularak, asfalt bağlayıcının fonksiyonel fraksiyonları ve bu fraksiyonların değişiminin bağlayıcı performansı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir (Han, Li, Muhammad, Hou, ve diğ., 2018; Yaro ve diğ., 2021).

Bu hususta bulgular polar fraksiyonların esas olarak orta sıcaklıklarda bağlayıcının kayma gerilmelerine karşı mukavemeti ile ilişkili olduğunu göstermiştir (Guo ve diğ., 2022). Asfalten miktarındaki artışların özellikle orta sıcaklıklarda bağlayıcının daha sert ve çatlamaya duyarlı hale gelmesine neden

olduğu geçmiş dönem çalışmalarında yer almaktadır (Firoozifar ve diğ., 2011; Hofko ve diğ., 2016). Kısa dönem yaşlandırma prosesi (RTFO) veya ultraviyole yaşlandırma gibi koşullandırmalar sırasında bağlayıcı içeriğindeki N ve S bileşen oranlarındaki değişimler önceki çalışmalarda raporlanmıştır (Firoozifar vd., 2011). Ayrıca, asfalt fraksiyonları ile ilgili olarak, ısıl işleme tabi tutulduktan sonra doygunlar ve aromatiklerdeki O bileşenlerinde kayıplarının meydana geldiği, reçineler ve asfaltenlerde ise O bileşenlerinin içeriğinde artış yaşandığı ve bu durumun bağlayıcının fiziksel sertleşmesine yol açtığı önceki çalışmalarda ortaya koyulmuştur (Kapadia ve diğ., 2015).

Bilindiği üzere bitüm, fraksiyonları arasından topaklaşan bileşenler (aslfaltenler) ile dağıtıcı (aromatik yağlar) bileşenler arasındaki ince denge ile heterojenlik gösterir. Bu durumda, herhangi bir fraksiyonun bir diğerine göre normal koşullara göre daha hâkim olması bağlayıcının reolojik özellikleri değiştirebilir ve bazı aşırı durumlar için yetersiz mühendislik performansı ile sonuçlanabilir. Örneğin, yüksek oranda aromatik içeriği, daha yüksek faz açısı (δ) ve daha düşük kompleks modül (G*) ile sonuçlanmakta (Loeber ve diğ., 1998), bu da yoğun trafik altında bitümün kalıcı deformasyona karşı direncinde azalmaya yol açmaktadır. Öte yandan, asfalten ve doygun bileşenler arasındaki dengeli dağılımın, reolojik açıdan daha kararlı bir asfalt matrisinin oluşturulmasına katkıda bulunduğu önceki dönemde raporlanmıştır (Mozaffari ve diğ., 2015).

Geçmiş dönem çalışmalarında asfalt bağlayıcının kimyasal bileşimi ve reolojik özellikleri arasındaki ilişki çeşitli teorik ve deneysel yöntemler ile incelenmiştir (Lesueur, 2009). Çalışmalarda asfalt bağlayıcının performans özellikleri genellikle penetrasyon ve yumuşama noktası gibi geleneksel özelliklerle temsil edilirken, bazı çalışmalar δ, G* ile birlikte, yorulma (G*sin δ) veya tekerlek izi (G*/ sin δ) gibi türetilmiş parametreleri deneysel modellemeler ve kimyasal analizlerin yorumlanmasında dikkate almıştır (Pipintakos ve diğ., 2022; Yang ve diğ., 2018). Bununla birlikte, sınırlı sayıda çalışma çoklu gerilme sünme geri

toparlama (MSCR) ve lineer genlik tarama (LAS) gibi ileri reolojik testler ile modifiye bitüm kimyası arasında ilişki kurmuştur.

Bu tez çalışmasında Kalsiyum Stearat ($CaSt_2$) ve Çinko Stearat ($ZnSt_2$) kompozitinin ($CaSt_2/ZnSt_2$) bitümlü bağlayıcının fiziksel ve reolojik performansı üzerindeki etkisi ile beraber $CaSt_2/ZnSt_2$ modifiyeri arasındaki etkileşimin mikro morfolojik, reolojik, termal ve kimyasal açıdan etkileri araştırılmıştır. $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$, sırasıyla kalsiyum (Ca_2+) ve çinko (Zn_2+) iyonlarından ve stearik asitten ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) sentezlenen ve metal sabunu olarak da adlandırılan materyallerdir. Metal sabunları nötralizasyon olarak bilinen kimyasal bir reaksiyonla sentezlenir ve sentezde doymuş (palmitik ve stearik) veya doymamış (oleik ve linoleik) yağ asitleri ile Kalsiyum (Ca), Çinko (Zn), Magnezyum (Mg) ve Baryum (Br) gibi metaller kullanılır (Izzo ve diğ., 2021).

Önceki dönem çalışmaları metal sabunlarının polimer bilimi alanında gelişmiş özellikler sağladığını bildirmiştir (Hermans ve diğ., 2021; Wakabayashi ve Register, 2006; Yong ve diğ., 2022). Öte yandan asfalt uygulamaları açısından değerlendirildiğinde metal sabunlarının bitüm performans özelliklerine etkisini araştıran çok az sayıda araştırma bulunmaktadır (Peng ve diğ., 2022). $ZtSt_2$ modifikasyonu sonucunda bağlayıcının viskoz akış özellikleri değişimi ve $ZnSt_2$ modifikasyonunun bağlayıcının yaşlanma direnci üzerindeki etkisi Hajikarimi ve diğ. (2018) tarafından tartışılmıştır. Peng ve diğ. (2018) bitüm ile agrega arasındaki adezyonun karışıma $ZtSt_2$ eklenmesiyle arttığını belirlemiştir. Öte yandan Sodyum oleatın hidrofobik özelliklerinin avantajları asfalt uygulamalarında dikkate alınmıştır (Abo-Qudais, 2007). Daha güncel olarak, metal sabunlarının soyulmayı önleyici ajan olarak karışımlarda kullanıldığı görülmüştür. Geçmiş dönem bulguları çift katmanlı hidroksitler ve sodyum stearat'ın birlikte kullanımı ile asfalt bağlayıcının oksidatif yaşlanma direncini iyileştiğini raporlamıştır (Abo-Qudais, 2007).

Önceki çalışmalar, polivinil klorür (PVC) üretiminde termal direnci ve UV direncini iyileştirmek metal sabunu kompozitlerinin avantajını bildirmiştir

(Baltacioğlu ve Balköse, 1999). Kombine metal sabunların arkasındaki mekanizma, genellikle bireysel iyonların özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Önceki dönem çalışmalarında, $CaSt_2$'de bulunan Ca_2+ iyonlarının serbest radikallerin nötralizasyonuna yardımcı olduğu ve böylece oksidasyon hızını yavaşlattığı bulunmuştur (Wang ve diğ., 2017). Ayrıca çalışmalar, Zn_2+'nin PVC ürününün akış özelliklerini iyileştirdiği ve artan işlenebilirlik sayesinde üretim sırasındaki ısıl gereksinimlerin azaldığını göstermiştir (Wang ve diğ., 2016).

1.1. Çalışmanın Motivasyonu ve Organizasyonu

Petrol bilimi ve asfalt endüstrisindeki hızlı gelişmeler sayesinde çok çeşitli potansiyel asfalt modifiyerleri akademik ve ticari amaçlar doğrultusunda deneysel prosedürler ile incelenmektedir. Bu hususta deneysel prosedürlerin istatistiksel anlamlılık seviyelerine sahip güvenilir modeller ile desteklendiği araştırmalar gerçekleştirmek, aynı zamanda asfalt bağlayıcı ile modifiyer arasındaki etkileşimi kimyasal, reolojik, fiziksel, termal ve mikroyapısal açıdan kapsamlı bir şekilde incelemek etkisi araştırılan modifiyerin potansiyel uygulamalarda karşılık bulmasını kolaylaştıracaktır.

Çalışma kapsamında kalsiyum stearat ($CaSt_2$) ve Çinko Stearat ($ZnSt_2$) metal sabunlarından üretilen kompozit ile farklı yüzdelerde modifiye edilen bitümün ve modifiye bitümler ile üretilen asfalt karışımların mühendislik performansları kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bu doğrultuda çalışma üç aşamaya ayrılmıştır. İlk aşamada dinamik kayma reometresi (DSR) yüksek sıcaklık reolojik parametreleri olan depolama modülü (G') ve viskoz modülün (G") yanı sıra bağlayıcının sıcaklık değişimlerine karşı duyarlılığını ifade eden penetrasyon indeksi (PI), ve viskozite değerleriyle desteklenen bir " kuadratik × lineer" kombine deneysel tasarım modeli ile farklı proporsiyonlarda hazırlanmış $CaSt_2$/$ZnSt_2$ kompozisyonunda optimum bileşim oranı tayin edilmiştir.

İkinci aşamada optimum bileşen oranında hazırlanmış $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanı saf bitüme ağırlıkça %3, %4, %5, %6, %7, %8, %9 ve %10 olmak üzere geniş bir

modifikasyon oranı aralığında eklenmiş ve modifiye bitüm numuneleri penetrasyon, yumuşama noktası, yüksek ve düşük sıcaklık performans analizi, kısa ve uzun dönem yaşlanma performansı, DSR yorulma analizi gibi geleneksel şartnameler ve Superpave asfalt performans derecelendirme (PG) sisteminde yer alan sınırlar dahilinde araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında modifiyer ile bitüm arasındaki uyumluluk depolama stabilitesi testleri ile değerlendirilmiş, asfalt karışım uygulamalarında referans alınabilecek karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları dönel viskozite (RV) analizleri ile belirlenmiştir. Bununla beraber, bağlayıcının yüksek sıcaklıklarda ve farklı stress seviyeleri altında tekrarlı yükleme-geri toparlama döngüleri ile yüksek sıcaklık performansının analizi yeni dönemde AASTHO TP70 standardı ile güncellenen MSCR test prosedürü ile gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcıların MSCR PG + yüksek sıcaklık sınıflandırması eşdeğer tek dingil yükü (ESAL) değerleri ile ilişkilendirilerek gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bağlayıcıların biriken hasar karşısında yapısal bütünlüğünü koruyabilme performansları ve yükleme koşullarındaki değişimlere karşı duyarlılıkları ile birlikte yorulma ömürlerinin tayini LAS test prosedürü ile gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası bağlayıcının kimyasal yapısındaki değişim FTIR, termal davranışındaki değişim diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve mikro morfolojik yapısındaki değişim taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında takip edilen deneysel prosedürün üçüncü ve son aşamasında optimum $CaSt_2/ZnSt_2$ bileşen oranında ve kompozisyonunda modifiye edilmiş bitüm ile Marshall tasarım kriterlerine uygun olarak hazırlanan asfalt karışım numunelerinin mühendislik performansı Marshall performans parametreleri ve indirekt çekme dayanımı testi ile analiz edilmiştir.

Yukarıda belirtilen prosedür ve motivasyon dikkate alındığında bu çalışma;

- Kalsiyum Stearat ($CaSt_2$) ve Çinko Stearat ($ZnSt_2$) kompozitinin ($CaSt_2/ZnSt_2$) bitüm modifikasyonu araştırmalarındaki potansiyel ilk uygulamasını gerçekleştirmeyi,
- Kompozit $CaSt_2/ZnSt_2$ içerisindeki $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ kompozisyonunda optimum bileşen oranının reolojik testler ile desteklenen deneysel tasarım modelleri ile saptamayı,
- Optimum bileşen oranında üretilecek modifiye bitümlerin fiziksel ve reolojik performanslarının farklı sıcaklık ve yükleme koşulları altında güncel sistematik testler ile değerlendirmeyi,
- $CaSt_2/ZnSt_2$ kompoziti ile bitüm arasındaki muhtemel etkileşimin termal, kimyasal ve mikroyapısal karakterizasyonu gerçekleştirmeyi,
- Son olarak modifiye bitüm ile üretilecek asfalt karışım performansını kapsamlı bir şekilde araştırmayı amaçlamıştır.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bitüm, temel olarak hidrokarbonlar ve türevlerini içeren, trikloretilen içerisinde çözülebilen, uçucu olmayan ve ısıtıldığında gittikçe yumuşayan, viskoz bir sıvı veya katı bir madde olarak tanımlanmaktadır (Loeber vd., 1998). Bitüm, viskoelastik ve termoplastik bir davranış karakteristiğine sahiptir. Esnek üst yapı kaplamalarında bağlayıcı olarak kullanılan bitüm, ortam sıcaklığında elastik, yarı-elastik çok yüksek sıcaklıklarda ise viskoz davranış gösterir. Bitümün fiziksel ve reolojik özelliklerinin istenilen servis sıcaklığında ve kaplamanın hizmet vereceği çevresel koşullara uygun olarak iyileştirilmesi için bitümün çeşitli katkılar kullanılarak modifiye edildiği bilinmektedir (Porto ve diğ., 2022). Bitüm modifikasyonunda yaygın olarak polimer katkılar kullanılmakta olsa da özellikle yeni dönemde yenilikçi malzemelerin geliştirilmesi ve bu malzemelere yeni kullanım alanlarının oluşturulması için araştırmalar devam etmektedir.

2.1. Bitüm Yapısı, Kimyasal Özellikleri ve Modifikasyonu

Bitüm doğal olarak veya ham petrolün damıtılması ile elde edilen bir üründür. Bitüm çok eski dönemlerden beri insanlık hizmetinde çeşitli amaçlarla kullanılmakla birlikte 20. yüzyılın başlarına kadar bitüm, eski yunanca “asphaltos” kelimesinden türetilen “asfaltum” terimi ile anılmaktaydı. Günümüzde bitüm, çatı izolasyon sistemlerinde veya su yalıtımımın sağlanması amacı ile çeşitli işlerde kullanılmaktadır. Öte yandan, bitümün birincil kullanım alanı (toplam kullanımın yaklaşık %70 kadarı) bağlayıcı malzeme olarak asfalt kaplama endüstrisidir (Porto vd., 2022).

Bitümün viskoelastik yapısı hakkındaki ilk modern tanımlama Van der Poel tarafından yapılmıştır. Bu tanımlar farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen dinamik testlerden elde edilen bulgulara göre gerçekleştirilmiş ancak sonuçlar statik ölçme ekipmanları ile kaydedildiğinden zaman içerisinde geçerliliğini kaybetmiştir.

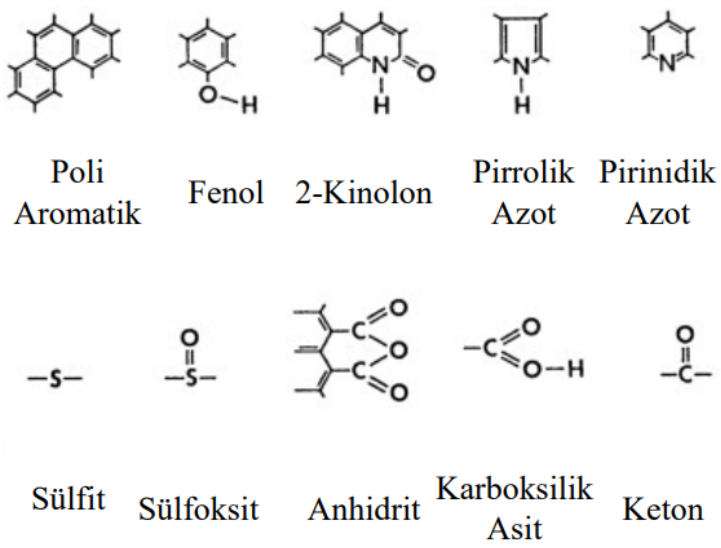
Araştırmalar bitüm yapısının sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterdiğini ortaya koymuştur. Genel olarak 70 ºC üzerindeki sıcaklıklarda bitüm Newtonian akışkan özelliği gösterir. Başka bir deyişle akış kaynağı kayma gerilmesi ile birim şekil değiştirme, lineer ve doğru orantılıdır. Yumuşama noktasından daha yukarıdaki sıcaklıklarda, bağlayıcının sıcaklığa bağlı olarak viskozite değeri ($\eta_{(^oC)}$) ile G* arasında $\eta_{(^oC)}\omega = G^*(\omega)$ ilişkisi bulunur ve bu ilişkinin geçerli olduğu aralıkta normal koşullar için δ değerinin ise 90º'ye yaklaşması beklenir. Özellikle, yüksek sıcaklık koşullarının görüldüğü bölgelerde bitüm Newtonian akışkana yakın davranış gösterecek kadar viskozite düşüşü yaşar. Bu durumda trafik yükleri tesiri altında dayanımın büyük ölçekte agrega tarafından karşılanması gerekir, bağlayıcı elastik davranış özelliğini kaybeder ve zaman içerisinde kalıcı deformasyon görülür.

Bununla beraber, -20ºC'den daha düşük sıcaklıklarda yükleme frekansından bağımsız olarak G* parametresinin çok yüksek değerlere ulaştığını, δ değerinin ise 0º'a yaklaştığı geçmiş dönem çalışmalarında belirtilmiştir (Isacsson ve Zeng, 1997; Lu ve diğ., 2017). Çok düşük (< -20 ºC) ve çok yüksek (> 70 ºC) sıcaklıklarda görülen bu asimptonik akış davranışın arasında bitümlü bağlayıcı, yükleme etkisi altında ortam sıcaklıklarında elastik bir katı gibi davranmaktadır. Bu bağlamda sıcaklık ve stress bağımlılığı bitümün viskoelastik ve termoplastik bir yapıya sahip olması ile ilişkilendirilmektedir.

Bitüm yoğunluğu oda sıcaklığında genellikle 1,03 gr/cm^3 olarak görülmekle beraber bu değer bitüm kaynağına ve bitüm fraksiyonlarının proporsiyonuna bağlı olarak 1,01 gr/cm^3 ile 1,04 gr/cm^3 arasında değişiklik gösterebilir (Lesueur, 2009). Bu bağlamda ağır ham petrol (heavy crude oil) olarak yapılan tabir genellikle oda sıcaklığında yoğunluğu 1,00 gr/cm^3'den daha fazla olan bağlayıcı tipleri için geçerlidir. Genel olarak bitümün camsı faz geçiş sıcaklığı -20 ºC ile -40 ºC arasında bitüm kaynağına göre değişmektedir. Camsı faz geçiş sıcaklığı, bağlayıcının camsı (kırılgan) fazdan, viskoz veya daha elastik bir faza geçtiği sıcaklık değeri olarak düşünülebilir. Esasen, camsı geçiş tek bir sıcaklık değerinde gerçekleşmez. Geçiş

sıcaklık aralıkları her iki yönden 30°C - 40°C kadar uzanır ve -20 ºC yaklaşık orta noktayı temsil eder.

Bitümün yapısal davranışı, içerdiği bileşenlerin miktarı ve birbirlerine olan oransal baskınlığı ile alakalıdır. Bu denge bitüm kaynağına bağlı olarak değişebildiği gibi, bitümün servis süresince maruz kaldığı sıcaklık, yükleme ve nem koşullarından da etkilenmektedir (Bonemazzi ve Giavarini, 1999). Bitümün içeriği doygunlar, aromatikler, reçineler ve asfaltenler olmak üzere dört fraksiyonda incelenmektedir. Bu fraksiyonlar SARA kısaltması ile anılmaktadır. Doygunlar büyük ölçüde parafinler ve naftenler gibi polar olmayan bileşenleri barındırırken, aromatikler polarize hidrokarbonlardan oluşur. Öte yandan reçineler ve asfaltenler, yüksek moleküler ağırlıklı fonksiyonel grupları içermektedir. Şekil 2.1'de bitüm fonksiyonel grupları şematik olarak gösterilmiştir (Lesueur, 2009).



Şekil 2.1. Bitüm içerisindeki bazı fonksiyonel gruplara ilişkin detaylar (Habib, Kamaruddin, Tan, ve diğ., 2011)

Bitümün ağırlıkça %80-85'lık bölümü karbon (C) atomlarından %10-12'lik bölümü hidrojen (H) atomlarından oluşmaktadır. Bitüm içeriğindeki hidrokarbon oranı (H/C) asfalt bileşenlerine göre değişmekle birlikte genellikle en düşük

hidrokarbon oranına sahip aromatikler (H/C ≈ 1) ile doyun alkanlar veya parafinler (H/C ≈ 2) arasında bir değer olarak H/C =1,5 şeklinde dikkate alınmaktadır. Hidrokarbon oranı bitüm fraksiyonlarına göre incelenecek olursa doygunlar, aromatikler, reçineler ve asfaltenler için sırası ile 1,9, 1,5, 1,4, 1,1 değerleri literatürde yer almaktadır (Penki ve Rout, 2021; Yoon ve diğ., 2009). Bitüm fraksiyonları arasındaki hidrokarbon oranı farklılıkları, fraksiyonların içerdiği bileşenlerden ve bu bileşenlerin oluşturduğu fonksiyonel grupların dağılımından kaynaklıdır. Asfalt uygulamalarında tercih edilen bitüm tiplerinde genellikle görülen bileşen oranları yüzdece ve milyonda bir (ppm) cinsinden Çizelge 2.1'de verilmiştir (Lesueur, 2009).

Çizelge 2.1. Bitüm bileşenleri ve oranları

Bileşen	Birim	Değer
Karbon, C	%	80 – 85
Hidrojen, H	%	10 – 12
Kükürt, S	%	0,9 – 6,6
Azot, N	%	0,2 – 1,2
Oksijen, O	%	0,4 – 1,0
Nikel, Ni	ppm	10 – 139
Vanadyum, V	ppm	7 – 1590
Demir, Fe	ppm	5 – 147
Manganez, Mn	ppm	0,1 – 3,7

Bitüm fraksiyonlarına göre fonksiyonel gruplar değerlendirildiğinde, en yüksek H/C oranına sahip doygunların alifatik hidrokarbon zincirlerinden oluştuğu bulgusu literatürde yer almaktadır (Mangiafico ve diğ., 2016). Çalışmalar doygunların ortalama moleküler ağırlığının 600 gr/mol olduğunu belirlemiştir. Geçmiş dönem çalışmalarında farklı dallanma yapılarına sahip alifatik zincirlere ek olarak, doygunların eser oranda polar atom ve aromatik zincirler içerebildiği verilmiştir (Werkovits ve diğ., 2022). Bu bağlamda, literatürde aromatiklerin yapısının az miktarda alifatiklerden ve aromatik zincirlerinden oluştuğuna ve molekül ağırlığının 800 gr/mol olduğuna değinilmiştir. Reçineler ve asfaltenler dikkate alındığında kimyasal bileşen kompozisyonlarının birbirine benzediği ve sırası ile 1100 gr /mol ve 3500 gr/mol moleküler ağırlık değerleri literatürde bulunmaktadır (Amer ve diğ., 2022).

Bitüm modifikasyonu çeşitli amaçlara hizmet eden katkıların bitüme eklenerek bağlayıcının mühendislik özelliklerini geliştirilmesi amacı ile gerçekleştirilir. Bu bağlamda kullanılan en yaygın modifiyerler polimerlerdir. Bitüm performansını artırmak için kullanılan diğer katkı maddeleri arasında çeşitli kimyasal modifiyerler, gençleştiriciler, anti-oksidanlar (yaşlanma geciktirici) ve aderans arttırıcılar gibi bulunmaktadır. Bitüm modifikasyonu fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Esasen bitümün modifikasyonu yumuşak bitüm türlerine hava üflenerek okside edilmesi ve sertleştirilmesi uygulaması uzunca süredir kullanılmaktadır. Öte yandan bu sürecin zahmetli olması ve uygulama için gerekli koşullar, araştırmacıları bitüme eklenip çeşitli sıcaklık ve kesme kuvveti etkisi altında fiziksel veya kimyasal etkileşim sağlayan katkı maddelerine yöneltmiştir. Bu bağlamda geçmiş dönemlerde araştırılan başlıca bitüm modifiyerlerine yönelik literatür taraması bir sonraki kısımda sunulmuştur.

2.2. Modifikasyonda Kullanılan Katkılara Yönelik Araştırmalar

Elde edildiği kaynağa da bağlı olarak saf bitümün mühendislik özellikleri; gün geçtikçe artan trafik yükleri ve olumsuz iklim koşulları altında asfalt kaplamalardan beklenen performansın karşılanması zorlaştırmaktadır. Bu nedenle,

esnek üstyapılar için yapısal anlamda istenen kalitede ve dayanıklılıkta bir bitümlü bağlayıcı temin etmek asfalt mühendisliği uygulamaları açısından son derece önemlidir. Bu bağlamda yalnız dayanımsal performans kaygıları değil, ekonomik külfetler ve çevresel endişeler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 2.2. Bitüm katkı maddeleri ve muhtemel etkileri

Katkı Adı	Katkı Türü	Etkisi	Kaynak
SBS	Termoplastik Elastomer	Yüksek elastikiyet, Stabil polimer matrisi, Düşük termal hassasiyet, Yüksek tekerlek izi direnci, Faz ayrışması problemleri, Yüksek üretim sıcaklıkları	(Galooyak ve diğ., 2010; Sengoz ve Isikyakar, 2008)
EVA	Poliefinik Plastomer	Yüksek sertlik, Tekerlek izi direnci, Düşük elastikiyet, Yüksek polarite	(Gonzalez vd., 2004)
Polipropilen	Poliefinik Plastomer	Yüksek sertlik, Kristalleşme Düşük elastikiyet	(Habib, Kamaruddin, Napiah, ve diğ., 2011)
Poliüretan Reçine	Termoset	Sıcaklıkla sertleşme, Yüksek sertlik, Mineraller ile yüksek adhezyon	(Khairuddin ve diğ., 2019)
Epoksi Reçine	Termoset	Sıcaklıkla sertleşme, Yüksek sertlik, Mineraller ile yüksek adhezyon	(Li ve diğ., 2021)

Çizelge 2.2. Devamı

Katkı Adı	Katkı Türü	Etkisi	Kaynak
Stiren-Bütadien Kauçuk	Sentetik Polimer	Yüksek elastik kabiliyet, Düşük stress bağımlılığı, Düşük yüzdede etkisiz, Yüksek kesme dayanımı	(Khadivar ve Kavussi, 2013; Xing ve diğ., 2023)
Doğal Kauçuk	Doğal Polimer	Yüksek ısıl hassasiyet, yüksek esneklik, Vulkanizasyon gerekliliği, Yüksek kesme dayanımı, Yüksek yorulma ömrü, Karışımda düşük bitüm gereksinimi	(Al-Sabaeei ve diğ., 2019)
Sülfür	Kimyasal Modifiyer	Vulkanizasyon aracı, SBS ve Doğal Kauçuk ile kullanılarak termoset etkisi, C-S bağ oluşumu, Homojen olmayan matris görülebilir	(Zhou ve diğ., 2021)
Polifosforik Asit	Kimyasal Modifiyer	Nötralizasyon ve Kopolimerizasyon reaksiyonları, Yüksek depolama stabilitesi, Düşük kristalizasyon	(Kabir ve diğ., 2022)

Maleik Anhidrit	Kimyasal Modifiyer	Yüksek depolama stabilitesi, Yüksek yorulma ömrü, İyileştirilmiş düşük sıcaklık performansı, Yüksek kohezif davranış, Yüksek viskozite	(Chen ve diğ., 2021)

Geçmiş dönemde asfalt bağlayıcının modifikasyonunda kullanılan katkı tipleri ve potansiyel faydalar ilgili referans çalışmalar ile birlikte Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 incelendiğinde çeşitli katkı maddelerinin bitüme eklenmesi sonucunda tetiklenen modifiye bitüm özellikleri görülmektedir. Modifiyer türleri incelendiğinde genel anlamda termoplastik elastomerlerin bağlayıcının elastik davranış kabiliyetini arttırdığı, poliefinik plastomerlerin ise daha çok bitümün fiziksel sertliği üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Bu bağlamda gerçekleştirilmiş bazı önemli çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

Mashaan vd. (2021) %6 ila %8 oranlarında polietilen tereftalat (PET) ile modifiye edilen bitümün ve asfalt karışımın mekanik ve reolojik davranışlarını araştırmıştır. Modifikasyonda kullanılan PET şişeler 0,45 mm boyutlarında öğütülerek bitüme eklenmiştir. Çalışmada, PET modifiye bitümün yaşlanma öncesi ve Dönel İnce Film Fırını (RTFOT) ile kısa dönem yaşlandırma sonrası mühendislik özellikleri ve viskoelastik davranışını araştırmak için DSR kullanılmıştır. Orijinal ve RTFOT ile yaşlandırılmış PET modifiyeli bitümlerin DSR sonuçlarına incelendiğinde, PET modifiyeli bitümlerin 70°C'deki G* değerlerinin saf bitüme göre daha yüksek bulunduğu, en iyi sonucun hem RTFOT hem de orijinal bitüm numuneleri için %6 oranında PET kullanıldığında elde edildiği vurgulanmıştır. Ayrıca, C320 sınıfı bitüm ve maksimum dane boyutu 14 mm olan agrega gradasyonun kullanıldığı asfalt karışım numuneleri üzerinde gerçekleştirilen Marshall stabilite deneyleri sonucunda PET modifiyeli karışımın stabilite değerleri,

saf bitüm ile hazırlanan asfalt karışıma kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu bulgular ışığında çalışmada kullanılan PET modifiyerinin bitümün tekerlek izinde oturma direncini ve stabilite değerlerini arttırdığı yorumu yapılmıştır.

Yeganeh vd. (2020) yaptıkları çalışmada, SBR ve polibütadien kauçuk (PBR) katkılarının performanslarını karşılaştırmıştır. 50/70 penetrasyon dereceli bitümün kullanıldığı çalışmada; SBR ve PBR modifiyeli ürünler yüksek kesme hızlı bir karıştırıcı yardımıyla %3 ve %4 oranlarında hazırlanmıştır. SBR ve PBR katkılı modifiye bağlayıcılara reolojik testlerin yanı sıra RTFOT uygulanmış ve yaşlanma etkileri dikkate alınmıştır. SBR ve PBR katkıları ile modifiye edilen bitümler kalıcı deformasyona karşı direnç konusunda benzer etkiler gösterirken, SBR modifiyeli bitümün daha üstün yorulma ömrüne sahip olduğu belirlenmiştir.

Yuanita vd. (2017), Lignin/PP kompozitinin bitüm modifikasyonunda kullanımını araştırmışlardır. Çalışmalarında lignin, PP ve bitümü karıştırmak için sıcak eriyik karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Saf bitüm olarak 50/70 penetrasyon dereceli bitüm kullanılmıştır. Polipropilen kaynağı olarak atık plastik torbalar kullanılırken, deneyde kullanılan lignin kâğıt fabrikası atıklarından elde edilmiştir. Numunler hazırlanırken 50/70 penetrasyon dereceli saf bitüm, %4 PP ve çeşitli miktarlarda lignin ile modifiye edilmiştir. Modifiye bitüm numunelerinin kimyasal karakterizasyonu FTIR ile sağlanırken ve bağlayıcıların mikroyapısal analizi için SEM görüntülerinden faydalanılmıştır. SEM analizi sonucu, lignin ilavesinin PP ile bitümün daha iyi karışmasını sağladığını göstermiştir. Bununla beraber FTIR analizi sonuçları lignin eklenmesi sonucu yeni bir kimyasal yapı oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıa çalışmanın sonuçları eklenen ligninin, PP ve bitüm arasındaki uyumluluğu iyileştirdiği göstermiştir.

Mazumder vd. (2020), çeşitli dozajlarda Stiren-Izopren-Stiren (SIS) termoplastik elastomeri ile modifiye edilmiş bağlayıcının reolojik performansını araştırmayı ve mikro morfolojisini karakterize etmeyi amaçlamıştır. Çalışmada PG 64-22 performans sınıflı bitüm kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan SIS modifiyeri, lineer üç bloklu SIS ve iki bloklu SI kopolimerlerin bir karışımından

oluşmaktadır. Çalışmada, SIS ile modifiye edilen bitümün fiziksel ve reolojik özellikleri RV, DSR ve eğilme kirişi reometresi (BBR) kullanılarak analiz edilmiştir. Ayrıca, SEM kullanılarak SIS'in mikromorfolojik özellikleri incelenmiştir. Sonuçta, SIS modifikasyonunun viskoziteyi ve tekerlek izi direncini arttırdığı gözlenmiştir. Bu bağlamda çalışmanın sonuçları %5, %10, %15 ve %20 SIS modifikasyonunun tekerlek izi direncini sırasıyla %600, %3000, %5600 ve %6400 oranında arttırdığını vurgulamıştır. Ayrıca saf bitümün sertliğinin eklenen SIS miktarına bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda araştırmacılar, %15'lik SIS içeriğini optimum modifikasyon değeri olarak kabul etmiştir.

Jin vd. (2019), SBR kullanımının bitüm ve hızlı sertleşen emülsiyondaki (RS-2K) etkilerini incelemiştir. Çalışmada kullanılan saf bitüm, 50/70 penetrasyon dereceli bitümdür. Hazırlanan emülsiyon %60 bitüm ve %40 sabun çözeltisinden oluşturulmuştur. Kullanılan sabun çözeltinin bileşimleri su, emülgatör, SBR ve hidroklorik asittir. Sabun çözeltisine farklı yüzdelerde %1, %3, %5, %7, %11 ve %13 SBR eklenmiş katkılı bitüm emülsiyonları hazırlanmıştır. SBR ile modifiye edilmiş bitüm emülsiyonları; penetrasyon testi, yumuşama noktası, DSR, buharlaşma sonrası kalıntı testi ve partikül şarj testi gibi laboratuvar testlerine tabi tutulmuştur. Deneylerin sonucunda, bitüm emülsiyonuna SBR katkı ilavesinin tekerlek izi direncini arttırdığı ve G* değerinin gelişme gösterdiği görülmüştür. Sonuçta, emülsiyonda %13'lük SBR katkısının optimum değer olarak kabul edilebileceği belirtilmiştir.

Sunulan çalışmalara ek olarak, kullanılan katkıların maliyeti ve performans özellikleri birlikte değerlendirildiğinde en yaygın olarak kullanılan bitüm modifiyerinin SBS olduğu literatürdeki birçok çalışmada yer almaktadır (Lu ve Isaacson, 1997; Laukkanen vd., 2018). SBS termoplastik elastomerin bitüm üzerindeki etkilerini araştıran bazı çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

Özdemir (2019), SBS modifiyeli bitümün reolojik, fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerini ve bu özelliklerin kısa dönem yaşlanma sonrası değişimini

araştırmıştır. Ayrıca, SBS modifiyeli bitüm numuneleri üzerinde karıştırma süresi ve kesme oranlarının yaşlanma oluşumu ve bunun nihai karışımın özellikleri üzerindeki sonuçları da çalışma kapsamında araştırılmıştır. 50/70 penetrasyon dereceli saf bitümün kullanıldığı çalışmada karıştırma süresi ve kesme hızları anahtar parametreler olarak seçilmiştir. SBS içeriği, Karayolu Teknik Şartnamesine göre standart değer olan %5 olarak belirlenmiştir. Düşük kesme hızını temsil etmek için 1000 rpm'lik bir karıştırma hızı, yüksek kesme hızı için 3000 rpm'lik bir karıştırma hızı seçilirken minimum ve maksimum karıştırma sürelerini temsil etmek için 15 ve 45 dakika olmak üzere iki karıştırma süresi seçilmiştir. Karakterizasyon değişikliklerini değerlendirmek amacıyla, sabit karıştırma sıcaklığı altında iki farklı modifiye bitüm numunesi hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler üzerinde yapısal ve mikro yapısal karakterizasyon, termal karakterizasyon ve reolojik karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonucunda, SBS'in bitümle daha uzun süre veya daha yüksek kesme hızlarında karıştırılması oksijenin bitüm ile etkileşimini doğrudan etkilediğinden dolayı bitümün oksitlenmesine neden olduğu belirlenmiştir.

Saedi (2019), taş mastik asfalt karışımlarda kullanılacak bitüm performansını incelemiştir. Bu bağlamda modifiye bitümler 50/70 penetrasyon sınıfına sahip bitüm ile fiber destekli polimer (FRP), SBS (%5), ve viatop ticari ürünü ile farklı oranlarda (%0,3, %0,5, %0,7 ve %0,9) harmanlanarak elde edilmiştir. Geleneksel test yöntemleri ve Superpave bağlayıcı şartnamesi doğrultusunda modifiye bağlayıcının fiziksel ve reolojik özellikleri belirlenmiştir. Marshall tasarım yöntemine göre hazırlanan SBS modifiyeli bitüme %0,3 Viatop ve farklı oranlarda FRP katkılar ilave edilmiş ardından karışım numunelerinin mekanik özellikleri Marshall stabilite ve akma, su hasarı, statik sünme, tekrarlı sünme, dolaylı çekme mukavemeti (ITS) deneyleriyle belirlenmiştir. Deneylerin sonucunda; FRP katkısının, SBS ve Viatop katkılı TMA karışımda tekerlek izi ve yaşlanma direncini, esnekliği, adezyonu, yük yayma kabiliyetini ve yorulma ömrünü arttırdığı; yüksek sıcaklık hassasiyetini ve düşük sıcaklıklarda çatlama eğilimini azalttığı gözlenmiştir. Ek olarak çalışmada, SBS modifiye bitümle

hazırlanan TMA performansını en iyi seviyeye çıkartan FRP oranının %0,7 olduğu tespit edilmiştir.

Keyf (2017) SBS, EVA ve reaktif etilen terpolimer (RET) içeren kompozit polimer modifiye bitüm (NPMB) üzerine çalışmıştır. Numuneler penetrasyon, yumuşama noktası ve elastik geri kazanım özellikleri ile karşılaştırılmıştır. NPMB numuneleri 50/70 penetrasyonlu bitüme %1 SBS, %1 EVA ve %0.5, %1, %1.5, %2 ve %2.5 oranlarında RET katkılar karıştırılarak elde edilmiştir. Kullanılan saf bitüm ve modifiye bitümlerin penetrasyon değerleri, penetrasyon indeksi, yumuşama noktası, düktilite ve elastik geri kazanım değerleri yapılan deneyler sonucu bulunmuştur. Saf bitümün ile %2 RET, %1.0 SBS ve %1.0 EVA modifiye kimyasal analizi FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda modifiye bitümde penetrasyon ve düktilite azalırken, penetrasyon indeksi, yumuşama noktası ve elastik geri kazanımda artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, %2-2.5 RET aralığında modifiye edilen bitümde çapraz bağlanma oluştuğu gözlenmiştir. Bu nedenle bitüm performansı bu aralıkta ani değişim göstermiştir. Saf bitüme eklenen 1.0% SBS, 1.0% EVA ve 2.5% RET katkı olmak üzere %4.5'lik polimer katkı saf bitümde yumuşama noktasını %59 arttırmış, elastik geri kazanmayı %26 arttırmış, düktilitesi %67 oranında azaltmış ve penetrasyonu %49 azaltmıştır. Ek olarak, modifiye bitümün kinematik viskozite değeri %1076 oranında artış göstermiştir.

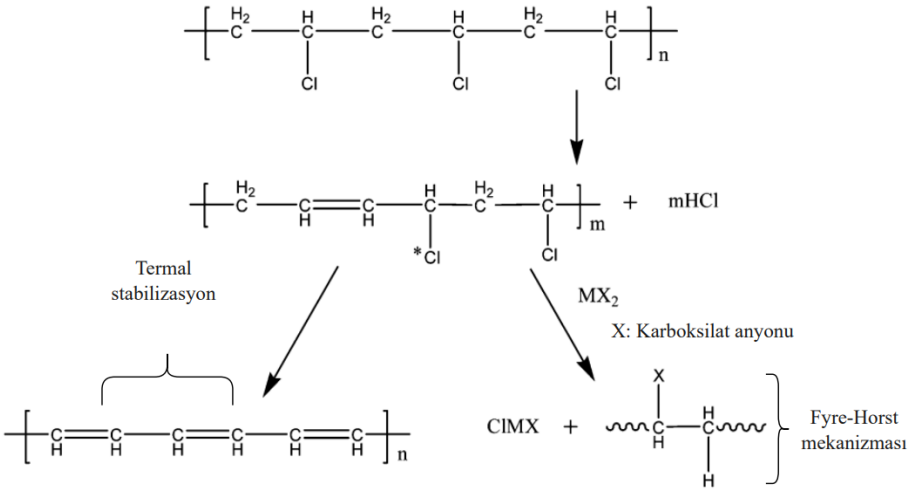
Zhang vd. (2019) çalışmalarında, farklı EVA ve naftenik yağ içeriklerine sahip SBS kompozitleri ile modifiye edilen bitümün yapısal analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan SBS'in maksimum dane boyutu 0,0374 mm olarak seçilmiştir. Bu bağlamda, farklı EVA/SBS ve naftenik yağ/SBS konsantrasyonlarına sahip toplamda 13 farklı numune çalışma kapsamında incelenmiştir. Modifiye bitüm numunelerinin mikroyapısal analizi floresan mikroskop ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonuçları SBS kompozitleri içerisindeki EVA ve naftenik yağ oranının artışı ile birlikte mikroyapısal analizlerde polimer matrisinin belirginliğini arttırmıştır. Öte yandan, SBS-kompozitlerinin erime noktaları, orijinal SBS kopolimerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Benzer şekilde kompozit modifiyeli bağlayıcıların penetrasyon değerleri SBS modifiyeli bitüme kıyasla daha yüksek görülürken, yumuşama noktası değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu bağlamda SBS/EVA ve SBS/naftenik yağ kompozitleri ile modifiye edilen bitümlerin daha yumuşak bir kıvamda olduğu ve düşük sıcaklık performansında iyileşme sağlanabileceği çıkarımı yapılmıştır.

2.3. Metal Sabunlarına İlişkin Araştırmalar

Metal sabunları, alkali toprak veya ağır metallerinin 7-22 arası C içeriğine sahip mono-bazik karboksilik asit ile kombinasyonunu içeren suda çözünmeyen bileşenlerdir. Metal sabunlarının en yaygın kullanımı; oksidasyon endişesi barındıran çeşitli yüzey kaplamalarında (yağlı boya yüzeyleri gibi) kurutucu (drier) olarak bilinen kürlenme ajanı veya sertleştirme ajanı şeklindedir. Bununla birlikte, metal sabunlarının çeşitli sistemlerde su önleyici/su uzaklaştırıcı olarak rol aldığı literatürde yer almaktadır. Ek olarak, bazı metal sabunlarının gres ve bazı yağlayıcılarda kıvam kalınlaştırıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Pratik uygulamalarda metal sabunlarının PVC için ısıl stabilizatör olarak kullanılması geçmiş dönem çalışmalarında mevcuttur. Fyre ve Horst mekanizmasına göre, ısıl stabilizasyon sırasında metal sabunları içerisindeki karboksilat gruplarının üçüncül veya alil klorür atomları yerine geçmesi ve dehydrochlorination (klorürsüzleştirme; ortamdan klor, hidrojen veya hidrojen klorür atomlarının uzaklaşması) sürecinin başlamasını durdurur (Chaudhari, 2001). Şekil 2.2'de ilgili mekanizma sunulmuştur.



Şekil 2.2. PVC stabilizasyonunda Fyre-Horst mekanizması (Chaudhari, 2001)

Metal sabunları arasında $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ PVC uygulamalarındaki sinerjik etkileri ile sıklıkla termal stabilizasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Fyre-Horst mekanizması doğrultusunda stabilizasyonda $ZnSt_2$'nin yağ asidi klorürü ile esterleştirme yer değiştirmesi şeklinde etkileşerek daha stabil karboksilatların oluşmasını sağlar (Iván ve diğ., 1990). Öte yandan, dehydrochlorination sürecinin önlenmesi sırasında oluşan $ZnCl_2$ (Çinko Klorür) bir süre sonra yapıda hızla bozunma meydana gelmesini tetikler. $CaSt_2$ doğrudan PVC stabilizasyonunda görev almaz ve yardımcı rol üstlenir. Bu noktada, $CaSt_2$ mevcudiyeti ile meydana gelecek ester değişimi reaksiyonu sonucunda $CaCl_2$ ve $ZnSt_2$ formlanır. Alkali toprakların klorürleri dehydrochlorination sürecini tetiklemediğinden dolayı sistemde bulunması zararsız olarak kabul edilmektedir.

Metal sabunlarının yukarıda verilenlere ek olarak, katkı şeklinde çeşitli mühendislik araştırmalarında kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur.

Xiuying Qiao ve arkadaşları sülfonatlı polistiren iyonomerinin özellikleri üzerinde $ZnSt_2$'nin etkisini inceledikleri çalışmada, $ZnSt_2$'nin iyonomerin termal gevşeme süresini azalttığını ve iyonik moleküller ağını önemli ölçüde zayıflattığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte çalışmanın sonuçları tüm malzemelerin oda

sıcaklığında gevrek bozulma sergilediğini, ancak daha düşük konsantrasyonlarda $ZnSt_2$ ilavesinin bileşiğin tokluğunu arttırdığı sonucuna varmışlardır. Malzemenin $ZnSt_2$ ilavesi ile çekme mukavemetinin iyileştirdiği kaydedilmiştir. Tsutomu Ishioka ve arkadaşları, $ZnSt_2$ kompozitinin yapısı ve termal davranışını inceledikleri araştırmalarında, $ZnSt_2$'nin 130 ℃' de faz geçişine sahip olduğunu, normal yağ asidine oranla yüksek geçiş sıcaklığına sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Güncel literatür değerlendirildiğinde, Portland çimentosu ile üretilen betonun su geçirimsizliğinin ve dayanımsal özelliklerinin $CaSt_2$ eklenerek iyileştirilmesine yönelik araştırmalar yeni dönemde arttığı görülmüştür. Maryoto ve diğ. (2020) çalışmasında, $CaSt_2$ içeren ve $CaSt_2$ içermeyen iki tip betondaki klorür iyonuna bağlı su geçirmezliği, korozyon direncini ve elektrolitik korozyon değişimini çeşitli test yöntemleri kullanarak incelemiştir. Sonuçta, $CaSt_2$ muhteva eden betonun, $CaSt_2$ içermeyen betona göre daha iyi su geçirimsizliği sağladığı dolayısı ile korozyon etkilerinin $CaSt_2$ ilavesi ile azaltılabileceği yorumu yapılmıştır. Bir diğer çalışmada, Malakopoulos ve diğ. (2021) $ZnSt_2$ ve n-bütil stearatın Portland çimentosundan üretilen kürlenmiş harcın serbest basınç dayanımına, çekme dayanımına ve su hasarına karşı dayanımına etkilerini araştırmıştır. Sonuçlarda, çimento harcının ağırlıkça %1, %2, %3, %4 ve %5'i olarak ilave edilen metal stearatlardan $ZnSt_2$'nin sertleşmiş harcın durabilitesi üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını, n-bütil stearatın ise karışımın geçirimsizliğini önemli ölçüde arttırdığı ayrıca klorür miktarında azaltma sağladığı bulgusu verilmiştir.

Öte yandan asfalt kaplama literatürü incelendiğinde, metal sabunu araştırmalarının sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Pouria Hajikarimi ve arkadaşları bitümlü bağlayıcının yaşlanma direncini geliştirmek amacı ile $ZnSt_2$ modifikasyonunu araştırmıştır. Çalışmanın sonuçları $ZnSt_2$ ilavesinin viskozite yaşlanma indeksini azaltabileceğini belirtmiştir. Bununla beraber, yeni dönemde kalın petrol yağının oxksidatif yükseltilmesinde bakır stearat kullanımına yönelik araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, metal stearatların yağ

fraksiyonlarında iyi çözünürlüğü, katalizörün ağır petrol birikintileri üzerinde daha iyi dağılmasını sağladığı raporlanmıştır.

Petrolün yerinde işlenmesi uygulamalarında metal stearat komplekslerinin, hidroliz ve termal bozunmanın bir sonucu olarak metal oksit nanoparçacıkları oluşturma yeteneğine sahip olduğu geçmiş dönem çalışmalarında mevcuttur. Örneğin, demir (III) asetil asetonat metal kompleksinden türeyen demir oksit nanoparçacıkları, ağır petrolün yerinde yükseltilmesi için etkili katalizörler olarak bulunmuştur. Kadkin ve diğ. (2022) ağır petrolün yerinde yükseltilmesi için metal stearatlarının katalizör olarak kullanımını araştırmıştır. Çalışmada verimliliğinin yapısal organizasyonlarına bağlı olduğu kabul edilmiş ve potansiyel katalizörler olan bakır, nikel, kobalt ve demir stearatların moleküler mekanik ve moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Simülasyon sonuçları, hidrokarbon zincirlerinin düzensizliğinin ve genel moleküler organizasyonunu yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini belirtmiştir.

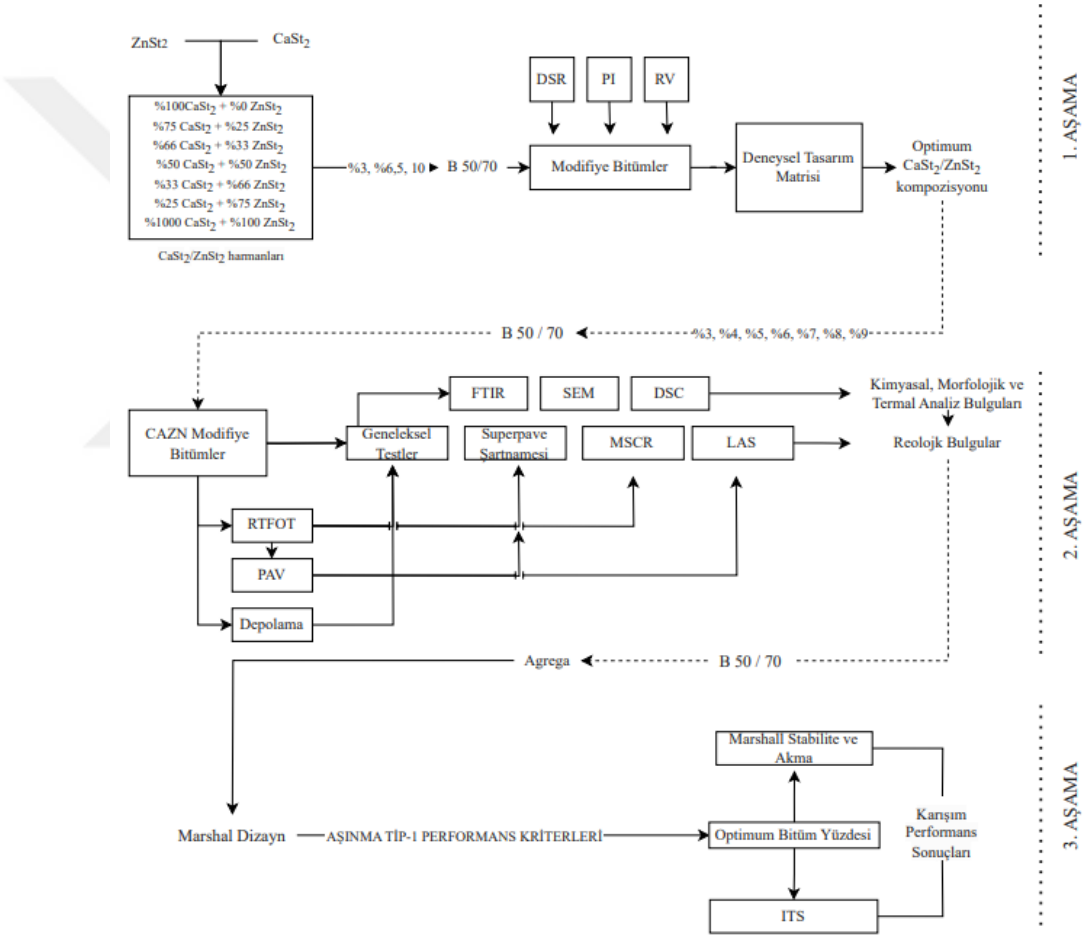
3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel prosedür ve tez çalışması kapsamında modifiyer olarak kullanılan $CaSt_2$, $ZnSt_2$ metal sabunları ile B 50/70 saf bağlayıcıya ilişkin detaylar aşağıda at başlıklar halinde verilmiştir. Çalışma amaç ve hedefleri doğrultusunda araştırmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada bitüm modifikasyonunda kullanılacak $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanındaki optimum $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ kompozisyonu belirlenmiştir. Bunun için saf ve modifiye bağlayıcıların 135°C sıcaklıkta viskozite değeri ($\eta_{135°C}$), DSR aracılığı ile 64°C sıcaklıkta 10 radyan/saniye frekansta gerçekleştirilen sinüsoidal yüklemeler sonucunda elde edilen depolama modül (G′) ve viskoz modül (G′′) değerleri ve bağlayıcıların ısıl hassasiyetinin bir indikatörü olan penetrasyon indeksi (PI) değeri kullanılmıştır. İlgili parametrelerin $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanı ile modifiye edilen bitümlerde $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşim oranları ve bitüm içerisindeki ağırlıkça $CaSt_2/ZnSt_2$ miktarına bağlı değişimleri kullanıcı tanımlı bir deneysel tasarım metodolojisi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ANOVA analizi ile incelenmiş ve istatistiksel olarak anlamlılığı değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında optimum bileşen içeriği tespit edilen ve bu doğrultuda hazırlanan $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanının (optimum bileşen içeriğindeki $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanı CAZN olarak adlandırılmıştır) ağırlıkça %3, %4, %5, %6, %7, %8, %9 ve %10 oranlarında saf bitümlü bağlayıcıya eklenmesi ile modifiye bitümler hazırlanmıştır. Numuneler geleneksel bağlayıcı testleri ve bu testlerden türetilen indikatörler, Superpave PG spesifikasyonunda yer alan kriterler ve testler ile incelenerek en yüksek performans sınıfını karşılayan CAZN modifikasyon yüzdesi belirlenmiştir. Ayrıca, CAZN modifiye bitümün karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarına etkisi $\eta_{135°C}$ ve $\eta_{165°C}$ değerleri kullanılarak ASTM D 4402'de tarif edildiği şekilde incelenmiştir. Bununla beraber, modifiye bağlayıcının potansiyel asfalt uygulamaları için asfalt plentte yüksek sıcaklıklarda (180°C) muhafaza edilmesi sürecinde bağlayıcı ile modifiyer arasındaki uyumluluk depolama

stabilitesi prosedürü ile araştırılmıştır. Saf bitüm ve CAZN modifiye bitümlerin moleküler yapısı ve modifiyer ile bitüm arasındaki potansiyel kimyasal etkileşim FTIR analizleri ile araştırılmıştır. Öte yandan, çalışma kapsamında $CaSt_2$, $ZnSt_2$ metal sabunlarının ve $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanının mikroyapısal organizasyonları, saf ve CAZN modifiye bağlayıcıların mikro yapısı ve modifiyer-bitüm fiziksel etkileşimi SEM analizleri ile araştırılmıştır. Son olarak modifikasyonun bitümün faz geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi ve potansiyel termal etkileşim DSC analizleri ile incelenmiştir.



Şekil 3.1. Tez çalışmasının çerçevesi

Deneysel çalışmanın son aşamasında optimum bileşen şeması ve potansiyel mühendislik özellikleri belirlenen CAZN modifiye bitüm ve saf bağlayıcı

kullanılarak, Marshall dizayn kriterlerine göre üretilen asfalt karışım numunelerinin performansları sınanmıştır.

Bu doğrultuda, asfalt karışımda kullanılacak optimum bitüm yüzdesi karışımlarda %4 hava boşluğu sağlayacak şekilde Marshall dizayn yöntemi ile belirlenmiştir. Optimum bitüm yüzdesinde saf ve CAZN modifiye bitümler ile hazırlanan karışım numunelerinin Marshall performans kriterleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca nem hasarının asfalt karışım performansına etkisi ve karışım numunelerinin ITS değerleri tez çalışması kapsamında araştırılmıştır. Tez çalışmasının çerçevesi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

3.1. Çalışmada Kullanılan Ham Malzemeler

3.1.1. Bitüm

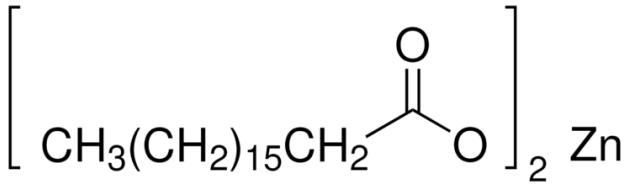
Bu çalışmada Petkim Aliağa, İzmir petrol rafinerisinden elde edilen B 50/70 sınıfı bitüm kullanılmıştır. Çalışma kapsamında saf bitümün karakterizasyonu Çizelge 3.1'de ilgili teknik şartnameler ile sunulan test yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda referans değerler Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Saf bitümün fiziksel özellikleri

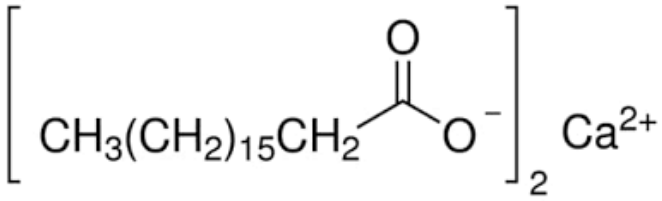
Özellik	Birim	Teknik Şartname	Değer
Penetrasyon, 25°C	0.1 mm	ASTM D5	62
Yumuşama Noktası	°C	ASTM D36	47
Özgül Ağırlık	-	ASTM D70	1,032
Parlama Noktası	°C	ASTM D92	>300

3.1.2. Kalsiyum ve Çinko Stearat

Tez çalışması kapsamında bitüm modifiyeri olarak etkisi araştırılan $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal sabunları Aker Kimya İstanbul, Türkiye firmasından temin edilmiştir. $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal sabunları, kalsiyum (Ca+) ve çinko (Zn+) iyonlarından ve stearik asitten ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) sentezlenen materyallerdir. Gıda sektöründe yaygın olarak kullanılan ve insan sağlığı ve çevresel anlamda zararsız olarak kabul edilen metal sabunları nötralizasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Reaksiyon sırasında palmitik, stearik, oleik veya linoleik yağ asitleri ile Ca, Zn, Mg veya Br gibi metaller tepkimeye sokulmaktadır. $ZnSt_2$ ve $CaSt_2$ metal sabunlarının moleküler yapıları sırası ile Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.2. $ZnSt_2$ moleküler yapısı (Sigma-Aldrich, 2023)



Şekil 3.3. $CaSt_2$ moleküler yapısı (Sigma-Aldrich, 2023)

Çizelge 3.2 ve 3.3'te sırası ile çalışma kapsamında bitüm modifiyeri olarak kullanılan $ZnSt_2$ ve $CaSt_2$ ham materyallerine ilişkin teknik detaylar paylaşılmıştır.

Çizelge 3.2. $ZnSt_2$ metal sabununa ilişkin teknik detaylar (Sigma-Aldrich, 2023)

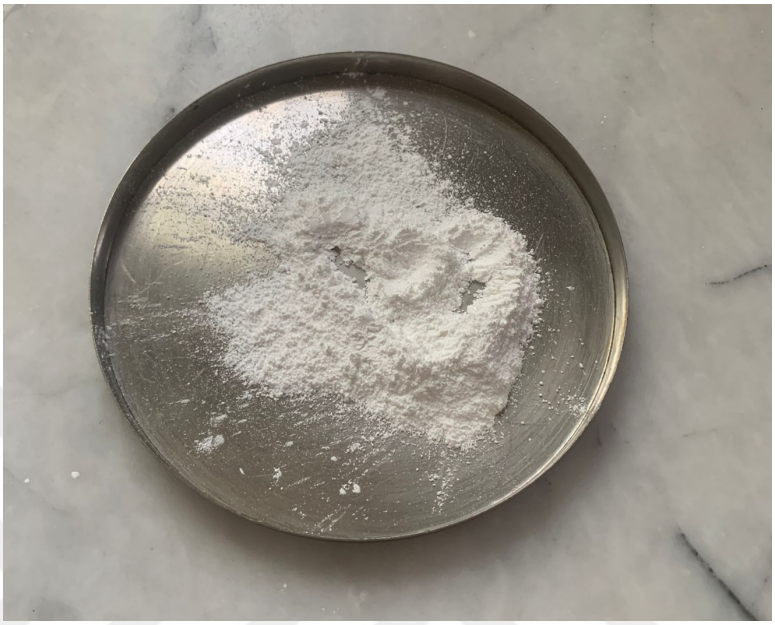
Özellik	Tanım
Kimyasal Formül	$[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Zn$
Görünüş	Beyaz Toz
Ergime Noktası (°C)	135
Çinko Oranı (%)	11 ± 0,5
Serbest Yağ Asidi	<0.5
Kül Miktarı (%)	13,5 ± 0,5
Yoğunluk (g/cm^3)	1,09
Moleküler ağırlık (gr/mol)	632,33

Çizelge 3.3. $CaSt_2$ metal sabununa ilişkin teknik detaylar (Sigma-Aldrich, 2023)

Özellik	Tanım
Kimyasal Formül	$CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Ca^{2+}$
Görünüş	Beyaz Toz
Ergime Noktası (°C)	155
Kalsiyum Oranı (%)	7 ± 0,5
Serbest Yağ Asidi	<0.5
Kül Miktarı (%)	10 ± 0,5
Yoğunluk (g/cm^3)	1,01
Moleküler Ağırlık (gr/mol)	607,04

Çizelge 3.2 ile Çizelge 3.3'de gösterildiği üzere ticari olarak temin edilen $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal sabunları düşük serbest yağ asidi ve içerdiği kül miktarı uyarınca çevre dostu olarak tanımlanabilir. Her iki materyalin de genel olarak saf bitümün agrega ile karıştırma sıcaklığı olarak kabul edilen 160°C'den düşük olması sebebi ile materyallerin bitüm ile eriyik halde karıştırılabileceğini göstermektedir. Öte yandan $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal sabunlarının yoğunlukları Çizelge 3.1'de verilen

B 50/70 referans bitüm yoğunluğu ile oldukça yakındır. Ortam sıcaklığında beyaz renkli toz halde bulunan $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal stearatlarının görselleri sırası ile Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Çalışma kapsamında kullanılan $CaSt_2$ metal stearatı

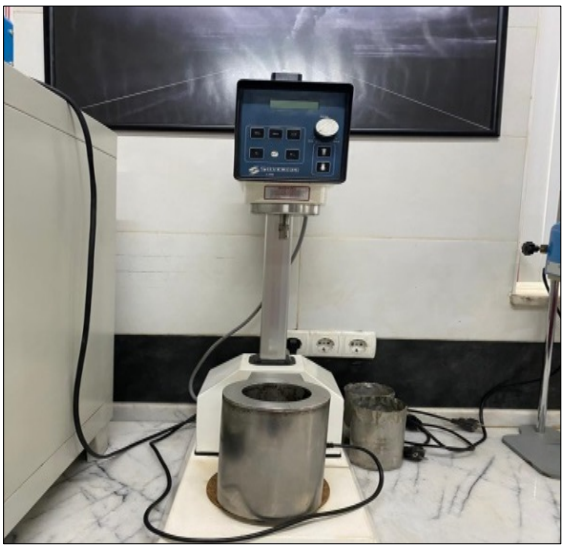


Şekil 3.5. Çalışma kapsamında kullanılan $ZnSt_2$ metal stearatı

3.2. Bitümlü Bağlayıcının Modifikasyonu

Bitüm modifikasyonunda amaç; bitümün çok düşük sıcaklıklarda meydana gelen termal çatlaklara karşı, asfalt kaplamanın servis ömrü boyunca tekrarlı yüklerden kaynaklı oluşan deformasyona karşı, hizmet koşullarına bağlı olarak yüksek sıcaklık ve nem etkisine karşı dayanım kazanmasını sağlamaktır. Aynı zamanda elde edilen modifiye bitümün çevreci, ekonomik ve pratik uygulamalarda kullanılabilir olması önemlidir. Bununla beraber, kullanılan modifiyer ile bitüm arasındaki uyumluluk ve modifiye bitüm ile agrega arasındaki uyumluluğun arttırılması geçmiş dönem çalışmalarına konu olmuştur.

Modifiye bitümün homojen ve sürekli bir yapıya sahip olması, modifiyerin beklenen etkileşimi sağlaması için uygun koşulların oluşturulması gibi çeşitli amaçlar doğrultusunda bitüm modifikasyonunda kullanılan ekipmanlar değişiklik göstermektedir. Örneğin, bitüme çeşitli filler malzemelerin eklenmesinde standart karıştırma ekipmanları kullanılırken, polimer modifiye bitüm üretiminde yüksek kesme hızına sahip devirli karıştırıcılardan faydalanılmaktadır. Bu tez çalışmasında Silverson L 5M markalı yüksek yüksek kesme hızına sahip karıştırıcı kullanılmıştır. Kullanılan Silverson L 5M yüksek devirli karıştırıcı Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Yüksek devirli karıştırıcı (SILVERSON L 5M)

Çalışma kapsamında tüm numuneler bitümün karıştırma sıcaklıkları ve $ZnSt_2$ ile $CaSt_2$ metal sabunlarının erime sıcaklıkları da dikkate alınarak, 165ºC sıcaklıkta 45 dakika boyunca 2500 devir/dakika karıştırma koşulları altında üretilmiştir. Bu sayede $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanları ve bitüm etkileşiminin arttırılması hedeflenmiştir.

3.3. Bitümlü Bağlayıcı Deneyleri

3.3.1. Penetrasyon deneyi

Bitüm sertliği veya kıvamının değerlendirilmesi, asfalt karakterizasyonunda temel bir prosedür olan penetrasyon testi ile gerçekleştirilir. Penetrasyon değeri, bitüm kıvamı ile ters bir ilişki sergiler, bu da daha yüksek penetrasyon değerlerinin daha yumuşak bitüme karşılık geldiğini gösterir.

Tez çalışması kapsamında penetrasyon deneyi, TS EN 1426'da belirtilen kriterler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Bu hususta, önce numuneler aşırı ısınma sonucunda yaşlanmaya sebep olmayacak şekilde dökülecek kıvama gelinceye kadar ısıtılır. Hava kabarcıkları yok olana kadar kuvvetli karıştırma yapıldıktan sonra numune, penetrasyon kabına aktarılır. Daha sonra sızdırmaz kap 21°C ila 30°C sıcaklık aralığında oda sıcaklığında 1 ila 1,5 saat soğutulup numune kabı ile birlikte 1 saat süre ile 25°C'lik su banyosuna daldırılarak bekletilir.

Koşullandırılmış numunenin penetrasyon cihazı ile doğru okumalarını sağlamak için cihaz kalibre edilir. Taşıma kabına kapatılan numune kabı suyla doldurulur ve penetrasyon cihazının platformuna yerleştirilir. 100 g ağırlığındaki bir iğne, numunenin yüzeyine hafifçe temas edecek şekilde titizlikle konumlandırılır. İğnenin optimum konumu, batık ucunun yandan yansıtılan bir ışık kaynağı ile hizalanmasıyla belirlenir. İğne daha sonra 5 saniyelik bir aralık için serbest bırakılır ve bu sırada penetrasyon değeri kaydedilir. Penetrasyon deney düzeneği Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Penetrasyon deney düzeneği

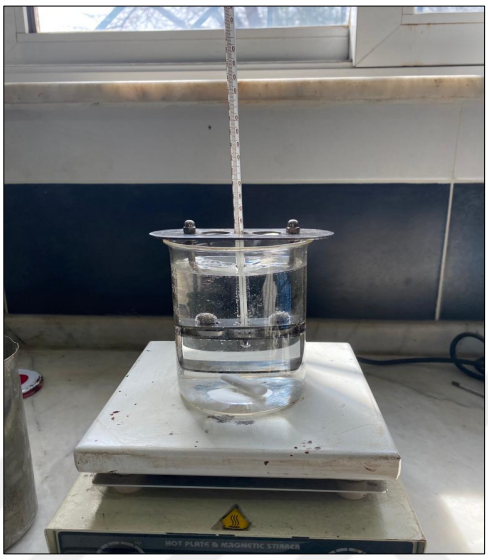
Penetrasyon deneyi sırasında taşıma kabının kenarından ve birbirlerinden 1 cm uzaklıkta en az üç okuma alınır. Testin sonundaki penetrasyon değeri, elde edilen okumaların ortalaması olarak hesaplanır ve okumalar arasındaki sapmaların öngörülen penetrasyon toleransını aşmaması beklenir. İlgili prosedür ile hesaplanan penetrasyon değerleri 10^{-1} mm'lik birimlerle ifade edilir.

3.3.2. Yumuşama noktası deneyi

Yumuşama noktası deneyi bitümün artan sıcaklıkla birlikte kıvamlılığının değerlendirilmesi amacı ile TS EN 1427 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan deney düzeneği Şekil 3.8'de verilmiştir olup düzenek standart çap ve yükseklikte yüzükler ve standart ağırlıkta 2 bilyelerden oluşmaktadır.

Deneyde akışkan hale gelen bitüm yüzük şeklindeki kalıplara dökülür. Yüzük dışında kalan bitüm numunesi tıraşlanır. Yüzüklerin içerisindeki numuneler 60 dakika süre ile 25 °C ortam sıcaklığında soğumaya bırakılır. Ardından yüzükler deney düzeneğine yerleştirilir ve standart ağırlıktaki metal bilyeler yüzüklerin üzerine koyulur ve düzenek saf su dolu cam kap içerisine yerleştirilir. Saf su

içerisine yerleştirilen deney düzeneği, dakikada 5°C'lik kontrollü bir hızla artan sıcaklık artışına tabi tutulur. Kademeli olarak gerçekleşen sıcaklık artışı, bitümün değişen termal koşullara tepkisinin kademeli olarak gözlemlenmesini sağlar.



Şekil 3.8. Yumuşama noktası deney düzeneği

Yumuşama noktası deneyi, bitümlü malzemenin sıcaklık artışıyla numunenin giderek yumuşaması ve küresel topun standardize edilmiş düzeneğin tabanına değdiği anın titiz bir şekilde gözlemlenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Deney sonucu elde edilen yumuşama noktası (°C) düzenek içerisinde bulunan termometre aracılığı ile ölçülür.

3.3.3. Penetrasyon indeksi ve kalan penetrasyon parametreleri

Çalışma kapsamında bitümün ısıl değişimler karşısındaki duyarlılığı penetrasyon indeksi (PI) parametresi ile araştırılmıştır. PI, yumuşama noktası ve penetrasyon değerlerinin birlikte dikkate alınması ile bitümün ısıl hassasiyetinin bir indikatörüdür. PI parametresinin hesaplanmasında Eşitlik 3.1'de sunulan bağıntı kullanılmıştır.

$$\mathrm{PI} = \frac{1952 - 500\log(\text{Penetrasyon}) - 20\,\text{Yumuşama Noktası}}{50\log(\text{Penetrasyon}) - \text{Yumuşama Noktası} - 120} \tag{3.1}$$

Öte yandan Kısım 3.3.5'de anlatılan kısa dönem yaşlanma prosedürü sonrası bağlayıcının fiziksel sertliğindeki değişim kalan penetrasyon (RP) parametresi ile değerlendirilmiştir. Eşitlik 3.2'de RP parametresinin hesabında kullanılan bağıntı verilmiştir.

$$\mathrm{RP}\ (\%) = \frac{\text{Penetrasyon}_{Kısa\ dönem\ yaşlandırılmış}}{\text{Penetrasyon}_{orinal}} \times 100 \tag{3.2}$$

3.3.4. RV testi ile vizkozite değerlerinin ve üretim sıcaklıklarının analizi

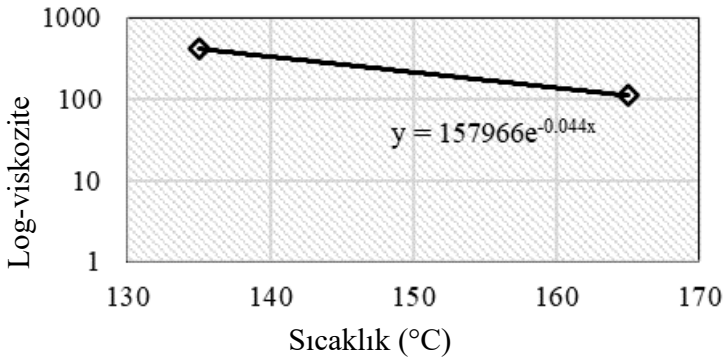
Çalışma kapsamında saf ve modifiye bitümlerin yüksek sıcaklıklardaki akış karakteristikleri RV deneyleri ile belirlenmiştir. RV testleri AASHTO TP48 standardına uygun olarak Brookfield viskozimetresi aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcıların yüksek sıcaklık viskozite değerleri, pompalama ve karıştırma sırasında bağlayıcıların yeterince akışkan olduklarının tespiti ile ilişkilidir.

Deneyde, bağlayıcı içerisinde 20 rpm hızla dönen bir milin, dönüş hareketine karşı gösterdiği direnç ile viskozite değerleri elde edilmektedir. Superpave bağlayıcı şartnamesine göre bitümlü bağlayıcının yol kaplamalarında kullanılabilmesi için RV deneyinden elde edilen 135°C'deki viskozite değerlerinin 3 Pa.s'yi (3000 cP) aşmaması gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen RV deneylerinde yaklaşık olarak 11 gram numune kullanılmıştır. Numune 15 dakika test sıcaklığında koşullandırıldıktan sonra viskozite ölçümleri 135°C ve 165°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan Brookfield RV test cihazı Şekil 3.9'de verilmiştir.



Şekil 3.9. Brookfield Dönel Viskozimetre

Bitümlü sıcak karışımların (BSK) karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki viskozite değerleri kullanılmaktadır. Bu hususta çizilen sıcaklık–log viskozite grafiğinde BSK'ların karıştırılmasında bitümlü bağlayıcının 0,170 ± 20 Pa.s, sıkıştırılmasında ise 0,280 ± 30 Pa.s viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıklar dikkate alınır. Şekil 3.10'da örnek bir log viskozite-sıcaklık grafiği verilmiştir.



Şekil 3.10. Log-viskozite sıcaklık eğrisi

3.3.5. Kısa dönem yaşlanma analizi

Tez çalışması kapsamında bağlayıcıların asfalt kaplama uygulamalarında kısa dönem yaşlanma olarak tabir edilen, bitümlü bağlayıcının yapısında asfalt plentinde agrega ile karıştırılması ve kaplama serimi sırasında sıcaklık ve oksidasyon etkisi ile meydana gelen değişiklikler dönel ince film fırını (RTFO) ile simüle edilmiştir. RTFO test cihazı ve RTFO numune kapları sırası ile Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.11. RTFO test cihazı

RTFO ile kısa dönem yaşlandırma işleminde öncelikle saf ve $CaSt_2/ZnSt_2$ modifiyeli bitümlerden yaklaşık 35'er gr numune ASTM D2872 teknik standardında detaylandırıldığı şekilde RTFO kaplarına aktarılmıştır. Numuneler 163°C test sıcaklığında dakikada 15 devir yapan RTFO etüvü içerisindeki dönel tabla düzeneğinde 85 dakika boyunca koşullandırılmıştır. Test prensibi dönüş ve sıcaklık etkisi ile birlikte RTFO kaplarına ince bir film tabakası şeklinde yayılan bitüm numunesi yaşlanma etkilerine maruz bırakılması şeklindedir. Bu doğrultuda, koşullandırma sırasında deney düzeneğinde yer alan enjektör ile dakikada 4000 ±

200 ml hava numune kapları içerisine püskürtülmüş bu sayede bağlayıcılar okside edilmiştir.



Şekil 3.12. RTFO test numune kapları

Test sonucunda RTFO kalıntısı numuneler diğer bağlayıcı testleri için ayrılmıştır. Ayrıca RTFO kalıntılarının penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri ile RP, ve PI parametreleri incelenerek kısa dönem yaşlanmanın saf ve modifiye bitümlerin mühendislik performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ek olarak, numunelerin test öncesi ve sonrası ağırlıkları kullanılarak RTFO sonrası kütle kaybı hesaplanmış ve Superpave teknik şartnamesinde belirtilen %1 sınır değeri ile karşılaştırılmıştır.

3.3.6. Uzun dönem yaşlanma analizi

Asfalt kaplamalar hizmet süresi boyunca tekrarlı trafik yüklerinden, çevresel etkilerden ve iklim koşullarından kaynaklı olarak mühendislik performansının bir miktarını kaybeder.

Asfalt kaplamada uzun dönem yaşlanma durumu büyük ölçüde UV ışınlardan ve oksidasyondan kaynaklanmaktadır. Kaplamalarda UV ışınların etkisi meydana gelen yaşlanmalar kaplamanın üst tabakalarında görülmektedir. Oksidasyondan kaynaklanan yaşlanma ise kaplamanın hizmet süresi boyunca nem ve yağış koşullarından ve havadaki serbest oksijen teshirinden kaynaklı olarak gerçekleşmektedir. Çalışma kapsamında asfalt kaplamanın servis ömrü boyunca bitümde meydana gelen yaşlanma basınçlı yaşlandırma kabı (PAV) kullanılarak simüle edilmiştir. PAV cihazı Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13. PAV cihazı

Bu bağlamda saf bitüm ve $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanları ile modifiye edilmiş bitüm numuneleri standart PAV kalıplarına yerleştirilmiş ve 20 saat boyunca PAV cihazı kullanılarak 2.1 mPa basınç ile koşullandırılmıştır. PAV testinde deney sıcaklığı, bağlayıcının yüksek sıcaklık PG derecesine bağlı olarak 90 °C ile 110 °C arasında değişebilmektedir. Bu çalışma kapsamında PAV koşullandırma sıcaklığı saf bitümün yüksek sıcaklık sınıfı olan PG 64-Y referans alınarak 100 °C seçilmiştir. Çizelge 3.4'de yüksek sıcaklık PG sınıfına göre seçilebilecek PAV test sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 3.4. Yüksek sıcaklık PG sınıfına göre PAV sıcaklıkları

PG Sınıfı	PAV Sıcaklığı (°C)
52 – Y	90
64 – Y	100
70 – Y	100
76 – Y	110
82 – Y	110

PAV uzun dönem yaşlandırma protokolü sonrasında numuneler 30 dakika süre ile PAV süreci sırasında bağlayıcı içerisine hapsolmuş hava boşluklarından arındırılmalıdır. Bu çalışma kapsamında PAV sonrası hava boşluklarının giderilmesinde kullanılan vakumlu gaz alma cihazına ilişkin görsel Şekil 3.14'de verilmiştir.



Şekil 3.14. Vakumlu gaz alma cihazı

3.3.7. DSR testi ile yüksek sıcaklık PG sınıfı analizi

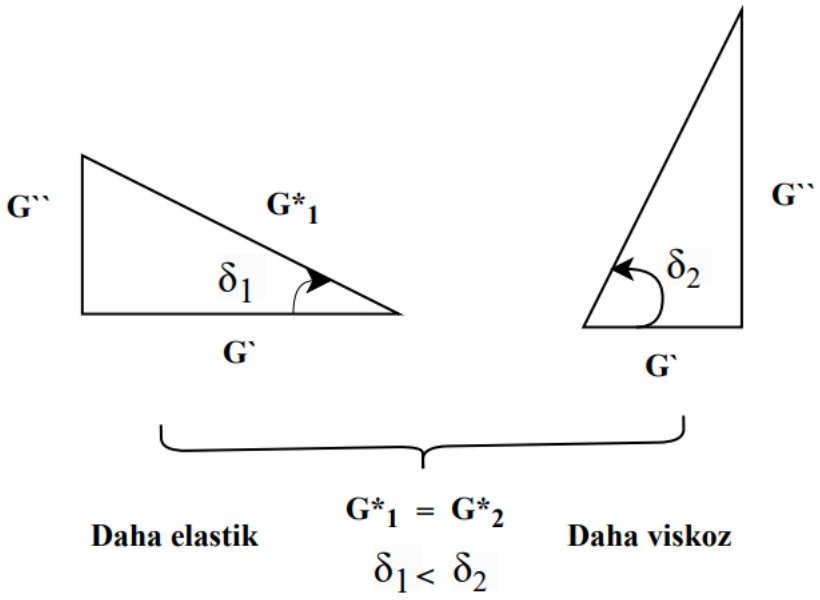
Tez çalışması kapsamında saf ve $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanları ile modifiye edilmiş bitüm numunelerinin yüksek sıcaklıklardaki reolojik davranışının ve Superpave PG sistemine göre yüksek sıcaklık performans sınıfının belirlenmesi için DSR analizleri

gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan Anton Paar SmartPave 301 markalı reometre Şekil 3.15'de verilmiştir.



Şekil 3.15. Anton Paar SmartPave 301 marka DSR cihazı

DSR ile yüksek sıcaklık reolojik analizleri AASHTO T 315 teknik standardına uygun olarak orijinal numuneler ve RTFO ile kısa dönem yaşlandırılmış numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. DSR yüksek sıcaklık analizlerinde test geometrisi olarak 25 mm paralel plakalar ve 1 mm boşluk kullanılmıştır. Çalışma kapsamında DSR analizleri stratejik karayolu araştırmaları programının (SHRP) önerdiği doğrultuda 6°C'lik sıcaklık artışları ile 52°C – 82°C aralığında gerçekleştirilmiştir. DSR cihazı ile saf ve $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanları ile modifiye edilmiş bitüm numunelerine 1,59 Hz değerine karşılık gelen 10 radyan/saniye frekansta sinüsoidal yüklemeler yapılmış ve frekans kontrollü gerçekleştirilen deneylerden G' ve G'' parametrelerinin bileşkesi olarak G* değeri ve bu değerin yatay eksen (G') ile yaptığı açı olarak δ değerleri elde edilmiştir. Bahsi geçen DSR reolojik parametrelerinin birbirleri ile olan ilişkisi Şekil 3. 16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. DSR reolojik parametrelerinin birbirleri ile olan ilişkisi

Şekil 3.16'da gösterildiği üzere viskoz ve depolama modüllerinin bileşkesi olarak G* değeri faz açısının farklı değerleri için eşit olabilmektedir. Öte yandan, aynı G* değerine sahip parametrelerin viskoelastik davranışlarının G' ve G'' değerlerinin büyüklüklerine göre değişebileceği bilinmektedir. Bu bağlamda ilk durumda verilen daha yüksek elastik kabiliyete sahip bağlayıcı aynı G* değeri için ikinci durumda verilen daha yüksek viskoz kabiliyete sahip bağlayıcıya göre daha düşük faz açısına sahip olacaktır. Bu doğrultuda, SHRP Superpave PG sınıflandırması için tekerlek izi parametresi olan G*/sinδ kriterini önermiştir. SHRP kriterlerine göre asfalt bağlayıcının ilgili PG sınıfında orijinal numune için 1,0 kPa ve kısa dönem yaşlandırılmış numune için 2,2 kPa minimum G*/sinδ değerlerini sağlaması gerekmektedir.

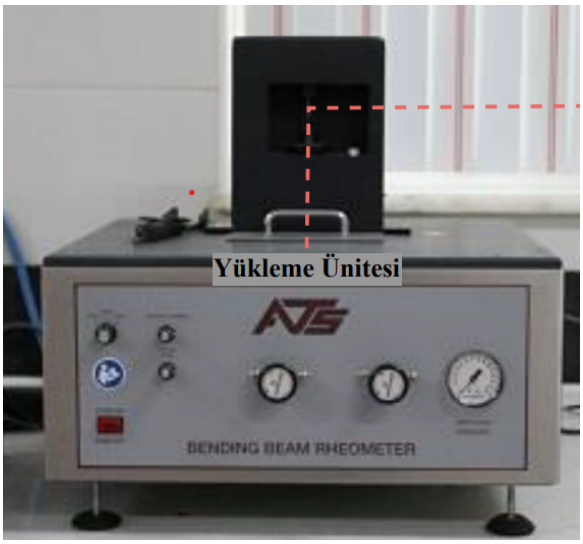
3.3.8. DSR testi ile yorulma kriteri analizi

Asfalt kaplamalarda hizmet süresince tekrarlı taşıt yükleri ve çevresel koşulların etkisi ile zaman içerisinde meydana gelebilecek performans kaybı SHRP'ye göre G* sinδ kriteri ile ilişkilendirilmektedir. Bu bağlamda, tez çalışması

kapsamında saf bitüm ve $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanları ile modifiye edilen bitümlerin yorulma kriteri analizleri DSR cihazı yardımı ile 22°C, 25°C ve 28°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. SHRP kriterlerine göre bağlayıcıların ilgili sıcaklık değerlerindeki G*sinδ değerin maksimum 5000 kPa olması beklenir.

3.3.9. BBR testi ile düşük sıcaklık performans analizi

Düşük sıcaklık çatlakları asfalt kaplamalarda bitüm yapısındaki içsel gerilmelerden kaynaklı olarak oluşur. Düşük sıcaklık çatlakları asfalt kaplamanın hizmet performansını ve ömrünü etkilemektedir. Bu çalışmada saf ve $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanları ile modifiye edilmiş bitüm numunelerinin düşük sıcaklık performansları BBR testleri ile değerlendirilmiştir. BBR testi bağlayıcının düşük sıcaklıklardaki performansını sünme sertliği (St) ve sünme miktarı (m-değer) gibi reolojik parametreler ile incelenmesini sağlar. Çalışma kapsamında BBR testleri AASHTO PP1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu hususta, testlerde kullanılan kiriş numunelerin boyutları 12,5 mm × 6,25 mm × 102 mm şeklindedir. Test kapsamında numunelere BBR cihazı yükleme ünitesi aracılığı ile 240 sn boyunca 980±5 mN'luk kuvvet uygulanmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılan BBR test cihazı Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Çalışma kapsamında kullanılan BBR test cihazı

BBR testleri için sıcaklık değerleri geçmiş dönemde gerçekleştirilmiş bitüm modifikasyonu çalışmaları da dikkate alınarak -6 °C, -12 °C ve -18°C şeklinde belirlenmiştir. Deney süresince numunelerdeki sehim değeri 8, 15, 30, 60, 120 ve 240 sn'de kaydedilmiştir. Bu kapsamda 60. Saniyedeki sehim δ_{60}, cihaz tarafından ölçülmüş ve buradan sünme sertliği, St değeri, aşağıda verilen bağıntı yardımı ile elde edilmiştir.

$$S_{(t)} = \frac{PL^3}{4bh^3\delta_{60}} \tag{3.3}$$

Bağıntıda P sabit yükü, L mesnetler arası mesafeyi, b kiriş genişliğini, h kiriş yüksekliğini ve δ_{60} t= 60 sn anında meydana gelen sehimi ifade etmektedir. Superpave asfalt derecelendirme kriterlerine göre bağlayıcının ilgili sıcaklıktaki St değerinin maksimum 300 mPa m-değer parametresinin ise minimum 0,3 olması gerektiği belirtilmelidir. Bu noktada, m-değer parametresi malzemenin yüklemeye gösterdiği direncin zamana bağlı değişimine karşılık gelir. Zaman-sıcaklık süperpozisyonu prensiplerine bağlı olarak BBR testleri gerçekleştirildiği sıcaklığın 10 derece daha düşük sıcaklıktaki değerine denk gelmektedir.

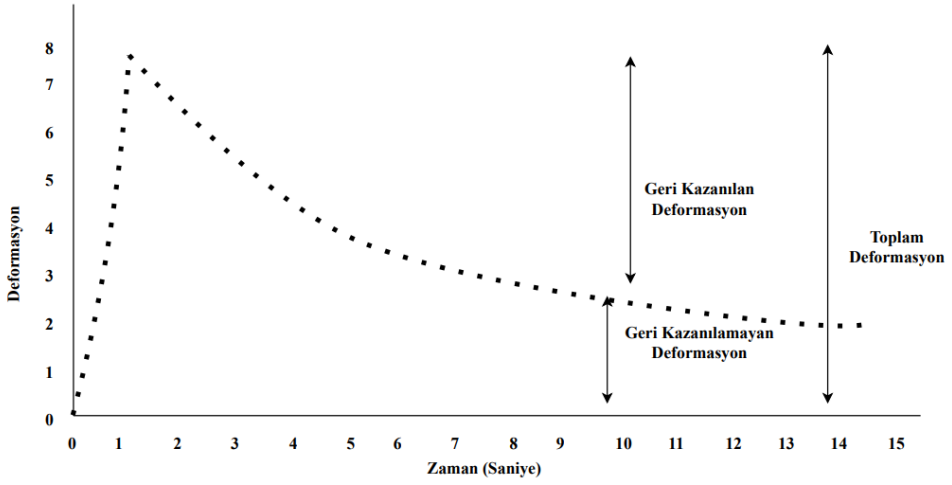
3.3.10.MSCR testi ile yüksek sıcaklık performansı analizi

Tez çalışması kapsamında saf ve modifiye bitümlü bağlayıcıların yüksek sıcaklık reolojik performansları MSCR testleri ile incelenmiştir. Bu bağlamda numuneler, AASHTO TP 350-19 teknik standardında yer alan yüksek sıcaklık aralığında tekrarlı yükleme- geri toparlama döngülerine maruz bırakılmış ve hesaplanan geri kazanılmayan sünme uygunluğu (Jnr) ve yüzdece geri kazanım (%R) parametreleri kullanılarak bağlayıcıların viskoelastik tepkileri değerlendirilmiştir.

Bu hususta, Jnr parametresi tekrarlı yükler altında biriken deformasyon ile birlikte bağlayıcının kalıcı deformasyon direnci ile alakalıdır. Bununla birlikte %R

parametresi, yüklemenin kaldırılması ile başlayan geri toparlama periyodu süresince kazanılan elastik deformasyon olarak tanımlanabilir.

AASHTO TP 350-19 kapsamında MSCR testleri DSR test cihazı (Şekil 3. 15) yardımı ile 58°C, 64°C¸ 70°C, 76°C ve 82°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. MSCR testlerinde numuneler 0,1 kPa stress seviyesi altında 10 döngü koşullandırmanın ardından, 0,1 kPa stress seviyesi altında 10 döngü yükleme-geri toparlama ve 3,2 kPa stress seviyesi altında 10 döngü yükleme-geri toparlama süreçlerinden geçirilmiştir. Test geometrisi olarak 25 mm paralel plakalar kullanılmıştır. Bu prosedürde amaç bağlayıcının yüksek sıcaklık performansının yanı sıra sıcaklık ve stress bağımlılığının da değerlendirilebilmesidir. MSCR yükleme geri toparlama döngüsüne ilişkin görselleme Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18. Yükleme ve geri toparlama

Şekil 3.18'de gösterildiği üzere MSCR testlerindeki her yükleme geri-toparlama döngüsünde 1 saniye yükleme 9 saniye ise geri toparlama aşamaları yer almaktadır. Bu doğrultuda geri Jnr ve %R değerleri Eşitlik 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 ve Eşitlik 3.9 kullanılarak elde edilmiştir. Bu bağlamda ε0 parametresi ilk deformasyonu ifade ederken, εC ve εR parametreleri sırası ile sünme sonrası deformasyona ve geri toparlama sonrası deformasyona karşılık gelir.

$$\mathrm{Jnr}\,(\tau, \mathrm{N}) = (\varepsilon_R - \varepsilon_0)/\tau \tag{3.4}$$

$$\%\mathrm{R}\,(\tau, \mathrm{N}) = (\varepsilon_C - \varepsilon_R)/(\varepsilon_C - \varepsilon_0) \times 100 \tag{3.5}$$

$$Jnr\ (0{,}1\ kPa) = \frac{\sum_{N=11}^{20} \mathrm{Jnr}\ (0.1, \mathrm{N})}{10} \tag{3.6}$$

$$\%R\ (0{,}1\ kPa) = \frac{\sum_{N=11}^{20} \%\mathrm{R}\ (0.1, \mathrm{N})}{10} \tag{3.7}$$

$$Jnr\ (3{,}2\ kPa) = \frac{\sum_{N=1}^{10} \mathrm{Jnr}\ (3.2, \mathrm{N})}{10} \tag{3.8}$$

$$\%R\ (3{,}2\ kPa) = \frac{\sum_{N=1}^{10} \%\mathrm{R}\ (3.2, \mathrm{N})}{10} \tag{3.9}$$

Jnr parametresi yaygın olarak standart Superpave $G^*/\sin\delta$ tekerlek izi parametresi ile karşılaştırılmaktadır. Bu hususta çalışmalar Jnr parametresinin tekerlek izi deformasyonunu daha iyi temsil ettiğini ileri sürmüştür. Superpave PG performans sınıflandırmasından farklı olarak MSCR testlerinde yüksek sıcaklık performansı AASHTO M 332'ye göre Çizelge 3.5'te verildiği şekilde yapılır.

Çizelge 3.5. Bitüm yüksek sıcaklık MSCR PG+ sınıfları

Kategori	Maks. Jnr (3,2 kPa)	ESAL	Trafik Hızı
S (Standard)	4.5	< 10 milyon	Hız > 70 km/sa
H (Ağır)	2.0	10 milyon < ESAL < 30 milyon	20 km/sa < Hız < 70 km/sa
V (Çok ağır)	1.0	ESAL > 30 milyon	Hız < 20 km/sa
E (Şiddetli)	0.5	ESAL > 30 milyon	Hız < 20 km/sa

3.3.11. LAS testi ile yoruma performansı analizi

Asfalt kaplamalarda çeşitli çevresel ve trafik kaynaklı etkilerden ötürü servis ömrü boyunca timsah sırtı çatlakları ve sökülmeler gibi deformasyonlar görülür. Asfalt bağlayıcının servis performansının ve yorulma ömrünün doğru belirlenmesi kaplamanın hizmet süresi boyunca bakım-onarım gereksinimlerini ve dolayısı ile maliyetleri düşürecektir.

Bu doğrultuda yeni dönemde araştırmacılar, kaplamanın yorulma ömrünün belirlenmesinde LAS testlerinden faydalanmaktadır. LAS testlerinde RTFO ve PAV ile yaşlandırılmış numuneler AASHTO T391-20 standardına göre gerçekleştirilir. Test geometrisi olarak AASHSTO T315'de tarif edildiği şekilde 8 mm çap ve 2 mm numuneler kullanılır. Çalışma kapsamında LAS testleri DSR cihazı kullanılarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada numune %0,1 gerinim genliğine sahip salınımsal yükleme 0,2 Hz ile 30 Hz frekans aralığında değiştirilir ve frekans değerlerine karşılık gelen G* ve δ kaydedilir. İkinci aşamada numuneler sabit frekansta %0,1 - %30 gerinim genliği aralığında linear artışla sinüsoidal yüklemeye tabi tutulur. Bu doğrultuda maksimum

kayma gerilmesi (τ) ve bu gerilme değerine karşılık δ ve G* değerleri belirlenir. Hasar analiz faktörü, α, frekans tarama süresince her frekanstaki G' değerleri kullanılarak çizdirilen logG'(ω) ile logω grafiğindeki eğimi kullanılarak elde edilir. Hesaplamalarda kullanılan bağıntılar Eşitlik 3.12, 3.13, ve 3.14'de verilmiştir. Bağıntılarda m eğimi, ω açısal frekansı işaret etmektedir.

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \times cos\delta(\omega) \tag{3.10}$$

$$\log G'(\omega) = m(\log\omega) + b \tag{3.11}$$

$$\alpha = 1 + \frac{1}{m} \tag{3.12}$$

Hasar analiz faktörünün belirlenmesinin ardından, tekrarlı yüklemeler sonucu numunede zamana bağlı biriken hasar ($D_{(t)}$) , Eşitlik 3.13 kullanılarak hesaplanmıştır. Verilen eşitlikte I_D, genlik tarama testinde |G*| parametresinin başlangıç değerini (MPa), t zamanı, γ_i verilen i noktası için gerinim değerini (%), ve α frekans tarama testi sonuçlarından elde edilen hasar analiz faktörünü temsil etmektedir.

$$D_{(t)} \cong \sum [\pi I_D {\gamma_0}^2 (|G^*| \sin\delta_{i-1} - |G^*| \sin\delta_i)]^{\alpha/1+\alpha} (t_i - t_{i-1})^{\alpha/1+\alpha} \tag{3.13}$$

Bununla beraber, Eşitlik 3.14'de ve Eşitlik 3.15'de G*sinδ ve $D_{(t)}$ arasındaki ilişkiyi temsil eden kuvvet yasası ve bu yasanın doğrusallaştırılması ile türetilen formu verilmiştir.

$$|G^*| \sin\delta = C_0 - C_1(D)^{C_2} \tag{3.14}$$

$$\log(C_0 - |G^*| \sin\delta) = \log(C_1) + C_2 \cdot \log D \tag{3.15}$$

Bağıntıda yer alan C_0, γ = %1,0 gerinim aralığındaki ortalama $G^*\sin\delta$ değeri, C_1 ve C_2 ise regresyon katsayılarıdır. AASHTO T391-20'de belirtildiği üzere, hesaplamalarda D'nin 100'den küçük olduğu değerler ihmal edilmiştir. Malzemede bozulmaya sebep olacak hasar (D_f), Eşitlik 3.18 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$D_f = 0{,}35\left(\frac{C_0}{C_1}\right)^{\frac{1}{C_2}} \tag{3.16}$$

D_f değeri hasarsız $G^*\sin\delta$ değerinde (C_0), % 35 oranda düşüşe sebep verecek $D_{(t)}$ olarak dikkate alınmaktadır. Ek olarak, A ve B faktörleri saf ve modifiyeli bağlayıcıların her bir için sırası ile Eşitlik 3.17 ve 3.18 kullanılarak belirlenir. Son olarak, LAS testi yorulma ömrü parametresi (N_f), Eşitlik 3.19 yardımı ile hesaplanmıştır. Bağıntılarda yer alan f, frekansı ve γ_{maks} maksimum gerinimi ifade etmektedir. Çalışma kapsamında LAS testlerinde γ_{maks} değerleri %2,5 ve % 5 şeklinde kullanılmıştır. LAS testleri 25 ºC sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

$$A = \frac{f(D_f)^{(1+\alpha-C_1\alpha)}}{(1+\alpha-C_1\alpha)(\pi I_D C_1 C_2)^{\alpha}} \tag{3.17}$$

$$B = 2\alpha \tag{3.18}$$

$$N_f = A(\gamma_{maks})^{-B} \tag{3.19}$$

3.3.12. Depolama stabilitesi analizi

Bitümün asfalt plentinde agrega ile karıştırılmak üzere pompalanması için gerekli akışkanlıkta hazır olarak tutulması gerekir. Depolama koşulları süresince bitümün muhafaza edildiği yüksek sıcaklıklar, modifiye bitümlerde bağlayıcı ile modifiyer arasında ayrışma problemlerine neden olabilmektedir. Bu bağlamda modifiye bitümlerdeki faz ayrışması durumlarının saptanabilmesi ve depolama

sırasında ortaya çıkabilecek uyumsuzlukların tespiti amacı ile çalışma kapsamında depolama stabilitesi analizleri gerçekleştirilmiştir.



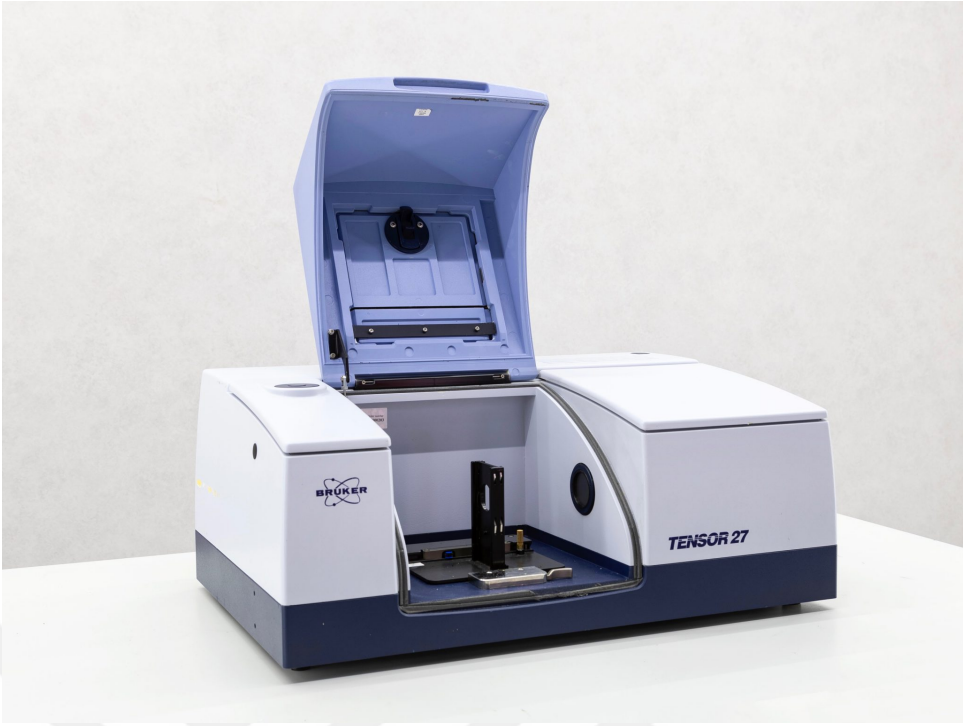
Şekil 3.19. Depolama stabilitesi test tüpleri

Depolama stabilitesi analizlerinde modifiye bitüm numuneleri TS EN 13399 standardına uygun olarak 72 saat süre boyunca 180 °C sıcaklıkta koşullandırılmıştır. Deneyde standart 160 mm yükseklikte ve 40 mm çapında alüminyum depolama stabilitesi tüpleri kullanılmıştır.

Koşullandırmanın ardından alüminyum tüpler alt, orta ve üst olmak üzere 3 eşit parçaya ayrılmış ve parçalar içerisinde kalan numuneler penetrasyon ve yumuşama noktası testlerine tabi tutulmuştur. Depolama stabilitesi alüminyum deney tüpleri 3.19'da yer almaktadır.

3.3.13. Fourier-dönüşüm kızılötesi spektrometri analizi

Tez çalışması kapsamında modifiyer ile bitüm arasındaki etkileşim ve saf bitüm ile modifiye bitümler içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi işlemi FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri için kullanılan kızılötesi spektrometre Tensor 27 model olup Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Bruker Tensor 27 FTIR cihazı

FTIR analizleri, incelenen malzeme içerisindeki moleküler bağların titreşim frekanslarının ve tiplerinin belirlenmesi ve ilgili fonksiyonel gruplar ile eşleştirilmesine dayanmaktadır. Tez çalışması kapsamında saf bitüm ile $CaSt_2$/$ZnSt_2$ modifiyeli bitümlerin kimyasal kompozisyonu ve moleküler yapısının analizi Çizelge 3.6'da verilen ilgili fonksiyonel grupların tanımlaması gerçekleştirilmiştir (Bora ve Das, 2020; Xu ve diğ., 2017). Bu sayede modifiyer ile bitüm arasındaki potansiyel etkileşim değerlendirilmiştir. FTIR analizleri 500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.6. Bitüm fonksiyonel grupları ve ilgili spektral aralıkları

Spektrum, cm^{-1}	Fonksiyonel Grup	Bağ Türü
3400-3500	Birincil Amin	N–O, uzaması

2872, 2962	Alifatik (Metil)	$–CH_3$, uzaması
2853, 2926	Alifatik (Metilen)	$–(CH_2)–$, uzaması
1690 – 1740	Karbonil	C=O, uzaması
1600	Aromatik halkalar	C=C, uzaması
1500 – 1550	Amid	N–H, uzaması
1380, 1450	Alifatik (Metil)	$–CH_3$, esnemesi
1030 – 1055	Sülfoksit	S=O, uzaması
720*, 1465	Alifatik (Metilen)	$–(CH_2)–$, esnemesi
600 – 900*	Heteroaromatik halkalar	C–H, esnemesi
*Parmakizi bölgesi		

3.3.14. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi

Tez çalışması kapsamında saf bitüm ve $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanı ile modifiye edilen bitümlerin termal analizi DSC cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Planche ve diğ., 1998; Yu ve diğ., 2016). DSC analizlerinde bağlayıcıların ısıl kapasitelerinin sıcaklık değişimleri ile etkileşimleri değerlendirilmiştir. Bu sayede incelenen saf ve modifiye bitüm numunelerinin faz geçiş sıcaklıkları veya sıcaklık aralıkları tespit edilmiştir.

Analizler 0.2 µW hassasiyete sahip TA Instruments Q20 model DSC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerin yürütüldüğü sıcaklık aralığı geçmiş dönem çalışmaları da dikkate alınarak -50 ºC – 200 ºC olarak belirlenmiştir. DSC

analizlerinde saf ve modifiye bitümlerden yaklaşık 15 gr kullanılmıştır. Analizlerde soğutma ve ısıtma evrelerinde sıcaklık artış oranı 10 ºC/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Koruyucu gaz olarak Azot kullanılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan TA Q20 model DSC cihazı Şekil 3.21'de yer almaktadır.



Şekil 3.21. TA Instruments Q20 DSC cihazı

DSC analizleri kapsamında numuneler sıcaklık kontrollü ortamda ısıtılarak enerji değişimleri düzenli olarak kaydedilmiş bu sayede ısı akışındaki meydana gelen değişimlerden entalpi değişiklikleri belirlenmiştir. Çalışma kapsamında analizler sonuçları termogram adı verilen grafikler üzerinden gerçekleştirilmiş, endotermik ve egzotermik pikler görüntülenerek bağlayıcıların erime ve kristallenme gibi ısıl değişimleri değerlendirilmiştir. Bahsi geçen ısıl değişimlerin bir ölçütü olarak camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Tm) değerleri kullanılmıştır.

3.3.15. Taramalı elektron mikroskop analizi

Tez çalışması kapsamında saf bitüm ve CaSt2/ZnSt2 harmanı ile modifiye edilen bitümlerin yapısal karakterizasyonu SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan SEM cihazı Thermo Fisher Scientific Co. Firması tarafından

üretilen Aprero S modeldir. Analizler Ege Üniversitesi merkez araştırma laboratuvarında yapılmıştır.



Şekil 3.22. Aprero S SEM cihazı

SEM analizlerinde Schottky emisyon tabancası ile elektron malzeme yüzeyine yönlendirmesi gerçekleştirilmiş ve SEM cihazı tarafından toplanan dataların cihaz tarafından işlenmesi ile SEM görüntüleri elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan SEM cihazı Şekil 3.22'de verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen görüntü boyutları 100000×, 50000×, 25000×, 10000×, 5000×, 2500×, 1000× şeklindedir.

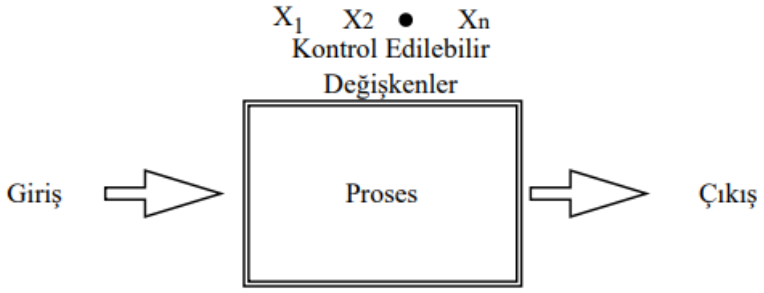
3.4. Design Expert ile Deneysel Tasarım

Kompozit malzemeler gibi birden fazla parametreli sistemlerde her bir faktörün sabit tutularak istenilen çıktı üzerindeki etkisinin araştırılması dikkate alınan faktör ile çıktı arasındaki etkileşimin net olarak gözlemlenememesine sebep

olabilmektedir. Ayrıca her bir faktörün farklı seviyeleri için numune hazırlanması gerektiğinden bu durum zaman ve iş gücü açısından faydasız olarak bulunmaktadır.

Bu bağlamda deneysel tasarım, sistemlerin optimizasyonu daha az sayıda numune ile faktörler arası etkileşimin göz önünde bulundurulmasına olanak tanıyarak gerçekçi sonuçlar ortaya koymaktadır. Geçmiş dönemde yapılan araştırmalarda faktöriyel tasarım, Taguchi tasarımı, merkezi kompozit tasarım, box-behnken tasarımı gibi çeşitli deneysel tasarım yöntemleri kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında $CaS_{t2}/ZnSt_2$ harmanı ile bitümlü bağlayıcının modifikasyonunda kullanılabilecek bileşim oranlarının belirlenmesi amacı ile deneysel tasarım metodolojisi izlenmiştir. Deneysel tasarım, belirli girdi (x1, x2, x3, ... xn) ve çıktılara (y1, y2, y3, ... yn) sahip bir sürecin, birtakım kriterlere dayalı olarak en uygun tasarım değerlerinin belirlenmesi işlemidir. Tipik bir deneysel süreç şeması Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.23. Deneysel bir sürecin genel modeli (Yıldırım ve Karacasu, 2019)

Bu çalışma kapsamında deneysel tasarım Design Expert 10.0.3 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarımda modifiye bağlayıcının yüksek sıcaklık performansına ve ısıl hassasiyetine odaklanılmıştır. Bu hususta yanıt değişkenleri; bağlayıcıların yüksek sıcaklık viskoelastik özelliklerini temsilen G' ve G'' değerleri, bağlayıcıların ısıl değişimlere karşı duyarlılığını temsilen PI değeri olarak seçilmiştir. Giriş değişkenleri $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanındaki $CaSt_2$ oranı, $ZnSt_2$ oranı

ve bitüm içerisindeki $CaSt_2/ZnSt_2$ oranı olarak belirlenmiştir. Tasarımda kullanılan sınırlamalar aşağıda verilmiştir. Verilen bağıntıda A $CaSt_2$'yi ve B $ZnSt_2$'yi temsil etmektedir.

$$A + B = 100, \quad \begin{matrix} 0 \leq A \leq 100 \\ 0 \leq B \leq 100 \end{matrix} \tag{3.20}$$

Verilen bağıntıda A $CaSt_2$'yi ve B $ZnSt_2$'yi temsil etmektedir. Ayrıca giriş değişkenlerinde C bağlayıcı içerisindeki $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanının ağırlıkça oranını temsil etmek üzere kodlanmıştır. Deneysel tasarımda Design Expert 10.0.3 yazılımında yer alan "kombine-karışım" yöntemi kullanılmıştır. Bu bağlamda en uygun tasarım noktalarının belirlenmesi "nokta değiştirme" yöntemi seçilmiştir. Bu sayede daha düşük tahmin varyansı elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneysel tasarım modeli olarak "kuadratik x lineer" kombinasyonu seçilmiştir. Bu bağlamda yanıt değişkenlerinin her biri için ayrı ayrı modellemeler gerçekleştirilmiştir. Modellemelerde kullanılan regresyon denklemine ilişkin örnek Eşitlik 3.21'de verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \beta_i X_i + \beta_j X_j + \beta_{ij} X_i X_j + \beta_{ii} {X_i}^2 + \beta_{jj} {X_j}^2 + e \tag{3.21}$$

Verilen eşitlikte Y ilgili yanıt değişkenini, β_0, β_i, β_j ve β_{ij} etkileşimlere ilişkin sabitleri, Xi ve Xj bağımlı değişkenleri tanımlamaktadır. Ek olarak e, hata terimine karşılık gelmektedir.

3.4.1. Varyans Analizi

Deneysel tasarım metodolojisinde faktörlerin birbirleri ile ilişkileri ve bu ilişkilerin istatistiksel olarak anlamlılıkları ANOVA yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Varyans analizlerinin tutarlılıkları, faktörlerin birbirleri ve yanıt değişkenleri ile olan ilişkileri; F-testi ve p-olasılık değeri, model uyumsuzluğu testi (lack of fit), R^2 ve düzeltilmiş R^2 ($AdjR^2$) kriterleri ile incelenmiştir. Bu bağlamda örnek bir varyans analizi tablosu Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Örnek ANOVA tablosu

Model	F-değer	p-değer	df	R^2	Adj R^2
Model 1	4.66	0.0091	1	0.58	0.61
Model 2	9.29	0.0003	2	0.73	0.76

Çizelgede gösterilen F-değer modeldeki etkileşimlerin ne kadar etkili olduğunu, p-değer F-testine göre modelin anlamlılık seviyesini, df modelin bağımsızlık seviyesini, R^2 ve AdjR^2 değerleri giriş parametrelerinin değişkenlerin yanıt değişkenini ne derece temsil ettiğini açıklamaktadır. Bu noktada, R^2 değerinin 0 ila 1 aralığında değerler alabileceği ve 1'e ne kadar yakınsa model performansının o kadar iyi olduğunu belirtmekte fayda vardır. Çalışma kapsamında çift yönlü ANOVA testleri gerçekleştirilmiştir. Çift yönlü analizlerde faktörlerin yanıt değişkenleri üzerindeki etkileri birlikte dikkate alınmaktadır.

3.5. Asfalt Karışım Deneyleri

3.5.1. Marshall tasarım metodu ve Marshall performans kriterleri

Tez çalışması kapsamında saf bitüm ve $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanı ile modifiye edilen bitümler ile üretilen asfalt karışım numuneleri Marshall dizayn yöntemi ve ilgili tasarım kriterleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda Eşitlik 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27, 3.28, 3.29 ve Eşitlik 3.30'da yer alan bağıntılar yardımı ile asfalt karışımların pratik özgül ağırlık (Dp), stabilite, akma, boşluk oranı (Vh), bitüm ile dolu boşluk oranı (Vf), agregalar arası boşluk oranı (VMA) değerleri hesaplanmış ve asfalt karışımda kullanılması gereken optimum bitüm yüzdesi belirlenmiştir (Kandhal ve Koehler, 1985).

$$W_{ag} = \frac{M_{ag}}{M_b} \times 100 \tag{3.22}$$

$$W_b = \frac{M_b}{M_b + M_{ag}} \times 100 \tag{3.23}$$

$$G_{ag} = \frac{1}{\frac{P_k}{G_k} + \frac{P_i}{G_i} + \frac{P_f}{G_f}} \tag{3.24}$$

$$D_T = \frac{100}{\frac{100 - W_b}{G_{ag}} + \frac{W_b}{G_b}} \tag{3.25}$$

$$V_h = \frac{D_T - D_P}{D_T} \times 100 \tag{3.26}$$

$$V_b = \frac{D_P - W_b}{G_b} \times 100 \tag{3.27}$$

$$V_a = 100 - (V_h + V_b) \tag{3.28}$$

$$VMA = 100 - V_a \tag{3.29}$$

$$V_f = 100 - \frac{V_b}{VMA} \times 100 \tag{3.30}$$

Çalışma kapsamında incelenen tüm numuneler için 1200 gr agrega, %3,5 - %5,5 bitüm içeriği aralığında % 0,5 artışa oranı ile harmanlanmıştır. Kalıplara aktarılan numuneler her yüzde için en az 3 karışım numunesi hazırlanır. Numuneler her yüze 75 darbe olacak şekilde Marshall tokmağı kullanılarak sıkıştırılmıştır. Çalışmada numunelerin sıkıştırılmasında kullanılan Marshall tokmağı Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. Marshall tokmağı

Hazırlanan numuneler ortam koşullarında soğutulduktan sonra kalıplardan çıkartılmıştır. Numuneler üzerinde Dp tayini; kuru ağırlığı (A), doygun yüzey kuru ağırlık (B) ve sudaki ağırlık (C) değerlerinin yer aldığı Eşitlik 3.31 kullanılarak yapılmıştır.

$$D_p = \frac{A}{B - C} \tag{3.31}$$

Marshall dizayn yönteminde optimum bitüm yüzdesi tayin edilirken D_p, VMA, V_h, Vf, Stabilite ve Akma değerlerinin bitüm yüzdesine göre çizdirilen grafiklerinden faydalanılmıştır. Bu bakımdan, bitüm yüzdesi – V_h grafiğinde V_h = %4 değerini sağlayacak bitüm içeriği belirlenmiş ve ilgili bitüm yüzdesinde diğer Marshall parametrelerinin sayısal değerleri şartname kriterleri ile karşılaştırılmıştır.

3.5.2. Marshall stabilite testi

Marshall stabilite değerlerinin belirlenmesi amacı ile 101,6 mm çap ve 63,5 mm yükseklikte asfalt karışım numunelerine ASTM D1559-89 standardına uygun

olarak 50 mm/dakika deplasman elde edilecek şekilde yükleme yapılmıştır. Marshall stabilite analizlerinde numune bozulmadan önce elde edilen maksimum stabilite değeri belirlenmiştir. Ayrıca, yükleme süresince meydana gelen akma test cihazı tarafından ölçülerek kaydedilmiştir. Tez çalışması kapsamında kullanılan Marshall Stabilite cihazı Şekil 3.25'de yer almaktadır.

Marshall stabilite testlerinin hazırlık aşamasında asfalt karışım numuneleri 30 dakika boyunca 60 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Standart Marshall numune yüksekliğine (63,5 mm) uymayan numunelerin stabilite değerlerinin belirlenmesinde düzeltme faktörleri kullanılmıştır. Marshall stabilite değerleri her bitüm yüzdesi için hazırlanan üç örneğin stabilite değerleri arasındaki farkın 120 kgf'den daha küçük olduğu durumda ortalama değer olarak alınmıştır. Numuneler arasındaki stabilite farkının 120 kgf'den daha büyük olduğu durumlarda ise, numuneler arasındaki farkın 60 kgf'den daha az olduğu iki değerin ortalaması Marshall stabilite değeri olarak dikkate alınmıştır.



Şekil 3.25. Marshall stabilite test cihazı

3.5.3. Dolaylı çekme testi

Asfalt kaplamaların dolaylı çekme dayanımlarının incelenmesinde ITS testinden faydalanılmıştır. Literatürde ITS değerlerinin kaplamanın düşük sıcaklık çatlaklarına karşı direnci ile ilişkilendirildiği çalışmalar bulunmaktadır. Bu bağlamda çalışmalar daha yüksek ITS değerinin daha kötü düşük sıcaklık performansına yol açtığını vurgulamıştır. Çalışma kapsamında ITS testleri Şekil 3.23'te sunulan Marshall yükleme cihazına eklenen ITS aparatı ile gerçekleştirilmiştir. ITS yükleme aparatı Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.26. ITS yükleme aparatı

ITS deneylerinde standart 01,6 mm çapa ve 63,5 mm yüksekliğe sahip Marshall karışım numuneleri kullanılmıştır. Deneyler ASTM D6931-17 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Ek olarak hazırlanan numunelerin yarısı nem hasarının dolaylı çekme direncine etkisini araştırmak amacı ile 6,7 kPa basınç atlında 30 dakika ve atmosferik basınç altında 30 dk olacak şekilde toplamda 60 dk süre ile suya doygun halde getirilmiş ve bu şekilde 72 saat süre ile 40 °C sıcaklıkta koşullandırılmıştır. Test sıcaklığı olarak 15°C seçilmiştir. ITS testlerinde yüklemeler 50 mm/dakika deplasman sağlanacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Yükleme sonucunda maksimum dayanım ölçülmüş ve Marshall karışım numunelerinin ITS değerleri Eşitlik 3.32, ve numunelerin nem hasarına karşı duyarlılığı Eşitlik 3.33'te verilen ITS değişim oranı ile belirlenmiştir.

$$ITS = \frac{2P_{max}}{\pi DL} \times 10^3 \tag{3.32}$$

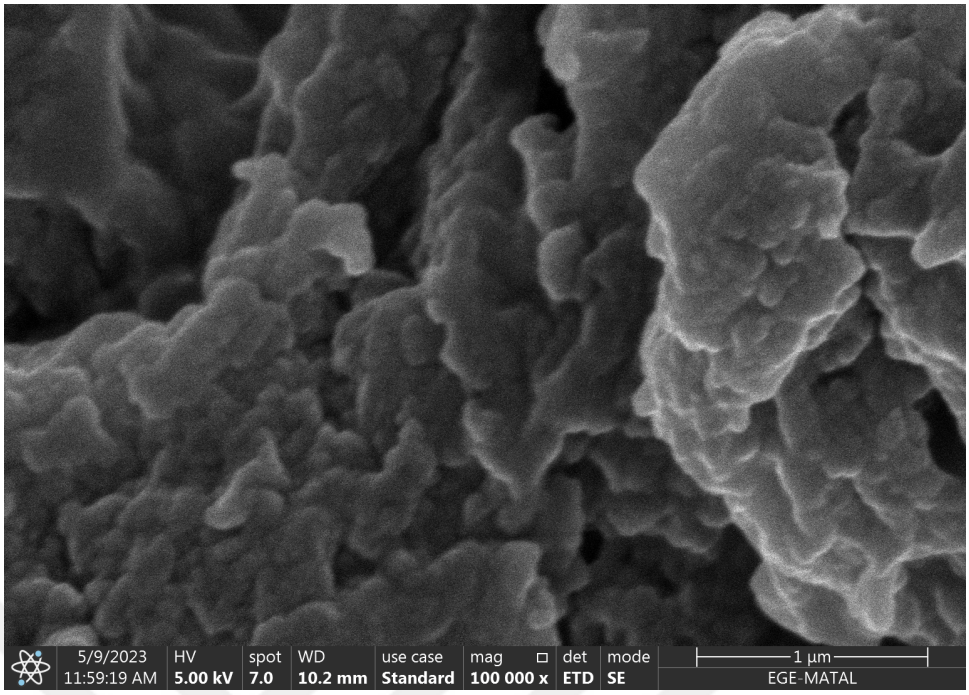
$$ITS\ değişim\ oranı = \frac{ITS_{koşullu}}{ITS_{kuru}} \tag{3.33}$$

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

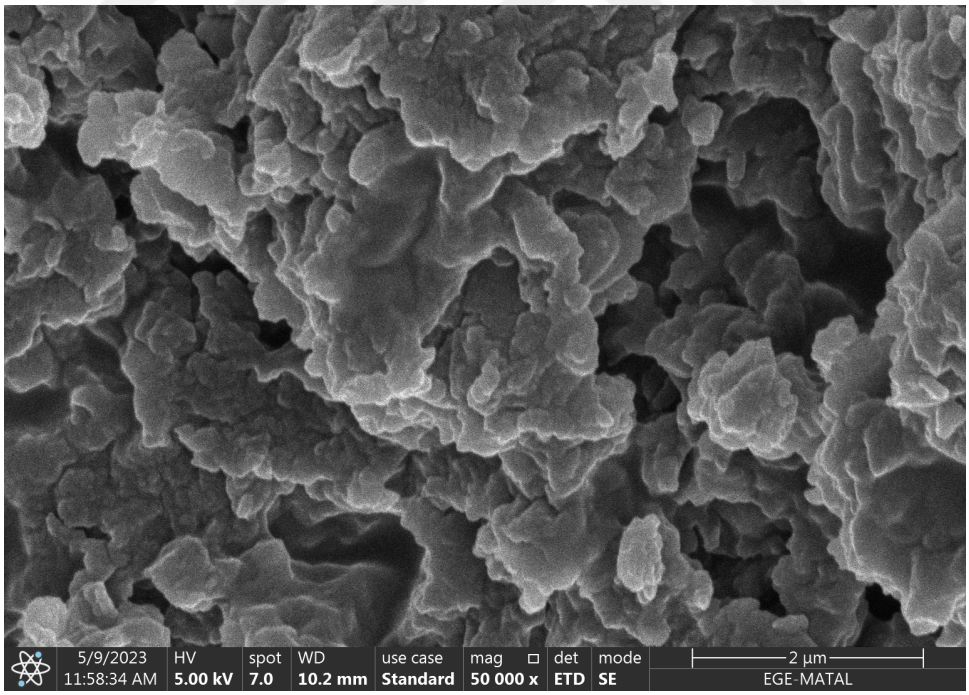
4.1. $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ ham maddelerinin morfolojik karakterizasyonu

Çalışma kapsamında bitüm karakteristiklerine etkileri araştırılan $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanlarının hazırlanması aşamasında her iki metal sabunu 160°C sıcaklıkta eritilip homojen bir şekilde karıştırılmış ardından oluşan harç kıvamlı yapı ortam sıcaklığında soğutulmuştur.

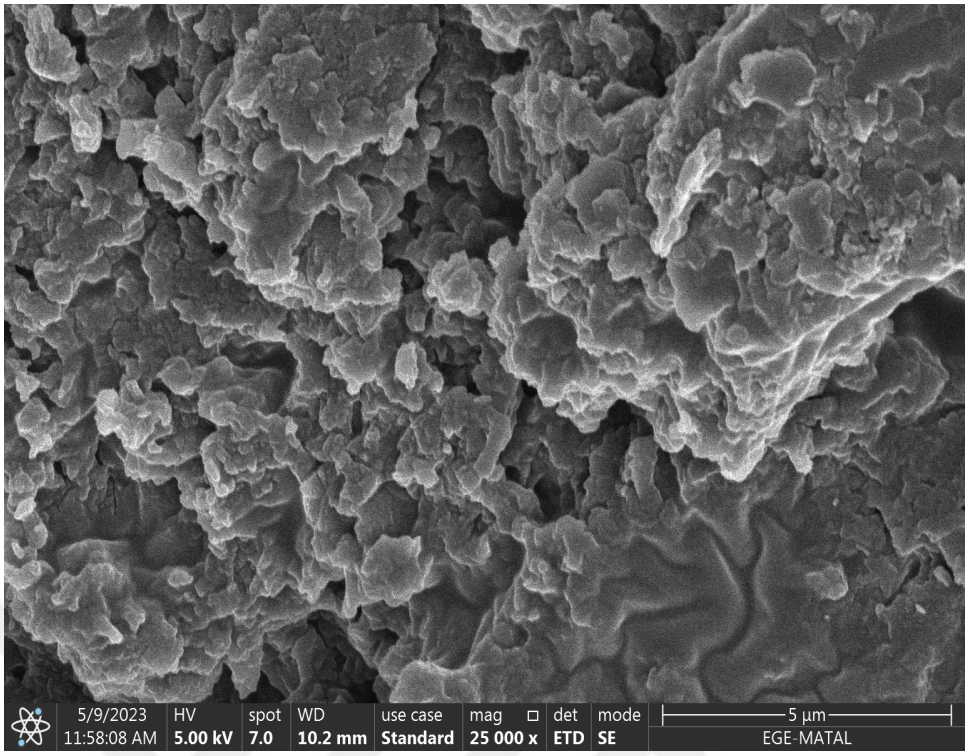
Soğutulan numuneler RETSCH PM 100 model bilyeli öğütücü ile No:200 (0,0075 mm) altına öğütülmüştür. $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal sabunlarına ve bu sabunların uygun sıcaklıkta eritilip belirli oranlarda harmanlanması ile elde edilen $CaSt_2$/$ZnSt_2$ kompozitinin yüzey morfolojisine ilişkin SEM görüntüleri Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, ve Şekil 4.13'te verilmiştir.



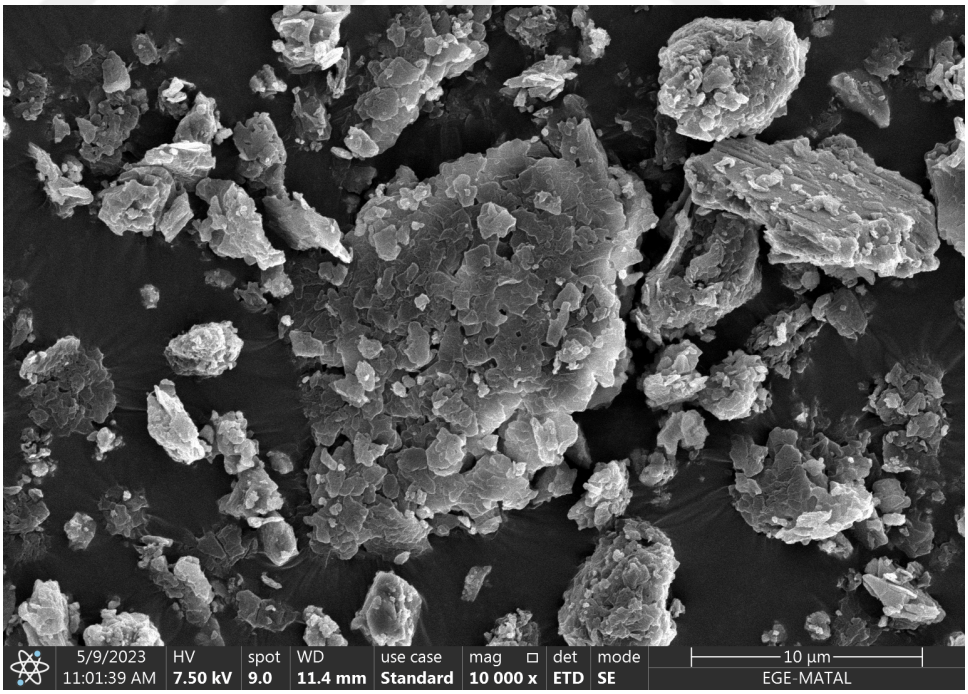
Şekil 4.1. $CaSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (100000×)



Şekil 4.2. $CaSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (50000×)

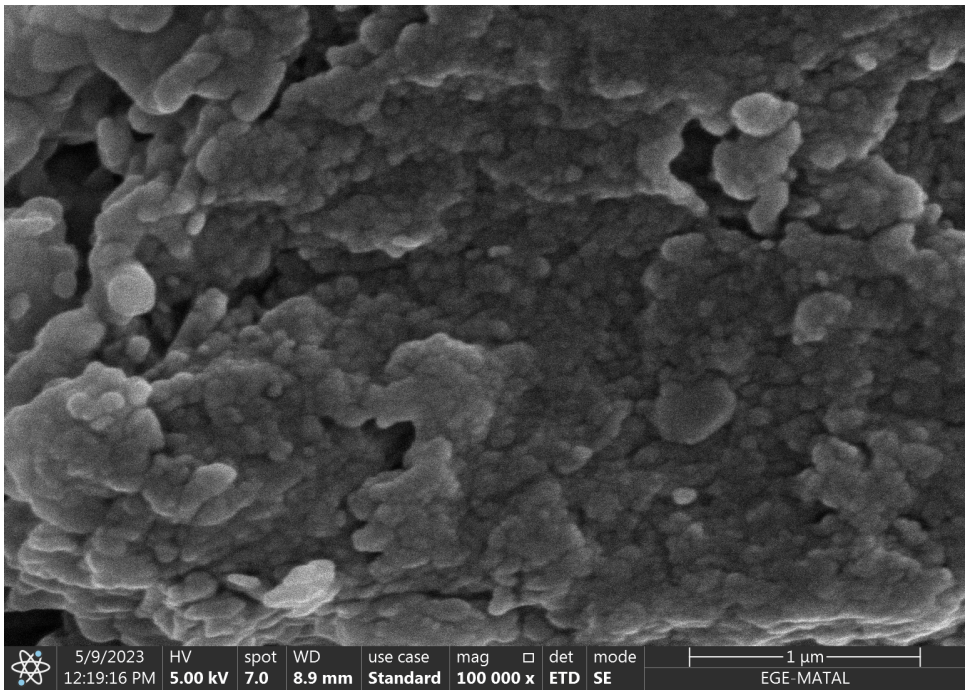


Şekil 4.3. $CaSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (25000×)

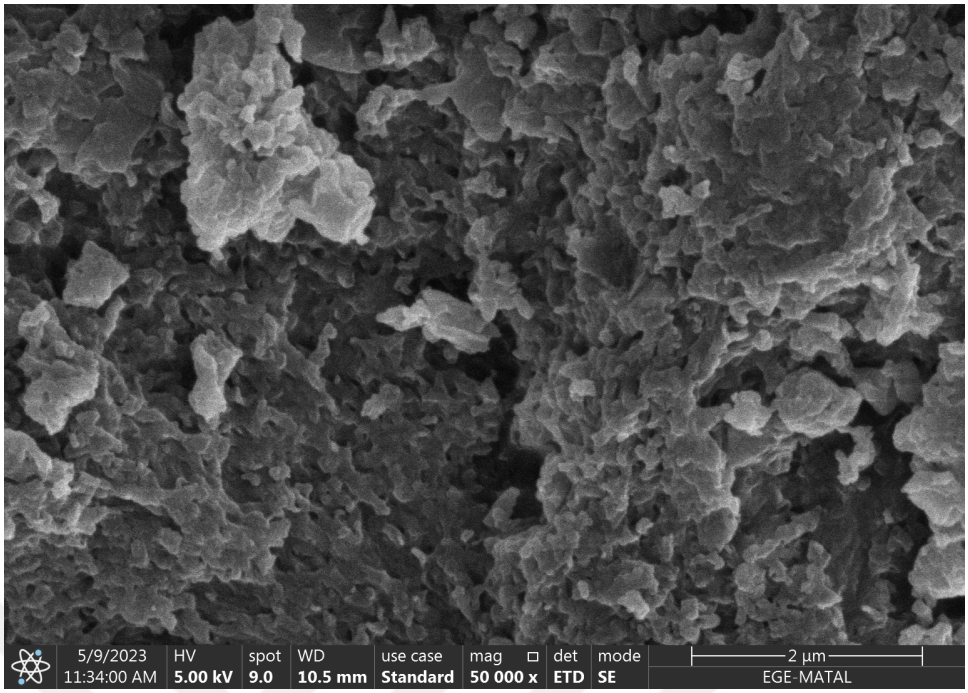


Şekil 4.4. $CaSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (10000×)

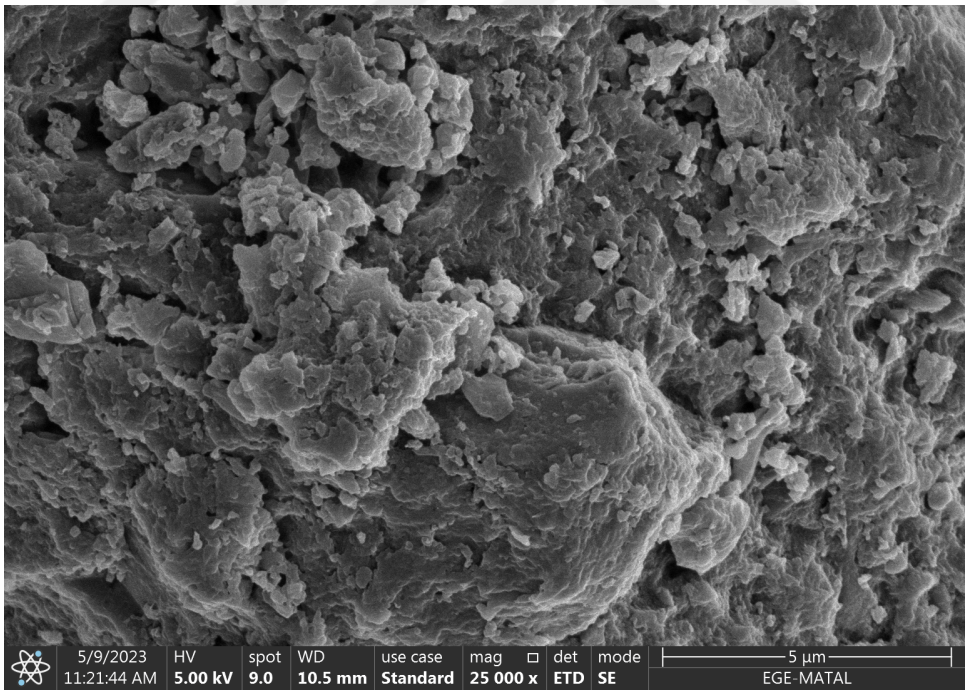
Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'de sırası ile 100000×, 50000×, 25000× ve 10000× büyütülerek verilen $CaSt_2$ metal sabunun mikroyapısı incelendiğinde sürekli bir ağ yapısını andıran yüzey morfolojisi görünmektedir. Bu bağlamda yüzey yapılarındaki yumuşak geçişlere sahip 2 µm ila 5 µm aralığında değişen çıkıntılı yapılar göze çarpmaktadır. $CaSt_2$ metal sabununa daha büyük ölçekte SEM analizleri ile bakıldığında (örn. 10000×) metal stereatın gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



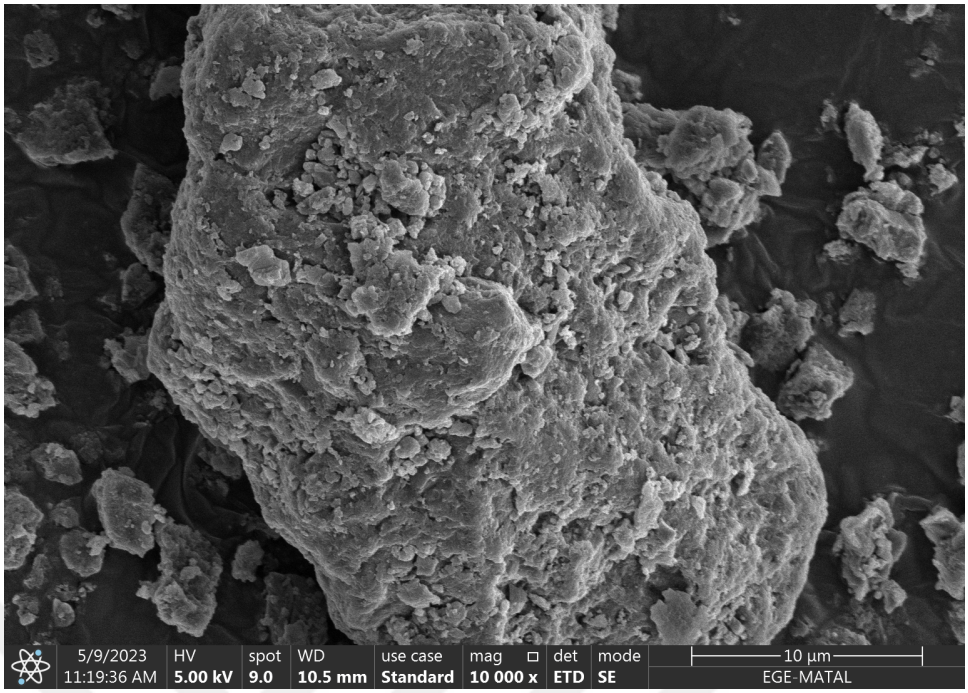
Şekil 4.5. $ZnSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (100000×)



Şekil 4.6. $ZnSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (50000×)

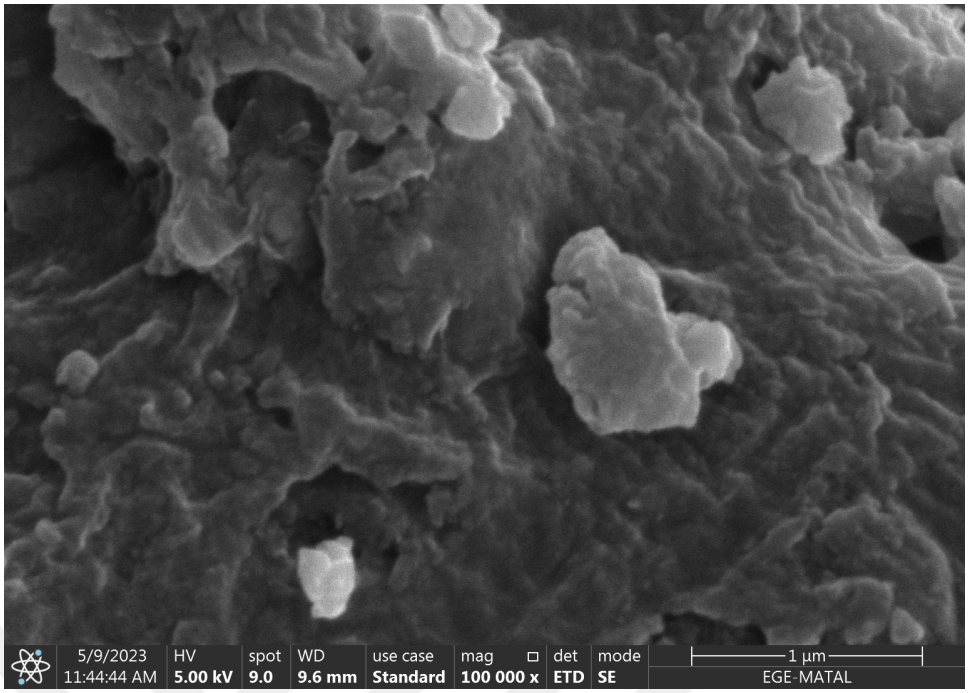


Şekil 4.7. $ZnSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (25000×)

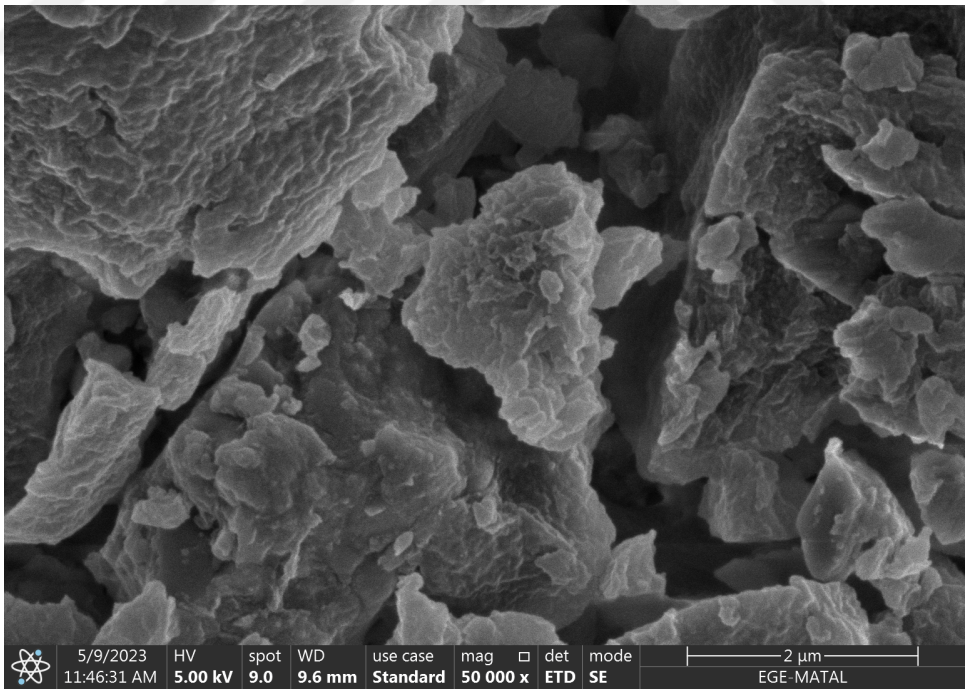


Şekil 4.8. $ZnSt_2$ metal sabununa ilişkin SEM görüntüsü (10000×)

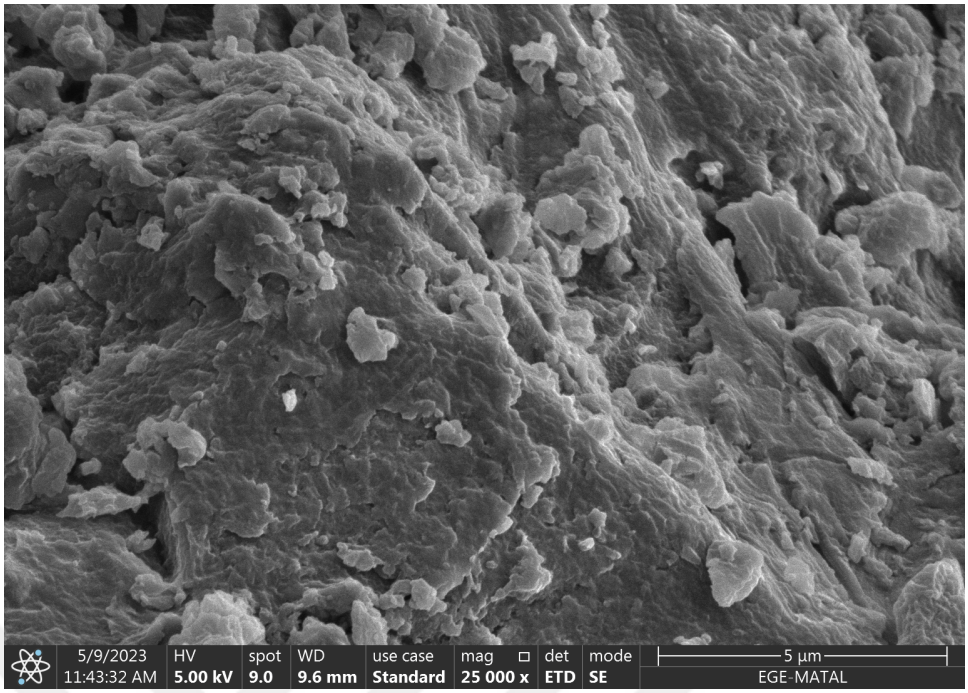
Şekil 4.5, 4.6, 4.7, ve Şekil 4.8'de $ZnSt_2$ metal sabununun sırası ile 100000, 50000, 25000 ve 10000 kat büyütülmüş şekilde görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerde verilen yapılar incelendiğinde $ZnSt_2$ metal sabununun yüzey morfolojisinin sürekli ve yumuşak hatlara sahip bir yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.8'de görüldüğü üzere modifikasyonda kullanılan $ZnSt_2$ metal sabununun maksimum dane boyutu 10 µm'den daha küçüktür. Bu bağlamda $ZnSt_2$ metal sabununun $CaSt_2$'ye göre daha az gözenekli ve daha sıkı bir yapıda olduğu SEM görüntülerinde öne çıkmaktadır.



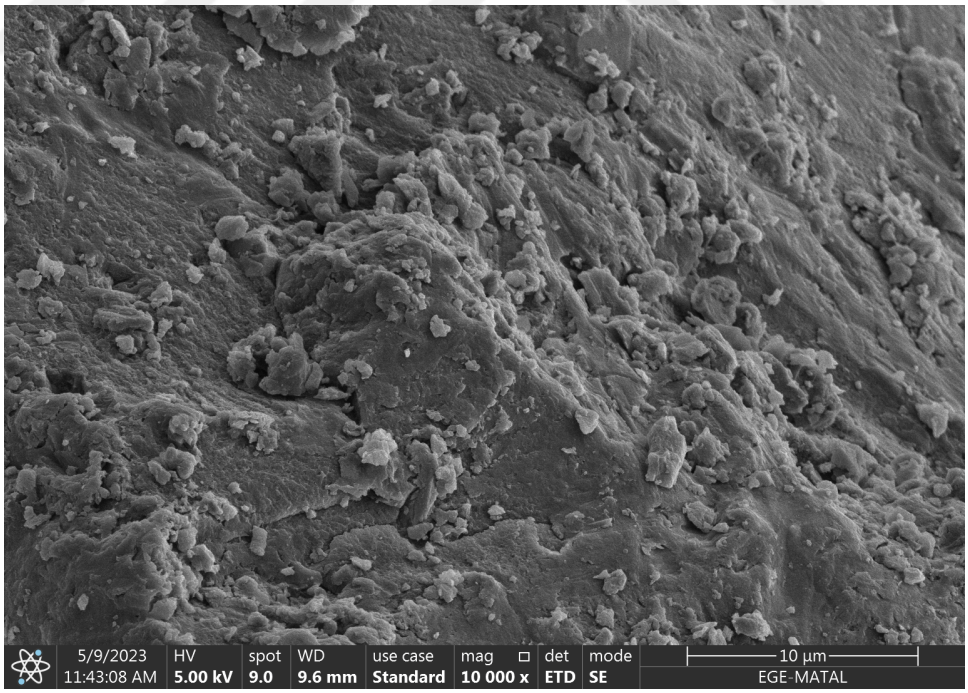
Şekil 4.9. Eşit oranda $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ ile hazırlanmış $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozitinin SEM görüntüsü (100000×)



Şekil 4.10. Eşit oranda $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ ile hazırlanmış $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozitinin SEM görüntüsü (50000×)



Şekil 4.11. Eşit oranda $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ ile hazırlanmış $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozitinin SEM görüntüsü (25000×)



Şekil 4.12. Eşit oranda $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ ile hazırlanmış $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozitinin SEM görüntüsü (10000×)

Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de yer alan ve eşit oranda $CaSt_2$ ile $ZnSt_2$ metal sabununun harmanlanması ile hazırlanan $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozitine ilişkin SEM görüntüleri, uygulanan prosedür sonucunda oluşan yeni yapının daha keskin yüzey hatlarına sahip olduğunu göstermiştir. Öte yandan $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ ham materyalleri ile karşılaştırıldığında CaSt2/ZnSt2 harmanının daha küçük dane boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Bununla beraber, $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ ile karşılaştırıldığında $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanının yüzey morfolojisinin daha az gözenekli olduğu ve daha düşük mikro pürüzlülüğe sahip olduğu belirlenmiştir.

4.2. Optimum $CaSt_2/ZnSt_2$ bileşen oranlarının belirlenmesi

Bitüm modifikasyonunda kullanılacak $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanındaki optimum $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşen içeriğinin saptanması amacı ile daha önce de değinildiği üzere kombine-karışım dizayn yöntemi kullanılmıştır. Dizaynda karışım bileşenleri olarak $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ oranı (%) tanımlanmıştır. Bu bağlamda $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ birbirlerine bağlı olarak artan bileşenler olup toplamı %100 olacak şekilde sınırlandırılmıştır. Dizaynda kullanılan proses faktörü ise $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanının bitüm içerisindeki yüzdesi olarak seçilmiştir. Proses faktörünün alt ve üst değerleri sırası ile %3 ila %10 olarak belirlenmiştir.

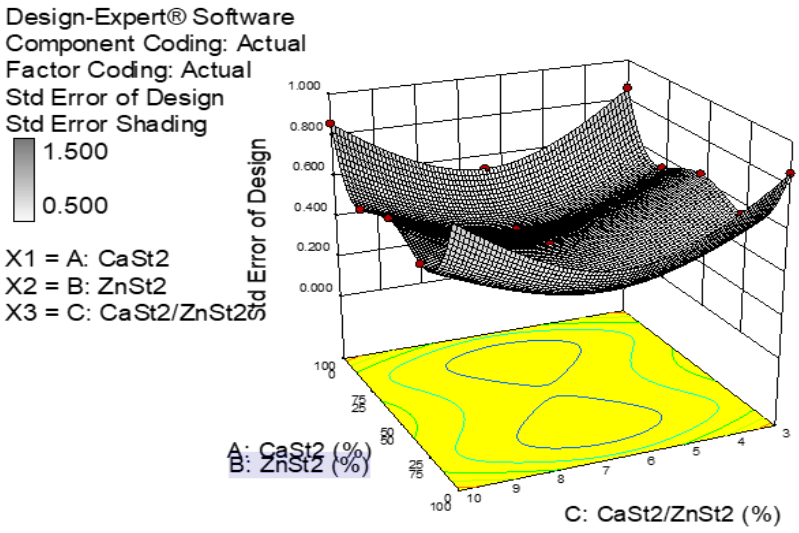
Dizayn metodolojisinde yanıt değişkenleri olarak bitümlü bağlayıcının viskoelastik özelliklerini ve termal değişimlere karşı hassasiyetini temsilen seçilen G', G'' ve PI değerlerinin ve giriş parametrelerinin tanımlayıcı istatistiklerine ilişkin bilgiler Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Giriş ve yanıt değişkenlerine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Değişken Adı	Minimum	Maksimum	Ort.	Std. Sapma
$CaSt_2$ (%)	0	100	50	36,59

$ZnSt_2$ (%)	0	100	50	36,59
$CaSt_2$/ZnSt2 (%)	3	10	6,50	2,95
G’ (kPa)	0,04	0,95	0,27	0,28
G’’ (kPa)	1,61	3,94	2,07	0,58
PI	-1,57	0,13	-1,22	0,43

Çizelge 3.7 incelendiğinde G’, G’’ ve PI parametrelerine ilişkin standart sapma değerlerinin yanısıra parametrelere ilişkin verilerin maksimum, minimum ve ortalama değerlerinin yer aldığı görülmektedir. Oluşturulan karışım dizaynında $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanındaki $CaSt_2$ miktarı A, $ZnSt_2$ miktarı B ve bitüm içerisindeki $CaSt_2$/$ZnSt_2$ miktarı C ile temsil edilmiştir. Şekil 4.13’de oluşturulan “quadratik x lineer” karışım dizaynındaki standart hatanın dizayn parametrelerine göre değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.13. Tasarlanan karışım dizaynında standart hatanın dizayn parametrelerine göre değişimi

Dizayn metodolojisinde kullanılan quadratik x lineer kombine modelin standart hatası 0,5 ile 1,5 arasında değişiklik göstermiştir. Şekil 4.13 incelendiğinde oluşturulan dizayndaki standart hatanın grafiğin ortasına doğru bombe yaptığı görülmektedir. Nitekim alt yüzeyde bulunan değer eğrileri de bu durumu doğrulamaktadır. Bu durum C değişkeninin % 6-8 aralığında ve $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanındaki $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşim oranlarının birbirine daha yakın olduğu değerler için daha düşük standart hata ile sonuçlanmıştır.

Tasarlanan quadratik x lineer modelin G', G'' ve PI parametrelerine uygulanması ile elde edilen ANOVA sonuçları Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. G' parametresine ilişkin modelin ANOVA sonuçları

Parametre	df	Ort. Kare	F-değer	p-değer
Model: G'	5	238.01	26.08	< 0.0001
A×B	1	1160.29	127.12	< 0.0001
A×C	1	5.87	0.64	0.4434
B×C	1	0.75	0.082	0.7812
A×B×C	1	1.38	0.15	0.7063

Çizelge 4.3. G'' parametresine ilişkin modelin ANOVA sonuçları

Parametre	df	Ort. Kare	F-değer	p-değer
Model: G''	5	0.021	7.88	0.0042
A×B	1	0.057	21.90	0.0012
A×C	1	4.896E-04	0.19	0.6748
B×C	1	3.820E-03	1.47	0.2567
A×B×C	1	7.465E-03	2.87	0.1247

Bu hususta, G' ve G'' parametrelerinin modellenmesinde veri seti ters (inverse) dönüşümüne tabi tutulmuştur. Bunun sebebi veri setindeki en yüksek değerin en düşük değere oranının %22,13 olarak elde edilmesidir. Design Expert yazılımı bu oranın %10'dan daha fazla olması durumunda veri setine dönüşüm uygulanması gerektiğini önermektedir. Öte yandan, PI parametresine ilişkin değerlere herhangi bir dönüşüm uygulanmamıştır.

Bununla beraber PI parametresini içeren modelde lineer A×C ve B×C terimleri model performansının iyileştirilmesi adına ön analiz aşamasında çıkartılmıştır. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 incelendiğinde G', ve G'' parametrelerinin modellenmesinde kullanılan quadratik x lineer kombine modelin A×C, B×C ve A×B×C terimlerinin p-değer > 0,1 ile etkisiz bulunduğu görülmektedir. Bu bağlamda bu terimlerin model performansı üzerinde önemli bir iyileştirme gücünün olmadığı söylenebilir. Ancak, G' ve G'' parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan modelin p-değer < 0,05 koşulunu sağlaması ve %95 güven aralığında anlamlı bulunmasından ötürü modelde lineer hiyerarşinin sağlanması amacı ile bu terimler ilgili modellerden çıkartılmamıştır.

Çizelge 4.4. PI parametresine ilişkin modelin ANOVA sonuçları

Parametre	df	Ort. Kare	F-değer	p-değer
Model: PI	5	0.51	5.20	0.0177
A×B	1	0.76	7.74	0.0178
A×B×C	1	0.74	7.56	0.0189

Çizelge 4.3, 4.4 ve Çizelge 4.5'de verilen ANOVA sonuçları incelendiğinde oluşturulan quadratik x lineer kombine deneysel tasarım modelinin tüm yanıt değişkenleri için p-değer < 0,05 olarak elde edilmiştir. Bu bağlamda oluşturulan modelin ilgili parametrelerin optimizasyonunda kullanılması uygun görülmüştür. Bununla beraber, çizelgelerde yer alan df değerleri ilgili parametrenin ve modelin bağımsızlık derecesini ifade etmektedir. PI, G' ve G'' yanıt değişkenlerinin optimizasyonunda kullanılan quadratik x lineer kombine modelin F-değerleri G', G'' ve PI için sırası ile 26,08, 7,88 ve 5,20 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Quadratik x lineer kombine modelin G' optimizasyonundaki performansı

R^2	0.9354
Adj. R^2	0.8996
Pred. R^2	0.8094
Yeterli hassasiyet	13.235

Oluşturulan deneysel tasarım modelinin Çizelge 4.1'de tanımlayıcı istatistikleri sunulan veri setine uygulanması ile elde edilen performans değerleri Çizelge 4.5, 4.6 ve Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.5'de yer alan performans metrikleri incelendiğinde quadratik x lineer kombine modelin G' parametresinin optimizasyonundaki determinasyon katsayısı (R^2) değerinin 0,93 ile oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 4.6 ve 4.7 dikkate alındığında ise R^2 değerinin G'' ve PI parametrelerine ilişkin sırası ile 0,81 ve 0,58 olarak elde edildiği görülmüştür.

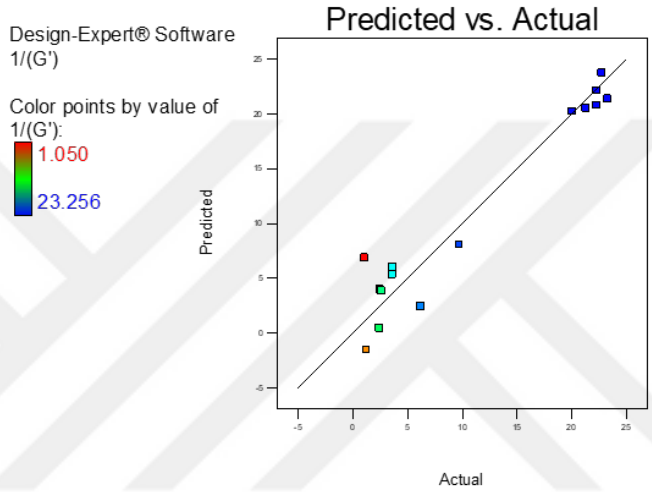
Çizelge 4.6. Quadratik x lineer kombine modelin G'' optimizasyonundaki performansı

R^2	0.8140
Adj. R^2	0.7106
Pred. R^2	0.5348
Yeterli hassasiyet	8.981

Çizelge 4.7. Quadratik x lineer kombine modelin PI optimizasyonundaki performansı

R^2	0.5863
Adj. R^2	0.4734
Pred. R^2	0.1147
Yeterli hassasiyet	6.288

Öte yandan R^2 değerinin model içerisine eklenen her yeni bağımsız değişken ile artabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu bağlamda model uygunluğunu tam olarak değerlendirebilmek adına uyarlanmış R^2 (Adj. R^2) ve tahmini R^2 (pred. R^2) kriterleri ile birlikte dikkate alınmıştır. Literatürde Adj R^2 ile Pred R^2 değerleri arasındaki farkın maksimum 0,2 olması gerektiği belirtilmiştir. Bu hususta G' ve G'' yanıt değişkenleri için quadratik x lineer kombine modelinin performansı başarılı bulunmuştur.

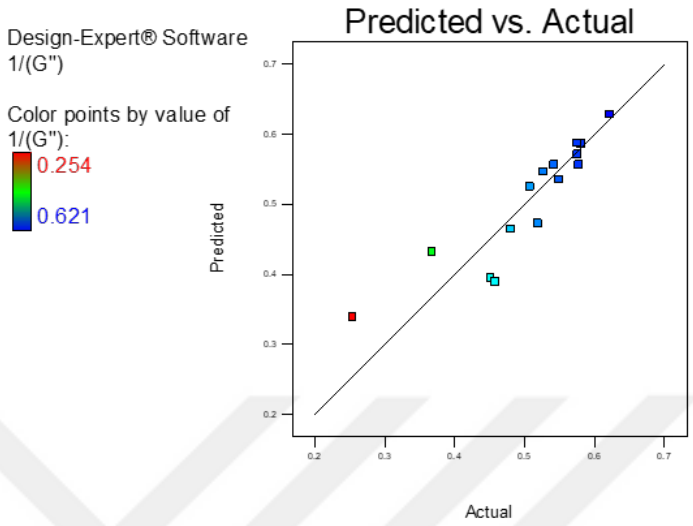


Şekil 4.14. Depolama modülüne ait gerçek ve model tahmini verilerin eşitlik gösterimi

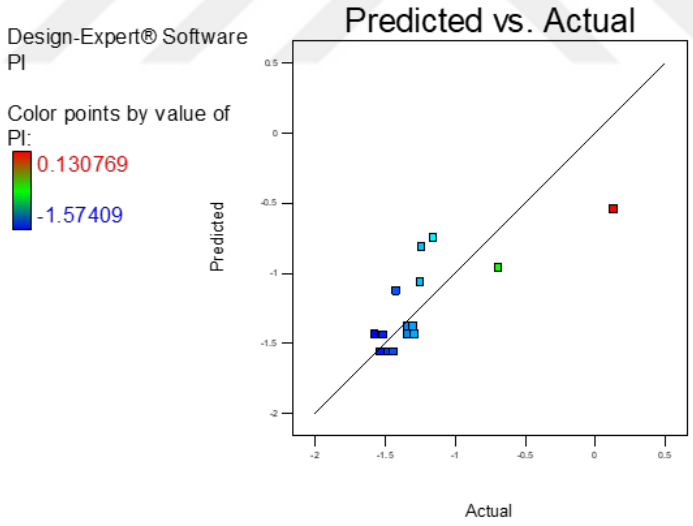
Çizelgelerde yer alan ve modelin sinyal-gürültü oranını temsil eden yeterli hassasiyet (adequate precision) kriteri dikkate alındığında; G', G'' ve PI parametreleri için sırası ile 13,23, 8,98 ve 6,28 değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu bağlamda, adequate precision kriterinin modellerin dizayn noktası için tahmin ettiği değerlerin aralığının ortalama tahmin hatası ile karşılaştırılması ile elde edildiğini belirtmekte fayda vardır.

Literatürde bu değerin 4'den büyük olması model performansı için önemli bulunmuştur. Bu bağlamda oluşturulan quadratik x lineer model tüm yanıt değişkenleri için bu kriteri karşılamıştır. Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da sırası ile G', G'' ve PI yanıt değişkenlerine ilişkin gerçek ve model tahmini değerlere ilişkin

grafikler verilmiştir. Grafiklerin sol bölümünde yer alan lejant değerlerin hangi renk aralığında ifade edildiği bilgisini içermektedir.



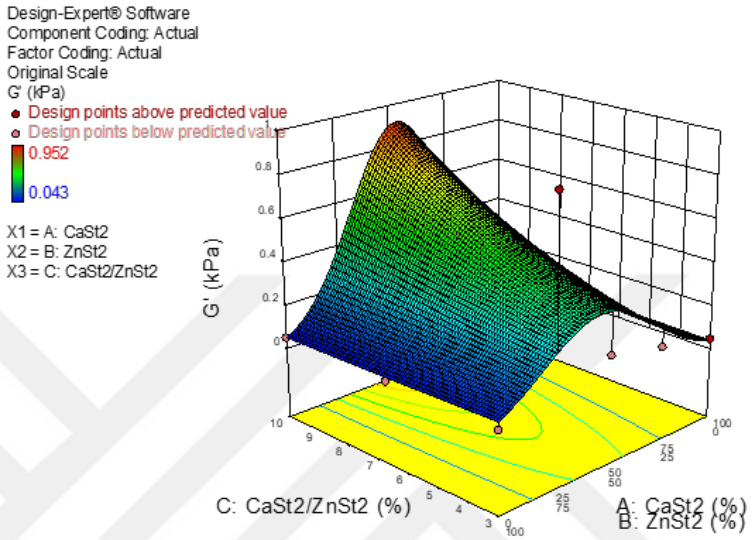
Şekil 4.15. Kayıp modüle ait gerçek ve model tahmini verilerin eşitlik gösterimi



Şekil 4.16. PI değerlerine ait gerçek ve model tahmini verilerin eşitlik gösterimi

Modellerin gerçek ve tahmini değerler arasında kurduğu ilişki göz önüne alındığında Şekil 4.14 ve 4.15'de görüldüğü üzere quadratik x lineer model bitümlü bağlayıcının viskoelastik davranış kabiliyetini G' ve G'' parametrelerini kullanarak

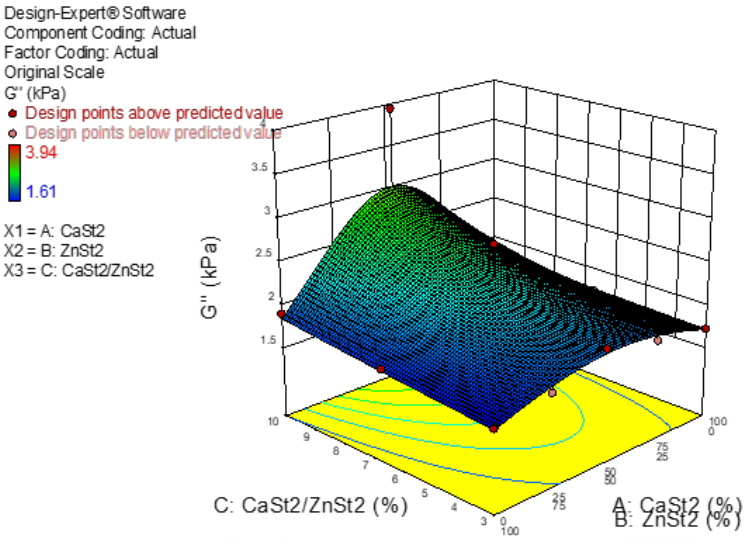
oldukça iyi karakterize etmiştir. PI parametresi için ise bu durum nispeten daha düşük bulunmuştur. Şekil 4.17, 4.18 ve Şekil 4.19'da uygulanan quadratik x lineer kombine model yardımı ile ortaya koyulan giriş parametreleri ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişki verilmiştir.



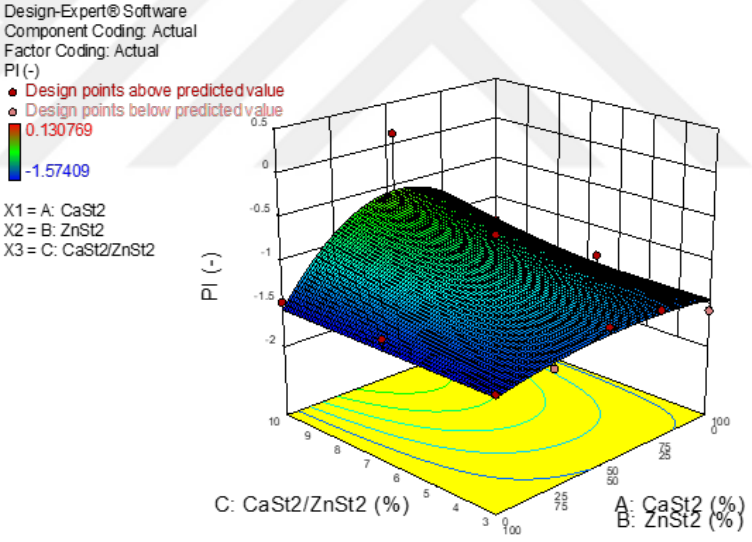
Şekil 4.17. Depolama modülüne ait model bulgularının 3 boyutlu yüzey grafiği

Şekil 4.17 de sunulan G' değerine ilişkin model bulguları değerlendirildiğinde $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşen oranlarının birbirine yaklaştıkça G' değerinin arttığı görülmektedir. Bu bağlamda bağlayıcının elastik davranışını temsil eden depolama modülü; $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanında eşit oranda $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ kompozisyonu ve bitüm içeriğinde % 10 $CaSt_2/ZnSt_2$ oranı ile maksimum seviyeye ulaşmıştır.

Benzer bulgulardan G'' ve PI parametreleri için de bahsedilebilir. Şekil 4.18 viskoz modülün bitüm içeriğindeki $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanına bağlı olarak arttığını ancak bu artışın %5 ve üzeri modifikasyon oranında daha belirgin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. Kayıp modüle ait model bulgularının 3 boyutlu yüzey grafiği



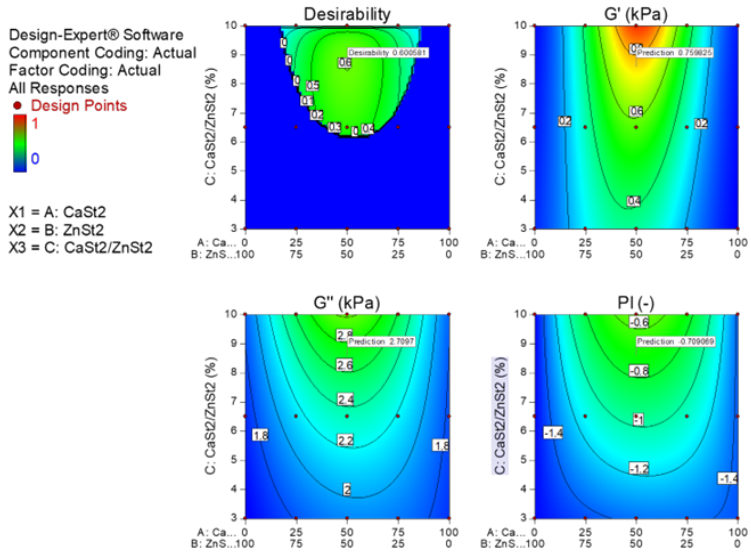
Şekil 4.19. Penetrasyon indeksine ait model bulgularının 3 boyutlu yüzey grafiği

Bununla beraber CaSt2/ZnSt2 harmanının bileşen kompozisyonu eşit orana yaklaştıkça G'' değeri yükselmekte bu trend %5 ve daha yüksek modifikasyon değerleri için artış göstermektedir. PI parametresi dikkate alındığında düşük $CaSt_2/ZnSt_2$ modifikasyon oranlarında metal stearat harmanı içerisindeki bileşim

oranının PI değeri üzerindeki etkisi dikkate alınmayacak kadar düşük bulunmuştur. Öte yandan modifikasyon yüzdesinin %7 ve daha fazla olduğu durumlarda PI değeri harman içerisindeki $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşenlerinin miktarı birbirine yaklaştıkça yükselmektedir.

Çalışma kapsamında Design Expert 10.0.3 yazılımı ile hazırlanan quadratik x lineer kombine karışım dizaynının model performansı sınandıktan sonra, parametrelerin optimizasyonu ve optimum bileşen oranlarının belirlenmesi adımları gerçekleştirilmiştir. Daha önceden de belirtildiği üzere deneysel optimizasyondaki amaç modifiye bitümün viskoelastik özelliklerinin iyileştirilmesi ve ısıl hassasiyetinin dengelenmesiydi. Bu hususta, G' ve G'' değerleri optimizasyon kriteri olarak maksimize edilirken bitüm içerisindeki $CaSt_2$/$ZnSt_2$ bileşimi daha düşük bağlayıcı kullanımına yönelik sınırlandırılmıştır.

Bununla beraber, daha iyi ısıl hassasiyeti temsilen PI değerleri literatürde de yaygın olarak önerildiği şekilde -1 ile 1 aralığında sınırlandırılmıştır. Ek olarak modifiye bağlayıcıdan daha yüksek elastik kabiliyete sahip olması beklendiğinden G' parametresinin optimizasyondaki önem katsayısı G'' parametresine göre bir kademe daha yüksek seçilmiştir. Optimizasyon sonucunda beklenen tasarım koşullarını ve performans kriterlerini karşılayan 5 farklı alternatif tasarım elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek arzu edilebilirlik seviyesine sahip dizayna ilişkin açıklayıcı değerler Şekil 4.20'de yer almaktadır.



Şekil 4.20. Tasarım Sonuçlarına göre en yüksek istenilirlik seviyesinde yanıt değişlenleri

Şekil 4.20 değerlendirildiğinde, G',G'' ve PI parametrelerinin her birinin optimizasyon sonuçlarına göre değişimi ve alacağı muhtemel değerler yer almaktadır. Grafiklerde yer alan desirability (arzu edilebilirlik) seviyesi elde edilen model sonuçlarının beklenen performansı ne kadar sağladığının bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Desirability parametresinin hesaplanmasında kullanılan bağıntı Eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$D = \frac{1}{[\prod_{n=1}^{N} d_n]^N} \tag{4.1}$$

Bağıntıda yer alan d_n ilgili yanıt değişkenine ilişkin n'inci değer ve N toplam örneklem sayısını temsil etmektedir. Optimizasyon sonucunda elde edilen alternatif tasarımların modelleme sonuçları ve desirability değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Deneysel optimizasyon sonuçları ve dizayn alternatifleri

No	$CaSt_2$ (%)	$ZnSt_2$ (%)	$CaSt_2$ / $ZnSt_2$ (%)	G'	G''	PI	D
1	49,58	50,42	7,78	0,69	2,55	-0,81	0,62
2	49,45	50,55	7,81	0,68	2,56	-0,80	0,62
3	52,1	47,9	6,58	0,50	2,57	-0,82	0,59
4	51,0	49,0	6,52	0,48	2,60	-0,80	0,58
5	50,4	49,6	6,51	0,48	2,59	-0,82	0,57

Çizelge 4.8'de yer alan tasarım alternatiflerine ilişkin sonuçlar değerlendirildiğinde nispeten daha yüksek $CaSt_2$ kompozisyonuna sahip 3,4 ve 5 numaralı alternatiflerin bitüm içerisindeki $CaSt_2/ZnSt_2$ oranının ağırlıkça yaklaşık %6,5 civarlarında olduğu görülmüştür. Bununla beraber 1 ve 2 no'lu alternatiflerin bitüm içeriğindeki metal stereat harmanı yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Öte yandan, 1 ve 2 numaralı alternatiflerin sunduğu çözümlemelere göre G' değeri 3,4 ve 5 no'lu alternatiflere göre daha yüksek bulunmuştur ki bu durum tasarım metodolojisinin amaçları ile örtüşmektedir.

Deneysel tasarım sonuçlarına göre $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanının bileşim kompozisyonu değerlendirildiğinde yazılım tarafından optimize edilen tüm alternatiflerdeki $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ oranları neredeyse eşit veya göz ardı edilebilecek kadar yakın bulunmuştur. Bu doğrultuda çalışmada asfalt uygulamalarında bitüm modifiyeri olarak bitüm performans özelliklerine, kimyasal yapısına, termal davranışına ve mikroyapısal karakteristiklerine etkisi araştırılan $CaSt_2/ZnSt_2$ harmanının optimum bileşim kompozisyonu %50 $CaSt_2$ / %50 $ZnSt_2$ olarak tayin

edilmiştir. Optimum bileşim kompozisyonunda hazırlanan bitümler CAZN kısaltması ile adlandırılmıştır.

Bu doğrultuda çalışmanın ikinci aşamasında kullanılacak modifiye bitüm içerikleri ve modifiye bitüm kodları aşağıda sıralanmıştır.

B 50 / 70 + %3 CAZN (B-3CAZN)

B 50 / 70 + %4 CAZN (B-4CAZN)

B 50 / 70 + %5 CAZN (B-5CAZN)

B 50 / 70 + %6 CAZN (B-6CAZN)

B 50 / 70 + %7 CAZN (B-7CAZN)

B 50 / 70 + %8 CAZN (B-8CAZN)

B 50 / 70 + %9 CAZN (B-9CAZN)

B 50 / 70 + %10 CAZN (B-10CAZN)

4.3. Bitümlü Bağlayıcı Deney Sonuçları

4.3.1. Penetrasyon ve yumuşama noktası deney sonuçları

Saf bitüm ve optimum $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşen oranında hazırlanan CAZN ile modifiye edilen bitüm numunelerinin sertliklerinin belirlenmesi için 25 ºC sıcaklıkta penetrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Saf ve CAZN modifiye bitümlerin sabit yükleme altında sıcaklık artışına bağlı kıvamlılığının incelenmesi yumuşama noktası deneyi ile tayin edilmiştir. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin penetrasyon ve yumuşama noktası deney sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli numunelerinin penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri

Bağlayıcı	Penetrasyon değeri (mm^{-1})	Yumuşama noktası (ºC)
B	62	47
B-3CAZN	60	48
B-4CAZN	57	49
B-5CAZN	56	51
B-6CAZN	53	52,5
B-7CAZN	51	55,5
B-8CAZN	51	56
B-9CAZN	50	57
B-10CAZN	48	59

Çizelge 4.9 incelendiğinde CAZN modifiyerinin, saf bitümün penetrasyon değerini azalttığı ve yumuşamama noktası değerinde önemli artışa yol açtığı görülmüştür. Saf bitüme % 5 CAZN ilavesi ile penetrasyon değeri değerinde % 8,92 oranında azalma olmuştur. Bu oran % 3, %7 ve % 9 CAZN içeriği için sırası ile % 3,38, % 7,01 ve % 22 olarak bulunmuştur.

Yumuşama noktası değerleri incelendiğinde CAZN ilavesi ile birlikte bitümlü bağlayıcının yumuşama noktasının arttığı, %6 ve üzeri modifikasyon yüzdesinde bu artışın daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Bu doğrultuda, saf bitüm ile karşılaştırıldığında %3, %5, %7 ve %9 CAZN modifiye bitümlerin yumuşama noktası değerleri sırası ile 1,08, 1,14, 1,2 ve 1,26 kat yüksek bulunmuştur.

Bu sonuçlar saf bağlayıcıya eklenen CAZN miktarının bitümlü bağlayıcının fiziksel sertliğini arttırdığını, CAZN modifiye bağlayıcının sıcaklık etkisi altında kendi kendini tutabilme kabiliyetinin saf bitüme kıyasla önemli oranda iyileştiğini göstermiştir.

4.3.2. Kısa dönem yaşlanma sonrası performans sonuçları

Çalışmada saf bitüm ve CAZN ile modifiye edilen bitüm numuneleri RTFOT ile kısa dönem yaşlanma sürecine tabi tutulmuştur. Bu proses sonucu elde edilen RTFOT kalıntılar üzerinde penetrasyon ve yumuşama noktası testleri uygulanmış ve bağlayıcıların performansları; RP, PI ve yumuşama noktası farkı kriterleri ile incelenmiştir. Ayrıca numunelerin test öncesi ve sonrası ağırlıkları hesaplanarak yüzdece kütle kaybı değerleri karşılaştırılmıştır. RTFOT kısa dönem yaşlandırma prosesinde yaklaşık 35 gram bitüm numunesi kullanılmıştır. Bu doğrultuda saf ve CAZN modifiyeli bağlayıcıların RTFOT ile kısa dönem yaşlandırma prosesi sonrasındaki penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. RTFOT ile kısa dönem yaşlandırılmış numunelerin penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri

Bağlayıcı	Penetrasyon değeri (mm^{-1})	Yumuşama noktası (ºC)
B	52	50
B-3CAZN	51	51
B-4CAZN	47	53
B-5CAZN	45	56
B-6CAZN	43,5	57,5
B-7CAZN	41	60
B-8CAZN	36	61
B-9CAZN	33	62
B-10CAZN	32	63,5

Çizelge 4.10'da verilen sonuçlar incelendiğinde saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin beklenildiği üzere kısa dönem yaşlanma sonrası sertleştiği görülmüştür. Bu sertleşme yaşlanma prosesinde numunelere uygulanan havadan kaynaklı

oksidasyon ve düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin yüksek sıcaklık etkisi ile buharlaşması sonucu meydana gelmektedir. Değerler incelendiğinde CAZN modifiyeli bitümün %7 modifikasyon oranına kadar bağlayıcının yaşlanma sonrası penetrasyon değerinde bir miktar azalmaya yol açtığı belirlenmiştir. Bununla beraber, %7'den daha yüksek oranlarda ise CAZN modifiyeli bağlayıcının RTFOT sonrası penetrasyon değerinde önemli miktarda azalma meydana gelmiştir. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin RTFOT sonrası yumuşama noktası değerleri dikkate alınırsa, kısa dönem yaşlanma prosesinin bağlayıcıların yumuşama noktasında orijinal (yaşlandırılmamış) bitüme kıyasla artışa neden olduğu görülmüştür.

Kısa dönem yaşlandırma sürecinin saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin mekanik özelliklerine etkisinin daha derinlemesine incelenebilmesi amacı ile bu değerlerden türetilen RP ve yumuşama noktası farkı değerleri ile RTFOT sonrası kütle kaybı değeri Çizelge 4.11'de yer almaktadır.

Çizelge 4.11. Saf bitüm ve CAZN modifiye bitüm numunelerinin RP, yumuşama noktası farkı ve kütle kaybı değerleri

Bağlayıcı	RP	Yumuşama noktası farkı (°C)	Kütle kaybı (%)
B	0,84	3	0,24
B-3CAZN	0,85	3	0,22
B-4CAZN	0,82	4	0,26
B-5CAZN	0,80	5	0,28
B-6CAZN	0,82	5	0,24
B-7CAZN	0,80	4,5	0,30
B-8CAZN	0,71	5	0,33
B-9CAZN	0,66	5	0,27
B-10CAZN	0,67	4,5	0,29

Sonuçlar incelendiğinde CAZN modifikasyon oranı ile yaşlanma sonrası kütle kaybı değerleri arasında belirgin bir trend gözlemlenmemiştir. Bununla beraber %7

ve daha yüksek modifikasyon oranlarında kütle kaybında çok düşük miktarda bir artış görülmüştür. Öte yandan, tüm CAZN modifikasyon yüzdeleri için RTFOT sonrası kütle kaybı değeri Superpave teknik şartnamesinde yer alan %1 sınır değerden daha düşük bulunmuştur. Bu bağlamda CAZN modifikasyonunun bağlayıcının kısa dönem yaşlanma süreci sonrası performansına olumsuz etki yapmadığı düşünülmüştür.

Çizelge 4.11'de yer alan RP değerleri incelendiğinde CAZN ilavesi ile birlikte RP değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum bağlayıcıdaki fiziksel sertleşmenin oransal olarak değişimine işaret etmektedir. Öte yandan, Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM)'nin önerdiği minimum RP değeri %50'dir. İlgili sınır değer ile karşılaştırıldığında tüm CAZN modifiyeli bitüm numunelerinin KGM spesifikasyonlarını sağladığı görülmüştür.

Yumuşama noktası farkının aldığı değerlere bakıldığında, CAZN içeriğindeki artış ile bağlayıcıların RTFOT öncesi ve sonrası yumuşama noktaları arasındaki fark başlangıçta artarken %7 ve daha yüksek modifikasyon yüzdelerinde bu durum stabil hale gelmiştir. Bu bağlamda %7, %8, %9 ve %10 CAZN modifiyeli bitümlerin yumuşama noktası farkı değerleri arasında belirgin bir fark bulunmamıştır. KGM'ye göre yumuşama noktası farkı değerinin 5°C'den daha fazla olmaması gerekmektedir. Bu bağlamda çalışma kapsamında incelenen tüm numuneler ilgili limitasyonu karşılamıştır.

4.3.3. Depolama stabilitesi sonuçları

Tez çalışmasında modifiyer olarak kullanılan CAZN metal stearatı harmanı ile bitümlü bağlayıcı arasındaki uyumluluğun araştırılması ve modifiye bağlayıcının yüksek sıcaklıklarda depolanması sırasında gerçekleşebilecek çökelme, yüzme veya ayrışma gibi durumların tespiti için depolama stabilitesi analizi gerçekleştirilmiştir.

Analizler alüminyum tüpler içerisinde 3 gün süre ile 180ºC sıcaklıkta bekletilerek depolama koşullandırması gerçekleştirilen modifiye bitüm

numunelerinin alt ve üst tabakalarından alınan örnekler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, karşılaştırmalar literatürde de yaygın olarak kullanıldığı şekilde depolama süreci sonrası alt ve üst tabakaların penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri kullanılarak yapılmıştır. Depolama stabilitesi analiz sonuçları Şekil 4.21 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir.

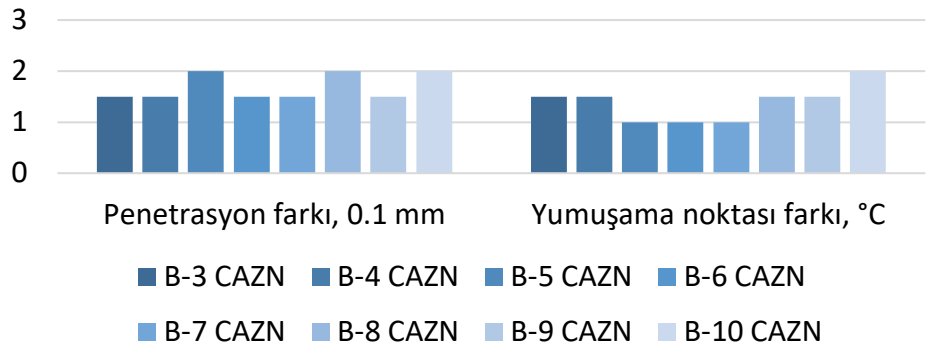
Çizelge 4.12. Depolama stabilitesi sonuçları

Bağlayıcı	Penetrasyon farkı (0,1 mm)	Yumuşama noktası farkı (ºC)
B-3CAZN	1,5	1,5
B-4CAZN	1,5	1,5
B-5CAZN	2	1
B-6CAZN	1,5	1
B-7CAZN	1,5	1
B-8CAZN	2	1,5
B-9CAZN	1,5	1,5
B-10CAZN	2	2

Analiz sonuçları CAZN modifiye bitüm numuneleri için depolama sürecinin ardından numunelerin alt ve üst tabakalarından alınan örnekler arasında penetrasyon değerindeki farkın maksimum 2 mm^{-1} olduğunu göstermiştir.

Bununla beraber bitüm içerisindeki CAZN yüzdesi ile depolama sonrası alt ve üst tabakalar arası penetrasyon değerinde belirgin bir değişim bulunamamıştır.

Bu bağlamda modifikasyon yüzdesinden bağımsız olarak bitüm ile CAZN modifiyer arasındaki uyumluluğun yüksek olduğundan bahsetmek mümkündür.



Şekil 4.21. Penetrasyon ve yumuşama noktası farkı değerlerinin bitüm içeriğindeki CAZN yüzdesi ile ilişkisi

Benzer şekilde 180°C sıcaklıkta 3 gün süreli koşullandırmanın ardından modifiye bitümlerin alt ve üst tabakalarından alınan örneklerin yumuşama noktası arasındaki 2 ºC olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.21'de gösterilen yumuşama noktası farkı değelerinin CAZN modifikasyonu yüzdesi ile ilişkisi incelendiğinde %5 ile %7 modifikasyon oranı arasında numunelerin alt ve üst tabakalararı arasındaki yumuşama noktası farkı değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, ilgili yüzdeler arasında daha homojen bir dağılım ve daha dengeli bir modifiyer-bitüm matrisi ile ilişkilendirilmiştir.

4.3.4. RV test sonuçları

Bitümlü bağlayıcının akmaya karşı direncinin bir ölçütü olarak viskozite değeri kullanılmaktadır. Bitümün viskozitesinin doğru tespit edilmesi, bağlayıcının yüksek sıcaklık performansı hakkında önemli bilgiler sağlayabileceği gibi asfalt kaplama uygulamalarında potansiyel karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları hakkında da yorum yapılabilmesi açısından önemlidir. Bu hususta uygun üretim koşullarında hazırlanan kaplamaların hizmet ömrü boyunca daha yüksek performans sağladığı bilinmektedir.

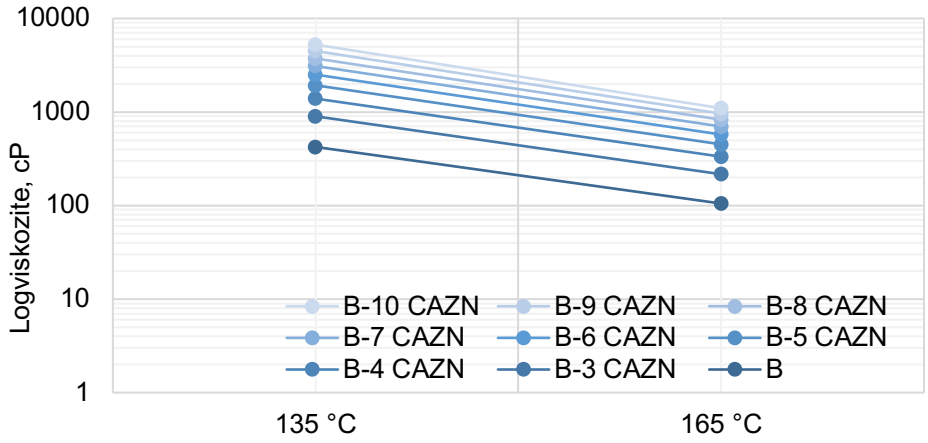
Tez çalışması kapsamında saf ve farklı oranlarda CAZN ile modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıların viskozite değerleri Brookfield DV II pro dönel viskozimetre test cihazı ile saptanmıştır. Viskozite deneyleri yaşlandırılmamış (orjinal) bitüm numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiş olup test sıcaklıkları ilgili literatür dikkate alınarak 135 ºC ve 165 ºC olarak belirlenmiştir. Bahsi geçen sıcaklıklar aynı zamanda bağlayıcının karıştırma-sıkıştırma sıcaklık aralıklarının belirlenmesi için log viskozite-sıcaklık eğrilerinde kullanılmıştır. Çizelge 4.13'de saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 135 ºC ve 165 ºC sıcaklıklardaki viskozite değerleri ile bu değerlerin saf bitüme kıyasla oransal olarak değişimini ifade eden $\eta_{modifiye} / \eta_{saf}$ indeksi kullanılmıştır.

Çizelge 4.13. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli numunelerinin RV testi sonuçları

Bağlayıcı	Dönel Viskozite (cP)		$\eta_{modifiye} / \eta_{saf}$		Üretim Sıcaklıkları (°C)	
	135 ºC	165 ºC	135 ºC	165 ºC	Karıştırma	Sıkıştırma
B	412	110	1,0	1,0	153-158	142-146
B-3CAZN	476	111	1,13	1,06	152-157	142-147
B-4CAZN	491	117	1,16	1,11	154-159	144-149
B-5CAZN	538	118	1,27	1,12	154-159	145-149
B-6CAZN	580	123	1,37	1,17	156-160	146-150
B-7CAZN	591	125	1,40	1,19	156-161	147-151
B-8CAZN	636	128	1,50	1,22	159-163	150-154
B-9CAZN	688	131	1,63	1,25	160-164	151-155
B-10CAZN	765	138	1,81	1,31	162-167	154-158

Çizelge 4.13'de verilen değerler incelendiğinde, saf bitüme CAZN modifiyer ilavesi ile 135 ºC ve 165 ºC sıcaklıklardaki viskozite değerlerinin bir miktar arttığı görülmektedir. Öte yandan bu artış yaygın olarak bilinen $\eta_{modifiye}$ / η_{saf} parametresine ait değerler incelendiğinde %5 oranında CAZN ilavesi ile bağlayıcının 135 ºC sıcaklıktaki viskozitesinin 1,27 kat, 165 ºC'deki viskozitesinin ise saf bitüme kıyasla 1,12 kat yüksek olduğu görülmüştür. İlgili literatür bulguları ile karşılaştırıldığında CAZN modifiyerinin bağlayıcının akış davranışına olumsuz etki yapmadığı görülmüştür.

Bilindiği üzere yüksek viskozite; her ne kadar bağlayıcıda daha yüksek asfalten ve reçine içeriği ile kıvamlı bir yapıya işaret etse de performans karakteristikleri yönünden her zaman olumlu sonuçlara yol açmayabilir. Daha yüksek viskozite değerleri yüksek karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarına işaret etmektedir. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıklarının belirlenmesinde kullanılan Log viskozite-sıcaklık grafiği Şekil 4.22'de yer almaktadır.



Şekil 4.22. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların Log viskozite-sıcaklık eğrileri

Şekil 4.13 incelendiğinde, beklendiği üzere tüm modifikasyon yüzdeleri için 165ºC sıcaklıktaki viskozite değerleri 135 ºC'deki viskozite değerine göre çok daha

düşüktür. Bu durum bitümün sıcaklık bağımlı davranışı ve termoplastik özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Öte yandan, daha önce de belirtildiği CAZN modifiyeri bitüm içerisindeki konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite değerini arttırmış, bu artış %3 ile %6 modifikasyon oranı aralığında daha belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Bağlayıcıların Çizelge 4.13'de sunulmuş olan karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları, grafikte verilen eğrilerin $y = ae^{-bx}$ bağıntılarından faydalanılarak hesaplanmıştır. İlgili bağıntıda yer alan a ve b eğri uydurma katsayılarını, y, viskozite (cP) değerini, x ise ilgili y viskozite değerine karşılık gelen sıcaklık (ºC) değerini temsil etmektedir. Bu bağlamda y değerinin 0,15 cP – 0,19 cP aralığında aldığı değerlere karşılık gelen x değerleri karıştırma sıcaklıkları, 0,25 cP – 0,31 cP değerlerine karşılık gelen x değerleri sıkıştırma sıcaklıkları olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.13'de yer alan karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları incelendiğinde CAZN modifiyerinin %3 modifikasyon oranında üretim sıcaklıklarını bir miktar düşürdüğü, %4 'den %8 modifikasyon oranına kadar neredeyse hiç etkilemediği, %9 ve %10 modifikasyon oranlarında ise çok az arttırdığı görülmektedir.

Asfalt kaplama üretiminde gerekli enerji maliyetleri ve çevresel zararlar da göz önünde bulundurulduğunda, yüksek işlenebilirlik koşulları gerektiren polimer modifiyerlere kıyasla CAZN modifiyeri oldukça faydalı bulunmuştur. Bu bağlamda, CAZN modifiyerinin 135 ºC ve 165 ºC sıcaklıklardaki düşük viskozite değerleri ile yüksek işlenebilirlik sağlayacağı, bununla beraber, düşük karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları ile daha ekonomik ve çevreci bir uygulama olabileceği düşünülmüştür.

Bu bağlamda sonuçlar incelendiğinde %5 CAZN modifiyeli bitüm için gerekli karıştırma sıcaklığı saf bitüm ile eşit, sıkıştırma sıcaklığı ise yaklaşık 1,5 °C daha yüksek olarak elde edilmiştir. Bu değerler %10 CAZN modifikasyon oranında karıştırma sıcaklıkları için yaklaşık 4 °C, sıkıştırma sıcaklıkları için yaklaşık 7 °C olarak kaydedilmiştir.

4.3.5. DSR yüksek sıcaklık performans analizi sonuçları ve PG değerlendirmesi

Çalışma kapsamında saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların yüksek sıcaklık reolojik özellikleri DSR yardımı ile belirlenmiş ve elde edilen bulgular stratejik karayolu araştırmaları programı (SHRP) tarafından önerilen Superpave bağlayıcı şartnamesinde yer alan performans kriterlerine göre değerlendirilmiştir. DSR analizleri 6 ºC'lik aralıklar ile 52 ºC ila 82 ºC aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler yaşlandırılmamış (orijinal) ve kısa dönem yaşlandırılmış RFTOT kalıntıları üzerinden sürdürülmüştür.

Çalışmada ASTM D7175 ve Superpave teknik spesifikasyonlarında belirtildiği üzere, çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizlerde eşit değer olarak orijinal numunelerde 1,0 kPa G*/sinδ değeri, kısa dönem yaşlandırılmış numunelerde 2,2 kPa G*/sinδ değeri kullanılmıştır.

Çizelge 4.14'de yaşlandırılmamış ve RFTOT ile kısa dönem yaşlandırılan, saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin DSR analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.14. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli numunelerinin DSR analizi sonuçları

Bağlayıcı		Sıcaklık	G^* (kPa)	δ (°)	$G^*/\sin\delta$ (kPa)	Şartname	Sınıf
B	Orijinal	58°C	3,67	87,81	3,68	≥1.0	PG 64-Y
		64°C	1,58	88,69	1,58		
		70°C	0,71	89,29	0,71		
	Yaşlandırılmış	58°C	6,74	88,68	6,74	≥2.2	
		64°C	2,81	89,39	2,81		
		70°C	1,29	89,88	1,29		
B-3 CAZN	Orijinal	58°C	4,23	86,53	4,24	≥1.0	PG 70-Y
		64°C	1,98	85,25	1,99		
		70°C	1,17	82,41	1,18		

Çizelge 4.14. Devamı

		76°C	0,89	79,38	0,91		
	Yaşlandırılmış	58°C	8,13	86,72	8,14	≥2.2	
		64°C	4,12	85,26	4,13		
		70°C	2,19	82,49	2,21		
		76°C	1,49	81,97	1,50		
B-4 CAZN	Orijinal	58°C	4,92	84,58	4,94	≥1.0	PG 76-Y
		64°C	2,61	81,28	2,64		
		70°C	1,40	80,88	1,42		
		76°C	1,06	77,23	1,09		
		82°C	0,77	75,63	0,79		
	Yaşlandırılmış	58°C	11,68	84,40	11,74	≥2.2	
		64°C	5,13	83,56	5,16		
		70°C	2,88	81,96	2,91		
		76°C	2,16	78,88	2,20		
		82°C	0,97	75,67	1,00		
B-5 CAZN	Orijinal	58°C	5,46	82,02	5,51	≥1.0	PG 76-Y
		64°C	2,75	81,34	2,78		
		70°C	1,54	80,37	1,56		
		76°C	1,15	76,68	1,18		
		82°C	0,80	72,92	0,84		
	Yaşlandırılmış	58°C	13,95	84,56	14,01	≥2.2	
		64°C	5,98	83,45	6,0		
		70°C	3,05	81,10	3,09		
		76°C	2,21	77,35	2,26		
		82°C	1,33	74,12	1,38		
B-6 CAZN	Orijinal	58°C	5,57	81,18	5,63	≥1.0	PG 76-Y
		64°C	2,89	79,84	2,94		
		70°C	1,68	77,74	1,72		

Çizelge 4.14. Devamı

		76°C	1,20	74,35	1,25		
		82°C	0,92	69,23	0,98		
	Yaşlandırılmış	58	14,27	82,23	14,40		PG 76-Y
		64	6,37	80,87	6,45		
		70	3,11	79,43	3,16	≥2.2	
		76	2,30	77,17	2,36		
		82	1,57	74,56	1,63		
B-7CAZN	Orijinal	58	7,13	80,24	7,23		PG 82-Y
		64	4,03	78,19	4,12		
		70	2,34	75,78	2,41	≥1.0	
		76	1,53	71,42	1,62		
		82	1,04	65,30	1,15		
	Yaşlandırılmış	58	16,42	81,23	16,61		
		64	7,56	80,39	7,67		
		70	4,17	78,43	4,26	≥2.2	
		76	3,08	74,56	3,20		
		82	2,26	70,36	2,40		
B-8CAZN	Orijinal	58	5,71	79,66	5,80		PG 82-Y
		64	3,04	77,96	3,11		
		70	1,87	74,84	1,94	≥1.0	
		76	1,50	68,75	1,60		
		82	1,14	62,42	1,28		
	Yaşlandırılmış	58	16,91	81,23	17,11		
		64	8□08	80,11	8,20		
		70	4,73	78,02	4,84	≥2.2	
		76	3,69	77,12	3,79		
		82	2,42	73,65	2,52		

Çizelge 4.14. Devamı

B-9CAZN	Orijinal	58	6,90	78,39	7,04	≥1.0	PG 82-Y
		64	3,82	76,01	3,94		
		70	2,13	73,40	2,22		
		76	1,30	66,86	1,77		
		82	1,17	60,32	1,35		
	Yaşlandırılmış	58	18,35	80,85	18,59	≥2.2	
		64	10,13	79,56	10,30		
		70	5,01	77,23	5,14		
		76	2,94	71,49	3,10		
		82	2,09	66,53	2,28		
B-10CAZN	Orijinal	58	7,28	77,31	7,46	≥1.0	PG 82-Y
		64	4,27	73,09	4,47		
		70	2,56	68,41	2,75		
		76	1,71	62,57	1,93		
		82	1,21	58,23	1,42		
	Yaşlandırılmış	58	19,96	77,95	20,41	≥2.2	
		64	10,51	77,27	10,77		
		70	5,73	75,59	5,92		
		76	3,26	71,06	3,45		
		82	2,37	64,19	2,63		

Çizelge 4.14'de saf bitüm ve CAZN modifiye bitüm numunelerine ilişkin G*, δ değişkenleri ve G*/sinδ tekerlek izi parametresi görülmektedir. Referans bitüm olarak tercih edilen B 50/70'in yüksek sıcaklık PG sınıfı 64-Y olarak kaydedilmiştir. Çalışma kapsamında referans malzeme olan B50/70 bitümün yüksek sıcaklık sınıfı PG 64-Y olarak elde edilmiştir. Bağlayıcının 64ºC sıcaklık için şartname kriterlerini karşıladığı tekerlek izi parametresi değerleri orijinal numune için 1,58 kPa olarak

elde edilmiştir. Kısa dönem yaşlandırılmış RTFOT kalıntısı için bu değer 2,81 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.14'de verilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde saf bitüme CAZN ilavesi bitümün reolojik özelliklerinde meydana gelen önemli iyileşmeler göze çarpmaktadır. Tüm test sıcaklıkları ve tüm modifikasyon yüzdeleri için modifiye bağlayıcının G* değerleri referans bitümle karşılaştırıldığında iyileşmiş görülmektedir. Öte yandan beklenildiği üzere sıcaklık artışı G* değerlerinde düşüşe yol açmıştır. Bu durum bağlayıcının artan sıcaklık ile birlikte daha viskoz hale gelerek deformasyon eğiliminin artması ile ilişkilendirilmiştir. Sıcaklık artışı ile G* değerlerinde meydana gelen değişim trendi, ilgili bağlayıcının incelenen sıcaklık değerleri için sağladığı PG sınıfı üzerinde etkilidir.

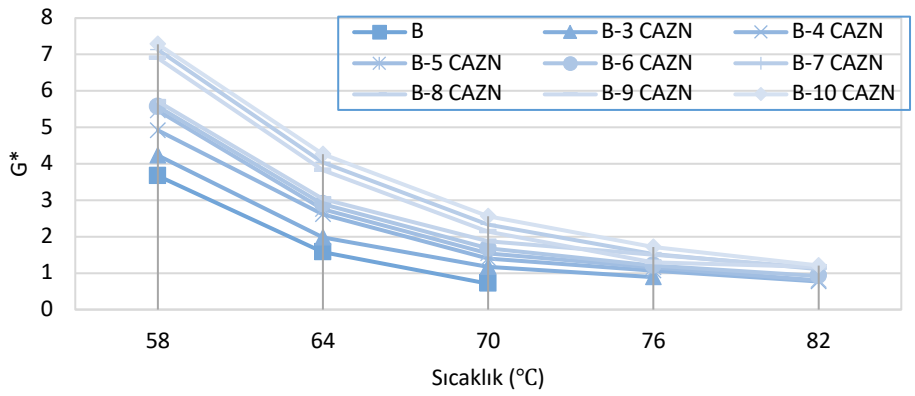
DSR analizlerinde uygulanan sinüzoidal gerilme sonucu meydana gelen gerinim arasındaki zamansal gecikmeyi temsil eden δ^o değerleri incelendiğinde saf bitüme kıyasla tüm modifikasyon yüzdeleri ve tüm sıcaklık değerleri için δ^o değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Daha düşük δ^o değerlerinin daha düşük zamansal gecikmeyi dolayısı ile daha hızlı meydana gelen elastik tepki ile ilişkilendirildiğinde, CAZN modifiyeli bitümün elastik davranış kabiliyetinin arttığını göstermektedir.

Öte yandan, çalışmada gerçekleştirilen DSR analizlerinde görülen önemli bir bulgu olarak δ^o değerinde sıcaklık artışı ile birlikte meydana gelen azalmadan bahsedilebilir. Çizelge 4.14'de görüldüğü üzere saf bağlayıcının (beklenildiği şekilde) sıcaklık artışına bağlı olarak viskoz davranış özelliği artmakta ve δ^o değeri artmaktadır. Literatürde yer alan birçok bitüm ve modifiye bitümde görülen davranış tipi bu şekildedir. Bununla beraber, CAZN modifiyeli bitümlerin δ^o değerleri incelendiğinde artan sıcaklık ile birlikte faz açısı düşüşü tüm modifikasyon yüzdeleri için belirgindir.

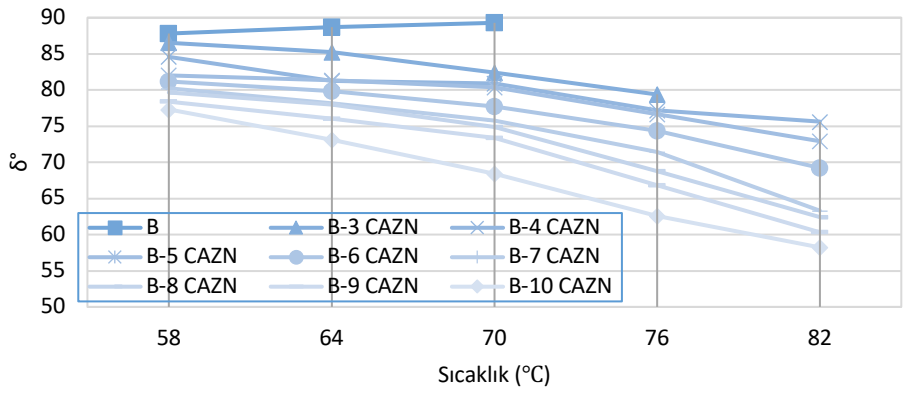
Geçmiş dönem araştırmalarında yalnızca birkaç çalışmada faz açısı düşüşüne ilişkin bulgulara yer verilmiştir. Nitekim bu hususta yapılan net bir açıklamaya

ulaşılamamıştır. Olası bir açıklama olarak, CAZN modifiyeri ile bitüm etkileşiminin bağlayıcının viskoelastik davranış aralığını daha yukarılara taşıdığından bahsedilebilir. Bu bağlamda, CAZN modifiyeri ile bitüm arasındaki etkileşim mekanizması detaylı olarak FTIR ve DSC analizleri ile incelenmiş ve faz açısı düşüşünün muhtemel sebeplerine açıklama getirilmeye çalışılmıştır.

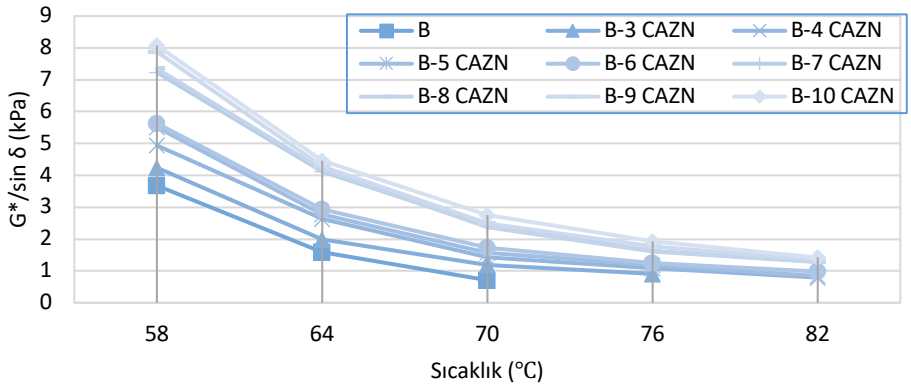
DSR sonuçlarının modifiyer içeriği ve sıcaklık parametreleri ile birlikte değerlendirilebilmesi amacı ile orijinal numuneler için Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25'te kısa dönem yaşlandırılmış numuneler için Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilen grafiklerden faydalanılmıştır.



Şekil 4.23. Saf ve CAZN modifiyeli orijinal bağlayıcıların G* - Sıcaklık ilişkisi



Şekil 4.24. Saf ve CAZN modifiyeli orijinal bağlayıcıların δ - Sıcaklık ilişkisi



Şekil 4.25. Saf ve CAZN modifiyeli orijinal bağlayıcıların G*/sinδ - Sıcaklık ilişkisi

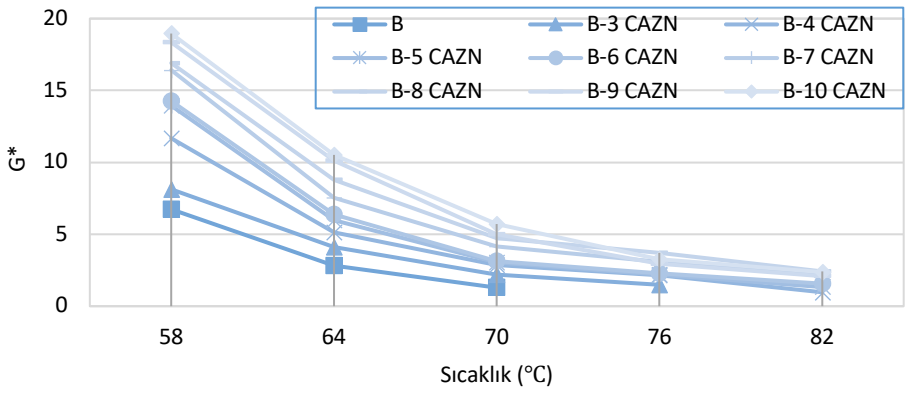
Şekil 4.23'de yer alan modifikasyon yüzdesinin G* değeri ve sıcaklık ile ilişkisi incelendiğinde, CAZN modifiyerinin G* değerlerine tüm sıcaklıklarda ve tüm modifikasyon yüzdelerinde olumlu etki yaptığı görülmektedir. Bu bağlamda %7 ve daha yüksek modifikasyon yüzdelerinde G* değerleri diğer modifikasyon oranlarından belirgin bir şekilde ayrılarak artmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte G* değerlerinde azalma görülürken, test sıcaklığının 76 ºC ve 82 ºC olduğu durumlarda, ilgili sıcaklık kriterlerini karşılayan %7, %8, %9 ve %10 CAZN modifiyeli bağlayıcıların G* değerleri birbirlerine yaklaşmaktadır. Bu durum sıcaklık artışı ile birlikte viskoz davranış kabiliyeti baskınlaşan bitüm fazından kaynaklıdır.

Superpave teknik şartnamesinde yer alan G*/sinδ tekerlek izi parametresinin modifikasyon oranına ve test sıcaklığına bağlı değişimi incelendiğinde, G* parametresine benzer trendler görülmektedir. Bu bağlamda, bitüm içerisindeki CAZN oranındaki artış G*/sinδ değerini arttırmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde saf bitümün yenilme sıcaklığı olan 64ºC sıcaklık için tekerlek izi parametresinin %3, %5, %7 ve %9' modifikasyon oranlarında saf bitüme kıyasla sırası ile 1,25, 1,76, 1,86 ve 2,71 kat arttığı görülmektedir.

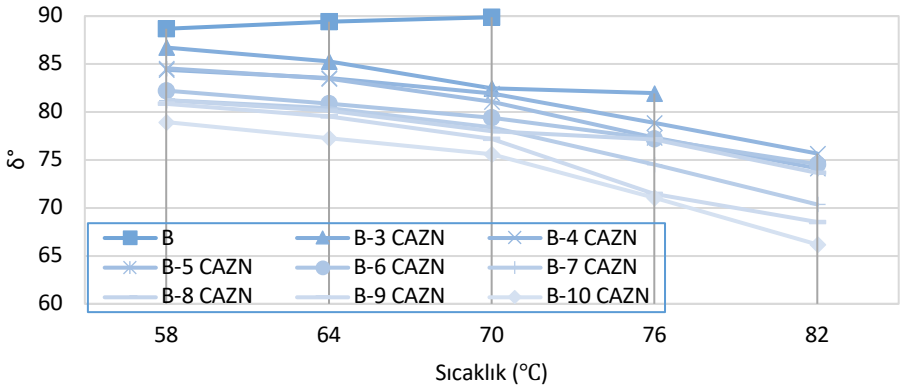
Genel anlamda sıcaklık artışı ile birlikte azalan G*/sinδ eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.25) CAZN modifikasyonunun sağladığı yüksek sıcaklıklardaki düşük δº değerlerinin etkisi ile, daha erken plato yapma eğilimi

görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde %3 CAZN modifikasyonu oranı için 58 ºC ve 64 ºC sıcaklıklarda G*/sinδ parametresi saf bitüme kıyasla sırası ile %20,77 ve %46,97 oranında artmıştır.

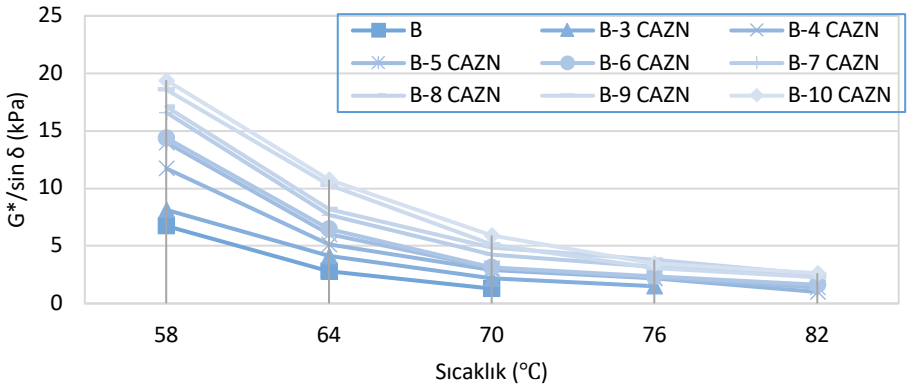
Benzer şekilde, %7 CAZN modifikasyon oranı ele alınırsa; 58 ºC ve 64 ºC sıcaklıklarda G*/sinδ değerinin saf bitüme kıyasla 1,964 ve 2,607 kat arttığı görülmüştür. Saf ve modifiye bitümlü G*/sinδ değerleri arasındaki sıcaklık artışına bağlı olarak açılan makas, modifiye bitümlü bağlayıcıdaki artan sıcaklıkla birlikte azalan faz açısı dolayısı ile güçlenen elastik tepki kabiliyeti buna sebep olarak gösterilebilir. Zira, sıcaklığa bağlı olarak modifikasyon oranı ile G*/sinδ değerleri arasındaki ilişki incelendiğinde; saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin G*/sinδ artış oranları, modifiye bitümün CAZN içeriğindeki artış ile yükselmektedir. Ayrıca ilgili numunenin test limitlerini karşıladığı en yüksek PG sıcaklığı olan 82 ºC sıcaklıkta ise 1,29 kPa ile değeri ile test standardını (minimum 1,0 kPa) sağladığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında CAZN modifiyerinin bitümlü bağlayıcının tekerlek izinde oturma direncine önemli seviyede katkı yaptığından bahsetmek mümkündür.



Şekil 4.26. Saf ve CAZN modifiyeli yaşlandırılmış bağlayıcıların G* - Sıcaklık ilişkisi



Şekil 4.27. Saf ve CAZN modifiyeli yaşlandırılmış bağlayıcıların δ - Sıcaklık ilişkisi



Şekil 4.28. Saf ve CAZN modifiyeli yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/sinδ - Sıcaklık ilişkisi

Kısa dönem yaşlandırılmış RTFOT kalıntılarına ilişkin G* değerleri Şekil 4.26'da yer almaktadır. Saf bitüm ile karşılaştırıldığında 64 ºC test sıcaklığı için %3, %5, %7 ve %9 CAZN modifikasyon oranlarında G* değerlerinin 1,469, 2,135, 2,729 ve 3,665 kat arttığı görülmektedir. Bu durum CAZN modifikasyonu ile bağlayıcının kısa dönem yaşlanma sonrası deformasyon direncinin önemli ölçüde arttığını ortaya koymuştur.

RTFOT ile kısa dönem yaşlandırılmış numuneler arasında en yüksek G* değeri, 58ºC sıcaklıkta ve %10 CAZN modifikasyonunda elde edilmiştir. Yaşlandırılmış numunelerin δ değerleri dikkate alındığında, orjinal numunelerde

olduğu gibi faz açısının azaldığı bununla beraber, bu azalma trendinin 70ºC sıcaklıktan sonra daha belirgin hale geldiği görülmüştür.

Çalışma kapsamında incelenen numunelerin G*/sin δ değerleri Superpave kriterlerine göre değerlendirildiğinde, CAZN modifikasyonunun hem orijinal (yaşlandırılmamış) hem de RTFOT kalıntısı (kısa dönem yaşlandırılmış) numunelerde önemli iyileştirmelere yol açtığı görülmektedir.

Superpave bağlayıcı şartnamesinde önerilen orijinal numune için 1,0 kPa ve RFTOT kalıntısı için 2,2 kPa limit değerler ile karşılaştırıldığında %3 CAZN modifikasyonu bitümün yüksek sıcaklık PG sınıfını 1 kademe arttırmış ve PG 64-Y'den PG 70-Y seviyesine taşımıştır. Bu değerler %4, %5, ve %6 modifikasyon oranı için PG 76-Y olarak elde edilmiş olup %7 ve daha yüksek modifikasyon oranı için Superpave teknik şartnamesine göre maksimum yüksek sıcaklık performans sınıfı olan PG 82-Y derecesine ulaşılmıştır.

4.3.6. DSR yorulma analizi sonuçları

Hizmet verdiği süre boyunca tekrarlı taşıt yükleri ve çevresel koşullara maruz kalan esnek üst yapılarda zaman içerisinde bahsi geçen tesirlerin etkisi ile yorulma olarak adlandırılan performans azalması ve nihayetinde kaplamanın yenilmesi durumları görülmektedir. Asfalt kaplamalarda yorulma durumunun başlıca karşılığı olarak timsah sırtı çatlaklardan (yorulma çatlakları) söz etmek mümkündür.

Tez çalışmasında saf bitümün ve CAZN metal stearat kompoziti ile modifiye edilen bitümlerin 19 ºC, 22 ºC, 25 ºC ve 28 ºC sıcaklıklardaki yorulma performansları Superpave G*sinδ yorulma kriteri kullanılarak değerlendirilmiştir. Teknik şartnamede belirtildiği üzere, yorulma kriterinin limit değeri olarak maksimum 5000 kPa değeri dikkate alınmıştır. Superpave bağlayıcı spesifikasyonuna göre asfalt kaplamalara kullanılabilmesi için ilgili sıcaklık değerinde yorulma faktörünün 5000 kPa değerini aşmaması beklenmektedir.

Analizler RFTOT ardından LAS ile koşullandırılan uzun dönem yaşlandırılmış numunelere uygulanmıştır. Bunun sebebi olarak asfalt kaplamalarda yorulma durumunun kaplamanın hizmet ömrü boyunca gerçekleşmesi olarak bahsedilebilir. Çalışmada gerçekleştirilen DSR yorulma analizlerinde gerekli ölçüm hassasiyetinin sağlanması ve reometrenin maksimum tork değerinin aşılmaması adına test geometrisi olarak 8 mm çap ve 2 mm numune kalınlığı kullanılmıştır. Çizelge 4.15'de saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların Superpave yorulma parametresi olan G*sinδ değerleri sunulmuştur.

Çizelge 4.15. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin yorulma parametresi değerleri

Bağlayıcı	Test Sıcaklığı			
	19 ºC	22 ºC	25 ºC	28 ºC
	G*sinδ (kPa)	G*sinδ (kPa)	G*sinδ (kPa)	G*sinδ (kPa)
B	5894	4933	3239	2344
B-3CAZN	5420	4824	3074	2301
B-4CAZN	5192	4610	3035	2290
B-5CAZN	5003	4620	2955	2276
B-6CAZN	4981	4404	2663	2200
B-7CAZN	4704	4237	2445	1882
B-8CAZN	4610	4001	2169	1670
B-9CAZN	4456	3984	2150	1655
B-10CAZN	4321	3872	2006	1544

DSR ile yorulma analizi sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.15) saf bitüme CAZN ilavesinin ardından bağlayıcının Superpave yorulma parametresi olarak kabul edilen G*sinδ değerinin incelenen tüm test sıcaklıklarında azaldığı görülmektedir. Bu durum, CAZN katkısının saf bağlayıcının orta sıcaklık mukavemetinde iyileştirmelere sebep olduğunu ortaya koymuştur. Katkı yüzdesine

göre G*sinδ değerlerine bakıldığında, 19 ºC, 22 ºC, 25 ºC ve 28 ºC test sıcaklıklarında %3 modifiyer ilavesi ile birlikte başlangıçta bir miktar azalttığı, bununla beraber bu trendin modifiyer yüzdesindeki artışla birlikte belirginleştiği görülmüştür. Bu bağlamda, 28 ºC test sıcaklığı için B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN modifiye bitümlerinin G*sinδ parametresinin saf bitüme kıyasla 1,01, 1,03, 1,24 ve 1,41 kat azaldığı belirlenmiştir. İlgili değerler 25 ºC test sıcaklığında 1,05, 1,34, 1,32 ve 1,51 olarak kaydedilirken, 22°C test sıcaklığı için 1,02, 1,07, 1,19, 1,23 şeklinde elde edilmiştir. Sonuçlar dikkate alındığında daha yüksek oranda CAZN modifikasyonunun bitümlü bağlayıcının yorulma değerinde daha fazla etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Yorulma kriterinin limit değeri olan maksimum 5000 kPa kriterine göre sonuçlar değerlendirildiğinde, %6 ve daha yüksek modifikasyon oranları için 19 ºC, %5 ve daha düşük modifikasyonlar için 22 ºC değerleri bağlayıcıların kritik yorulma limitini aşmadan kullanılabileceği sıcaklıklar olarak belirlenmiştir

4.3.7. BBR düşük sıcaklık performans analizi sonuçları ve PG değerlendirmesi

Çalışma kapsamında saf bitüm ile CAZN modifiyeli bitümlerin -6 ºC, -12 ºC ve -18 ºC sıcaklıklardaki reolojik analizleri BBR testleri ile gerçekleştirilmiştir. BBR testleri AASHTO PP1 teknik spesifikasyonunda verilen tarife göre uygulanmıştır. Saf ve CAZN modifiye bitüm numunelerinin düşük sıcaklık reolojik performansı BBR testleri ile incelenmiştir. Bu hususta BBR testlerinin gerçekleştirildiği test sıcaklıklarının zaman-sıcaklık süperpozisyon prensiplerine göre -16 ºC, -22 ºC ve -28ºC sıcaklık değerlerini temsil ettiği belirtilmelidir. BBR testlerinde RTFOT sonrasında PAV ile yaşlandırılan, uzun dönem yaşlanmış bitüm numuneleri kullanılmıştır. Çizelge 4.16'de çalışma kapsamında gerçekleştirilen BBR test sonuçlarına ilişkin detaylar sunulmuştur.

Çizelge 4.16'de görüldüğü üzere saf bitüme CAZN modifiyerinin ilavesi ile, modifiye bağlayıcının düşük sıcaklık sünme sertliğinde artış meydana gelmiştir.

Bununla beraber bitüm içerisindeki CAZN modifiyer yüzdesi ile S(t) arasında belirgin bir ilişki kurulamamıştır. Bitüm yüzdesi ile St değerleri arasındaki ilişki -18 ºC test sıcaklığı için incelendiğinde %3 ve %4 modifikasyon oranlarında CAZN ilavesi ile St değerinde artış gözlemlenirken, %5 ve %6 modifikasyon oranında bir miktar azalma görülmüştür.

Çizelge 4.16. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin BBR test sonuçları

Bağlayıcı	BBR Test Sıcaklığı					
	-6 ºC		-12 ºC		-18 ºC	
	St (mPa)	m-değer	St (mPa)	m-değer	St (mPa)	m-değer
B	91,3	0,358	98,3	0,288	172,3	0,231
B-3CAZN	94,2	0,361	157,3	0,277	213,9	0,239
B-4CAZN	103,4	0,367	164,2	0,290	243,9	0,282
B-5CAZN	99,7	0,368	173,3	0,307	237,2	0,274
B-6CAZN	109,2	0,373	163,2	0,319	217,4	0,288
B-7CAZN	98,71	0,389	168,2	0,322	218,3	0,293
B-8CAZN	102,6	0,374	177,4	0,331	223,4	0,297
B-9CAZN	89,7	0,384	171,2	0,268	229,1	0,290
B-10CAZN	85,1	0,381	167,1	0,287	237,2	0,271

Öte yandan, daha yüksek test sıcaklıklarında bu trend belirginliğini kaybetmiş, test sıcaklığının -6 ºC olduğu durumda bağlayıcıların St değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu bağlamda -6 ºC test sıcaklığında St değerleri saf bitüme kıyasla %3, %5, %7 ve %9 modifikasyon oranları için sırası ile 1,031, 1,092, 1,081 ve 0,982 kat artarken, bu değerler-18 ºC test sıcaklığı için 1,034, 1,186, 1,181 ve 1,121 olarak elde edilmiştir. Bu durumdan, azalan sıcaklık ile birlikte belirginleşen bitüm sertleşmesinin bir sonucu olarak bahsetmek mümkündür.

Çizelge 4.16'da yer alan veriler incelendiğinde, test sıcaklığı ve m-değer (sünme oranı) arasında pozitif bir ilişki görülmektedir. Bu bağlamda test sıcaklığının -16 ºC'den -18 ºC'ye düşürülmesi ile saf bağlayıcının m-değer parametresinde 1,54 kat azalma meydana gelirken bu değer %3, %5, %7 ve %9 CAZN modifikasyon oranları için sırası ile 1,51, 1,34, 1,33, ve 1,32 olarak elde edilmiştir. Bu durum bitümün artan sıcaklık ile birlikte sertleşen termoplastik davranış yapısına uygun bulunmuş, bitüm içeriğindeki CAZN artışı ile birlikte bitümün m-değerindeki sıcaklık bağımlılığının bir miktar azaldığı belirlenmiştir. Bu doğrultuda CAZN modifikasyonunun bitümün düşük sıcaklıklardaki elastik kabiliyeti bir miktar iyileşmiştir.

Modifiye bitümlerdeki CAZN oranı ile m-değer arasındaki ilişki incelendiğinde bağlayıcıların m-değer parametresinde CAZN içeriği ile birlikte artış meydana geldiği görülmektedir. Bu kapsamda bağlayıcıların -12 ºC test sıcaklığındaki m-değer sonuçları %4, %6, %8 ve %10 CAZN oranlarında sırası ile 0,29, 0,32, 0,33 ve 0,28 olarak kaydedilmiştir. Öte yandan, m- değer parametresindeki değişimin daha düşük sıcaklıklarda daha belirgin olduğunu belirtmekte fayda vardır.

Örneğin, -6 ºC test sıcaklığında %3, %5, %7 ve %9 CAZN katkılı bitümlerin m-değer parametreleri saf bitüme kıyasla 1,008, 1,027, 1,086 ve 1,072 kat artarken bu değerler -18 ºC test sıcaklığı için 1,035, 1,186, 1,268 ve 1,164 olarak

kaydedilmiştir. Çizelge 4.17'de DSR ile BBR testlerinin sonuçlarının derlenmesi sonucu elde edilen bitüm Superpave performans sınıfları verilmiştir.

Bu bağlamda, Superpave bağlayıcı şartnamesinin eşik değerleri olan minimum 0,3 m-değer ve maksimum 300 mPa sünme sertliği kriterlerine göre bağlayıcı performansları karşılaştırıldığında CAZN modifikasyonunun saf bitümün düşük sıcaklık sınıfını %5 ila %8 modifikasyon oranı aralığında 1 kademe iyileştirdiği görülmüştür. Bununla beraber, çalışma kapsamında incelenen ve ilgili aralık dışında kalan modifikasyon oranlarında bağlayıcının düşük sıcaklık sınıfında bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Çizelge 4.17'de yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde CAZN modifikasyonunun bağlayıcının düşük sıcaklık sınıfını önemli ölçüde etkilemeden yüksek sıcaklık performansını yükselttiği bulgusuna varılmıştır.

Çizelge 4.17. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin düşük ve yüksek sıcaklık PG sınıfları

Bağlayıcı	Performans Sınıfı
B	PG 64 - 16
B-3CAZN	PG 70 - 16
B-4CAZN	PG 76 - 16
B-5CAZN	PG 76 - 22
B-6CAZN	PG 76 - 22
B-7CAZN	PG 82 - 22
B-8CAZN	PG 82 - 22
B-9CAZN	PG 82 - 16
B-10CAZN	PG 82 - 16

4.3.8. MSCR test sonuçları

Artan sıcaklık etkisi ile bitümlü bağlayıcının daha viskoz bir yapıya sahip olması; yüksek servis sıcaklıklarında bağlayıcının agregadan ayrılması ve asfalt

kaplamada stabilite yetersizliği, tekerlek izinde oturma gibi problemlerle sonuçlanmaktadır (H. Liu ve diğ., 2021).

Çizelge 4.18 Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerin MSCR test sonuçları

Bağlayıcı	Sıcaklık (ºC)	Jnr (kPa^{-1})		% R	
		0,1 kPa	3,2 kPa	0,1 kPa	3,2 kPa
B	52	0,659	0,692	9,320	6,431
	58	1,787	1,825	4,950	1,738
	64	4,164	4,383	1,944	0,656
B-3CAZN	52	0,501	0,580	23,530	12,780
	58	1,056	1,462	14,220	6,165
	64	2,707	3,357	12,080	3,866
	70	3,351	5,380	10,150	1,972
B-4CAZN	52	0,357	0,386	31,450	19,210
	58	0,692	1,168	27,270	11,940
	64	1,411	2,435	25,410	5,913
	70	2,804	3,415	15,210	2,177
B-5CAZN	52	0,265	0,345	32,820	24,860
	58	0,503	0,955	29,980	14,841
	64	0,983	2,098	32,050	5,777
	70	2,025	3,141	19,450	2,821
	76	2,941	5,231	24,490	0,927
B-6CAZN	52	0,214	0,308	49,020	30,430
	58	0,332	0,845	50,140	17,468
	64	0,757	1,650	47,020	6,133
	70	1,866	2,805	33,370	3,004
	76	2,672	4,792	46,485	0,829

Çizelge 4.18. Devamı

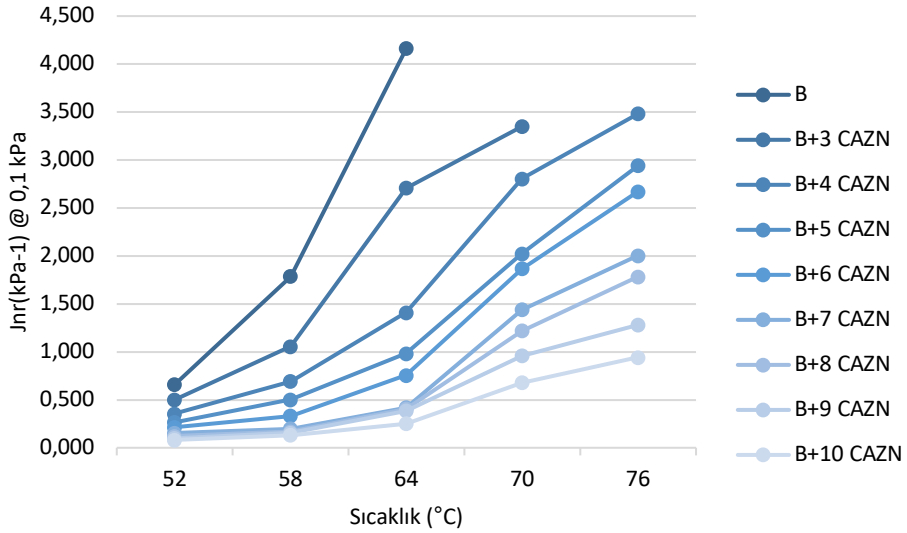
B-7CAZN	52	0,154	0,273	58,273	34,571
	58	0,200	0,655	56,670	24,838
	64	0,420	1,372	60,230	7,138
	70	1,441	2,555	56,730	3,337
	76	2,005	4,393	63,290	1,113
B-8CAZN	52	0,123	0,145	62,070	37,223
	58	0,170	0,414	58,210	26,800
	64	0,405	1,118	63,860	7,612
	70	1,219	2,409	60,480	3,207
	76	1,784	4,153	66,343	1,552
B-9CAZN	52	0,098	0,119	76,610	45,400
	58	0,154	0,329	67,230	28,340
	64	0,386	0,929	74,200	7,570
	70	0,960	2,102	70,280	3,294
	76	1,281	4,086	75,170	1,099
B-10CAZN	52	0,082	0,102	78,140	46,030
	58	0,133	0,236	68,970	29,570
	64	0,251	0,913	84,580	6,660
	70	0,678	2,037	76,590	3,532
	76	0,944	3,983	77,890	1,064

Çalışma kapsamında CAZN modifiyerinin tekerlek izinde oturma deformasyonuna karşı etkisi ve tekrarlı yükleme ve geri toparlama döngüleri altında bağlayıcının elastik davranış potansiyeli ile etkileşimi MSCR testleri ile analiz edilmiştir. RTFOT ile kısa dönem yaşlandırılmış bitüm numunelerinin kullanıldığı MSCR testlerinde sıcaklık 52 ºC ila 76 ºC aralığında 6 ºC'lik artışlarla kontrollü olarak yükseltilmiştir. Testlerden elde edilen %R ve Jnr değerlerinin 0,1 kPa ve 3,2 kPa gerilme seviyelerindeki değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

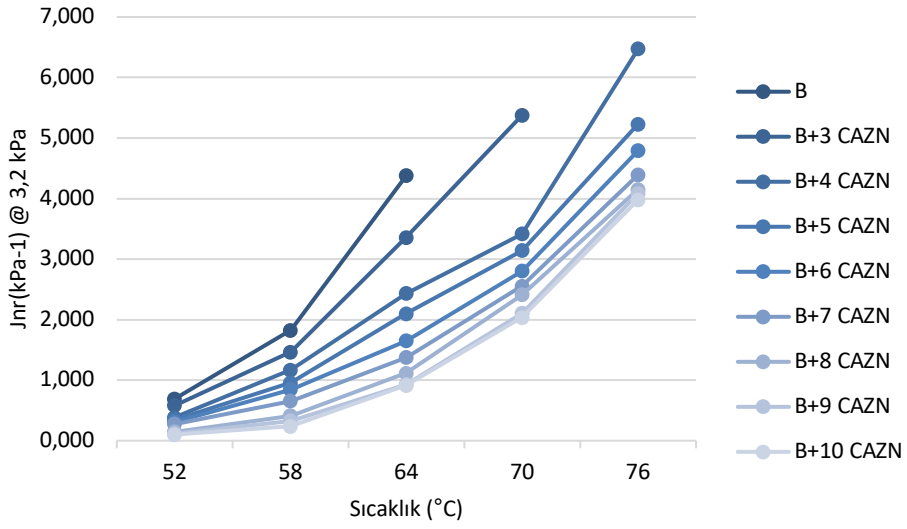
Sonuçlar incelendiğinde saf bitüm ile CAZN modifiyeli bitümlerin sıcaklık artışı ile birlikte Jnr değerlerinde artış görülmüştür. Bu durum daha önceki testlerde olduğu gibi bitümün sıcaklık bağımlılığının bir sonucudur. Bununla beraber, sabit sıcaklık değerinde numuneye uygulanan stress seviyesinin artması (0,1 kPa değerinden 3,2 kPa değerine) ile Jnr değerinin yükseldiği Çizelge 4.18'de yer almaktadır. Daha yüksek gerilme seviyelerinde daha fazla deformasyon meydana geldiği ve daha uzun geri toparlama süreçlerine ihtiyaç duyulduğu literatürde yer almaktadır. Bu bağlamda Jnr değerinin 0,1 kPa stress seviyesinden 3,2 kPa stres seviyesine çıkartılması ile, modifiyer içeriğine göre Jnr değerinin oransal değişimi, bağlayıcının deformasyon direnci kabiliyeti konusunda açıklayıcı olabilir.

Çizelge 4.18'de yer alan değerler incelendiğinde, 1 sn'lik yükleme süreli gerilmenin 0,1 kPa'dan 3,2 kPa'ya çıkartılması ile saf bitümün Jnr değeri 52 ºC, 58 ºC ve 64 ºC sıcaklıklar için 1,05, 1,02 ve 1,05 kat artmıştır. Bu değerler B-3CAZN numunesi için 1,15, 1,38 ve 1,24 olarak kaydedilirken B-7CAZN numunesi için 1,77, 3,27 ve 3,26 olarak belirlenmiştir. Bu hususta, CAZN modifikasyonunun Jnr parametresi üzerinde azaltıcı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkılarak, CAZN metal stereat kompozitinin bitümün yüksek sıcaklıklarda tekrarlı yükleme geri toparlama döngülerine biriken hasara karşı direnç kabiliyetinin arttığından bahsetmek mümkündür. Aynı zamanda, bu davranışın artan modifiyer içeriği ile birlikte belirginleştiğini belirtmekte fayda vardır.

Şekil 4.29 ve 4.30'da MSCR test sonuçlarından elde edilen Jnr parametresinin 0,1 kPa ve 3,2 kPa stress seviyelerindeki sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 0,1 kPa gerilme seviyesinde Jnr değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi



Şekil 4.30. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 3,2 kPa gerilme seviyesinde Jnr değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi

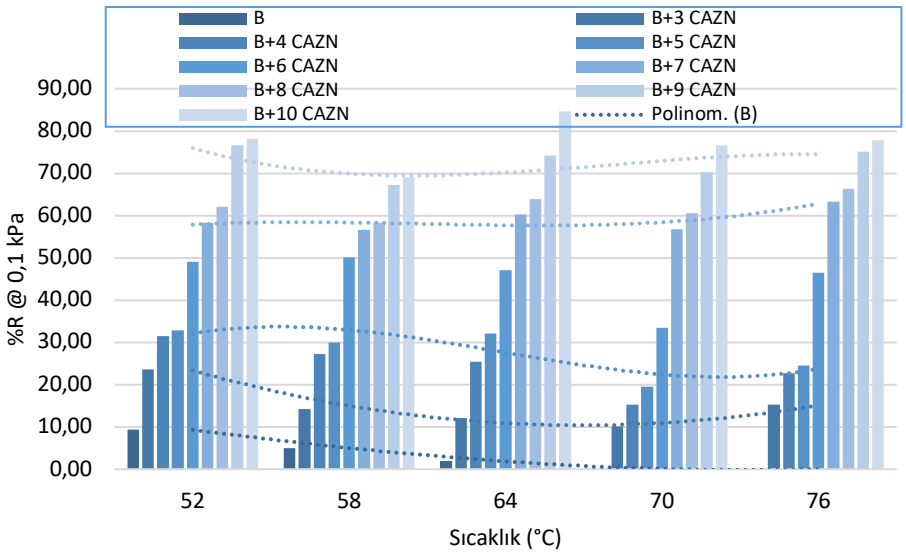
Modifiyer içeriğinin Jnr üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde tüm modifikasyon yüzdelerinde Jnr değerlerinin CAZN ilavesi ile azaldığı görülmekte bu trend yüksek sıcaklıklarda bitüm fazının viskoz davranış eğilimi ile belirginleşmektedir. Bu bağlamda 64ºC sıcaklıkta ve 0,1 kPa gerilme seviyesinde modifiye bağlayıcıların Jnr değerleri saf bitüme kıyasla %3, %5, %7 ve %9 modifikasyon oranları için sırası ile 1,53, 4,24, 9,91 ve 10,78 kat azalmıştır. Bu değerler 58 ºC test sıcaklığında ilgili numuneler için sırası ile 1,69, 3,55, 8,93 ve 11,60 olarak elde edilirken, 52 ºC test sıcaklığında 1,31, 2,48, 4,27 ve 6,72 şeklindedir.

Öte yandan saf ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcılara tekrarlı yükleme geri toparlama döngülerinde uygulanan gerilme seviyesi 3,2 kPa değerine çıkartıldığında elde edilen Jnr değerlerinin 0,1 kPa gerilme seviyesindeki Jnr değerlerine kıyasla daha keskin bir artış trendine sahip olduğu görülmektedir.

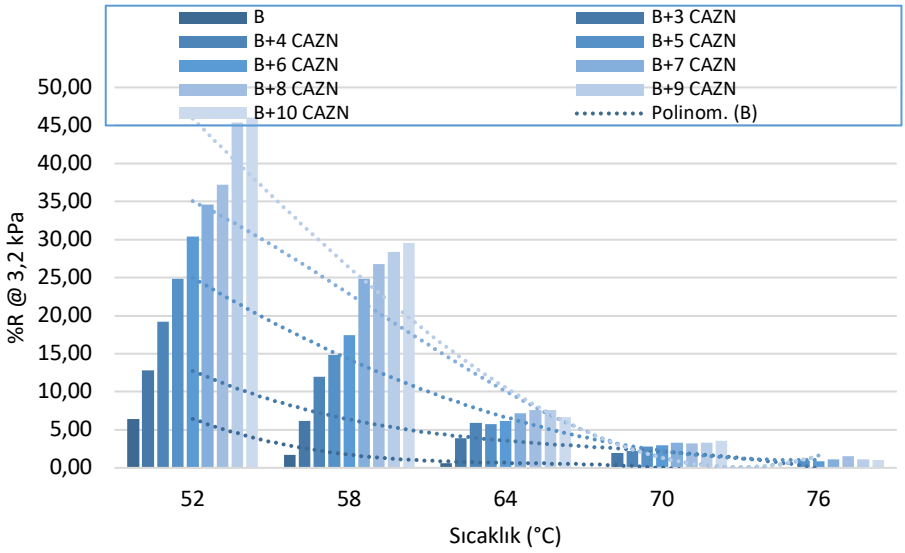
Şekil 4.30'da verilen Jnr-sıcaklık eğrileri incelendiğinde CAZN modifiyerindeki artış ile beraber eğrilerin yatıklık seviyesinin arttığı görülmektedir. Bu bağlamda Çizelge 4.15'de yer alan değerler incelendiğinde 64 ºC test sıcaklığı için %3, %5, %7 ve %9 CAZN metal stearat kompoziti içeren bitümlerin 3,2 kPa stress seviyesi altında geri kazanılamayan deformasyon miktarının saf bitüme kıyasla 1,31, 2,08, 3,19 ve 4,71 kat iyileştiği görülmektedir. Bu değerler test sıcaklığı 58 ºC iken 1,24, 1,91, 2,78 ve 5,54, test sıcaklığı 52 ºC iken 1,19, 2,00, 2,53 ve 5,81 olarak kaydedilmiştir. Elde edilen bulgular ışığında, CAZN modifiyerinin bitümlü bağlayıcının stress bağımlı deformasyon karşılama kapasitesini iyileştirdiğinden bahsetmek mümkündür.

MSCR testlerinde bir diğer kritik parametre; yükleme periyodu sonrasında bitümlü bağlayıcıda oluşan deformasyonun test prosedürü kapsamında tanımlanan süre boyunca (bu çalışma kapsamında AASHTO MP 19–10 önerileri doğrultusunda 9 sn olarak alınmıştır) geri kazanılan yüzdece miktarını temsil eden %R değerleridir. Çalışma kapsamında incelenen saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 52 ºC, 58 ºC, 64

ºC, 70 ºC ve 76 ºC test sıcaklıklarındaki %R değerleri 0,1 kPa stress seviyesi için Şekil 4.31'de, 3,2 kPa stress seviyesi için Şekil 4.32'de yer almaktadır.



Şekil 4.31. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 0,1 kPa gerilme seviyesinde %R değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi



Şekil 4.32. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin 3,2 kPa gerilme seviyesinde %R değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisi

Şekil 4.31'de verilen %R değerlerinin sıcaklığa ve modifiyer içeriğine bağlı olarak değişimini yansıtan 3'üncü dereceden polinomiyal regresyon eğrileri incelendiğinde modifiyer içeriği ile birlikte %R değerinin tüm test sıcaklıkları için belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Daha %R daha yüksek elastik kabiliyeti temsil etmektedir. Bu bağlamda 0,1 kPa stress seviyesinde 52°C, 58°C ve 64°C sıcaklıklar için saf bitüm ile karşılaştırıldığında B-3CAZN bitümlü bağlayıcısının %R değerleri 2,52, 2,87 ve 6,21 kat artmıştır. Bu değerler B-5CAZN numunesi için 3,52, 6,05, ve 16,48 olarak kaydedilirken daha yüksek modifiyer içeriklerinde daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bu bağlamda çalışma kapsamında 0,1 kPa gerilme seviyesindeki yükleme geri toparlama döngülerinden elde edilen %R değerlerinin modifiyer içeriği ile arttığından bahsetmek mümkündür.

Öte yandan Şekil 4.31'de verilen polinomiyal eğriler incelendiğinde sabit modifiyer içeriğinde %R parametresinin sıcaklıkla ilişkisinin belirsiz olduğu görülmektedir. Bu bağlamda saf bağlayıcının %R değeri sıcaklığa bağlı olarak azalırken, CAZN modifiyeli bağlayıcılarda belirgin bir trend gözlemlenmemiştir. Nitekim, stres seviyesinin düşük olduğu durumlarda (örneğin 0,1 kPa) %R parametresinin tutarsız sonuçlara sahip olabileceği bulguları da literatürde yer almaktadır.

Şekil 4.32'de verilen saf ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların 3,2 kPa stress seviyesi altında %R değerleri incelendiğinde 0,1 kPa stress seviyesinde görülen düzensiz dağılımların yerini belirgin trendlere bıraktığı görülmektedir. Grafikte yer alan polinomiyal eğriler incelendiğinde tüm numuneler için artan sıcaklığa bağlı olarak %R değerlerinin azalma eğiliminde olduğu öne çıkmaktadır. Bu durum yüksek stress seviyelerinde toplam dağıtılan enerjinin artan sıcaklıklarda viskoz faza aktarılan payının artması ile ilişkilendirilebilir.

Modifiyer içeriği ile %R parametresinin sıcaklığa bağlı değişimi 3,2 kPa stress seviyesinde incelendiğinde, bitümlü bağlayıcı içerisindeki CAZN modifiyer miktarını artması %R değerinin arttığı görülmektedir. Bu bağlamda, 52 °C, 58 °C, ve 64 °C sıcaklık değerlerinde modifiyer oranındaki artış %R değerlerini belirgin

bir şekilde arttırırken, 70 °C ve üzeri sıcaklıklarda bu trend plato eğilimi göstermiş ve numunelerin %R değerleri birbirlerine yaklaşmıştır. Bu kapsamda 52 °C, 58 °C, ve 64 °C sıcaklıklarda B-3CAZN bitümünün %R değerleri saf bitüme kıyasla 1,98, 3,54 ve 5,89 kat artarken, B-5CAZN ve B7CAZN bitümlerinin 58 °C, ve 64 °C ve 70 °C sıcaklıklarda B-3CAZN bitümüne göre %R değerleri sırası ile ilgili sıcaklık değerlerinde 2,10, 2,65, 1,91 ve 3,98, 5,31, 5,58 kat artmıştır.

Çizelge 4.19. Numunelerin MSCR yüksek sıcaklık performans dereceleri

Bağlayıcı	Superpave PG	Maks. Jnr @ 3.2 (kPa^{-1})	MSCR PG+
B	PG 64 - 16	4,383	52(VH), 58(H), 64(S)
B-3CAZN	PG 70 - 16	3,357	52(VH), 58(H), 64(S)
B-4CAZN	PG 76 - 16	3,415	52(E), 58(H), 64(S), 70(S)
B-5CAZN	PG 76 - 22	3,141	52(E), 58(VH), 64(S), 70(S)
B-6CAZN	PG 76 - 22	2,805	52(E), 58(VH), 64(H), 70(S)
B-7CAZN	PG 82 - 22	4,393	52(E), 58(VH), 64(H), 70(S), 76(S)
B-8CAZN	PG 82 - 22	4,153	52(E), 58(E), 64(H), 70(S), 76(S)
B-9CAZN	PG 82 - 16	4,086	52(E), 58(E), 64(VH), 70(S), 76(S)
B-10CAZN	PG 82 - 16	3,983	52(E), 58(E), 64(VH), 70(S), 76(S)

Çalışma kapsamında uygulanan MSCR analizlerinde son olarak bağlayıcıların MSCR yüksek sıcaklık sınıflandırması, Çizelge 3.5'de verilen 3,2 kPa stress seviyesindeki Jnr parametresi ile ilgili sınır değerlere göre gerçekleştirilmiştir. İncelenen numunelerin Superpave PG yüksek sıcaklık sınıfları ve MSCR yüksek sıcaklık sınıfları Çizelge 4.19'da sunulmuştur. Değerler incelendiğinde Saf bitümün 64 ºC olan Superpave PG sınıfının MSCR yüksek sıcaklık sınıfı ile tutarlı olduğu görüldü. Çalışma kapsamında incelenen modifiye bitüm numunelerinin MSCR yüksek sıcaklık sınıfı ise Superpave PG yüksek sıcaklık sınıfına göre bir kademe düşük olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.17'de gösterildiği Superpave PG yüksek sıcaklık derecelendirme sistemine göre üzere B-3CAZN ve B numunelerinin aralarında bulunan 1 seviye fark, MSCR yüksek sıcaklık performans sınıflarında geçersiz bulunmuştur. Bu bağlamda, her ne kadar %3 CAZN oranı için 3,2 kPa stress seviyesinde Jnr değerlerinde ve %R değerlerinde iyileşmeler görülse de bu iyileşmelerin bağlayıcının yüksek sıcaklık sınıfını arttırmada etkili olmadığı bulunmuştur.

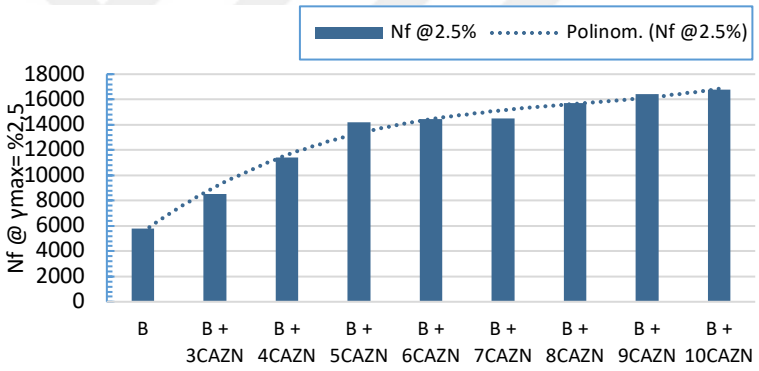
Öte yandan bağlayıcı içeriğindeki CAZN oranının %4 ve daha yüksek olduğu durumlarda MSCR yüksek sıcaklık sınıflarında çeşitli iyileşmeler meydana gelmiştir. Örneğin, B-4CAZN numunesinde B-3CAZN numunesine ek olarak 70ºC test sıcaklığında standart koşullar (70(S)) için yüksek sıcaklık sınıfını sağlamıştır. Ayrıca bağlayıcı içeriğinde %7 ve daha yüksek CAZN oranlarında numunelerin MSCR yüksek sıcaklık sınıfı 76 °C olarak elde edilmiştir. Bununla beraber %7 ve %10 CAZN oranlarına sahip bitümlerin MSCR yüksek Sıcaklık sınıfları 52°C, 58°C, 70°C ve 76°C için aynı bulunmuş 64 °C sıcaklıkta ise B-7CAZN H olarak elde edilen trafik sınıfı, %8, %9 ve %10 CAZN içeriğine sahip bitümlerde VH olarak elde edilmiştir.

4.3.9. LAS test sonuçları

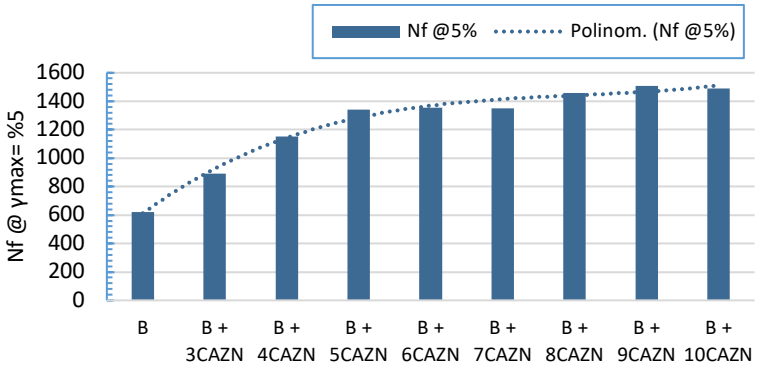
Saf ve CAZN metal stearat kompoziti ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcıların RTFOT sonrası PAV ile uzun dönem yaşlandırılmış kalıntılarına

AASHTO T391-20 standardı kapsamında LAS testleri uygulanmıştır. LAS testleri AASHTO T391-20'de belirtildiği üzere frekans ve genlik tarama aşamalarından oluşmaktadır ve Kısım 3.4.9'da detaylandırılmıştır. Test sıcaklığı olarak 25 ºC değeri kullanılmıştır.

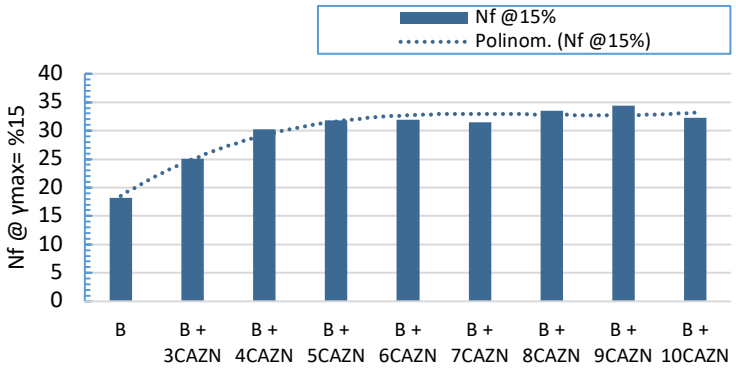
Çalışma kapsamında LAS testleri ile bağlayıcıların yorulma ömürleri (Nf) biriken deformasyon altında yapısal bütünlüğünü koruma kabiliyeti (A) ve bağlayıcıların deformasyon genliğine duyarlılığı (B) parametreleri dikkate alınarak γ_{maks}= %2.5, γ_{maks}= %5 ve γ_{maks}= %15 deformasyon genliği değerlerinde belirlenmiştir. Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35'de saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin sırası ile %2,5, %5 ve %15 deformasyon genliği seviyeleri için 25°C sıcaklıkta yorulma ömrü değerleri yer almaktadır.



Şekil 4.33. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin %2,5 gerinim genliği için Nf değerleri



Şekil 4.34. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin %5 gerinim genliği için Nf değerleri



Şekil 4.35. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin %15 gerinim genliği için Nf değerleri

Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35'de yer alan farklı maksimum gerinim genliği seviyelerindeki %35 hasar kriterine göre bağlayıcıların yorulma ömürleri incelendiğinde CAZN ilavesi ile birlikte saf bitüme kıyasla bağlayıcıların yorulma ömründe iyileşme olduğu görülmektedir. Bu bağlamda γmaks = %2.5 olduğu durumda modifiyer oranı ile yorulma ömrü arasında pozitif yönde ilişki görülmüştür. Değerler incelendiğinde, %2.5 deformasyon genliği seviyesi için B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN bağlayıcıların yorulma ömürleri saf bitüme kıyasla sırası ile 1,46, 2,44, 2,49 ve 2,82 kat artmıştır.

Şekil 4.34 ve 4.35'de görüldüğü üzere daha yüksek γmaks değerlerinde beklenildiği üzere bağlayıcıların yorulma ömürleri kritik bir şekilde azalmaktadır. Bu bağlamda saf bitümün γmaks = %5 ve γmaks = %15 durumlarındaki yorulma ömürleri γmaks = %2.5 durumundaki yorulma ömrüne kıyasla 9,30 ve 319,13 kat azalırken, bu değerler B-3CAZN numunesi için 6,49 ve 231,66, B-5CAZN numunesi için 4,32 ve 182,57, B-7CAZN numunesi için 4,27 ve 181,77, son olarak B-9CAZN numunesi için 3,84 ve 168,56 olarak kaydedilmiştir.

Bununla beraber, Şekil 4.34 ve 4.35'te görüldüğü üzere daha yüksek deformasyon genliği seviyelerinde bitüm içerisindeki CAZN metal stereat kompoziti oranındaki değişimlerin yorulma ömrüne etkisi daha belirginleşmektedir. Bu bağlamda, grafiklerde yer alan polinomiyal eğriler γmaks = %5 için %9, γmaks = %15 için %8 modifikasyon oranından sonra başlayan Nf değerlerindeki düşüş

trendini yansıtmaktadır. Bu bağlamda değerler incelendiğinde, %4, %6, %8 ve %10 CAZN modifiyer içeriğine sahip bitümlerin γmaks = %2.5 için Nf değerleri sırası ile 11413, 14490, 15727 ve 16768 olarak elde edilmiştir. Bu değerler, γmaks = %5 için deformasyon genliği için ise 1150, 1351, 1456 ve 1491 şeklindedir.

Geçmiş dönem çalışmalarında γmaks değerleri ile tabaka kalınlıklarını bağlayan bulgular yer almakta bu bağlamda, daha yüksek deformasyon genliği seviyeleri daha ince tabakalar ile ilişkilendirilmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, CAZN modifiyerinin %7-%8 aralığına kadar daha ince tabakalarda kullanılabileceği daha yüksek daha düşük oranlarda ise binder gibi daha kalın tabakalar için LAS yorulma ömrü açısından uygun olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 4.18'de tüm A ve B parametrelerinin de yer aldığı tüm LAS sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.20. Saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitüm numunelerinin LAS test sonuçları

Bağlayıcı	A	B	Nf γ= %2,5	Nf γ= %5	Nf γ= %15
B	110637	3,22	5798,68	623,18	18,17
B-3CAZN	167586	3,25	8506,26	892,25	25,03
B-4CAZN	237134	3,31	11413,38	1150,02	30,27
B-5CAZN	321875	3,41	14200,50	1339,66	31,76
B-6CAZN	333612	3.42	14490,82	1351,04	31,44
B-7CAZN	329484	3,41	14443,26	1355,97	31,90
B-8CAZN	365421	3,43	15727,71	1456,23	33,52
B-9CAZN	384315	3,44	16405,06	1509,50	34,40
B-10CAZN	410874	3,49	16768,73	1491,44	32,21

Çizelge 4.20'de verilen değerler incelendiğinde bağlayıcıların biriken deformasyon altında bütünlüğünü koruyabilme kabiliyetini yansıtan A

parametresinin CAZN modifikasyon oranındaki artış ile birlikte arttığı görülmektedir. Bu durumun bağlayıcıların yorulma ömrü üzerindeki önemli etkisi Nf değerlerine ilişkin sonuçlarda açıkça görülmektedir.

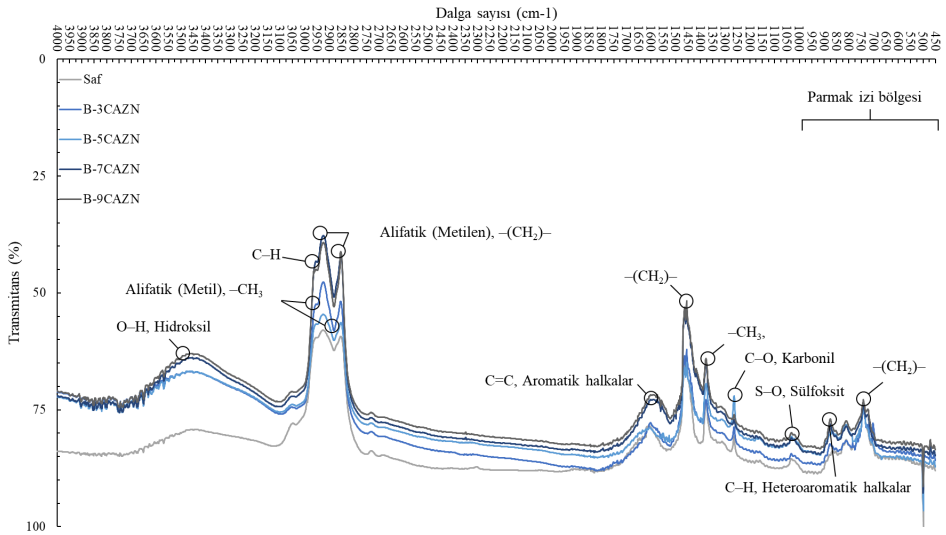
Bununla birlikte bağlayıcının deformasyon genliği seviyelerindeki değişime karşı hassasiyeti de CAZN ilavesi ile birlikte artmıştır. Bu bağlamda, %5 modifikasyon oranından sonra daha değerlerin değişim trendi daha stabil hale gelmiştir. Bu bağlamda A parametresi B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN numunelerinde saf bitüme kıyasla 1,51, 2,90, 2,97 ve 3,47 kat artarken, Bu değerler B parametresi için 1,009, 1,059, 1,060 ve 1,068 olarak kaydedilmiştir.

4.3.10.FTIR analiz sonuçları

Tez çalışması kapsamında saf bitüm ve CAZN modifyeli bitümlü bağlayıcıların kimyasal kompozisyonunun ve fonksiyonel grupların belirlenmesine yönelik analizler FTIR aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri Ege Üniversitesi, merkez araştırma laboratuvarlarında uygulanmıştır. Analizlerde modifiyer içeriğine bağlı olarak fonksiyonel gruplardaki değişimlerin daha doğru tanımlanabilmesi amacı ile reolojik incelemelerde kullanılan %4, %6, %8 ve %10 CAZN modifiyeli bağlayıcılar değerlendirme dışında bırakılmıştır. Bu kapsamda analizler saf bitüm ve B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN numuneleri üzerinden yürütülmüştür. Şekil 4.36, 450 ila 4000 cm^{-1} dalga numarası aralığında, saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların FTIR transmitans spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 4.36'da görüldüğü üzere $CaSt_2/ZnSt_2$ metal stearat kompozitinin saf bağlayıcıya eklenmesi, 3450 cm^{-1}'de yer alan hidroksil gruplarında O-H gerilme titreşim pikinin belirginleşmesi dışında herhangi bir ek pik oluşturmamıştır. Benzer bir bulgu daha önce K. Liu ve diğ. (2018) tarafından grafen oksitle modifiye edilmiş asfaltın incelenmesinde vurgulanmıştır. Ayrıca CAZN modifikasyonu sonrasında modifiye bağlayıcıların spektrum eğrilerinde, özellikle 1750 cm^{-1}'in üzerindeki dalga sayıları için pik yoğunluğunda önemli bir artış görülmüştür.

Bununla beraber, FTIR spektralleri incelendiğinde modifiyer içeriğindeki artış ile birlikte transmitans yoğunluklarında artışlar görülmektedir. Öte yandan bu trend 800 cm^{-1} altındaki dalga boylarında (bu aralık parmak izi bölgesi olarak kabul edilmektedir) belirginliğini yitirmiştir.



Şekil 4.36. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin FTIR analiz sonuçları

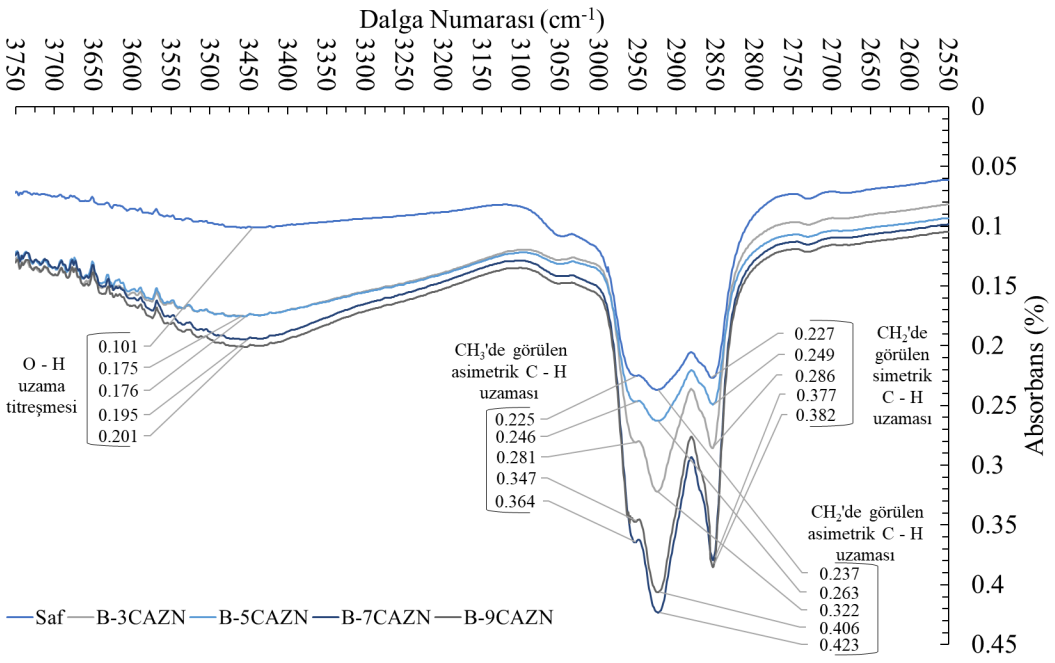
Şekil 4.46 yer alan transmitans spektrum yüzdelerinin incelenmesi, alifatik metil ve metilen gruplarındaki sp^3 C-H titreşimlerine atfedilen, 2750 - 3000 cm^{-1} ve 1350 - 1450 cm^{-1} aralığında belirgin ikiz piklerin varlığını göstermiştir. Bu gözlemler önceki bulgularla uyumludur (Jung ve diğ., 2018; Ren ve diğ., 2019). Öte yandan, bu çalışma kapsamında, geçmiş dönemde tipik olarak 1690 cm^{-1} ila 1735 cm^{-1} arasında görünen karbonil gruplarının varlığı tespit edilememiştir (Kaya ve diğ., 2020).

FTIR analizleri sonucunda, 1230 cm^{-1} ile 1270 cm^{-1} arasındaki spektral bölgede karboksilik asit (ester) gruplarına karşılık gelen birçok bant tespit edilmiştir (Şekil 4.36). Geçmiş dönemde Zhao ve diğ. (2023) 1220 cm^{-1} civarında ester gruplarının varlığını vurgulamıştır, ki bu ester gruplarının mevcut çalışmadaki gözlemlerini desteklemektedir. Öte yandan geçmiş dönem çalışmaları bu bölgede

alkol gruplarıyla ilişkili titreşimlerin (C-O gerilmesi) mevcut olabileceğini ve spektral örtüşmeye yol açabileceğini belirmiştir (Werkovits ve diğ., 2023). Ek olarak analizlerde 1229 cm^{-1} bandında sülfoksit gruplarına (S=O gerilmesi) ve 871 cm^{-1}'de heteroaromatik halkalarda C-H bükülmesine karşılık gelen kayda değer pikler belirlenmiştir.

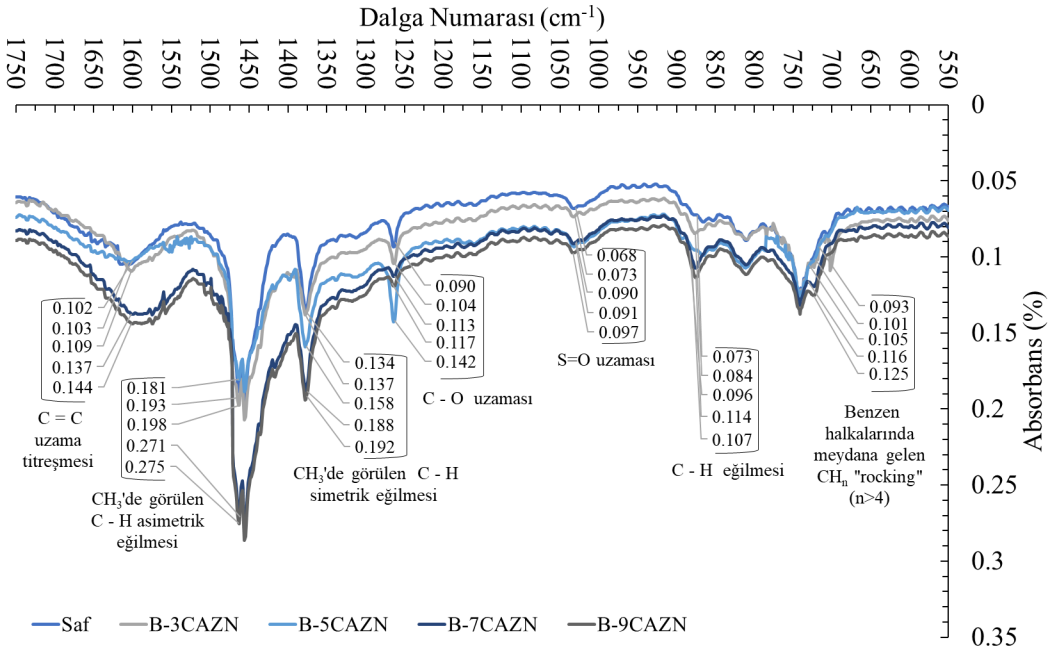
FTIR analizleri kapsamında incelenen spektrum aralığında asfalt bağlayıcının baskın karakteristiğinden kaynaklı güçlü piklerin yanında beliren zayıf piklerin ayırt edilebilirliğinin arttırılması ve daha ayrıntılı bir karşılaştırmanın mümkün kılınması amacıyla Makowska ve diğ. (2017) çalışmasında detaylandırılan yöntem izlenerek transmitans değerleri absorbans değerlerine dönüştürülmüştür.

Şekil 4.37 (2550 cm^{-1}'den 3750 cm^{-1}'e kadar) ve Şekil 4.38 (550 cm^{-1}'den 1750 cm^{-1}'e kadar), saf bitüm ile B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN bitümlü bağlayıcıların absorbans spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.37. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin absorbans spektrumları (2550 cm^{-1}'den 3750 cm^{-1}'e kadar)

Şekil 4.37'de verilen saf ve $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozit modifiyeli bağlayıcılara ilişkin absorbans spektrumları incelendiğinde özellikle 3450 cm^{-1} civarındaki O-H gerilme titreşimleri bölgesinde modifiye bağlayıcı ile saf bağlayıcı arasında belirgin bir ayrım görülmektedir. CAZN modifiyeli bağlayıcılarda bu bölgedeki önemli ölçüde daha yüksek absorbsiyon, belirgin bir şekilde hidroksil gruplarının varlığına işaret etmektedir. Dikkate değer bir nokta, 3000 cm^{-1}'in üzerindeki bölgede gözlenen gerilme titreşiminin tipik olarak bitümün viskoelastik davranışı için kritik olarak tanımlanan C-H bağlarına atfedilmesidir. Asfaltenlerin ağırlıklı olarak hidroksil grupları içerisinde oksijen içerdiği göz önüne alındığında (Cong ve diğ., 2019; Papirer ve diğ., 1982), $CaSt_2/ZnSt_2$ ile yapılan modifikasyonun, asfalten fraksiyonu içindeki güçlü moleküller arası O-H bağlarının yoğunluğunda bir artışa yol açtığı ihtimali düşünülebilir. Öte yandan, hidroksil gruplarının varlığının daha önce agrega ile bitüm arasındaki zayıflamış adhezyon kuvvetleriyle ilişkilendirildiğini belirtmekte fayda vardır (Luo ve diğ., 2020).



Şekil 4.38. Saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin absorbans spektrumları (550 cm^{-1}'den 1750 cm^{-1}'e kadar)

Şekil 4.38 incelendiğinde $CaSt_2/ZnSt_2$ içerikli bitümlerin oksidatif özelliklerinin seviyesinin saf bitüme göre bir miktar artış gösterdiği görülmektedir. Bu duruma bir örnek olarak sülfoksit grupların varlığı ve 1030 cm^{-1}'de gözlemlenen karakteristik S=O gerilme piki verilebilir. Önceki araştırmalar, moleküller arası bağlanma kabiliyetini arttırabilen kimyasal fonksiyonel gruplar arasında kalıcı dipollerin oluşumunu kolaylaştırmada sülfoksitlerin rolünün önemini vurgulamıştır (S. Zhang ve diğ., 2021). Buna dayanarak, sülfoksitlerin varlığıyla güçlenen moleküller arası ilişkinin, asfalt bağlayıcının MSCR sonuçlarında görülen elastik geri kazanım kabiliyetindeki iyileşmeye katkıda bulunduğunu öne sürmek mantıklı bir yaklaşım olacaktır.

Şekil 4.38'de görülen1600 cm^{-1} ila 1580 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} ila 1540 cm^{-1} aralığındaki pikler sırasıyla aminlerdeki C=C gerilme titreşimine ve N-H bükülmesine atfedilebilir. Bu spektral özellikler tipik olarak numunedeki asfalten ve aromatik fraksiyonların varlığıyla ilişkilidir (Hou ve diğ., 2018; Xuemei Zhang ve diğ., 2022). Modifiye bitüm içeriğindeki CAZN oranı, C=C aromatik yapısının oluşumu üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Bu olgunun olası bir açıklaması olarak $CaSt_2/ZnSt_2$ ile bitüm karmaşık yapısı arasındaki etkileşimlerin aromatik yapı içindeki konjuge C=C bağları üzerindeki etkisi şeklinde bahsetmek mümkündür.

Geçmiş dönem çalışmalarında $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal stearatları için (Xinrao Zhang ve diğ., 2023) 1575 cm^{-1} ve 1539 cm^{-1}'de keskin çiftlerin ve 1550 cm^{-1} merkezli geniş bir bandın varlığından bahsedilmiştir. Bu hususta CAZN modifiyeli bitümlerde gözlemlenen C=C bağlarındaki değişiklikler, modifikasyon işlemi sırasında uygulanan kesme hızına ve kesme süresine de atfedilebilir. Modifikasyon sırasında kullanılan kesme koşullarının, modifiye asfaltlarda C=C bağlarının ayrışmasını ve oluşumunu etkileyebildiği geçmiş dönem çalışmalarında yer almaktadır (Kaya vd., 2020).

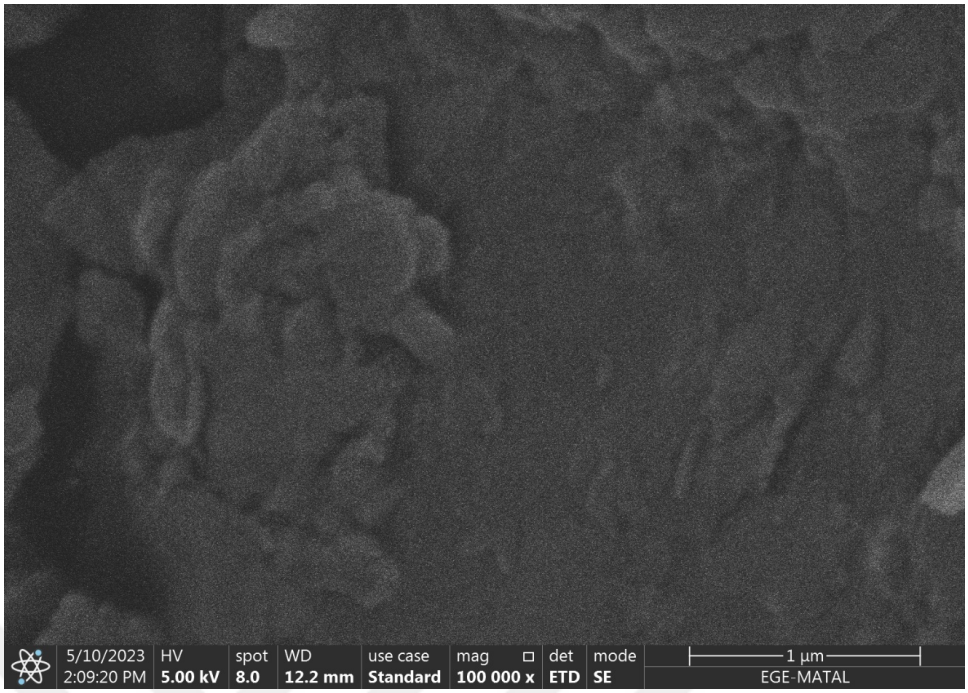
Son olarak, Şekil 4.38'de gösterildiği gibi, incelenen bitümlerin 1300 cm^{-1} ila 1750 cm^{-1} aralığındaki FTIR absorbans spektrumu, C=C gerilme titreşimi, metil grubunun asimetrik deformasyon titreşimi (1453 cm^{-1} civarları), metilen gruplarının

makas titreşimi (1465 cm^{-1} civarları) ve metil grubunun simetrik deformasyon titreşimi (1379 cm^{-1} civarları) dahil olmak üzere çeşitli bantları kapsamaktadır. Bu bağlamda, modifiye bitümdeki $CaSt_2/ZnSt_2$ oranındaki artışın metil ve metilen gruplarıyla ilişkili daha yüksek bir absorbans spektrumuyla sonuçlandığı FTIR grafiklerinde açıkça görülmektedir.

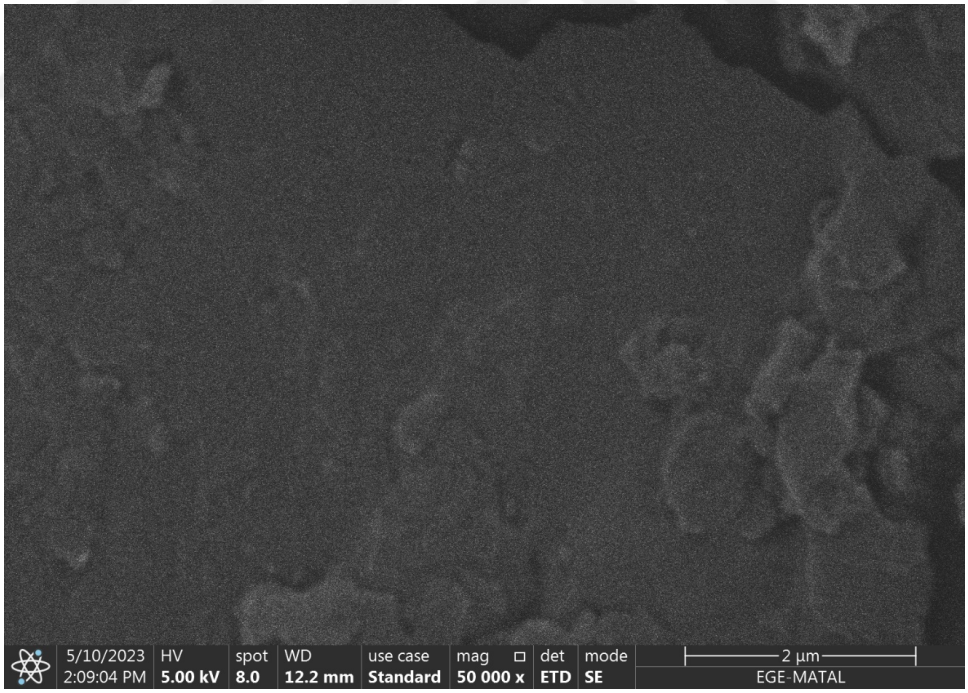
4.3.11.SEM analiz sonuçları

Tez çalışması kapsamında saf ve CAZN metal stearat kompoziti ile modifiye edilen bitümlerin mikroyapısal analizleri SEM görüntüleri yardımı ile incelenmiştir. Görüntüler daha önce de değinildiği üzere Aprero S marka SEM cihazı aracılı ile kaydedilmiştir. Analizler Ege Üniversitesi, merkez araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde SEM cihazı aracılığı ile numunelere ait 100000×, 50000×, 25000×, 10000×, 5000×, 2500×, 1000× oranlarında büyütülmüş görüntüler elde edilmiştir.

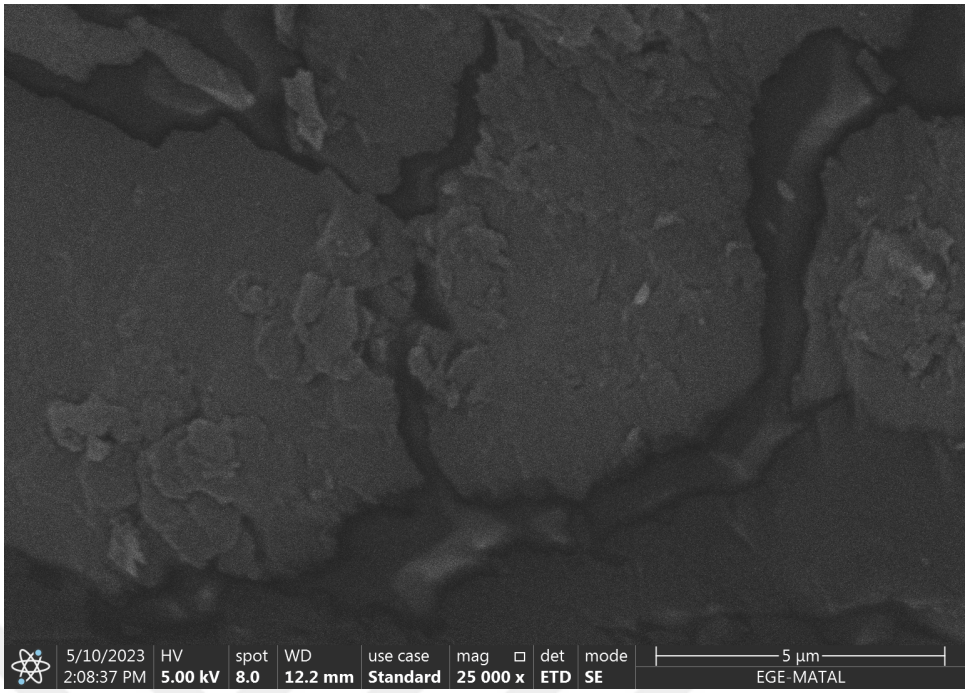
Bu bağlamda Şekil 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43, 4.44 ve 4.45'de saf bitüme ait sırası ile 100000×, 50000×, 25000×, 10000×, 5000×, 2500×, 1000× SEM görüntüleri yer almaktadır.



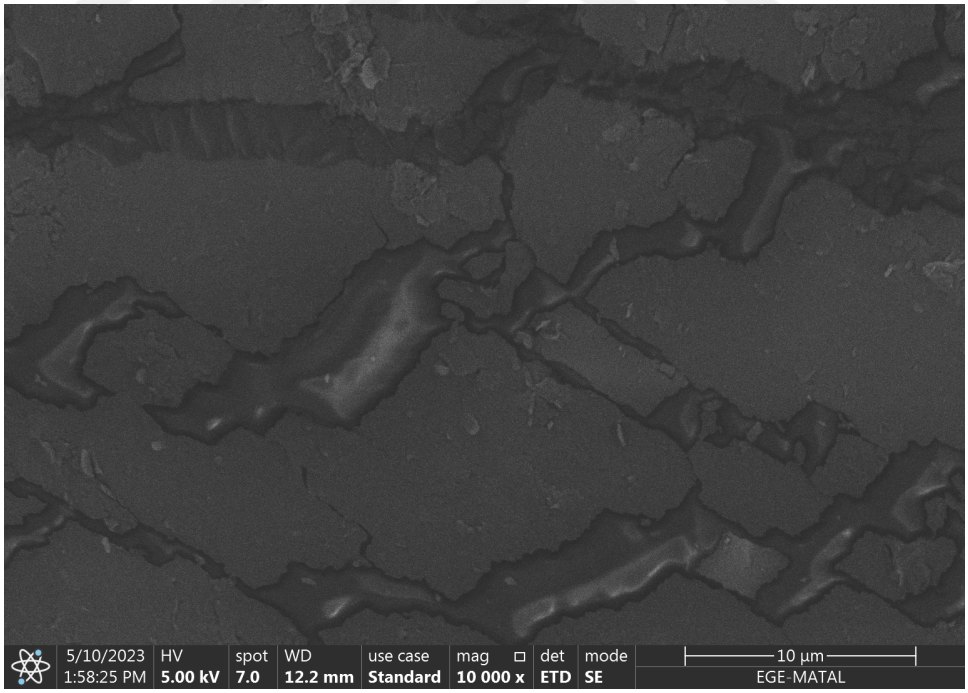
Şekil 4.39. Saf bitüme ait 100000× SEM görüntüsü



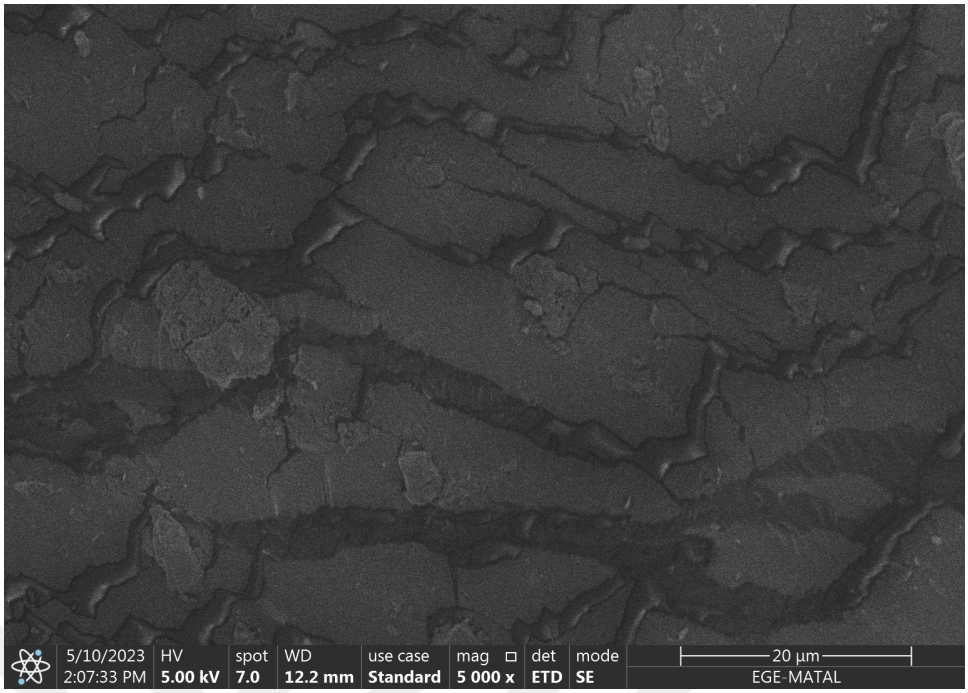
Şekil 4.40. Saf bitüme ait 50000× SEM görüntüsü



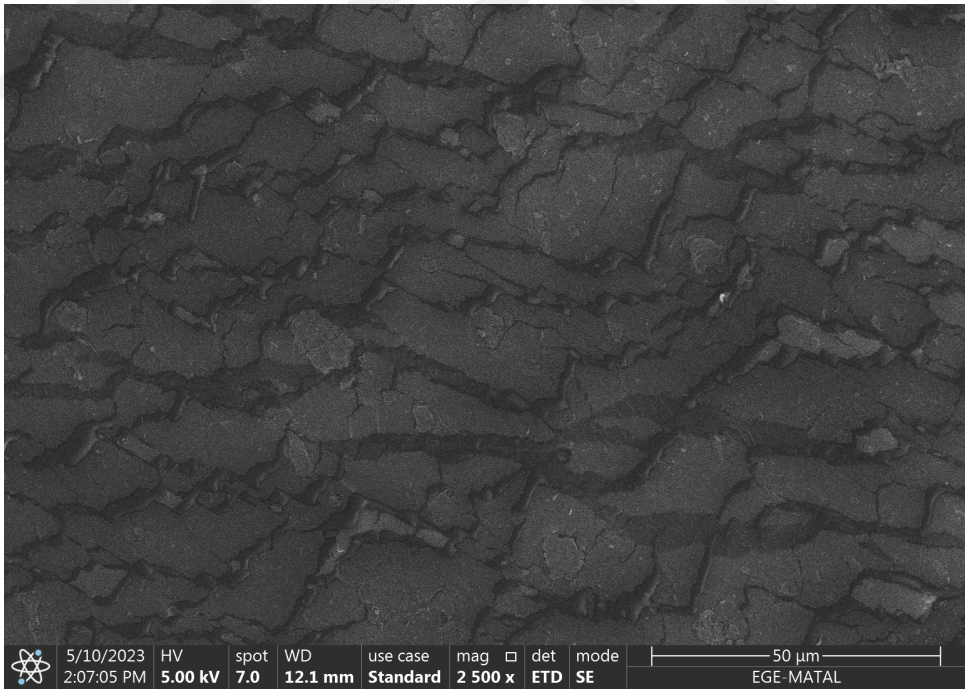
Şekil 4.41. Saf bitüme ait 25000× SEM görüntüsü



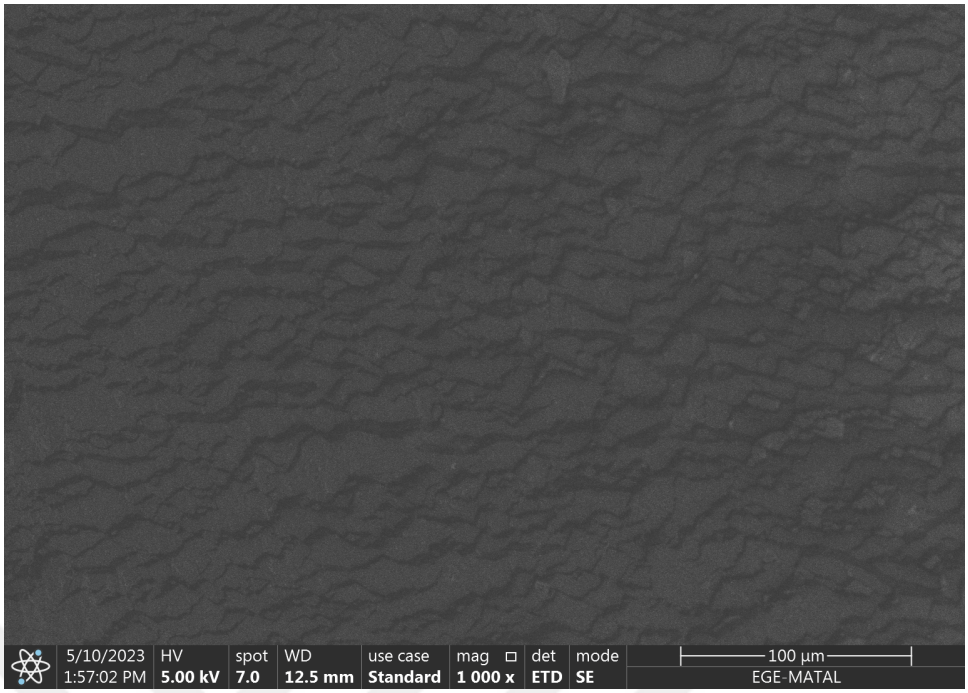
Şekil 4.42. Saf bitüme ait 10000× SEM görüntüsü



Şekil 4.43. Saf bitüme ait 5000× SEM görüntüsü

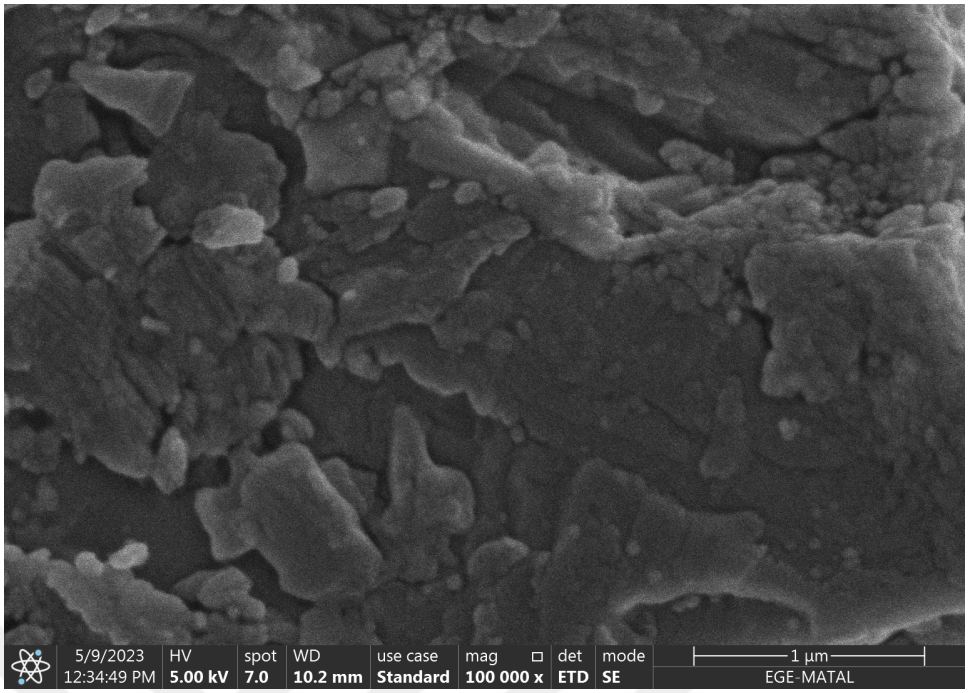


Şekil 4.44. Saf bitüme ait 2500× SEM görüntüsü

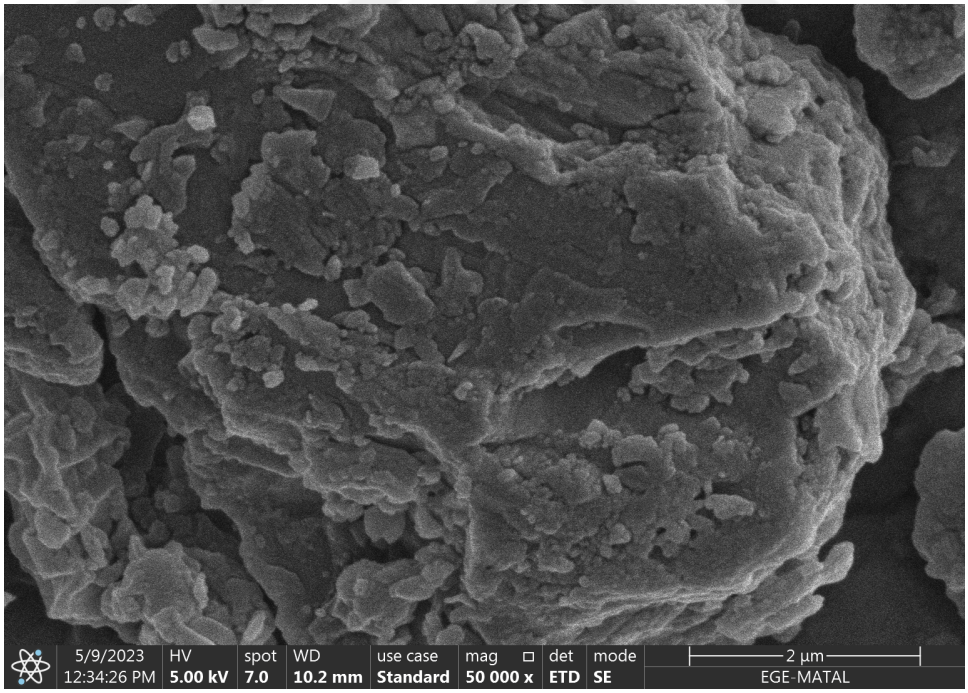


Şekil 4.45. Saf bitüme ait 1000× SEM görüntüsü

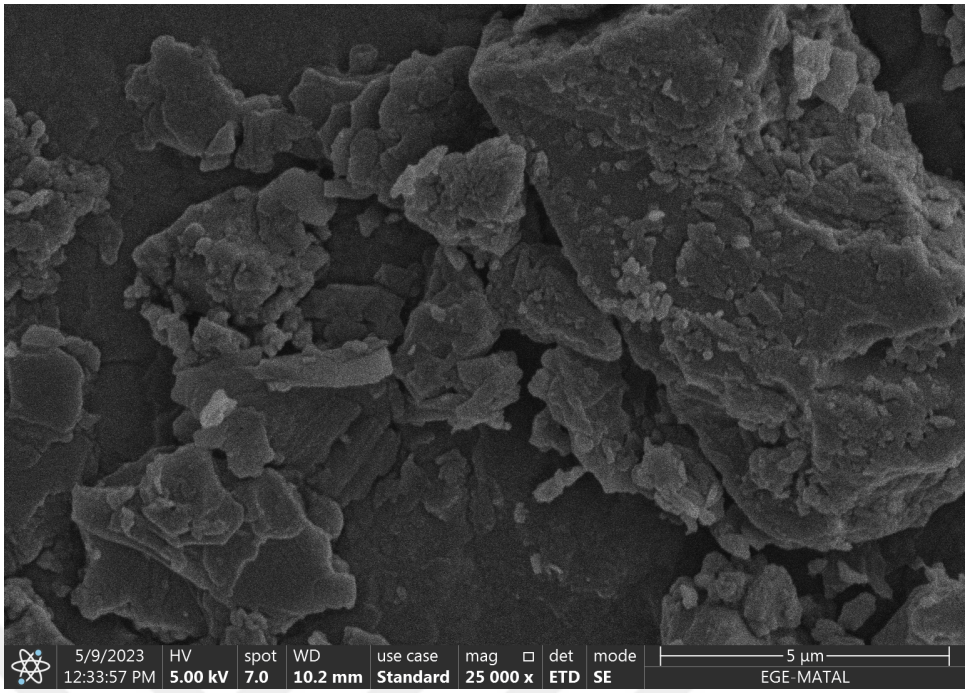
Şekillerde sunulan 100000×, 50000×, 25000×, 10000×, 5000×, 2500×, 1000× oranlarında büyütülmüş görüntüler incelendiğinde saf bitümün mikroyüzeysel yapısındaki düzenli dağılmış pürüzler görülmektedir. Bu durum bitümün deneysel prosedür süresince depolandığı sıradaki çevresel koşullardan kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Şekil 4.46, 4.47, 4.48, 4.49, 4.50, 4.51 ve 4.52'de CAZN modifiyeli bitümün SEM görüntüleri sunulmuştur.



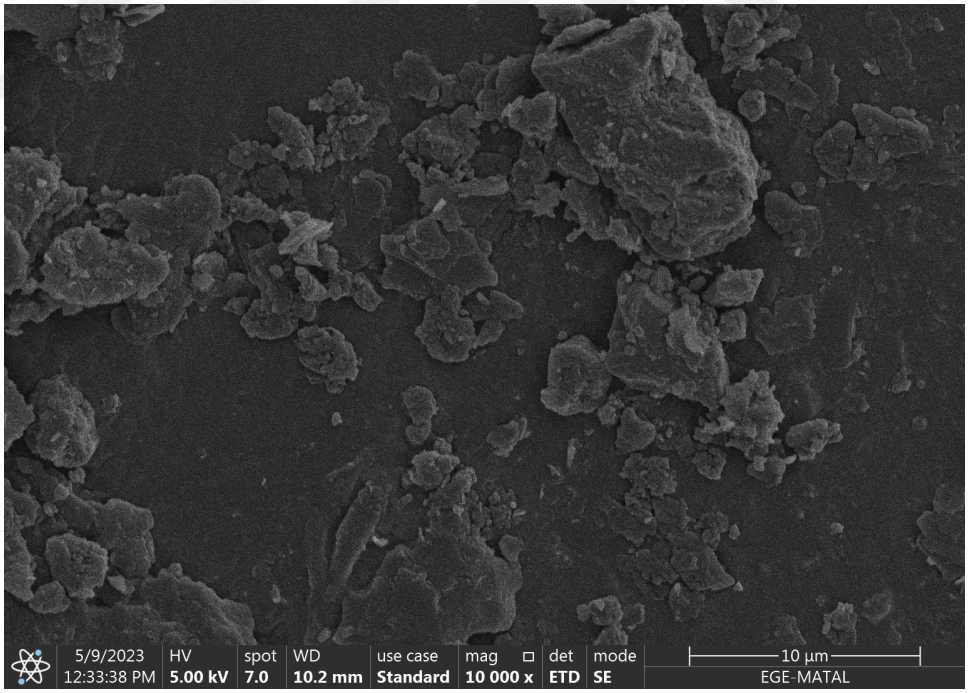
Şekil 4.46. CAZN modifiyeli bitüme ait 100000× SEM görüntüsü



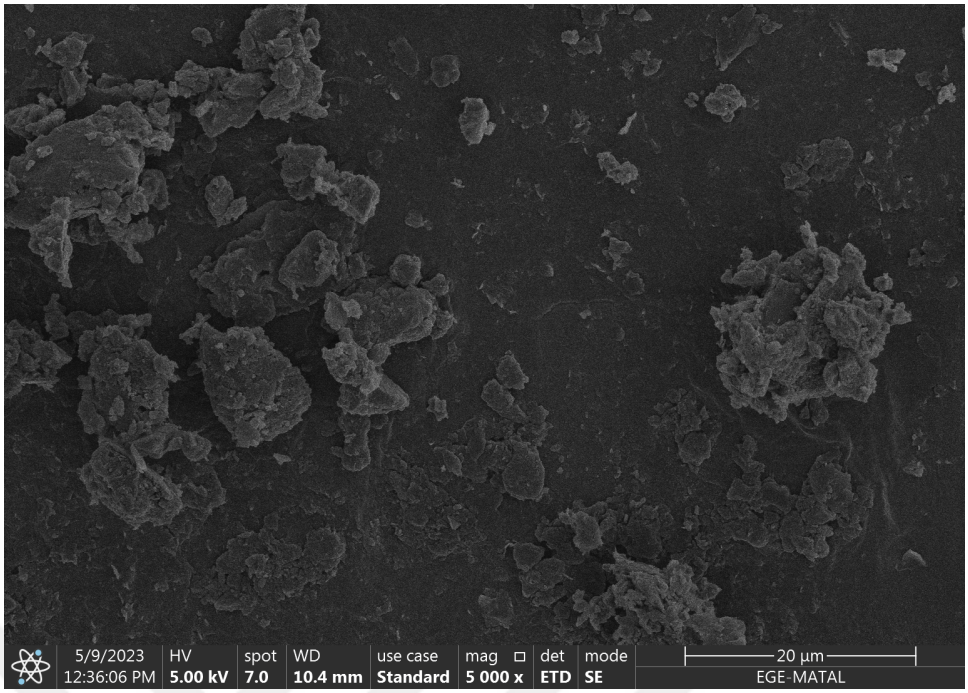
Şekil 4.47. CAZN modifiyeli bitüme ait 50000× SEM görüntüsü



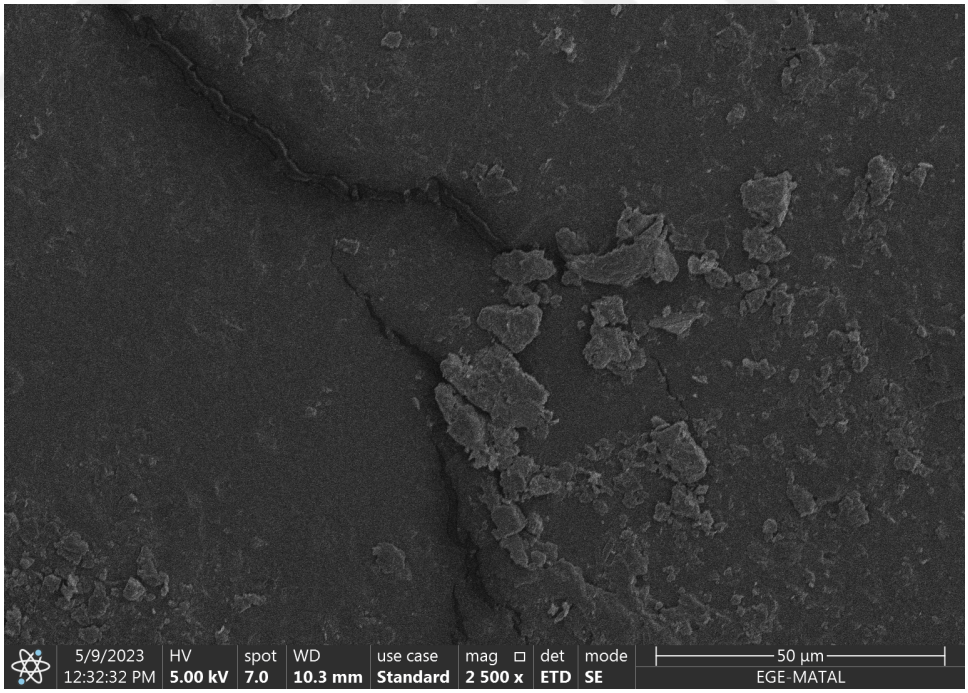
Şekil 4.48. CAZN modifiyeli bitüme ait 25000× SEM görüntüsü



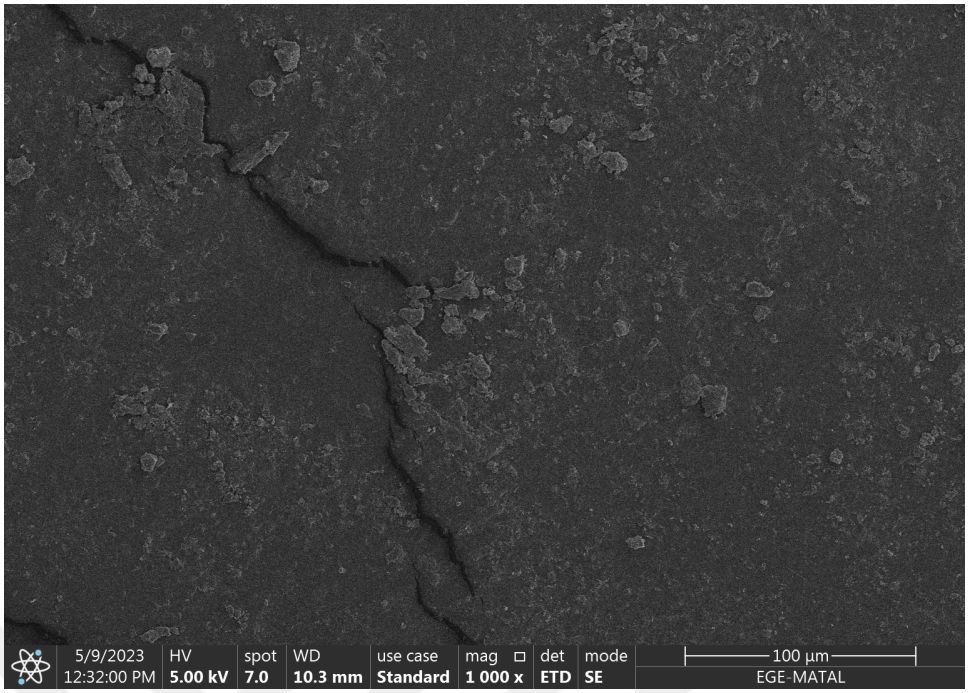
Şekil 4.49. CAZN modifiyeli bitüme ait 10000× SEM görüntüsü



Şekil 4.50. CAZN modifiyeli bitüme ait 5000× SEM görüntüsü



Şekil 4.51. CAZN modifiyeli bitüme ait 2500× SEM görüntüsü



Şekil 4.52. CAZN modifiyeli bitüme ait 1000× SEM görüntüsü

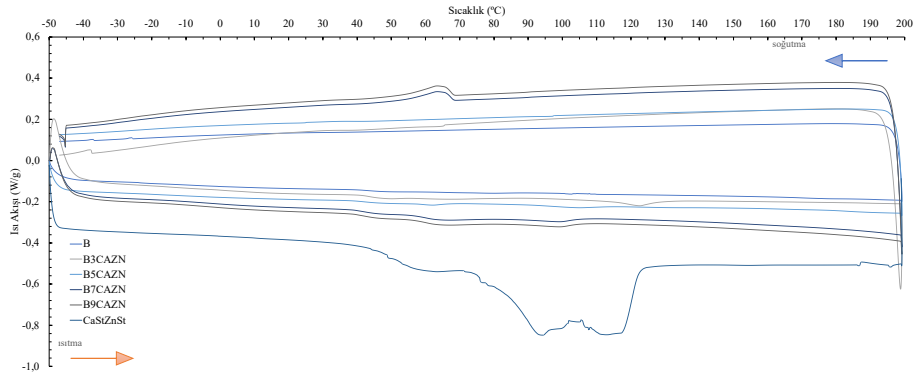
Verilen görüntüler incelendiğinde CAZN metal stearat kompozitinin bitümlü bağlayıcı içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Ayrıca modifiyerin, bitüm içerisinde 10 µm - 30µm aralığında değişen boyutlarda konglomeralar (birleşme eğilimindeki kütle) halinde (Bkz. Şekil 4.50) bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu bakımdan CAZN modifiyerinin bitüm ile iyi bir uyumluluk sağladığından bahsetmek mümkündür. Bağlayıcı içerisindeki homojen dağılım ve CAZN modifiyer kütlelerinin kümelenme eğilimi bitüm ile modifiyer arasındaki etkileşimin uygunluğunu göstermektedir.

4.3.12.DSC analiz sonuçları

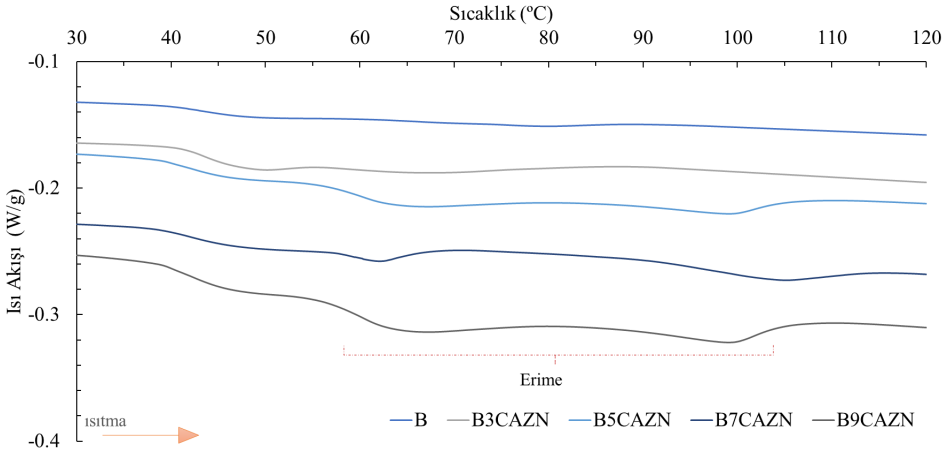
Tez çalışması kapsamında saf ve CAZN metal stearat kompoziti ile modifiye edilen bitümlerin termal davranışlarına ve performanslarına ilişkin karakteristikleri DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Ege Üniversitesi merkez araştırma laboratuvarlarında yer alan 0.2 µW hassasiyette çalışan TA Instruments Q20 cihazı kullanılmıştır. DSC analizlerinde sıcaklık aralığı -50 ºC – 200 ºC

şeklinde seçilmiş olup soğutma ve ısıtma aşamaları için sıcaklık artışı 10 ºC/dakika olarak belirlenmiştir.

Soenen ve diğ. (2014) önerdiği şekilde Analizler öncesinde numuneler 25°C'de 5 dakika süre ile koşullandırılmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen DSC analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'de verilmiştir.



Şekil 4.53. Isıtma ve soğutma süreçleri için saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların DSC analiz sonuçları (ısı akışı eğrileri)



Şekil 4.54. Isıtma süreci için 30 ºC – 120 ºC sıcaklık aralığında CAZN modifiyeli bitümlü bağlayıcıların ısı akışı eğrileri

Şekil 4.53 ve 4.54 incelendiğinde genel olarak bağlayıcı numunelerindeki ısı akışının, modifikasyon oranına bağlı olarak incelenen sıcaklık aralığı içerisinde

değişiklikler gösterdiği açıktır. Bu bağlamda, DSC eğrilerindeki eğilimler incelenerek asfalt numunelerinin faz geçişine ilişkin özgül ısı kapasitesi ve ısı emme değerleri etkin bir şekilde değerlendirilmiştir.

Şekil 4.53, $CaSt_2/ZnSt_2$ kompozitinin yaklaşık 50°C ila 60°C sıcaklık aralığında bir faz geçişi sergilediğini göstermektedir. Ishaq ve Giustozzi'nin [104] bulgularına göre, malzemeler faz geçiş sıcaklığının (Tg) üzerine ısıtıldığında, daha önce amorf bölgede kilitlenmiş olan moleküller sadece kıpırdamak yerine hareket etme yeteneği kazanmaktadır.

Daha önceki araştırmalar $ZnSt_2$'nin erime sıcaklığının (Tm) 110°C ila 115°C civarında olduğunu, $CaSt_2$'nin erime sıcaklığının ise 115°C ila 125°C civarında olduğunu belirtmiştir [97]. Bu doğrultuda, elde edilen sonuçlar CaSt2/ZnSt2 kompozit modifiyeli bitümün daha önce tanımlanan erime sıcaklığı (Tm) ile tutarlı olarak 100°C ila 120°C sıcaklık aralığında gözlemlenen geniş çift tepe noktalarıyla uyumludur.

Şekil 4.54 incelendiğinde, modifiye bitüm içeriğindeki CAZN oranının artması ile Tm değerinde bir miktar artma görülmektedir. Bu bağlamda, Tm değerlerinin 40°C ila 70°C arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bu durum, modifiye edilmiş bağlayıcıların erime sıcaklığını arttırdığını göstermektedir.

DSC analizlerinde, $CaSt_2/ZnSt_2$ metal stearat kompoziti modifiyeli bitümlerin sıcaklık artışı için gereken enerjinin de arttığı görülmüştür. Bu bulgu, modifiye bitümün sıcaklık değişimlerine uğraması için daha yüksek miktarda enerji gerektirmesi nedeniyle "ısıl hassasiyetin" artması ile ilişkilendirilebilir [105]. Başka bir deyiş ile, $CaSt_2/ZnSt_2$ modifiyeli bitümün, aynı dış ısı enerjisine maruz kaldığında saf bitüm ile karşılaştırıldığında daha düşük bir sıcaklığa erişmesi muhtemeldir. Geçmiş dönem çalışmaları aynı sıcaklık için daha düşük enerji değerlerini ısıl hassasiyetin yüksekliği olarak yorumlamışlardır[106, 107].

Öte yandan Şekil 4.54 incelendiğinde Tm değerlerinin daha önce de değinildiği üzere CAZN içeriği ile bir miktar arttığı görülmektedir. Bu bulgu ışığında, yüksek oranda $CaSt_2/ZnSt_2$ modifikasyonunun yüksek sıcaklık performansını olumlu etkilediği dikkate alınmalıdır.

4.4. Asfalt Karışım Deney Sonuçları

Tez çalışmasında kullanılan deneysel yöntemin ilk aşamasında saf bitüm ile farklı $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşen oranlarında hazırlanan metal stearat kompozitinin bitüm modifiyeri olarak kullanımında optimum bileşen kompozisyonu deneysel tasarım yöntemi ile belirlenmiş, ikinci aşamada ise optimum $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşen kompozisyonunda hazırlanan CAZN metal stearat kompozitinin farklı oranlarda bitüme ilavesi ile bağlayıcının kimyasal, reolojik, fiziksel, morfolojik ve termal yapısı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında bitümlü bağlayıcı üzerinde gerçekleştirilen yukarıda bahsi geçen analizler sonucunda ideal modifikasyon oranı olarak belirlenen %7 CAZN içeriğinde bitümler kullanılarak hazırlanmış sıcak asfalt karışım numunelerinin mühendislik özellikleri değerlendirilmiş ve referans bitüm hazırlanan asfalt karışım numuneleri ile Marshall performans kriterleri ve ITS performansları karşılaştırılmıştır.

4.4.1. Marshall performans kriterlerine ilişkin sonuçlar

Tez çalışmasında analizleri gerçekleştirilen saf bitüm ve CAZN modifiyeli bitümlerde optimum bitüm oranının belirlenmesi için Marshall dizayn yöntemi ve Marshall dizayn parametrelerinden faydalanılmıştır. Bu bağlamda 1200 gr kırmataş agrega ve ağırlıkça %3, %3,5, %4, %4,5, %5 ve %5,5 oranlarında bitüm içeren Marshall numuneleri hazırlanmıştır.

Numuneler her yüze 75 darbe vurularak Marshall tokmağı ile sıkıştırılmış ve 3 gün süre ile standart Marshall kalıplarında soğutulmaya bırakıldıktan sonra

kalıplardan ayrılmıştır. Marshall karışım dizaynlarında kullanılan agrega Dere Beton A.Ş, İzmir tarafından sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan agrega gradasyonu ve şartname limitlerine ilişkin değerler Çizelge 4.26'da yer almaktadır. Verilen değerler incelendiğinde seçilen gradasyonun tüm elek boyutları için şartname kriterlerini sağladığı görülmektedir.

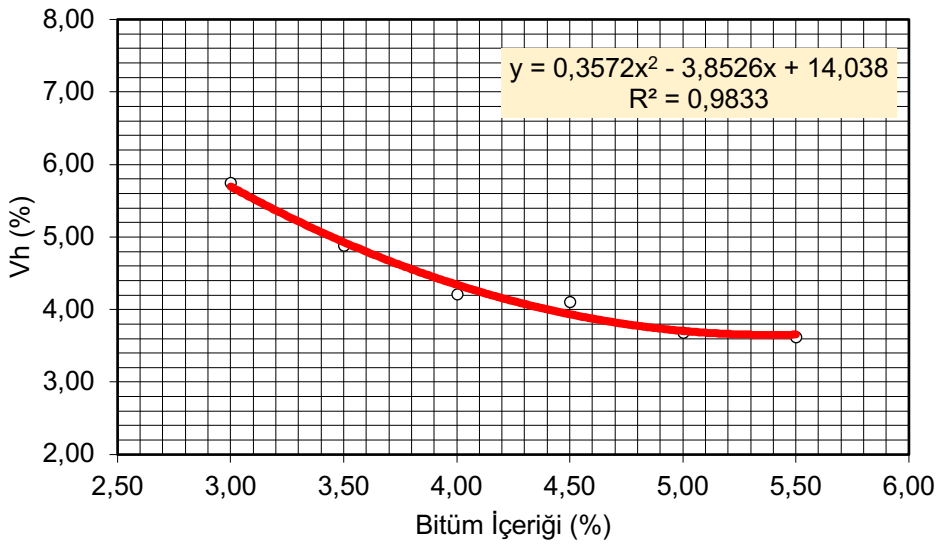
Marshall dizayn kriterlerine göre sonuçların doğruluğunu sağlamak amacı ile her bitüm yüzdesi için 3 adet Marshall numunesi (6×3=18) hazırlanmıştır. Ayrıca belirlenen optimum bitüm içeriğinde hazırlanan 3 adet kontrol numunesine ait Marshall parametrelerinin ortalama değerleri şartname sınırları ile karşılaştırılmıştır. Marshall dizayn yöntemi doğrultusunda hazırlanan ve kalıplardan çıkartılan numunelerin pratik özgül ağırlıkları; havada, suda ve doygun yüzey kuru ağırlıklarının belirlenmesi ile elde edilmiştir. Stabilite değerleri, 30 dakika süre ile 60 °C sıcaklıkta koşullandırılan numunelere Marshall yükleme cihazı ile dakikada 50mm deplasman sağlanacak şekilde yük uygulanması ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.21. Marshall dizaynda kullanılan agrega gradasyonu ve Aşınma Tip-1 şartname sınırları

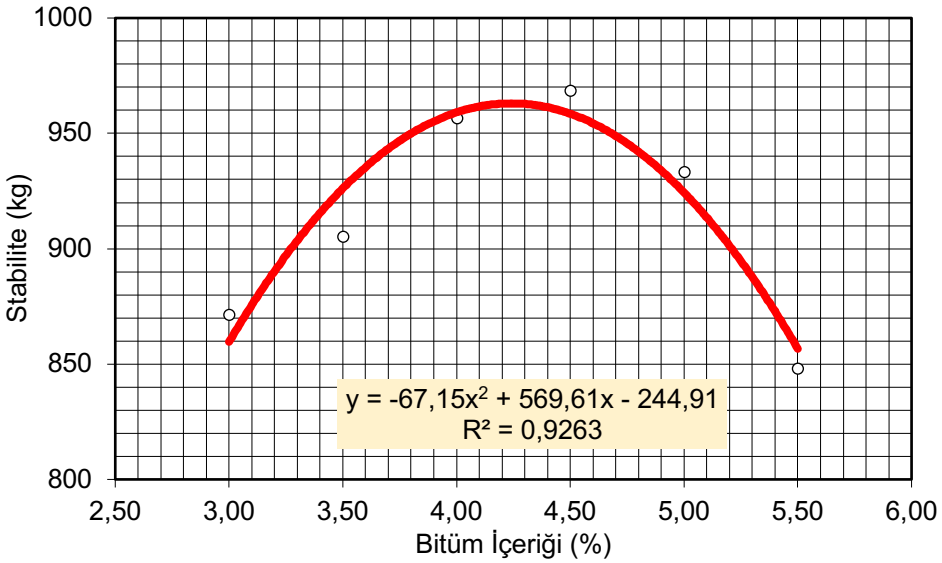
Elek Açıklığı	Elek Açıklığı	Şartname		Tolerans		Karışım Gradasyonu
mm	inç	100	100	100	100	100
25,0	1"	100	100	100	100	100
19,1	3/4"	100	100	100	100	100
12,7	1/2"	88	100	88,0	96,0	91,0
9,5	3/8"	72	90	72,6	80,6	74,6
4,76	No.4	42	52	43,5	51,5	46,2
2,00	No.10	25	35	25,6	31,6	25,3
0,425	No.40	10	20	10,0	15,1	14,2
0,180	No.80	7	14	7,0	11,8	10,4
0,075	No.200	3	8	3,0	6,5	5,7

Aşınma Tip-1 tabakasına uygun olarak ve Marshall dizayn kriterleri dikkate alınarak hazırlanan asfalt karışım numunelerinde boşluk oranının %3 ila %5 arasında kalması beklenmektedir. Teorik olarak, ilgili boşluk oranı aralığında maksimum stabilite, maksimum Dp, maksimum Vf (optimum %80) ve 2 mm ila 4 mm aralığında akma değerlerini karşılayacak bitüm oranının yukarıda bahsi geçen regresyon eğrilerine ilişkin denklemler aracılığı ile saptanması uygundur. Öte yandan pratik uygulamalarda sıklıkla %3 ila %5 Vh sınırlarının aritmetik ortalaması olan %4 Vh değeri kullanılmaktadır.

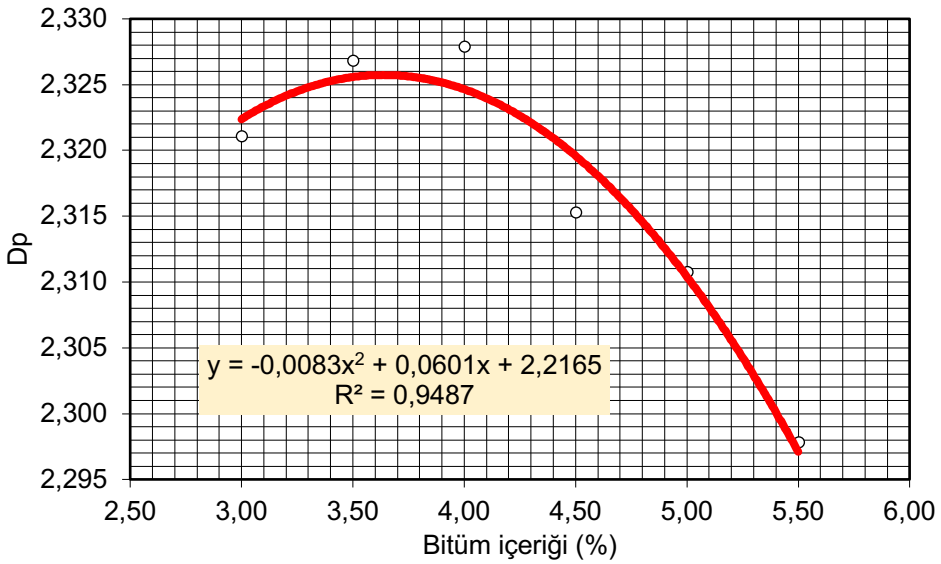
Saf ve CAZN modifiyeli bitümler ile hazırlanan asfalt karışım numunelerinde kullanılacak optimum bitüm içeriğinin tayini için %4 hava boşluğunu sağlayan bitüm yüzdesi Vh – bitüm oranı (%) grafiği (Şekil 4.55) yardımı ile belirlenmiştir. Belirlenen bitüm yüzdesindeki stabilite, Dp, VMA, Vf ve akma değerleri sırası ile Şekil 4.56, 4.57, 4.58, 4.59 ve Şekil 4.60'da gösterilen, her parametre için veri setine en iyi fit olan ikinci derece polinomiyal eğrilerin denklemleri aracılığı ile kaydedilmiştir.



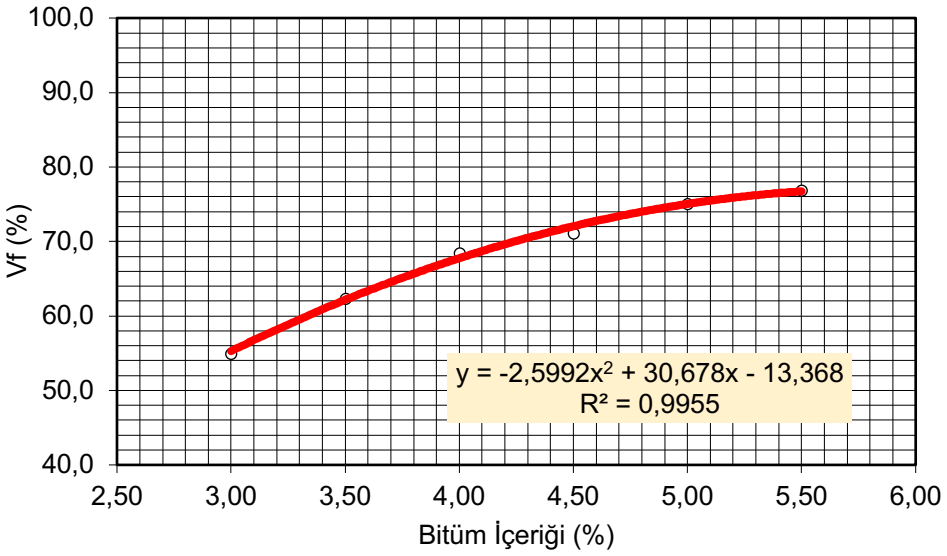
Şekil 4.55. Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin Vh değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi



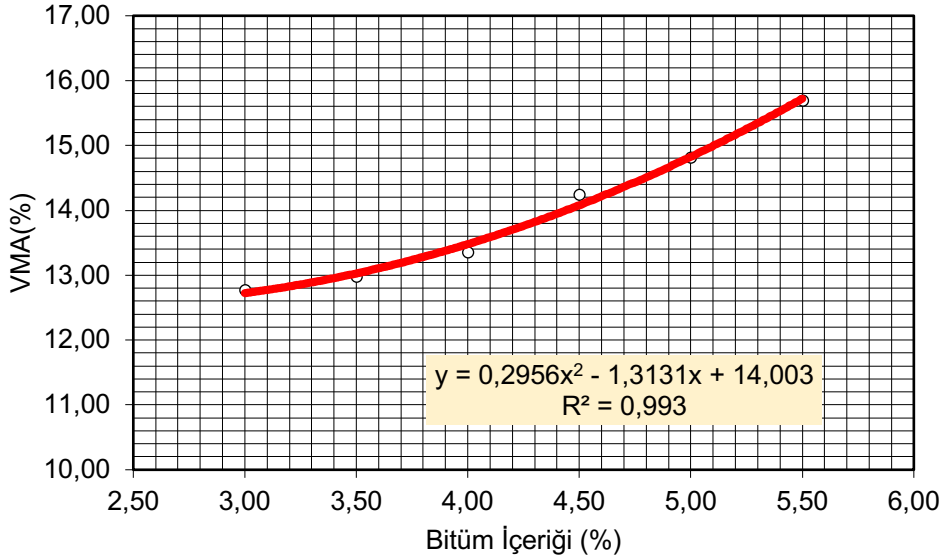
Şekil 4.56. Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin stabilite değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi



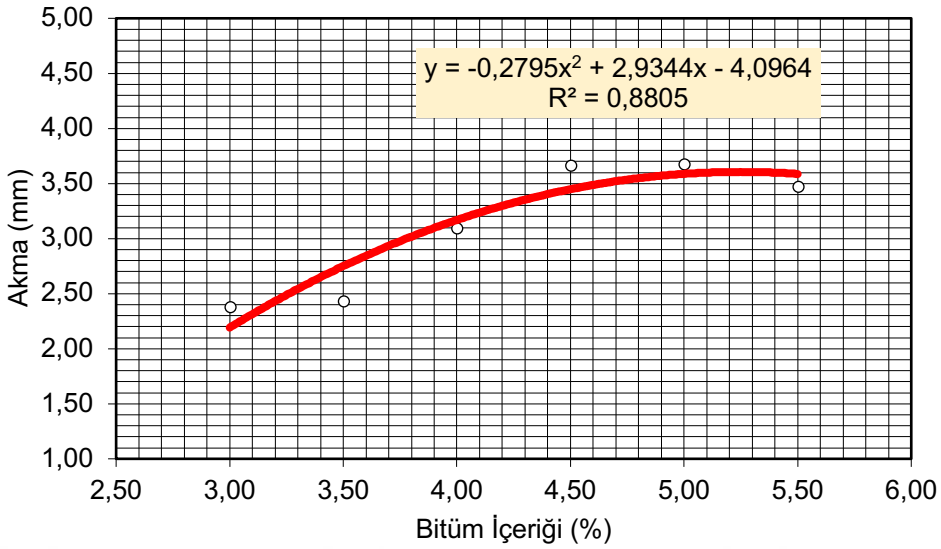
Şekil 4.57. Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin Dp değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi



Şekil 4.58. Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin Vf değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi



Şekil 4.59. Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin VMA değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi



Şekil 4.60. Marshall tasarım kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin akma değerlerinin bitüm yüzdesine göre değişimi

Şekil 4.55'de numunelerin Vh değerleri incelendiğinde %3,0 bitüm içeriğinde hazırlanan numunelerin boşluk oranının %5,8 olduğu ve numuneler arasında en yüksek Vh değerine sahip olduğu görülmüştür. Marshall numunelerindeki artan bitüm içeriği ile beraber beklendiği şekilde boşluk oranı azalmaktadır. Bu bağlamda en düşük boşluk oranı %5,5 bitüm içeriğine sahip Marshall briketlerinde ortalama en yüksek değere sahip olduğu, %5,5 bitüm içeriğinde ise bu değerin 3,60 olarak elde edildiği görülmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere Vh değeri %3-%5 arasında tercih edilmekle birlikte bu çalışma kapsamında Vh =%4 boşkuk oranına denk gelen bitüm yüzdesi %4,50 olarak elde edilmiştir. Bu bağlamda elde edilen %4,5 bitüm içeriği, asfalt karışım numuneleri için optimum bitüm oranı olarak değerlendirilmiştir.

Marshall numunelerinin Şekil 4.56'da verilen stabilite değerleri göz önünde bulundurulduğunda bitüm içeriğinin artışı ile birlikte stabilite değerinin belirli bir değere kadar artış gösterdiği ve daha sonra artan bitüm yüzdesi ile birlikte azalma eğilimine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum yüksek bitüm yüzdelerinde, karışım içerisinde baskın duruma geçen bitüm fazı ile birlikte stabilite değerinin

azalması ile açıklanabilir. Benzer şekilde, geçmiş dönem çalışmaları karışım içeriğindeki yüksek bitüm oranlarının stabilite problemleri yaratabileceğine değinmiştir.

Çizelge 4.22'de saf bitüm ve %3, %5, %7 ve %9 CAZN içeriklerinde ve optimum bitüm oranında hazırlanan asfalt karışım numunelerinin stabilite, akma, Vf, VMA ve Dp değerleri yer almaktadır. Değerler incelendiğinde saf bitüm için tüm Marshall kriterlerin KTŞ'de yer alan sınırlar içerisine denk geldiği görülmektedir. Çizelgede yer alan değerler ve şekillerde verilen trend eğrilerine ilişkin denklemler incelendiğinde tasarım sonuçlarının yüksek R^2 değerleri ile tutarlı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.22 incelendiğinde CAZN modifiye bitüm ile hazırlanan Marshall numunelerinin stabilite değerlerinin bitüm içeriğindeki CAZN oranının artışı ile arttığı görülmektedir. Bu durum CAZN modifiyerinin asfalt karışım performansı üzerinde olumlu etki yaptığını göstermektedir. Değerler incelendiğinde, incelenen tüm numunelerin KTŞ'de yer alan şartname sınır değeri 900 kgf'den daha yüksek olduğu bulgusuna ulaşılmıştır.

Benzer şekilde incelenen çalışma kapsamında Marshall numunelerinin akma değeri bitüm içeriğindeki CAZN oranı ile pozitif yönde ilişkiye sahiptir. Bu bağlamda artan CAZN oranı ile akma değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Öte yandan B-9CAZN bağlayıcısı ile hazırlanan asfalt karışım numunesi incelendiğinde akma, VMA ve Vf parametrelerine ilişkin değerlerin şartname sınırlarının dışında kaldığı görülmektedir. Bu bağlamda asfalt karışımda kullanılabilirlik açısından değerlendirildiğinde %5 - %7 bitüm modifikasyon aralığında CAZN kullanımının asfalt karışım performansı açısından uygun olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 4.22. Saf ve CAZN modifiye bitümler ile hazırlanan Marshall numunelerine ilişkin performans değerleri.

Marshall Dizayn Parametreleri	Şartname Kriterleri	Bağlayıcı				
		B	B-3CAZN	B-5CAZN	B-7CAZN	B-9CAZN
Stabilite (kgf)	≥ 900	961	980	1014	1050	1105
Akma (mm)	2-4	3,4	3,6	3,7	4,2	4,6
Vf (%)	65-75	72	69	71	75	76
VMA (%)	14-16	14,2	14,8	15,3	15,9	16,4
Dp	-	2,31	2,32	2,33	2,33	2,31

4.4.2. ITS deney sonuçları

Tez çalışmasında CAZN modifiyerinin asfalt karışım numunelerinin ITS değerlerine etkisi ve nem koşullandırması sonucunda ITS değerlerinin değişimi dolaylı çekme testleri ile analiz edilmiştir. Numuneler nem koşullandırmasının sağlanması amacı ile doygun yüzey kuru halde 72 saat 40 ºC sıcaklıkta bekletilmiştir. Deneyler Marshall yükleme cihazına ITS aparatının eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir ve deney sonucunda ITS değerleri kPa cinsinden kaydedilmiştir.

Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24'de sırası ile orijinal ve nem hasarına uğratılmış Marshall numunelerinin ITS değerleri ve numunelere ilişkin özellikler sunulmuştur.

Çizelge 4.23. Saf ve CAZN modifiye bitümlerin ITS değerleri

Bağlayıcı	Briket No	h (mm)	Ort. h (mm)	d (mm)	P_{maks} (kg/cm^2)	Ort. P_{maks}	ITS (kPa)
B	1	61,2	61,8	101,6	817	821	832
	2	63,4			828		

	3	60,7			820		
B-3CAZN	4	62,1	61,9		957	972	983
	5	62,2			988		
	6	61,5			972		
B-5CAZN	7	61,3	61,2		1041	1057	1082
	8	61,3			1075		
	9	60,9			1056		
B-7CAZN	10	60,6	61,3		1115	1119	1143
	11	61,5			1122		
	12	61,7			1121		
B-9CAZN	13	62,2	63		1120	1140	1133
	14	63,8			1165		
	15	63,0			1137		

Sonuçlar incelendiğinde, saf bitüm ile hazırlanan asfalt karışım numunelerine kıyasla CAZN modifiye bitüm ile hazırlanan numunelerin ITS dayanımlarındaki iyileşmeler görülmektedir.

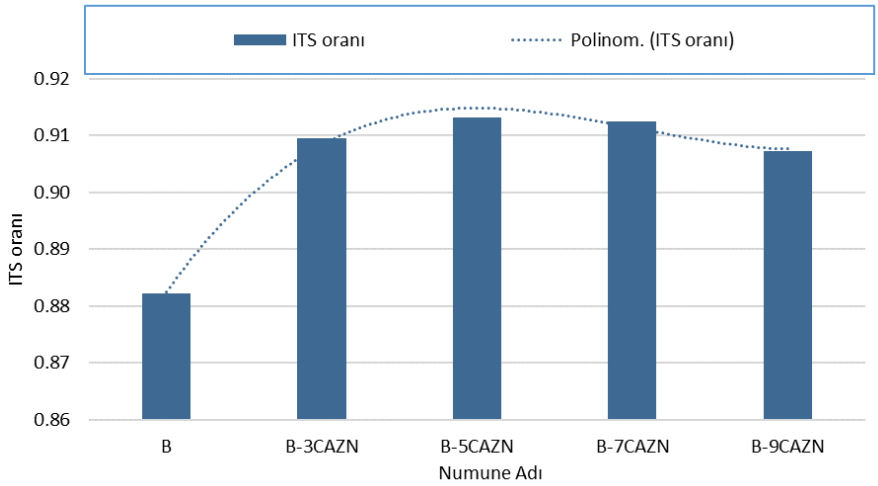
Bu hususta B-3CAZN ile üretilen Marshall numunesinin ITS dayanımı saf bitüme kıyasla 1,181 kat artış göstermiştir. Bu değerler B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN numuneleri için sırası ile 1,300, 1,373 ve 1,361 olarak elde edilmiştir. En yüksek ITS dayanımı B-7CAZN numunesinde 1143 kPa olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.24'de verilen ITS değerleri incelendiğinde koşullandırma sonrası ITS dayanımlarının tüm numuneler için azaldığı görülmektedir. Öte yandan bu azalma CAZN oranındaki artış ile birlikte belirginleşmektedir. Saf bitümün koşullandırma sonrası ITS değeri 733 kPa olarak elde edilirken, B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN numuneleri için ilgili ITS değerleri sırası ile 894 kPa, 975 kPa, 1035 kPa ve 1022 kPa olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.24. Saf ve CAZN modifiye bitümlerin nem koşullandırması sonrası ITS değerleri

Bağlayıcı	Briket No	h (mm)	Ort. h (mm)	d (mm)	P_{maks} (kg/cm^2)	Ort. P_{maks}	ITS (kPa)
B	1	61,5	62,0	101,6	724	726	733
	2	62,8			710		
	3	61,9			744		
B-3CAZN	4	63,1	62,6		880	894	895
	5	62,5			910		
	6	62,3			893		
B-5CAZN	7	61,7	61,8		958	975	988
	8	60,9			987		
	9	62,8			975		
B-7CAZN	10	62,7	62,2		1033	1035	1043
	11	60,5			1045		
	12	63,4			1027		
B-9CAZN	13	62,1	62,3		1021	1022	1028
	14	63,0			1018		
	15	62,0			1026		

Bağlayıcıların koşullandırma öncesi ve sonrası ITS değerlerindeki değişim Eşitlik 3.33'de verilen ITS oranı parametresi kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.61'de paylaşılmıştır.



Şekil 4.61. Marshall dizayn kriterlerine göre hazırlanmış numunelerin ITS oranı değişimleri

ITS oranı değişimleri incelendiğinde CAZN modifiye bitümlerin nem koşullandırmasından saf bitüme kıyasla daha az etkilendiği görülmektedir. Bu bağlamda, daha yüksek ITS oranları nem hasarı kaynaklı daha düşük ITS kaybı ile ilişkilendirilebilir. Çalışma kapsamında en düşük ITS oranı değeri 0,882 ile saf bitümde ile üretilen karışım numunesinde elde edilirken, en yüksek ITS oranı B-7CAZN numunesi ile üretilen karışımda 0,912 olarak kaydedilmiştir. B-3CAZN ile B-5CAZN numunelerinin ITS oranları arasında belirgin bir fark görülmezken, %7 CAZN içeriğinden itibaren ITS oranı değerlerinde bir miktar azalma görülmüştür.

5. BULGULAR

Tez çalışmasında $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal stearatlarından harmanlanan kompozit malzemenin bitüm modifikasyonunda kullanımının araştırılması ve modifiye bitümler ile üretilen asfalt karışım numunelerinin mühendislik performanslarının etraflıca araştırılması planlanmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel tasarım, metodoloji ve analizler ile tespit edilen önemli bulgular bu bölümde paragraflar halinde verilmiştir.

Optimum $CaSt_2$/$ZnSt_2$ kompozisyonunun belirlenmesinde quadratik x lineer kombine deneysel tasarım metodolojisinden faydalanılmıştır. Metodolojide kullanılan kombine modelin standart hatası 0,5 ile 1,5 arasında değişiklik göstermiştir. Kullanılan model performansı R^2, Adj. R^2, Pred. R^2 parametreleri ile birlikte değerlendirilmiş, performans metrikleri incelendiğinde quadratik x lineer kombine modelin G' parametresinin optimizasyonundaki determinasyon katsayısı değeri 0,93 ile oldukça yüksek bulunmuştur. Bu bağlamda diğer yanıt değişkenleri olan G'' ve PI parametrelerine ilişkin R^2 değerleri sırası ile 0,81 ve 0,58 olarak elde edilmiştir.

Quadratik x lineer kombine tasarım modelinin gerçek ve tahmini değerler arasında kurduğu ilişki göz önüne alındığında, modelin bitümlü bağlayıcının viskoelastik davranış kabiliyetini G' ve G'' parametrelerini kullanarak oldukça iyi karakterize ettiği bulgusuna ulaşılmıştır. Deneysel tasarım sonuçlarına göre $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanının bileşim kompozisyonu değerlendirildiğinde yazılım tarafından optimize edilen tüm alternatiflerdeki $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ oranları neredeyse eşit veya göz ardı edilebilecek kadar yakın bulunmuş, bu hususta optimum $CaSt_2$/$ZnSt_2$ kompozisyonu %50 $CaSt_2$ ve %50 $ZnSt_2$ olarak kaydedilmiştir.

Geleneksel test sonuçları %50 $CaSt_2$ ve %50 $ZnSt_2$ bileşen oranlarında hazırlanan CAZN modifiyerinin, saf bitümün penetrasyon değerini azalttığını ve yumuşamama noktası değerinde önemli artışa yol açtığını göstermiştir. Saf bitüme sırası ile %3, %5, %7 ve %9 CAZN ilavesi ile penetrasyon değerinde sırası ile %

3,38, % 8,92, % 7,01 ve %22 oranında azalma meydana gelmiştir. CAZN ilavesi ile birlikte bitümlü bağlayıcının yumuşama noktasının arttığı, %6 ve üzeri modifikasyon yüzdesinde bu artışın daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Saf bitüm ile karşılaştırıldığında %3, %5, %7 ve %9 CAZN modifiye bitümlerin yumuşama noktası değerleri sırası ile 1,08, 1,14, 1,2 ve 1,26 kat yüksek bulunmuştur.

RTFOT ile kısa dönem yaşlandırma prosesi sonucunda saf ve CAZN modifiyeli bitümlerin beklenildiği üzere yaşlanma sonrası sertleştiği görülmüş, bu sertleşmenin yaşlanma prosesinde numunelere uygulanan havadan kaynaklı oksidasyon ve düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin yüksek sıcaklık etkisi ile buharlaşması ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Numunelerin RTFOT sonrası kütle kaybı değerleri şartname kriterlerine uygun bulunmuştur. RP parametresi incelendiğinde CAZN ilavesinin bağlayıcıların RP değerinde azalmaya yol açtığı bulgusuna ulaşılmış, KGM'nin önerdiği minimum %50 RP değerini ise tüm numunelerin karşıladığı görülmüştür.

Depolama stabilitesi sonuçlarına göre bağlayıcıların koşullandırma sonrası alt ve üst tabakaları arası penetrasyon farkı maksimumum 2 mm^{-1} olarak bulunmuş, ilgili tabakalar arası yumuşama noktası farkı ise maksimum 1,5°C olarak kaydedilmiştir. Bu doğrultuda CAZN modifiyerinin bitümlü bağlayıcı ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. Nitekim $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal stearatlarının oldukça yakın olan özgül ağırlık değerleri bu durumu desteklemektedir.

Brookfield DV II ro cihazı ile 135°C ve 165°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen RV deneylerinin sonuçları CAZN modifiyerinin bağlayıcının yüksek sıcaklıklardaki akış davranışına olumsuz etki yapmadığı görülmüştür. Karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları incelendiğinde CAZN modifiyerinin %3 modifikasyon oranında üretim sıcaklıklarını bir miktar düşürdüğü, %4 'den %8 modifikasyon oranına kadar neredeyse hiç etkilemediği, %9 ve %10 modifikasyon oranlarında ise çok az arttırdığı görülmüştür

CAZN modifikasyonunun 135 ºC ve 165 ºC sıcaklıklarda bitüme sağladığı düşük viskozite değerleri, yüksek işlenebilirliğe işaret etmiştir. Bununla beraber düşük karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları ile CAZN modifiyerinin yüksek karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları ile sonuçlanan polimer modifiye bitüm uygulamalarına göre daha ekonomik ve çevreci olarak değerlendirilmiştir.

Yüksek sıcaklık performans analizi sonuçları modifiye CAZN modifiye bitümlerin yüksek sıcaklıklarda elastik davranış kabiliyetinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Bunun bir sonucu olarak modifiye bitümlü bağlayıcıların Superpave teknik şartnamesine göre yüksek sıcaklık performans sınıflarında artışlar görülmüştür.

Modifiye bitümlerde CAZN oranındaki artış G*/sinδ değerini arttırmıştır. Bulgular, saf bitümün yenilme sıcaklığı olan 64ºC sıcaklık için tekerlek izi parametresinin %3, %5, %7 ve %9 CAZN modifikasyon oranları için saf bitüme kıyasla sırası ile 1,25, 1,76, 1,86 ve 2,71 kat arttığını göstermiştir.

Tez çalışması kapsamındaki DSR analizleri CAZN modifiye bitümlerde sıcaklık artışı ile birlikte δ^o değerinde meydana gelen azalmayı önemli bir bulgu olarak ortaya koymuştur. Bu durum daha yüksek CAZN içeriği ile daha belirgin hale gelmiştir. Güncel literatürde benzer faz açısı düşüşlerine nadir olarak rastlansa da bu durumun nedeni ile ilgili net bir bulgu ortaya koyulmamıştır. Ayrıca sabit sıcaklıkta, gerilme ile gerilim arasındaki zamansal gecikmeyi temsil eden δ^o değerlerinin tüm sıcaklıklar için saf bitüme kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum daha yüksek modifikasyon oranlarında daha belirgindir.

Çalışma kapsamında kullanılan saf bitümün yüksek sıcaklık sınıf PG 64-Y olarak belirlenmiştir. Orijinal numune için 1,0 kPa ve RFTOT kalıntısı numuneler için 2,2 kPa limit değerlere göre %3 CAZN modifikasyonu bitümün yüksek sıcaklık PG sınıfını 1 kademe arttırmış ve PG 64-Y'den PG 70-Y seviyesine taşımıştır. Bu değerler %4, %5, ve %6 modifikasyon oranı için PG 76-Y olarak elde edilmiş olup

%7 ve daha yüksek modifikasyon oranı için Superpave teknik şartnamesine göre maksimum yüksek sıcaklık performans sınıfı olan PG 82-Y derecesine ulaşılmıştır.

Saf ve CAZN metal stearat kompoziti ile modifiye edilen bitümlerin 19 ºC, 22 ºC, 25 ºC ve 28 ºC sıcaklıklardaki G*sinδ değerinin incelenen tüm test sıcaklıklarında azaldığı belirlenmiştir. Bu durum CAZN modifikasyonunun modifiye bağlayıcının yorulma performansına olumlu etki yaptığını göstermiştir. Bu bağlamda, G*sinδ parametresinin limit değeri olan maksimum 5000 kPa kriterine göre %6 ve daha yüksek modifikasyon oranları için 19 ºC, %5 ve daha düşük modifikasyonlar için 22 ºC değerleri bağlayıcıların kritik yorulma limitini aşmadan kullanılabileceği sıcaklıklar olarak belirlenmiştir.

Saf bitüme CAZN modifiyerinin ilavesi ile birlikte bağlayıcının düşük sıcaklık sünme sertliğinde artış meydana gelmiştir. Öte yandan, bitüm içerisindeki CAZN modifiyer yüzdesi ile St arasında belirgin bir ilişki kurulamamıştır. Bitüm yüzdesi ile St değerleri arasındaki ilişki -18 ºC test sıcaklığı için incelendiğinde %3 ve %4 modifikasyon oranlarında CAZN ilavesi ile St değerinde artış gözlemlenirken, %5 ve %6 modifikasyon oranında bir miktar azalma görülmüştür. Bununla beraber daha yüksek test sıcaklıklarında (örneğin -6°C) bu trend belirginliğini kaybetmiştir.

Çalışma kapsamında, test sıcaklığı ve m-değer arasında aynı yönde ilişki olduğu bulgusuna ulaşılmıştır. Bu bağlamda test sıcaklığının -16 ºC'den -18 ºC'ye düşürülmesi ile saf bağlayıcının m-değer parametresinde 1,54 kat azalma meydana gelmiştir. Değerler %3, %5, %7 ve %9 CAZN modifikasyon oranları için sırası ile 1,51, 1,34, 1,33, ve 1,32 şeklinde kaydedilmiştir. Bu bağlamda bitüm içeriğindeki CAZN artışı ile birlikte bitümün m-değerindeki sıcaklık bağımlılığının bir miktar azaldığı belirlenmiştir.

Superpave teknik şartnamesine göre değerlendirildiğinde, minimum 0,3 m-değer ve maksimum 300 mPa sünme sertliği kriterlerine göre CAZN modifikasyonunun saf bitümün düşük sıcaklık sınıfını %5 ila %8 modifikasyon

oranı aralığında 1 kademe iyileştirdiği, ilgili aralık dışında kalan modifikasyon oranlarında bağlayıcının düşük sıcaklık sınıfında bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

CAZN modifiyerinin bitümün tekerlek izinde oturma deformasyonuna karşı etkisi ve tekrarlı yükleme ve geri toparlama döngüleri altında bağlayıcının elastik davranış potansiyeli ile etkileşimi MSCR testleri ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçları modifiye bağlayıcıda CAZN oranı ile doğru orantılı olarak Jnr değerlerinde azalmayı göstermiştir. Bu durum bağlayıcının deformasyon direncinde artış olduğu bulgusunu ortaya koymuştur.

Analizlerde numunelere uygulanan 1 sn'lik yükleme süreli gerilmenin 0,1 kPa'dan 3,2 kPa'ya çıkartılması ile saf bitümün Jnr değeri 52 ºC, 58 ºC ve 64 ºC sıcaklıklar için 1,05, 1,02 ve 1,05 kat artarken bu değerler B-3CAZN bağlayıcısı için 1,15, 1,38 ve 1,24 olarak kaydedilmiş, B-7CAZN bağlayıcısı için ise 1,77, 3,27 ve 3,26 olarak elde edilmiştir.

Modifiye bağlayıcıdaki CAZN içeriğinin Jnr üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde tüm modifikasyon yüzdelerinde Jnr değerlerinin CAZN ilavesi ile azaldığı görülmüş bu trendin yüksek sıcaklıklarda bitüm fazının viskoz davranış eğilimi ile belirginleştiği tespit edilmiştir. 64ºC test sıcaklığında ve 0,1 kPa gerilme seviyesinde modifiye bağlayıcıların Jnr değerleri saf bitüme kıyasla %3, %5, %7 ve %9 modifikasyon oranları için sırası ile 1,53, 4,24, 9,91 ve 10,78 kat azalmıştır. Bu değerler 58 ºC test sıcaklığında ilgili numuneler için sırası ile 1,69, 3,55, 8,93 ve 11,60 olarak elde edilirken, 52 ºC test sıcaklığında 1,31, 2,48, 4,27 ve 6,72 şeklinde bulunmuştur. İlgili değerler MSCR yüksek sıcaklık sınıfında belirleyici kriter olan 3,2 kPa stress seviyesi altında saf bitüme kıyasla test sıcaklığı 64 ºC iken 1,31, 2,08, 3,19 ve 4,71 kat olarak elde edilmiş, test sıcaklığı 58 ºC iken 1,24, 1,91, 2,78 ve 5,54, test sıcaklığı 52 ºC iken 1,19, 2,00, 2,53 ve 5,81 olarak kaydedilmiştir.

MSCR testlerinden elde edilen bir diğer kritik parametre olan %R değerinin değişimi incelendiğinde, bitümlü bağlayıcı içerisindeki CAZN modifiyer miktarını

artması %R değerinin arttığı görülmüştür. Bu bağlamda 3,2 kPa stress seviyesinde 52 °C, 58 °C, ve 64 °C sıcaklık değerlerinde modifiyer oranındaki artış %R değerlerini belirgin bir şekilde arttırırken, 70 °C ve üzeri sıcaklıklarda bu trend plato eğilimi göstermiş ve numunelerin %R değerleri birbirlerine yaklaşmıştır.

%R değerleri saf bitüme kıyasla 52 °C, 58 °C, ve 64 °C sıcaklıklarda B-3CAZN bitümünün % 1,98, 3,54 ve 5,89 kat artarken, B-5CAZN ve B7CAZN bitümlerinin 58 °C, ve 64 °C ve 70 °C sıcaklıklarda B-3CAZN bitümüne göre %R değerleri sırası ile ilgili sıcaklık değerlerinde 2,10, 2,65, 1,91 ve 3,98, 5,31, 5,58 kat artmıştır.

%35 hasar kriterine göre bağlayıcıların LAS incelendiğinde CAZN ilavesi ile modifiye bağlayıcıların yorulma ömründe önemli iyileşmeler tespit edilmiştir. Bu bağlamda γmaks = %2.5 için B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN bağlayıcıların yorulma ömürleri saf bitüme kıyasla sırası ile 1,46, 2,44, 2,49 ve 2,82 kat artmıştır. Bu değerler γmaks = %5 için 1,43, 2,15, 2,18 ve 2,42 olarak kaydedilmiş ve γmaks = %15 için 1,37, 1,74, 1,76 ve 1,90 olarak belirlenmiştir. Bulgular dikkate alındığında CAZN modifikasyonunun yorulma ömrüne etkisinin daha düşük gerinim genliği değerleri için daha belirgin olduğu tespit edilmiştir.

LAS sonuçları daha yüksek γmaks değerlerinde incelenen bitümlerinin yorulma ömürlerinin kritik bir şekilde azaldığını ortaya koymuştur. Örneğin, saf bitümün γmaks = %5 ve γmaks = %15 değerleri için yorulma ömrü γmaks = %2.5'ye kıyasla 9,31 ve 319,13 kat azalırken, bu değerler B-7CAZN numunesi için 6,49 ve 231,66, B-9CAZN numunesi için 3,84 ve 172,99 olarak kaydedilmiştir. Çizdirilen polynomiyal eğriler γmaks = %5 için %9, γmaks = %15 için %8 modifikasyon oranından sonra başlayan Nf değerlerindeki düşüş trendini göstermiştir. Çalışma kapsamından elde edilen bulgular A parametresinin B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN numunelerinde saf bitüme kıyasla 1,51, 2,90, 2,97 ve 3,47 kat arttığını ve B parametresinin saf bitüme kıyasla 1,009, 1,059, 1,060 ve 1,068 kat arttığını göstermiştir.

FTIR spektrallerinden elde edilen bulgular modifiyer içeriğindeki artış ile birlikte transmitans yoğunluklarının arttığını göstermiştir. Transmitans spektrum yüzdelerinin incelenmesi, alifatik metil ve metilen gruplarındaki sp^3 C-H titreşimlerine atfedilen belirgin ikiz piklerin varlığını göstermiştir. Ayrıca bulgular, 1230 cm^{-1} ile 1270 cm^{-1} arasındaki spektral bölgede ester gruplarına karşılık gelen birçok bandın varlığını göstermiştir.

CAZN modifiyeli bağlayıcıların absorbans spektrumları 3450 cm^{-1} civarındaki O-H gerilme titreşimleri bölgesinde modifiye bağlayıcı ile saf bağlayıcı arasında belirgin bir ayrım olduğunu ortaya çıkartmıştır. CAZN modifiyeli bağlayıcılarda bu bölgedeki önemli ölçüde daha yüksek absorbsiyon hidroksil gruplarının varlığı ile ilişkilendirilmiştir. FTIR analizlerinden elde edilen bir diğer bulgu, 3000 cm^{-1}'in üzerindeki bölgede gözlenen gerilme titreşiminin tipik olarak bitümün viskoelastik davranışı için kritik olarak tanımlanan -H bağlarının varlığı olarak belirlenmiştir.

$CaSt_2$/$ZnSt_2$ ile bitüm karmaşık yapısı arasındaki etkileşimlerin aromatik yapı içindeki konjuge C=C bağları üzerindeki etkisi 1600 cm^{-1} ila 1580 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} ila 1540 cm^{-1} aralığındaki pikler ile tanımlanmıştır. Ayrıca bu bölgede N-H bükülmesine atfedilen bandlar gözlemlenmiştir.

SEM analiz sonuçları CAZN modifiyerinin bitüm içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir. CAZN metal stearat kompozitinin bitüm içerisinde 10 µm - 30µm aralığında değişen boyutlarda konglomeralar halinde bulunduğu gözlemlenmiştir.

Metal sabunlarının münferit olarak ve her iki metal sabununun harmanlanması ile elde edilen kompozit malzemenin yüzey morfolojisi değerlendirildiğinde; $CaSt_2$'nin yumuşak geçişlere sahip 2 µm ila 5 µm aralığında değişen çıkıntılı bir morfolojiye sahip olduğu, $ZnSt_2$'nin maksimum dane boyutunun 10 µm'den daha küçük olduğu ve hazırlanan $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanının ise daha küçük dane boyutuna

sahip olduğu, daha az gözenekli olduğu ve daha düşük mikro pürüzlülüğe sahip olduğu bulgusuna ulaşılmıştır.

TA Instruments Q20 cihazı ile 0.2 µW hassasiyette gerçekleştirilen DSC analizleri, genel olarak bağlayıcı numunelerindeki ısı akışının CAZN oranına bağlı olarak incelenen sıcaklık aralığı içerisinde değiştiğini göstermiştir. Bulgular, CAZN modifiyeli bitümün yaklaşık 50°C ila 60°C sıcaklık aralığında bir faz geçişi sergilediğine işaret etmiştir.

Ayrıca DSC analizleri, modifiye bitümdeki CAZN oranının artması ile Tg değerinin azaldığını göstermiştir. Bu bağlamda modifiye bağlayıcıların Tg değerleri 40°C - 50°C aralığında değişmiş ve modifiye bağlayıcılardaki olası düzensiz moleküller fazla ilişkilendirilmiştir. CAZN modifiyeli bitümlerin sıcaklık artışı için daha yüksek enerji gereksinimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, modifiye bitümün sıcaklık değişimlerine uğraması için daha yüksek miktarda enerji gerektirmesi nedeniyle iyileşmiş termal stabiliteye atfedilmiştir.

Marshall dizayn yöntemine göre hazırlanan asfalt karışım numunelerinin tasarım parametrelerine ilişkin değerler asfalt karışım içeriğindeki bitüm oranının artması ile birlikte boşluk oranının azaldığını göstermiştir. Bu bağlamda en yüksek boşluk oranı %3,0 bitüm içeriğinde Vh = %5,8 olarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında optimum bitüm yüzdesinin tayininde Vh =%4 boşluk oranını sağlayan bitüm içeriği %4,50 olarak elde edilmiştir.

Saf bitüm ve %3, %5, %7 ve %9 CAZN içeriklerinde ve optimum bitüm oranında hazırlanan asfalt karışım numunelerinin stabilite, akma, Vf, VMA ve Dp değerleri karşılaştırıldığında Marshall stabilite değerinin bitüm içeriğindeki CAZN oranının artışı ile arttığı belirlenmiştir. Bu bağlamda incelenen tüm numuneler minimum 900 kgf şartını sağlamıştır. Bu durum CAZN modifiyerinin asfalt karışım performansı üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu bulgusuna ulaştırmıştır.

Bununla beraber, B-9CAZN bağlayıcısı ile hazırlanan asfalt karışım numunelerinin akma, VMA ve Vf değerleri şartname limitlerinin dışında kalmıştır. Sonuçlar dikkate alındığında CAZN modifiye bitümün asfalt karışımda kullanılabilirliğinin sağlanması adına %5 - %7 modifikasyon aralığının tercih edilmesi önerilmiştir.

ITS sonuçlarına göre B-3CAZN bitümü kullanılarak üretilen karışım numunelerinin dolaylı çekme dayanımı saf bitüme kıyasla 1,181 kat artış göstermiştir. Bu değerler B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN numuneleri için sırası ile 1,300, 1,373 ve 1,362 olarak elde edilmiştir. Bu bağlamda, en yüksek ITS dayanımı B-7CAZN numunesinde 1143 kPa olarak elde edilmiştir.

Nem koşullandırmasının ITS değerine etkisi araştırıldığında koşullandırma sonrası ITS dayanımlarının tüm numuneler için azaldığı tespit edilmiştir. Öte yandan bu azalma oranın CAZN içeriğindeki artış ile birlikte belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Bu durum CAZN modifiyerinin hidrofobik yapısı ile ilişkilendirilmiştir. Bu hususta saf bitümün koşullandırma sonrası ITS değeri 734 kPa olarak elde edilirken, B-3CAZN, B-5CAZN, B-7CAZN ve B-9CAZN numuneleri için ilgili ITS değerleri sırası ile 894 kPa, 988 kPa, 1043 kPa ve 1028 kPa olarak kaydedilmiştir.

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında CaSt2 ve ZnSt2 metal stearatlarının harmanlanması ile üretilen kompozit malzemenin bitüm modifiyeri olarak kullanımı etraflıca araştırılmış, CAZN modifiyerinin bitüm ve bitümlü karışımların mühendislik performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda tez çalışmasının çerçevesi; (1) optimum CaSt2 ve ZnSt2 bileşen oranlarının belirlenmesi, (2) optimum kompozisyonda hazırlanan CAZN metal stearat kompozitinin saf bitümün fiziksel, reolojik, termal, kimyasal ve mikromorfolojik karakteristiklerine etkisinin tespit edilmesi ve son olarak (3) CAZN modifiye bitümler ile üretilen asfalt karışım numunelerinin mühendislik performansının incelenmesi olarak üç ana başlıkta toplanmıştır.

Çalışma çerçevesi doğrultusunda tez çalışmasının birinci aşamasında CAZN metal stearat harmanının optimum bileşen kompozisyonu Design Expert 10.0.3 yazılımı aracılığı ile quadratik x lineer kombine dizayn modeli kullanılarak belirlenmiştir. Optimizasyonda bitümlü bağlayıcının viskoelastik ve termoplastik özelliklerinin (en iyilenmesi) başka bir şekilde ifade et hedeflenmiştir. Modellemede giriş parametreleri olarak bitüm içerisindeki CAZN yüzdesi ve CAZN kompozisyonundaki $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ proporsiyonları dikkate alınmıştır. Yanıt değişkenleri, bitümlü bağlayıcının viskoelastik özelliklerini temsilen 64°C test sıcaklığında DSR sonuçlarından elde edilen G’ ve G’’ ile bağlayıcının ısıl değişimlere karşı hassasiyetin bir göstergesi olarak PI parametresi olarak belirlenmiştir. Modelleme sonuçları istatistiksel olarak %95 güven aralığında en uygun bileşim $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ kompozisyonunun %50 - %50 olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında %50 CaSt2 ve %50 ZnSt2 bileşen oranlarında hazırlanan CAZN modifiyeri ağırlıkça %3 ila %10 aralığında bitümlü bağlayıcıya modifiyer olarak eklenmiş ve üretilen numuneler kapsamlı bir deneysel prosedüre tabi tutulmuştur. Bu hususta saf ve CAZN modifiyeli bağlayıcıların fiziksel özellikleri geleneksel test metodları (yumuşama noktası, penetrasyon vb.) ile

belirlenmiştir. Bununla beraber numuneler Superpave bağlayıcı şartnamesinde yer alan düşük ve yüksek sıcaklık reolojik karakterizasyon yöntemleri (BBR, DSR ve RV), kısa ve uzun dönem yaşlandırma simülasyonları (RTFOT ve PAV) ile MSCR ve LAS gibi ileri reolojik testlerle analiz edilmiştir. Ayrıca, CAZN modifiyeri ile bitüm arasındaki uyumluluk depolama stabilitesi prosedürü takip edilerek belirlenmiş, saf ve modifiye bitümlerin kimyasal karakterizasyonu FTIR aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında bitüm numunelerinin termal davranışları DSC analizleri ile incelenmiş, saf ve modifiye bitümlerin yüzey morfolojisinin tanımlanması SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında saf bitüm ve ağırlıkça %3, %5, %7 ve %9 oranlarında metal stearat harmanları ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcıların asfalt karışımdaki performansları Marshall dizayn parametreleri (Dp, Vh, Vf, VMA, akma ve stabilite) ile incelenmiş karışımda kullanılabilecek optimum bitüm yüzdesi tayin edilmiştir. Bununla beraber, üretilen Marshall briketlerinin dolaylı çekme dayanımları ve nem koşullandırması sonrası dolaylı çekme dayanımları ITS testleri ile analiz edilmiştir.

Bir önceki kısımda sıralanan önemli bulguların yanısıra bu tez çalışmasının güncel literatüre katkıları aşağıda paragraflar halinde sıralanmıştır.

Çalışmada PVC üretiminde ısıl stabilizatör olarak sinerjik etkisi bilinen $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal stearatlarının kompozit şekilde bitüm modifiyeri olarak kullanımının bitüm reolojisi, kimyası, fiziksel özellikleri ve mikro yüzey morfolojisi üzerine etkilerinin yanı sıra, asfalt kaplamaların mühendislik performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu bakımdan yazarların bilgisi dahilinde çalışmanın bir örneği literatürde yer almamakta ve çalışma konu ile ilgili ilk özgün kaynak niteliği taşımaktadır.

Çalışmada bitüm modifiyeri olarak etkileri araştırılan metal stearat kompozitinin optimum $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşim kompozisyonu kombine bir deneysel tasarım modeli ile belirlenmiş ve ilgili modelin istatistiksel olarak anlamlılığı %95

güven aralığında test edilmiştir. Uygun deneysel tasarım metodolojilerinin nihai tasarıma ulaşmak için gerekli deney yükünü azalttığı literatürde sıklıkla örneklendirilmiştir. Bu bakımdan çalışmada kullanılan metodoloji hem zamansal hem de iş gücü anlamında çeşitli kazanımlar sağlamıştır.

Çalışma kapsamında bitüm – modifiyer etkileşiminin yalnızca modifiye bitümün performans karakteristiklerine etkisi göz önünde bulundurulmamış aynı zamanda bahsi geçen performans değişimlerine neden olabilecek kimyasal, termal ve mikromorfolojik değişimler derinlemesine incelenmiştir. Bu bağlamda çalışmadan elde edilen bulguların ileriki dönemde metal stearatları ile ilgili asfalt mühendisliği alanında gerçekleştirilecek araştırmalara kılavuzluk edebileceği düşünülmüştür.

Tez çalışmasının gerçekleştirildiği süre boyunca kazanılan deneyim ve çalışmadan elde edilen bulgular dikkate alındığında ileriki dönem çalışmaları için aşağıda paragraflar halinde sıralanan öneri ve limitasyonlar dikkate alınabilir.

Çalışma kapsamında $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ bileşen kompozisyonlarının belirlenmesinde quadratik x lineer deneysel tasarım metodolojisinden faydalanılmış, optimizasyonda olarak viskoelastik özelliklerin maksimize edilmesi ve termal stabilitenin sağlanması hedeflenmiştir. Güncel literatürde, tekrarlı deneysel yüklerden kaynaklı iş gücü ve zaman kaybını azaltmak amacı ile çeşitli optimizasyon modellerinin kullanıldığı bilinmektedir. Bu bakımdan gelecek dönem çalışmalarında, farklı amaçlara hizmet edecek uygun deneysel tasarım metodolojilerinin kullanılması ve bu amaçlar doğrultusunda belirlenecek yanıt değişkenleri ile metodolojilerin desteklenmesi önerilmektedir.

Çalışma kapsamında kullanılan CAZN modifiyeri, daha önce de değinildiği üzere $CaSt_2$ ve $ZnSt_2$ metal steratlarının harmanlanması ile elde edilmiştir. Alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin stearik asit, oleik asit veya palmitik asit gibi yağ asitleri ile tepkimeye sokulması ile elde edilen çok çeşitli metal sabunları bulunmaktadır. Bu bakımdan, ileriki dönem çalışmalarında farklı metal sabunlarının

münferit veya kompozit olarak bitüm ve asfalt karışım performansına etkisinin araştırılması bu konuda literatürde yer alan boşluğun doldurulmasında faydalı olacaktır.

Çalışma kapsamında $CaSt_2$/$ZnSt_2$ harmanları literatürde ıslak proses olarak da bilinen bileşenlerin yüksek sıcaklıkta eriyik halde karıştırılması ile elde edilmiştir. Kompozit üretiminde & sentezinde farklı üretim stratejilerinin yer aldığı bilinmektedir. Bu bakımdan gelecek dönemde gerçekleştirilecek çalışmalarda üretim koşullarının modifiye bitümdeki performans değişimlerine olan etkisinin araştırılması önemlidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdulrahman, S., Hainin, M. R., Satar, M. K. I. M., Hassan, N. A., & Al Saffar, Z. H. (2020). *Review on the potentials of natural rubber in bitumen modification.* Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.

Abo-Qudais, S. (2007). The effects of damage evaluation techniques on the prediction of environmental damage in asphalt mixtures. *Building and Environment, 42*(1), 288-296.

Ahmedzade, P. (2013). The investigation and comparison effects of SBS and SBS with new reactive terpolymer on the rheological properties of bitumen. *Construction and Building Materials, 38*, 285-291.

Al-Sabaeei, A., Yussof, N., Napiah, M., & Sutanto, M. (2019). A review of using natural rubber in the modification of bitumen and asphalt mixtures used for road construction. *Jurnal Teknologi, 81*(6), 81-88.

Alnadish, A. M., Katman, H. Y., Ibrahim, M. R., Gamil, Y., & Mashaan, N. S. (2023). A bibliometric analysis and review on the performance of polymer-modified bitumen.

Amer, M. W., Aljariri Alhesan, J. S., & Ghassan, A. B. (2022). Ultrasonic extraction of oil shale bitumen and study of its structural features using GC-MS and NMR techniques. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 1-18.

Baghini, M. S., Ismail, A., & Karim, M. R. B. (2015). Evaluation of cement-treated mixtures with slow setting bitumen emulsion as base course material for road pavements. *Construction and Building Materials, 94*, 323-336.

Baltacioğlu, H., & Balköse, D. m. (1999). Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. *Journal of Applied Polymer Science, 74*(10), 2488-2498.

Behnood, A., & Gharehveran, M. M. (2019). Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *European Polymer Journal, 112*, 766-791.

Bonemazzi, F., & Giavarini, C. (1999). Shifting the bitumen structure from sol to gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 22*(1-3), 17-24.

Bora, B., & Das, A. (2020). Estimation of binder quantity in a binary blend of asphalt binders using FTIR. *Transportation Research Procedia, 48*, 3756-3763.

Chaudhari, N. M. (2001). *Extended thermal stability of PVC*: University of Massachusetts Lowell.

Chen, S., Che, T., Mohseni, A., Azari, H., Heiden, P. A., & You, Z. (2021). Preliminary study of modified asphalt binders with thermoplastics: The Rheology properties and interfacial adhesion between thermoplastics and asphalt binder. *Construction and Building Materials, 301*, 124373.

Cong, L., Yang, F., Guo, G., Ren, M., Shi, J., & Tan, L. (2019). The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials, 225*, 1012-1025.

Cui, S., Sheng, Y., Wang, Z., Jia, H., Qiu, W., Temitope, A. A., & Xu, Z. (2022). Effect of the fiber surface treatment on the mechanical performance of bamboo fiber modified asphalt binder. *Construction and Building Materials, 347*, 128453.

Firoozifar, S. H., Foroutan, S., & Foroutan, S. (2011). The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen. *Chemical Engineering Research and Design, 89*(10), 2044-2048.

Galooyak, S. S., Dabir, B., Nazarbeygi, A. E., & Moeini, A. (2010). Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites. *Construction and Building Materials, 24*(3), 300-307.

Geçkil, T., Yunus, Ö., & İnce, C. B. (2020). Atık polietilen tereftalat (PET) ile modifiye edilmiş saf bitümün fiziksel, morfolojik ve ısıl özellikleri. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 32*(1), 157-166.

Gonzalez, O., Munoz, M., Santamarıa, A., Garcıa-Morales, M., Navarro, F., & Partal, P. (2004). Rheology and stability of bitumen/EVA blends. *European Polymer Journal, 40*(10), 2365-2372.

Gu, Q., Kang, A., Li, B., Xiao, P., & Ding, H. (2022). Effect of fiber characteristic parameters on the high and low temperature rheological properties of basalt fiber modified asphalt mortar. *Case Studies in Construction Materials, 17*, e01247.

Günay, T., & Ahmedzade, P. (2020). Physical and rheological properties of nano-TiO2 and nanocomposite modified bitumens. *Construction and Building Materials, 243*, 118208.

Günay, T., Katanalp, B. Y., Taştan, M., & Ahmedzade, P. (2023). A posterior hybrid ML optimization to analyze the relationship between high temperature rheological factors of the Superpave PG and improved PG+ asphalt specifications. *Construction and Building Materials, 401*, 132803.

Guo, M., Liang, M., Sreeram, A., Bhasin, A., & Luo, D. (2022). Characterisation of rejuvenation of various modified asphalt binders based on simplified chromatographic techniques. *International Journal of Pavement Engineering, 23*(12), 4333-4343.

Habib, N. Z., Kamaruddin, I., Napiah, M., & Isa, M. T. (2011). Rheological properties of polyethylene and polypropylene modified bitumen. *International Journal Civil and Environmental Engineering, 3*(2), 96-100.

Habib, N. Z., Kamaruddin, I., Tan, I. M., & Napiah, M. (2011). *The application of modern analytical techniques to study rheology and morphology of polymer modified bitumen.* Paper presented at the 2011 National Postgraduate Conference.

Hajikarimi, P., Shahsavari, H., Rahi, M., Sharif, F., & Nejad, F. (2018). *The effect of zinc stearate modification on aging characteristics of asphalt binder.* Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.

Han, M., Li, J., Muhammad, Y., Hou, D., Zhang, F., Yin, Y., & Duan, S. (2018). Effect of polystyrene grafted graphene nanoplatelets on the physical and chemical properties of asphalt binder. *Construction and Building Materials, 174*, 108-119.

Han, M., Li, J., Muhammad, Y., Yin, Y., Yang, J., Yang, S., & Duan, S. (2018). Studies on the secondary modification of SBS modified asphalt by the application of octadecyl amine grafted graphene nanoplatelets as modifier. *Diamond and Related Materials, 89*, 140-150.

Han, M., Muhammad, Y., Wei, Y., Zhu, Z., Huang, J., & Li, J. (2021). A review on the development and application of graphene based materials for the fabrication of

modified asphalt and cement. *Construction and Building Materials, 285*, 122885.

Hermans, J., Zuidgeest, L., Iedema, P., Woutersen, S., & Keune, K. (2021). The kinetics of metal soap crystallization in oil polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics, 23*(39), 22589-22600.

Hofko, B., Eberhardsteiner, L., Füssl, J., Grothe, H., Handle, F., Hospodka, M., . . . Scarpas, A. (2016). Impact of maltene and asphaltene fraction on mechanical behavior and microstructure of bitumen. *Materials and structures, 49*, 829-841.

Hou, X., Lv, S., Chen, Z., & Xiao, F. (2018). Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials. *Measurement, 121*, 304-316.

Imanbayev, Y., Bussurmanova, A., Ongarbayev, Y., Serikbayeva, A., Sydykov, S., Tabylganov, M., . . . Amangeldin, D. (2022). Modification of Bitumen with Recycled PET Plastics from Waste Materials. *Polymers, 14*(21), 4719.

Isacsson, U., & Zeng, H. (1997). Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt. *Construction and Building Materials, 11*(2), 83-91.

Iván, B., Turcsányi, B., Kelen, T., & Tüdös, F. (1990). Effect of metal stearate stabilizers on the thermal degradation of PVC in solution: The reversible blocking mechanism of stabilization. *Journal of Vinyl Technology, 12*(3), 126-135.

Izzo, F. C., Kratter, M., Nevin, A., & Zendri, E. (2021). A critical review on the analysis of metal soaps in oil paintings. *ChemistryOpen, 10*(9), 904-921.

Jew, P., Shimizu, J., Svazic, M., & Woodhams, R. (1986). Polyethlene-modified bitumen for paving applications. *Journal of Applied Polymer Science, 31*(8), 2685-2704.

Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. V., Rodriguez, V., Beers, K. L., Balazs, G. H., . . . Royer, S.-J. (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine pollution bulletin, 127*, 704-716.

Kabir, S. F., Mousavi, M., Hung, A. M., & Fini, E. H. (2022). High-sulfur bitumen amplifies the effect of polyphosphoric acid. *Fuel, 314*, 123128.

Kadkin, O. N., Mikhailova, A. N., Khafizov, N. R., Yuan, C., & Varfolomeev, M. A. (2022). A molecular mechanics and molecular dynamics study of the structural organization of Cu (II), Ni (II), Co (II), and Fe (II) stearates as potential catalysts for in situ upgrading of heavy oil. *Fuel, 313*, 123056.

Kandhal, P. S., & Koehler, W. S. (1985). *Marshall mix design method: current practices.* Paper presented at the Association of Asphalt Paving Technologists Proc.

Kapadia, P. R., Kallos, M. S., & Gates, I. D. (2015). A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology, 131*, 270-289.

Kaya, D., Topal, A., Gupta, J., & McNally, T. (2020). Aging effects on the composition and thermal properties of styrene-butadiene-styrene (SBS) modified bitumen. *Construction and Building Materials, 235*, 117450.

Khadivar, A., & Kavussi, A. (2013). Rheological characteristics of SBR and NR polymer modified bitumen emulsions at average pavement temperatures. *Construction and Building Materials, 47*, 1099-1105.

Khairuddin, F. H., Alamawi, M. Y., Yusoff, N. I. M., Badri, K. H., Ceylan, H., & Tawil, S. N. M. (2019). Physicochemical and thermal analyses of polyurethane modified bitumen incorporated with Cecabase and Rediset: Optimization using response surface methodology. *Fuel, 254*, 115662.

Koyun, A. N., Büchner, J., Wistuba, M. P., & Grothe, H. (2021). Laboratory and field ageing of SBS modified bitumen: Chemical properties and microstructural characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 624*, 126856.

Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in colloid and interface science, 145*(1-2), 42-82.

Li, R., Leng, Z., Partl, M. N., & Raab, C. (2021). Characterization and modelling of creep and recovery behaviour of waterborne epoxy resin modified bitumen emulsion. *Materials and structures, 54*, 1-12.

Liu, H., Zeiada, W., Al-Khateeb, G. G., Shanableh, A., & Samarai, M. (2021). Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test to characterize the rutting potential of asphalt binders: A literature review. *Construction and Building Materials, 269*, 121320.

Liu, K., Zhang, K., & Shi, X. (2018). Performance evaluation and modification mechanism analysis of asphalt binders modified by graphene oxide. *Construction and Building Materials, 163*, 880-889.

Loderer, C., Partl, M., & Poulikakos, L. (2018). Effect of crumb rubber production technology on performance of modified bitumen. *Construction and Building Materials, 191*, 1159-1171.

Loeber, L., Muller, G., Morel, J., & Sutton, O. (1998). Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel, 77*(13), 1443-1450.

Lu, X., Isacsson, U., & Ekblad, J. (1999). Phase separation of SBS polymer modified bitumens. *Journal of Materials in Civil Engineering, 11*(1), 51-57.

Lu, X., Soenen, H., Sjövall, P., & Pipintakos, G. (2021). Analysis of asphaltenes and maltenes before and after long-term aging of bitumen. *Fuel, 304*, 121426.

Lu, X., Uhlback, P., & Soenen, H. (2017). Investigation of bitumen low temperature properties using a dynamic shear rheometer with 4 mm parallel plates. *International Journal of Pavement Research and Technology, 10*(1), 15-22.

Luo, L., Chu, L., & Fwa, T. (2020). Molecular dynamics analysis of moisture effect on asphalt-aggregate adhesion considering anisotropic mineral surfaces. *Applied Surface Science, 527*, 146830.

Makowska, M., Hartikainen, A., & Pellinen, T. (2017). The oxidation of bitumen witnessed in-situ by infrared spectroscopy. *Materials and structures, 50*, 1-17.

Malakopoulos, A., Chatzigeorgiou, M., Boukos, N., & Salifoglou, A. (2021). Durability performance of Portland limestone cement mortar containing butyl and zinc stearate admixtures. *Materials and structures, 54*, 1-17.

Mangiafico, S., Di Benedetto, H., Sauzéat, C., Olard, F., Pouget, S., & Planque, L. (2016). Effect of colloidal structure of bituminous binder blends on linear viscoelastic behaviour of mixtures containing Reclaimed Asphalt Pavement. *Materials & Design, 111*, 126-139.

Maryoto, A., Sthenly Gan, B., Intang Setyo Hermanto, N., & Setijadi, R. (2020). Effect of calcium stearate in the mechanical and physical properties of concrete with PCC and fly ash as binders. *Materials, 13*(6), 1394.

Mozaffari, S., Tchoukov, P., Atias, J., Czarnecki, J., & Nazemifard, N. (2015). Effect of asphaltene aggregation on rheological properties of diluted athabasca bitumen. *Energy & Fuels, 29*(9), 5595-5599.

Navarro, F., Partal, P., García-Morales, M., Martín-Alfonso, M., Martinez-Boza, F., Gallegos, C., . . . Diogo, A. (2009). Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: a comparative analysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15*(4), 458-464.

Nazzal, M. D., Kaya, S., Gunay, T., & Ahmedzade, P. (2013). Fundamental characterization of asphalt clay nanocomposites. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics, 3*(1), 1-8.

Papirer, E., Bourgeois, C., Siffert, B., & Balard, H. (1982). Chemical nature and water/oil emulsifying properties of asphaltenes. *Fuel, 61*(8), 732-734.

Peng, C., Chen, P., You, Z., Lv, S., Zhang, R., Xu, F., . . . Chen, H. (2018). Effect of silane coupling agent on improving the adhesive properties between asphalt binder and aggregates. *Construction and Building Materials, 169*, 591-600.

Peng, C., Lu, L., You, Z., Xu, F., You, L., Miljković, M., . . . Hu, Y. (2022). Influence of silane-hydrolysate coupling agents on bitumen–aggregate interfacial adhesion: An exploration from molecular dynamics simulation. *International Journal of Adhesion and Adhesives, 112*, 102993.

Penki, R., & Rout, S. K. (2021). Next-generation bitumen: a review on challenges and recent developments in bio-bitumen preparation and usage. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.

Pipintakos, G., Lommaert, C., Varveri, A., & Van den Bergh, W. (2022). Do chemistry and rheology follow the same laboratory ageing trends in bitumen? *Materials and structures, 55*(5), 146.

Planche, J., Claudy, P., Létoffé, J., & Martin, D. (1998). Using thermal analysis methods to better understand asphalt rheology. *Thermochimica acta, 324*(1-2), 223-227.

Porto, M., Angelico, R., Caputo, P., Abe, A. A., Teltayev, B., & Rossi, C. O. (2022). The structure of bitumen: Conceptual models and experimental evidences. *Materials, 15*(3), 905.

Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B., & Oliviero Rossi, C. (2019). Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Applied Sciences, 9*(4), 742.

Pyshyev, S., Gunka, V., Grytsenko, Y., & Bratychak, M. (2016). Polymer modified bitumen. *Chemistry & Chemical Technology*(10,№ 4 (s)), 631-636.

Redelius, P. (2009). Asphaltenes in bitumen, what they are and what they are not. *Road Materials and Pavement Design, 10*(sup1), 25-43.

Ren, R., Han, K., Zhao, P., Shi, J., Zhao, L., Gao, D., . . . Yang, Z. (2019). Identification of asphalt fingerprints based on ATR-FTIR spectroscopy and principal component-linear discriminant analysis. *Construction and Building Materials, 198*, 662-668.

Sakib, N., & Bhasin, A. (2019). Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques. *International Journal of Pavement Engineering, 20*(12), 1371-1384.

Sengoz, B., & Isikyakar, G. (2008). Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen. *Construction and Building Materials, 22*(9), 1897-1905.

Sigma-Aldrich (Producer). (2023). Zinc stearate technical grade.

Soenen, H., Besamusca, J., Fischer, H. R., Poulikakos, L. D., Planche, J.-P., Das, P. K., . . . Chailleux, E. (2014). Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests. *Materials and structures, 47*, 1205-1220.

Subhy, A. (2017). Advanced analytical techniques in fatigue and rutting related characterisations of modified bitumen: Literature review. *Construction and Building Materials, 156*, 28-45.

Wakabayashi, K., & Register, R. A. (2006). Ethylene/(meth) acrylic acid ionomers plasticized and reinforced by metal soaps. *Polymer, 47*(8), 2874-2883.

Wang, M., Song, X., Jiang, J., Xia, J., Li, S., & Li, M. (2017). Excellent hydroxyl and nitrogen rich groups-containing tung-oil-based Ca/Zn and polyol stabilizers for enhanced thermal stability of PVC. *Thermochimica acta, 658*, 84-92.

Wang, M., Xia, J., Jiang, J., Li, S., Huang, K., Mao, W., & Li, M. (2016). A novel liquid Ca/Zn thermal stabilizer synthesized from tung-maleic anhydride and its effects on thermal stability and mechanical properties of PVC. *Polymer Degradation and Stability, 133*, 136-143.

Werkovits, S., Bacher, M., Mirwald, J., Theiner, J., Rosenau, T., Hofko, B., & Grothe, H. (2023). The impact of field ageing on molecular structure and chemistry of bitumen. *Fuel, 343*, 127904.

Werkovits, S., Bacher, M., Theiner, J., Rosenau, T., & Grothe, H. (2022). Multi-spectroscopic characterization of bitumen and its polarity-based fractions. *Construction and Building Materials, 352*, 128992.

Xing, C., Li, M., Liu, L., & Yang, R. (2023). Long-Term Aging Behavior of Plastic/Styrene Butadiene Rubber (SBR) Composite Modified Bitumen. *Materials, 16*(13), 4567.

Xu, G., Wang, H., & Zhu, H. (2017). Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. *Construction and Building Materials, 151*, 801-808.

Yang, Z., Zhang, X., Zhang, Z., Zou, B., Zhu, Z., Lu, G., . . . Yu, H. (2018). Effect of aging on chemical and rheological properties of bitumen. *Polymers, 10*(12), 1345.

Yaro, N. S. A., Napiah, M. B., Sutanto, M. H., Usman, A., & Saeed, S. M. (2021). Modeling and optimization of mixing parameters using response surface methodology and characterization of palm oil clinker fine modified bitumen. *Construction and Building Materials, 298*, 123849.

Yıldırım, Z. B., & Karacasu, M. (2019). Modelling of waste rubber and glass fibber with response surface method in hot mix asphalt. *Construction and Building Materials, 227*, 117070.

Yong, Q., Xu, D., Liu, Q., Xiao, Y., & Wei, D. (2022). Advances in polymer-based matte coatings: A review. *Polymers for Advanced Technologies, 33*(1), 5-19.

Yoon, S., Bhatt, S. D., Lee, W., Lee, H. Y., Jeong, S. Y., Baeg, J.-O., & Lee, C. W. (2009). Separation and characterization of bitumen from Athabasca oil sand. *Korean Journal of Chemical Engineering, 26*, 64-71.

Yu, H., Leng, Z., & Gao, Z. (2016). Thermal analysis on the component interaction of asphalt binders modified with crumb rubber and warm mix additives. *Construction and Building Materials, 125*, 168-174.

Zhang, C., Yu, J., Feng, K., Xue, L., & Xie, D. (2016). Synthesis and characterization of triethoxyvinylsilane surface modified layered double hydroxides and application in improving UV aging resistance of bitumen. *Applied Clay Science, 120*, 1-8.

Zhang, S., Hong, H., Zhang, H., & Chen, Z. (2021). Investigation of anti-aging mechanism of multi-dimensional nanomaterials modified asphalt by FTIR, NMR and GPC. *Construction and Building Materials, 305*, 124809.

Zhang, X., Hoff, I., & Chen, H. (2022). Characterization of various bitumen exposed to environmental chemicals. *Journal of Cleaner Production, 337*, 130610.

Zhang, X., Wei, F., Wang, Z., Li, G., Yang, S., & Feng, J. (2023). Comparative investigation of the structural evolution of zinc stearate and calcium stearate in a polypropylene random copolymer upon heating and cooling. *Polymer, 267*, 125646.

Zhao, Y., Gong, X., & Liu, Q. (2023). Research on rheological properties and modification mechanism of waterborne polyurethane modified bitumen. *Construction and Building Materials, 371*, 130775.

Zhou, T., Xie, S., Kabir, S. F., Cao, L., & Fini, E. H. (2021). Effect of sulfur on bio-modified rubberized bitumen. *Construction and Building Materials, 273*, 122034.

Zhu, J., Balieu, R., & Wang, H. (2021). The use of solubility parameters and free energy theory for phase behaviour of polymer-modified bitumen: A review. *Road Materials and Pavement Design, 22*(4), 757-778.

Zhu, J., Birgisson, B., & Kringos, N. (2014). Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal, 54*, 18-38.

Zhu, J., Lu, X., & Kringos, N. (2018). Experimental investigation on storage stability and phase separation behaviour of polymer-modified bitumen. *International Journal of Pavement Engineering, 19*(9), 832-841.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bana destek olan gerek sürecin yönetilmesinde gerekse çalışma süresince karşılaşılan zorlukların aşılmasında beni yönlendiren çok değerli danışmanım Sn. Prof. Dr. Perviz AHMEDZADE'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmasının yürütülmesinde süreci yakından takip eden jüri üyelerim Prof. Dr. Burak ŞENGÖZ, Doç. Dr. Yalçın ALVER, Doç. Dr. Tacettin GEÇKİL ve Doç. Dr. Taylan GÜNAY'a çalışmaya sundukları katkılardan dolayı teşekkür ederim. Deneysel sürecin gerçekleştirilmesinde destek olan KGM 3. Bölge Müdürlüğü kurumuna ve Ar-Ge baş mühendisi Sn. Kanat Uğur AYDIN'a teşekkür ederim.

Çalışma süresince benden manevi desteklerini esirgemeyen değerli dostum Burak Yiğit Katanalp'e teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

Murat Taştan, lisans eğitimini 2014 yılında İnşaat Mühendisliği Bölümü'nde tamamlamıştır. 2015 – 2019 yılları arasında Yüksek Lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2020 – 2024 yılları arasında Ege Üniversitesinde doktora eğitimi görmüştür. 2013 yılından itibaren sahibi olduğu inşaat firması İMTAŞ MÜHENDİSLİK İNŞAAT LTD ŞTİ 'de çalışma hayatını sürdürmektedir.