



**NANO KİL KATKILI BİTÜM SENTEZİ VE
KALKERLİ AGREGA-NANO KİL KATKILI
BİTÜM KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

Tahsin Barkın BARIN

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES
Doktora Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı
2022
(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**NANO KİL KATKILI BİTÜM SENTEZİ VE KALKERLİ AGREGA-NANO KİL
KATKILI BİTÜM KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

(Nano Clay-Doped Bitumen Synthesis and The Preparation and Characterization of Nano
Clay-Doped Bitumen- Calcareous Aggregate Blends)

DOKTORA TEZİ

Tahsin Barkın BARIN

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Erzurum
Temmuz, 2022

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

TAHSİN BARKIN BARIN tarafından hazırlanan “Nano Kil Katkılı Bitüm Sentezi ve Kalkerli Agrega- Nano Kil Katkılı Bitüm Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışması 04 / 07/ 2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Nanobilim & Nanomühendislik** Ana Bilim Dalı, **Nanobilim & Nanomühendislik** Bilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Semra KARACA <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ahmet GÜRSES <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ümit DEMİR <i>Gebze Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ <i>Kilis 7 Aralık Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Salih Akpınar <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında sunulan “Nano Kil Katkılı Bitüm Sentezi ve Kalkerli Agrega-Nano Kil Katkılı Bitüm Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	16	30
Kuramsal Temeller	3	30
Materyal ve Metot	18	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	6	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	10	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Tahsin Barkın BARIN	Prof. Dr. Ahmet GÜRSES
8.7.2022	8.7.2022
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında, yürütülmesinde, doktora çalışmam sırasında hep yanımda olan, benden her konuda destek, ilgi ve sabrını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım, birçok alanda farklı gözlem ve deneyime sahip olmamı sağlayan kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında FTIR analizleri yanında bilgi ve tavsiyeleri için Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, çalışmalarım süresince göstermiş oldukları yakın ilgi ve yardımlarından ötürü hocalarım Sayın Prof. Dr. Semra KARACA ve Sayın Prof. Dr. Nurtaç CANPOLAT'a,

XRD ve HRTEM analizleri için değerli vaktini ayıran Sayın Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK'e ve laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ'a,

Yakın arkadaşlık ve moral destekleriyle beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan hep yanımda olan çalışma arkadaşlarım Dr. Kübra Güneş ve Elif Şahin'e teşekkürü borç bilirim.

Ve en büyük destekçilerim, bugünlerimin mimarları, hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen öncelikle eşim Berna BARIN ve sevgili aileme sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tahsin Barkın BARIN

ÖZET

DOKTORA TEZİ

NANO KİL KATKILI BİTÜM SENTEZİ VE KALKERLİ AGREGA-NANO KİL KATKILI BİTÜM KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Tahsin Barkın BARIN

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Amaç: Bu çalışmada, nano kil (organo kil) katkıli bitüm sentezi ve organo kil katkıli özel gradasyona sahip kalkerli agrega karışımları ve standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak bitümlü sıcak karışımlarının hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmaktadır.

Yöntem: Organokil katkıli bitümlü karışımlar, 50/70 penetrasyon değerine sahip bitüm ve çeşitli oranlarda hazırlanan organo kil kullanılarak 110 °C'de 150 dk⁻¹ karıştırma hızında bir mekanik karıştırıcıda 30 dk. süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler XRD difraktogramı, SEM ve HRTEM görüntüleri alınarak ve çeşitli standart testler uygulanarak karakterize edilmiştir. Diğer taraftan, kalkerli agrega, bitüm ve organokilden çeşitli gradasyonlardaki sıcak karışımlar mekanik karıştırma ile hazırlanmış ve mekanik ve reolojik özelliklerini belirlemek için tüm numunelere Marshall Testi uygulanmıştır.

Bulgular: Süper hidrofobik organokil (OMM), Na-Montmorillonit (MMT) kullanılarak katyonik yüzey aktif madde (CTAB) ve uzun zincirli hidrokarbon kombinasyonu ile çözelti interkalasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Geleneksel organokillerin aksine, uzun zincirli hidrokarbon ilavesini içeren kombinasyon, süper hidrofobik organokil oluşumunu sağlamıştır. Hazırlanan organo kilin, bitümlü sıcak karışım örneklerinde ve bitümlü kalkerli agrega karışımları içerisindeki etkilerini ortaya koyan mekanik ve reolojik olarak önemli sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, organokil katkıli bitüm ve çeşitli gradasyonlardaki kalkerli agregaların sıcak karışımlarının mekanik ve hacimsel özellikleriyle ilgili orijinal sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç: Penetrasyon ve dinamik viskozitenin bir fonksiyonu olarak tanımlanan penetrasyon viskozite sayısı değerleri (PVN) değerleri, tüm organo-kil katkıli bitüm örneklerinde iyi kabul edilen -1 ila +1 aralığında bulunmuştur. Benzer şekilde penetrasyon ve yumuşama noktasının bir fonksiyonu olarak tanımlanan Penetrasyon indeksi (PI) değerleri, tüm organokil katkıli bitüm örneklerinde iyi bir termal stabilite aralığı olarak kabul edilen -2 ile +2 arasında olduğunu göstermiştir. Buna göre, organokil katkıli bitüm örneklerinin sıcaklığa daha az duyarlı olduğu ve dolayısıyla daha geniş bir sıcaklık aralığında uygulanabilir nitelikte olduğu söylenebilir. Bitümlü sıcak karışımlar (BSK) için, mevcut tasarımlarda geleneksel dolgu oranının üzerinde kullanılan süper hidrofobik organokilin, iki işlevli yapısal bileşen gibi bağlayıcının drenajını önleyen bir katkı maddesi (taş masti asfalt, TMA karışımlarındaki elyaf gibi) ve uzamsal ağ oluşturma etkisini gösteren dolgu maddesi, davrandığı belirlenmiştir Kesikli gradasyonda hazırlanan örneklerde, artan bitüm oranına paralel olarak %VMA artmakta ancak, %VMA artışının karışım dayanıklılığını düşürmesi beklenirken, organokil-bitüm-agrega arasındaki etkili etkileşimden dolayı akma değeri fazla değişmemesine karşılık stabilite değeri artmakta dolayısıyla aynı anda hem yüksek stabilite hem de yüksek durabilite elde edilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Sıcak karışım asfalt, Taş matris asfalt, Organo-kil, Marshall Testi, Nanokompozit, Kil, Eksfoliasyon, Mastik, Hacimsel Özellikler

Temmuz 2022, 129 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

NANO CLAY-DOPED BITUMEN SYNTHESIS AND THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANO CLAY-DOPED BITUMEN- CALCAREOUS AGGREGATE BLENDS

Tahsin Barkın BARIN

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Purpose: In this study, it is aimed to prepare and characterize the bituminous hot mixtures with nano-clay (organo-clay) doped bitumen synthesis and organo-clay-doped calcareous aggregate mixtures with special gradation and using organoclay instead of fiber in calcareous aggregate mixtures with standard batch gradation.

Method: Organoclay doped bituminous mixtures were prepared by mixing bitumen with 50/70 penetration value and organo clay prepared in various proportions at 110 °C at a mixing speed of 150 min⁻¹ for 30 minutes in a bowl with a mechanical mixer. Prepared samples were characterized by taking XRD diffractogram, SEM and HRTEM images and applying various standard tests. On the other hand, hot mixtures of various gradations from calcareous aggregate, bitumen and organoclay were prepared by mechanical mixing and Marshall Test was applied to all samples to determine their mechanical and rheological properties.

Findings: Super hydrophobic organoclay (OMM) was prepared by solution intercalation method with the combination of cationic surfactant (CTAB) and long chain hydrocarbon using Na-Montmorillonite (MMT). Unlike the conventional organoclays, the combination involving the addition of long chain hydrocarbons resulted in the formation of superhydrophobic organoclays. Mechanical and rheologically important results were obtained showing the effects of the prepared organo clay in bituminous hot mix samples and bituminous calcareous aggregate mixes. In addition, unique results were obtained regarding the mechanical and volumetric properties of hot mixes of organoclay-doped bitumen and calcareous aggregates of various gradations.

Results: Penetration viscosity number (PVN) values, defined as a function of penetration and dynamic viscosity, were found in the range of -1 to +1, which is considered good in all organo-clay doped bitumen samples. Similarly, Penetration index (PI) values, defined as a function of penetration and softening point, showed that it was between -2 and +2, which is considered a good thermal stability range, in all organoclay doped bitumen samples. Accordingly, it can be said that organoclay-doped bitumen samples are less sensitive to temperature and therefore applicable in a wider temperature range. For hot bituminous mixes (BHM), it has been determined that the superhydrophobic organoclay, which is used above the conventional filler ratio in current designs, acts as a bifunctional structural component as an additive that prevents the drainage of the binder (like the fiber in stone mastic asphalt mixes, TMA) and the filler showing the spatial networking effect. In the samples prepared in batch gradation, %VMA increases in parallel with the increasing bitumen ratio, but while the %VMA increase is expected to decrease the strength of the mixture, due to the effective interaction between organoclay-bitumen-aggregate, the flow value does not change much, but the stability value increases, so both high stability and high durability are achieved at the same time.

Keywords: Hot mix asphalt, Stone matrix asphalt, Organo-clay, Marshall Test, Nanocomposite, Clay, Exfoliation, Mastic, Volumetric Properties

July 2022, 129 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
GİRİŞ.....	1
Kil Mineralleri.....	1
Kilin özellikleri	1
Montmorillonit (MMT).....	3
Killerle organik maddeler arasındaki etkileşimler	3
Tabakalı silikatların organik modifikasyonu (Organokiller)	4
Organokil hazırlama yöntemleri	6
Katı hal etkileşimi	6
Katyon değişim etkileşimi	7
Bitüm.....	8
Bitüm modifikasyonu.....	8
Asfalt.....	11
Asfalt betonu	13
Stabilite	13
Durabilite.....	13
Fleksibilite.....	14
Kayma mukavemeti	14
İşlenebilirlik (Workabilite)	14
Asfaltın avantajları:.....	15
Asfalt dizayn basamakları	15
Sıcak Karışım Asfalt (Bitümlü Sıcak Karışım / BSK).....	16
BSK asfalt üretim tesisleri (Asfalt plantleri).....	17
Bitümlü Sıcak Karışım (BSK) Kaplamalarda Karşılaşılan Problemler	18
Ondülasyon	18

Tekerlek izinde oturma	18
Kayma – yırtılma.....	19
Kopma – sökölme	19
Ek yeri çatlağı (Enine/boyuna çatlak)	19
Parlama – Fat Spots (Yağlı Noktalar)	20
Taş Mastik Asfalt (TMA).....	20
Taş mastik asfalt avantaj ve dezavantajları	21
TMA uygulamalarında kullanılan katkı maddeleri	24
KURAMSAL TEMELLER.....	28
MATERYAL ve METOT	38
Materyal	38
Kilin saflaştırılması	38
Kile ait katyon değişim kapasitesinin tayini	38
Adsorpsiyon deneyleri ve organokilin hazırlanması.....	39
Organokil katkılı karışımların hazırlanması.....	42
Organokil katkılı bitüm örneklerinin hazırlanması	42
Standart gradasyona sahip kalkerli agregaya ile organokil katkılı bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması.....	44
Özel gradasyona sahip kalkerli agregaya ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması	44
Standart gradasyona sahip kalkerli agregaya içeren standart bitümlü sıcak karışımlarda filler ve/veya kalsit yerine organokil kullanılarak bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması	45
Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması	45
Kalkerli agregaya karışımlarında kullanılan agregaların özellikleri.....	45
Metot	51
Yapısal analizler.....	51
Morfolojik analiz.....	51
Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)	51
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	52
Spektroskopik analiz	52
UV-Vis spektrofotometresi (UV-Vis)	52
X-ray difraksiyonu (XRD)	52
Elektrokinetik (Zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik) ve temas açısı ölçümleri	53

Zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri	53
Temas açısı ölçümleri	53
Mekanik analiz	54
Penetrasyon (ASDM D5 2005)	54
Yumuşama noktası (ASTM D36 2009)	55
Elastik geri dönme (EN 13398 2010).....	56
Parlama noktası (EN ISO 2592 2017).....	57
Viskozite (ASTM D88 – 07 2013).....	58
DSR (Dinamik Kesme Rehometresi) (EN 14770 2012).....	59
Fraass kırılma noktası (EN 12593 2015)	59
Marshall testi.....	60
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	64
Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu	64
Organokil örneklerinin zeta potansiyeli değerleri ve adsoplanan miktarlarının CTAB denge konsantrasyonlarıyla değişimi	64
Kil örneklerinin XRD analiz sonuçları	65
Organokil Katkılı Bitüm Örneklerinin Hazırlanması ve Hazırlanan Örneklerin Mekanik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	67
Organokil katkıli bitüm örneklerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi.....	67
Organokil katkıli bitüm örneklerinin mekanik özelliklerinin incelenmesi	70
Standart Gradasyona Sahip Kalkerli Agregaya ile Çeşitli Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Hazırlanması	76
Standart gradasyona sahip kalkerli agregaya ile organokil katkıli bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları.....	76
Özel Gradasyona Sahip Kalkerli Agregaya ile Standart Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Hazırlanması ve Hazırlanan Örneklerin Marshall Test Sonuçları.....	79
Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agregaya ile Çeşitli Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Hazırlanması	86
Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya ile organokil katkıli bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları.....	86
Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında kalsit yerine organokil ilaveli örneklerin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları	90
Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları	93

SONUÇ.....	105
KAYNAKÇA	111
ÖZGEÇMİŞ.....	120



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Sık Kullanılan Smektit Tipi 2:1 Tip Tabakalı Silikatların Kimyasal Formülü	3
Tablo 2. 2:1 Tabakalı Silikatların Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ve Tabaka Genişlikleri	8
Tablo 3. Bitüm Modifikasyonu İçin Katkı Olarak Sıklıkla Kullanılan Polimerler.....	10
Tablo 4. Katkı Maddeleri ve Değişiklik Sağladığı Özellikler.	11
Tablo 5. Sıcak Asfalt Karışımlarda Kullanılan Elyaf Tipleri ve Özellikleri	26
Tablo 6. Ham Kilin (Na Montmorillonit) Tane Boyutu Dağılımı	38
Tablo 7. Ham Kilin (Na Montmorillonit) X-Ray Floresans (XRF) Analizi.....	38
Tablo 8. Na-Montmorillonitin Bazı Karakteristikleri.....	39
Tablo 9. Setiltrimetilamoyum Bromür'ün Bazı Karakteristikleri.....	40
Tablo 10. Çeşitli Başlangıç Yüzey Aktif Madde Derişimleri (C_0); Yüzey Aktif Madde Denge Derişimleri (C_{denge}), Adsorbe olan miktar (q) ve Zeta Potansiyel Değerlerine (ζ) Ait Sonuçlar.....	41
Tablo 11. Kullanılan Hidrokarbon Maddenin Elementel Analiz Sonuçları ve Bazı Temel Karakteristikleri.....	41
Tablo 12. Yol Yapımı İçin Kullanılan Kaplama Sınıfı Bitümlerin Tip ve Karakteristikleri (EN 12591)	43
Tablo 13. Çeşitli Polimer Modifiye Bitümlere (PMB) Uygulanan Testlerin Referans Değerleri (Orhan 2012)	43
Tablo 14. Çalışmada Kullanılan 50/70 Bitümün Bazı Temel Karakteristikleri.....	43
Tablo 15. Farklı Organokil Oranlarında Hazırlanmış Organokil Katkılı Bitüm Örneklerinin Kodları ve İçerikleri.....	44
Tablo 16. Kullanılan Agreganın Özgül Ağırlık Değerleri	46
Tablo 17. Standart Gradasyonda Hazırlanan Kalkerli Agreganın Gradasyonu ve Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM) Şartname Limitleri	46
Tablo 18. Standart Gradasyonda Hazırlanan Kalkerli Agreganın Gradasyonu ve Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM) Şartname Limitleri.....	47
Tablo 19. Hazırlanan Kalkerli Agreganın İçeren Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Kodları ve İçerikleri.....	47
Tablo 20. Özel Gradasyona Sahip Kalkerli Karışımın Agreganın Eleme Analizi	48
Tablo 21. Özel Gradasyona Sahip Kalkerli Agreganın Gradasyonu ve Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM) Şartname Limitleri	49

Tablo 22. Karayolları Teknik Şartnamesine Göre Kalkerli Agrega İçeren Bitümlü Sıcak Karışımın Marshall Test Referans Değerleri.....	50
Tablo 23. Viatop 66 Selülozik Elyafın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	50
Tablo 24. Saf Bitüm ve Organokil Katkılı Bitüm Örnekleri İçin Hesaplanan Penetrasyon İndeksi (PI) ve Penetrasyon Viskozite Sayısı (PVN) Değerleri.....	60
Tablo 25. Ham Kil ve Organokil Örneklerinin XRD Difraktogramlarından Elde Edilmiş (d_{001}) Değerlerindeki Değişim	65
Tablo 26. Organokil Katkılı Bitüm Örneklerine Ait Sonuçlar	70
Tablo 27. Standart Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega ile Hazırlanmış Organokil Katkılı Bitüm ve Standart Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Bazı Fiziksel Özelliklerine Ait Değerler	77
Tablo 28. Standart Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega ile Hazırlanmış Organokil Katkılı Bitüm ve Standart Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Marshall Test Sonuçları ..	77
Tablo 29. Filler ve Organokil İlavesiyle Hazırlanmış Özel Gradasyon Sahip Kalkerli Agrega Karışımlarının Marshall Test Sonuçları.....	79
Tablo 30. Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega ile Hazırlanmış Organokil Katkılı Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Marshall Test Sonuçları	87
Tablo 31. Farklı Bitüm Oranlarındaki Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega Karışımlarında Kalsit Yerine Organokil İlavesiyle Hazırlanmış Örneklerin Marshall Test Sonuçları.....	90
Tablo 32. Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega Karışımlarında Elyaf Yerine Organokil Kullanılarak Hazırlanmış Örneklerin Marshall Test Sonuçları...	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar ile ara tabakalar arasındaki ilişkileri gösteren 2:1 tipi kil mineralinin kristal yapısının şematik gösterimi.....	2
Şekil 2. Herhangi bir kuaterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişiminin şematik gösterimi	5
Şekil 3. Farklı Tabakalı killerde tabakalar arasına alkil amonyum iyonunun yönlenmesi	5
Şekil 4. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları	6
Şekil 5. Üst yapının temel tabakaları.....	11
Şekil 6. (a) TMA ve geleneksel (b) BSK yüzey dokuları	21
Şekil 7. Kil Örneğinin XRD difraktogramı	39
Şekil 8. Özel Gradasyona sahip kalkerli agrega karışımının granülometri eğrisi	49
Şekil 9. Viatop 66 selülozik fiber.....	51
Şekil 10. Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD difraktogramları.....	53
Şekil 11. Optik temas açısı analiz cihazı.....	54
Şekil 12. Örneklerin analizinde kullanılan penetrasyon cihazı	55
Şekil 13. Örneklerin analizinde kullanılan yumuşama noktası tayin cihazı.....	56
Şekil 14. Örneklerin analizinde kullanılan düktilite cihazı	57
Şekil 15. Örneklerin analizinde kullanılan parlama noktası tayin cihazı	57
Şekil 16. Örneklerin analizinde kullanılan viskozite cihazı	58
Şekil 17. Örneklerin Analizinde Kullanılan Dinamik Kesme Rehometre (DSR) Cihazı	59
Şekil 18. Örneklerin analizinde kullanılan fraass kırılma noktası tayin cihazı.....	60
Şekil 19. Kalkerli Agrega karışımlarında bitüm hareketi ve boşlukların şematik gösterimi ...	62
Şekil 20. Taneciklerin zeta potansiyel değerlerinin yüzey aktif maddenin denge konsantrasyonu ile değişimi	64
Şekil 21. 293 K’de CTAB denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi	65
Şekil 22. Ham kil, organokil ve hidrokarbon katkılı organokil’e ait XRD difraktogramları...	66
Şekil 23. (a) Ham kil ve (b) Organokil’e ait HRTEM görüntüleri.....	67
Şekil 24. Saf bitüm, organokil ve farklı oranlardaki organokil katkılı bitüm örneklerine ait XRD difraktogramları.....	68
Şekil 25. Ham Kil (a), Organokil (b), Ham Bitüm OMB0 (c) ve Farklı oranlarda organokil içeren OMB1 (d), OMB2(e), OMB3(f), OMB4(g), OMB5(h) ve OMB6(ı) Bitüm örneklerine ait SEM görüntüleri.....	69
Şekil 26. Organokil katkılı bitüm örneklerinin penetrasyon değerlerinin organokil oranlarıyla değişimi	71

Şekil 27. Organokil katkılı bitüm örneklerinin penetrasyon indeksi (p_1) değerlerinin organokil oranıyla değişimi	72
Şekil 28. Organokil katkılı bitüm örneklerinin yumuşama noktası değerlerinin organokil oranıyla değişimi	72
Şekil 29. Organokil katkılı bitüm örneklerinin parlama noktası değerlerinin organokil oranıyla değişimi	73
Şekil 30. Organokil katkılı bitüm örneklerinin dinamik viskozite değerleri değerlerinin organokil oranıyla değişimi	74
Şekil 31. Organokil katkılı bitüm örneklerinin penetrasyon viskozite sayısı (p_{vn}) değerinin organokil oranıyla değişimi	75
Şekil 32. Organokil katkılı bitüm örneklerinde fraass kırılma değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi	76
Şekil 33. Standart gradasyona sahip kalkerli agrega ile hazırlanmış organokil katkılı bitüm ve standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin % VMA değerlerinin karşılaştırılması.....	78
Şekil 34. (a) % 6, 0 bitüm içeren (organokilsiz) ve %17, 5 filler dolgulu bitümlü sıcak karışım (BSK), (b) %6, 0 bitüm içeren ve %17, 5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım (BSK) (optimum mekanik değerlere sahip) örneklerine ait SEM görüntüleri.	80
Şekil 35. Üç farklı bitüm oranıyla hazırlanmış örneklere ait HRTEM görüntüleri: (a) %5,5 bitüm ve %17,5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım, (b) %6,0 bitüm ve %17,5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım ve (c) %6,5 bitüm ve %17,5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım	81
Şekil 36. Agrega-bitüm-organokil etkileşiminin şematik gösterimi	81
Şekil 37. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin stabilite (kg) değerlerinin % bitüm oranıyla değişimi.....	82
Şekil 38. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin akma (mm) değerlerinin, % bitüm oranıyla değişimi.....	82
Şekil 39. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin bitüm ile dolu boşluk (V_f) (%) - % bitüm oranıyla değişimi	83

Şekil 40. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agregaya ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin boşluk (%) - % bitüm oranıyla değişimi	84
Şekil 41. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli Agregaya ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin % VMA- % bitüm oranıyla değişimi	85
Şekil 42. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya ile hazırlanmış organokil katkılı bitümlü sıcak karışım örneklerinin stabilite (kN) ve akma (mm) değerlerinin organokil katkılı bitüm yüzdesiyle değişimi	88
Şekil 43. Aynı oranda (%6,15) polimer modifiye bitüm ve organokil katkılı bitüm içeren standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya örneklerinin %VMA değerlerinin karşılaştırılması	89
Şekil 44. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında kalsit yerine organokil kullanılarak hazırlanan örneklerin stabilite (kN) ve akma (mm) değerlerinin bitüm yüzdesiyle değişimi.....	91
Şekil 45. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında kalsit yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin % VMA değerlerinin bitüm yüzdesiyle değişimi	92
Şekil 47. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin akma (mm) ve stabilite (kN) değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi.....	94
Şekil 47. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin % VMA değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi	96
Şekil 48. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin % boşluk değerlerinin oranokil yüzdesiyle değişimi	97



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C_{denge}	Adsorbatın denge derişimi
C_o	Adsorbatın baslangıç derişimi
d_{001}	Bazal mesafe
q	Adsorplanan miktar
m	Adsorbent miktarı
ζ	Zeta potansiyel
θ	X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı

Kısaltmalar

CEC	Katyon değişim kapasitesi (KDK)
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
FTIR	Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
MMT	Montmorillonit
OMMT	Organomontmorillonit
UV-Vis	Ultraviyole ve görünür ışık spektrofotometresi
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi
BSK	Bitümlü Sıcak Karışım
TMA	Taş Mastik Asfalt
KGM	Karayolları Genel Müdürlüğü

GİRİŞ

Son yıllarda bilişim ve iletişim teknolojilerindeki gelişmeler nanoteknolojiyi daha ilgi çekici hale getirmiştir. Bu sebeple pek çok araştırmaya konu olan nanoteknolojinin yaşamımızın her aşamasında etkisinin olacağı düşünülmektedir. "Nano" Yunanca ve Latince de cüce anlamına gelen bir sözcüktür. Nanoteknoloji kavramının ortaya çıkışı, 1959 yılında Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile açılacak ufuklar alanında yaptığı konuşmasına kadar uzanabilir. Sağlık, giyim, savunma sanayi, otomotiv, plastik, vb. gibi farklı birçok alanda uygulanmakta olan nanoteknolojinin gelişimi sürmektedir. Nanoteknolojinin yol üst yapısında kullanımı yakın geçmişe kadar dayanmakla beraber halen geliştirilen yeni tekniklere gebedir. Özellikle nanokilin bitümlü karışımlarda kullanımı gelecek vaat eden bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kil Mineralleri

Kil mineralleri, seramik, tarım, inşaat gibi bir çok kullanım alanı bulmaktadır. Bu kadar çok kullanım alanı bulabilmesi, kristal özellikleri, interkalasyon ve yapısal faz geçişi gibi özellikleri ile açıklanabilir. Özellikle son yıllarda kil mineralleri nanokompozitlerde, absorbent madde olarak, antibakteriyel madde olarak sağlık sektöründe, atık depolamada ve pestisit taşıyıcı olarak bir çok alanda kullanım alanı bulmuştur (Gürses 2015).

Kilin özellikleri

Kil mineralinin plastisite, renk, büzüşme ve kohezyon olmak üzere dört adet fiziksel karakteristiği mevcuttur.

Plastisite: Ögütülmüş kile yeterli miktarda su ilavesiyle işenebilme ve şekil verilebilme yeteneği kazandırılır. Bu özelliğin ortaya çıkabilmesi için mutlaka su ile harmanlanması gerekir. Su dışında kil mineraline plastisite özelliği kazandırabilecek birçok sıvı denenmiş olsa da (alkol, aseton, amonyak vb.) bu özellik elde edilememiştir.

Kohezyon: Su ile harmanlanmış ve şişirilmiş olan kil minerali kurduğunda almış olduğu şekli muhafaza etmesi olarak da tanımlanan kohezyon özelliği yine su dışında hiçbir sıvı ile elde edilememiştir.

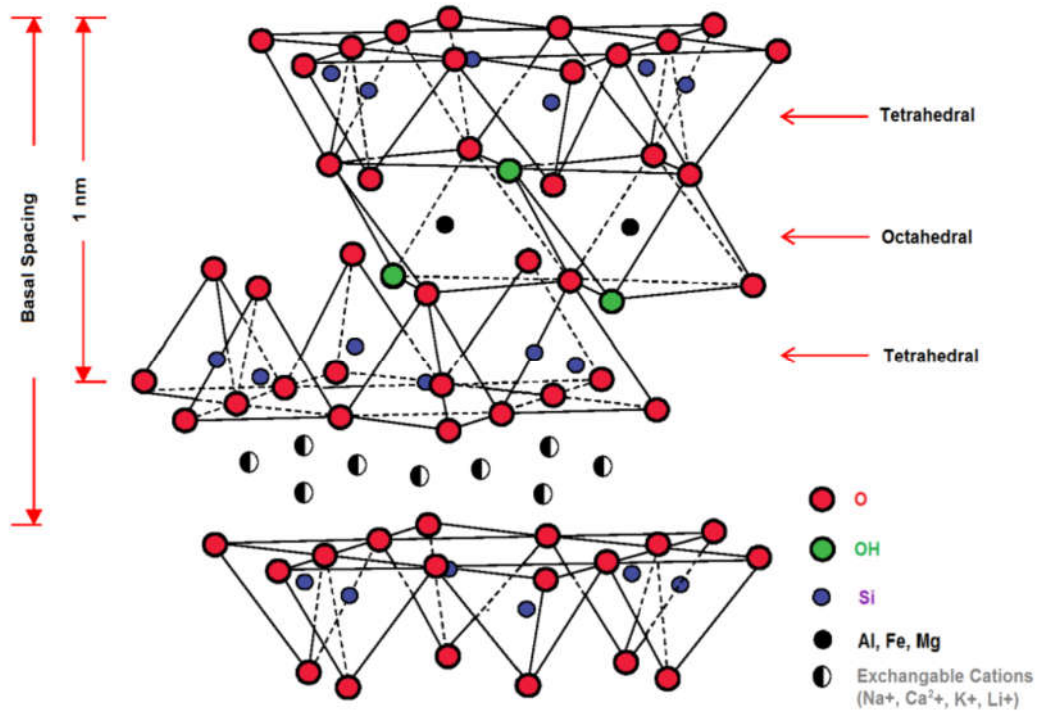
Renk: Organik maddeler ve özellikle metal oksitleri içeriğine göre killer çeşitli renkleri almaktadır. Kaolin olarak adlandırılan saf killer beyaz renkte bulunmaktadır. Organik maddelerin fazlalığı kile menekşe rengini kazandırmakla birlikte limonit (kahverengi doğal

hidratlı demir oksit) bulunması halinde rengi koyu, demir peroksit bulunması halinde rengi kırmızı ve mangan dioksit bulunması halinde rengi siyahtır.

Büzüşme (Rötre): Su ile şişirilen kil hamurunun kuruma esnasında suyun uzaklaşmasıyla hacmi küçülür. Büzüşme olarak adlandırılan bu olay kilin plastisite özelliğine bağlı olarak pişirilme sırasında da ortaya çıkmaktadır.

Farklı oranlarda oluşan ve farklı tabakalar arası mesafe ile birbiri üstüne sıralanan silika ve alümina tabakalarından oluşan kil minerallerinin 1 nm'lik tabakalar arası boşluğa sahip olduğundan tabakalı silikatlar olarak adlandırılabilir (Azeez 2013).

Kil minerallerinin neredeyse tamamı kristal halde olup özellikle alüminyum ya da toprak alkali metallerinin silikatlarından oluşan katman örgülü silikatlardır. Killerin bu katman yapıları tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki geometrik şekilde oluşmaktadır (Grim 1953). Şekil 1'de 2:1 tip tabakalı kil minerallerinde tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki ilişkiler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar ile ara tabakalar arasındaki ilişkileri gösteren 2:1 tipi kil mineralinin kristal yapısının şematik gösterimi (Alexandre *et al.* 2000).

Şekil 1'de gösterildiği gibi iki tetrahedral tabaka arasına oktahedral tabakanın girmesiyle 2:1 tabakalı silikat yapıları oluşmaktadır (Meunier 2005). Smektit ailesinden olan bu 2:1 tip tabakalı silikatların istiflenmesi sonucu kil tabakaları arasında Van Der Waals boşlukları meydana gelmektedir (Ray and Okamoto 2003). Sıklıkla kullanılan 2:1 tabakalı killerin isimleri ve kimyasal formülleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Sık Kullanılan Smektit Tipi 2:1 Tip Tabakalı Silikatların Kimyasal Formülü

2:1 Fillosilikat	Genel Formülü
Montmorillonit	$K_d(Al_4-dMg_d)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponit	$K_dMg_6(Si_8-dAl_d)O_{20}(OH)_4$
Hektorit	$K_d(Mg_6-dLi_d)Si_8O_{20}(OH)_4$

K: Tek değerlikli katyon; d: İzomorf ikame derecesi (0,5 ve 1,3 arasında).

Montmorillonit (MMT)

Montmorillonit, Vienne departmanında Knigt tarafından ilk olarak 1896 yılında Fransa da keşfedilmiştir ve bu isminin yanında diğer birçok farklı isimlerde kullanılmaktadır (Yıldırım 2011; İşçi 2015).

Montmorillonit genel olarak $Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^+.nH_2O$ formülüyle gösterilir. Burada M^+ tek değerlikli değişebilen katyonları, n ise katmanlar arasındaki suyun mol sayısı cinsinden miktarını temsil etmektedir. Katmanlar arasına giren Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlara, inorganik ve organik tüm iyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı değişebilen katyonlar denir. Smektit ailesi içinde yer alan MMT'nin, oktahedral tabakası Al^{3+} ile Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ve Li^+ , tetrahedral tabakada ise Si^{4+} ile Al^{3+} , katyonları ile yer değiştirebilirler (İşçi 2015; Van Oss *et al.* 1995).

Killerle organik maddeler arasındaki etkileşimler

Doğada bol miktarda kil mineralleri bulunmasına rağmen saf olarak bulunmaları son derece zordur. Bu yüzden laboratuvar işlemlerinde kullanılan killer öncelikle saflaştırma işlemine tabi tutulmaktadırlar. Kil mineralleri yapı itibarıyla ana kil minerali, diğer kil mineralleri ve eser miktarda organik maddeler bulundurmaktadırlar. Bunların dışında sıklıkla kalker, silis ve demir oksit bileşikleri bulunmaktadır. Killer yapısı sayesinde yüksek su çekme kapasitesine sahiptir. Bu yüzden sürekli nemlidir.

Silikat yüzeyi ile organik moleküller arasındaki etkileşim elektrostatik olmasıyla birlikte fiziksel ve kulombik olmayan kuvvetler de etkide bulunmaktadırlar. Organik moleküldeki elektronegatif gruplar ($-C=O-C-O-C$, OH), hidrofobik gruplar ($-C-C-$), negatif yüklü gruplar ($-COO^-$, $-SO_3^-$), pozitif yüklü gruplar ($-NH_3^+$) ve π bağları ($-C=C-$, aromatik halkalar) gibi fonksiyonel grupların yanında organik molekülün molar kütlesi ve zincir uzunluğu gibi özelliklerine bağlı olarak kil ve organik molekül arasındaki etkileşim farklılık gösterebilmektedir (Kowalska *et al.* 1994).

Kil mineralleri ile organik moleküller arasında oluşan zayıf etkileşim olan Van Der Waals etkileşimlerinin yanında gerçekleşen hidrojen bağı, kil mineralindeki bir su molekülü üzerindeki değişebilen metal katyonuna bir polar organik molekülün bağlanmasıyla olmaktadır. Kil mineralindeki adsorpsiyon değişebilen katyon ile organik moleküldeki π elektronlarının verilmesiyle oluşan hidrojen bağıyla açıklanmaktadır. Burada gerçekleşen adsorpsiyon, adsorplanacak organik moleküller elektron bakımından zengin aromatik gruplar içerdiğinde ve adsorbentlerin kuvvetli pozitif merkezlere sahip olması halinde gerçekleşmektedir (Kowalska *et al.* 1994).

Tabakalı silikatların organik modifikasyonu (Organokiller)

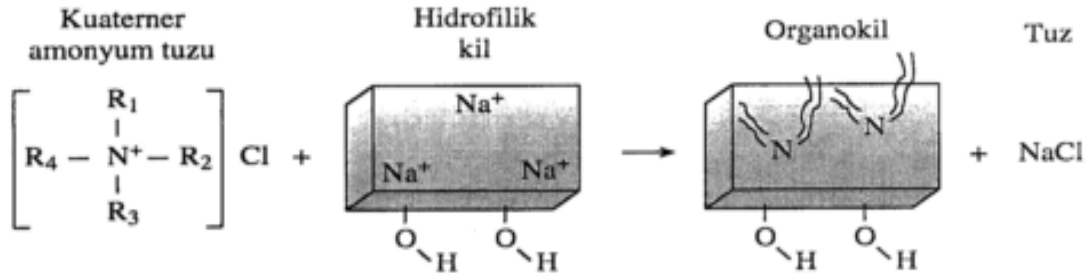
Killer, tabakaları arasındaki sodyum ve kalsiyum gibi değişebilir katyonlardan kaynaklanan yük nedeni ile yüksek hidrofilik özellik gösterirler. Kil mineralleri, çoğunlukla 6 ile 18 karbon atomu içeren alkil amonyum, dialkil amonyum ya da kuaterner amonyum katyonları ile değişebilen katyonların yer değiştirme işlemi sonucu organofilik forma dönüştürülebilir. Kil tabakalarının arasına organik veya inorganik moleküllerin eklenmesi ya da iyon değişim kapasiteleri kullanılarak amaca uygun birçok teknolojik ürünün üretilmesine olanak sağlar.

Polimer katmanlı silikat nanokompozit hazırlanmasında fillosilikat aile grubuna ait 2:1 katman yapısında olan ve interkalasyon kapasitesine sahip çok sayıdaki inorganik (mika, montmorillonit, hektarit, saponit, florohektit vb.) katmanlı materyaller kullanılmaktadır (Awad *et al.* 2004). Bu kil türleri arasında bentonit, montmorillonit, saponit gibi simektik grubu killerin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri inorganik ya da organik türden birçok katyon ile yer değiştirme imkânı sunmaktadır (Murray 1991).

Killerin yüzey yapıları incelendiğinde, katmanlar arasında mevcut değişime uygun olan katyonların varlığı neticesinde organik katyonlarla yer değişime bağlı olarak etkileşebilir. Böylelikle killer modifiye edilebilir. Bu modifikasyon genellikle organik moleküllerle yapılmaktadır (Kim *et al.* 2003).

Bir yüzey aktif madde ile etkileşmiş olan kil, organo-kil veya kompozit olarak adlandırılır. Organokiller oluşum olarak incelendiğinde, killerin farklı yüzey aktif maddelerle modifiye edilmesi sonucunda oluşturulan hidrofobik yüzeye sahip materyallerdir. Bu yüzey aktif maddeler katyonik veya iyonik olmayan polar yapıları maddeler olabilmektedir.

Kil katmaları arasına giren katyonik yüzey aktif maddelerin yönelme şekilleri alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2'de kuaterner amonyum tuzlarının sulu ortamdaki kil ile etkileşimi gösterilmektedir.

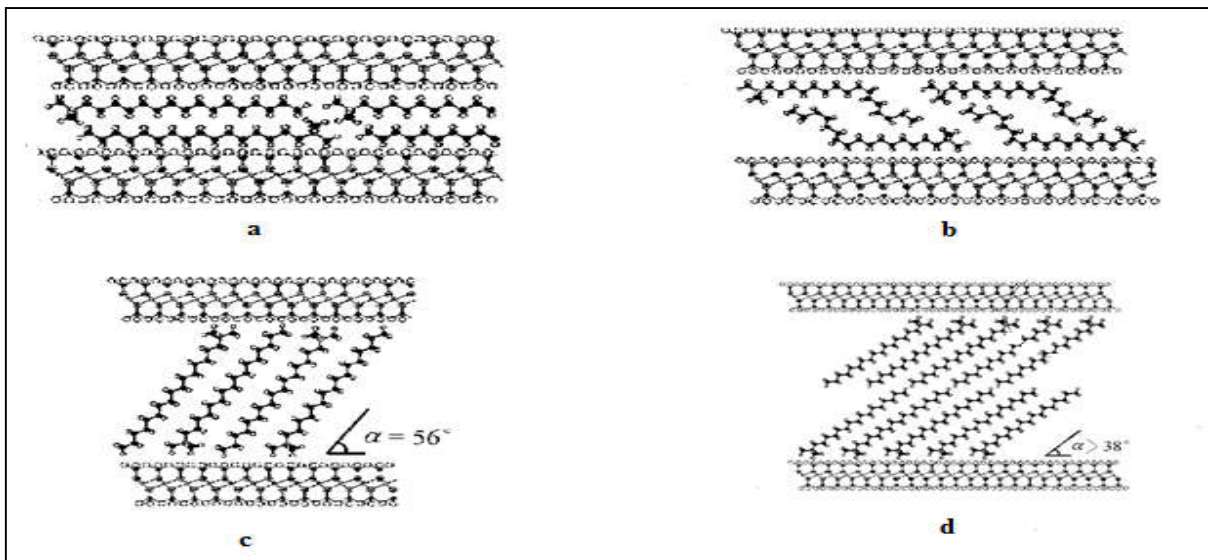


Şekil 2. Herhangi bir kuaterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişiminin şematik gösterimi

Yüzey aktif maddenin tabakalar arasına yönelmesine bağlı olarak tabakalar arasındaki mesafede belirli oranlarda artış gözlenir. Kil yüzeyinin hidrofobik yapı kazanması ve tabakaların açılarak genişleyebilmesi sonucunda koloidal özellikleri ve reolojik davranışları değişebilir (Lagally 1994).

Killerin içerdiği değişebilir katyonlar özellikle kuaterner amonyum katyonları ile kolayca yer değiştirebilir. Böylelikle kil yüzeyi yüzey aktif madde ile kaplanırken kristal yapının hücre tabakaları arası mesafe artacaktır. Kil minerallerinin alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonları ile organik olarak modifiye edilir. Bunun sonucu olarak Na^+ , Ca^{+2} gibi katyonlar silikat tabakaları arasında sıcaklığa, alkil zincir uzunluğuna ve kil tabakalarının yük ve istiflenme yoğunluğuna bağlı olarak yatay çift tabaka (lateral bilayer), pseudo üçlü tabaka veya parafinik yapılar oluşturabilmektedir (Ray and Okamoto 2003; Park *et al.* 2011).

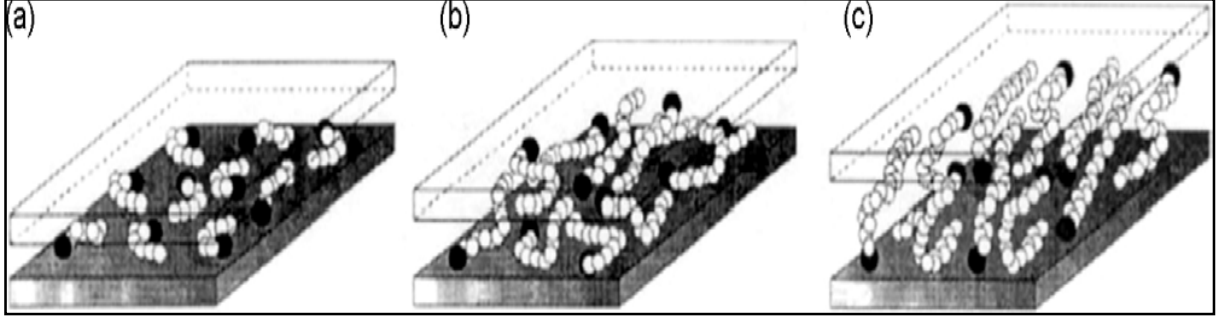
Farklı tabakalı killerde, tabakalar arasına alkil amonyum iyonunun yönelmesi Şekil 3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. Farklı Tabakalı killerde tabakalar arasına alkil amonyum iyonunun yönelmesi (Lagaly 1986)

*a) yatay çift tabaka (lateral bilayer), b) pseudo üçlü tabaka, c) parafinik tek tabaka, d) parafinik çift tabaka yönelmesi.

Bununla birlikte, kil tabakaları arasına yerleşen alkil grubunun zincir uzunluğu arttıkça, tabakalar arası yapılanma eriyik veya sıvı kristal davranışa daha fazla benzerlik göstermektedir. Silikat galerindeki organik zincirlerin konformasyonlarını içeren üç durum Şekil 4’de şematize edilmiştir.



Şekil 4. Silikat galerilerindeki alkil zincir konformasyonları (Vaia *et al.* 1994)

*a) Kısa alkil zincirleri: izole moleküller, yatay tek tabaka b) Orta uzunluktaki alkil zincirleri: düzensiz yapı ve yalancı-çift tabaka c) Uzun zincirler: Daha düzenli ve sıvı kristalin benzeri bir yapılanma.

Büyük organik moleküllerin Na^+ ve Ca^{+2} katyonları yerine yüzeye tutunması sonucunda tabakalı killerin tabakalar arasını açarak tabakalar arası uzaklık artmasını sağlamaktadır. Tabakalar arası uzaklığın artması bitümün daha rahat kil tabakaları arasında ilerlemesini olanak verecektir. Tabakalar arası mümkün olduğunca açılmış olarak hazırlanacak organokillerin bitüm ile etkileşimi sonucunda, bitümün kil tabakaları arasında rahatça ilerlemesi dolayısıyla bitüm-organokil dispersiyonu sağlanmış olacaktır.

Organokil hazırlama yöntemleri

Kil minerallerinin organik bileşikler ile olan etkileşimiyle ortaya çıkan organokillerin reaksiyon mekanizmaları genel olarak katı hal reaksiyonları ve katyon değişim reaksiyonlarıyla gerçekleştirilmektedir.

Katı hal etkileşimi

Katı hal etkileşimi, kurutulmuş kil minerallerinde hiçbir çözücü kullanıma gerek duyulmadan organik moleküllerinin interkale olabilmesidir. Bu yöntemde çözücü kimyasal kullanılmaması çevre açısından büyük önem taşımakta ve sanayide de tercih sebebi olarak karşımıza çıkmaktadır. İlk olarak amonyum katyonları ile kil minerallerinin katı hal etkileşimi Ogawa *et al.* (1990) tarafından çalışılmıştır.

Katı hal etkileşimi ile hazırlanan organokil örneklerinin X-ray foto elektron spektroskopisi kullanılarak elde edilen verilere göre kuaterner alkil amonyumların kil tabakalarına %68-78 oranında adsorplandığı tespit edilmiştir (Gürses *et al.* 2011).

Kasyon değişim etkileşimi

Bentonit veya sodyum montmorillonit ile kuaterner alkil amonyum tuzları kullanılarak organokilleri hazırlamak için kasyon değiştirme tekniği uzun yıllardır kullanılmaktadır (De Paiwa 2008).

Polimerik (apolar) bir matrisle kil gibi tabakalı silikatları karıştırabilmek için yüzey özelliklerinin uygun olması gereklidir. Bu yüzden silikat yüzeyi organofilik yüzeye çevrilmelidir. Kilin yüzey yükü negatif olduğundan bu işlem genellikle kationik yüzey aktif maddelerle yapılmaktadır. Kasyon değişim etkileşimi primer, sekonder, tersiyer ya da kuaterner alkil amonyum ya da alkil fosfonyum kasyonları ile yapılmaktadır. Bunun sonucunda silikatın polimer matriste iyi dispersiyonunu sağlanmaktadır. Bu, Na⁺ kasyonları ile kasyon değişim reaksiyonu tarafından başlangıçta adsorbe edilen kationik yüzey aktif maddenin eklenen polimer ile, partiküllerin dış yüzeyinde yanal zincir-zincir etkileşimleri tarafından adsorplanması ve böylece organo-kil minerali arasında optimal etkileşimlere izin vermesi şeklindedir (Tushar and Faiza 2006).

Kil katmanları arasında bulunarak dışarıdan eklenen iyonlarla yer değiştirebilen iyonlara(kasyonlara) Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² örnek olarak verilebilir. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin 100 gramı içinde değişebilmeye uygun kasyonların mili eşdeğer gram (meg) sayısına kasyon değişim kapasitesi (KDK) adı verilmektedir. Bu yük tabakadan tabakaya değişmekte ve bütün kristallerde ortalama bir değer olarak düşünölmektedir (Pavlidou *et al.* 2008).

Özellikle 1,0 KDK (Kasyon Değişim Kapasitesi)'nin altındaki yüzey aktif madde ilavelerinde, yüzey aktif maddelerin çoğu kil ara tabakalarının arasına emdirilmiştir. Daha yüksek KDK seviyelerinde ise yüzey aktif madde sadece kil ara yüzeyinin arasına girmekle kalmayıp, tabakalar arasındaki boşluğu tamamen kaplayabilir. Bu yüzden yüzey aktif madde konsantrasyonu ve alkil zincirlerinin yapısı kil tabakaları arası boşluğu önemli ölçüde etkilemektedir (Zawrah *et al.* 2014).

Sulu çözeltiden yüzey aktif maddelerin adsorplanabileceği birçok mekanizma vardır. Bunlara örnek olarak iyon değişimi, iyon çiftleşmesi, hidrojen bağlanması, dispersiyon kuvveti ile adsorpsiyon, π elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyonu, hidrofobik bağlanma ve kooperatif adsorpsiyon mekanizmaları örnek olarak verilebilir. Tablo 2'de 2:1 tabakalı kil minerallerinin KDK (Kasyon Değişim Kapasitesi) değerleri ve tabaka genişlikleri verilmiştir.

Tablo 2. 2:1 Tabakalı Silikatların Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ve Tabaka Genişlikleri (Ray and Okamoto 2003)

2:1 Tabakalı silikatlar	KDK (meg/100 g)	Tabaka Genişliği (nm)
Hektorit Na ⁺	120	200-300
Saponit Na ⁺	87	50-60
Montmorillonit Na ⁺	110	100-150

Bitüm

Latince taş anlamına gelen "petra" ile yağ anlamına gelen "oleum" sözcüklerinden oluşan petrol, hidrokarbonlardan oluşan ve katı sıvı ya da gaz halde bulunan karışım olarak tanımlanmaktadır. Petrol karışımının katı olan bileşimine bitüm ya da asfalt-parafin olarak tanımlanır. Ham petrolün damıtılmasından sonra normal sıcaklıklarda katı halde bulunan bitüm mazot, gazyağı ve farklı bir uygulama olan su ile inceltilerek kullanıma sunulmaktadır. Akışkan hale gelen bitüm zemin kaplamalarında kullanıma hazır hale gelmektedir.

Bitüm yol kaplamada agrega çimentosu olarak büyük ölçüde kullanımıyla birlikte kaldırım inşaatlarında ve çatı su yalıtım malzemesi imalatlarında da sıklıkla kullanılır. Bu yüzden bitümün mekanik davranışı, özellikle düşük sıcaklıklarda kırılma eğilimi ve bunun tersi olarak yüksek sıcaklıklarda ise agregadan ayrılarak kalıcı yapı bozukluğuna yol açması söz konusudur.

Bunun yanında bitümlü karışımların ultraviyole ışın altında yaşlanmaya uğraması ve özellikle yollarda buz çözücü olarak kullanılan inorganik tuz çözeltileriyle etkileşimden dolayı yapısal bozulmalar gerçekleşmekte ve büyük ölçüde maddi kayıplara yol açabilmektedir. Bu yüzden, bitümün özellikle mekanik ve termal davranışlarını iyileştirmek için birçok çalışma yapılmaktadır.

Bitüm modifikasyonu

Bitümün agregaya yapışabilmesi için kimyasal özellikleri ile agreganın fiziksel özellikleri uyum içinde olmalıdır. Volkanik kayalar (bazalt, granit) sert yapılı mineral agregalar olmasına rağmen bitüm ile etkileşim için uygun değildir. Bu sıkıntıyı giderebilmek için bu kayalarla çalışılırken bitüm içerisine çeşitli katkı maddeleri eklenmeye başlanmıştır. Bitüm içerisine eklenen özellikle polimer katkı maddeleri, bitüm modifikasyonun başlangıcı kabul edilir.

Özellikle İkinci Dünya Savaşı'nın sona ermesinden sonra bitümün modifiye edilmesi için sentetik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu bağlamda yapılan çalışmalarda kullanılan

geleneksel bitümün camsı geçiş sıcaklığını düşürerek mekanik performansını arttırmaya yönelik olarak, etilen vinil asetat (EVA) ya da stiren-bütadien-stiren (SBS) gibi kopolimerler kullanılmıştır. Bunların arasında SBS uygun çözünürlükte olmasının yanında SBS modifiyeli bitümün üstün mekanik özellikleri ve nispeten kabul edilebilir düşük maliyetiyle diğer polimerler arasında ön plana çıkmıştır (Lu 1997).

Polimer katkısı ile bitüm modifikasyonu birçok araştırmacı tarafından bitüm özelliklerini geliştirmede etkili bir yol olarak kabul edilmiş ve birçok uygulama alanı bulmuştur. Bununla birlikte polimer katkısı uygulamalarının birçok dezavantajları mevcuttur. Bu dezavantajlar bu uygulamaları sınırlandırmaktadır. Bu yüzden araştırmacılar organokil ve benzeri alternatif katkı maddelerinin kullanılabilirliğini incelemeye yoğunlaşmıştır (Jiqing *et al.* 2014).

Modifiye bitümler, konvansiyonel bitüme özellikle organik katkılar başta olmak üzere çeşitli kimyasal katkılar katılarak, bitümün kimyasal yapısının ve/veya fiziksel ve mekanik özelliklerinin değiştirilmesi yoluyla iyileştirilmesi amacıyla hazırlanmaktadır. PMB (Polimer Modifiye Bitüm) asfalt şantiyesinde, laboratuvarında ya da mobil ünitelerde üretilerek karışıma katılmaktadır. Modifiye bitüm karışımlarının başlıca kullanım amaçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

- Kaplamanın düşük sıcaklıklarda daha yumuşak karışım elde ederek işlenebilirliğini ve sıkıştırmayı iyileştirerek yüzey çatlaklarının önlenmesinde,
- Kaplamanın yüksek sıcaklıklarda tekerlek izinde oturma ya da kasma gibi sorunların sebebi olan fazladan yumuşamasını önleyebilmek ve viskoziteyi düşürmek için,
- Karışımın kalitesini yükselterek aşınma, yorulma, dayanım ve stabilitesini arttırmak için,
- Volkanik kayalar ile bitüm etkileşimini arttırabilmek ve bitümün agrega yüzeyinden soyulmasını önlemek için,
- Yaşlanmış asfalt bağlayıcıyı tekrar gençleştirerek bağlayıcının kullanım ömrünü uzatmak için,
- Kaplama tabaka kalınlığının düşürülerek ömür-döngü maliyetini azaltmak için,
- Kaplamanın korozyona karşı (petrol türevi dökülmesi, oksidasyon vb.) direncinin arttırılması için,
- Kısaca kaplamaların tüm performans özelliklerini iyileştirmek için modifiye bitüm kullanılmaktadır.

Modifiye bitümden beklenecek özellikler;

- İşlenebilir olmalıdır.
- Uygun sıcaklıklarda agregayı sarabilme ve püskürtülebilme viskozitesine sahip olmalıdır.
- Depolama, uygulama ve hizmet aşamalarında mevcut özelliklerini korumalı, fiziksel ve kimyasal olarak stabil olmalıdır.

Kullanımı gittikçe artan modifiye bitüm eldesinde kullanılan katkıları zaman geçtikçe çeşitlilik göstermektedir. Bu modifikasyonlar genellikle polimer ve kimyasal reaksiyonlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal reaksiyonlu modifikasyonlara özellikle vulkanizasyon, nitrasyon ve katkı reaksiyonları olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kullanılacak bölgenin trafik yoğunluğu ve ortam sıcaklıkları dikkate alınarak kaplamanın iyileştirilmesi için uygun modifiye bitüm seçimi ve buna uygun katkı maddelerinin seçimi yapılmaktadır. Bu katkı maddeleri ve kullanımlarına göre avantajları ve dezavantajları Tablo 3’de verilmektedir.

Tablo 3. Bitüm Modifikasyonu İçin Katkı Olarak Sıklıkla Kullanılan Polimerler (Jiqing *et al.* 2014).

Kategori	Örnek	Avantaj	Dezavantaj
Plastomerler	• Polietilen (PE)	• İyi yüksek sıcaklık özellikleri	• Sınırlı elastik artış
	• Polipropilen (PP)	• Düşük maliyetli	• Faz ayrılma problemleri
	• Etilenvinilasetat (EVA)	• İyi depolama istikrarı	• Sınırlı elastik geri dönme
	• Etilenbütillakrilat (EBA)	• Tekerlek izine karşı yüksek dayanıklılık	• Düşük sıcaklık özelliklerinde sınırlı artış
Termoplastik Elastomerler	• Stiren-Bütadien-Stiren (SBS)	• Sertlikte azalma	• Bazı bitüm türleriyle bağlanma sorunu
	• Stiren-İzopiren-Stiren (SIS)	• Sıcaklık hassasiyetinde düşme	• Isı, Oksidasyon ve UV ışınlarına düşük dayanım.
	• Stiren-Etilen/Bütillen-Stiren (SEBS)	• Elastik tepkide artış	• Elastikiyet düşüşü
		• Isı, Oksidasyon ve UV ışınlarına yüksek dayanım.	• Yüksek maliyet
			• Depolama kararsızlığı

Polimerlerin çeşitliliği düşünüldüğünde özellikle kauçuklar, elastomer ve plastomerler temel modifikasyon maddeleri olarak kullanılmaktadır. Tablo 4’de yaygın kullanılan katkı maddeleri ve sağladığı özellikler gösterilmektedir (Ilıcalı *et al.* 2001).

Tablo 4. Katkı Maddeleri ve Değişiklik Sağladığı Özellikler.

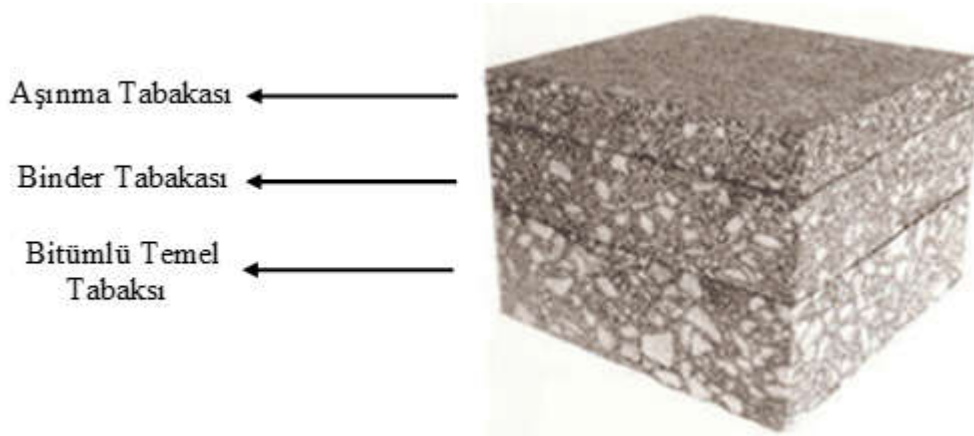
Kullanılan Katkı Maddeleri	Kimyasal Katkının Etki Ettiği Faktörler
Yağ	Yumuşama noktası, Viskozite, Bitüm yapısı ve Penetrasyon
Filler Tozu	Mekanik dayanım, Yumuşama Noktası, Viskozite, Maliyet
Fiber	Tiksotropik, Çatlak Direnci, Viskozite
Balmumu	Viskozite (sıcak), Sertlik (soğuk)
Ataktik Polipropilen	Sertlik, Penetrasyon değeri
Etilen Vinil Asetat	Frass kırılma noktası, Yumuşama noktası
SBS (stiren-butadien-stiren)	Penetrasyon değeri, Yumuşama noktası, Elastik geri dönüş
Solvent	Viskozite
Emülsifikasyon	Viskozite, Islatma ve depolama kabiliyeti

Asfalt

Ülkemizde Cumhuriyet dönemi ile başlayan asfalt kullanımının yaygınlaşması, Karayolları Genel Müdürlüğü'nün 1950 yılında aktif hale getirilmesi ile süreklilik göstermiştir. O yıllarda yaklaşık 9 bin 500 km olan karayolu ağı, 2021 yılı itibariyle sadece otoyol, devlet yolları ve il yolları; karayolları yaklaşık 70 bin km'ye ulaşmıştır.

Bitümlü karışımlar genellikle yol ve hava alanı yüzey kaplaması olarak kullanılırlar. Sıcak asfalt karışımları belli standartlarda fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmak şartıyla uygun gradasyonlarda hazırlanarak üst yapıyı oluşturmaktadır (Roberts *et al.* 2002).

Üst yapı başlıca üç katmandan oluşur. Aşınma, binder ve bitüm temel tabakaları Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Üst yapının temel tabakaları

Trafik yüküne direk maruz kalan aşınma tabakası yaklaşık 5 cm kalınlığında olup asfalt betonu olarak da adlandırılmaktadır. Ağır yüke maruz kalan otoyollardaki aşınma tabakasının

mukavemeti ve yüksek kayma direnci için bitümlü sıcak karışım (BSK) ve taş mastik asfalt (TMA) gibi bitümlü agrega karışımları kullanılmaktadır. Aşınma tabakası dizaynında genellikle yoğun ve bağlayıcı oranı yüksek karışımlar kullanılmaktadır. Bu karışımlarda agrega olarak genellikle kalker ve bazalt kullanılmaktadır (Mohammad *et al.* 2001).

Taban zeminine koruma sağlayan temel tabakası üst yapının oturduğu yapının korunmasında büyük önem arz eder. Temel tabakası, duruma göre çimentolu veya bitüm bağlayıcılı karışım, sabitleştirilmiş veya dikkatle seçilmiş granüller malzeme olabilir.

Bitüm ve agregadan oluşan sıcak karışımlar (BSK), bileşenlerin yüksek ve uygun sıcaklıkta karıştırılması ile elde edilirler. Karışıma katılacak asfalt betonu ve kullanılacak agreganın tercihinde ve ayrıca karışımın hazırlanıp yola serilmesi esnasındaki aşamalarda dikkatli olunması şekil değişimine karşı dayanıklı bir bitümlü kaplama oluşturmada oldukça önemlidir. Teorik olarak yere serilmeye kullanılacak gerekli asfalt miktarının hesaplanma yöntemi aşağıda açıklanmıştır;

X: Uygulama yapılacak bölgedeki gerekli asfalt miktarı (Ton)

Y: Uygulama yapılacak alanın boyutu (m²)

Z: Asfaltın özgül ağırlığı (2,4 ton/m³)

T: Uygulanacak tabaka kalınlığı (m)

Teorik Formül $X = Y \cdot Z \cdot T$

Asfalt Beton ve Mastik Asfalt (gus asfalt; hava boşluksuz ve özel hazırlanmış dayanıklı asfalt) üzerinde yapılan araştırma ve çalışmalar sonunda çivili lastikler altında ezilen üstyapıdaki yıpranma ve tekerlek izi oluşumunun arttığı görülmüştür. Tekerlek izi oluşumunun önlenmesi için düşük penetrasyon değerine sahip sert bitümler kullanılmakta ve oluşturulan kum, filler ve bitüm harcı ile istenilen mukavemet sağlanarak, kaba agregaların bu harcın içinde dağılması sağlanmaktadır (Yılmaz *et al.* 2011). Bu gibi sorunların üstesinden gelebilmek için 1960'lı yılların sonunda, birkaç büyük asfalt üretim firması tarafından özel bazı karışımlar hazırlanıp, kendilerine ait ticari isimler ile pazara sunulmuştur. Bu karışımlara ilerleyen yıllarda standart getirilmiş ve Taş Mastik Asfalt (TMA) olarak adlandırılmıştır. Taş Mastik asfalt karışımlarında agrega olarak ülkemizde genellikle kalker taşı kullanılmaktadır. Türkiye'de yıl boyunca agrega olarak kalker taşı kullanımı 100 milyon ton civarında olup yol yapımında temel teşkil eden bu agregatın kalitesi oluşturulacak kaplamanın dayanımı, trafik güvenliği, hizmet ömrü ve çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır (Çetin 2007).

Asfalt betonu

Isıtılarak kurutulmuş ve uygun gradasyona sahip agrega ile sıcak bitüm karışımına asfalt betonu karışımı denir. Asfalt betonu daha ziyade aşınma ve binder tabakaları olarak bilinmektedir. Bu karışım serilecek yere nakledilip, finişere doldurulur ve finişer yardımıyla düzgün bir tabaka halinde serilir. Elverişli bir dayanıklılık ve yoğunluk elde etmek için gereken sıcaklıkta iken sıkıştırılması gerekmektedir. Asfalt betonun özellikleri aşağıdaki gibidir;

Stabilite

Taşıtlardan kaynaklanan statik ve dinamik yüklerin meydana getirdiği kesme kuvvetine ve deformasyonlara asfalt tabakasının dayanımı olarak tanımlanmaktadır. Stabilite ve dayanım birbiri ile ilişkili olup, tekerlek yükü altında deformasyona karşı gösterilen direnci ifade eder. Bu yüzden stabilite değerinin kontrolü son derece önemlidir. Şayet stabilite değeri az olursa kaplamadaki deformasyon artacaktır. Stabilitenin gereğinden fazla olduğu durumlarda ise deformasyonun önüne geçilmekle birlikte kaplama daha gevrek olacağından kırılma ve çatlama olasılığı artacaktır.

Bu sebeple, yüksek stabilite değerlerine rağmen, mekanik olarak gevrek olmayan ve sünek davranış sergileyen bitümlü karışımların hazırlanması son derece önemlidir. Bu davranışı sergileyebilecek özellikler kazandırılmış karışımlar, kırılma veya çatlama (cracking) gibi deformasyonlara dirençli olmaktadır. Bitümün penetrasyon değeri küçüldükçe karışım sertleşecek ve stabilite artışı sağlayacaktır. Ancak bu karışım soğuk iklimlerde uygulandığında viskozitesi artmış olan bitümün bağlayıcılığı azalacak ve kaplamada çatlama ve kırılmalar oluşacaktır. Bu yüzden kaplamanın bulunduğu yerin iklimi, trafiği, tipi ve hacmi itibarıyla yüksek stabilite istendiğinde düşük penetrasyonlu bitüm kullanılmalıdır. Sıcaklığın düşük olduğu bölgelerde, kaplamanın çatlama dayanıklılığını göz önüne alarak yüksek penetrasyonlu bitüm kullanılmalıdır. Bu durumda da asfalt betonunun stabil olması ve yüksek stabilite değerine ulaşılmasına çalışılmalıdır.

Durabilite

Bitümlü karışımların, trafik yoğunluğu, su ve hava sıcaklık değişimlerine karşı koyabilme yeteneğini ifade eden durabilite asfalt kaplamasının aşınmaya, kabarmaya, soyulmaya ve oksidasyona karşı dayanmasıdır. Asfalt betonu stabil olduğu kadar durabil olmalıdır. Bitümlü karışımlarda dayanıklılık, yaşlanma, taneciklerin kırılması ve taneciklerin yüzeyden sökülmesi şeklinde karşıma çıkar. Kaplamanın dayanıklılığının artırılabilmesi için;

- İri taneli agrega gradasyonu seçiminin yanında karışımında fazla bitüm kullanılması sağlanmalı ve karışım iyi sıkıştırılmalıdır. Ancak fazla bitüm kullanımı stabilite

azalması, tekerlek izi oluşması ve yüzeyde meydana gelen kasma problemlerine neden olabilmektedir.

- Yüksek viskoziteye ve adezyon özelliğine sahip bitüm kullanılmalıdır (düşük penetrasyonlu bitüm). Ancak bu seçimin de soğuk bölgelerde çatlamalara neden olabileceğinden kullanımına dikkat edilmelidir.

Flexibilite

Bir kaplamanın yük altındaki çökmelerde çatlamadan tepki verebilme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Asfalt betonu yoğun yük altında esnerse, yüzeyde tekerlek izi oluşumu söz konusu olmayacaktır. Aksi durumda ise kaplama esnek olmayacak ve kırılacaktır. Asfalt karışımında esnekliğin sağlanmasında;

- Karışımdaki agrega katkısı olarak kullanılan mineral filler
- Karışımda kullanılan bitüm oranı
- Karışımda kullanılan bitümün viskozitesi fleksibilitiyi etkilemektedir.

Flexibilitesi az olan bir kaplama, stabilitesi az olan kaplama kadar mahsurlu bir tasarımdır. Bu yüzden asfalt betonu karışımının oluşturulmasında agregaların oranlarını belirleyen elek analizinin uygun bir şekilde yapılması önem arz etmektedir.

Kayma mukavemeti

Tekerleklerin kaplama yüzeyinde hareket etmesi ve durması sırasında yüzey üzerindeki sürtünme kuvveti olarak tanımlanmaktadır. Aşınabilen agregalar, kullanılan bitüm, asfalt kalınlığı ve karışımdaki boşluk yüzdesi kayma direncini etkilemektedir. Yumuşak agregalar yoğun trafik koşullarında fazla aşındıklarından kaygan satih oluştururlar. Ayrıca özellikle yüksek bitüm oranlarında agregalar arası boşluğun azalmasıyla birlikte sıcak havalarda yoğun trafik koşullarıyla beraber asfaltın genleşmesi sonucu bitümün asfalt yüzeyine sızmasıyla kaygan bir yüzey oluşmasına sebep olur.

İşlenebilirlik (Workabilite)

Bitümlü karışımın uygulama kolaylığı bakımından işlenebilir olması oldukça önemlidir. Karışımın bu özelliği sıcak karışımın sergilediği sıkıştırma kolaylığı şeklinde tanımlanarak, agreganın gradasyonu, bitüm yüzdesi, agreganın şekli ile ilgilidir. Agreganın yer değiştirme karşısında gösterdiği dirençtir. İşlenebilirlik az olduğu zaman karışım homojen olmaz ve yeterli sıkıştırma olmayacağından stabilite düşük olacaktır. Bu yüzden köşeli agrega kullanımı stabiliteyi artırır. Ayrıca asfalt penetrasyonuna ve karışımdaki filler oranına bağlı olarak işlenebilirlik değişmektedir.

Asfaltın avantajları:

Tüm dünyada en yaygın yol yapım ve kaplama malzemesi olarak asfalt kullanılmaktadır. Asfalt yolların tercih edilmesinin başlıca sebepleri;

- Daha düzgün bir yüzey oluşturduklarından iyi bir sürüş konforu sağlaması,
- Islak zeminlerde, uygun drenajla, kaza riskinin azalması ve olası gecikmelerin önlenmesi,
- Bakım ve onarımın kolay ve çabuk yapılabilmesi,
- Asfalt kaplamalar beton kaplamalara göre daha pürüzsüz ve dolgusuz yüzey oluşturduklarından ve istenilen eğimin kolaylıkla verilebilmesinden daha iyi bir sürüş konforu sağlaması,
- Değişik sıcaklıklardaki karışım olanakları ile her amaç ve şarta uygun kaplama olanağı sağlaması,
- İyi derecede sürtünme direnci sayesinde her hava şartında etkin güvenlik sağlaması,
- Boyanabilir ve reaktif bir malzeme olduğundan asit, tuz vb. kimyasallara karşı direnç sağlamaktadır,
- Tamamen geri dönüştürülebilir bir malzeme olması,
- Asfalt kaplamaların ayrı bir kür gerektirmemesi ve bundan dolayı tabaka inşaatının hızla tamamlanabilmesinden dolayı şehir içi uygulamalarında trafik sıkışıklığına sebep vermeden hızlı ve güvenilir uygulama ortamı sağlaması dikkat çeken avantajlarıdır.

Asfalt dizayn basamakları

Asfalt betonunun asfalt plantlerinde üretilip yollara serilmesine kadar geçen süre önemlidir. Bununla birlikte üretilen asfalt betonu karışımının uzun ömürlü ve standartlara uygun olması için gerekli süreç basamakları aşağıda sırasıyla belirtilmiştir;

- 1- Numunenin elek analizi,
- 2- Karışım oranlarının tespiti (karışım gradasyonunun tespiti),
- 3- Elek analizi grafiğinin çizilmesi,
- 4- Tolerans sınırlarının tespiti,
- 5- Karışım gradasyonuna göre agreganın fiziksel özelliklerinin tespiti,
- 6- Kaba agreganın zahiri (görünür) yoğunluğu,
- 7- İnce agreganın zahiri (görünür) yoğunluğu,
- 8- Mineral fillerin zahiri (görünür) yoğunluğu,
- 9- Karışımda kullanılacak Bitümün özgül ağırlığının tespiti,

- 10- Karışımda kullanılacak Bitümün penetrasyon değerinin tespiti,
- 11- Laboratuvarıda hazırlanacak her briket için gerekli agrega miktarının tespiti,
- 12- Laboratuvarıda hazırlanacak briketler için agrega yüzdesinin tespiti,
- 13- Laboratuvarıda hazırlanacak her seri briket için bitüm miktarının hesaplanması,
- 14- laboratuvarıda Marshall briketinin hazırlanması,
- 15- Marshall briketinin yüksekliğinin tespiti,
- 16- Marshall briketinin havadaki ağırlığının tespiti,
- 17- Marshall briketinin sudaki ağırlığının tespiti,
- 18- Marshall briketinin hacminin tespiti
- 19- Pratik yoğunluğunun tespiti,
- 20- Teorik yoğunluğunun tespiti,
- 21- Stabilite ve düzeltilmiş stabilite değerlerinin tespiti
- 22- Akma değerlerinin tespiti,
- 23- Boşluk yüzdesinin hesaplanması,
- 24- Bitümlü dolu boşluk yüzdesinin hesaplanması,
- 25- Pratik yoğunluk grafiğinin çizimi,
- 26- Stabilite grafiğinin çizimi,
- 27- Boşluk yüzdesi grafiğinin çizimi,
- 28- Asfaltla dolu boşluk yüzdesi grafiğinin çizimi,
- 29- Akma grafiğinin çizimi,
- 30- Optimum bitüm miktarının tespiti,
- 31- Optimum bitümdeki asfalt betonunu fiziksel özelliklerinin belirlenmesi,
- 32- Asfalt Betonunun belirlenen şartname limitlerinin sağlanması gibi üretim aşamalarından geçmektedir.

Yukarıda sıralanan şartlar sağlandığı ve gereken testler yapıldığı takdirde plentte seri üretime geçilebilir. Asfalt ülkemizde genel olarak bitümlü sıcak karışım (BSK) ve taş mastik asfalt (TMA) olarak iki farklı şekilde kullanılmaktadır. Bu iki karışım da sıcak karışım olmakla birlikte gradasyon, bitüm yüzdesi ve katkı maddeleri farklarıyla birbirlerinden ayrılmaktadır.

Sıcak Karışım Asfalt (Bitümlü Sıcak Karışım / BSK)

BSK üretiminde, 145-160 °C sıcaklıkta kurutulmuş ve ısıtılmış agregayla 40/60, 50/70 ve 70/100 penetrasyonlu bitümler 120 °C üstünde ısıtılarak, karışım dizayn oranlarına uygun olarak plentte karıştırılmaktadır. Bitümlü Sıcak Karışımlar (BSK) belli gradasyona sahip agrega, dolgu malzemesi olarak filler ve bu karışımı bağlayacak bitümün yüksek ve uygun sıcaklıkta harmanlanmasıyla üretilir.

Kullanılan agregalar, çeşitli özelliklerde olup gerekli şartları sağlayan kırmataş, kırma çakıl, bazalt veya bunların karışımından oluşmaktadır. Agregalar boyutu üç farklı tane boyutunda olmak üzere kaba, ince ve mineral filler şeklindedir ve bu üçlü grubunun belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Asfalt kaplamanın kullanılacağı yere göre bu karışımlar farklılık göstermektedir.

Kullanılacak bitümün penetrasyon değeri bölge sıcaklık değerlerine göre seçilmektedir. Soğuk iklimlerde genellikle yüksek penetrasyonlu bitümler tercih edilmektedir. Belirli bir bitüm kalitesi, temel olarak iklim ve trafik durumuna bağlı olup, belli şartlarda aşağıdaki katkılara izin verilmiştir:

- Selülozik elyaf,
- Mineral elyaf,
- Polimerler,
- Suni silika malzemeler

Asfalt betonunun mekanik ve fiziksel özelliklerini kontrol edebilmek ve iyileştirebilmek için özellikle mineral dolgu maddeleri önem arz etmektedir. Bitümlü karışımların kohezyon özellikleri tamamen kullanılan filler dolgu malzemesine bağlı olup asfaltın mukavemet ve asfalt karışımlarının katman dayanıklılıklarının artışı bu sebeptendir. Katkı maddesi olarak genellikle kireç taşı, kireç ya da atık ağartma killeri olarak kullanılmaktadır (Sangiorgi *et al.* 2016).

BSK asfalt üretim tesisleri (Asfalt plantleri)

Asfalt plantleri, üç tip agregalar gradasyonu içerecek şekilde tasniflenen agregalar ısıtılmaya hazırdır ve belirlenen oranlarına göre ısıtıcı fırında 145-160 °C sıcaklıkta kurutulmuş ve ısıtılmış agregalar yine 120 °C üstünde ısıtılmış bitüm karıştırma haznesinde karıştırılır. Bu esnada karışıma filler, taş mastik, polimer gibi katkı malzemeleri ilave edilebilir. Filler (taş tozu), karışım içeriğinde sıklıkla kullanılır. Bununla birlikte kireç, uçucu kül, karbon tozu gibi malzemeler filler yerine de kullanılabilir (Francken *et al.* 1998).

Bitümlü sıcak karışımların iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalardan karışımdaki filler kullanımı ve filler etkisi üzerine yapılan araştırmalarda: Portland çimentosu, sönmüş kireç (Acar ve Tapkın 1998), mermer tozu (Karaşahin ve Terzi 2007), öğütülmüş yakıt külü (PFA) (Zoorob 1995) gibi örneklerle karşılaşılmaktadır. Tıpkı taş mastik asfalt karışımlarında, filler yerine kullanılan kirecin, BSK karışımlarında kireç kullanılmasıyla nem hasarına karşı dayanıklılığın arttığı görülmüştür (Kok ve Yılmaz 2009).

Her bir karışımın karıştırılma süresi yaklaşık 45 saniye olmalı ve bağlayıcı ile agrega birbirine tam anlamıyla sarılmalıdır. Karışıma ince mineral filler agrega ısıtılarak dışardan ilave edilir. Böylelikle asfalt plentinden 160 °C civarında asfalt üretimi gerçekleşir.

Bitümlü Sıcak Karışım (BSK) Kaplamalarda Karşılaşılan Problemler

Soğuk iklim şartlarında, örneğin sıcaklık 10 °C'nin altında ise yola serilen asfalt kaplaması hızla soğumaya başlar ve daha sıkıştırma tamamlanmadan katılaşır. Bununla birlikte asfalt karışımının elde edilmesinden serilmesine kadar geçen süredeki ısı kayıpları üst kaplama deformasyonlarının önemli sorunları arasında yer almaktadır. Bu süreçte yola serilen asfalt kaplaması da hızla soğumaktadır. Asfalt üretim ve uygulama aşamalarında karşılaşılan benzer problemler aşağıda belirtilmiştir.

Ondülasyon

Ağır trafik yükü altında aşınma tabakasında tekerleklerin öteleme etkisiyle yol eksenine paralel yahut dik olarak meydana gelen yüzey deformasyonlarıdır. Yol yüzeyinde gözlemlenen bu düzensizlikler sıcak hava şartları ve yol üzerinde trafiğin akışına göre enine doğrultuda oluşan ve dalgaya benzeyen yüzey bozulmaları olarak da tanımlanırlar. Ondülasyonlar trafik güvenliğine ve sürüş kalitesine olumsuz etki eden sıkıntıların başında gelmektedir. Ondülasyon oluşumunun bazı sebepleri aşağıda belirtilmiştir;

- Serim hataları
- Kalın tabaka serimi
- Finişer kullanımı
- Silindirme hataları
- Yüksek vibrasyon
- Rutubetli agrega

Tekerlek izinde oturma

Asfalt kaplama tabakası altındaki alt temele yani zemine çok fazla ağır yük uygulanması halinde tekerlek izine sebep olur. Daha genel ifadeyle tekerlek izi, asfalt karışımların sürekli ağır yüklere karşı koyabilecek yeterli kayma mukavemetine sahip değilse meydana gelir. Asfalt karışımının gradasyon oranları, bitüm miktarı, alt temel yapısının sağlamlığı gibi etmenler tekerlek izinde oturmaya sebep olmaktadır. Tekerlek izi oluşumunun diğer sebepleri aşağıda belirtilmiştir;

- Ağır dingil yüküne maruz kalma
- Yüksek boyuna eğim
- İmalat ve karışım hataları
- Erken trafiğe açılması

Kayma – yırtılma

Özellikle inişlerde fren yapıldığında aracın uyguladığı etki ile çatlaklar meydana gelir.

Bu tip deformasyonun oluşum sebepleri aşağıda belirtilmiştir;

- Mevcut yüzeyin temiz olmaması
- Alt tabakanın cilalanmış olması
- Yetersiz/aşırı yapıştırıcı
- Uygun olmayan yapıştırıcı
- Tabakanın yetersiz dayanımı
- Uygun hazırlanmayan karışım

Kopma – sökülme

Asfalt yüzeyinde gözlenen ayrışma ve yüzeyde asfalt lekelerinin açığa çıkma durumu olarak tanımlanır. Agreganın kaybıyla, yüzeyde çukurlar meydana gelir, agreganın soyulması sebebiyle kaplama yüzeyi siyahlaşır ve yüzeyde karışımdan ayrılmış serbest malzeme görülür.

Asfaltta meydana gelen kopmaların sebepleri aşağıda belirtilmiştir;

- Uygun olmayan imalat ve sıkıştırmadaki yetersizlikler
- Soyulma mukavemetini artırıcı katkı eksikliği
- Yüksek hava boşluğu

Ek yeri çatlakları (Enine/boyuna çatlak)

Banket ile kaplama yükseltisinin farklı olması dolayısıyla kaplama kenarlarının oturmasından dolayı yol kenarlarında biriken suyun ek yerlerinden içeriye sızması ve kurumayla birlikte ek yeri çatlakları meydana gelmesidir. Genel olarak ek yeri çatlaklarına neden olan etmenler aşağıda belirtilmiştir;

- Tek finişer ile serim ve serim/silindirme eksiklikleri
- Uygun yapılmayan boyuna ve enine ek yeri
- Uygun yapıştırıcı kullanılmaması
- Tasarım ve imalat hatası

- Yolların tamamlanmadan trafiğe açılması
- Kullanılan malzeme ve karışımların uygunsuzluğu (aşınma, binder veya temel katmanlarının inceliği vb.)
- Su aktarımının uygun yapılmaması
- Zeminde meydana gelen problemler (oturma, kayma vb.)
- Geniş fazda ve ani sıcaklık değişimleri
- Beton yollarda beton birleşim/dilatasyon noktaları

Parlama – Fat Spots (Yağlı Noktalar)

Asfalt kaplamalarında bitümün yukarı doğru göç etmesinden kaynaklanan asfalt yüzeyinde oluşan bağlayıcı film tabakası olarak tanımlanır ve oluşum sebepleri aşağıda çıkarılmıştır;

- Segregasyon
- Filler ve bitüm oranının fazlalığı
- Fiber dağılımı ya da fiber eksikliği
- Erken trafiğe açılması

Taş Mastik Asfalt (TMA)

Taş Mastik Asfalt (TMA) 1960'lı yılların sonunda Almanya'da kaplamada plastik deformasyona neden olan çivili kar lastiklerinin oluşturduğu bozulmaları önlemek için geliştirilmiş bir karışım tipidir. Günümüzde trafik yükünün hızla artması yollarda deformasyonlara, tekerlek izleri ile oluşan olukların artmasına neden olmaktadır. Bu sebeple tekerlek izlerini ve oluşan deformasyonları önlemek ve yolun ömrünü uzatmak amacıyla yüzey kaplamada yeni bir uygulama başlatılmıştır. Bu sistemdeki amaç, yüksek dane büyüklüğüne sahip agrega ile daha yüksek bitüm yüzdelerinin kullanılmasıyla, daneler ve bitümü birbirine daha fazla kenetlenmesinin sağlanması ve yolun ömrünün uzatılmasıdır. Geliştirilen bu karışım yüksek bitüm oranı içereceğinden asfalt kaplamanın kalitesi daha yüksek olacaktır.

TMA, kullanılan agrega gradasyonu olarak kesik gradasyonlu asfalt olarak da bilinen, yüksek dayanıma sahip, yüksek deformasyon direncine sahip bir tasarımdır. Bu tasarımda, daha iri taneli agrega gradasyonu ile polimer modifiye bitüm, kum, filler ve elyaf karışımından oluşur.

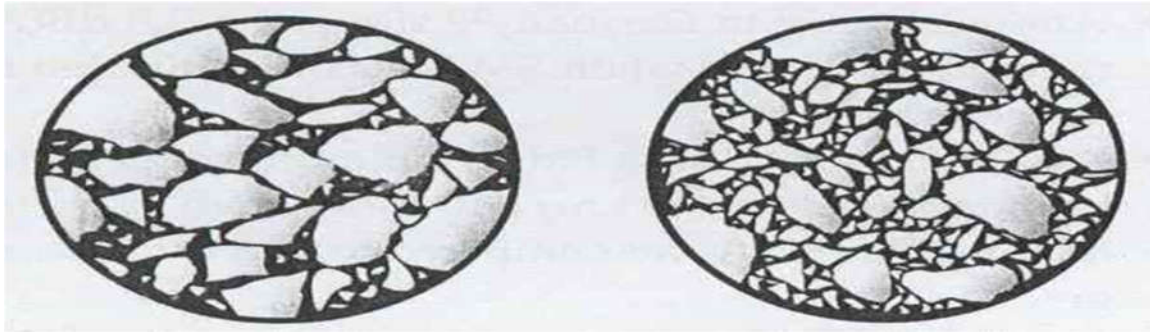
TMA'nın yüksek durabilitesi ve aşınmaya karşı direnci mastik harcının sızdırmaz yapısından kaynaklanmakla birlikte bu karışım tipi ile plastik deformasyon, soyulma, sökülme, sıcaklığa ve trafik yoğunluğuna bağlı olan kaplama bozulmalarının önüne geçilmiştir. TMA,

bitüm açısından göreceli olarak zengin ve agrega arası boşluğun az olmasından dolayı bitümün bozulma hızı da yavaştır. Bugün TMA birçok Avrupa ülkesi ile Japonya ve ABD’de de kullanılmaktadır. Bunun sebebi, TMA’nın mevcut yüzey tabakaları ile karşılaştırıldığında ekonomik, fonksiyonel ve teknik yönden birçok avantajlara sahip olmasıdır. Ayrıca TMA geri dönüştürülebilir bir asfalttır.

TMA, iri agregadan oluşmuş bir iskelet ile boşlukları dolduran ince agrega filler-bitüm harcının (mastik harç) karışımıdır. TMA uygulamalarında genel olarak %65-80 oranında kaba agrega, %15-35 oranında ince agrega ile %6-8 gibi yüksek bir oranda bitüm ile gerçekleşir. Karışımda kaba agrega oranının fazla olması, daha fazla boşluk oluşumuna yol açarken TMA uygulamalarında bu boşluklar ince harç ile kapatılmış olur. Taş mastik asfaltlar kesikli ve kaba agrega gradasyonu, filler ve bitüm içeriğine sahip boşluklu bir sıcak karışım olarak bitümlü sıcak karışımlardan (BSK) ayrılır. Bu farklı oranlardaki içerik sayesinde stabilite ve performans açısından bitümlü sıcak karışımlara kıyasla daha üstün nitelikte bir aşınma tabakası elde edilir (NAPA 1999).

Ancak, TMA yüksek oranda bağlayıcı içerdiğinden agrega seçimi önem kazanmakta ve sızmanın önlenmesi için elyaf kullanılması gerekmektedir. Elyaf malzemenin karışıma uygulanması ek süre gerektirdiğinden TMA’nın üretim kapasitesi diğer asfalt betonlarına göre azdır. Buna bağlı olarak üretim maliyeti artmaktadır. Ancak uzun kullanım süresi düşünüldüğünde bu dezavantajı avantaja çevirmektedir (Iran 2011).

Şekil 6’da TMA ve BSK karışımlarına ait yüzey dokuları şematik olarak gösterilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 6. (a) TMA ve geleneksel (b) BSK yüzey dokuları

Taş mastik asfalt avantaj ve dezavantajları

TMA karışımlarda kullanılan polimer modifiyeli bitüm, artan dingil yüklerine ve yoğun trafik şartlarına daha dayanıklı ve uygun maliyetli bir karışımdır. Uygun maliyeti yüksek dayanımından dolayı uzun yenilenme süresinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden TMA

karışımının en önemli avantajı hizmet ömrünün uzun olmasıdır (EN 13108/5 2006; Tunç 2004; Temren 2009).

TMA uygulamalarının sağladığı başlıca avantajları;

- Uzun kullanım süresi,
- Gelişmiş üstyapı performansı,
- Düşük gürültü düzeyi,
- Yüksek kayma direnci ve çevre dostu olması olarak sıralanabilir.

TMA tabakası aşınmaya ve kalıcı deformasyona karşı daha dirençli, dayanıklı ve geçirimsizliği sayesinde yüksek kaliteli bir üst yapı tabakası olarak karşımıza çıkmaktadır. Boşluklu gradasyona sahip olan TMA karışımı daha yüksek oranda kırmataş agrega ve daha zengin bağlayıcı kullanıldığından karışım içi bağlanma direnci artmakta bu sayede tekerlek izi deformasyonlarına karşı yüksek direnç göstermektedirler. Daha fazla bitüm (asfalt bağlayıcı) kullanılmasından dolayı serme ve sıkıştırma anında bağlayıcının drenajını önlemek amacıyla karışıma stabilizatör (selüloz veya mineral elyaf) eklenmesi karışımın segregasyonunu önleyecektir. Böylelikle karışımın daha homojen olması sağlandığı gibi daha fazla asfalt bağlayıcı kullanılmasına imkân vermektedir. TMA'nın yüksek sıcaklıklardaki sünme bozulmalarının daha düşük ve rijitlik modüllerinin daha fazla oluşu geleneksel aşınma tabakalarına göre öne çıkan bir özelliktir.

Taş Mastik Asfalt karışımının akustik seviyelerinin de beklenenden iyi olduğu bulunmuştur. Her ne kadar TMA kaplamalarında kırmataş agrega oranının fazla olması pürüzlülüğü arttırsa da yapılan ölçümlerde gürültü seviyesinin geleneksel kaplamalara göre 2-5 dB aralığında azaldığı ölçülmüştür. TMA karışımlarında; kaba agreganın cilalanma direncinin yüksek olması ve yüzey dokusunun boşluklu olması yüksek kayma direncini doğurmaktadır. Kullanılan kaba agrega aşınma-cilalanma direnci yüksek olan kayalardan seçilmelidir. Bu kaplamanın tekerlek ile sürtünme kuvvetine hem de tekerlek arasında oluşan su filminin yüzeyel boşluklara yayılmasına etkilemektedir. Taş mastik asfalt yüzeyi bu sebeple taşıt güvenliğini sağlayacak yüksek sürtünme mukavemetine sahiptir. Ancak çok pürüzlü yüzey sürüş konforunu azaltacaktır. Bu nedenle birçok TMA şartnamesinde yapımı tamamlanmış yüzeyde kum yama metodu (Sand Patch Method, ASTM E-965) ile pürüzlülük derinliği ölçülmelidir (Tunç 2004; Campbell 1999; EAPA 1998).

TMA'nın ince bir tabaka olarak uygulanması daha az agrega kullanımına yol açmaktadır. Bununla birlikte daha uzun hizmet ömrü sağlaması daha az bakım ihtiyacı doğuracaktır. Buda şehir içi trafik yoğunluğunda yolların bakım için kapanmasını

azaltacağından hava kirliliği önlenmiş olur. Ayrıca TMA'nın kısmen pürüzlü yapısı kayma direncini arttırdığından yol ve can güvenliğini artırması beklenmektedir. TMA içeriği bakımından hemen hemen tamamının geri dönüştürülebilir bir karışım ürünü olarak karşımıza çıkar (EAPA 1998).

Tüm bu avantajlara rağmen TMA karışımlarının üretim ve uygulama zorlukları mevcuttur. Taş mastik asfalt için belli başlı dezavantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Yüksek oranda bitüm ve filler gerektiğinden, plent verimliliği düşüktür.
- Fazla olan bitüm miktarından dolayı stabilize edici elyaf gerekliliği ilk maliyeti arttırmaktadır.
- Bitümün yüzeyde toplanmaması için serilen karışım 40°C'ya kadar düşmeden trafiğe açılmamalıdır. Bu durum asfalt kaplamanın işleme alma süresini geciktirir.
- Polimer modifiye bitüm kullanıldığından karışım hazırlanırken yüksek sıcaklıklara çıkılmalı ve sıcaklığın kontrol edilmesi gerekliliği vardır.
- Genellikle modifiye bitümlerde karşımıza çıkan yüksek yoğunluklu bitüm ve mastik içindeki elyaftan dolayı, karışımın oluşturulma sıcaklığı artacaktır. Sıklıkla kullanılan bitümlü sıcak karışımlara nazaran, TMA daha yüksek sıcaklıklarda karıştırılan bir bitümlü karışımdır (karışım sıcaklığı 170-190°C arasındadır). Bu da taşıma mesafelerinde sınırlılık getirmektedir.
- TMA karışım, içerdiği kırmataş nedeniyle daha sert olup işlenebilirliği düşüktür. Özellikle polimer modifiye bitüm kullanıldığında sıkıştırma ve serme işlemi itinayla yapılmalıdır.
- Bitümün süzülmesini engellemek amacıyla karışıma elyaf eklenebilmesi için özel bir ilave donanım gereklidir. Bu hassas işlem, genellikle uygulama sorunları yaratmaktadır (Temren 2009; Campbell 1999; Svehinsky et al. 2011; Blazejowski 2011).

TMA karışımlarında agrega boyutuna karar vermek özellikle cilalanma değeri açısından önemlidir. Kaba iri agreganın seçimi uzun süre kayma direncini muhafaza eder (Temren 2005). Bu sebeple kaba agreganın karışımda fazla olması ve mastik yapıdan kaynaklanan iç kenetlenme ile trafik yükleri altında üstün mukavemet sağlamaktadır.

Mastik harç, fazla bitüm oranından dolayı boşlukları doldurarak durabiliteyi arttırmaktadır. TMA karışımlarında yüksek bitüm oranlarından dolayı kusmayı önleyebilmek için elyaf (fiber) ilave edilir. TMA yapımında elyaf kullanımı bitüm miktarını artırmakta, durabiliteyi yükseltmekte ve plastik deformasyonlara direnç göstermektedir. TMA'nın olumlu

ve olumsuz yönleri dikkate alınıp genel olarak düşünüldüğünde TMA karışımının seçilmesinin sebepleri:

- Sıcak havalarda ve aşırı trafik yüklerinde oluşacak olan tekerlek izi, oluklaşma ve ondülasyonlar gibi plastik deformasyonların önüne geçme,
- Yüksek bitüm oranından dolayı soğuk havalarda çatlakları geciktirme,
- Kaba agrega yüzdesinin fazla olduğundan dolayı agrega soyulmasına önleme,
- Kesikli gradasyon oranı nedeniyle, yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak kayma direncini arttırma,
- Daha iyi yapısal iç dayanım sayesinde kullanım süresinin artması ve yaşlanmaya karşı uzun süre dayanım,
- Ses absorbe etme özelliği olarak sayılabilir.

TMA uygulamalarında kullanılan katkı maddeleri

Taş Mastik Asphalt karışımlarında asphalt, harcı bir arada tutar ancak TMA gradasyonunda kullanılan kaba agrega oranının yüksek olmasından kaynaklanan kesikli gradasyon yapısıyla birlikte kullanılan bağlayıcının agregadan akmasını önleyebilmek için organik veya mineral lifler ya da polimerler kullanılmaktadır. Bu katkılar, partiküller arasındaki sürtünmeyi arttırarak yapıya mukavemet sağlamaktadır (Susanne 2011).

TMA karışımların mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli polimer katkıları kullanılmaktadır. Bunlardan SBS (Stiren-Bütadien-Stiren) polimerinin kullanımı ile ondülasyona, kırılmalara ve nem almaya bağlı su hasarlarına karşı yüksek direnç gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır (Celalettin *et al.* 2013).

Ayrıca günümüzde Taş Mastik Asphalt karışımlarında yaygın olarak kullanılan polimerlere LDPE, HDPE, PVC, PP, PET ve ABS örnek olarak verilebilmektedir. Bunlardan polipropilen (PP) başlangıçta uygun bir harman sergilese de özellikle bazı bağlayıcılarda aşırı değişkenlik göstermiştir. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) eklenmesiyle elde edilen polimer modifiye bağlayıcıların konvansiyonel bitüm kadar performansa sahip olmaları da selüloz elyafları içeren bağlayıcı ile karıştırıldığında performansının arttığı gözlemlenmiştir (Donnchadh *et al.* 2008).

Taş mastik uygulamalarında mineral katkı olarak kireç kullanımı son yıllarda artış göstermiştir. Kirecin asphalt karışımlarda etkileri araştırılmaktadır. Özellikle kireç katkısının bitümlü sıcak karışımların sertliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hidratize kireç, asphaltın yorgunluk, eskime ve çatlak oluşumunun azalttığı gözlemlenmiştir. Birçok dolgu malzemesi ile kıyaslandığında özellikle hidratize kireç etkili bir dolgu malzemesidir. Mikro boyuttaki

çatlakların asıl sebebi olduğu göz önüne alındığında kireç ilavesinin ince parçacıkların oluşumunu engellemesi beklenmektedir. İnce partiküller, agrega ile bitüm arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sayesinde yorgunluk ve çatlak oluşumunun özelliklerini etkilediği düşünülmektedir. Bu etkilerin asfalt karışımının oksidasyon ve yaşlanma etkilerini azaltacağı sonucuna ulaşılabilir. Ayrıca hidratize kireç ilavesi asfalt karışımının düşük sıcaklıklarda sertleşmesine izin vermeyecektir. Bunun sebebi, kirecin düşük sıcaklıklarda aktif olmayan mineral dolgu maddesi olarak işlev görmesidir (Kok ve Yılmaz 2009; Kim *et al.* 2003; Bari ve Witczak 2005;).

Taş Mastik Asfalt kaplamalarında kullanılan göreceli olarak yüksek bitüm yüzdesi ve karışımların iyileştirilmesi gerekliliği elyaflar gibi katkı maddelerinin kullanımına yol açmıştır. Asfalt karışımlarında selüloz, mineral, cam elyafı, gazete kâğıdı, taş yünü ve geri dönüştürülmüş plastik ve lastik olmak üzere birçok elyaf türü katkı maddesi kullanılmaktadır (Shao *et al.* 2006).

Bitümün hem kimyasal hem de fiziksel olarak iyileştirilebilmesi için kullanılan elyaflar, özellikle bitüm viskozitesini artırıcı olarak kullanılmakla birlikte TMA karışımın boşluklarını doldurabilen ve agrega bitüm etkileşimini daha etkin sağladığı düşünülebilir. Bu bağlamda uygun oranda eklenen mineral (taş yünü) ve organik (polyester) elyaf, TMA karışımının özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Ancak belli orandan fazlası agrega bitüm bağlanmasını tersine çevirdiği gözlemlenmiştir (Mohammad *et al.* 2015).

Özellikle taş mastik asfalt karışımlarında kullanılan elyaf asfalt karışıma birçok fayda sağlamaktadır. Kullanılan elyaf karışım içerisinde bitümün süzülmesini önler ve dolayısıyla kusmanın önüne geçilmiş olur. Bununla birlikte stabiliteyi arttırarak tekerlek izi ve oluklaşma gibi deformasyonları önlemede yardımcı olur. Ayrıca kaplamada meydana gelen yorulma çatlaklarını geciktirir. Asfalt karışımında üç boyutlu bir yapı oluşturmasıyla elastiklik modülünün yükselmesine yardımcı olmaktadır. Asfalt karışımlarında başlıca kullanılan elyaf tipleri ve özellikleri Tablo 5’de verilmiştir (Carlos *et al.* 2019).

Tablo 5. Sıcak Asfalt Karışımlarda Kullanılan Elyaf Tipleri ve Özellikleri (Carlos *et al.* 2019).

Elyaf Tipi	Özellikler
Mineral Asbest	Bazaltlar en popüler mineral elyaf grubunu oluştururlar. Sağlam kayaların çatlaklarında bulunurlar ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilirler.
Polyester	Etilenin polimerizasyonu ile üretilen polyester elyaflar, yeniden kullanılabilen termoplastik polimer elyaflardandır. Bu yüzden geri dönüştürülebilir.
Poliakrilonitril (PAN)	Poliakrilonitril lifleri peroksit varlığında akrilonitril polimerizasyon işleminin sonucu olup uçakların kompozit yapısında da bulunur.
Karbon PAN	Karbon lifleri diğer tüm liflerden daha yüksek özgül güç, yorulma direnci ve sertlik gösterir. Ayrıca iyi elektriksel ve termal iletkenlik gösterirler.
Cam Elyaf	Fiberglas olarak da bilinen mineral elyaf türüdür. Üretiminde kireçtaşı, kaolin, dolomit ve diğer mineraller içerir.
Çelik Elyaf	Kısa süreksiz üretilen çelik şeritlerdir. Üretim süreci karbon ve fosfor gibi malzemelerin kullanımını içerebilmektedir.
Aramid Lifleri	İnsan yapımı yüksek performanslı liflerdir. Kompozitler ile yapısı güçlendirilmiştir. Spor malzemeleri, uçak, balistik koruma gibi birçok uygulama alanı içerir.
Hindistan Cevizi Lifleri	%100 doğal olan bu ürün cevizin dış kabuğundan elde edilmektedir. Odunsu bir kimyasal olan ligninden oluşmaktadır.

KURAMSAL TEMELLER

Son yıllarda, katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş montmorillonit en çok çalışılan organokiller olmuştur. Montmorillonit, ara tabakalarında değiştirilebilir (Na^+ gibi) katyonlara sahip şişebilen yapıdaki kil mineralidir. Bu katyonlar, kristal kafes içinde bulunan benzer yapıların yol açtığı montmorillonit yüzeylerindeki kalıcı negatif yükü dengeler. Bu sayede katyonlar, katyonik yüzey aktif maddeler ve boyalar gibi bazı organik katyonlarla kolayca yer değiştirilebilir (Zawrah *et al.* 2014).

Farklı katyon değişim kapasitesine (KDK) sahip killerde bulunan sodyum ve kalsiyum iyonları ile alkil amonyum iyonlarının değiştirilmesiyle ilgili yapılan çalışmada çekme testleri sonucunda, organokilin toplam hacminden ziyade inorganik kısmının hacmi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Düşük kil miktarlarında hazırlanan nanokompozitlerin elastik modülünde önemli ölçüde gelişim gözlenmiştir. Elastikiyet modülünün iyileşmesi, organokillerin polimer modifiye bitüm uygulamalarına alternatif olabileceğini düşündürmektedir (Osman *et al.* 2005).

Bitümün nanokompozit ile modifikasyonu ile geliştirilmiş ve karakterize edilmiş asfalt karışımları, iyileştirilmiş stabilite ve mekanik performansları sayesinde gelecekte yeni nesil karışımlara doğru bir adımı temsil etmektedir (Merusia *et al.* 2012).

Asfalt karışımlarda kullanılan bu katkı maddeleri direnci önemli ölçüde arttırdığından filler yerine kullanılacak bitüm ve agrega ile mükemmel uyum sağlayabilecek, boşlukları en iyi şekilde doldurması yanında esneklik ve fazladan direnç sağlayabilecek katkı maddeleri arayışına gidilmiştir. Bu arayış içinde nanopartiküller ve nanokompozit yapıların katkı maddesi olarak kullanılması gündeme gelmiştir. Bunun nedeni nanokompozit materyallerin üstün mekanik özellikleri ve çok geniş yüzey alanlarının olmasıdır. Gerek bitüm modifikasyonu için gerekse de asfalt içinde agrega katkı maddesi olarak nanokompozit kullanımı sön dönemlerde sıklıkla çalışılan bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çeşitli kimyasal bileşikler içeren ve viskoz bir yapısı olan bitüm, iyi viskoelastik özellikleri nedeni ile yaygın olarak asfalt agregaları için bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda sıvı, düşük sıcaklıklarda ise gevrek bir yapıya sahip olan bitümün bu sıcaklık-duyarlılığı, asfalt üzerinde iz oluşumu ya da çatlama gibi olumsuz sonuçlar doğurmakta ve bunlar uygulamada sınırlamalara neden olmaktadır. Bu nedenle, mevcut asfalt malzemelerinin bazı yapısal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla polimer ve benzeri malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Asfalt kaplamalarda sıklıkla karşılaşılan kusurların önlenmesinde modifiye asfalt kullanımı yaygınlaşmaktadır. Modifiye asfalt kullanımındaki amaçlardan bir tanesi bitüm-polimer karışımının dayanımını artırmaktır. Bu sayede yüksek sıcaklıklarda asfalt karışımının bozulmasını önlemektir. Bu amaçla kullanılan en yaygın termoplastik polimerler SBS (Stiren-Butadin-Stiren)'dir. SBS ile modifiye edilmiş nanokiller ile oluşturulmuş asfalt karışımları ile konvansiyonel asfalt karışımlarının reolojik özellikleri araştırılmıştır. SBS gibi polietilende bitüm modifikasyonu için sıklıkla kullanılan polimerlerden birisidir. Polietilenin bitüme katılmasının yüksek sıcaklık bölgelerinde kalıcı deformasyonların önüne geçtiği, daha elastik davranışın elde edildiği ve mekanik özelliklerin iyileşmesine sebep olduğu bulunmuştur. Ancak, karıştırma ve depolama işlemleri sırasında ikili bileşen varlığından dolayı faz ayrışmasının gerçekleştiği ve bunun da malzeme ömrünü kısalttığı gözlenmiştir (Galooyak *et al.* 2010; Pérez *et al.* 2007).

Ancak polimer takviyeli bitümlü asfalt karışımlar, iz oluşumu ve termal kırılmaya karşı daha fazla direnç gösterme yanında, yorulma hasarının azalması, sıyırma ve sıcaklık hassasiyetini düşmesi gibi avantajlar sergilemektedir. Ancak, bu tip malzemelerin kullanımının maliyet artışı ve kısmen uygulama zorluğu gibi bazı dezavantajları da vardır. Bitüm-nanokil ve polimer nanokompozit yapılar bitüm modifikasyonu çalışmaları için yeni bir yaklaşım olup oluşan üçlü yapı birbirleri arasında etkili bir sinerji ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda organo veya nano kilin etkili bir alternatif olduğu yapılan son çalışmalardan anlaşılmaktadır (Galooyak *et al.* 2010; Golestani *et al.* 2012; Sureshkumar *et al.* 2010).

Polimer modifiye bitüm uygulamalarında üçüncü bir katkı olarak nano ölçekli kil ilavesinin karışımın reolojik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir. Bu durum bitümün bağlayıcılığının, yüksek sıcaklıklara dayanabilen bitüm tabanlı matriste üç boyutlu bir ağ oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Santagata *et al.* 2016). Organokil ilaveli bitüm örneklerinde homojenizasyon için gerekli enerjinin arttığı buna karşılık kalıcı deformasyona karşı daha etkili bir desteğin gerçekleştiği görülmüştür. Bunun sebebi muhtemelen kümelerin dağılımı sırasında bitüm moleküllerinin kil galerileri arasında birleştirilmesi ile gerçekleşen yük aktarma kapasitesindeki değişimle ilişkilendirilebilir (Santagata *et al.* 2014).

Killerin polimer veya bitüm gibi termoplastik malzemeler ile karıştırılabilir hale getirilebilmesi, kil tabakaları arasındaki mesafenin arttırılması ve organofilik kil üretmek için, kil tabakalarının yüzeyinin modifiye edilmesi gerekmektedir. Organik katyonlar inorganik faz ve matris arasındaki yapışmayı geliştirmek için polimer ile reaksiyona giren çeşitli fonksiyonel gruplar içerirler. Bu fonksiyonel gruplar, polimerin kil(montmorillonit) katmanları arasına

girmesine yardımcı olarak montmorillonitin bazal mesafesini artırabilirler (Alexandre *et al.* 2000). Bazal mesafenin artması sonucunda açılan katmanlar arasına bitümün dispersiyonu daha homojen ve stabil bir hal alacaktır. Böyle modifikasyonlar kilin daha büyük bir yüzey alanına sahip olmasını da sağlamaktadır (Alexandre *et al.* 2000; Nakas ve Kaynak 2009).

Nanokil katkı maddeleri birçok durumda polimer modifiye bitüm karışımlarında polimer-bitüm ara yüzey özelliklerini iyileştirmek için de kullanılmaktadır. Polimer ve bitüm arasındaki geliştirilmiş etkileşim, polimerin ve bitümün mikro yapısını ve dağılımını da etkileyebilmektedir. Nanokil ilavesi, polimer ve bitüm arasındaki etkileşimi arttırması ve böylelikle dağılımın daha homojen olması beklenen bir sonuçtur (Motahareh *et al.* 2016).

SBS-Organokil takviyeli bitüm kullanılarak yüksek elastik geri dönme, plastik deformasyonda azalma ve daha az duyarlılık gibi ümit verici sonuçlar elde edilmiştir (Sandra *et al.* 2016).

Yapılan bir çalışmada, kolosit nanokili ile modifiye edilmiş bitümlü karışımlar üzerine yapılan mekanik testler, dolaylı gerilme mukavemeti, sünme ve yorulmaya karşı direnç artışının sağlandığı göstermiştir (Polacco *et al.* 2008).

Polimer modifiyeli bağlayıcılarda ek olarak katmanlı kil ilavesi, bitüm ile polimer arasındaki etkileşimleri önemli ölçüde değiştirebileceğinden, polimer/bitüm matrisinde silika taneciklerinin birikmesine yol açarak homojen yapıyı bozabilmektedir. Diğer taraftan düşünüldüğünde, kil yüzeylerinin alkil amonyum tuzları gibi yüzey aktif maddelerle ile modifikasyonu, kil yüzey yükünün sıfıra yaklaşmasına ve tabaklar arası mesafenin artmasına yol açabilmekte böylece, polimer-kil- bitüm ve agrega ara yüzey enerjisinin azalması ve etkileşimin artmasını sağladığı düşünülmektedir (Sureshkumar *et al.* 2010; Ghile 2005).

Tabakalı silikatlar, bitümlü ve polimer modifiye bitümlü karışımlarda yüzey aktif madde modifikasyonu, farklı fazların birbirine uyumunun iyileştirilmesi için kullanılmıştır. Polimer takviyeli bitümlü karışımlarda, organomontmorillonitin eklenmesiyle bitümlerin reolojik özelliklerinde ciddi iyileşmeler gözlenmiştir (Ke *et al.* 2005).

Nanokillerin modifiye asfalt üzerindeki fiziksel ve dinamik davranışlarını inceleyen çalışmalar, nanokilin etkin bir şekilde polimer modifiye asfaltın mekanik özelliklerini iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Organokiller, tabakalar arası uzaklık değerleri yüksektir. Tabakalar arası uzaklığın artmasının sebebi, büyük yapıları organik moleküllerin sodyum ve kalsiyum katyonları yerine yüzeylere tutunması sonucudur. Bu özellik bitüm-kil nano kompozitlerinin sentezi için çok büyük öneme sahiptir. Tabakalar arası uzaklığın fazla olması, karışım sırasında polimerin ve bitümün tabakalar arasında daha rahat ilerlemesine olanak

sağlar. Son zamanlarda, katmanlı silikatlar polimerlerin modifikasyonu ve polimer-kil nano kompozitlerinin hazırlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Suresha *et al.* 2009; Yao *et al.* 2012).

Organomontmorillonitin geliştirilmesiyle bitüm ve polimer modifiyeli bitümlerin fiziksel özelliklerinin, reolojik davranışlarının açıkça iyileştirilebileceği yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir. Polimer, nanokilin bitişik katmanları arasında nüfuz ettiğinde, galeri aralığı artırılır ve ortaya çıkan morfoloji, araya sokulan (interkale) bir yapıdadır (Golestani *et al.* 2012).

Polimer zincirlerinin kilin ara tabakası bölgesine sokulması, eriyik interkalasyonu ve çözelti interkalasyonu gibi çeşitli işlemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Böyle bir değişiklik, polimerlerin termal, mekanik ve bariyer özelliklerinde önemli gelişmelere neden olabilir (Lesueur 2009; Lu 1997).

Nanokil ile modifiye edilmiş bitümlü karışımlar üzerine yapılan çalışmalar, rijitlik ve yaşlanma direncinin artması gibi özelliklerde belirgin iyileşmelerin gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca daha karmaşık işlemler gerektiren bitüm polimer modifikasyonuna kıyasla nanokil ve bitüm harmanlanması çok daha kolay olarak başarılabilmektedir (Saeed *et al.* 2009).

Benzer bir çalışmada nanokil ilavesiyle yumuşama noktasında bir artış olduğu, yanı sıra penetrasyonda ve kinematik viskozitede azalma olduğu gözlemlenmiştir. Modifiye bitümün mekanik ve reolojik özelliklerinde optimum iyileşme %6 nanokil ilavesiyle elde edilmiştir (El-Shafie *et al.* 2012).

Yol ve havaalanı kaplamalarının yüzey katmanında bitümlü karışımlar veya asfalt karışımları kullanılır. Karışım genellikle agrega ve asfalt çimentosundan (bitüm) oluşur. Karışım tasarımı, istenilen mekanik özelliklerde olması ve kararlı bir yapı elde etmek için bileşenlerin oranları ve boyutlarının seçilmesidir. Sıcak karışimli asfalt tasarımı, yol kaplamalarının gerekli fiziksel ve mekanik özelliklerinin hassas modellemesine olanak verebilecek şekilde uygun değerdeki malzeme kütlesi ve laboratuvar testi hesaplama yöntemleri ile geliştirilebilir (Roberts *et al.* 2002).

Asfalt betonu ömrünü uzatabilmek ve deformasyonlara karşı direncini arttırabilmek amacıyla agrega içeriğine birçok katkı maddeleri katılmaktadır. Bu katkı maddeleri çeşitli tasarım çalışmalarında ve onarımlarda kullanılmasına karşın sıyırılma, soyulma, tekerlek izi, çatlama ve yorgunluk gibi problemleri de beraberinde getirmektedir. Filler olarak adlandırılan, 0,075 mm'lik elek aralığından geçen minerallerin asfalt karışımlarına etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Anani *et al.* 1982).

Asfalt karışımlarında, filler yerine, kireç taşı, atık ağartma kili ve nanokil gibi katkılar dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Bu dolgu maddelerinin dolaylı olarak çekme mukavemeti, sertlik ve kalıcı deformasyonlara direnç sağladığı görülmüştür (Cesare *et al.* 2016). Ayrıca, birçok araştırmada cam tozu, silisyum karbür, kömür külü, yangın söndürücü tozlar, katı kentsel atık ya da biokütle küllerine kadar çok çeşitli katkı maddelerinin filler olarak kullanılabilirliği incelenmiştir (Santagata *et al.* 2014; Praticò *et al.* 2010). Geri kazanılmış atık kirecin filler olarak asfalt betonunda kullanılması ile kalıcı deformasyon, sertlik ve yorulma direnci gibi özelliklerin iyileştiği görülmüştür (Do *et al.* 2008).

Nano-kil modifiyeli asfalt karışımları daha yüksek su hasar direnci sergilediği görülmüştür. Ancak su hasarlarının değerlendirilmesi sırasında gerilme mukavemeti ve Marshall stabilite değerleri daha küçük bulunmuştur. Nano-kil taneciklerinin tane boyutunun ve dolayısıyla yüzey alanının asfalt modifikasyonunun performansı üzerinde etkili olduğu bulunmuştur (İskender 2016).

Bitümün, nanopartiküller ile nanokompozit oluşturmak suretiyle kimyasal uyumunun sağlanmasında büyük zorluklar yaşanmaktadır. Nanokompozit üretiminde esas olan nanopartiküllerin matris yapı ile yapışma ve homojen dağılımına bağlıdır (Hussain 2006).

Nanokil ve karbon mikro fiber ile modifikasyonun asfalt karışımlarının mekanik özellikleri ve su direncine etkisi üzerine araştırmalar sonucunda olumlu sonuçlara ulaşılmıştır (Jahromi *et al.* 2009; Goh *et al.* 2011). Bitüme eklenen katkı maddeleri çok çeşitlilik göstermekle birlikte özellikle nanokil ve elyaf uygulamaları önem arz etmektedir. Asfalt karışımının suya olan ilgisinin, bitüme nanokil ve mikro karbon elyaf ilavesi ile önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir (Goh *et al.* 2011).

Nanokili asfalt karışımına ya da bitüm matriste eklenip yüksek sıcaklıkta karıştırıldığında moleküller silikat tabakalar arasına girebilir. Kil tabakalarına bağlı olarak yapısal farklılaşmalar gözlemlenebilir. Bunlar yığılmış, tabakalı yapı ya da eksfoliyeye yapı olarak karışımıza çıkar (Zare-Shahabadi *et al.* 2010). Nano killerin asfalta eklenmesi penetrasyonu azaltır ve hem yumuşama noktasını hem de viskoziteyi artırır (Vargas *et al.* 2017).

Organo kil (organo montmorillonit) ilavesi, o ve bitüm arasındaki oldukça yüksek uyumluluktan dolayı, asfaltın fiziksel özelliklerinin, reolojik davranışının ve stabilitesinin geliştirildiği ve interkale olmuş organo montmorillonitin bitümün yaşlanma özelliklerini de önemli ölçüde iyileştirdiği gözlenmiştir. Polimer ile modifikasyonda nanokil kullanımı asfalt bağlayıcıya üstün yüksek sıcaklık özellikleri sağlamakla birlikte bitüm matristeki üç boyutlu bir takviye ağının oluşumunu teşvik ettiği düşünülmektedir (Santagata *et al.* 2016). Bu takviye

ağın asfalt karışımının mekanik fiziksel özelliklerinde iyileşmeye yol açacağı düşünülmektedir. Bitüm matrisinde iyi dağılmış olan ve bitüm taneciklerinin yüzeyi ile iyi uyumluluk gösteren organo-montmorillonit, sadece bitümün bile reolojik davranışını ve yaşlanma özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bu sebeple organo-montmorillonit, asfalt ömrünü uzatmak için bitümde kullanılan diğer katkılara alternatif olarak düşünülmektedir (Liu *et al.* 2010).

Genellikle, nano malzemelerin asfalt bağlayıcılarına ilavesi karışımın performansını artırma ya da değiştirebilme yönünde etkili olmaktadır. Bitüm içerisine modifiye nanokil katılması agrega bitüm bağlanma performansını arttırmaktadır (Yao *et al.* 2012). Ayrıca, nanokil modifiye asfaltın fiziksel ve reolojik davranışlarının değişiminin yanı sıra yumuşama noktası artışı ve penetrasyon azalması ve hafifçe elastik geri dönme ve süneklik değişimi de ortaya çıkmaktadır (Golestani *et al.* 2012).

Asfalt karışımlarının bağlayıcılığını artırmak için kullanılan ve nano kil içeren iki farklı uygulama söz konusudur. Bunlardan ilki yapısı değiştirilmemiş nano montmorillonit asfalt karışımı diğeri ise polimer modifiyeli nano kil ilaveli asfalt karışımıdır. Nanokiller çok küçük ağırlık yüzdesi, tabakalı yapısı ve yüksek yüzey alanı sayesinde termoplastik malzemelerin sıkışma ve kesme dayanımlarını önemli ölçüde arttırmaktadır (Ray *et al.* 2003).

Polimer nano killer ise nanokillerin tabakaları arasına organik madde eklenmesi iyon değişimi yoluyla üretildiğinden bu materyallerin az geçirgen yapıları sayesinde asfalt tabakalarının yırtılma ve basma mukavemetinde iyileşme olduğu düşünülmektedir (Simon and Stafford 2008).

Asfalt betonunun en önemli deformasyon sebebi olan su, asfalt karışımının kullanım ömrü süresince performans ve dayanıklılığını etkilemektedir. Asfalt arasına su sızıntısının etkileri incelendiğinde, suyun asfalt katmanların arasına girdiği ve böylelikle tabakalar arası makro gözenekleri içine aktığı tespit edilmiştir. Yağıştan sonra nemin tabakalar arasında kalması ve asfaltın alt tabakalarının sürekli bir neme maruz kalması söz konusudur. Bu nemin donması sonucunda ise çatlakların oluşması ve asfalt yapısının bozulması kaçınılmaz bir son olarak karşımıza çıkmaktadır (Hicks 1991). Bitüme nano kil eklenmesiyle, asfalt karışımında su hasarına karşı direnç gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu özellik nanokilin ısı emme özelliğiyle ilişkilendirilebilir. Bu sebeple nanokil ilavesi modifiye bitümün yüzey enerjisini artırması sonucu su direncini arttırmaktadır (Omar *et al.* 2018).

Asfalt katkı maddesi olarak kullanılan nanokillerin yanında nanokompozit katkı maddelerine örnek olarak karbon nano lifler verilebilir. Bu lifler, geniş yüzey alanına sahip olmakla birlikte yüksek gerilme modülüne sahiptir (Khattak *et al.* 2012).

Bundan dolayı bitümlü sıcak karışımlara eklenen karbon nano liflerin mekanik test ve SEM analizleri sonucunda gerilme yüklemesinin sonucu olan mikro çatlakların giderilmesinde ve yayılımının engellenmesinde bağlayıcı özellik göstermektedir (Khattak *et al.* 2013).

Metal oksit nano malzemelerin asfalt modifikasyonunda kullanılması ve gittikçe artan kullanım oranı düşünüldüğünde sıklıkla kullanılanlar katmanlı kil nanomalzemeleri olan montmorillonit (MMT) ve organik montmorillonit'dir (OMMT). Temel asfalt dizaynlarında nano boyut modifikasyon teknolojisi günümüzde malzeme araştırma ve uygulamaları alanında oldukça popüler durumdadır (Santagata *et al.* 2014).

Nano SiO₂ (silika) inorganik bir malzemedir ve birçok alanda kullanılmasıyla birlikte asfaltın modifikasyonunda kullanılmaktadır. Çok yüksek yüzey alanının yanı sıra çok iyi dispersiyon kabiliyetine ve yüksek stabilitesinden dolayı asfalt karışımlarının iyileştirilmesinde nano silikalar kullanılmaktadır (Yao *et al.* 2013). Bunların yanında çok geniş yüzey alanı ve çok küçük çapı sayesinde bazı araştırmacılar modifiye asfaltın performansını artırmak için nano-TiO₂'yi de kullanmışlardır (Shafabakhsh and Ani 2015).

Sonuç olarak, asfalt içerisinde meydana gelen mikro çatlakların oluşumu ve ilerlemesi nanomalzemeler sayesinde engellenerek asfaltın yapıştırıcı gücü artırılabilir. Bu sayede yorulma ömrü ve çatlaklar sonucu oluşacak kalıcı deformasyonun önüne geçilebilir (Li *et al.* 2017).

Ülkemizde yük taşımacılığının yüksek oranda karayolları kullanıldığında, diğer gelişmiş ülkelerle göre daha fazla trafik yükünden dolayı aşırı yüklemeler sonucu 'tekerlek izinde oturma' şeklindeki bozulma sıklıkla görülmektedir. Bu yüzden yollarımızda oluşacak tekerlek izi oturmaları, ondülasyon ve çatlamlar şeklindeki bozulmalara karşı daha dirençli olan taş mastik asfalt karışımlarının kullanımı gereklidir. TMA uygulamaları ilk maliyetin yüksek olması dışında, uzun vadede düşünüldüğünde ekonomik açıdan karlı sayılabilecek bir uygulamadır. Bu yüzden TMA uygulamasının özelliklerini iyileştirecek ve daha ekonomik hale getirecek çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır.

Birçok katkı maddesine rağmen taş mastik asfalt (TMA) karışımları temelde dayanıklı, yüksek kaliteli agrega içeriğine dayanmaktadır. Bu agregalar taş-taşa etkileşimi arttırabilmek amacıyla kübik form haline getirilir ve bu agregalar suya dirençli bir çimento ile kaplanır. Boşluk dereceli gradyan, kaba agrega partikülleri arasında taştan taş temasına izin verir ve kalıcı deformasyona karşı direnci arttırır (Mohammad *et al.* 2015).

TMA'lardaki bu büyük agrega oranlarının yanı sıra yüksek filler ve bitüm oranları da içerdiğinden, bu kesikli yapıda büyük agrega arası boşlukların doldurulması bu şekilde sağlanmaktadır (Carlos *et al.* 2019).

TMA karışımları briket yoğunluklarına kıyasla tekerlek izi direnci yüksek bulunmuştur. TMA'nın kaba agregalardan oluştuğu için yüksek direnç sağlaması beklenmektedir (Shao *et al.* 2006).

TMA uygulamalarında son yıllarda nano partikül uygulamaları hız kazanmıştır. Bu yüzden nano partikül ilavelerinin mastik yapı içindeki davranışlarını inceleyen birçok çalışma yapılmaktadır. Taş Mastik Asfalt karışımları için, nano Al₂O₃ ve nano Fe₂O₃ ilaveleriyle bu nano partiküllerinin TMA içindeki davranışları incelenmiştir. Nano katkı maddelerinin kullanılmasıyla yorgunluk ömrünün artması ve buna bağlı olarak çatlakların önlenmesi sonucuna ulaşılmıştır. Ancak nano boyuttaki bu katkı maddelerinin ilaveleri maliyet açısından büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır (Kordi *et al.* 2017; Chelovian *et al.* 2017).

Benzer bir çalışmada, nano partiküllerin, Taş Mastik Asfalt karışımlarında kullanılmasıyla yorulma ömrünü arttırabilmek için aynı şekilde nano TiO₂ ve nano SiO₂ kullanılmış ve geleneksel TMA karışımlara göre daha uzun ömürlü olduğu gözlemlenmiştir (Sadeghnejad *et al.* 2017).

Goh *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada, son zamanlarda TMA karışımlarında nanokil katkısının etkileri sıklıkla araştırılmaktadır. Hollanda'da yapılan çalışmalar bitüme organokil ilavesinin asfaltın özelliklerinde iyileşme sağladığı, ondüleyona karşı mukavemeti arttırdığı ancak asfaltta yorgunluk problemini çözemediğinden daha fazla araştırma yapılmasını önermişlerdir

Nanokillerin polimer modifiye asfaltların mekanik özelliklerinin geliştirilmesiyle birlikte depolama kararlılığının geliştirilmesinde de kullanılmaktadır. Taş Mastik Asfalt karışımlarda kullanılan polimer modifiye bitümün, nanokil ilavesiyle elastik ve viskoelastik davranışların iyileştirilebileceği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda kopma direnciyle birlikte gerilme dayanımı ve gerilme modülünün iyileştiği görülmüştür. Özellikle hidrofob yapıdaki nanokillerin neme duyarlılık test sonuçları incelendiğinde geleneksel asfalt karışımların, polimer ya da nanokompozit modifiyeli asfalt karışımlara göre nem hasarının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte nanokil ilave edilen uygulamalarda, tekerlek izi ve sıcaklık etkilerine duyarlılığın azalması yönünde etki sağladığını göstermiştir (Golestani *et al.* 2015).

TMA karışımlarında nanokil tabakalarının varlığında, nanokil ilavesinin artırılmasıyla beraber bitümün reolojik özelliklerinin geliştiği ve bitümün performansında artış görüldüğü, aynı zamanda polimerle modifiye edilmiş (SBS) bitüm ile nanokil içeren asfalt karışımının kalıcı deformasyona ve ondülasyona karşı en yüksek direnci gösterdiği yapılan tekerlek izi testleriyle de gösterilmiştir (Ghafferpour *et al.* 2009; Ameri *et al.* 2017).

TMA karışımlarında filler ve bitüm oranı bitümlü sıcak karışımli kaplamalara göre daha fazladır. Üretimden yola serilinceye kadar geçen sürede bitüm aşağıya doğru süzülür. Bitümün süzülmesi istenmeye bir durum olup asfaltın homojenliğinin bozulmasına neden olur. Ayrıca; kaplamanın yola serilmesinden sonra silindirler sıkıştırınca da bitüm yüzeye çıkarak kusma yapar. TMA'daki yüksek bitüm miktarından dolayı oluşan bu süzülme ve kusmaları ortadan kaldırmak için karışıma bitümlü selülozik elyaf ya da diatomitin türü elyaflar kullanılmaktadır. Özellikle TMA gibi gözenekli asfalt karışımına selülozik liflerin eklenmesinde daha yüksek bitüm yüzdelerinde ve daha yüksek karışım dayanıklılığına sahip karışımlar elde edilebilmiştir (Afonso *et al.* 2013).

Elyafın bitüm içerisinde kısmen zor çözündüğünden elyafın, karışıma eklenmesi ve karışıma etkin yayılması için normal karıştırma süresine 15 ila 20 sn. süre eklenmelidir. Elyaf katkı maddeleri genellikle drenaj önleyici olarak kullanılmakla beraber sıkıştırmadan sonra TMA'nın performansını etkilemez. Ancak bazı elyaf türlerinin, yüksek sıcaklıkta plastik deformasyona direnci ve yorulma direnci artışı ile bitümün yaşlanmasını azalttıkları için uzun hizmet ömrü sağladığı tespit edilmiştir. Fiber genellikle granüller halinde boru yardımıyla püskürtülerek ilave edilmektedir. Drenaj önleyici katkının miktarı pratik deneyimlere dayanmakla birlikte birçok katkının drenaj önleme kapasitesini ölçen bir deney metodu olarak Schellenberg kullanılmakta olup iyi sonuçlar alınmıştır (Tunç 2004; EAPA 1998).

Almanya, yeterli mukavemete sahip TMA uygulamaları için bitüm içeriğinin en az %6,0 ya da %7,0 olması gerektiğini belirtmiştir. İsveç ise TMA uygulamaları için bitüm içeriğini %6,6 olarak vermiştir. TMA karışımlarında elyaf kullanımı bitüm içeriği oranında artışa sebep olmaktadır (Tunç 2004).

Fiberli (Viatop 66) TMA karışımları ile filler malzemesi olarak kullanılan diatomit içeren TMA karışımları karşılaştırıldığında, plastik deformasyona gösterilen direnç ve performans açısından yaklaşık olarak benzer davranış gösterdiğini, fiberli TMA'nın ise yorulmaya karşı daha iyi performans sergilediğini tespit etmişlerdir. Ancak fiber (Viatop) ilaveli TMA karışımları maliyetlidir. Dolayısı ile fiber yerine kullanılacak katkıları arasında organokilin TMA'da denenmesi ve performansının gözlenmesi öngörülmüştür (Güngör *et al.* 2009).

Sıcak havalarda taşıt tekerliğinin basıncı nedeniyle kayma dayanımı eksikliğine bağlı olarak mineral agregaların kaymasına ve yer değiştirmesine yol açar. Özellikle selülozik fiberlerin kullanımı ile bu sorunların düzeltilmesinde önemli katkıların sağlandığı görülmüştür (Qiang *et al.* 2013).

TMA karışımlarda kullanılan elyaflar daha ziyade asfalt çimentosunu (bitüm) stabilize edici olarak kullanılmaktadır. Liflerin TMA'da kullanımı, karışımın tokluğunu ve kırılma dayanımının artırma bununla birlikte bitümün agregaya içerisinde akmaması için organik ve mineral lifler sıklıkla kullanılmaktadır. Bu liflerin genel özellikleri emilim ve drenaj olarak sıralanabilir (Freeman *et al.* 1989).

Asfalt karışımına elyaf eklenmesinin dinamik kesme modülünü (DSR) arttırdığı, mastik yapıyı güçlendirdiği bunun sonucu olarak da malzeme mukavemetini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bunların yanında ısıya karşı direncin, yorulma davranışını ve sünekliği artırması en önemli avantajları olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle TMA karışımlarında elyaf ilavesinin nem hassasiyetini ve basınç dayanımını arttırdığı görülmüştür (Serfass and Samanos 1996; Al-Hadidy and Yi-qiu 2009a; Al-Hadidy and Yi-qiu 2009b).

Fiber kullanımının T.M.A uygulamalarında bir başka avantajı ise ısının etkisiyle çatlakların oluşumuyla meydana gelen deformasyonun önlenmesinde karşımıza çıkmaktadır. Isının artmasıyla elyafın ters dönüşümü sayesinde çatlakların kapanması ve yüzeyin üzerinde yeterli kuvvetin sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır (Karimi *et al.* 2019). Agregalar ve elyaflar arasındaki bağlantının kurulması ile malzemenin, çatlama meydana gelmeden önce ek gerilim enerjisine dayanmasını sağlar. Böylelikle yolların daha güvenli ve uzun ömürlü olmasına olanak tanır (Stempihar *et al.* 2012).

MATERYAL ve METOT

Materyal

Kilin saflaştırılması

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan kil örneği Çankırı ilinden temin edilmiştir. 200 mesh'lik elekten geçirilen kil örneğinden ağır metalleri ve safsızlıkları giderebilmek için suda çöktürme yolu izlenmiştir. Bunun amaçla belli bir miktar ham kile yaklaşık aynı miktarda saf su ilave edilmiş ve hazırlanan süspansiyon 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve çöktürme işlemi için 24 saat oda koşullarında bekletilmiştir. İstenen bileşenin ayrılması için üste kalan ve kil içeren faz başka kaba aktarılmıştır. Saf su ekleme ve çöktürme işlemi 4 kez tekrarlanmıştır (Carrado *et al.* 2006). Saflaştırılan kil örnekleri kurutulduktan sonra öğütülmek suretiyle tane boyutu küçültülmüştür. Son olarak 74 µm'lik elek aralığından geçirilen örnek nemsiz ortamda özel kaplarda saklanmıştır. Tablo 6'da saflaştırılmış ham kilin tane boyutu dağılımı ve XRF analiz sonuçları da Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 6. Ham Kilin (Na Montmorillonit) Tane Boyutu Dağılımı

ASTM tane boyutu	Kil Yüzdesi (%)
>100 Mesh	50,94
100-140 Mesh	23,35
170-400 Mesh	24,60
<400 Mesh	00,63
140-170 Mesh	00,46

Tablo 7. Ham Kilin (Na Montmorillonit) X-Ray Floresans (XRF) Analizi

	Silisyum oksit	Alüminyum oksit	Demir oksit	Magnezyum oksit	Kalsiyum oksit	Sodyum oksit	Potasyum oksit	Titan oksit	Kükürt trioksit	Diğer
%	59,32	17,19	5,95	3,63	2,21	1,67	0,97	0,74	0,51	7,81

Kile ait katyon değişim kapasitesinin tayini

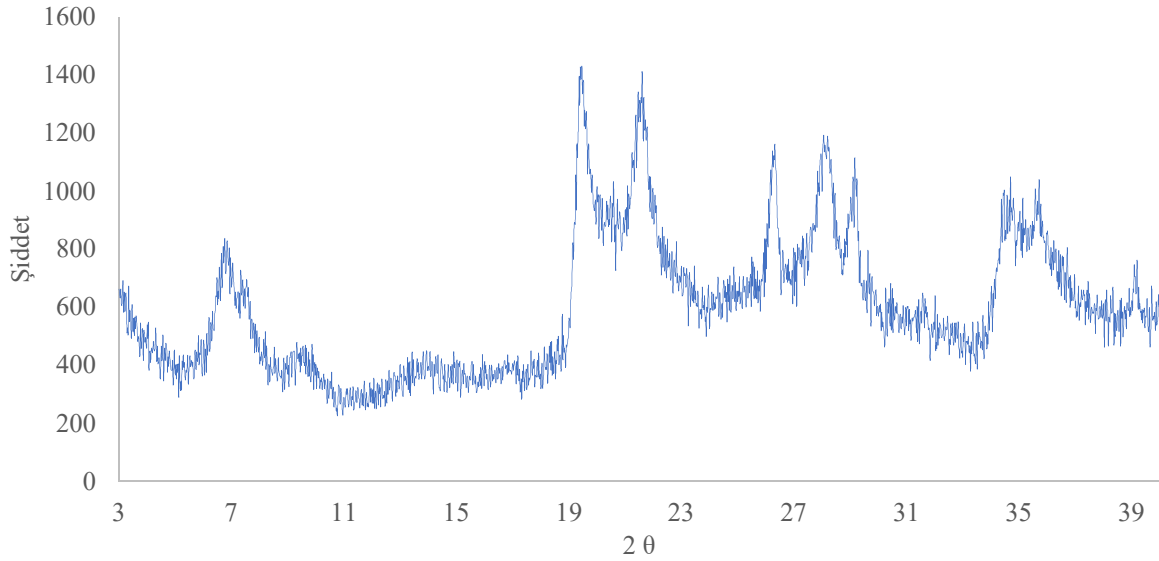
Sodyum montmorilloniti ait KDK değeri (Katyon Değişim Kapasitesi), Güneş tarafından uygulanan metoda göre yapılmıştır (Güneş 2015). Bu amaçla 1,0g kil, 10⁻² molar'lık 200 ml reaktif maddenin sulu çözeltisi ile bir gün süreyle yaklaşık 25°C'de çalkalanarak 500 devir/dakika hızında 5 dk. santrifüj edilmiştir. Çökeltinin üstünde kalan sıvıdan 0,05 ml'lik bir hacim alınıp, toplam hacim saf su ile 100 ml'ye getirilmiştir. Ayrılan çözeltideki reaktif madde

(Methylen Blue) derişimi 666 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Sodyum montmorillonitin kasyon değişim kapasitesi (KDK) 147,9 meq/100g olarak hesaplanmıştır. Kil örneğinin fiziksel özellikleri Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Na-Montmorillonitin Bazı Karakteristikleri

KDK (meq/100 g)	147,9
Özgöl ağırlık (g/cm³)	2,6
Organik içerik (%)	5,1
Sıvı sınır, w_L (%)	102
Plastik sınır, w_P (%)	35
Plastiklik indisi, I_p (w_L- w_P)	67
Kontakt açısı (°)	23,8
Özgöl (N₂) yüzey alanı (m²/g)	64,2

Kil örneğine ait XRD difraktogramı Şekil 7’de verilmiştir. Şekil 7’de, karakteristik smektit piki 6,92°’de ortaya çıkmış olup d mesafesi 1,28 nm olup, kullanılan kilin smektit ailesi üyesi olan Montmorillonit (MMT) olduğunu teyit etmektedir (Jiang 2006; Korucu 2010).



Şekil 7. Kil Örneğinin XRD difraktogramı

Adsorpsiyon deneyleri ve organokilin hazırlanması

Bitüm ve kil tabakaları arasındaki etkileşimlerini arttırmak ve kil tabakaları arasındaki bazal mesafeyi açmak için kilin daha fazla organofilikleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla killer genellikle pozitif yüklü iyonik yüzey aktif maddelerle değiştirilmektedir. Bu çalışmada montmorillonit, katyonik özellikte bir madde olan ve kimyasal özellikleri Tablo 9’da verilen CTAB (Setiltrimetil amonyum Bromür) kullanılarak organofil yapılmıştır. Bu amaçla, 100, 120, 140, 160, 180, 200 ve 240 mg/l’lik derişimlerde 100 ml CTAB çözeltisine 0,08 g ham

montmorillonit katılarak yarım saatlik bir süre için termostatik bir çalkalayıcıda 150 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılmış ve 12 ml'lik süzüntüler alınarak yaklaşık 4000 devir/dakika'lık karıştırma hızında 10 dakika için santrifüj edilmiş yüzey aktif madde derişimi 375 nm'de UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Bunun için her bir ml'lik süzüntüye 0,4 ml 1,2-dikloreten ve 0,002 M NaOH çözeltisinde %1'lik pikrik asit çözeltisinden 0,02 ml eklenerek iyonların ekstraksiyonu sağlanmıştır (Rosen and Goldsmith 1972).

Na-montmorillonitin gram miktarı başına adsorplanmış yüzey aktif madde kütlesi (q), mg/g cinsinden, Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{M} \quad (1)$$

Bu eşitlikte, q gram başına adsorplanan yüzey aktif madde (Setiltrimetilamoyum Bromür) (mg/g), C₀ ve C sırasıyla yüzey aktif maddenin başlangıç ve denge derişimlerini (mg/l), V, yüzey aktif madde çözeltisinin litre cinsinden hacmini ve M de montmorillonitin g cinsinden kütlesine karşılık gelmektedir.

Organokil örneklerinin çeşitli başlangıç CTAB derişiminde ölçülen CTAB denge konsantrasyonları, taneciklerin zeta potansiyeli değerleri ve adsorplanan miktarlar Tablo 9'da verilmektedir.

Tablo 9. Setiltrimetilamoyum Bromür'ün Bazı Karakteristikleri

Ad	Setiltrimetilamoyum Bronür (CTAB)
Formül	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br
Molar Kütle	364,48 g/mol
Kritik Misel Konsantrasyonu	328,0 ppm (Judith 1990)

Organolaştırılmış örneklerinin yüzey yükleri ve q değerlerinin, yüzey aktif madde denge derişimleriyle değişimini incelemek için yürütölen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler ve zeta potansiyometrik ölçümlerden elde edilen sonuçlar Tablo 10'da verilmektedir.

Tablo 10. Çeşitli Başlangıç Yüzey Aktif Madde Derişimleri (C_0); Yüzey Aktif Madde Denge Derişimleri (C_{denge}), Adsorbe olan miktar (q) ve Zeta Potansiyel Değerlerine (ζ) Ait Sonuçlar

C_0 (ppm)	C_{denge} (ppm)	q (ppm)	ζ (miliVolt)
0	0,00	0,00	-31.2
80	7.11	88.33	-30.8
120	10.77	138.33	-29.3
160	12.33	186.52	-27.2
180	12.61	209.58	-24.8
200	13.66	234.23	-17.6
240	16.5	282.91	-4.5
260	18.83	307.63	7,0
280	20,00	330.41	16.7
300	22.83	352.98	21,0

Süper hidrofob organo kil sentezi için, 20,25 g uzun zincirli hidrokarbon madde 50 L sulu CTAB çözeltisi (160 mg/l) içinde 50 dk⁻¹'lik karıştırma hızında 30 dakika boyunca dağıtıldı. Kullanılan hidrokarbon maddenin özellikleri Tablo 11'de verilmiştir. Hazırlanan dispersiyona 50 g ham kil ilave edildikten sonra karışım, mekanik karıştırıcı ile 200 dk⁻¹'lik karıştırma hızında 30 dakika süreyle karıştırıldı.

Son olarak karışım süzüldü ve ardından iki saat 383 K'de bir vakumlu fırında kurutuldu ve öğütülerek 74 mikronluk elek aralığından geçildi ve yapılacak deneyler için kapalı kaplarda saklandı (Gürses et al. 2009). Sulu süspansiyondaki kil taneciklerinin Zeta-Potansiyeli değerlerinin bu şartlarda ham halindeki -31,2 mV'luk değerden yaklaşık 0 mV değere değiştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 11. Kullanılan Hidrokarbon Maddenin Elementel Analiz Sonuçları ve Bazı Temel Karakteristikleri

	%
Karbon	83,42
Hidrojen	11,93
Azot	0,80
Kül	0,03
Yoğunluk(15°C), kg/m³	990,70
Kalori değeri, MJ/kg	42,74
Parlama noktası, °C	105,80

Organokil katkıli karisimlari hazirlanmasi

Organokil katkıli bitüm, kalkerli agrega ve organokil karisimlari, 110°C 'de katyonik yüzey aktif madde CTAB ve uzun karbon zincirine sahip hidrokarbon madde ve montmorillonit kullanilarak sentezlenen (OMMT) organokil kullanilarak hazirlanmistir.

Organokil katkıli bitüm örneklerinin hazirlanmasi

Bitümlü karisimler, hidrokarbon esasli asfalt ile birlesmis çok düzensiz agregalardan oluşur ve boşluklar düşük hacim kesrine sahip bir matriste dagilmistir. Montmorillonit (MMT), düşük maliyetli ve bolca bulunan, katmanli bir silikat olup, tetrahedral silikat katmanlari ve oktahedral alüminyum oksit tabakalarindan oluşur. Son zamanlarda, tabakali silikatlarin birçok farklı alanda olduğu gibi polimerlerin modifikasyonu için de yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Montmorillonit'in (MMT) organolaştirilmesi ve bitüm modifikasyonunda kullanimiyla ilgili son derece sınırlı sayıda çalışmaya rastlanilmistir. Bu sebeple, organokil katkıli bitüm örneklerinin hazirlanmasi, karakterizasyonu ve standart bitüme ve polimer esasli modifiye bitüm (PMB) ile karşılaştırılması çalışmanın öncelikli hedeflerinden birisidir.

Çalışmada kullanılan kalkerli agrega İstanbul bölgesinden ve 50/70 penetrasyon değerine sahip bitüm de TÜPRAŞ rafinerisinden sağlanmistir. Örneklerde kullanılan ve İstanbul bölgesinden elde edilen agreganın fiziksel özelliklerine ait referans değerleri, İstanbul Asfalt Fabrikaları Sanayi ve Ticaret AŞ (İSFALT) laboratuvar verilerinden alınmistir.

Organokil katkıli bitümlü karisimler, 50/70 penetrasyon değerine sahip bitüm ve çeşitli oranlarda organo kil kullanilarak hazirlanan 110 °C'de 150 devir/dakika karıştırma hızında bir mekanik karıştırıcı kaptaki 30 dk. karıştırılarak hazirlanmistir. Tablo 12'de yol yapımında kullanılan bitümlere uygulanan bazı standart testler ve test sonuçlarının referans değerleri verilmiştir. Aynı testler hazirlanan organokil katkıli örneklere de uygulanmış ve elde edilen sonuçlar standart ve polimer esasli modifiye bitüm örneklerinin referans değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Tablo 12. Yol Yapımı İçin Kullanılan Kaplama Sınıfı Bitümlerin Tip ve Karakteristikleri (EN 12591)

Test	Standart	Bitüm Sınıfları				
		B 40/60	B 50/70	B 70/100	B 100/150	B 160/220
Penetrasyon (25°C,0,1mm)	EN 1426 TS 118	40-60	50-70	70-100	100-150	160-220
Yumuşama Noktası, °C	EN 1427 TS 120	48-56	46-54	43-51	39-47	35-43
Fraass Kırılma Noktası, °C (en fazla)	TS EN 12593	-7	-8	-10	-12	-15
Parlama Noktası, °C (en az)	TS EN ISO 2592	230	230	230	230	220

Tablo 13’de çeşitli polimer modifiye bitüm (PMB) örnekleri ve karakterizasyon için uygulanan testlerdeki referans değerler Tablo 14’de ise TÜPRAŞ’tan temin edilen 50/70 penetrasyon değerine sahip bitümün standart değerleri verilmiştir.

Tablo 13. Çeşitli Polimer Modifiye Bitümlere (PMB) Uygulanan Testlerin Referans Değerleri (Orhan 2012)

Test	Birim	PMB	PMB	PMB	PMB	PMB	PMB
		64-28	70-16	70-22	70-28	76-16	76-22
Penetrasyon(25°C,100g,5sn)	0,1mm	50-90	30-70	30-90	20-60	20-70	10-50
Yumuşama Noktası	°C	52	62	62	62	67	67
Elastik Geri Dönme	%	80	60	70	80	60	70
Parlama Noktası	°C	220	220	220	220	220	220
DSR (Dinamik Kesme Rehometresi) (Yenilme Sıcaklığı, G*/sinδ > 1kPa)	°C	64	70	70	70	76	76

Tablo 14. Çalışmada Kullanılan 50/70 Bitümün Bazı Temel Karakteristikleri

Deney Türü	Değer	Standart
Penetrasyon (25°C,100g,5sn)	54,6	TS 1081 EN 12591
Yumuşama Noktası (°C)	49,2	TS EN 1427, ASTM D36
Parlama Noktası (°C)	342	TS EN ISO 2592, TS 1171
Elastik Geri Dönme %	0	TS EN 13398
Dinamik Viskozite (cP)	440	TS 1451 EN ISO 3104
DSR (Dinamik Kesme Rehometresi) (Yenilme Sıcaklığı, G*/sinδ>1kPa (°C))	64	TS EN 14770, AASHTO T315
Fraass Kırılma Noktası (°C)	-10	TS EN 12593

Farklı organokil oranlarında hazırlanmış organokil katkıli bitüm örneklerinin kodları, kullanılan bitüm tipi, bitüm içerisine eklenen katkı ve katkı (organokil) oranları Tablo 15’de verilmiştir.

Tablo 15. Farklı Organokil Oranlarında Hazırlanmış Organokil Katkıli Bitüm Örneklerinin Kodları ve İçerikleri

Örnek Kodu	Bitüm tipi	Katkı maddesi	Organokil (%)
OMB0	50/70	--	0
OMB1	50/70	Organokil	2
OMB2	50/70	Organokil	4
OMB3	50/70	Organokil	6
OMB4	50/70	Organokil	8
OMB5	50/70	Organokil	10
OMB6	50/70	Organokil	12

Standart gradasyona sahip kalkerli agrega ile organokil katkıli bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması

Taş mastik asfalt ve bitümlü sıcak karışım uygulamalarında, polimer modifiye bitüm yerine organokil katkıli bitüm kullanımının asfalt karışımlarının mekanik ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması

Kalkerli karışımlardan biri olan taş mastik asfalt (TMA) karışımlarının üstün avantajlarına rağmen maliyet ve uygulama problemlerinin giderilebilmesi için organokil katkıli yeni bir bitümlü sıcak karışım (BSK) tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bitümlü sıcak karışımlar (BSK) hem kolay uygulanabilen hem de TMA’ya göre daha ekonomik karışımlardır. Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agrega karışımı, esasen kolay uygulanabilir ve ekonomik bitümlü sıcak karışım tasarımı olup, belirlenen gradasyon ve organo kil ilavesinden dolayı Taş mastik asfaltın (TMA) üstün mekanik özelliklerini sağlamanın yanında, taş mastik asfaltın yüksek maliyet ve daha karmaşık uygulama dezavantajlarını ortadan kaldırması beklenmektedir.

Standart gradasyona sahip kalkerli agregada içeren standart bitümlü sıcak karışımlarda filler ve/veya kalsit yerine organokil kullanılarak bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması

Kalkerli agregada ile oluşturulan asfalt karışımlarında farklı bitüm oranı ve gradasyon farklarına göre BSK (Bitümlü Sıcak Karışım) ve TMA (Taş Mastik Asfalt) olarak adlandırılmaktadır. Özellikle organokilin bitüm/agregada içindeki dispersiyonunu incelemek ve organokil ilavesinin bu karışımların mekanik ve fiziksel özelliklerini etkileyip etkilemediğini araştırılması amaçlanmıştır.

Bunun için karışımlardan filler yerine organokil ilavesi gerçekleştirilmiştir. Kesikli gradasyona sahip kalkerli agregada karışımlarında filler yerine kalsit ilavesi gerçekleştirilmektedir. Bu tip karışımlarda ise kalsit yerine belli oranlarda organokil ilavesi yapılmıştır.

MMT ile asfalt modifikasyonu üzerine sadece birkaç çalışma mevcut olmasına rağmen, hâlihazırda, organik kilin sıcak karışımli asfalt için çift işlevli (uzamsal ağ etkisinin yaratılması ve bağlayıcı drenajının önlenmesi) kullanımı üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, organokil modifiye bitüm etkileşiminin yanısıra kalkerli agregada ve organokil karışımlarının mikro yapı ve mekanik karakterizasyonu incelenmiştir.

Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregada karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması

Özellikle kalkerli karışımlardan biri olan TMA karışımlarının kesikli gradasyon yapısı ve kullanılan yüksek orandaki bitüm, sıcak iklimlerde ve yoğun trafik yükü altında kasma adı verilen ve bağlayıcının (bitüm) süzülerek asfalt yüzeyine çıkması gerçekleşmektedir. Bu yüzden TMA karışımlarının hem daha istikrarlı yapının sağlanması hem de kusmayı önlemek amacıyla elyaf katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Taş mastik asfalt karışımlarındaki yüksek bitüm oranlarında, kusmayı önlemek amacıyla nano boyuttaki organokilin bitüm ile etkileşimini dikkate alarak, elyaf (fiber) yerine kullanılması amaçlanmaktadır.

Kalkerli agregada karışımlarında kullanılan agregaların özellikleri

Hazırlanacak örnek karışımlar için 3/4”-3/8”, 3/8”-No:4, No:4-0 elek aralıklarına sahip İstanbul bölgesinden temin edilen kalkerli agregası kullanılmıştır. Kullanılan agregaya ait özgül ağırlık değerleri Tablo 16’da verilmiştir.

Tablo 16. Kullanılan Agreganın Özgül Ağırlık Değerleri

Kaba Agreganın Özgül Ağırlığı (g/cm ³) (Gkb)	2,661	Zahiri Kaba Agreganın Özgül Ağırlığı (g/cm ³) (Gka)	2,761
İnce Agreganın Özgül Ağırlığı (g/cm ³) (Gib)	2,699	Zahiri İnce Agreganın Özgül Ağırlığı (g/cm ³) (Gia)	2,760
Filler Özgül Ağırlığı (g/cm ³) (Gfa)	2,798	Zahiri Agregada Efektif Özgül Ağırlık (g/cm ³) (Gsa)	2,764
Agregada Efektif Özgül Ağırlık (g/cm ³) (Gef)	2,724	Agregada Bitüm Absorpsiyonu (Pba)	0,56
Max. Teorik Özgül Ağırlık (g/cm ³)	2,481	Bitümün Özgül Ağırlığı (g/cm ³) (Gb)	1,013

Çalışmada referans olarak alınan karışımlar, Karayolları Genel Müdürlüğüne belirlenen Tip-1 Taş Mastik Asfalt ve BSK karışımlarıdır. Kalkerli agregada karışımlarının elek analizleri Tablo 17 ve Tablo 18’de verilmiştir.

Tablo 17’de verilen elek analizinde filler oranı %5,3 olarak görülmektedir. Bu filler oranı karışımdan çekilerek yerine organokil ilavesi gerçekleştirilmiştir. Toplamda %17,5 organokil olacak şekilde aradaki fark (yani %12,2’lik oran) 0,075 mm elek üstü kalan agregadan çekilmek suretiyle yerine organokil eklenerek hazırlanmıştır.

Taş mastik asfalt yerine kullanılması düşünülen ve özel gradasyonda kalkerli agregada içeren bitümlü sıcak karışımda filler yerine kullanılacak olan organokil oranı %17,5 olarak öngörülmüştür. Organokil tane boyutu 0,18 mm ile 0,075 mm arasındadır. Gradasyon tane boyutları da dikkate alınarak oluşturulan özel gradasyona sahip kalkerli karışım yüksek oranda (%17,5) küçük tane içermektedir.

Tablo 17. Standart Gradasyonda Hazırlanan Kalkerli Agregada Karışımının Gradasyonu ve Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM) Şartname Limitleri

Elek No. (İnç)	% Geçen				Karışım	Karışım Formülü	Şartname Sınırları
1 ½	100,0				100,0	100	100
1”	100,0	100,0			100,0	100- 100	100- 100
¾”	100,0	100,0	100,0		100,0	100- 100	100- 100
½”	44,6	100,0	100,0		87,8	85- 99	83- 100
3/8”	2,6	91,3	100,0	100,0	75,0	72- 85	70- 90
No 4	1,3	29,5	100,0	100,0	49,4	42-52	40- 55
No 10	1,2	4,8	72,3	100,0	29,0	26-35	25-38
No 40	1,1	2,4	27,5	100,0	11,4	10-17	10-20
No 80	1,0	2,2	17,9	100,0	7,7	6-12	6-15
No 200	0,8	1,8	11,9	100,0	5,3	5-9	4-10

Tablo 18. Standart Gradasyonda Hazırlanan Kalkerli Agrega Karışımının (TMA Tip-1) Gradasyonu ve Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM) Şartname Limitleri

Elek No. (İnc)	% Geçen				Karışım	Karışım Formülü	Şartname Sınırları
1 ½	100,0				100,0	100	100
1"	100,0	100,0			100,0	100-100	100-100
¾"	100,0	100,0	100,0		100,0	100-100	100-100
½"	36,3	100,0	100,0		94,9	91-99	90-100
3/8"	0,8	57,2	100,0	100,0	67,2	63-71	50-75
No 4	0,2	0,7	99,1	100,0	34,2	31-37	25-40
No 10	0,2	0,5	60,0	100,0	23,1	20-26	20-30
No 40	0,2	0,5	28,4	100,0	14,3	12-17	12-22
No 80	0,2	0,5	17,9	100,0	11,3	9-14	9-17
No 200	0,1	0,3	14,5	100,0	10,2	8-12	8-12

Hazırlanan karışımlarla ilgili örnek kodları ve örneklerin içerikleri Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. Hazırlanan Kalkerli Agrega İçeren Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Kodları ve İçerikleri

Örnek Kodu	Örneklerin İçeriği
BSK0	Standart gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya karışımına %4,6 bitüm ilaveli karışım
BSK1	Standart gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya karışımına %4,6 organokil katkılı bitüm ilaveli karışım
BSK2	Standart gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya karışımına %5,0 filler yerine organokil ve %4,6 bitüm ilaveli karışım
TBSK0	Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya, %17,5 filler ve %5,5 bitüm ilaveli karışım
TBSK1	Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya, %17,5 filler ve %6,0 bitüm ilaveli karışım
TBSK2	Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya, %17,5 filler ve %6,5 bitüm ilaveli karışım
TBSK01	Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya, %17,5 organokil ve %5,5 bitüm ilaveli karışım
TBSK11	Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agregaya, %17,5 organokil ve %6,0 bitüm ilaveli karışım

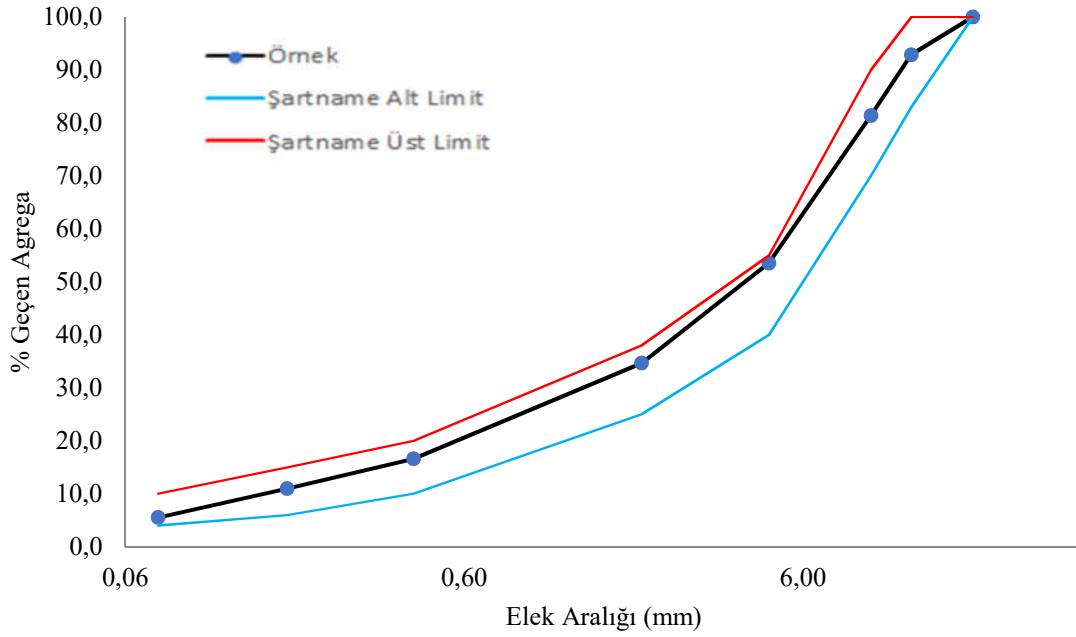
Tablo 19. (Devamı)

TBSK21	<i>Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agrega, %17,5 organokil ve %6,5 bitüm ilaveli karışım</i>
OKB1	Standart TMA Tip-1 gradasyonda %5,5 organokil katkılı bitüm ilaveli karışım
OKB2	Standart TMA Tip-1 gradasyonda %5,8 organokil katkılı bitüm ilaveli karışım
OKB3	Standart TMA Tip-1 gradasyonda %6,15 organokil katkılı bitüm ilaveli karışım
OKA1	Standart TMA Tip-1 gradasyonda kalsit yerine %5,0 organokil ve %5,50 bitüm ilaveli karışım
OKA2	Standart TMA Tip-1 gradasyonda kalsit yerine %5,0 organokil ve %5,80 bitüm ilaveli karışım
OKA3	Standart TMA Tip-1 gradasyonda kalsit yerine %5,0 organokil ve %6,15 bitüm ilaveli karışım
OKE1	Standart TMA Tip-1 gradasyonda elyaf yerine %2,0 organokil ve %6,15 bitüm ilaveli karışım
OKE2	Standart TMA Tip-1 gradasyonda elyaf yerine %3,0 organokil ve %6,15 bitüm ilaveli karışım
OKE3	Standart TMA Tip-1 gradasyonda elyaf yerine %4,0 organokil ve %6,15 bitüm ilaveli karışım
OKE4	Standart TMA Tip-1 gradasyonda elyaf yerine %5,0 organokil ve %6,15 bitüm ilaveli karışım

Tablo 20. Özel Gradasyona Sahip Kalkerli Karışımın Agrega Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm)	% Geçen			Ortalama	BSK Şartname Limitleri	
	19– 12,5 mm	12,5– 4,75 mm	4,7– 0,075 mm		Şartname Alt Limit	Şartname Üst Limit
19	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
12,5	52,4	100,0	100,0	92,9	83,0	100,0
9,5	6,2	87,9	100,0	81,4	70,0	90,0
4,75	0,7	15,8	100,0	53,5	40,0	55,0
2	0,5	1,0	72,0	34,7	25,0	38,0
0,425	0,4	0,8	34,2	16,6	10,0	20,0
0,18	0,3	0,8	22,4	11,0	6,0	15,0
0,075	0,3	0,7	11,0	5,5	4,0	10,0

Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli agrega karışımının granülometri eğrisi Karayolları Teknik Şartnamesindeki (2013) alt ve üst limitler dikkate alınarak hesaplanmış olup Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Özel Gradasyona sahip kalkerli agrega karışımının granülometri eğrisi

Özel gradasyonda hazırlanan kalkerli karışımın agrega tane boyutlarının oranları ve bitüm özellikleri Tablo 21’de verilmiştir. Farklı gradasyonda hazırlanan kalkerli karışımın sınırları Karayolları Teknik Şartnamesine referans değerlerine uygun olup tamamen özgün bir dizayndır. Katkı olarak kullanılan organokilin tabakalı yapısı ve uygun yüzey özelliklerinden dolayı yüksekçe bitüm/organokil etkileşimi ve iyi yapışma karakteristiği ile Taş mastik asfalt karışımına alternatif olabilecek bir karışım geliştireceği düşünülmektedir.

Tablo 21. Özel Gradasyona Sahip Kalkerli Agregada Kullanılan Agregada Oranları ve Bitüm Değerleri

Kaba Agregada (%)	52,50
İnce Agregada (%)	30
Filler (%)	17,50
Bitümün Özgül Ağırlığı (g/cm³)	1,01
Bitüm Penetrasyonu	60
Organokil Yoğunluğu (g/cm³)	1,95

Özel gradasyona sahip kalkerli agrega karışımı tasarım açısından özgün olmakla beraber konvansiyonel kullanıma uygunluk dikkate alınarak, Karayolları Genel Müdürlüğü Teknik şartname değerlerini de karşılaması gerektiği düşünülmüştür. Örneklerin Marshall test

sonuçları Tablo 22’de verilen Karayolları teknik şartnamesi standart bitümlü sıcak karışım (BSK) değerleri, referans alınarak kıyaslanacaktır.

TMA (Taş Mastik asfalt), BSK (Bitümlü Sıcak Karışım) ve özel gradasyonda hazırlanan bitüm ilaveli kalkerli karışıma ait örneklerinin her birine Marshall testi iki tekrarlı olarak uygulanmıştır.

Hazırlanan standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega karışımında, bitümlü selülozik fiber (BSF) olarak, dünyada yaygın kullanılan “VIATOP 66” marka selülozik fiberin kullanımı tercih edilmiştir. Bitümlü selülozik fiber içeren taş mastik asfalt (TMA) karışımlarında bitüm, selülozun homojen bir şekilde topaklanmadan dağılmasını sağlar. Ayrıca bitümlü selülozik fiber (BSF), taş mastik asfalt karışımın içindeki bitümün süzülerek uzaklaşmasını önler.

Tablo 22. Karayolları Teknik Şartnamesine Göre Kalkerli Agrega İçeren Bitümlü Sıcak Karışımın Marshall Test Referans Değerleri

ÖZELLİKLER	BİNDER		AŞINMA	
	En az	En Çok	En Az	En Çok
Marshall Stabilesi(kg)	750	-	900	-
Boşluk (%)	4,0	6,0	3,0	5,0
Asfaltla Dolu Boşluk (%)	60	75	65	75
Agregalar Arası Dolu Boşluk (VMA) (%)	13	-	14	-
Akma (mm)	2,0	4,0	2,0	4,0
Filler/Bitüm oranı	-	1,4	-	1,5
Bitüm (%)	3,5	6,5	4,0	7,0

Kullanılan BSF Şekil 9’da ve fiziksel ve kimyasal özellikleri de Tablo 23’de verilmiştir.

Tablo 23. Viatop 66 Selülozik Elyafın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellik	Durum
Fiziksel Şekli: Silindirik topak	Silindirik topak halinde
Ortalama topak kalınlığı	4 ±1 mm
Tutuşma sıcaklığı	Yaklaşık 500 °C
Serbest Yoğunluk	480 – 530 g/l
Ortalama Tane Boyutu	2 – 8 mm
Renk/koku	Gri / Oldukça az
Patlama Limiti	Patlamaz
Suda Çözünürlük	Çözünmez



Şekil 9. Viatop 66 selülozik fiber

Metot

Yapısal analizler

Morfolojik analiz

Organo-kil modifiye bitüm ve kalkerli agrega ile organo-kil karışımlarının morfolojik ve mikro yapısal özelliklerini araştırmak için SEM ve HRTEM görüntüleri alınmıştır. Hazırlanan karışımların stabilitesi ve hacimsel parametrelerinin, geleneksel sıcak karışımlar ve hatta taş mastik karışımı ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileştiği beklenmektedir.

SEM görüntülerine dayanan mikro yapı analizi, bitüm içerisinde dağılmış organo-kil tabaklarının bitüm-agrega etkileşimlerinin etkililiğinin artmasında baskın bir role sahip olduğunu göstermiştir.

Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

HRTEM, örneğin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronlar yardımıyla atomik ölçekteki çözünürlükte görüntü alınması prensibine dayanır ve optik mikroskoba göre çok daha küçük ayrıntıları görmeye olanak sağlamaktadır.

Kil/polimer nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonunda kullanılan TEM özellikle kilin polimer matrisinde dağılım karakteristiklerini belirlemek için kullanılmaktadır (Canbaz 2008). Bu çalışmada örnekler, JEOL JEM-2100F cihazı (HRTEM) ile 200 kV altında incelenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sonucu örneğin yüzey morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Organokil katkılı bitüm örneklerinin yüzey morfolojileri SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada bitüm/organokil karışımının metalografik hale getirilmiş örnekleri Pd-Au karışımı ile kaplandıktan sonra FEI-INSPECT S50 cihazı 10 kV altında incelenmiştir.

Spektroskopik analiz

Organokilin spektroskopik analizleri, UV-Vis spektrofotometre, XRD ile yapılmıştır.

UV-Vis spektrofotometresi (UV-Vis)

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Yansıyan ışık şiddeti arttıkça absorplanmanın azaldığı anlamına gelmektedir. Örneğin derişimi belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. Bu çalışmada Shimadzu marka UV-3101 model UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak adsorplanan miktarlar hesaplanmıştır.

X-ray difraksiyonu (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.

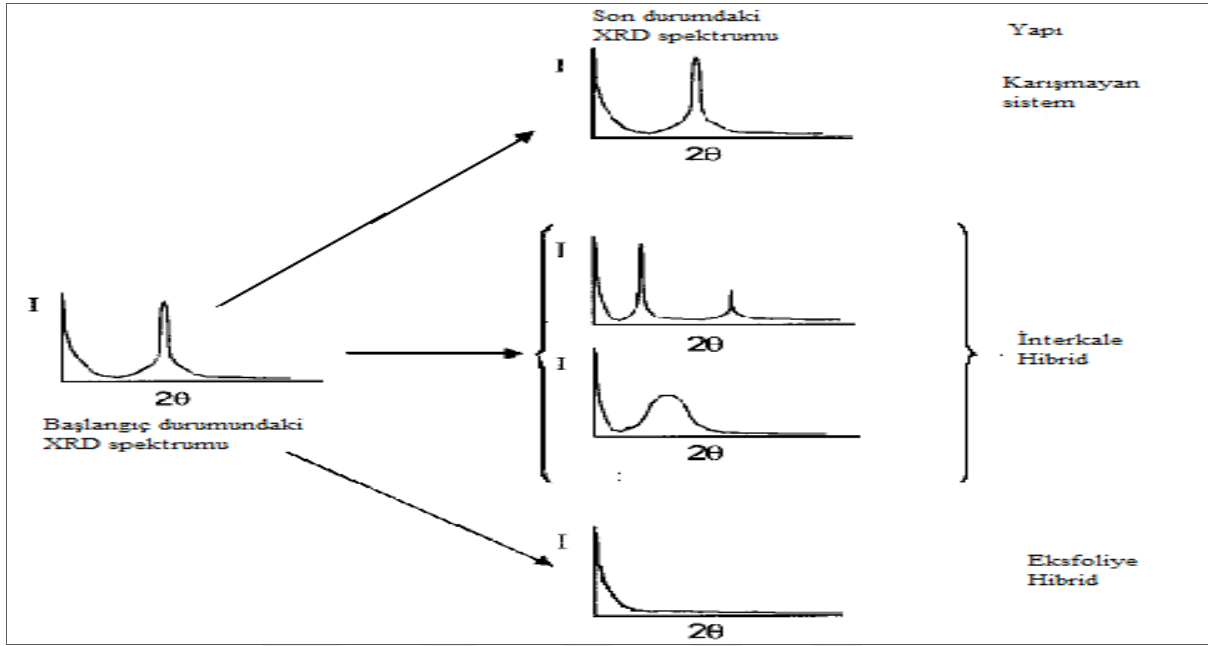
X-Işını kırınım difraktometresi (XRD) spektroskopisi Bragg yasası ve eşitlik 2'deki denkleme dayalı olarak sıralı kristal katmanları arasındaki mesafeyi ölçmek için kullanılmaktadır. "d" ile ifade edilen, kristal fazda atomik düzlemler arasındaki mesafe iken λ ise XRD çekimi sırasında kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyudur. X-ışını kırınım yoğunluğu, bir kırınım açısı olan 2θ fonksiyonu ve türlerin yönlendirmesi olarak ölçülür.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Tabakalar arası uzaklıktaki artış ya da azalış, oluşturulan polimer nanokompozit türünü belirlemek için kullanılabilir. İnterkale yapılarda katmanlı yapı korunduğundan mesafe tanımı yapılabilir. Böylelikle interkale yapılarda kırınım piki gözlenmektedir. Ancak eksfoliyeye yapılarda tabakalar arası istiflenme bozulduğu için belirli bir tabaka piki gözlenemez. Eksfoliyeye yapılarda geniş ve düşük şiddetlerde kırınım pikleri gözlenmektedir. Bunun sebebi tabakalar arasındaki daha çok mesafeden kaynaklanmaktadır. Farklı tipteki difraktogramlar Şekil 10'da

gösterilmiştir (Beyer 2002; Vaia *et al.* 1997).

XRD difraktogramları, Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku marka SmartLab model ile $2\theta=3-40^\circ$ tarama alanında ve 2° /dakikalık tarama hızında elde edilmiştir.



Şekil 10. Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD difraktogramları (Beyer 2002)

Elektrokinetik (Zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik) ve temas açısı ölçümleri

Zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri

Kil/CTAB süspansiyonlarındaki katı taneciklerin zeta potansiyeli, Zeta-Meter 3 cihazı ile ölçülmüştür. Cihazın çalışma prensibi mikroeletroforez yöntemine dayalı olup, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel alanda göç etme hızını dikkate almaktadır. Zeta potansiyel ölçümleri 0,08g/100mL katı/sıvı oranında, 20°C sabit sıcaklıkta ve 60 dakika süreyle farklı başlangıç CTAB derişimlerinde (100, 120, 140, 160, 180, 200 ve 240 mg/L) doğal pH (7,8) ve 150 devir/dakika sabit karıştırma hızında termostatlı çalkalayıcıda karıştırılmış organokil örnekleri için yapılmıştır. Ayrıca aynı cihaz kullanılarak süspansiyonların elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüştür. Ölçümler öncesinde, zetametre cihazı Min-U-Sil standart kolloiti kullanılarak kalibre edilmiştir.

Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri için 0,6 g organo-kil örneği $1,2 \text{ ton/cm}^2$ basınç altında sıkıştırılarak hazırlanan peletler kullanılmıştır. Ayrıca hazırlanan organokillerin toz hali cam lamel üzerine serilip temas açıları ölçülmüştür. Şekil 11'de gösterilen statik temas açısı

ölçümleri, CAM-101 (KSV Instruments, Finland) marka optik temas açısı analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu ölçümlerde 3µl hacmindeki su damlası peletler üzerine damlatılarak birer saniye aralıklarla beş görüntü kaydedilmiş ve eşitlik 3'deki Young denklemi kullanılarak bu görüntüler analiz edilmiştir.

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{kb} - \gamma_{ks})}{\gamma_{sb}} \quad (3)$$

Bu denklemde; θ , Young temas açısını, γ_{kb} , γ_{ks} ve γ_{sb} sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimlerini ifade etmektedir.



Şekil 11. Optik temas açısı analiz cihazı

Mekanik analiz

Organokil katkılı bitüme uygulanan penetrasyon, yumuşama noktası, elastik geri dönme, parlama noktası, viskozite, dinamik kesme ve fraass kırılma noktası gibi testler hakkında aşağıda bilgi verilmiştir (Orhan 2012).

Penetrasyon (ASDM D5 2005)

Penetrasyon testi ile bitümlü bağlayıcının sertlik veya kıvamlılıklarının belirlenmesi amaçlanır. Bu testi uygulayabilmek için, 100g ağırlığındaki bir iğnenin 5 saniye boyunca dikey olarak asfalt çimentosuna battığı mesafe, milimetrenin 1/10'nu olarak bulunur.

Penetrasyon viskozite ile ters orantılı olduğundan dolayı penetrasyon değeri artması bitümün yumuşaması anlamına gelir. Viskozite artıkça bitüm sertleşir ve penetrasyon değeri

düşer. Bu yüzden penetrasyonu yüksek bitümler çatlamaya karşı daha dayanıklı olduklarından soğuk hava şartlarında, düşük olanların ise stabilitesi ve dayanıklılığı artacağından sıcak hava şartlarında kullanılması daha uygundur. Örneklerin analizinde kullanılan Koehler marka penetrasyon cihazı Şekil 12’de görülmektedir.



Şekil 12. Örneklerin analizinde kullanılan penetrasyon cihazı

Penetrasyon indeksi (PI) bitümlü bağlayıcıların ısıya karşı hassasiyetinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu değer penetrasyon ve yumuşama noktasının bir fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. Eşitlik 4’de verilen formülün uygulanmasıyla elde edilen PI değeri -2 ile +2 arasında olması önerilmektedir. +2’den büyük olması halinde bitümün okside olabileceği ve -2’den küçük olması durumunda ise sıcaklığa duyarlılığının aşırı artacağı düşünülmektedir (Hunter *et al.*, 2015).

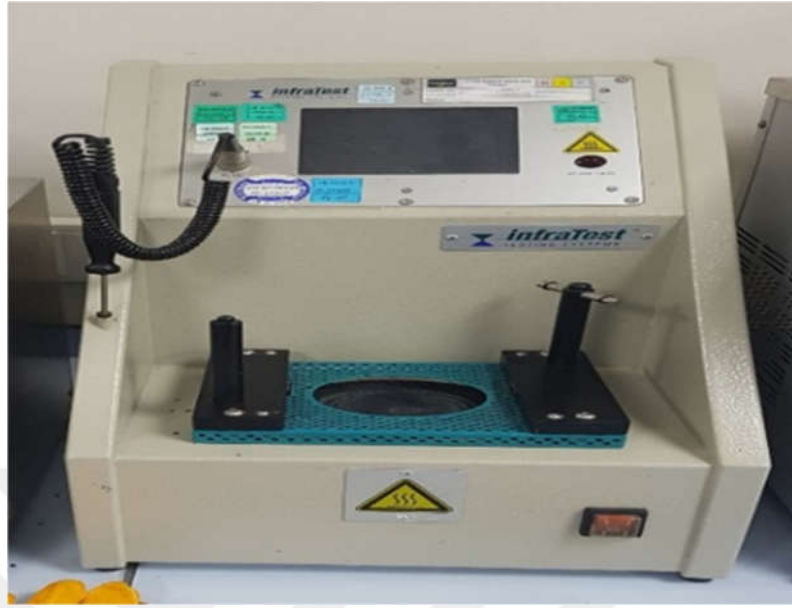
$$PI = \frac{1952 - (500 * \log P_{25}) - (20 * T_{YN})}{(50 * \log P_{25}) - T_{YN} - 120} \quad (4)$$

Bu eşitliklerde P_{25} değeri bitümün 25°C ’deki penetrasyon değerini, T_{YN} ise 135°C ’deki yumuşama noktasını tanımlamaktadır.

Yumuşama noktası (ASTM D36 2009)

Yumuşama noktası testi, asfalt çimentosunun sıcaklığa karşı hassasiyetini ölçmek için kullanılır. Bunun için, yüzük-bilye yöntemi ile yumuşama noktası olarak ifade edilen sıcaklığın $^{\circ}\text{C}$ cinsinden değeri belirlenir. Yumuşama noktası yüksek olan bitümlerin viskozitesi de yüksek olacağından, hazırlanacak bitümlü sıcak karışımların karışım sıcaklıkları da yüksek olacaktır. Ayrıca yumuşama noktası düşük olan bitümler kullanıldığında özellikle sıcak iklimlerde bitüm kusması meydana geleceğinden tercih edilmemesi gerekmektedir. Yumuşama noktası yüksek olan bitümlerin tercih edilmesi kuma ve ondülasyon riskinin önüne geçebilir.

Yüksek yumuşama noktasına sahip bitümler sıcak iklimlerde daha dayanıklıdır. Örneklerin analizinde kullanılan İnfratest marka yumuşama noktası tayin cihazı Şekil 13’de gösterilmiştir.



Şekil 13. Örneklerin analizinde kullanılan yumuşama noktası tayin cihazı

Elastik geri dönme (EN 13398 2010)

Elastik geri dönme testi için düktilite aleti kullanılır. Bu test genellikle elastomerik modifiye bitümlere uygulanmaktadır. Bunun için 25°C’de, bitümün elastik geri dönmesi ve geri dönen elastik deformasyon, belirlenir. Normal bitümlere uygulandığında ise az miktarda da olsa geri dönme bulunur. Modifiye bitümün elastik geri dönme oranı şartname limitlerine göre min. %60 olmalıdır.

Isıtılıp kalıplara alınan karışım, oda koşullarına gelebilmesi için oda koşullarında bekletilir. Sertleşen örnek kalıptan çıkarılarak cihazın içine yerleştirilir ve yavaş biçimde çekilerek belli uzunluğa çekilerek uzatılır. Uzunluğu ölçülen numune serbest bırakılarak geri dönmesi beklenir ve tekrar uzunluğu ölçülür. Aradaki fark % elastik geri dönme olarak belirtilir.

Organokil katkılı bitüm karışımına uygulanacak olan elastik geri dönme testi için kullanılan İnfratest marka düktilite cihazı Şekil 14’de gösterilmiştir.



Şekil 14. Örneklerin analizinde kullanılan düktilite cihazı

Parlama noktası (EN ISO 2592 2017)

Parlama noktası, bitüm buharının geçici olarak alev almasıyla birlikte parladığı ancak yanmaya devam etmediği en düşük sıcaklık olarak tanımlanır. Parlama noktası testi, asfalt çimentolarında Cleveland Açık Kabı ile belirlenmekte olup ısıtılma esnasında tutuşma ya da alev alma riskini belirlemek için kullanılır.

Yavaşça yüksek sıcaklık değerlerine ısıtılan bitümlü karışım üzerindeki buharının alev alabilmesi için bir kıvılcım atımı sağlanır ve ilk parlama kap içerisinde gözlemlenir. İlk olarak parladığı sıcaklık değeri not edilir. Özellikle parlama noktası yüksek bağlayıcıların kullanılması kullanım güvenliği açısından son derece önemlidir. Örneklerin analizinde kullanılan Petrotest marka parlama noktası tayin cihazı Şekil 15’de gösterilmiştir.



Şekil 15. Örneklerin analizinde kullanılan parlama noktası tayin cihazı

Viskozite (ASTM D88 – 07 2013)

Viskozite asfaltın kıvamı ile ilgili bir kavram olup asfalt katılaştıkça viskozite değeri yükselir. Saybolt-furol viskozite, sıvı petrol asfaltları ve bitüm emülsiyonları için kullanılır. Bu test yardımıyla bitümlerin, pompalama, doldurma ve boşaltma sırasındaki akma özelliğini belirlemek için sıcak karışımların karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık değerleri viskoziteye bağlı olarak bulunur.

Asfaltın viskozitesinin 170 ± 20 santistok olduğu sıcaklık karıştırma sıcaklığı ve viskozitesinin 280 ± 30 santistok olduğu sıcaklık sıkıştırma sıcaklığı olarak belirlenir. Örneklerin analizinde kullanılan Brookfield marka viskozite cihazı Şekil 16’da gösterilmiştir.

Penetrasyon indeksine bağlı olarak sıcaklık duyarlılığının bir ölçüsü olarak penetrasyon viskozite sayısı (PVN) terimi de kullanılmaktadır. Penetrasyon İndeksi (PI) değerine benzer olarak düşük PVN değeri bitümlerin sıcaklık duyarlılıklarının fazla olduğunu ifade eder. PVN değeri -1 ile +1 arası iyi olduğu kabul edilmektedir (Saleh 2007). PVN değerini hesaplayabilmek için eşitlik 5 kullanılmaktadır (Saleh 2007).

$$PVN = -1,5 * \frac{4,258 - (0,7967 * \log P_{25}) - \log(V)}{0,7951 - (0,1858 * \log P_{25})} \quad (5)$$

Eşitlik 5’de “V” değeri 135°C ’deki kinematik viskoziteyi (santistok), P_{25} ise 25°C ’deki penetrasyonu ifade eder.



Şekil 16. Örneklerin analizinde kullanılan viskozite cihazı

DSR (Dinamik Kesme Rehometresi) (EN 14770 2012)

Dinamik Kesme Rehometresi bitümlü bağlayıcıların zamana bağlı orta ve yüksek sıcaklıklarda reolojik özellikleri (kompleks kesme modülü ve faz açısı) belirlenmektedir. Numune kabına alınan karışım belli sıcaklık değerinde belli (>1 kPa) basınç değerinde döndürme suretiyle deformasyona maruz bırakılır.

DSR cihazı, bitümün viskoz ve elastik davranışını belirlemek amacıyla kompleks kesme modülü (G^*) ve faz açısını (δ) ölçer. G^* malzeme kesme gerilmesine maruz bırakıldığında deformasyona karşı gösterdiği dirençtir. İki bileşenden oluşur: elastik (geri dönüşümlü) ve viskoz (geri dönüşümsüz). Faz açısı ise geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz deformasyonların göreceli miktarıdır. G^* ve δ değerleri deney sıcaklığına ve yüklemenin frekansına bağlıdır.

Örneklerdeki bitümlü bağlayıcıların mekanik özelliklerin belirlenmesinde ve özellikle bağlayıcının yüksek sıcaklıklarda yenilmeden (yenilme sıcaklığı) performans gösterebildiği sıcaklık aralığının tespiti için analizlerde kullanılan Bohlin Gemini marka dinamik kesme rehometre (DSR) cihazı Şekil 17’de gösterilmiştir.



Şekil 17. Örneklerin Analizinde Kullanılan Dinamik Kesme Rehometre (DSR) Cihazı

Fraass kırılma noktası (EN 12593 2015)

Bu test, bitümün en fazla -30°C 'ye kadar olan düşük sıcaklıktaki kritik sertliğe ulaşarak kırıldığı sıcaklığı belirlemek için kullanılmaktadır. Özellikle soğuk bölgelerimizde kullanılacak bitümün ya da modifiye bitümün tipini belirlemek için kullanılan bir deneydir. Metal bir plaka üzerine yayılan bitüm tabakasının sabit hızla soğutulması ve çatlama oluşuncaya kadar belirli aralıklarla esnetilerek, ilk çatlamanın oluştuğu sıcaklığın tespit edilmesi prensibine dayanır.

Örneklerin analizinde kullanılan Petrotest marka Fraass kırılma noktası tayin cihazı Şekil 18’de gösterilmiştir.



Şekil 18. Örneklerin analizinde kullanılan fraass kırılma noktası tayin cihazı

Tablo 24’de saf bitüm ve organokil katkılı bitüm örnekleri için hesaplanan penetrasyon indeksi (PI) ve penetrasyon viskozite sayısı (PVN) değerleri verilmiştir.

Tablo 24. Saf Bitüm ve Organokil Katkılı Bitüm Örnekleri İçin Hesaplanan Penetrasyon İndeksi (PI) ve Penetrasyon Viskozite Sayısı (PVN) Değerleri

	OMB0	OMB1	OMB2	OMB3	OMB4	OMB5
Penetrasyon İndeksi (PI)	-1,2072	-1,2328	-1,0366	-1,0161	-0,8967	-0,8715
Penetrasyon Viskozite Sayısı (PVN)	-0,7321	-0,5988	-0,6231	-0,5682	-0,4694	-0,4749

Marshall testi

Bitümlü karışımların stabilitesini ve kullanılması gereken en uygun bağlayıcı oranını belirlemek için uygulanan en yaygın testlerden birisidir. Test için sıcak karışım Marshall üretim metoduna (ASTM D-3515 2004) göre 1200 gr agregası karışımı hazırlanır. Etüvde 185 °C de ısıtılan agregası karışımları 120 °C’ye ısıtılmış bitüm ile belirlenen oranlarda karıştırılarak 100 mm çapındaki çelik silindire boşluk kalmayacak şekilde yerleştirilir. Sıkıştırma aletine (Marshall tokmağında) 4,5 kg ağırlığındaki tokmak 45 cm yükseklikten numunenin her iki yüzüne 50 şer defa düşürülerek numuneler sıkıştırılır. Sıkıştırması biten numune soğumaya bırakılır.

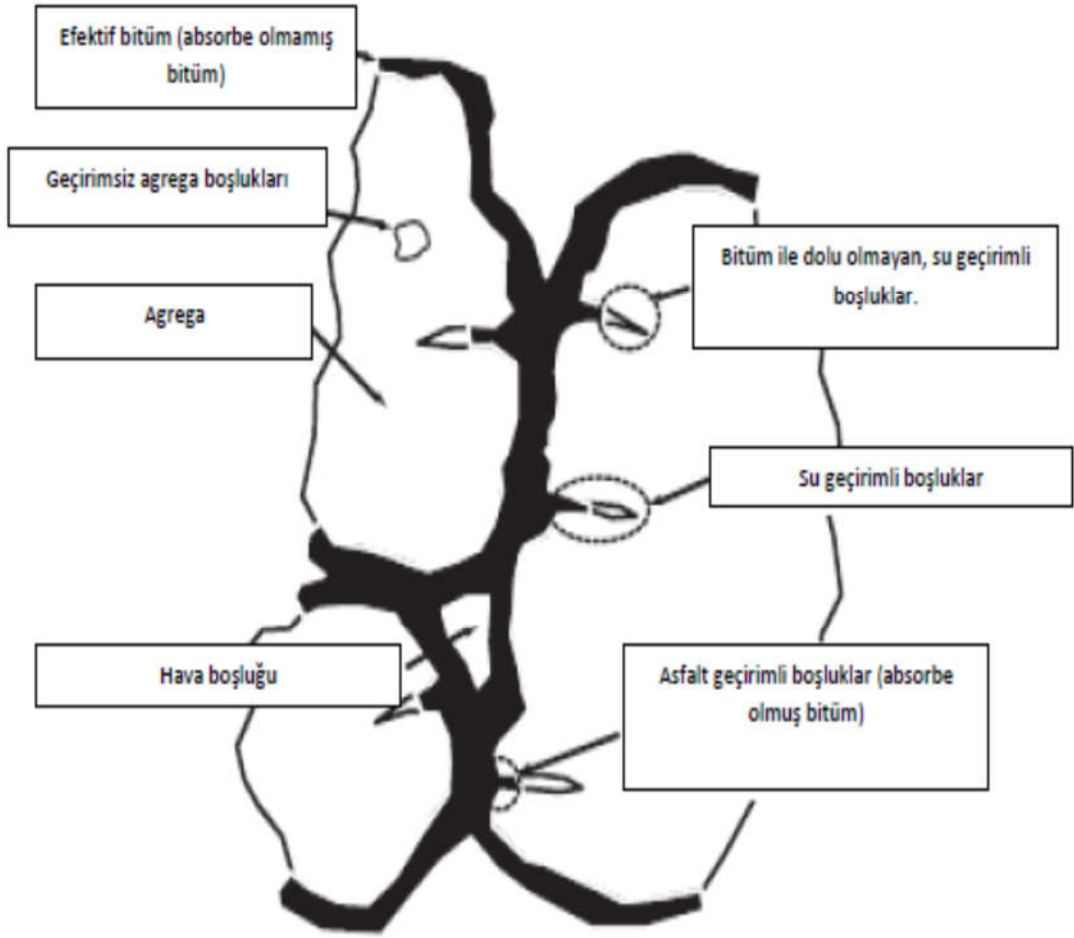
Soğuyan numuneler kalıptan çıkarılarak yoğun trafik koşullarını ifade etmesi için 1 saat 60 °C'da su banyosunda bekletilir. Marshall Metodu (ASTM D1559 1889) (Ele Test-E) cihazına alınan ve yükleme hücreğine konan numune 51 mm/dk hızla stabilite aletinde sıkıştırılır. Cihazda iki adet kadran mevcuttur. Birisi stabiliteyi diğeri akma değerini verir. Deneyde yükleme sırasında stabilite yükselerek maksimuma ulaşır ve bir noktadan sonra düşmeye başlar. Okunan en büyük değer Marshall stabilitesini verir. Kırılma sırasında düşey deformasyon miktarı da ölçülür. Bu kırılma anındaki deformasyon değeri olup akma olarak adlandırılır. Akma değeri beton asfalt kaplamaların trafik yükleri altındaki davranışını belirleyen, beton asfaltların plastiklik ve esneklik özelliklerini yansıtan bir değerdir.

Asfalt karışımların Marshall deneyinde birçok farklı türde özgül ağırlık ölçümü yapılır. Bazı özgül ağırlık çeşitleri su geçirimli boşluklar dâhil agregâ hacimlerini kullanırken bazıları asfalt ile doldurulmamış olan boşluklar dâhil hacimleri hesaplanır. Bitümün agregâ içerisindeki davranışının anlaşılabilmesi için yapılan bu hesaplamalar sayesinde oluşturulan kalkerli agregâ karışımları hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Çünkü bitüm, sudan daha az akışkan olduğundan su kadar agregâlardaki boşlukların içine girmesi söz konusu değildir. Bitüm agregâ etkileşimini sorgulayabilmek için Marshall deneyinde yüzde hava boşlukları, karışımın VMA oranı ve asfalt karışımındaki doluluk boşluk (VFA) yüzdelere bakılmaktadır.

Hava boşlukları; bitümle kaplı agregânın arasında bulunan boşlukların yüzde olarak ifadesi olup karışıma daha fazla bitümün sızabilmesi için bu oran düşürülmelidir.

Karışımın VMA oranı; Mineral agregâdaki VMA değeri, sıkışmış kaplama karışımındaki agregâ tanecikleri arasındaki daneler arası boşluk olarak tanımlanır. Bu tanım efektif asfalt içeriğindeki, hava boşluklarının toplam hacim içindeki yüzdesini ifade etmektedir. %VMA, toplam karışım kütlelerinin yüzdesine göre hesaplanır ve hava boşlukları da dâhil boşlukları tanımlamaktadır. Bitümün agregâ yüzeyinde film tabaka oluşturabilmesi bu orana bağlıdır.

Asfaltla Dolu Boşluk (VFA); agregâlar arası boşluğun (VMA) efektif bitüm (agregâ tarafından absorbe edilmemiş bitüm) tarafından doldurulmuş hacminin yüzdesine göre ifadesidir. Şekil 19'da kalkerli agregâ karışımlarında bitüm ve boşlukların şematik gösterimi verilmiştir.



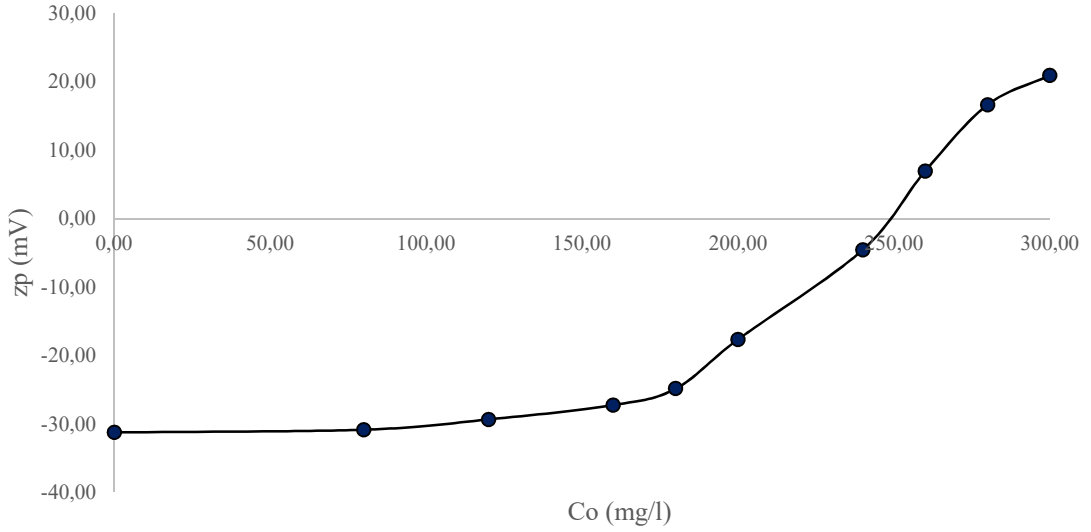
Şekil 19. Kalkerli Agrega karışımlarında bitüm hareketi ve boşlukların şematik gösterimi (Otoyol 2014).

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Organokil Örneklerinin Karakterizasyonu

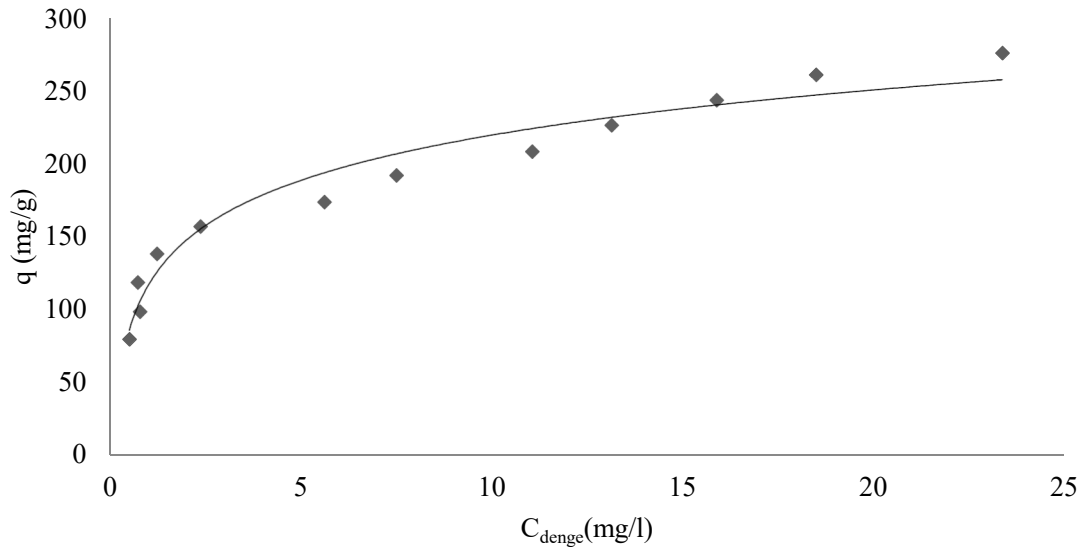
Organokil örneklerinin zeta potansiyeli değerleri ve adsorplanan miktarlarının CTAB denge konsantrasyonlarıyla değişimi

CTAB denge konsantrasyonuna karşılık taneciklerin zeta potansiyeli değerlerinin değişimi Şekil 20’de gösterilmiştir.



Şekil 20. Taneciklerin zeta potansiyel değerlerinin yüzey aktif maddenin denge konsantrasyonuyla değişimi

Şekil 20’de, CTAB’ın başlangıç konsantrasyonundaki artışla, adsorplanan miktarının ve taneciklerin zeta potansiyeli değerlerinin arttığı görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 240 mg/l değerine çıkarıldığında taneciklerin zeta potansiyeli değerinin 0’a yaklaştığı noktada yüzeyin tamamen CTA^+ iyonlarıyla kaplandığı ve böylece yüzey yükü açısından nötralizasyonun sağlandığı görülmektedir. Bu nedenle sonraki deneyler 240 mg/l başlangıç konsantrasyonu dikkate alınarak yürütülmüştür. Denge CTAB konsantrasyonuna (C_{denge}) karşılık, adsorplanan CTAB miktarını (q) veren grafik Şekil 21’de gösterilmiştir.



Şekil 21. 293 K’de CTAB denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

Şekil 21 incelendiğinde düşük denge konsantrasyonlarında yüksek bir adsorpsiyon verimi ve daha sonra orta ve yüksek denge konsantrasyonlarında ulaşılan bir plato görünümü ile adsorpsiyon dengesine erişildiği ve izoterm şeklinin Tip I izotermine benzediği söylenebilir.

Kil örneklerinin XRD analiz sonuçları

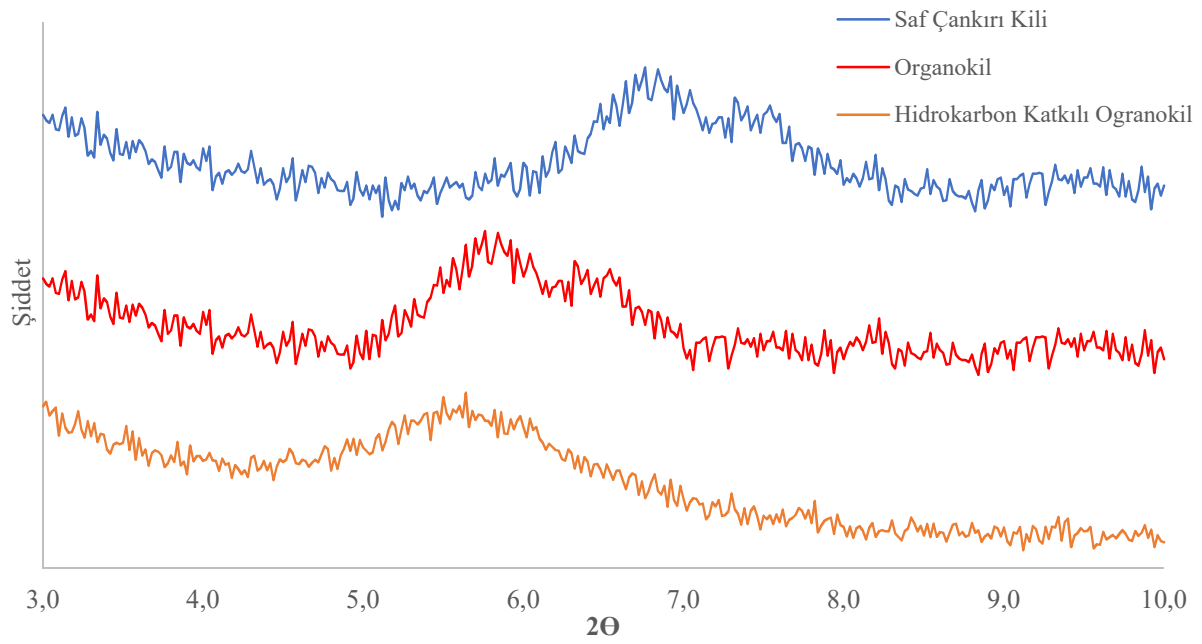
Silikat tabakaları arasındaki mesafe yeterince artırıldığı zaman eksfoliye dağılımlar meydana gelir. Bu durumda, tabakalar arası boşluk polimerin dönme yarıçapına yakın olabilir. Böylece, silikat tabakaları organik polimer içerisinde iyi dağılmış olarak kabul edilebilir. Bu karma nano yapı, tabakalı silikat tabanlı kompozitler için çok yaygındır.

XRD (X-Ray Difraksiyonu) polimer matris içerisinde kil/organokil nano dağılımının derecesini karakterize etmek için sıklıkla kullanılan teknikler arasındadır (Gürses *et al.* 2011; Biswas and Ray 2001).

Ham kil ve organokil örneğinin XRD difraktogramı Şekil 22’de görülmektedir. Bragg eşitliği ($n\lambda = 2d\sin\Theta$) yardımıyla her örneğin d mesafe (d_{001}) değerleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 25’de gösterilmiştir.

Tablo 25. Ham Kil ve Organokil Örneklerinin XRD Difraktogramlarından Elde Edilmiş (d_{001}) Değerlerindeki Değişim

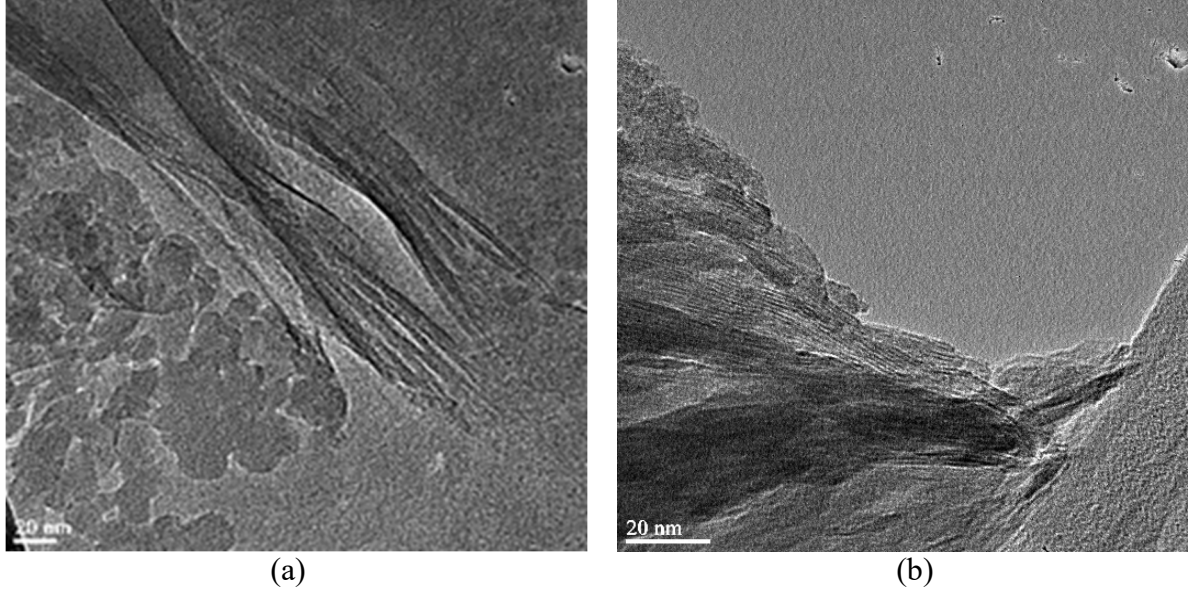
Örnek	d_{001} (nm)	$2\Theta^\circ$
Ham kil	1,28	6,84
Organokil	1,48	5,96
Hidrokarbon Katkılı Organokil	1,63	5,42



Şekil 22. Ham kil, organokil ve hidrokarbon katkılı organokil'e ait XRD difraktogramları

Şekil 22'de ham kil, farklı kil minerallerinin ve kil olmayan minerallerin bir karışımı olduğu için çok sayıda pik gözlenmiştir. Ham kilde gözlenen bu şiddetli piklerin organokil örneklerinde şiddetleri önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum kil tabakaları arasındaki mesafenin açılmasına atfedilebilir. Ayrıca, hidrokarbon bağlı CTA^+ iyonları ile tabakalar arasındaki bölgede bulunan katyonlar arasındaki iyon değişimine dayalı etkileşimlerin sonucu olarak tabakalar arası mesafenin arttığı ve güçlü ve çok sayıda hidrofobik ve/veya dispersiyon etkileşimleriyle minerallerin organik matriste dağıldığı söylenebilir. Organo-kil örneğinin spesifik yüzey alanındaki önemli azalma ($1,34 \text{ m}^2/\text{g}$) ham kilin ($64 \text{ m}^2/\text{g}$) porozite kaybı ve hidrokarbon bağlı CTA^+ iyonlarının kil yüzeyindeki aktif merkezlerle yoğun etkileşimiyle ilişkilendirilebilir.

Kil örneğinin yüzey aktif madde ile modifiye edilmesinden sonra meydana gelen yapısal değişimleri görmek için HRTEM analizi yapılmıştır. Saf kil ve 160 ppm CTAB konsantrasyonunda sentezlenen organokillerin HRTEM görüntüleri Şekil 23'de verilmiştir.



Şekil 23. (a) Ham kil ve (b) Organokil'e ait HRTEM görüntüleri

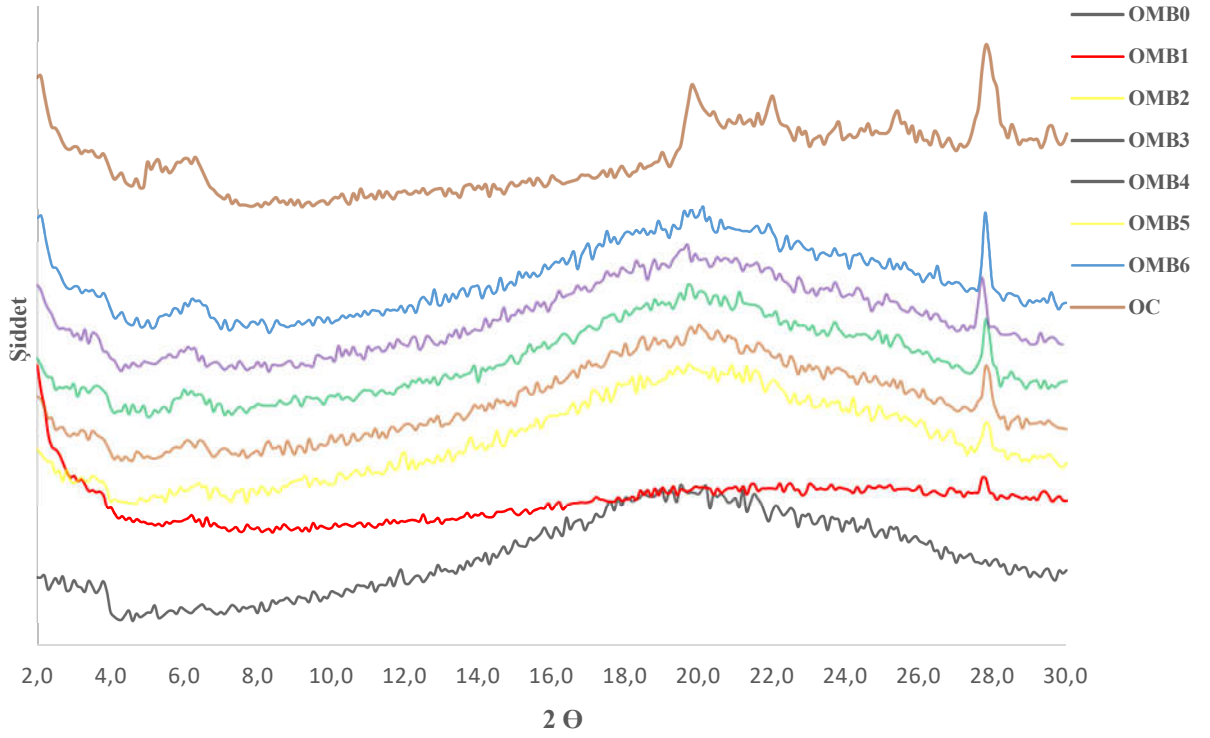
HRTEM görüntülerinde görülen koyu çizgiler kil tabaka ve yığınlarına atfedilebilir. Dağılmış kil tabakaları dikkate alınarak görüntüler karşılaştırıldığında, hidrokarbon ilaveli organokil örneğinde kil tabakaları arasındaki mesafenin daha geniş olduğu anlaşılmıştır. Böylelikle Organokil-Bitüm etkileşmesinin etkin olacağı düşünülmektedir. Kil tabakalarının eksfoliyasyonu bu düşüncüyü desteklemektedir.

Organo-kil örneğinde, kil plakalarının ham kil katmanları ile karşılaştırıldığında birbirinden ayrılmış sıralı gruplar oluşturduğu Şekil 23'ten görülebilir. Dağınık kil katmanları dikkate alınarak görüntüler karşılaştırıldığında, hidrokarbon ilaveli organo-kil örneğinde kil katmanları arasındaki mesafenin daha büyük olduğu görülmektedir. Böylece Organokil-bitüm etkileşiminin etkili olacağı düşünülmektedir. Şekil 24'de verilen XRD difraktogramlarının organokil (OC) katmanlarının eksfoliyasyonu bu fikri desteklemektedir.

Organokil Katkılı Bitüm Örneklerinin Hazırlanması ve Hazırlanan Örneklerin Mekanik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Organokil katkıli bitüm örneklerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi

Organokil katkıli bitüm örnekleri ile ham bitüm ve organokil'e ait XRD difraktogramları ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 24 ve Şekil 25'de verilmiştir.

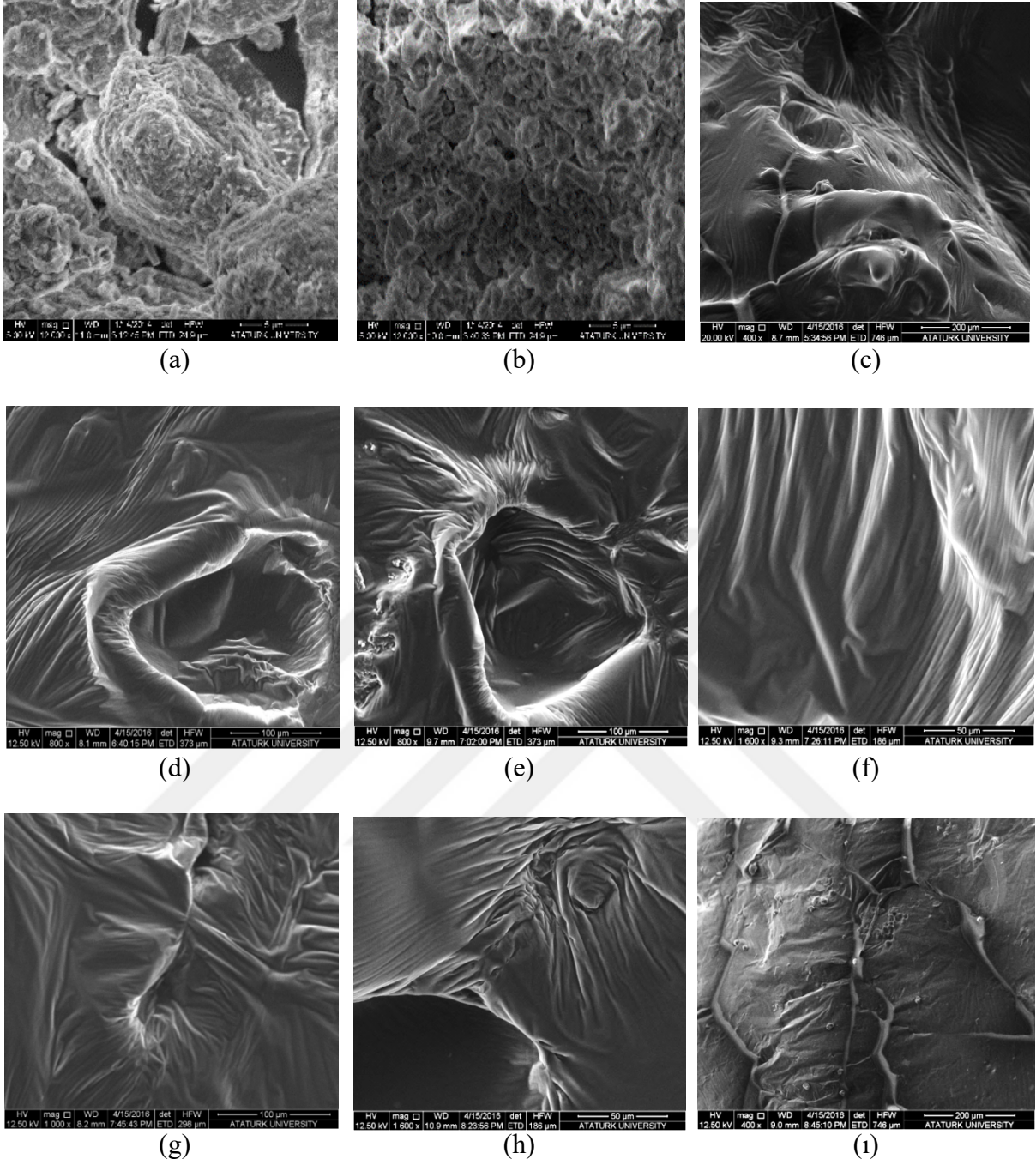


Şekil 24. Saf Bitüm, organokil ve farklı oranlardaki organokil katkılı bitüm örneklerine ait XRD difraktogramları

Şekil 24’de organokil katkılı bitüm örneklerinde organokil oranının artmasıyla tabakalı Montmorillonit kiline ait karakteristik smektit pikinin şiddetinin arttığı ve özellikle düşük organokil oranlarında kısmen sola doğru kaymış ve genişlemiş veya şiddeti önemli ölçüde azalmış bir değişimin gerçekleştiği görülmektedir. Düşük organokil oranlarında belirgin olarak ortaya çıkan bu değişim kil tabakalarının bitüm matrisi içinde önemli ölçüde dağıldığını işaret etmektedir. Hatta çok düşük organokil oranında smektit pikinin önemli ölçüde deforme olması, kil tabakalarının eksfoliye olacak şekilde dağılım sergiledikleri ve tabakalar arası mesafenin çok büyük oranda arttığı şeklinde yorumlanabilir (Beyer 2002).

Şekil 24’de, özellikle %8,0 organokil içerikli bitüm örneğinde (OMB4), smektit pikinin rölatif olarak şiddetinin azaldığı ve bu örneğin Şekil 25’deki SEM görüntülerinde ortaya çıkan morfolojik yapının da nispeten iyi ve homojen dağılmış kil tabakalarının varlığını işaret ettiği düşünülmektedir. Bu durum organokil oranının yüksek olmasına karşılık, iyi dağılmış, eksfoliye olmuş ve/veya taktoidal olarak parçalanmış kil taneciklerinin mevcudiyeti ve onların bitümün moleküler zincirlerinin kısmen daha serbest hareket etmeleri üzerindeki sinerjistik etkiyle açıklanabilir.

Şekil 25’de ham kil, organokil, ham bitüm ve farklı oranlarda organo-kil içeren bitüm örneklerine ilişkin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 25. Ham Kil (a), Organokil (b), Ham Bitüm OMB0 (c) ve Farklı oranlarda organokil içeren OMB1 (d), OMB2(e), OMB3(f), OMB4(g), OMB5(h) ve OMB6(i) Bitüm örneklerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 25'deki SEM görüntüleri incelendiğinde, ham ve organokilin morfolojik yapılarının belirgin olarak farklı olduğu ve organokilin daha homojen dağılmış tabaka yığınları şeklinde görüldüğü söylenebilir. Ham bitüm ve değişen oranlarda organokil içeren bitüm örneklerinin görüntüleri de kil tabaklarının oldukça homojen olarak dağıldığını gösteren morfolojiler sergilediği yine bu SEM analizlerinden anlaşılmaktadır.

Düşük kil oranlarında, kil tabakalarının bitüm moleküllerinin hareket serbestilerini artırdığı, oluşan morfolojinin bitümün etkileşim yüzeyini artan yönde değiştirdiği tahmin edilebilir. Diğer yandan, kil tabakalarının kısmi agregasyonunun bir sonucu olarak morfolojik yapılarda ortaya çıkan değişmelere bağlı olarak, bitüm moleküllerinin elastik hareket serbestilerinin belli ölçüde kısıtlandığı düşünülebilir.

Organokil katkılı bitüm örneklerinin mekanik özelliklerinin incelenmesi

Organokil katkılı bitüm örneklerine uygulanan testlerden elde edilen test sonuçları, polimer modifiye bitüm (PMB) ve saf bitüm için, Tablo 12 ve Tablo 13'deki referans değerler dikkate alınarak karşılaştırılacaktır. Referans değerlerle karşılaştırmak, organokil ilavesinin saf bitümün yapısını bozup bozmadığını ortaya koyabilecektir. Böylece, organokil katkılı bitüm örneklerinin polimer modifiye bitüme alternatif olarak kullanılabilirliği konusunda da değerlendirme yapılabilecektir.

Tablo 26. Organokil Katkılı Bitüm Örneklerine Ait Sonuçlar

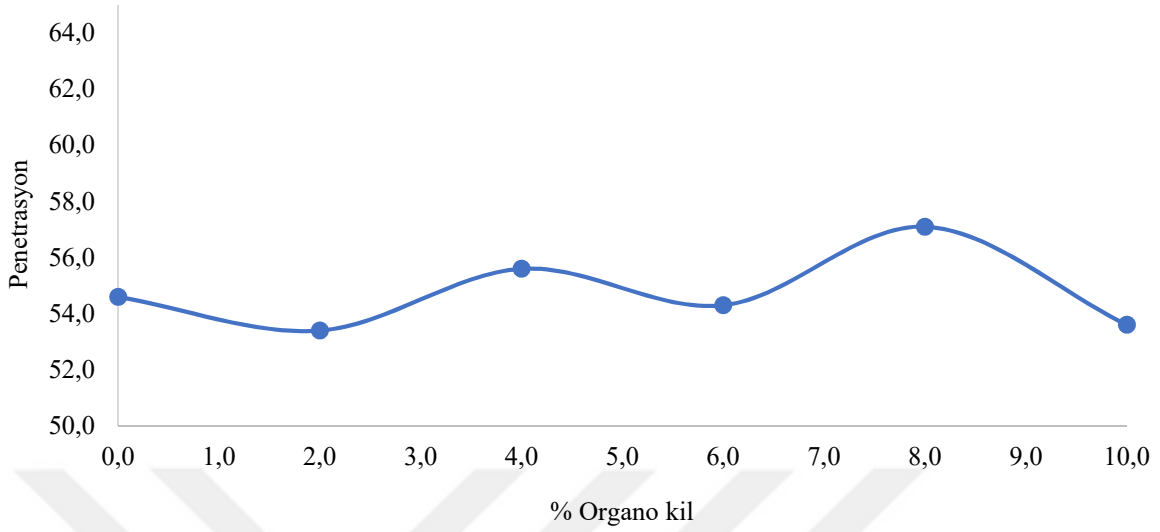
Uygulanan Deney	OMB0*	OMB1	OMB2	OMB3	OMB4	OMB5
Penetrasyon	54,6	53,4	55,6	54,3	57,1	53,6
Yumuşama	49,2	49,3	49,7	50	50	50,7
Parlama Noktası (°C)	342,0	338,0	336,0	340,0	336,0	340,0
Elastik Geri Dönme %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dinamik Viskozite (cP)	440,0	492,5	470	497,5	515	537,5
DSR (Yenilme Sıcaklığı, $G^*/\sin\delta > 1\text{kPa}$ (°C))	64,0	64,0	64,0	64,0	64,0	64,0
Fraass Kırılma Noktası °C	-7,0	-8,0	-8,0	-10,0	-10,0	-11,0

*50-70 penetrasyon değerine sahip TÜPRAŞ Rafinerisinden alınan standart katkısız bitüm.

Organokil katkılı bitüm (OMB) karışımlarına uygulanan testler ve elde edilen sonuçlar Tablo 26'da verilmiştir. Tablo 13'de verilen konvansiyonel bitüme ait değerler dikkate alınarak, organokil katkılı bitüm örnekleri incelendiğinde, fiziksel özelliklerin fazlaca değişmediği Tablo 26'dan görülebilir.

Dinamik Kayma Reometresi cihazı ile belirlenen yenilme sıcaklığına göre tüm organokil katkılı örnekler, yüksek sıcaklık sınıfı olarak PMB 64-28 modifiye bitüme benzerlik göstermektedir (Orhan 2012). Organokil katkılı bitüm örneklerinde bu değer 64,0°C olarak sabit kaldığı da yine Tablo 26'dan görülmektedir.

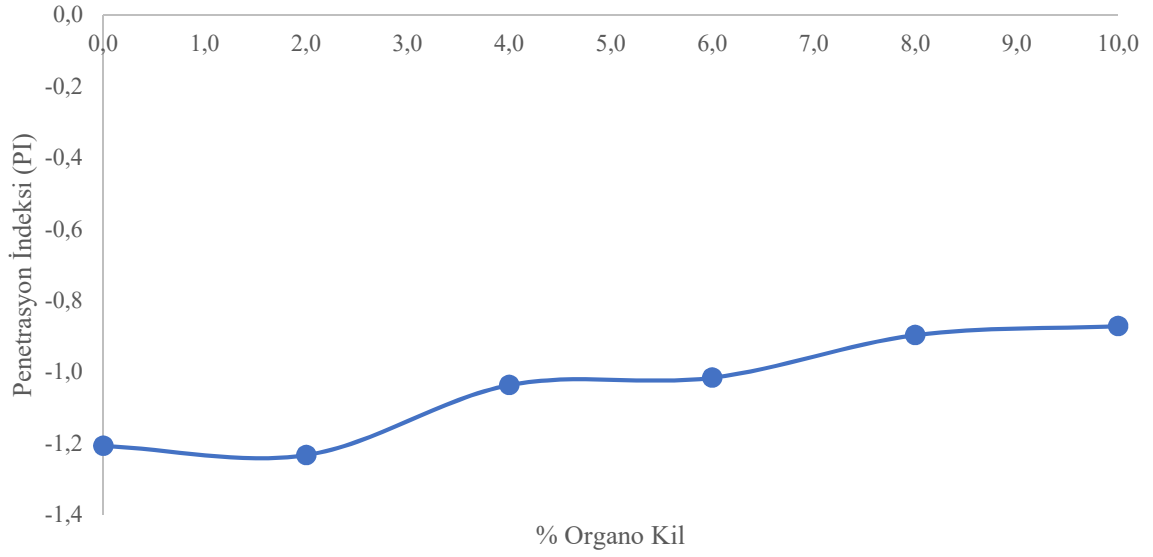
Organokil katkılı bitüm örneklerinin penetrasyon değerlerinin organokil oranıyla değişimi Şekil 26’da grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 26. Organokil katkılı bitüm örneklerinin penetrasyon değerlerinin organokil oranlarıyla değişimi

Şekil 26’dan, organokil katkılı bitüm örneklerinin artan organokil içerikleri ile penetrasyon değerlerinin inişli çıkışlı bir düzensiz değişim sergilediği görülmektedir. Düşük organokil içeriklerinde olduğu gibi, düşük penetrasyon değerine sahip sert bitümlerin kullanılması asfalt betonu karışımının sıcaklığa karşı direncini önemli ölçüde arttırmaktadır. Ancak düşük sıcaklıklarda tanecikler arası artan gerilimlere bağlı olarak çatlama şeklinde deformasyonlar ortaya çıkabilmektedir. Bu sebeple, çok düşük penetrasyon değerlerine sahip bitümler düşük sıcaklıklarda verimli olarak kullanılamazlar (Kutluhan ve Ağar 2009). Bu çalışmada diğer bitümlere göre daha viskoz 50/70 bitüm kullanılmış olmasına rağmen özellikle organokil katkılı bitüm örneklerinin (OMB2 ve OMB4) penetrasyon değerleri yükselmiştir. Ancak daha yüksek organokil oranında beklenildiği gibi, muhtemelen kil tabakalarının agregasyonuna bağlı olarak rijiditenin arttığı ve böylece penetrasyonun azaldığı da gözlenmiştir. Özellikle belli organokil içeriklerinde ham bitüme kıyasla penetrasyon değerlerinde gözlenen belirgin artışlar, organokil ve bitümün tanecikleri arasındaki etkileşimlere ve bitümün elastik hareket serbestisindeki artmaya atfedilebilir.

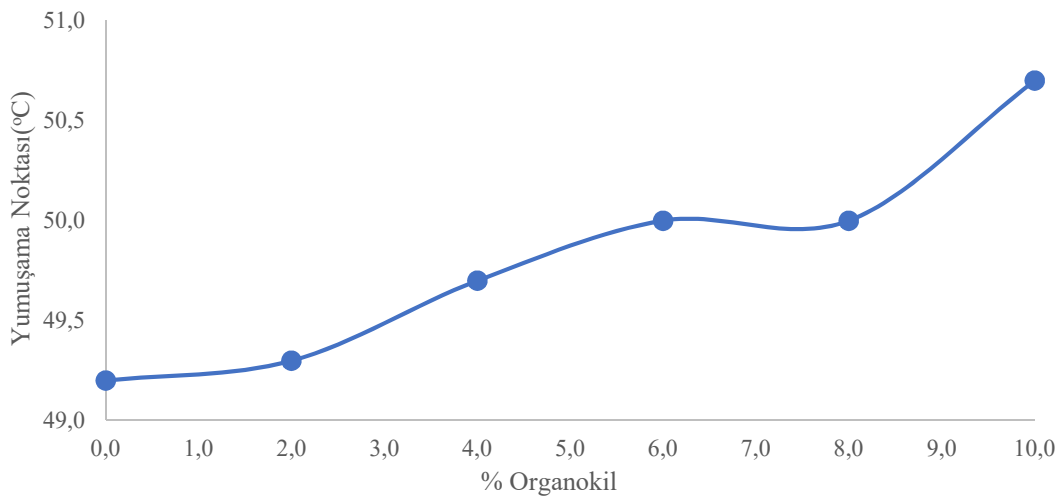
Yapılan yüzey modifikasyonuna bağlı olarak aralanmış tabakalı yapıya dönüşen organokil tabakalarının sıcak karıştırma esnasında (Hot-mix) bitümle nano kompozit oluşturabilecek düzeyde dağılımından (eksfolye dağılım) dolayı agregalar arasına iyice nüfuz ederek bitüm ile agregalar arasında elastik köprülerin oluşumuyla esnekliği artırıcı etkisi yapma ihtimali son derece yüksek olduğu düşünülmektedir.



Şekil 27. Organokil katkılı bitüm örneklerinin penetrasyon indeksi (p₁) değerlerinin organokil oranıyla değişimi

Şekil 27’de ham bitüm ve organokil katkılı bitüm örneklerine ait Tablo 24’deki veriler referans alınarak hesaplanmış penetrasyon indeksi (PI) değerleri verilmiştir. PI değerinin -2’den az olması bitüm bağlayıcının ısıya hassasiyetinin fazla olduğunu ve +2’den yüksek olması ise bitümün okside olduğunu ifade eder (Hunter *et al.* 2015). Artan organokil oranıyla PI değerinin artması sıcaklığa olan duyarlılığın azalması anlamına gelmekle birlikte, muhtemelen kil tabakalarının agregasyonundan dolayı rijiditenin artmasını da işaret etmektedir. Tüm kil oranları için hesaplanan değerler, PI’nin standart sınır değer aralığında ($-2 < PI < +2$) yer almıştır.

Şekil 28’de organokil katkılı bitüm örneklerinin organokil miktarına bağlı olarak yumuşama noktası değerlerinin değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir.

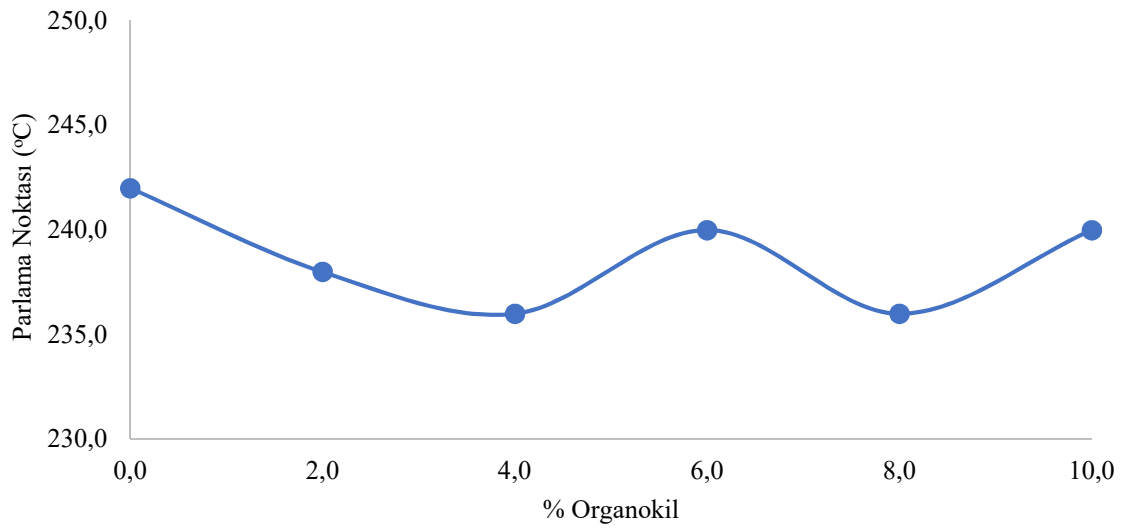


Şekil 28. Organokil katkılı bitüm örneklerinin yumuşama noktası değerlerinin organokil oranıyla değişimi

Şekil 28’de, artan organokil oranıyla yumuşama noktası değerlerinin arttığı görülebilir. Bu durum bitüm tanecikleri ile eksfoliye olmuş hidrofob organofilik kil tabakaları arasındaki etkileşimlerin ham bitüme göre çok etkin olduğu şeklinde yorumlanabilir. Özellikle %8,0 organokil içeriğine kadar kil tabakalarının dağılımının bitüm taneciklerinin hareket serbestisini engellemediği ve bitüm matrisinde yapısal deformasyona yani faz ayrılmalarına yol açmadığını işaret etmektedir.

Yumuşama noktasının artan organokil oranıyla artması yüksek sıcaklıklardaki deformasyonun da nispeten gecikeceği anlamına gelmektedir. Ayrıca, Şekil 26’dan görüleceği gibi penetrasyonun artan organokil oranıyla nispi olarak artmış olması da bitümün viskozitesinin azaldığını ve böylece düşük sıcaklıklardaki olası çatlama ve kırılmanın gerçekleşme ihtimalinin azalacağını işaret eder.

Şekil 29, organokil katkıli bitüm örneklerinin organokil miktarına bağlı olarak parlama noktası değerlerinin değişimini grafiksel olarak göstermektedir.



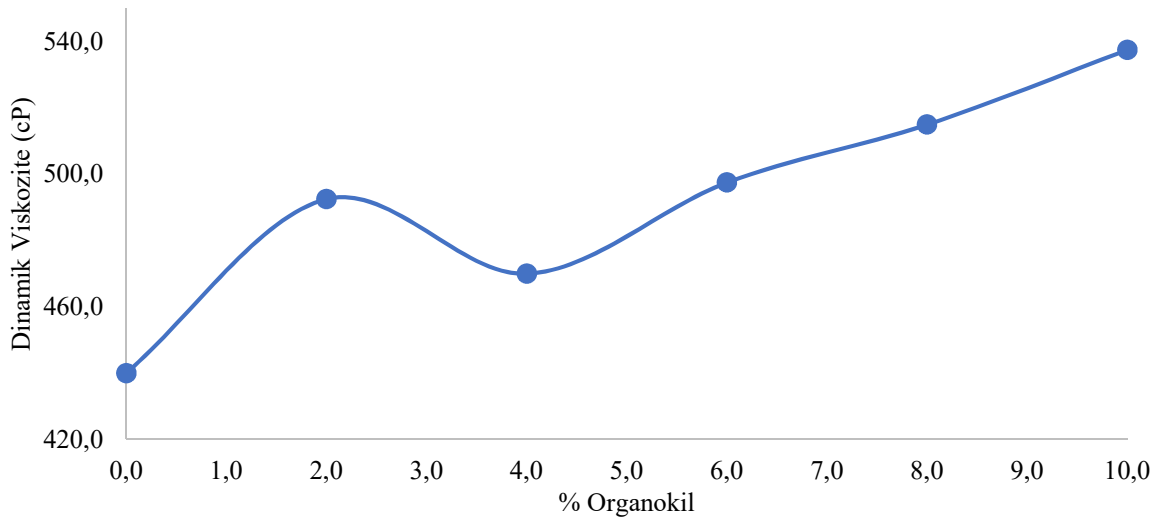
Şekil 29. Organokil katkıli bitüm örneklerinin parlama noktası değerlerinin organokil oranıyla değişimi

Şekil 29’da artan organokil oranıyla parlama noktası değerlerinin önce azalma daha sonra kısmen artma eğilimi sergilediği görülebilir. Normal olarak inorganik bir katkının organik esaslı bitüm içerisinde koligatif etkiyle buharlaşma eğilimini düşürmesi ve böylece parlama sıcaklığını yükseltmesi beklenilebilir. Ancak, elde edilen sonuçlar, organokil tabakalarının bitüm matrisindeki dağılımının sistemin entropisinde belirgin bir artışa yol açmadığı ve tabakaların bitüm tanecikleriyle son derece yüksek bir uyumluluk sergilediği ve dolayısıyla bütüncül bir hareketle bağımsız tanecik sayısında bir miktar düşüşün olduğunu işaret etmektedir.

Diğer yandan, yüzey modifikasyonu için kullanılmış olan hidrokarbon esaslı yanabilir modifiyer maddelerin parlama sıcaklığının düşmesi üzerindeki olası etkisi söz konusudur ve yüksek kil oranında bu etki daha da belirginleşebilmektedir. Parlama sıcaklıklarında azalan kil oranlarıyla gözlenen belirgin düşüşte bu oranlarda kil tabakalarının eksfoliyasyon ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Çünkü ancak böyle bir dağılım durumunda karışımdaki bağımsız hareket edebilen tanecik sayısı düşebilir ve böylece buharlaşma eğilimindeki artışa bağlı olarak parlama sıcaklığında düşme olabilir

Tablo 27’de, tüm organokil katkıli bitüm örnekleri için ölçülen elastik geri dönme test sonuçlarının, polimer modifiye bitüm örnekleri için elde edilen sonuçlara benzer olmadığı görülmektedir. Buna göre, organokilin bitüm içerisindeki davranışının inorganik doğasından beklenildiği gibi elastik polimer zincirlerinin davranışına benzemediği ve bu sebeple ilave bir elastikiyet göstermediği söylenebilir.

Şekil 30 organokil katkıli bitüm örneklerinin organokil miktarına bağlı olarak dinamik viskozite değerlerinin değişimini grafiksel olarak göstermektedir.



Şekil 30. Organokil katkıli bitüm örneklerinin dinamik viskozite değerlerinin organokil oranıyla değişimi

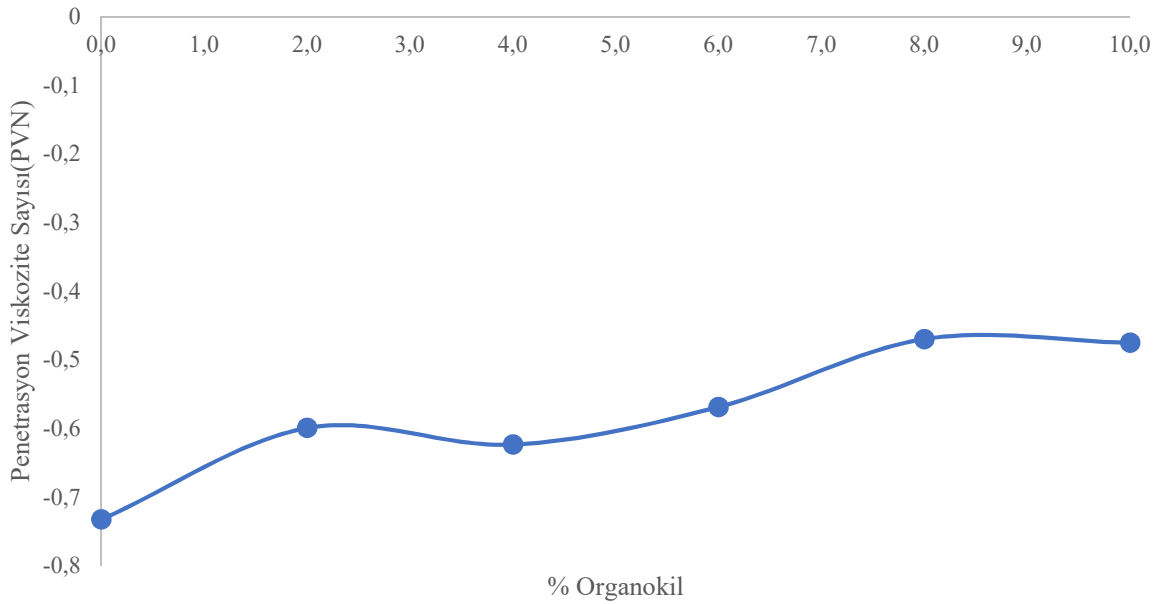
Şekil 30’da artan organokil oranıyla, örneklerin dinamik viskozite değerlerin düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Ancak, %4,0’lük kil oranında ortaya çıkan kısmi azalma, karşılık gelen XRD difraktogramından da görülebileceği gibi, organokil tabakalarının eksfoliyasyonun ağırlıklı olarak bitümün düşük molar kütleli bileşenini oluşturan yağlar içerisinde gerçekleşmesiyle böyle ortaya çıkması muhtemel kısmi fraksiyolasyonla açıklanabilir. Böyle bir durum, bitümün yüksek molar kütleli ana bileşenini oluşturan asfalt taneciklerinin hareket serbestilerinin kısmen artması ve paralel olarak akıcılığın da daha yüksek kil içerikli örneklere göre artması şeklinde yorumlanabilir. Kil oranının daha fazla artmasıyla, bitüm taneciklerinin

kil tabakalarıyla olan etkileşiminin artmasıyla akıcılığın giderek azaldığı yani viskozitenin arttığı söylenebilir. Örneklerin penetrasyon değerlerinde dalgalanma ve yüksek kil oranında penetrasyon değerinde gözlenen sarp düşüş de bu sonuçları teyit etmektedir. Viskozite artışına yol açan bitümün bulk davranışı, bitümün hava ve su permeabilitesinin azalmasını da sağlayabilme potansiyeline sahiptir.

Asfalt karışımlarında özellikle geçirgenliğin azaltılabilmesi ve dolayısıyla boşlukların dolması için yüksek viskoziteye sahip asfalt çimentosu ya da modifiye edilmiş bitüm kullanılmasının önerildiği bilinmektedir (Tunç,2004).

Bitümlü bağlayıcıların sıcaklık duyarlılıklarını ölçmede penetrasyon indeksinin yanında (PI) penetrasyon viskozite sayısı da (PVN) kullanılmaktadır ve birçok bitüm türü için bu değerler benzerlik göstermektedir (Yusoff *et al.* 2011).

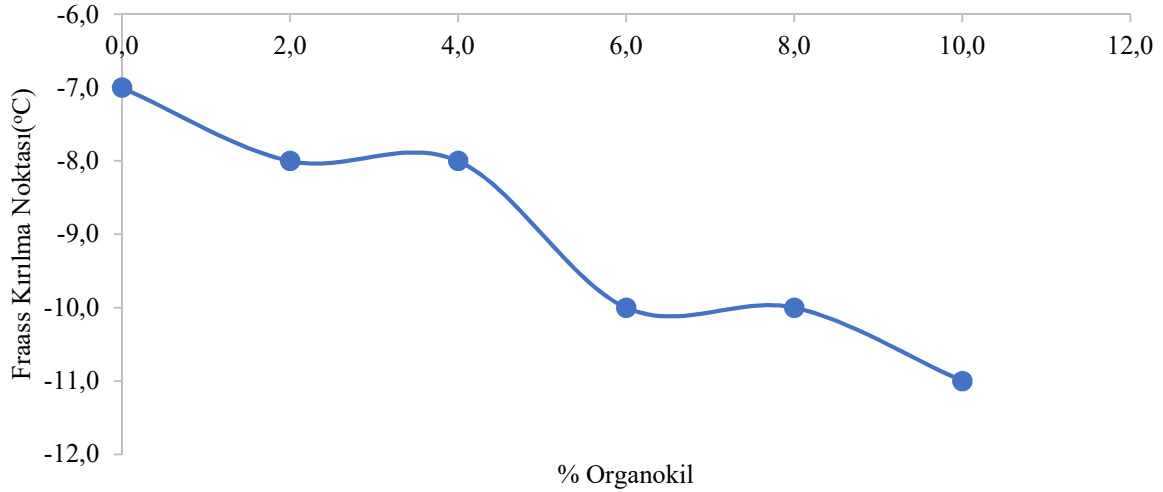
Şekil 31’de organokil katkıli bitüm örneklerinin penetrasyon viskozite sayısı (PVN) değerlerinin organokil oranıyla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 31. Organokil katkıli bitüm örneklerinin penetrasyon viskozite sayısı (pvN) değerinin organokil oranıyla değişimi

Şekil 31’den artan organokil oranıyla PVN değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bu durum Şekil 27’deki penetrasyon indeksi (PI) değeriyle benzerlik göstermektedir (Yusoff *et al.* 2011). Organokil katkıli bitüm örneklerinin tümünde bulunan PVN değerleri en uygun kabul edilen -1 ile +1 değerleri arasındadır (Saleh 2007).

Şekil 32, organokil katkıli bitüm örneklerinin organokil miktarına bağlı olarak Fraass kırılma değerlerinin değişimi grafiksel olarak göstermektedir.



Şekil 32. Organokil katkıli bitüm örneklerinde fraass kırılma değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi

Bu şekilden, artan kil oranıyla Fraass kırılma değerlerinin düzenli olarak azaldığı görülebilir. Bu durum bitüm bileşenlerinin sıcaklık düşüşüne duyarlılığının bitüm matrisinde dağılmış organokil tabakalarından kaynaklanan kararlı bulk davranışın ortaya çıkmasıyla açıklanabilir. Başka bir ifadeyle, ağırlıklı olarak eksfoliye olmuş kil tabakaları ve bitüm tanecikleri arasındaki etkileşimlerin etkinliğini önemli ölçüde artması ve böylece mevcut tanecikler arası gerilimleri azaltarak faz ayrılmalarını ve onlara dayalı deformasyonları engellediği söylenebilir.

Termodinamik açıdan, kil tabakalarının bitüm matrisindeki dağılımının entropi artışına yol açmayacak düzeyde homojen bir dağılım ve etkin etkileşimlerle farklı tanecikler için ortak kararlı bir bulk davranış yarattığı ileri sürülebilir.

Standart Gradasyona Sahip Kalkerli Agregaya ile Çeşitli Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Hazırlanması

Standart gradasyona sahip kalkerli agregaya ile organokil katkıli bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları

Kalkerli agregaya ile oluşturulan asfalt karışımları, BSK (Bitümlü Sıcak Karışım) olarak adlandırılmaktadır. Bitümlü sıcak karışımlar (BSK) agregaya, filler ve bitümlü bağlayıcının yüksek ve uygun sıcaklıkta karıştırılması ile elde edilirler. Agreganın mineral özellikleri ile bitümün kimyasal özellikleri, bitümün agregaya yapışma etkinliğini belirleyen faktörlerdir. Bitümün bu özelliğini arttırabilmek için katkı maddeleri kullanılmaktadır. Organokilin organik kısmından dolayı bitüm ve inorganik yapısından dolayı da agregaya ile etkili bir etkileşim sergilemesi beklenilebilir. Bu sebeple, standart gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarının

hazırlanmasında 50/70 penetrasyon değerine sahip bitüm içerisinde %8,0 organokil ilavesi yapılarak organo kil katkı bitüm hazırlanmıştır.

Karayolları Genel Müdürlüğü teknik şartname değerleri referans alınarak hazırlanan standart gradasyondaki kalkerli agrega ile hazırlanan karışıma konvansiyonel bitüm ve organokil katkı bitüm ilave edilerek örnekler oluşturulmuş ve iki tekrarlı olarak yapılan ölçümlerden elde edilen veriler Tablo 27’de verilmiştir.

Tablo 27. Standart Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega ile Hazırlanmış Organokil Katkılı Bitüm ve Standart Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Bazı Fiziksel Özelliklerine Ait Değerler

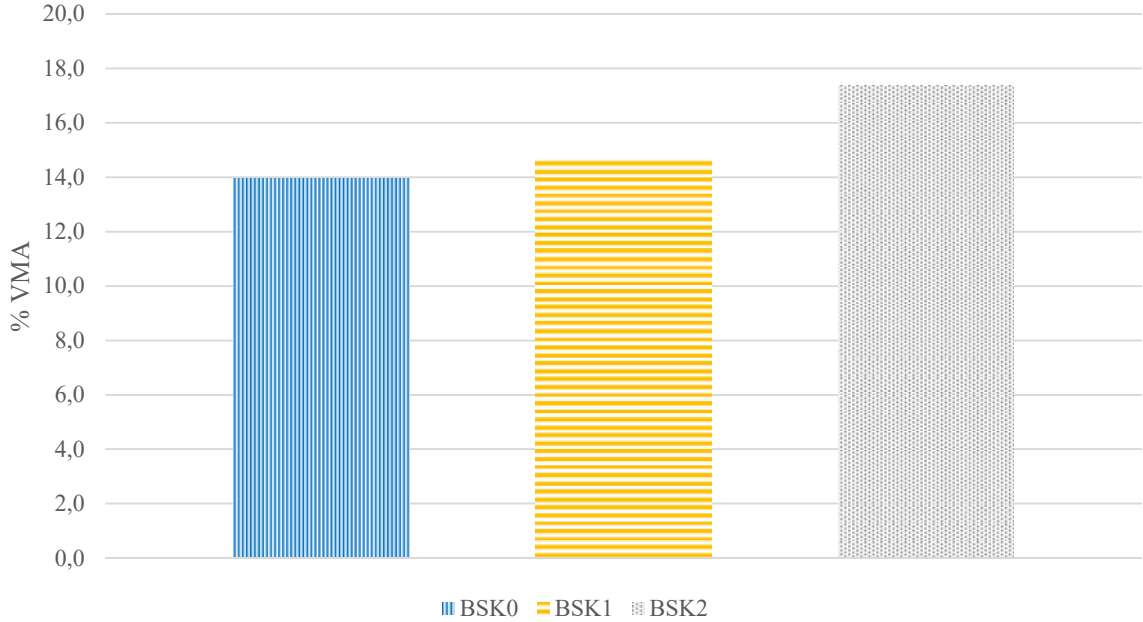
Örnek	Bitüm (%)	Yükseklik (cm)	Havadaki ağırlık (g)	Doy. Yüzey ağırlığı (g)	Sudaki ağırlık (g)	Hacim	Yoğunluk (dp)	Dp ort.
BSK0	4,6	62,4	1191,5	1193	699,4	493,60	2,41	2,42
		62,2	1193,7	1196,3	703,1	493,20	2,42	
BSK1	4,6	63,6	1197,8	1204,5	704	500,50	2,39	2,40
		64,0	1195,2	1202,2	704,1	498,10	2,40	
BSK2	4,6	65,8	1197,9	1195,7	683,6	512,10	2,34	2,32
		66,5	1189,7	1199,9	683,5	516,40	2,30	

Tablo 27’de görüldüğü gibi kontrol (BSK0), organo kil katkı bitüm içeren (BSK1) ve filler yerine %5,5 organo kil ilave edilmiş (BSK2) silindirik örneklerden bitüm ve agrega içerisinde organo kil içeren örneklerin yükseklikleri artmış yani hacimlerinde dereceli olarak artış gözlenmiştir. Dolayısıyla, onların Dp (pratik yoğunluk) değerlerinde de düşme gerçekleşmiştir. Bu durum farklı bir açıdan kil tabakalarının adeta bitüm matrisinin üç boyutlu genişlemesine yol açan uyumlu bir bileşen gibi davrandığını yani eksfoliye olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda toplam örnek kütlelerinin değişmemesine karşılık, organokil ilavesiyle (bitüm veya agrega karışımına) örnek boyutunun artması da bu iddiayı doğrulamaktadır.

Tablo 28. Standart Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega ile Hazırlanmış Organokil Katkılı Bitüm ve Standart Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Marshall Test Sonuçları

	% Bitüm	% Boşluk	Ort.	% VMA	Ort.	Doluluk-Boşluk Oranı (Vf)	Ort.	Akma (mm)	Ort.	Stabilite (kN)	Ort.
BSK0	4,6	4,69	4,56	14,07	13,96	66,66	67,30	3,93	3,97	14,26	13,88
		4,44		13,84		67,94		4,01		13,50	
BSK1	4,6	5,51	5,38	14,81	14,69	62,80	63,37	2,21	2,85	12,64	12,93
		5,26		14,58		63,94		3,49		13,22	
BSK2	4,6	7,64	8,34	16,73	17,36	54,33	52,05	3,90	3,83	14,36	14,13
		9,04		17,99		49,76		3,76		13,90	

Tablo 28’de, organokil katkılı bitüm ve ham bitüm ile hazırlanan örneklerin Marshall testinden elde edilen sonuçlar kontrol. BSK1 ve BSK2 örneklerinde organokil katkılı bitüm ve konvansiyonel bitümle hazırlanmış örneklerin stabilite değerlerinde anlamlı bir fark yokmuş gibi gözükmemektedir ancak geleneksel BSK örneklerinin stabilite değerinin genellikle 9,0-11,0 kN aralığında olduğu bilinmektedir.



Şekil 33. Standart gradasyona sahip kalkerli agrega ile hazırlanmış organokil katkılı bitüm ve standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin % VMA değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 33’de sabit %4,6 oranında bitüm ile hazırlanan örnekler incelendiğinde, BSK2 kodlu örnekte karışıma filler yerine %5,5 organokil eklenmiş olup % VMA’yı anlamlı bir şekilde arttırmıştır. Bu bize organokilin bitümün agrega içerisinde ilerleyişini rahatlatmış ve taneler üzerinde film tabaka oluşturmasını kolaylaştırdığı sonucu çıkarılabilir.

Bununla birlikte Tablo 28’de asfalt doluluk boşluk oranının diğer örneklere göre düşük çıkması rijit ve kırılğan bir yapının oluşturduğunu düşündürse de akma değerinin yüksek çıkması organokilin filler gibi davranmadığı, boşlukları iyi bir şekilde doldurmasına rağmen tabakalı yapısından dolayı matris yapıya esneklik sağladığı sonucuna ulaşılabilir. Boşluğun az olması sudan kaynaklanan kırılmalarında önüne geçilebileceği düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde bitümü sıcak karışımlarda organokilin bitüm içerisinde gözle görünür bir fark yaratmamasına rağmen agrega içerisine ilavesinde anlamlı bir fark yarattığını düşündürmektedir. Bu bağlamda, kalkerli agrega karışımlarından olan TMA yerine kullanılacak bitümlü sıcak karışım (BSK) örneklerimizi hazırlarken organokili agrega içerisinde filler yerine eklemek yoluna gidilmiştir.

Özel Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega ile Standart Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Hazırlanması ve Hazırlanan Örneklerin Marshall Test Sonuçları

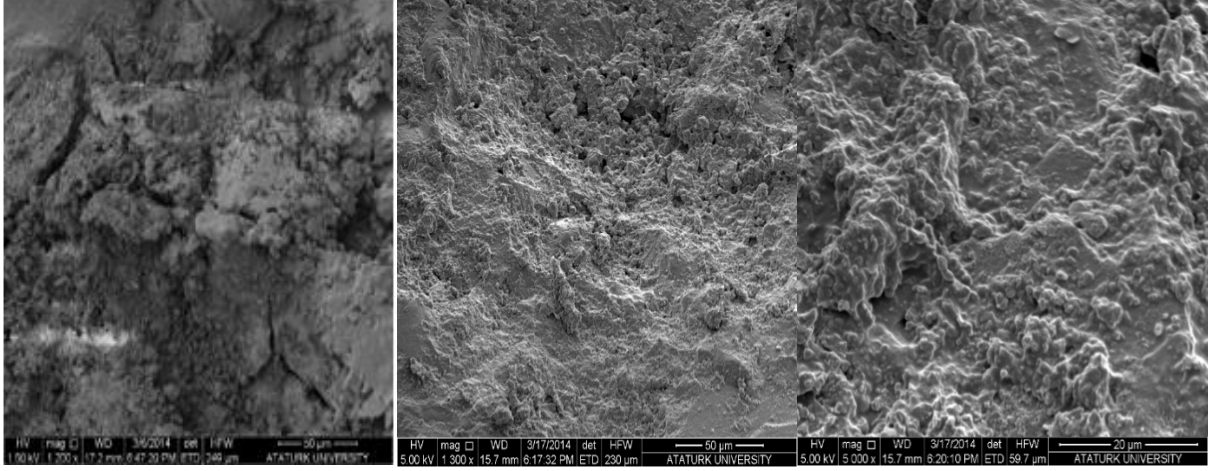
Özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması için konvansiyonel 50/70 penetrasyon değerine sahip bitüm kullanılmıştır. Aynı gradasyona sahip örneklerde farklı bitüm oranlarında ve aynı oranda (%17,5) filler ve filler yerine organokil kullanılarak örnekler hazırlanmıştır.

Tablo 29'dan filler yerine organokil (TBSK01, TBSK11 ve TBSK21) kullanımının bitümlü karışımların birçok özelliğini değiştirdiği, özellikle % VMA ve stabilite değerlerinde belirgin artmaya yol açtığı görülmektedir. Bu durum, tabakalı yapıdaki organo kilin safça filler gibi davranmadığı, bitüm tanecikleriyle ile daha etkin bir şekilde etkileştiği ve bunun agrega bitüm etkileşimlerini de iyileştirdiği şeklinde değerlendirilebilir. Özellikle TBSK01 kodlu örnek düşük bitüm oranına rağmen taş mastik asfalt karışımlarına benzer özellikler göstermiştir.

Tablo 29. Filler ve Organokil İlavesiyle Hazırlanmış Özel Gradasyon Sahip Kalkerli Agrega Karışımlarının Marshall Test Sonuçları

	% Bitüm	% Boşluk	Ort.	% VMA	Ort.	Doluluk Boşluk Oranı %	Ort.	Akma (mm)	Ort.	Stabilite (kg)	Ort.
TBSK0	5,5	-0,38	-0,42	11,36	11,33	103,36	103,73	7,00	6,62	690,34	732,14
		-0,46		11,29		104,11		6,24		773,95	
TBSK1	6	-0,33	-0,34	12,46	12,45	102,69	102,73	8,66	9,21	693,40	696,96
		-0,34		12,45		102,77		9,75		700,53	
TBSK2	6,5	-0,18	-0,25	13,62	13,56	101,34	101,87	11,27	9,59	504,75	479,77
		-0,32		13,50		102,40		7,90		454,79	
TBSK01	5,5	9,19	9,31	19,81	19,92	53,63	53,27	2,18	2,47	1642,74	1692,19
		9,43		20,03		52,91		2,76		1741,65	
TBSK11	6	8,09	8,14	19,80	19,85	59,17	59,01	2,29	2,25	1950,69	1899,70
		8,19		19,89		58,84		2,20		1848,72	
TBSK21	6,5	7,71	7,83	20,43	20,53	62,25	61,88	2,01	2,36	1427,58	1446,95
		7,94		20,63		61,50		2,70		1466,33	

Agrega, organo-kil ve bitüm arasındaki yapışma etkileşimlerinin ve ağımsı yapının oluşumu ile mikroskobik ölçekteki etkinliğini değerlendirebilmek için, kontrol ve farklı ölçekte örneğe ait SEM görüntüleri Şekil 34'de verilmiştir. %17,5 organokil içeren iki farklı BSK karışımı, kontrol karışımıyla (organokilsiz %17,5 filler içeren) karşılaştırma yapmak için hazırlanmıştır. Tüm örnekler aynı gradasyonda olup %6,0 bitüm içermektedir.



(a) (50µm)

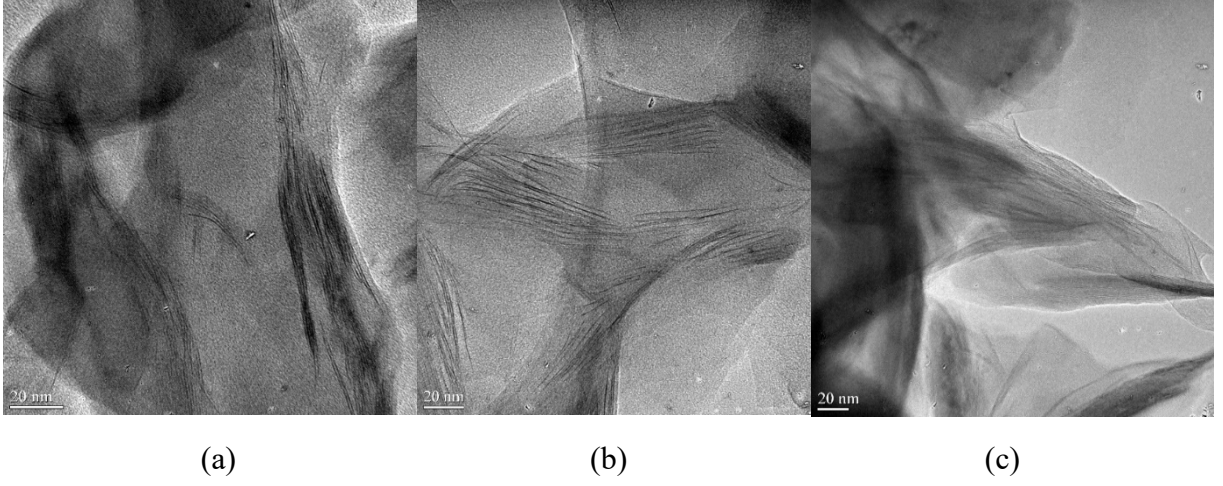
(b) (50µm)

(b) (20µm)

Şekil 34. (a) % 6, 0 bitüm içeren (organokilsiz) ve %17, 5 filler dolgulu bitümlü sıcak karışım (BSK), (b) %6, 0 bitüm içeren ve %17, 5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım (BSK) (optimum mekanik değerlere sahip) örneklerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 34'de, filler ve organokil içeren örneğin SEM görüntülerinden topografik dönüşüm açıkça görülmektedir. Ham dolgu varlığında süreksiz ve çatlaklı bir yüzey görünümü ortaya çıkarken, organo-kilin eklenmesi etkileşimlerin etkinliğini yansıtan sürekli ve çok bağlantılı bir topografya oluşturmuştur. Bu görüntüler, agrega, organo-kil ve bitüm arasında, %17,5 organokil içeren karışım durumunda, geleneksel karışımlara göre farklı bir ağımsı yapının oluşumu ile daha etkili yapışma etkileşimlerinin varlığını ortaya koymaktadır.

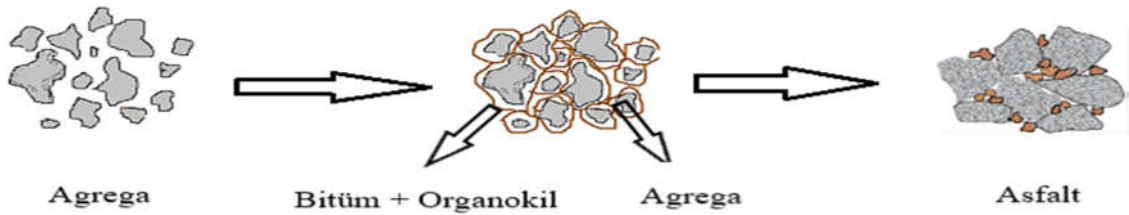
Şekil 34'de organokil yerine taş tozu (filler) ilavesiyle elde edilen örneklerde stabilite değerlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Düşük tane boyutlu bileşenin artmasıyla karışımın daha sıkı olacağı ve böylece stabilite değerinin de yükselmesi beklenilebilir. Ancak filler olarak sadece taş tozu kullanılarak hazırlanan örneğin stabilite değeri özel gradasyonda dizayn edilen örneğe göre son derece düşüktür. Bu sebeple, organokil ilavesiyle hazırlanmış örneklerde belirlenen üç kata yakın stabilite artmasının organokil-bitüm-agrega etkileşimlerinin artan etkinliği ile ilgili olduğu söylenebilir.



Şekil 35. Üç farklı bitüm oranıyla hazırlanmış örneklere ait HRTEM görüntüleri: (a) %5,5 bitüm ve %17,5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım, (b) %6,0 bitüm ve %17,5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım ve (c) %6,5 bitüm ve %17,5 organokil içeren bitümlü sıcak karışım

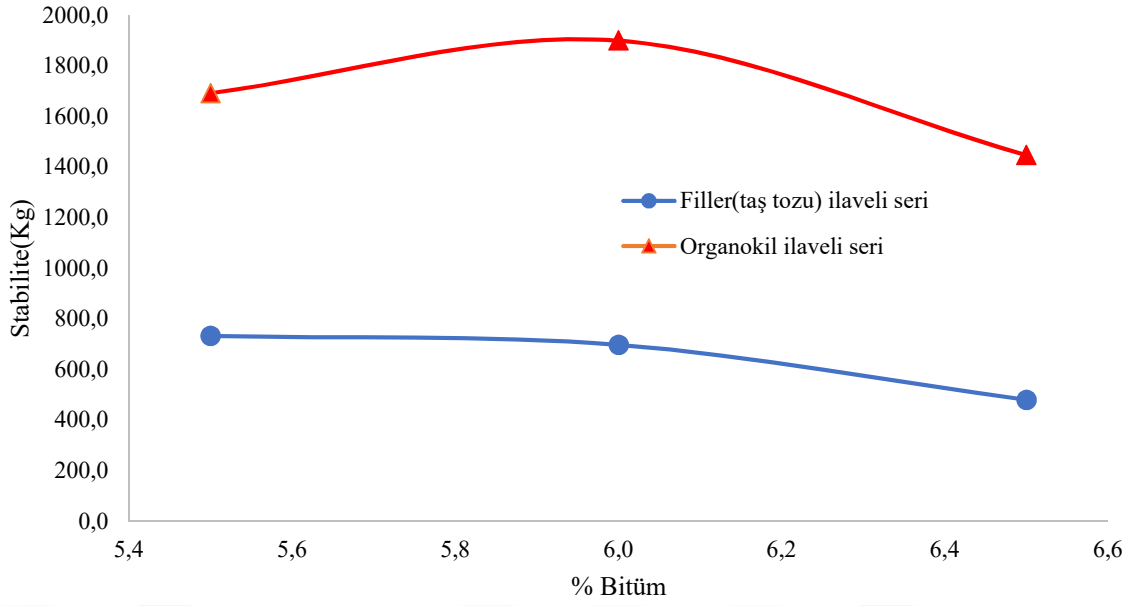
Şekil 35'te, %5,5, 6,0 ve 6,5 olmak üzere üç farklı bitüm oranı ve sabit bir organokil oranı (%17,5) ile hazırlanan örneklerin HRTEM görüntüleri verilmiştir. Üç farklı oranda hazırlanmış örnekte de organokil tabakalarının bitüm matrisinde eksfoliye olduğu bu şekilden görülebilir. Ancak %6,0 ve %6,5 bitüm oranlarında dispersiyon çok daha homojen ve daha iyi gerçekleştiği söylenebilir. Organokil tabakalarının eksfoliye olmasından dolayı artan yüzey alanı ve tabakaların bitüm tanecikleri ve diğer bileşenlerle olan yüksekçe uyumluluğu ara yüzey enerjilerini azaltmış ve etkili tanecikler arası etkileşimler ortaya çıkmıştır. Ayrılmış kil tabakalarının etkin ve homojen dağılımının hem ağ oluşturma hem de etkili yapışma davranışına yol açtığı düşünülmektedir. Başka bir ifadeyle artan organo-kil miktarı karışımın elastik davranışını da artırmaktadır (Wanjale *et al.* 2003).

Muhtemel agrega-bitüm-organokil etkileşimi Şekil 36'da şematize edilmiştir.



Şekil 36. Agreg-a-bitüm-organokil etkileşiminin şematik gösterimi

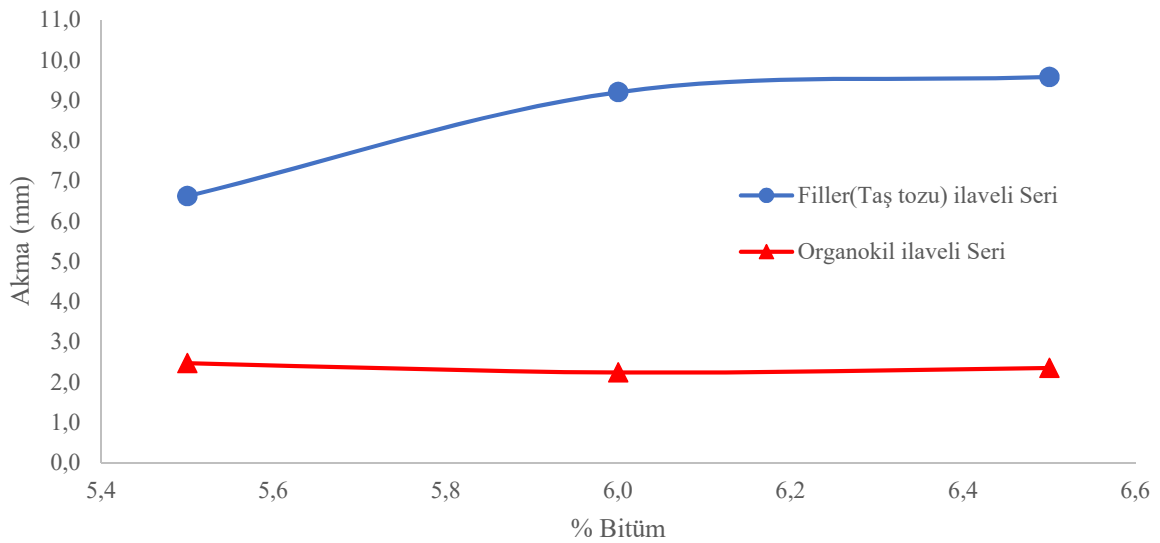
Organokilin hem bitüm hem de agregalar açısından modifiyer olarak davrandığı, organokil tabakalarının bitüm içerisinde iyi bir şekilde dispers olduğu ve böylece agrega yüzeylerinin organokil bitüm karışımıyla etkin bir şekilde sarılabildiği söylenebilir.



Şekil 37. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin stabilite (kg) değerlerinin % bitüm oranıyla değişimi

Şekil 37'den, %6,0 bitüm oranındaki %17,5 organo-kil içeren BSK karışımının en yüksek stabiliteye (18,63 kN) değerine sahip olduğu görülebilir. Bu değer, organokil içermeyen kontrol karışımına ait değer (6,84 kN) ile karşılaştırıldığında, stabilitenin yaklaşık %300 gibi çok yüksek bir artış gösterdiği görülmektedir.

Diğer yandan, mekanik performans açısından çok kritik bir özellik olan akma değerinin de optimal bir düzeyde olduğu Şekil 38'den görülebilir. Genellikle yüksek filler ilavesi ile yüksek stabilite değeri ortaya çıkarken akma değeri önemli ölçüde azabilmektedir.



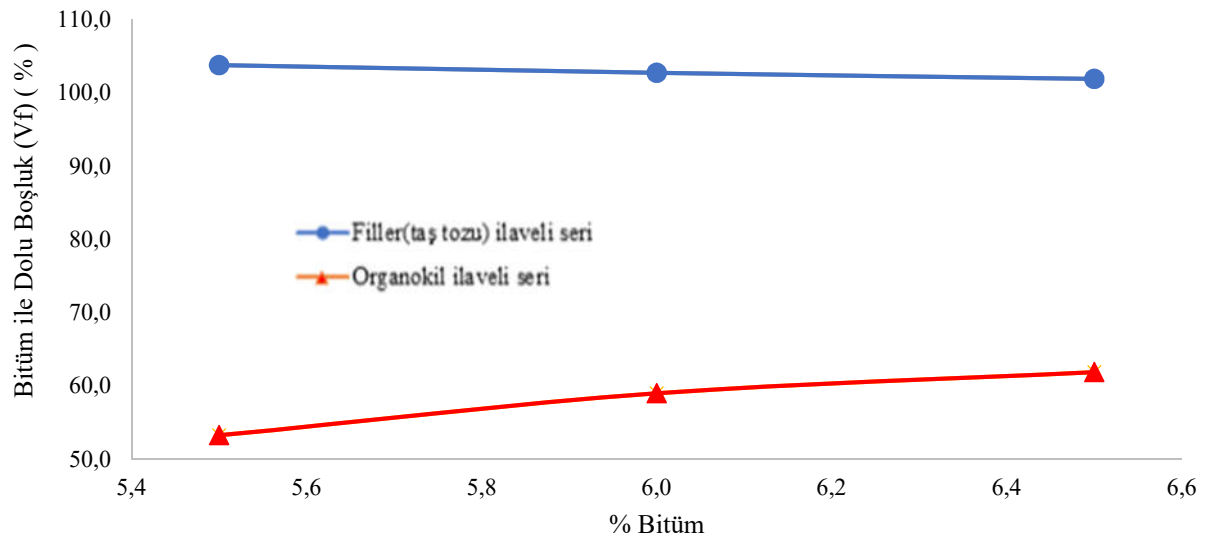
Şekil 38. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin akma (mm) değerlerinin, % bitüm oranıyla değişimi

Şekil 38'den filler ilavesiyle elde edilen örnekte yüksek bitüm oranlarında düşük stabilite değerlerine karşılık akma değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bitüm oranının artışıyla stabilite azalması ve akma değerinin artması beklenen bir durumdur ve akma değerinin artması asfalt kaplamalarda kasma olarak nitelendirilen olayın gerçekleşme ihtimalinin artacağı anlamına gelir. Kasma, yol kaplamasında bitümün sıcaklıktan dolayı kaplamanın yüzeyine doğru yükselerek yüzeyde kalın bir film tabakası oluşturmasıdır. Oluşan film tabakasından dolayı yüzeyin sürtünme katsayısı azalmaktadır (Kuloğlu *et al.* 2004).

Şekil 37'de görülebileceği gibi organokil ilaveli özel gradasyona sahip kalkerli agreganın karışımı yüksek stabilite değerleri sahiptir ancak buna karşılık düşük akma değerlerinin ortaya çıktığı da Şekil 39'dan görülebilir. Bu bulgu bitüm ile modifiye kil etkileşiminin etkinliğinin açık bir delilidir. Yani modifiye kil ilavesiyle oluşan dispersiyonda agreganın tanecikleri ve bitüm arasında etkin bir ara yüzey enerjisi azalmasının gerçekleştiği ve ayrıca bitüm viskozitesinin de kısmen arttığı ileri sürülebilir.

Artan bitüm yüzdesine rağmen akma değerlerinin düşük ve sabit kalması, yük altında (yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında) bitüm desorpsiyon ihtimalinin (kasma) son derece düşük olacağını ifade edebilir. Ayrıca düşük akma ve yüksek stabilite değerleri ondülasyonun gerçekleşme ihtimalinin de azalacağı şeklinde yorumlanabilir.

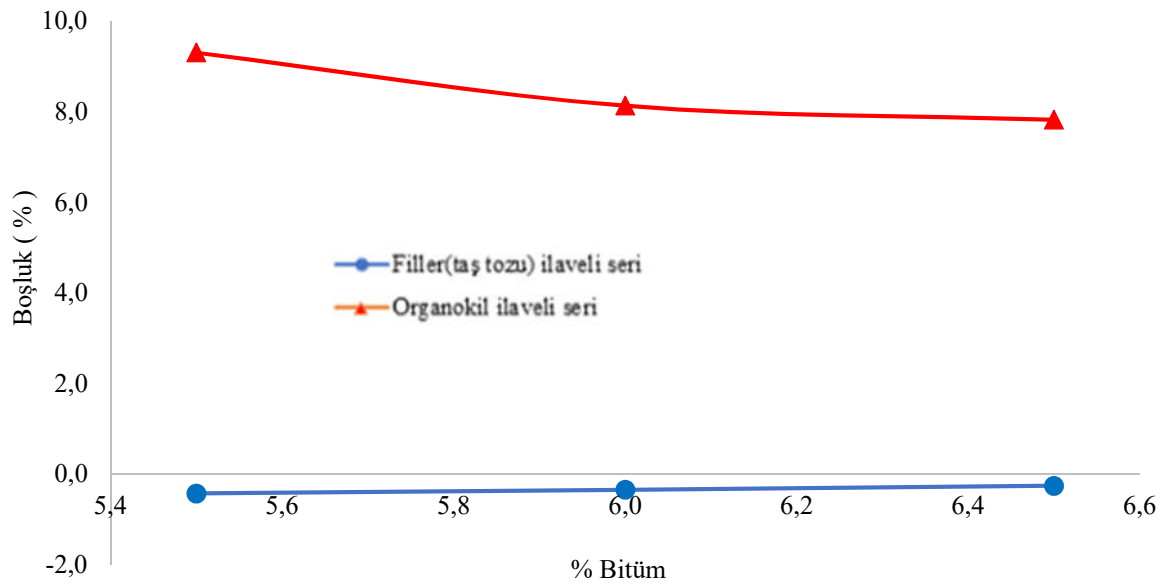
Sert ve sıkı karışımlar tekerlek izi ve ondülasyona karşı daha dayanıklı olma potansiyeline sahip olmakla birlikte kırılma, çatlama ve soyulma gibi olumsuzluklara da açıktırlar. Hatta çok az esnek bir kaplama, iyi karıştırılmamış bir kaplama kadar sakıncalıdır (Tosun).



Şekil 39. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agreganın standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin bitüm ile dolu boşluk (Vf) (%) - % bitüm oranıyla değişimi

Modifiye kilin tabakalı yapısı ve bitüme uyumlu yüzey özelliklerinden dolayı bitüm ile dolu boşluk yüzdeleri Şekil 39’da görüldüğü gibi filler ilaveli örneğe göre oldukça farklılık göstermektedir. Bu modifiye kilin hem bitüm hem de agregalar açısından modifiyer gibi işlev görmesiye ilişkilendirilebilir.

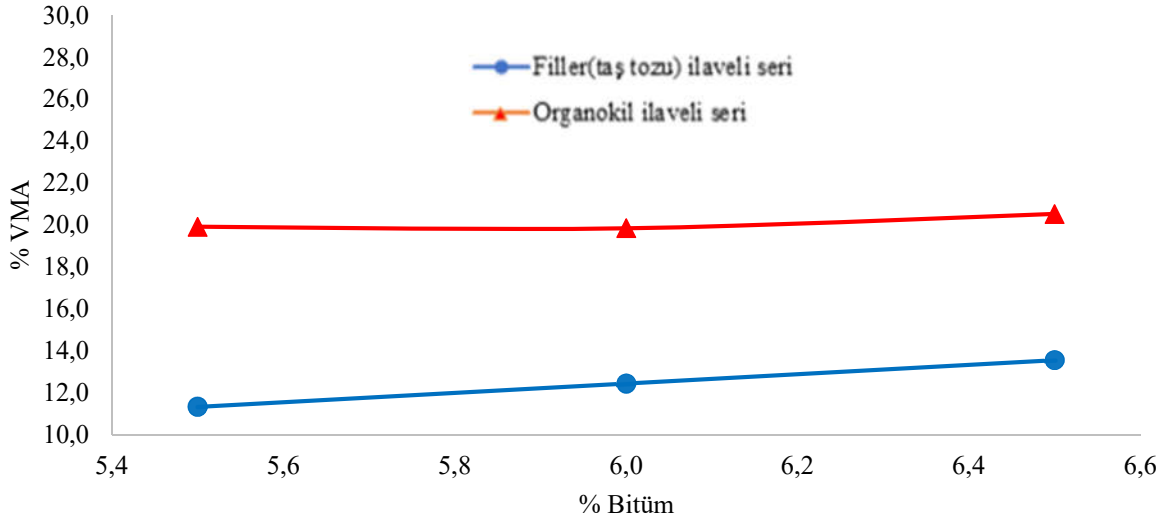
Ayrıca yüksek oranda eklenen küçük boyutlu agregadan dolayı asfalt doluluk boşluk yüzdesinin yüksek çıkması kaçınılmazdır. Buna rağmen özel gradasyona sahip kalkerli karışımın asfalt doluluk boşluk oranı Tablo 22’de verilen Karayolları Teknik Şartname referans değerleri aralığında yer almaktadır.



Şekil 40. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli agrega ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin boşluk (%) - % bitüm oranıyla değişimi

Asfalt kaplamalarında agregalar arasındaki boşluk değerleri için üst sınır konmasının nedeni, boşluk artışının, stabilitenin ve birim ağırlığın düşmesine, geçirimsizliğin ise artmasına yol açmasıdır. Yüksek boşluk durumunda, araya sızan su düşük sıcaklıklarda donmakta ve dolayısıyla asfalt katmanları arasında çatlaklara ve kalıcı deformasyona sebep olabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise bağlayıcı hacminin artmasına bağlı olarak boşlukların tamamen dolması, agreganın bağlayıcı ile yağlanmış hale gelmesi ve nihayetinde bağlayıcı kusması gerçekleşebilmektedir. Bu sebeple düşük boşluk oranı da istenmeyen bir durumdur ve bunun için belirlenmiş bir boşluk alt sınırı da vardır. Kullanılan modifiye kilin katmanlı yapısı ve bitüm ile mükemmel etkileşimi sonucunda Şekil 40’da görüldüğü gibi organo kil ilaveli olmayan örneklerde düşük boşluk oranları ortaya çıkmıştır. Aynı bitüm oranıyla organo kil yerine kalsit ilaveli örnekte agrega arası boşluk oranlarının negatif çıkması bitümün çok fazla geldiği ve agrega dışına drenaj ihtimalin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Organokilin

süper hidrofob yapısından dolayı asfalt arasına su girişinin hemen hemen gerçekleşmeyeceği ve böylece oluşabilecek kalıcı deformasyonun ihtimalinin de azalacağı söylenebilir. Su nüfuzu, bitüm-agrega yüzeyinde yapışma kaybına yol açmakta soyulma olarak nitelendirilen deformasyon gerçekleşebilmektedir Ayrıca bitüm/agrega ara yüzeyine su girmesiyle oluşan ara yüzey enerji farklarından dolayı bitüm agregaya yüzeyinden geri de çekilebilmektedir (Whiteoak 2004).



Şekil 41. Filler ve organokil ilavesiyle hazırlanmış özel gradasyona sahip kalkerli Agregaya ile standart bitümlü sıcak karışım örneklerinin % VMA- % bitüm oranıyla değişimi

Şekil 41'den organokil ilaveli örneğin % VMA değerinin fazlaca değişmediği konvansiyonel BSK uygulamaları için uygun olduğu görülmektedir. Filler (taş tozu) kullanılan örneklerin % VMA değerleri çok düşük olmasına karşılık aynı oranda filler yerine organokil kullanılan örneklerin % VMA değerlerinin iki kat fazla olması organokil tabakalarının ekfoliasyonu ile oluşan hacimsel genişlemeyi işaret etmektedir. Daha geniş hacim, bitümün agregaya içerisinde kolayca yayılabilmesine ve agregaya yüzeyinde yeterli film tabakasının oluşumuna olanak sağlayacaktır.

BSK karışımında küçük boyutlu agregaya oranının yüksek olmasına karşılık, yüzde hava boşluğu (Va) değerinin yüksek oluşu, kil tabakalarının dispersiyonuna bağlı olarak ortaya çıkan etkileşimler açısından elverişli ortam sağlayan hacimsel genişleme ile ilişkilendirilebilir.

Yüksek filler oranı bitümlü karışıma sertlik ve dayanım kazandırmakla birlikte kırılabilirliğe de yol açmaktadır. Özel gradasyona sahip kalkerli agregaya karışım örneklerinde yüksek filler oranına rağmen Tablo 25'den görülebileceği gibi akma değeri ortalama 2,5 mm olarak, kabul edilen sınırlar içindedir ve stabilite değeri de kontrol örneğine göre üç kat fazladır. Bu durum, Karışımın yüksek dayanımına rağmen kırılabilir olmadığını işaret etmektedir. Ayrıca

yüksek %VMA değeri de karışımın sıkışmadığını ve dayanımının az olacağı ihtimalini ortaya koysada çok yüksek stabilite değeri bu ihtimali hemen hemen ortadan kaldırmaktadır. Artan %VMA değeri fazladan bitüm ihtiyacını ve böylece belli bir maliyet artışını düşündürse de %6,0 bitüm oranında bile yüksek bir stabilite değerinin ölçülmesi, bitümün agregaya ara yüzeyinde film tabaka oluşturmaya yetecek oranda olduğunu yani ilave bitüme ihtiyaç olmadığını göstermektedir. Bu, muhtemelen bitümün agregaya içerisinde serbest olarak değil bitüm-organokil aglomeratları halinde yayıldığı şeklinde yorumlanabilir ve bu durumun da karışımda esneklik artışı sağladığı iddia edilebilir.

Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agregaya ile Çeşitli Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Hazırlanması

Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya ile organokil katkıli bitümlü sıcak karışım örneklerinin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları

Kesikli gradasyonlu bitümlü sıcak karışım olarak da bilinen taş mastik asfalt (TMA) daha iri taneli agregaya gradasyonu ile polimer modifiye bitüm, kum, filler ve elyaf karışımından oluşur. Polimer modifiye bitüm (PMB) yerine kullanılması düşünülen organokil katkıli bitüm (OKB) bağlayıcısının standart gradasyondaki kalkerli agregaya karışımındaki (TMA) davranışı incelenmiştir. Bunun için, 50/70 penetrasyon değerine sahip bitüme ağırlıkça %8,0 oranında organokil eklenerek organokil katkıli bitüm hazırlanmış ve bu şekilde katkılanmış bitüm ile hazırlanan örneklerde Marshall testi kullanılmıştır.

Gradasyon oranları, Karayolları Genel Müdürlüğü Teknik şartnamesindeki Tip-1 TMA (Taş Mastik Asfalt) referans alınarak ve polimer modifiye bitüm yerine organokil ilaveli bitüm kullanılarak farklı bitüm yüzdelerinde örnekler hazırlanmıştır.

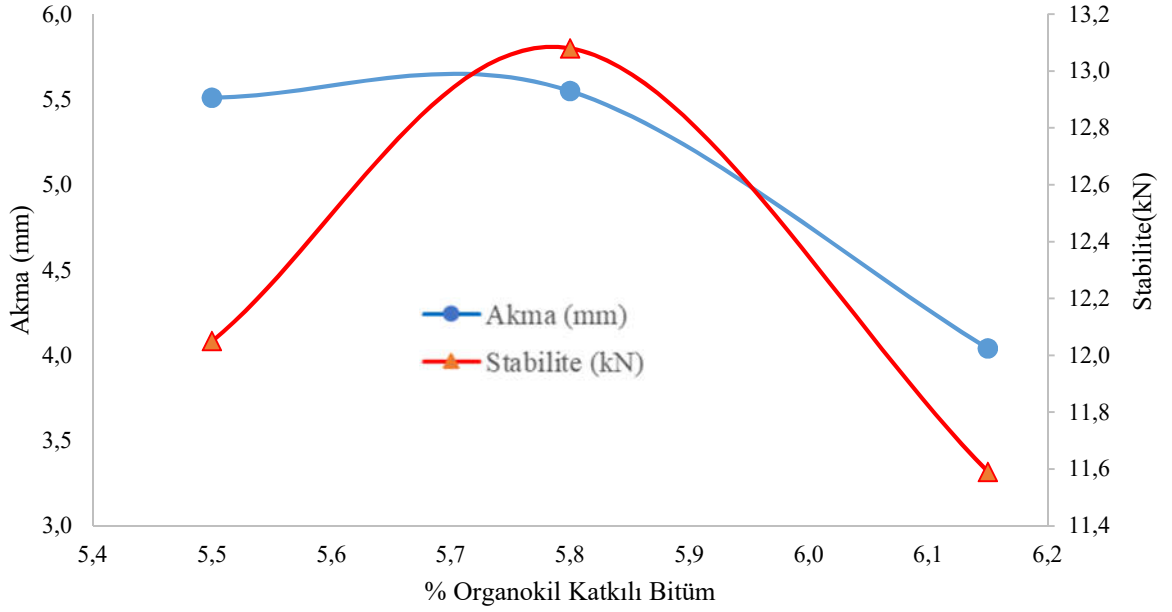
Organokil katkıli bitümle hazırlanmış standart gradasyondaki kalkerli agregaya örneklerinin Marshall test sonuçları Tablo 30'da verilmiştir. Ölçümler her bir oran için iki tekrarlı olarak yapılmıştır.

Tablo 30. Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega ile Hazırlanmış Organokil Katkılı Bitümlü Sıcak Karışım Örneklerinin Marshall Test Sonuçları

	% Bitüm	% Boşluk	Ort.	% VMA	Ort.	Doluluk-Boşluk Oranı (Vf)	Ort.	Akma (mm)	Ort.	Stabilite (kN)	Ort.
Std. TMA (Kontrol)	6,15	2,98	3,00	15,50	16,00	76,00	77,00	5,48	5,50	8,50	8,60
		3,02		16,50		78,00		5,52		8,70	
OKB1	5,50	6,48	6,34	17,45	17,32	62,84	63,01	5,47	5,51	11,29	12,05
		6,20		17,20		63,95		5,54		12,81	
OKB2	5,80	6,37	6,19	17,94	17,78	64,49	64,91	5,24	5,55	12,53	13,08
		6,01		17,62		65,91		5,85		13,63	
OKB3	6,15	5,38	5,64	17,76	17,98	69,69	68,49	3,07	4,04	11,89	11,59
		5,89		18,20		67,62		5,00		11,29	

Bu tablodan, organokil katkıli bitüm içeren standart kesikli gradasyonlu kalkerli karışımların stabilite değerleri standart karışıma (kontrol) kıyasla, sırasıyla %40,1, %52,0 ve %34,7 oranında arttığı görülebilir. Bu yüksek stabilite değerlerine rağmen, örneklerin akma değerleri optimum akma değeri aralığında kalmaktadır (4,0 mm–5,5 mm). Özellikle düşük bitüm yüzdelerinde çok daha yüksek stabilitelere rağmen (12,05 ve 13,08 kN) akma değerlerinin hemen hemen kontrol örneği ile aynı olması (5,51 mm ve 5,55 mm), stabilite artışına paralel olarak durabilite artışının da gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Ayrıca, % VMA'nın da artması (yaklaşık %11'lik artış) da organokil tabakalarının bitüm matrisinde eksfoliye olmasına paralel olarak ilave boş hacmin ortaya çıktığını işaret etmektedir. Bu hacimsel genişlemenin, bitümün agregalar arası boşlukta daha kolayca yayılabilmesine imkân sağladığı ve böylece agrega yüzeyinde etkin film tabakasının oluşumunun daha etkili bir şekilde gerçekleşmesinin mümkün olduğu ileri sürülebilir (Glaskova *et al.* 2021; Shuang *et al.* 2014).



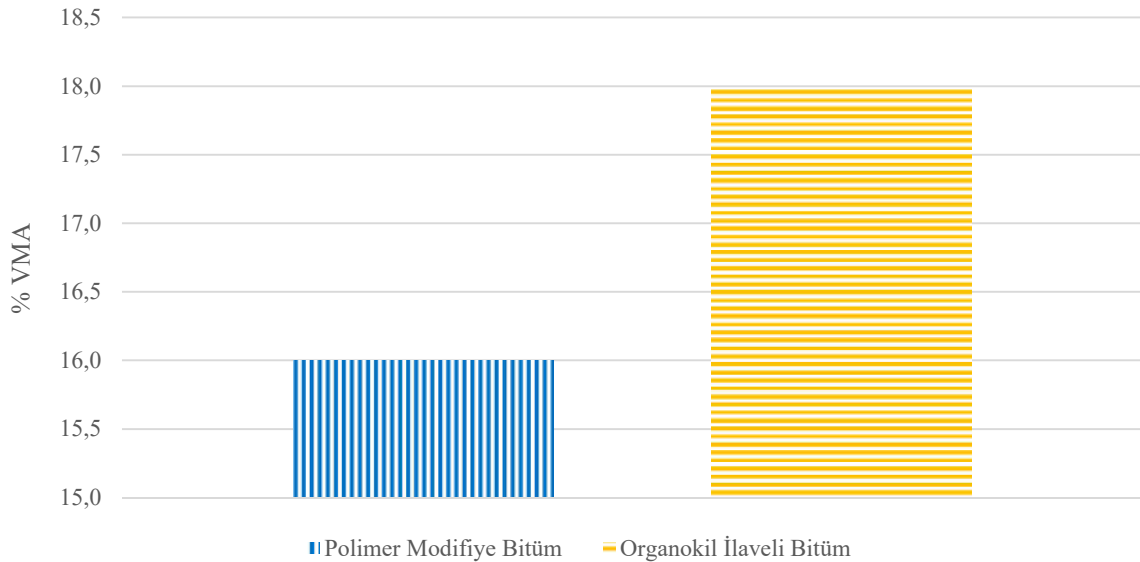
Şekil 42. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega ile hazırlanmış organokil katkıli bitümlü sıcak karışım örneklerinin stabilite (kN) ve akma (mm) değerlerinin organokil katkıli bitüm yüzdesiyle değişimi

Şekil 42’de standart kesikli gradasyonlu kalkerli karışımın farklı oranlarda organokil katkıli bitüm içeren örneklerin, organo kil katkıli bitüm oranıyla akma (mm) ve stabilite (kN) değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Asfalt betonunun çatlak oluşturmadan şekil alma ve hareket becerisi olarak tanımlanabilen akma, üst yapının plastik deformasyonu davranışının göstergesidir. Akma ile iç sürtünme arasında doğrusal ters bir ilişki vardır ve artan bitüm oranıyla akma değeri yükselir (Ahmedzade *et al.* 2008). Bu sebeple, aşınma tabakasında akmanın düşük olması istenmez çünkü düşük akma değeri kırılganlık yani artan deformasyon anlamına gelir. Stabilite ve dayanım birbiri ile ilişkili nicelikler olup, yük altında deformasyona karşı gösterilen direnci ifade etmektedir.

Stabilitesi yüksek, akması düşük karışımlar kırılgan karışımlar olarak tanımlanmakla birlikte stabilite, esnek kaplamalardaki tekerlek izi oluşumu ve yüke karşı direnç açısından oldukça önemlidir. Organo-Montmorillonit nanokillerin bitüm içeriğindeki uçucu organik maddeleri alıkoyma özelliği olduğu bilinmektedir (Lia *et al.* 2017). Organokilin bu özelliğinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda bitümün kimyasal yapısının değişimi engellenebilmekte ve daha homojen ve daha kararlı bir hal sağlanabilmektedir. Ayrıca organo-montmorillonitin dağılmış tabakalarının, bitümle olan yoğun etkileşimi, oksijen erişimine karşı bariyer özelliği oluşturmasından dolayı bitümün yaşlanma direncini artmasında da etkili olmaktadır (Liu *et al.* 2010; Liu *et al.* 2013).

Yine bu şekilden, özellikle düşük bitüm oranlarında akma değerlerinin kontrol hemen hemen aynı olmasına karşılık, oldukça yüksek stabilite değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç etkili bitüm-organokil-agrega etkileşiminin göstergesi olarak değerlendirilebilir. Ayrıca, Tablo 25’de görülebileceği gibi, düşük bitüm oranlarında, akma değerlerinin kontrol değeriyle hemen hemen aynıdır ve bu da organokil tabakalarının bitüm matrisinde etkin bir şekilde dağıldığı ve böylece agregalar arası boşluğun arttığını işaret etmektedir.

Normal olarak düşük bitüm oranlarında, agregalar arası boşlukların azalmasının ve akmanın düşmesinin beklenilebilir. Ancak, burada gözlenen tersi durum, tabaka tabaka ayrılmış organokilin daha geniş hacim kaplamasına yol açtığı bitümün, agregalar arası boşlukları daha etkin bir şekilde doldurması ve eksfoliye olmuş organokilin varlığından dolayı agrega-bitüm ara yüzey enerjinin azalmasına paralel olarak daha etkin tanecikler arası etkileşimlerin ortaya çıkmasıyla açıklanabilir.



Şekil 43. Aynı oranda (%6,15) polimer modifiye bitüm ve organokil katkıli bitüm içeren standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega örneklerinin %VMA değerlerinin karşılaştırılması

VMA yüzdesi(%VMA), hava boşluğu ve bitüm ile dolmuş olan hacimlerin toplamını ifade eder. Bitümlü sıcak karışım asfalt kaplamalarda aşınma tabakasının düşük hava boşluğuna sahip olması durumunda sıkışmaya bağlı olarak bitümün yüzeye çıkması söz konusu olabilmektedir (Indot 2001). Şekil 43’de %6,15 oranında polimer modifiye bitüm içeren standart kesikli gradasyondaki kalkerli agrega karışımının %VMA değeri ile aynı oranda organokil katkıli bitüm içeren benzer karışımın %VMA değeri arasında ciddi bir fark olduğu görülmektedir. Organokil katkıli örnekte gözlenen bu yüksek %VMA değeri, Tablo 30’da görülen, hava boşluğu artışıyla da paraleldir. Ayrıca, artan %VMA değeriyle agregalar arasına

giren bitüm miktarının artması ve böylece akma değerinin de artması beklenir. Ancak, bu beklentinin aksine Tablo 25'den, akma değerinin düştüğü ve stabilitenin de önemli ölçüde arttığı görülebilir. Bu durum, bir üstünlük olarak hem yüksek stabilite hem de yüksek durabilitenin birlikte elde edilebildiği anlamına gelmektedir.

Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agreg a karışımlarında kalsit yerine organokil ilaveli örneklerin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları

50/70 penetrasyon değerine sahip standart polimer modifiye bitüm ile kesikli gradasyona sahip kalkerli agreg a karışımları (Tip-1 TMA) hazırlanmıştır. Bu tip karışımlarda fazladan kalsit ilavesinin toplam dolgu yüzdesini arttırdığı ve daha etkin bir karışma sağladığı ve böylece, TMA performansını önemli ölçüde iyileştirdiği bulunmuştur (Shafiei and Latifi 2014).

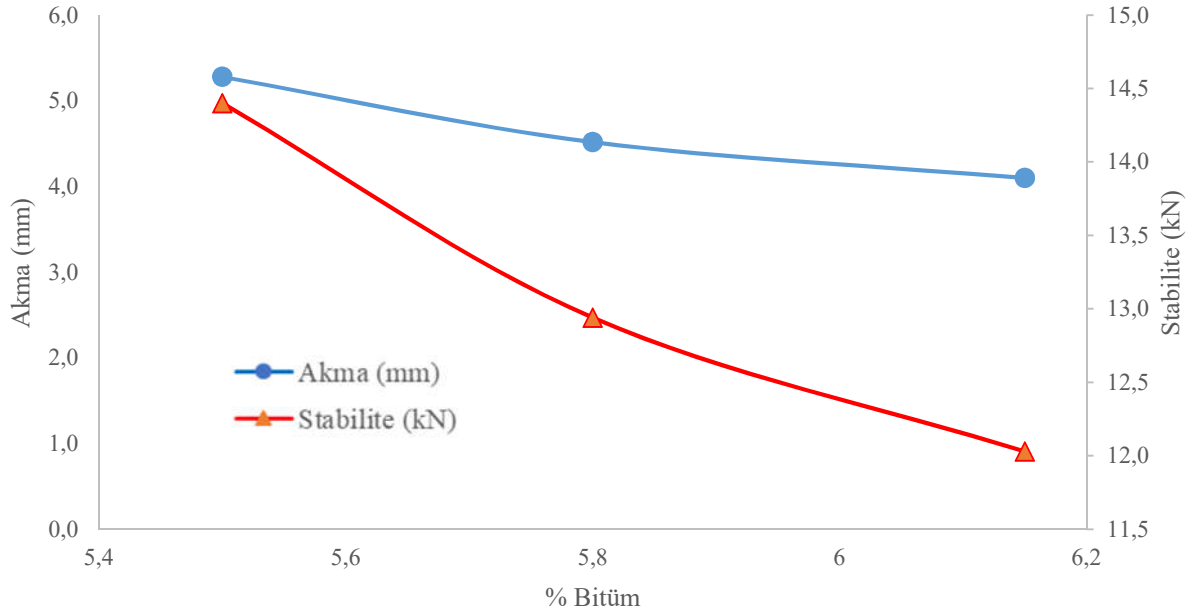
Organokil katkılı taş mastik asfalt (TMA) karışımlarının su hasarına karşı daha yüksek direnç gösterdiği ve böylece olası su hasarını önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir. Bu sonuç TMA'nın gözenekli yapısının organokil tanecikleriyle doldurulması ve ince boyutlu agreg a oranının artmasıyla açıklanmıştır. Ham bitüm ve nanokil modifiyeli bitüm kullanılarak hazırlanan karışımlara uygulanan mekanik testlerden, nanokil modifiyeli bitüm içeren örneklerde stabilite, elastisite modülü ve çekme dayanımı gibi özelliklerin iyileştirilebildiği görülmüştür (Ghafarpoor *et al.* 2010).

Standart gradasyonda (Tip1 TMA), 50/70 bitüm kullanılarak, %5,0 kalsit yerine %5,0 organokil ilavesiyle farklı bitüm oranlarında hazırlanan kalkerli agreg a (OKA) karışımlarının Marshall Test sonuçları Tablo 31'de verilmiştir.

Tablo 31. Farklı Bitüm Oranlarındaki Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agreg a Karışımlarında Kalsit Yerine Organokil İlavesiyle Hazırlanmış Örneklerin Marshall Test Sonuçları

	% Bitüm	% Boşluk	Ort.	% VMA	Ort.	Doluluk-Boşluk Oranı (Vf)	Ort.	Akma (mm)	Ort.	Stabilite (kN)	Ort.
Std. TMA	6,15	2,98	3,00	15,50	16,00	76,00	77,00	5,48	5,50	8,50	8,60
		3,02		16,50		78,00		5,52		8,70	
OKA1	5,50	9,11	8,63	19,77	19,34	53,91	55,40	5,31	5,28	14,98	14,40
		8,16		18,92		56,90		5,25		13,81	
OKA2	5,80	9,41	8,57	20,60	19,87	54,31	56,94	5,35	4,52	13,06	12,94
		7,73		19,13		59,58		3,68		12,82	
OKA3	6,15	8,78	8,61	20,71	20,57	57,62	58,12	4,44	4,10	11,79	12,03
		8,45		20,43		58,61		3,75		12,27	

Şekil 44'den, karışıma %5,0'lik organokil ilavesi ile %5,5'lik bitüm oranında hazırlanan örnekte en iyi akma ve stabilite değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Düşük bitüm yüzdesine rağmen akma değerinin yüksek çıkması karışımda etkin organokil/bitüm etkileşiminin varlığını işaret etmektedir. Diğer yandan, daha yüksek bitüm oranlarında gözlenen düşük akma ve yüksek fakat OKA1 kodlu örneğinkine göre nispeten düşük stabilite değerleri de beklenilmeyen bir durumdur. Bu olumlu fakat anormal davranışlar, organokilin hem tanecik olarak hem de bitüm matrisinde eksfoliye olarak dağılımınınınım, agregalar arasında daha etkin etkileşimlerin gerçekleşmesine ve bitümle daha yüksek bir uyumluluğun doğmasına imkân sağladığını açıkça ortaya koymaktadır. Yani, bitüm içerisinde eksfoliye olmuş organokil düşük bitüm yüzdelerinde bile bitümün bağlayıcılığını arttırabilmektedir.

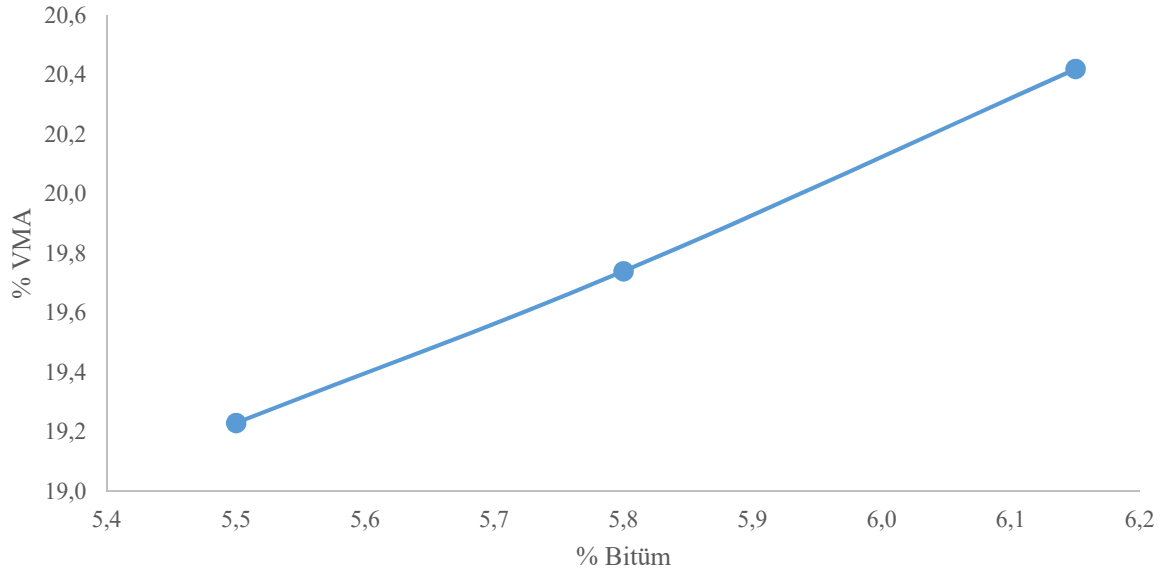


Şekil 44. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregada karışımlarında kalsit yerine organokil kullanılarak hazırlanan örneklerin stabilite (kN) ve akma (mm) değerlerinin bitüm yüzdesiyle değişimi

Standart örnek için %6,15 bitüm oranında elde edilen 5,5 mm'lik akma değerinin %5,5 bitüm oranında hazırlanan örnekte elde edilmiş olması yapılan katkılama işleminin etki göstermesi bakımından son derece önemlidir.

Tablo 31'den görülebileceği gibi, organokil ilaveli örnekler ortalama %8,0 oranında kontrole göre oldukça yüksek hava boşluk oranı sergilemişlerdir. Bu durum ilk bakışta organokil kil içeren karışımların iyi sıkıştırılmadığını akla getirmekle birlikte, diğer volümetrik sonuçlar ve stabilite değerleri böyle bir problemin olmadığını işaret etmektedir. Özellikle artan bitüm oranıyla akma değerlerinin nispi olarak düşmesi de bağlanmanın etkin bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca yüksek stabilite değerleri, yüksek yüzde boşluğun zahiri olduğunu ve bir hacimsel genişlemenin bitüm matrisinde organokil tabakalarının eksfoliyasyonun sonucu olarak ortaya çıktığını gösterebilir. Şekil 45'den artan bitüm yüzdesiyle, %VMA değerlerinin de arttığı görülebilir. Bu artışa rağmen stabiliteler de gözlemlenen önemli artmalar, eksfoliye organokil tabakalarını içeren bağlayıcının (bitümün) agregalar arasında etkili bir şekilde yayılabildiğinin ve böylece etkin yüzey film tabakasını oluşabildiğinin açık bir göstergesi olarak dikkate alınabilir.



Şekil 45. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega karışımlarında kalsit yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin % VMA değerlerinin bitüm yüzdesiyle değişimi

Mineral agregalar arasındaki boşluk, %VMA, sıkıştırılmış karışımın agregaları arasındaki boşluk hacmine karşılık gelir. %VMA, karışım içindeki hava boşluklarının büyüklüğünün bir ölçüsü olup, asfalt karışımlarının dayanıklılığı ve esnekliği üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir ve bu sebeple en önemli tasarım parametrelerinden birisi olarak gösterilir (Kandhal and Koehler 1985). Sıkıştırılmış agregalar arasında yeterince boşluk hacmi oluşmamışsa, bitümün yayılması ve dolayısıyla, dayanıklı bir karışımın oluşturulabilmesi için gerekli olan agrega yüzeylerindeki ince bağlayıcı film tabakasının oluşumu da zorlaşacaktır. Diğer yandan %VMA değerinin çok büyük olması da istenmeyen bir durumdur çünkü bu mevcut hacimsel boşluğu doldurabilmek için fazladan bağlayıcıya ihtiyaç duyulması yani maliyet artışı anlamına gelmektedir (Lavin 2003).

Şekil 45'den görülebileceği gibi artan bitüm oranına paralel olarak %VMA değerleri artmıştır. Böyle bir artışın normal olarak karışımın dayanıklılığını düşürmesi beklenirken, elde edilen stabilite değerlerinde aksine artmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durum ve karşılık gelen akma değerlerinin kontrole göre değişmemesi ve hatta kısmen düşmesi gerçeği (Tablo

31) açıkça, organokil-bitüm ve modifiye bitüm ve agregalar arasında daha etkili bir etkileşimin gerçekleştiğini yani agrega yüzeyinin bağlayıcı ile daha etkin bir biçimde sarıldığını gösterir.

Organokil ile modifiye edilmiş asfaltın, yumuşama noktası ve kesme dayanımı gibi özelliklerinde ciddi iyileşmeler gözlenmiş ve bunun yüksek en-boy oranına sahip silikat tabakalarının eksfoliye dağılımının bir sonucu olduğu belirtilmiştir (Yu *et al.* 2007).

Kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega karışımlar olan taş mastik asfaltlarda (TMA), büyük tane boyutuna sahip agreganın yanında diğer önemli bileşen, ince agrega, filler, elyaf ve bitümlü bağlayıcıdan oluşan mastik kısmıdır. İnce agreganın kullanılmasındaki temel amaç, kaba agrega danelerinin arasındaki boşlukları doldurmak ve böylece onların etkileşimini arttırmaktır. Bu çalışmada ince agrega yerine eklenen organokilin, % VMA'yı artırdığı yani daha fazla etkili olduğu Şekil 45'den görülmektedir.

Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin marshall test sonuçları

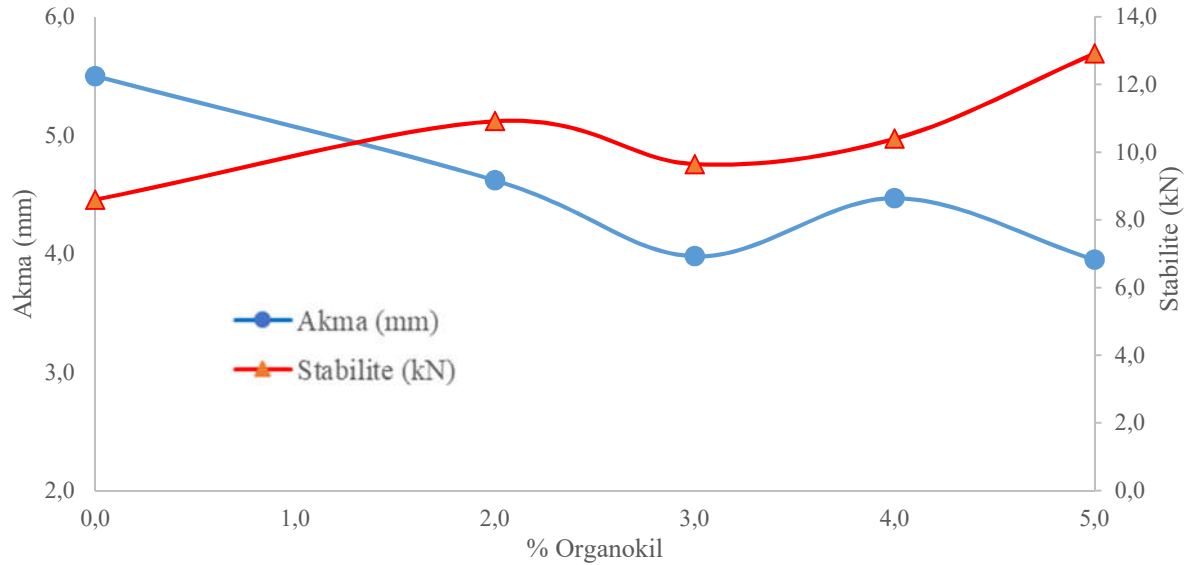
Organokil tabakalarının bitüm matrisinde eksfoliye olmasıyla muhtemel ağımsı bir yapının oluşmasının asfalt karışımının mekanik ve fiziksel özelliklerinde ciddi iyileşmelere yol açtığı düşünülmektedir. Hatta son derece yoğun bitüm/organokil ve daha etkin agrega bağlayıcı etkileşiminden dolayı asfalt karışımlarında artan stabiliteye paralel olarak basınç ve sıcaklık etkisiyle olası bitüm drenajının da engellenebileceği söylenebilir. Bu sebeple, organokilin kesikli gradasyondaki kalkerli agrega karışımlarında (TMA) fiber (elyaf) yerine kullanılabilirliği de incelenmiştir. Bunun için, standart kesikli gradasyondaki kalkerli agrega örneklerinde elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanan örneklerin iki tekrarlı Marshall testinden elde edilen sonuçlar Tablo 32'de verilmiştir.

50/70 bitüm kullanılarak hazırlanan standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega (Tip-1 TMA) örneklerinde %0,3 Viatop 66 selülozik elyaf ilavesiyle kontrol örneği hazırlanmıştır. Diğer örneklerde, aynı bitüm oranında organokil elyaf yerine standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega (Tip-1 TMA) karışımlarında fillerle birlikte ve belli oranlarda eksiltme yapılarak yer değiştirecek şekilde kullanılmıştır. Oysa elyaf eklenmesi normal karışım oranlarının dışında ekstra eklenmektedir.

Tablo 32. Standart Kesikli Gradasyona Sahip Kalkerli Agrega Karışımlarında Elyaf Yerine Organokil Kullanılarak Hazırlanmış Örneklerin Marshall Test Sonuçları

	% Bitüm ve Organokil	% Boşluk	Ort.	% VMA	Ort.	Doluluk Boşluk Oranı (Vf)	Ort.	Akma (mm)	Ort.	Stabilite (kN)	Ort.
Standart TMA	6,15	2,98	3,00	15,50	16,00	76,00	77,00	5,48	5,50	8,50	8,60
	0,00	3,02		16,50		78,00		5,52		8,70	
OKE1	6,15	5,91	5,96	18,22	18,26	67,54	67,35	4,62	4,62	10,59	10,92
	2,00	6,01		18,30		67,16		4,62		11,24	
OKE2	6,15	6,95	7,21	19,12	19,35	63,64	62,74	4,00	3,98	10,49	9,65
	3,00	7,47		19,57		61,84		3,96		8,80	
OKE3	6,15	7,13	7,40	19,28	19,52	63,01	62,05	3,97	4,47	9,48	10,40
	4,00	7,69		19,76		61,08		4,96		11,32	
OKE4	6,15	7,65	7,41	19,73	19,52	61,22	62,04	4,93	3,95	13,23	12,92
	5,00	7,18		19,32		62,85		2,96		12,61	

Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya (Tip-1 TMA) karışımlarında %5,0 kalsit kullanılmaktadır. %2,0 organokil ilaveli örneği oluşturabilmek için kalsit %3,0 ve organokil %2,0 oranında alınmıştır. Karışım içinde kullanılan elyaf bitüm drenajı önleyici ve stabilizatör etki sergilediği bilinmektedir. Bu çerçevede kıyaslama amacıyla, fiber yerine organokil ilavesiyle hazırlanan örneklerin akma (mm) ve stabilite (kN) değerleri % organokil oranının bir fonksiyonu olarak Şekil 47’de grafik edilmiştir.



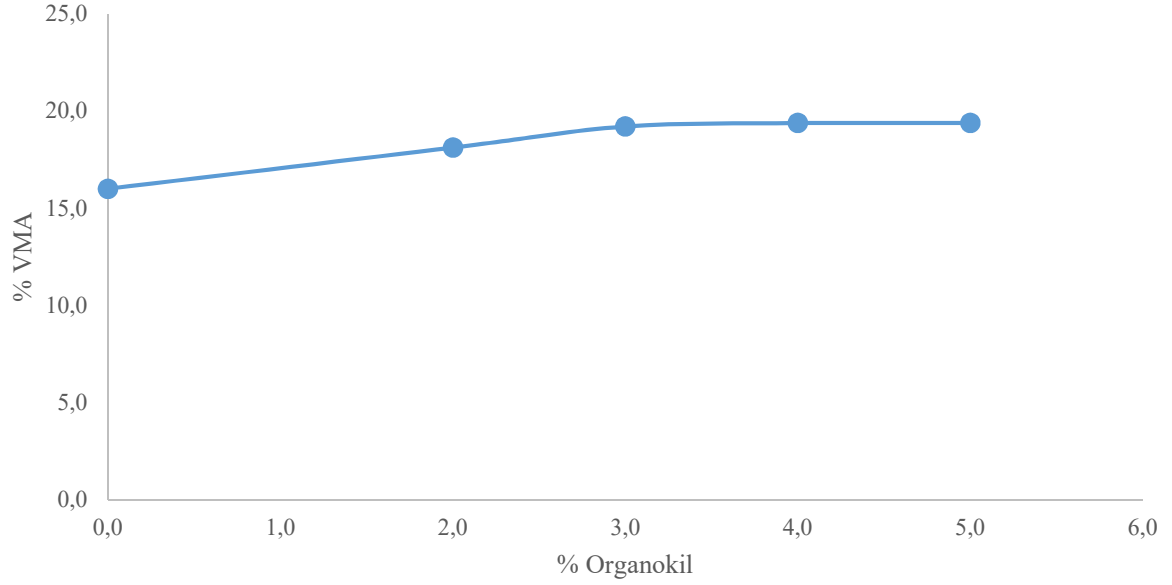
Şekil 47. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregaya karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin akma (mm) ve stabilite (kN) değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi

Şekil 46'dan elyafli kontrol örneğine kıyasla, akma değerlerinin artan organokil oranıyla önce kısmen düşüş sonra nispi artış ve daha sonra tekrar düşme sergilediği buna karşılık stabilite değerlerinin arttığı en yüksek artmanın %5,0'lik organokil oranında gerçekleştiği görülebilir. Buna göre, akma ve stabilite değerlerinin uyumu dikkate alındığından uygun organokil oranının %2,0 olduğu söylenebilir. %5,0 organokil oranında en yüksek stabilite değeri elde edilmiş olmasına karşılık, akma değerindeki anlamlı düşme, karışımın rijitliğinin arttığı anlamına gelmektedir. Bu sebeple elyaf yerine kullanılacak organokil oranının mevcut şartlarda %4,0'ün üzerine çıkmaması gerektiği söylenebilir. Bu şekilde karışıma dâhil edilen organokilin, bitüm içerisinde dağılmasıyla artan yüzey alanı ve paralel olarak meydana gelen hacimsel genişlemenin agregalar arasında daha iyi bir bağlanmanın gerçekleşmesine yol açtığı ileri sürülebilir. Ayrıca böyle bir yapılanmanın nispeten yüksek sıcaklıklarda viskozitesi düşen bitümün akışkanlığının artmasına bağlı olarak yüzeye doğru drenajının da engellenebileceği düşünülmektedir.

Düşük hava boşluğu içeren karışımlar oksidasyona ve su hasarına dayanıklı gibi görünseler de yoğun trafik yükü altında ortaya çıkabilen ilave sıkışma sonucunda bitümün genişip dolabileceği yeterli boş hacimler azalmış olacağından yine yüzeye doğru bitüm drenajı gerçekleşebilmektedir. Bu durum, agreganın agrega ile temasının zayıflamasına ve yüksek trafiğe maruz alanlarda tekerlek izinde oturma ile yana açılıp sırt verme (shoving) durumunun ortaya çıkmasına yol açar. Diğer yandan, daha yüksek hava boşluk oranı ise karışımın çok daha gözenekli ve geçirgen olması ve içinden hava ve suyun kolaylıkla geçebilmesi anlamına gelir. Bu durumda, asfalt karışımı, zamanından önce sertleşir, kırılgaştır ve çatlaklar meydana gelir ve bitümün adezyonunun azalmasıyla agregalarda dağılmalar başlar. Bu sebeple asfalt kaplamalarında hava boşluğu oranı optimum %4,0 civarında seçilmektedir.

Tablo 32'den, örnekleri % boşluk değerlerin kontrole göre oldukça yüksek olduğu artan organokil oranıyla arttığı %5,96- 7,41 aralığında değiştiği görülebilir. Bu yükseklik zahiri olup, Yalnızca, bitüm-organokil karışımlarında bile artan organokil miktarı ile bitümde olası kafes veya ağımsı yapı oluşumundan dolayı hacimsel genişleme olduğu gözlenmiştir.

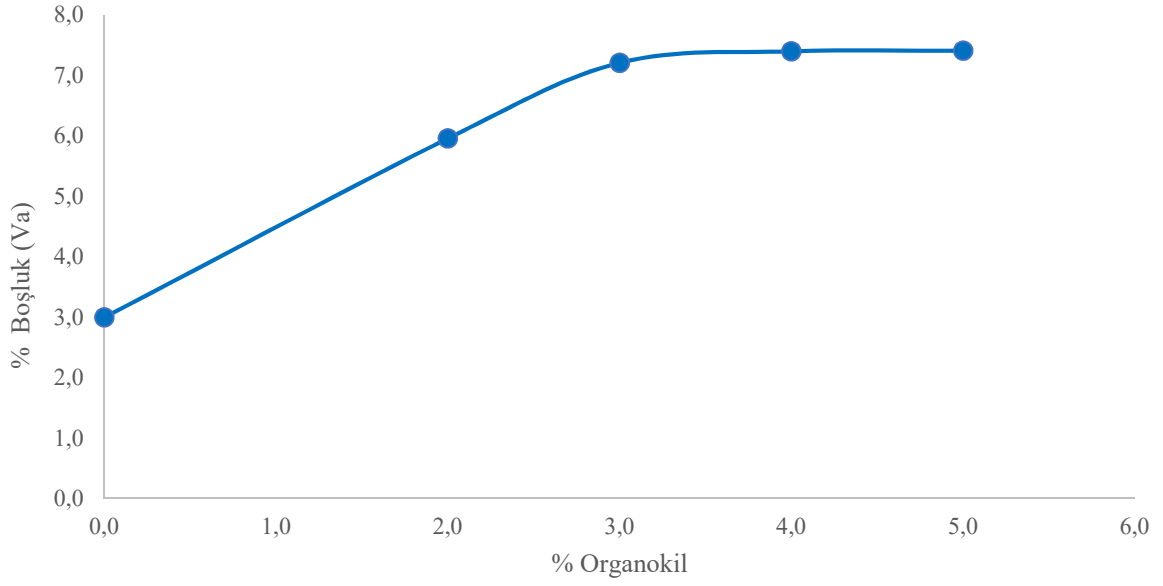
Bitümün bağlayıcı olarak kullanıldığı bütün yol uygulamalarında bitümün agrega yüzeyini yeterince "ıslatması" son derece önemlidir. Kuru agregalarda, bitümün yüzeyde kolayca yayılabilmesi için "bitümün kritik yüzey geriliminin" yeterince yüksek olması gerekir. Yani, adezyon kuvvet, bitümün kohezyonundan daha fazladır. Ancak agrega yüzeyinin nemli olması durumlarda, sadece bitüm yüzey enerjisi, agreganın yüzey enerjisinden büyükse, bitüm agregayı sarabilir. Agregalar arası boşluk (%VMA) bitümün agregayı sarabilmesi için yeterli boşluğun mevcudiyeti anlamına gelmektedir.



Şekil 47. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agregada karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin % VMA değerlerinin organokil yüzdesiyle değişimi

Şekil 47'den Organokil oranının artmasıyla %VMA değerlerinin kontrole göre belli oranda arttığı, %3,0 oranındaki organokil ilavesinden sonra ise değişmediği görülmektedir. Özellikle %5,0 oranında organokil ilavesinde, aşırı organokilin bitüm ve agregada etkileşimini artırmanın yanında fillere benzer dolgu malzemesi gibi davrandığı ve bunun da rijitideyi artırdığı söylenebilir. Bu oranın aşağıdaki organokil oranlarında % VMA değerlerindeki artma, organokil tabakalarının bitüm matrisinde eksfoliye olmasından dolayı ilave hacimsel genişlemeden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu genişlemenin de bitümün agregalar arasında daha kolay yayılabilmesine ve agregada yüzeyinde yeterli film tabakasının oluşumuna olanak sağlayacağı ileri sürülebilir.

Ayrıca, agregalar arası boşluğun kontrole göre bir miktar artması ve nispeten sabit akma değerlerine rağmen stabilite değerlerinin önemli ölçüde artması aynı zamanda, organokil tabakalarının bitüm matrisindeki mevcudiyetinin agregada-bağlayıcı ara yüzey geriliminin daha düşük olmasını sağladığı ve bu sebeple sarılmanın daha etkin olarak gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 48. Standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega karışımlarında elyaf yerine organokil kullanılarak hazırlanmış örneklerin % boşluk değerlerinin oranokil yüzdesiyle değişimi

Bitümlü sıcak karışımlarda, agregalar arasındaki boşluklar, kaplamanın durabilitesiyle doğrudan ilişkilidir. Kaplamalarda yüksek %Va, kullanım aşamasında kaplamayı zayıflatabilecek şekilde hava ve su nüfuzuna sebep olabilmektedir. Diğer yandan düşük %Va ise bitümün sıkışarak yüzeye çıkmasına yani ‘kabarma’olmasına neden olabilmektedir (Indot 2001).

Şekil 4.29’den artan kil oranıyla %3,0 organokil oranına kadar %Va değerlerinin ciddi olarak arttığı ve daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. Ancak bu artışın sadece hava boşluğu artışıyla açıklanamayacağı, artan %VMA değerlerinden (Şekil 47) anlaşılmakta ve bunun organokil tabakalarının eksfoliye olmasına bağlı olarak bitümün hacimsel genişlemesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Çünkü %VMA, bitüm ve hava boşluğu dâhil karışımdaki toplam boşluğu ifade etmektedir. Üstelik artan organokil oranıyla stabilitenin artması, akma değerinin azalması ve buna rağmen %VMA değerinin de artması da artan %Va ilgili yorumu desteklemektedir.

SONUÇ

Süper hidrofobik karakterli organokil (OMM), Na-Montmorillonit (MMT), katyonik yüzey aktif madde (CTAB) ve uzun zincirli hidrokarbon birlikte kullanımıyla çözelti interkalasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Çoğu organokillerin aksine, uzun zincirli hidrokarbon ilavesini içeren kombinasyon, süper hidrofobik organokil oluşumunu sağlamıştır.

Üretilen organokilin, bitüm ve bitümlü sıcak kalkerli agrega karışımları içerisindeki davranışı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çerçevede, bitüm organokil karışımları, yeni bir dizaynla bitümlü sıcak kalkerli agrega karışımları ve standart kesikli gradasyona sahip kalkerli agrega karışımlarında elyaf yerine organokil içeren örnekler hazırlanmıştır.

- OMB2 ve OMB4 kodlu örneklerde, yumuşama noktası artışına paralel olarak penetrasyon değerlerinde de artış gözlemlendi. Bu davranış, organokil ilaveli bitümlü karışımların hem soğuk hem de sıcak iklim şartlarında kullanılabilir nitelikte olduğunu göstermektedir.
- Penetrasyon ve dinamik viskozitenin bir fonksiyonu olarak tanımlanan PVN değerleri, tüm organokil bitüm karışımlarında iyi kabul edilen -1 ila +1 aralığında yer almaktadır (Saleh 2007). Benzer şekilde penetrasyon ve yumuşama noktasının bir fonksiyonu olarak tanımlanan PI değerleri, hazırlanan tüm organokil bitüm karışımlarında iyi bir termal stabilite aralığı olarak kabul edilen -2 ile +2 arasında bulunmuştur (Hunter *et al.*, 2015). Birbirini destekleyen bu iki niceliğe ait değerler, hazırlanan organokil bitüm karışımlarının sıcaklığa daha az duyarlı olduğu ve daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılacakları anlamına gelmektedir.
- Fraass kırılma noktası testi sonuçlarına göre, düşük sıcaklıklarda çatlama davranışının, bitüme eklenen organo-kil oranının artmasıyla iyileştiği gözlemlenmiştir. Özellikle OMB5 kodlu örnekte Fraass kırılma noktasının yaklaşık %60 oranında azaldığı görülmüştür. Düşük penetrasyonlu bitüm (50/70) ve katı katkı olarak organokil kullanımına rağmen, düşük sıcaklıklarda çatlama davranışında gözlenen iyileşme, organokil ve bitüm arasındaki etkili etkileşimi ve böylece bitüm matrisinde ortaya çıkan hem enerjistik hem de tekstürel olarak optimal düzenlenmeyi işaret etmektedir. Ayrıca bu durum organik kil katkılı düşük penetrasyonlu bitümün soğuk iklim şartlarında da kullanılabilirliği ima etmektedir.
- Organokil bitüm karışımlarının SEM görüntüleri, XRD difraktogramları ve deneysel reolojik test sonuçlarından, organokilin bitümün kimyasal yapısını etkilemediği,

birçok fiziksel ve mekanik özelliklerinde ciddi iyileşmeler sağladığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, organokil bitüm karışımlarının, polimer modifiye bitümün birçok avantajını sağladığı ve bu sebeple polimer modifiye bitüm (PMB) için iyi bir alternatif olabileceği söylenebilir.

- Termodinamik açıdan, kil tabakalarının bitüm matrisindeki dağılımının entropi artışına yol açmayacak düzeyde homojen bir dağılım ve etkin etkileşimlerle farklı tanecikler için kararlı bir bulk davranış yarattığı ileri sürülebilir.

Organokilin bitüm ile etkili uyumuna dayalı olarak kalkerli karışım içerisinde nasıl davranacağı belirlenmesi amacıyla standart gradasyona sahip bitümlü sıcak karışım örnekleri hazırlanmıştır. Organokil katkılı bitüm içeren standart gradasyona sahip bitümlü sıcak karışım örnekleri ile organokil içermeyen bitüm içeren standart gradasyondaki karışıma filler yerine organokil ilave edilerek örnekler hazırlanmış ve kullanılmakta olan standart özelliklere sahip bitümlü sıcak karışım örnekleriyle karşılaştırılmıştır.

- BSK1 kodlu örnek yani düşük oranda organokil içeren karışımda ham bitümlü örneğe göre anlamlı bir olumlu değişim gözlemlenmemiştir ancak, organokil katkılı bitümün konvansiyonel bitümlü sıcak karışım (BSK) yapısına olumsuz bir etkisi de olmamıştır. Diğer yandan, BSK2 kodlu örnekte filler yerine %5,5 organokil ilavesi % VMA değerinde anlamlı artmaya yol açmış ve bu artış bitüm matrisinde dağılmış organokil tabakalarının bağlayıcının agregalar arası boşluklarda hareketini ve tanecik yüzeyinde bağlayıcı film tabaka oluşumunu kolaylaştırdığı şeklinde yorumlanmıştır.
- Bu sonuçlara dayalı olarak daha dayanıklı kalkerli agrega karışımlarından olan taş mastik asfalta (TMA) uygun bir alternatif olabilecek özel gradasyona sahip bitümlü sıcak karışım (BSK) örnekleri hazırlanmış ve bu örneklerde organokil, agrega karışımına filler yerine eklenmiştir.

Özel gradasyona sahip standart bitüm ile hazırlanan kalkerli karışımlarda filler yerine %17,5 oranında organokil kullanılmış ve bu özel gradasyona sahip özgün örneklerin kullanılmakta olan bitümlü sıcak asfalt karışımlar (BSK) ve taş mastik asfalt karışımları (TMA) ile mekanik ve volümetrik özellikler açısından karşılaştırılması yapılmıştır.

- Örneklerin mekanik özellikleriyle ilgili ölçüm sonuçları, ayrılmış organo-kil tabakalarının yüzey özelliklerinin bitüm ve agreganın özellikleri ile son derece uyumlu olduğunu ve yapışma etkileşimlerinin etkinliği açısından son derece önemli daha geniş yüzey alanının yaratıldığını göstermektedir.

- Sıcak karışım asfalt karışımları (BSK'lar) için, geleneksel tasarımlarda doldurma oranının biraz üzerinde kullanılan çok az miktarda süper hidrofobik organo-kil, iki işlevli bir yapısal bileşen olarak, bağlayıcı drenajını önleyen bir katkı maddesi (TMA'daki elyaf gibi) ve uzamsal ağ oluşturma etkisini sergileyen dolgu maddesi şeklinde işlev görebilir.
- Organokil ilaveli BSK'ların, geleneksel sıcak karışım asfalt ve hatta taş mastik asfalt (TMA) karışımlarla karşılaştırıldığında, süper hidrofobik organo-kil içeriğinden dolayı çok daha düşük nem içeriğinin yanı sıra stabilite değerlerinde ve hacimsel parametrelerde önemli gelişmeler gösterdiği gözlemlenmiştir.
- Hazırlanan karışımların mekanik ölçümlerinden, organokil tabakalarının yüzey özelliklerinin bitüm ve agrega özellikleriyle son derece uyumlu olduğu ve ayrıca yapışma etkileşimleri için son derece uygun geniş yüzey alanının ortaya çıktığı söylenebilir.
- Organokil ilavesi agrega partikülleri ve bitüm arasında etkin bir ara yüzey enerjisi azalmasına yol açtığı gibi bitüm viskozitesini de arttırmaktadır. %6,0'luk bitüm oranında bitüm-organo kil karışımının yüksek stabilite değerinde olması iyi bir kil bitüm dispersiyonun oluştuğunu işaret edebilir. Bu sebeple özel gradasyona sahip karışım için en uygun bitüm oranı %6,0 olarak belirlenmiştir.
- Normal olarak yüksek filler oranı karışımlara sertlik ve dayanım kazandırmakla birlikte kırılgenlikte kazandırmaktadır. Özel gradasyona sahip kalkerli agrega karışım, yüksek filler oranına rağmen Tablo 30'da görülebileceği gibi özellikle ortalama akma değerinin 2,5 mm olarak kabul edilen sınırlar içinde olmasına rağmen stabilite değerinin kontrol değerinden üç kat yüksek olarak ölçülmüştür. Buna göre, karışımın yüksek bir dayanım sergilemesine rağmen kırılgen olmadığı açıkça söylenebilir. Ayrıca yüksek %VMA değeri de karışımın sıkışmadığını yani toplam boşluk oranının azalmadığını göstermektedir. Artan %VMA değeri karışımda fazladan bitüm ve maliyet artışı anlamına gelse de yüksek dayanımın elde edilmesi, %6,0 bitüm oranının bitümün agrega ara yüzeyinde etkin bağlayıcı film tabakası oluşumu için yeterli olduğu sonucunu doğrulamakta ve bu oran da geleneksel taş mastik asfalt karışımlarında kullanılan orana göre düşüktür. Bu durum bitümün agrega içerisinde ayrı bir faz olarak değil bitüm-organo kil dispersiyonu halinde yayıldığı ve bu sebeple karışıma büyük oranda esneklik sağladığı söylenebilir.
- Sonuç olarak organokilin salt bir filler gibi davranmadığı, bitüm içinde çok iyi bir şekilde ve homojen olarak dispers olduğu ve agrega-bitüm arasında ağımsı yapı

oluşturduğu ve karışımın mekanik özelliklerini iyileştirdiği ileri sürülebilir. Organokil tabakaları arası bazal mesafenin artması ve hatta eksfoliyasyona bağlı olarak ortaya çıkan yapılanmanın açıkça bitüm bulkunun hacimsel genişlemesine yol açtığı ve bu sebeple % VMA değerinin de arttığı söylenebilir. Yüksek miktarda küçük taneli agrega oranına rağmen %VMA değerinin değişmemesi ve yüksek bir değere sahip olması da bu düşüncüyü desteklemektedir.

- Özellikle kesikli gradasyondaki kalkerli agrega (TMA) karışımlarda kullanılan ve bir çok dezavantajı bulunan polimer modifiye bitüm (PMB) yerine alternatif olabilecek organokil katkılı bitüm (OKB) bağlayıcısının kesikli gradasyondaki kalkerli agrega karışımlarındaki (TMA) davranışı da incelenmiştir. Bunun için, 50/70 penetrasyon değerine sahip bitüm içerisinde ağırlıkça %8,0 organokil eklenerek örnekler hazırlanmıştır.
- Düşük bitüm oranlarında akma değerinin yüksek olarak ölçülmesi de karışımlardaki etkin organokil/bitüm etkileşiminin bir göstergesidir. Diğer yandan, bitüm oranının artmasına karşılık akma değerinin düşmesi de dikkat çekici bir davranıştır. Ayrıca, akma değerleri ile stabilite değerleri zıt olarak değişiyor olmalarına rağmen artan bitüm oranıyla hem akma hem de stabilite değerlerinde düşme gözlenmiştir. Buna göre bitüm içerisinde eksfoliye olan organokil tabakalarının düşük bitüm oranlarında bile bitümün bağlayıcılığını artırıcı yönde etkili olduğu söylenebilir.
- Özel gradasyonda dizayn edilmiş karışımlarda düşük oranda kullanılan (%5,5) bitüme rağmen standart kesikli gradasyondaki TMA karışımlarına göre daha üstün mekanik özellikler göstermekte böylece hem uzun ömür hem de düşük maliyet gibi avantajlar sunabildiği anlaşılmaktadır.
- OKB1, OKB2 ve OKB3 kodlu örneklerinde standart kesikli gradasyondaki TMA örneğine kıyasla agregalar arası boşluğun fazla olması organokil tabakalarının bitüm matrisinde eksfoliye olduğunu göstermektedir. OKB1 kodlu örnek te olduğu gibi taş mastik asfalt karışımlarına göre düşük bitüm oranlarında belirlenen düşük agregalar arası boşluk ve akma değeri, beklentinin aksi bir durum olup, gerçekleşmesi genişlemiş organokil içeren bitümün boşlukları kolayca doldurduğu ve yüzeyler arasında iyi bir uyumun olduğu söylenebilir.
- Standart kesikli gradasyonlu kalkerli karışımlarında (TMA) polimer modifiye bitüm kullanımı daha yüksek sıcaklıklara çıkılmayı ve sıcaklığın sıkı bir kontrolünü gerektirmektedir. Bu durum taşıma mesafelerine sınırlılık ve maliyet açısından hızlı bir uygulama gerektirmektedir. Buna karşılık, organokil katkılı bitüm uygulamada

geleneksel sıcak karışım uygulama sıcaklığına ihtiyaç duyulduğundan, depolama, uygulama ve böylece maliyet açısından avantaj ortaya çıkmaktadır.

Organokilin Standart kesikli gradasyonlu kalkerli karışımlarında kalsit yerine kullanımını incelemek amacıyla farklı bitüm oranlarında organokil ilavesi yapılarak örnekler hazırlanmıştır. Normal taş mastik asfalt (TMA) karışımlarında ilaveten %5,0 oranında kalsit kullanıldığından hazırlanan örneklerde onun yerine %5,0 oranında organokil kullanılmış ve örnekleri mekanik özellikleriyle ilgili değerler ölçülmüştür

- Bu örneklerde %5,5 oranında bitüm kullanılmasına rağmen %6,15 bitüm oranında hazırlanan kontrol örneğine göre daha uygun 5,5 mm'lik akma bir değeri elde edilmiştir.
- Nispi olarak kontrole göre yüksek %8 civarındaki %Va, ilk bakışta örnekte iyi sıkışma olmadığı düşüncesine yol açsa da Şekil 45'den görülebileceği gibi artan bitüm oranına rağmen akma değeri düşmekte ve bu da iyi bir sıkışmanın gerçekleştiğini işaret etmektedir.
- Organokil oranının artmasıyla %VMA değerlerinin kontrole göre belli oranda arttığı, %3,0 oranındaki organokil ilavesinden sonra ise değişmediği Şekil 37'den görülebilir. Özellikle %5,0 oranında organokil ilavesinde, aşırı organokilin bitüm ve agrega etkileşimini artırmanın yanında fillere benzer dolgu malzemesi gibi davrandığı ve bunun da rijiditeyi artırdığı söylenebilir. Bu oranın aşağıdaki organokil oranlarında % VMA değerlerindeki artma, organokil tabakalarının bitüm matriksinde eksfoliye olmasından dolayı ilave hacimsel genişlemeden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu genişlemenin de, bitümün agregalar arasında daha kolay yayılabilmesine ve agrega yüzeyinde yeterli film tabakasının oluşumuna olanak sağlayacağı ileri sürülebilir.
- Elyafli kontrol örneğine kıyasla, akma değerlerinin artan organokil oranıyla önce kısmen düşüş sonra nispi artış ve daha sonra tekrar düşme sergilediği buna karşılık stabilite değerlerinin arttığı en yüksek artmanın %5,0'lik organokil oranında gerçekleştiği Şekil 46'dan görülebilir. Buna göre, akma ve stabilite değerlerinin uyumu dikkate alındığından uygun organokil oranının %2,0 olduğu söylenebilir. %5,0 organokil oranında en yüksek stabilite değeri elde edilmiş olmasına karşılık, akma değerindeki anlamlı düşme, karışımın rijitliğinin arttığı anlamına gelmektedir. Bu sebeple elyaf yerine kullanılacak organokil oranının mevcut şartlarda %4,0'ün üzerine çıkmaması gerektiği söylenebilir.

- Örneklerin %Va değerlerin kontrole göre oldukça yüksek olduğu artan organokil oranıyla arttığı %5,96- 7,41 aralığında değiştiği Tablo 32'den görülebilir. Bu yükseklik zahiri olup, Yalnızca, bitüm-organokil karışımlarında bile artan organokil miktarı ile bitümde olası kafes veya ağımsı yapı oluşumundan dolayı hacimsel genişleme olduğu gözlenmiştir.
- Organokilin bitüm ile olan etkin etkileşimi, organokil tabakalarının bitüm matrisinde eksfoliye olması SEM ve TEM görüntüleriyle de ortaya konulmuştur. Agregalar arası boşluğun kontrole göre bir miktar artması ve nispeten sabit akma değerlerine rağmen stabilite değerlerinin de önemli ölçüde artması aynı zamanda, organokil tabakalarının bitüm matrisindeki mevcudiyetinin agrega-bağlayıcı ara yüzey geriliminin daha düşük olmasını sağladığı ve bu sebeple sarılmanın daha etkin olarak gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.

KAYNAKÇA

- Acar, S.O., Tapkın, S., (1998). Portland Çimentosu Kullanılarak Hazırlanan Marshall Numunelerinin Özelliklerinin İncelenmesi, 2nci Asfalt Sempozyumu, Ankara.
- Afonso M.L., Almeida M.D., Fael C.S., (2017). Study of the porous asphalt performance with cellulosic fibres. *Construction and Building Materials*. 135:104–111.
- Ahmedzade P, Alatas T, Geckil T., 2008. “Use of carbon black as filler in asphalt concrete”. *Technical Journal of the Chamber of Civil Engineers*, 19(4), 4493 – 4507.
- Alexandre, M. and Dubios, P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties, and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*. Vol.28. 1-63.
- Al-Hadidy A., Yi-Qiu T., (2009a). Mechanistic approach for polypropylene-modified flexible pavements, *Mater. Des.* 30:1133–1140.
- Al-Hadidy A., Yi-qiu T., (2009b). Effect of polyethylene on life of flexible pavements. *Construction Building Material*. 23: 1456–1464.
- Ameri M., Mohammadi R., Vamegh M., Molayem M., (2017). Evaluation the effects of nanoclay on permanent deformation behavior of stone mastic asphalt mixtures *Construction and Building Materials*, 156:107–113.
- Anani B, Al-Abdul Wahhab HI., (1982). Effects of baghouse fines and mineral fillers on properties of asphalt mixes. *Transp Res Board*. 843:57–64.
- ASTM D1559-89. Standard Test Method for Resistance to Plastic Flow of Bituminous Mixtures Using Marshall Apparatus. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Volume 04.03, West Conshohocken, Pennsylvania.
- ASTM D-3515-01. Standard specification for hot-mixed, hot-laid bituminous paving mixtures. Annual book of ASTM Standards. Section four. Construction. Road and paving materials, vehicle-pavement systems. Revision Issued Annually 2004; 4(3):337–41.
- ASTM D36, Standard test method for Softening point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus), West Conshohocken, 2009.
- ASTM D5, Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials, Philadelphia, 2005.
- ASTM D88 - 07. Standard Test Method for Saybolt Viscosity, 2013.
- Awad, W. H., et al. 2004. Thermal Degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, Vol. 409, 3-11.
- Azeez, A.A., Rhee, K. Y., Park, S. J., Hui, D., 2013. Epoxy clay nanocomposites processing, properties and applications: A review. *Composites: Part B* 45, 308–320.
- Bari J, Witczak M.W., (2005). Evaluation of the effect of lime modification on the dynamic modulus stiffness of hot-mix asphalt: use with the new mechanistic empirical pavement design guide. *Transport Res Rec J Transport Res Board*.1929;10–9.
- Beyer, G., 2002. Nanocomposites: A new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding*. 4(10): 22–27.
- Biswas, M., Ray, S. S., 2001. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. *Advance in Polymer Science*, 155, 167-221.
- Blazejowski, K., (2011). *Stone Matrix Asphalt “Theory and Practice”*, Second Edition, Taylor and Francis Group, New York.

- Campbell, C., (1999). “The Use of Stone Mastic Asphalt on Aircraft Pavements”, Research/Professional Practice Projects, School of Engineering and Technology, Final Report, Melbourne.
- Canbaz, E., 2008. Biyopolimer/Kil Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Carlos J. S., Pedro L.G., Pablo P.M., Daniel C.f., (2019). Mechanical performance of fibers in hot mix asphalt: A review. *Construction and Building Materials* 200; 756–769.
- Carrado K. A., Decarreau A., Petit S., Bergaya F. and Lagaly G. (2006). Synthetic clay minerals and purification of natural clays. *Handbook of clay science*, Chapter 4 F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly. Elsevier Ltd. All rights reserved. 115-139.
- Celaleddin E. Sengül, Seref Oruç, Erol İskender, Atakan Aksoy (2013). Evaluation of SBS modified stone mastic asphalt pavement performance. *Construction and Building Materials*. 41, 777–783.
- Cesare S., Piergiorgio T., Andrea S., Valeria V., Claudio L., Giulio D., (2016). Assessment of waste bleaching clay as alternative filler for the production of porous asphalts. *Construction and Building Materials*. 109:1–7.
- Chelovian A., Shafabakhsh G., (2017). Laboratory evaluation of Nano Al₂O₃ effect on dynamic performance of stone mastic asphalt, *Int. J. Pavement Res. Technol.* 10 (2): 131–138.
- Çetin, S., (2007). Afyonkarahisar Bölgesi Volkanik Kayaçların Sıcak Karışım Asfalt Kaplamalarında Agrega Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yapı Eğitimi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar.
- De Paiva, L.B., Morales, A.R., Díaz, F.R.V., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
- Do, H.S., Mun, P. H., Keun, R. S., (2008). A study on engineering characteristics of asphalt concrete using filler with recycled waste lime, *Waste Management Vol. 28*, 191–199.
- Donnchadh C., Ciaran M., Amanda G., Michael D. Gilchrist, (2008). Development of a recycled polymer modified binder for use in stone mastic asphalt. *Resources, Conservation and Recycling* 52, 1167–1174.
- EAPA, (1998). “Heavy Duty Surfaces”; Çevirmen: Temren, Z., (2005) “Ağır Yüklere Maruz Üstyapılar/Taş Mastik Asfalt-SMA”, ASMÜD Yayınları, Ankara.
- El-Shafie M., Ibrahim I.M., Abd El Rahman A.M.M., (2012). The addition effects of macro and nano clay on the performance of asphalt binder *Egyptian Journal of Petroleum*. 21, 149–154.
- EN 12591 (2009-08). Bitumen and bituminous binders. Specifications for paving grade bitumens.
- EN 12593 (2015-09). Bitumen and bituminous binders. Determination of the Fraass breaking point.
- EN 13108-5, (2006). Bituminous mixtures —Material specifications, Part 5: Stone Mastic Asphalt, CEN/CENELEC, Brussel.
- EN 13398 (2010-10). Bitumen and bituminous binders. Determination of the elastic recovery of modified bitumen.
- EN 14770 (2012-08). Bitumen and bituminous binders. Determination of complex shear modulus and phase angle. Dynamic Shear Rheometer (DSR).

- EN ISO 2592 (2017) Petroleum and related products. Determination of flash and fire points," Cleveland open cup method".
- Francken, L., (1998). Bituminous Binders and Mixes, London, Rilem Reports, E&FN Spon, 352.
- Freeman R.B., Burati J.L., Amirkhanian S.N., Bridges W.C., (1989). Polyester Fibers in Asphalt Paving Mixtures, Association of Asphalt Paving Technology. pp.387–409.
- Galooyak S.S., Bahram Dabir, A.H. Nazarbeygi, A. Moeini, (2010). Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites. *Constr. Build. Mater.* 24, 300–307.
- Ghafarpoor S., Andalibizade B., Vossough S., (2010). Engineering Properties of Nanoclay Modified Asphalt Concrete Mixtures, *Arab. J. Sci. Eng.* Volume 35 (Number 1B).
- Ghafferpoor S., Khodaii A., (2009). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder, *Constr. Build. Mater.* 23:2894–2904.
- Ghile D.B., 2005. Effects of nanoclay modification on rheology of bitumen and on performance of asphalt mixtures. Delft University of Technology.
- Glaskova-Kuzmina, T.; Starkova, O.; Gaidukovs, S.; Platnieks, O.; Gaidukova, G., (2021). Durability of Biodegradable Polymer Nanocomposites. *Polymers*, 13, 3375. <https://doi:10.3390/polym13193375>.
- Goh S.W., Akin M., You Z., Shi X., (2011). Effect of deicing solutions on the tensile strength of micro-or nano-modified asphalt mixture, *Constr. Build. Mater.* 25 (1) :195–200.
- Golestani B., Moghadas-Nejad F., Galooyak S.S., (2012). Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts, *Constr. Build. Mater.* 35, 197–203.
- Golestani B., Nama B.H., Nejad F.M., Fallah S., (2015). Nanoclay application to asphalt concrete: Characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture. *Construction and Building Materials.* 91:32–38.
- Grim, RE. *Clay Mineralogy*. s.l.: Mc Graw-Hill Company, Inc., 1953.
- Güneş, K. 2015. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güngör, A.G., Orhan, F., Kaşak, S. ve Çubuk M.K., (2009). "Diatomit'in Taş Mastik Asfalt Karışımında Kullanılması", 5. Ulusal Asfalt Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 18-19 Kasım 2009, Ankara, 257-266.
- Gürses A., Karaca S., Açıkyıldız M., Korucu M. E. (2009). Thermodynamics and mechanism of cetyltrimethylammonium adsorption onto clayey soil from aqueous solutions *Chemical Engineering Journal* 147, 194–201.
- Gürses, A., (2015). Introduction to Polymer–Clay Nanocomposites, Taylor and Francis: USA.
- Gürses, A., Ejder-Korucu, M., Karaca, S., (2011). Clay-Organoclay and Organoclay/Polymer Nanocomposites. In: *Clay: Types, Properties and Uses*, Chapter 4 Justin P. Humphrey and Daniel E. Boyd. Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, United States of America, 155-192.
- Hicks R.G., (1991). Moisture damage in asphalt concrete, National Research Council, Washington, USA.
- Hunter, R. N., Andy Self., and John Read. (2015). *The shell bitumen handbook*. Thomas Telford.

- Hussain F., (2006). Review article: polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *J Compos Mater.*40(17): 1511–75.
- Ilıcalı, M., Tayfur, S., Özen, H., Sönmez, İ., Eren, K., “Asfalt ve Uygulamaları”. İstanbul Büyükşehir Belediyesi İstanbul Asfalt Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul, 37-46, 91-97 (2001).
- Indiana Department of Transportation- INDOT. Certified Hot Mix Asphalt Technician Program, Procedures and Policies Manual: Indianapolis., 2001.
- Iran Highway Asphalt Paving Code, No. 234, 2011.
- İskender E., (2016). Evaluation of mechanical properties of nano-clay modified asphalt mixtures Measurement. *93:359–371.*
- İşçi, Y., 2015. Farklı Kil Minerallerinin Nanokompozitlere Etkisi Ve Vermiküler/Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Jahromi S.G., Khodaii A., (2009). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Constr. Build.Mater.* 24: 2894-2904.
- Jiang, W., Chen, H. S., Chen, Y. 2006. Nanocomposites from Phenolic Resin and Various Organo-Modified Montmorillonites: Preparation and Thermal Stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5336–5343.
- Jiqing Z., Bjorn B., Niki K., (2014). Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal* 54,18–38.
- Kandhal, P.S.; Koehler W.S., (1985). Marshall Mix Design Method: Current Practices, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists.* 54:284-303.
- Karaşahin, M. & Terzi, S. (2007). Evaluation of Marble Waste Dust in the Mixture of Asphaltic Concrete. *Construction and Building Materials*, 21, 3,616-620.
- Karayolları Teknik Şartnamesi (2013), Ankara.
- Karimi M., Bayesteh H., Mohammadi S., (2019). An adapting cohesive approach for crack-healing analysis in SMA fiber-reinforced composites. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 349: p.p 550–575.
- Ke Y.C., Stroeve P., (2005). *Polymer-layered Silicate and Silica Nanocomposites*, Elsevier, The Netherlands.
- Khattak M.J., Khattab A., Hashim R. Rizvi., (2013). Characterization of carbon nano-fiber modified hot mix asphalt mixtures. *Construction and Building Materials.* 40:738–745.
- Khattak M.J., Khattab A., Rizvi H.R., Zhang P., (2012). The impact of carbon nano-fiber modification on asphalt binder rheology, *Constr. Build. Mater.* 30: 257– 264.
- Kim Y-R, Little D, Song I., (2003). Effect of mineral fillers on fatigue resistance and fundamental material characteristics: mechanistic evaluation. *Transport Res Rec J Transport Res Board* January, 1832:1–8.
- Kim. J. Y., Jung. W. C., Park. K.Y., Suh. K. D., (2003). *Journal of Applied Polymer Sci*, 89, 3130.
- Kok, B.V., Yılmaz, M., (2009). The Effects of Using Lime and Styrene-Butadiene-Styrene on Moisture Sensitivity Resistance of Hot Mix Asphalt, *Construction and Building Materials*, 23, 1999-2006.

- Kordi Z., Shafabakhsh G., (2017). Evaluating mechanical properties of stone mastic asphalt modified with Nano Fe₂O₃ Construction and Building Materials 134:530–539.
- Korucu E. M., 2010. PEO/Organokil ve PE/Organokil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kowalska, M., Güler, H., Cocke, D. L. (1994). Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment*, 141 (1–3),223–240.
- Kuloğlu, N., Kök, B. V., Öndas, M., (2004). “Sathi kaplamalarda kusma olayına etki eden faktörler”, 4. Ulusal Asfalt Sempozyumu, Ankara. 141-148.
- Kutluhan, S., Ağar, E., (2009). Bitümlü sıcak karışımlarda tekerlek izi oluşumunu etkileyen faktörler ve azaltmaya yönelik öneriler. *İTÜ Mühendislik Dergisi*. Cilt: 8, Sayı: 6, 179-191.
- Lagally, G., (1986). Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22, 43-51.
- Lagally. G., (1994). Layer Charge Characteristics of 2:1 silicate clay minerals, Layer Charge Determination Alkylammonium İons, *The Clay Mineral Society*, J. R. Walker, editor, vol. 6.
- Lavin P. G., (2003). *Asphalt Pavements*. New York: Spon.
- Lesueur, D., (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Adv. Colloid Interfac.* 145, 42–82.
- Li R., Feipeng X.F., Amir Khanian S., You Z, Huang J., (2017). Developments of nano materials and technologies on asphalt materials – A review *Construction and Building Materials*. 143:633–648.
- Lia L., Wua S., Liua G., Caob T., Amir Khaniana S., (2017). Effect of organo-montmorillonite nanoclay on VOCs inhibition of bitumen. *Construction and Building Materials* 146, 429–435.
- Liu G., Wu S., van de Ven M., Yu J., Molenaar A., (2013). Structure and artificial ageing behavior of organo montmorillonite bitumen nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*72:49–54.
- Liu, G., Wu, S., van de Ven, M., Yu, J., Molenaar, A., (2010). Influence of sodium and organomontmorillonites on the properties of bitumen. *Appl. Clay Sci.* 49: 69–73.
- Lu X. 1997. On polymer modified road bitumens [doctoral dissertation]. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology.
- Lu, X., (1997). Isacson, U. Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens, *Constr. Build. Mater.* 11, 23-32.
- Merusia F., Giuliana F., Polaccob.G., (2012). Linear viscoelastic behaviour of asphalt binders modified with polymer/clay Nanocomposites. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*. 53:335 – 345.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. New York: Springer.
- Mohammad L.N, Huang B.S, Tan Z.Z (2001). Evaluation of aggregate contributions to rutting susceptibility of asphalt mixtures. *Aggregate Contribution To Hot Mix Asphalt (HMA) Performance*.1412:58-71.
- Mohammad Lavasani, Manouchehr Latifi Namin, Homa Fartash, (2015). Experimental investigation on mineral and organic fibers effect on resilient modulus and dynamic

- creep of stone matrix asphalt and continuous graded mixtures in three temperature levels. *Construction and Building Materials* (95), 232–242.
- Motahareh Mohammadiroudbari, Akram Tavakoli, Mir Karim Razavi Aghjeh, (2016). Mohammad Rahi Effect of nanoclay on the morphology of polyethylene modified bitumen *Construction and Building Materials* 116, 245–251.
- Murray, H.H., (1991). Overview- clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5; 379-395.
- Nakas G.I., Kaynak C., (2009). Use of different alkylammonium salts in clay surface modification for epoxy-based nanocomposites, *Polym. Compos.* 30, 357–363, <http://dx.doi.org/10.1002/pc.20667>.
- NAPA, (1999) *Designing and Constructing SMA Mixtures- State-of-the-Practice; Quality Improvement Series:122*, Maryland.
- Ogawa, M., Handa, T., Kuroda, K., Kato, C., 1990. Formation of organoammonium montmorillonites by solid–solid reactions. *Chemistry Letters*, 19, 71–74.
- Omar H.A., Nur Izzi Md. Yusoff N.I.M., Ceylan H., Rahman I.A., Sajuri Z., Jakarni F.M., Ismail A., (2018). Determining the water damage resistance of nano-clay modified bitumens using the indirect tensile strength and surface free energy methods. *Construction and Building Materials*. 167:391–402.
- Orhan F., (2012). Bitümlü Karışımlar Laboratuvar Çalışmaları. Karayolları Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Üstyapı Geliştirme Şubesi Müdürlüğü, ANKARA.
- Osman, M. A., Rupp, J. E. P., Suter, U. W., 2005. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46, 1653–1660.
- Otoyol AŞ.-Nömayg. [ABD] Asfalt Enstitüsü MS 2[El Kitabı Serileri 2] –Asfalt Karışım Dizaynı Metodları Türkçe Çevirisi (Kısım 3-5-6-7-12-13), 7. Basım, 2014.
- Park, Y., Ayoko, G. A., Frost, R. L., 2011. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *Journal of Colloid Interface Science*, 360, 440–456.
- Pavlidou, S. and Papaspyrides C.D., 2008. A review on polymer- layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- Pérez-Lepe A., Martínez-Boza F.J., Gallegos C., (2007). High temperature stability of different polymer-modified bitumens: a rheological evaluation, *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 1166–1174.
- Polacco G, K_ri_z P, Filippi S, Stastna J, Biondi, Zanzotto L. (2008). Rheological properties of asphalt/SBS/clay blends. *Eur Polym Journal* 44(11), 3512-21.
- Praticò F.G., Moro A., Ammendola R., (2010). Potential of fire extinguisher powder as a filler in bituminous mixes, *J. Hazard. Mater.* 173:605–613.
- Qiang X., Xia-Ting F., Lei L., Yi-jun C., Xiao-Li L., (2013). Evaluation of pavement straw composite fiber on SMA pavement performances. *Construction and Building Materials*. Volume 41, Pages 834-843.
- Ray, S. S. and Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress Polymer Science*. 28, 1539–1641.
- Roberts FL, Mohammad LN, Wang LB. History of hot mix asphalt mixture design in the United States. *J Mater Civil Eng, ASCE* (2002) ;14(4):279-94.

- Rosen M.J., Goldsmith, H.A., 1972. *Systematic Analysis of Surface-Active Agents*, New York: Wiley-Interscience.
- Sadeghnejad M., Shafabakhsh G., (2017). Use of Nano SiO₂ and Nano TiO₂ to improve the mechanical behaviour of stone mastic asphalt mixtures *Construction and Building Materials* 157: 965–974.
- Saeed Ghaffarpour Jahromi, Ali Khodaii, (2009). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials* 23, 2894–2904.
- Saleh F.M., (2007). Effect of rheology on the bitumen foamability and mechanical properties of foam bitumen stabilized mixes. *Int J Pavement Eng* 8:99–110.
- Sandra de A. Soares, Hosiberto B. de Sant'Ana, Farias, Janaina L. Leitinho, Bruno de C. Amoni, Juceline B.S. Bastos, Jorge B. Soares, (2016). Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological Properties *Lúisa Gardênia A.T. Construction and Building Materials* 125, 873–883.
- Sangiorgi C., Tataranni P., Simone A, Vignali V, Lantieri C, Dondi G., (2016). Assessment of waste bleaching clay as alternative filler for the production of porous asphalts. *Construction and Building Materials* 109 1–7.
- Santagata E., Baglieri O., Tsantilis L., Chiappinelli G., Dalmazzo D., (2016). Bituminous-based nanocomposites with improved high-temperature Properties *Composites Part B Eng.* 99, 9-16.
- Santagata E., Bassani M., Baglieri O., (2014). Use of vitrified municipal solid waste bottom ash as a filler substitute in asphalt mixtures, in: *Sustainability, Eco- Efficiency and Conservation in Transportation Infrastructure Asset Management – Proceedings of the 3rd International Conference on Transportation Infrastructure, ICTI 2014*, pp. 15–21.
- Serfass J., Samanos J., (1996). Fiber-modified asphalt concrete characteristics, applications and behavior, *J Assoc Asph. Paving Technol.* 64:193–230.
- Shafabakhsh G.H., Ani O.J., (2015). Experimental investigation of effect of Nano TiO₂/ SiO₂ modified bitumen on the rutting and fatigue performance of asphalt mixtures containing steel slag aggregates, *Constr. Build. Mater.* 98:692–702.
- Shafiei A., Latifi N.M. (2014). Experimental investigation on the effect of hydrated lime on mechanical Properties of SMA. *Construction and Building Materials*.70: 379–387.
- Shao-peng W., Gang L., Lian-tong M., Zheng C., Qun-shan Y., (2006). Effect of fiber types on relevant properties of porous asphalt, *Trans.Nonferrous Met. Soc.China.* 16: 791–795.
- Sherwood, J.A., Thomas, N.L. ve Qi, X., (1998). Correlation of superpave G*/Sinδ with rutting test results from accelerated loading facility, *Transportation Research Record*,1630, 53-61.
- Shuang C., Bamber R.K. B., Anthony J. K., Ambrose C. T., (2014). Durability of asphalt mixtures: Effect of aggregate type and adhesion promoters, *International Journal of Adhesion and Adhesives.* Volume 54, Pages 100-111. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.05.009>.
- Simon M.W., Stafford K.T., (2008). Nanoclay reinforcement of liquid silicone rubber, *J. Inorg. Organomet. Polym Mater.* 18 (3) :364–373.
- Stempihar J., Pourshams-Manzouri T., Kaloush K., *et al.* (2012). Porous asphalt pavement temperature effects on overall urban heat island. *Transportation Research Record*, 2293, pp. 123-130.

- Suresha, S. N., Varghese, G., Ravi Shankar, A. U., (2009). A comparative study on properties of porous friction course mixes with neat bitumen and modified binders, *Constr. Build. Mater.* 23, 1211–1217.
- Sureshkumar M.S., Filippi S., Polacco G., Kazatchkov I., Stastna J., Zanzotto L., (2010). Internal structure and linear viscoelastic properties of EVA/asphalt nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 46, 621–633.
- Susanne O., (2000). Predicting the performance of stone mastic asphalt. Presented at the young researcher's forum, organized by the society of chemical industry (SCI) Construction Materials Group.
- Svechinsky, G., Ishai, I. and Sousa, J.B., (2011) "Developing Warm Sma Paving Mixes Using Activated Mineral Stabilizers and Bitumen Flow Modifiers", 2nd International Conference on Warm Mix Asphalt, October 2011, St. Louis Missouri.
- Temren, Z., (2005). "Ağır Yüklere Maruz Üstyapılar Taş Mastik Asphalt-SMA", *Asfalt Müteahhitleri Derneği*, Ankara, 5-10, 17-19.
- Temren, Z., (2009), *Taş Mastik Asphalt Dizaynı, Üretimi Ve Uygulamaları*", ASMÜD Yayınları, Ankara.
- Tosun, N., "Bitümlü Kaplamalar Uygulama Kitabı", *Karayolları 14. Bölge Müdürlüğü Yıldırım*, Bursa.
- Tunç, A., (2004). *Esnek Kaplama Malzemeleri Elkitabı*, Birinci Baskı, Asil Yayın, Ankara.
- Tushar, M. and Faiza, B., (2006). Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (4), 836-845.
- Vaia, R. A., Teukolsky, R. K., Giannelis E. P., 1994. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemical Materials*, 6, 1017-1022.
- Vaia, R.A., Giannelis, E.P., (1997). Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates, model predictions and experiment. *Macromolecules*. 30(25):8000–8009.
- Van Oss, C. J., Giese, R. F., 1995. The Hydrophilicity and Hydrophobicity of Clay Minerals. *Clays Clay Minerals*, 43, 474 – 481.
- Vargas L., Moreno R., Montiel O., Manerob H. Vázquez., (2017). Effects of montmorillonite (Mt) and two different organo-Mt additives on the performance of asphalt M.A. *Applied Clay Science* 139 20–27.
- Wanjale, S. D., Jog, J. P. (2003). Effect of modified layered silicates and compatibilizer on properties of PMP/cray nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 3233–3238.
- Whiteoak, D., (2004). "Shell Bitüm El Kitabı", Editörleri, Abdullah Hilmi Lav, M. Aysen Lav, İstanbul Büyükşehir Belediyesi İstanbul Asfalt Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş.
- Yao H., You Z., Li L., Lee C.H., Wingard D., Yap Y.K, (2013). Rheological properties and chemical bonding of asphalt modified with nanosilica, *J. Mater. Civ. Eng.* 25 (11): 1619–1630.
- Yao, H., You, Z., Li, L., Shi, X., Goh, S. W., Mills-Beale, J., Wingard, D., (2012). Performance of asphalt binder blended with non-modified and polymer-modified nanoclay, *Constr. Build. Mater.* 35, 159–170.
- Yıldırım, E., 2011. *Molecular Dynamics Simulations on The Structure and Interfacial Interactions of Polyethylene-Organoclay Nanocomposites*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, FEN Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Yılmaz M, Kok B.V, Kuloglu N., (2011). Effects of using asphaltite as filler on mechanical properties of hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, November 01, 4279-86.
- Yu J., Zeng X., Wu S., Wang L., Liu G., (2007). Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. *Materials Science and Engineering. A*, 447:233–238.
- Yusoff, NIM, Shaw, M.T., Airey, G.D., 2011, Modeling the linear viscoelastic rheological properties of bituminous binders. *Construction and Building Materials*, Vol. 25, pp. 2171-2189.
- Zare-Shahabadi, A., Shokuhfar, A., Ebrahimi-Nejad, S., (2010). Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles. *Constr. Build. Mater.* 24: 1239–1244.
- Zawrah M.F., Khattab R.M., Saad E.M., Gado R.A., (2014). Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 122: 616–623.
- Zoorob, E.S. (1995). *The Effect of Pulverised Fuel Ash on The Properties and Performance of Hot Rolled Asphalt*. Ph.D. Dissertation, University of Leeds. UK.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Tahsin Barkın BARIN
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Kastamonu Mustafa Kaya Anadolu Lisesi (1997)
Lisans:	Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği (2001)
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği (2014)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst, Ortaöğretim Fen ve Matematik Eğitimi Anabilim Dalı (2009)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Gürses. A., Barın T.B., Doğar Ç. (2012). The Development of Non Wetable Wearing Courses Composed Aggregate-Organo-Clay-Polymer Mix. Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4) 12-14 March, Kish Island, I.R. Iran.	
2. Gürses. A., Barın T.B., Doğar Ç. (2016). 'The Microstructural and Mechanical Characterization of Organo-Clay-Modified Bitumen, Calcareous Aggregate, and Organo-Clay Blends'. World Academy of Science, Engineering and Technology, Open Science Index 119, International Journal of Civil and Environmental Engineering, 10(11), 1440 - 1446.	