



Investigation of optimum composition ratio for SBS / nanoclay / bitumen nano-composites in stone mastic asphalt mixtures

Dündar Ayyıldız¹, Atakan Aksoy¹, Erol İskender^{2*}

¹Karadeniz Technical University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, Trabzon, 61080, Turkey

²Karadeniz Technical University, Faculty of Technology, Department of Civil Engineering, Trabzon, 61830, Turkey

Highlights:

- SBS/nanoclay/bitumen nanocomposites
- Reducing the ratio of SBS modifier
- Effect of nanoclay ratio as modifier

Keywords:

- Stone mastic asphalt
- SBS
- Nanoclay
- Asphalt nanocomposite

Article Info:

Research Article
Received: 13.09.2019
Accepted: 15.03.2021

Graphical/Tabular Abstract

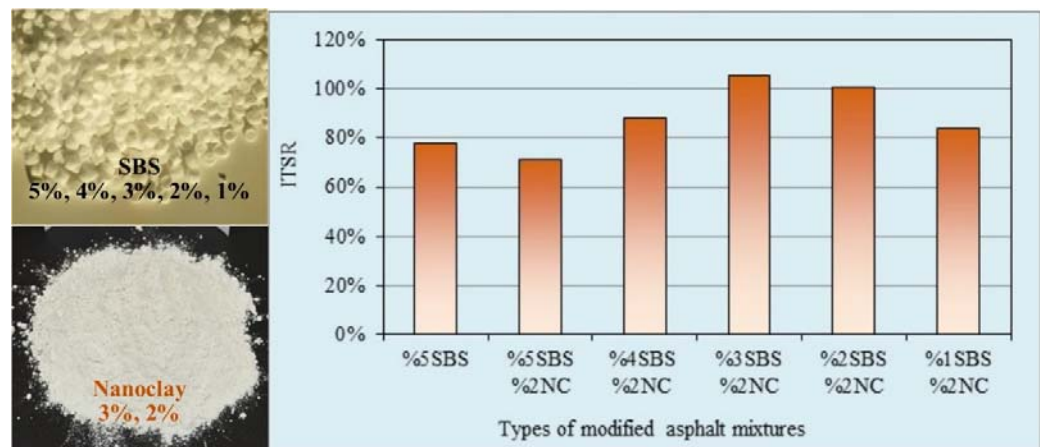


Figure A. Moisture damage resistance of SBS/NC/bitumen nanocomposite modified mixtures

DOI:

10.17341/gazimmfd.619772

Purpose: Although polymer modified bitumen has been used successfully in asphalt mixtures, poor compatibility between polymer and bitumen and high polymer prices cause problems in application. Nanoclay materials can be used to improve the properties of polymers and asphalt mixtures. The aim of this study was to investigate the reducibility of SBS used in asphalt modification and to investigate the effects of nanoclay-SBS association.

Correspondence:

Author: Erol İskender
e-mail:
eiskender@ktu.edu.tr
phone: +90 462 377 8418

Theory and Methods:

SBS/nanoclay/bitumen nanocomposites were formed using systematically decreasing proportions of SBS (5%, 4%, 3%, 2%, 1%) and nanoclay (3%, 2%). Asphalt mixtures were produced according to stone mastic asphalt design. By using conditioned samples according to the Modified Lottman procedure water damage, low temperature cracking and permanent deformation resistance were evaluated. Marshall stability ratios and indirect tensile strength ratios were compared.

Results:

Stone mastic asphalt mixtures with 5% SBS modified bitumen exhibit high performances. However, when the SBS ratio was reduced and 2% and 3% nanoclay was added to the bitumen, higher performances were obtained. Especially, 2%NC-3%SBS and 3%NC-3%SBS options have come to the fore with their performances in view of moisture damage, rutting and cracking. There is a low correlated relationship between tensile strength ratios and Marshall stability ratios in all types of mixtures.

Conclusion:

It is possible to use less than 5% SBS in combination with SBS/nanoclay in asphalt mixture modification. The 2% NC / 3% SBS modification also reduces the cost due to the reduced SBS rate, giving higher rutting and water damage resistance.



Taş mastik asfalt karışımlarda SBS/nanokil/bitüm nano-kompozitler için optimum bileşim oranının araştırılması

Dündar Ayyıldız¹, Atakan Aksoy¹, Erol İskender^{2*}

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon, Türkiye

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Of Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 61830, Of, Trabzon, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- SBS/nanokil/bitüm nanokompozitler
- SBS modifikasyon katkısı oranının azaltılması
- Modifikasyon katkısı olarak nanokil oranının etkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 13.09.2019
Kabul: 15.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.619772

Anahtar Kelimeler:

Taş mastik asfalt,
SBS,
nanokil,
asfalt nanokompozit

ÖZ

Asfalt karışımlarda temel bozulma problemlerinin en aza indirgenmesi ve performans artışı sağlanabilmesi için çeşitli katkı maddeler kullanılabilmektedir. Bu katkı maddeleri arasında stiren-bütadiyen-stiren (SBS) katkısı en çok tercih edilen katkılar arasındadır. SBS'in tekerlek izi, su hasarı ve çatlama direncini arttırdığı, yorulma davranışını iyileştirdiği bilinmektedir. Ancak yüksek maliyeti ve bitüm ile olan zayıf uyumu nedeniyle kullanımında sorunlar yaşanabilmektedir. Nanokil, polimer modifiye bitümlere ilave edildiğinde, polimer modifiye bitümlerin depolama stabilitesini artırabilmekte ve nihai asfalt karışımın mekanik özelliklerini geliştirebilmektedir. Bu çalışmada, farklı SBS oranlarında (%5, %4, %3, %2 ve %1) sabit %2 ve %3 nanokil ilavesinin etkisi su hasarı, tekerlek izi ve çatlama direnci yönüyle irdelenmiş, SBS oranının azaltılabilirliği sorgulanmıştır. Test sonuçlarına göre, %2nanokil-%3SBS oranı daha yüksek su hasarı ve deformasyon direnci göstermiştir.

Investigation of optimum composition ratio for SBS / nanoclay / bitumen nano-composites in stone mastic asphalt mixtures

HIGHLIGHTS

- SBS/nanoclay/bitumen nanocomposites
- Reducing the ratio of SBS modifier
- Effect of nanoclay ratio as modifier

Article Info

Research Article
Received: 13.09.2019
Accepted: 15.03.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.619772

Keywords:

Stone mastic asphalt,
SBS,
nanoclay,
asphalt nanocomposite

ABSTRACT

Various additives can be used to minimize basic deterioration problems and to provide performance improvements in asphalt mixtures. The addition of styrene-butadiene-styrene (SBS) is among the most preferred additives. It is known that SBS increases rutting, water damage and cracking resistance and improves fatigue behavior. However, due to its high cost and poor compatibility with bitumen, problems may arise in its use. When nanoclay is added to polymer modified bitumen, it can increase the storage stability of polymer modified bitumen and improve the mechanical properties of the final asphalt mixture. In this study, the effect of nanoclay addition (2% and 3%) with different SBS rates (5%, 4%, 3%, 2% and 1%) was investigated in terms of water damage, permanent deformation and cracking resistance, reducibility of SBS ratio was questioned. According to the test results on stone mastic asphalt mixtures, 2% nanoclay-3% SBS ratio was found to give higher water damage and low temperature cracking resistance than other modification options.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Asfalt karışımlarda problemlerin azaltılması ve bazen de performans seviyelerinin artırılması için başvurulan ana yöntemlerin başında katkı uygulamaları ve tip değişiklikleri gelmektedir. Polimerik katkılar, fiber uygulamaları, soyulma önleyiciler, sönmüş kireç, çeşitli filler ve atık malzemeler, yaşlanmış bitümlerin reolojik ve kimyasal özelliklerini iyileştiren gençleştirici katkılar genel olarak kullanılan kakılardır. Katkıların ne şekilde ve hangi oranlarda katılması gerektiği, diğer katkılarla olan etkileşimi, hangi testlerle ve koşullar altında katılmaları gerektiği, uzun dönemli performans konuları araştırılan konulardandır.

En çok kullanılan polimer modifiye edici katkılardan biri termoplastik elastomer olan stiren-bütadiyen-stiren (SBS)'dir. Asfalt karışımlarının mekanik özelliklerini önemli ölçüde artırabilen polistiren (PS) sertleştirici bloğunun ve polibütadien (PB) yumuşak bloğun cam geçiş sıcaklıkları sırasıyla -100°C ve 80°C civarında olduğundan geniş bir sıcaklık aralığında bağlayıcının sıcaklığa duyarlılığı azdır [1]. Literatürde önerildiği oranda (bitüm ağırlığına oranla %5) SBS polimeri kullanılarak asfalt karışımın tekerlek izi, yorulma, çatlama direnci ve su hasarı direnci gibi performans özellikleri iyileştirilebilir [2, 3]. Fakat SBS ve asfalt bağlayıcı arasındaki zayıf uyumluluk nedeniyle faz ayrımı olabilir. SBS ve asfalt bağlayıcı harmanlandığında, polimerik zincirlerin moleküler ağırlığı asfalteninkine eşit veya ondan daha yüksektir, bu nedenle faz ayrımı oluşabilmektedir [4, 5].

Polimer modifiye bitümler çok popüler olmasına rağmen, bu bağlayıcıların yüksek maliyeti ve termal kararsızlığı, araştırmacıları bağlayıcıların performansını artırmak için yeni malzemeler keşfetmeye yöneltmiştir [6, 7]. Nanokil, nanosilika, nano çinko oksit ve nanokireç gibi materyaller araştırmalara konu olmuştur [8-10]. Yüksek sıcaklıktaki faz ayrışması probleminin üstesinden gelmek için nano mühendislik teknikleri ve nanokil kullanımı gibi teknikler geliştirilmiştir [11].

Çatlama ve yorulma gibi problemler kaplamanın servis ömrünü kısaltmakta, onarım çalışmaları ile toplam maliyet yükselmektedir. Sorunların çözümüne yönelik uygulanan yöntemlerden biri, polimerlerle nano malzemelerin birlikte asfalt çimentosunda modifikasyon katkısı olarak kullanılmasıdır. Bu şekilde oluşan ve son zamanlarda daha popüler hale gelen nano kompozitler (polimer/nanokil/bitüm), asfalt karışım özelliklerini iyileştirmek ve performans artırmak için kullanılmaktadır [12]. Polimer nanokompozitler, yaklaşık 1nm kalınlığa ve yüksek en-boy oranına sahip katmanlı silikatlar ile bir veya daha fazla polimerin kombinasyonudur. Silikat tabakaları, silikatları polimer ağma dağıtarak ve yüzey alanını artırarak harmanlanabilir. Yüzey alanının artırılması, mikro ve makro kompozitlerin oluşumuna neden olur. Nanokiller, ayrılma itici gücü oluşturarak SBS ve bağlayıcının yoğunluk farkını azaltır. Asfalt bağlayıcı esas olarak yol yapımında büyük

ölçüde ve çok miktarda kullanılırken, makroskobik mekanik davranışı, mikro ve nano ölçekteki yapıya ve fiziksel özelliklere bağlıdır [13-15]. Nanokil modifiye asfalt bağlayıcının maliyeti, polimer modifiye bitümün maliyetinden yaklaşık %22-%33 daha düşüktür [16]. Organo modifiye montmorillonitin (nanokil) tekerlek izi problemini en aza indirmek için potansiyel bir çözüm olabileceği ifade edilmiştir [17-19].

Nanokiller polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için bir ajan olarak veya kullanılan polimer miktarını azaltmak için dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Polimer modifiye bitümde nanokilin üçüncü bir bileşen olarak etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, bir seçenekte SBS modifiye bitüme nanokil katılırken diğer seçenekte önce SBS-nanokil birlikteliği kurulmuş ve sonra oluşan kompozit malzeme bitüme katılmıştır. Oluşturulan nanokompozitlerin reolojik özellikleri nanokompozitin oluşturulma sürecinden etkilenmiştir. Nanokilin tabakalar arası mesafesinin yüksek oluşu ve tabakalar arasında asfalt moleküllerinin girmesine bağlı olarak reolojik özelliklerde değişiklikler olmaktadır. Eksfoliyasyon en iyi sonucu vermektedir [20, 21].

Son yıllarda, polimerik nanokompozitlerle asfalt bağlayıcıların modifikasyonunda nano malzemelerin etkili olduğu belirtilmektedir. Nanokil, nano sönmüş kireç, nano karbon gibi malzemelerin asfalt bağlayıcıların ve asfalt karışımların performansını iyileştirdiği belirtilmektedir. Bu malzemeler aynı zamanda ikincil türde bir katkı olarak SBS malzemelerin performansını arttırmakta ve performans artışları sağlayabilmektedir [22]. Taş mastik asfaltlarda (TMA) nanokil modifikasyonun uygulandığı bir araştırmada; 60/70 penetrasyon dereceli saf bitüm, SBS polimer ve bitüm ağırlığına göre %1-%4 aralığında nanokil kullanılmıştır. Nanokil-polimer modifiye bitüm daha yüksek depolama stabilitesi gösterirken %3 nanokil seçeneği ile üretilen nanokompozitli taş mastik asfalt karışımı en yüksek tekerlek izi direnci ve Marshall stabilitesi değerlerini oluşturmuştur [23].

Organik olarak değiştirilmiş vermikülit (OVMT) ve montmorillonitin (OMMT) ile SBS/nanokil/bitüm kompozitlerin fiziksel ve reolojik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada, %4SBS modifiye bitüm ve %2,5 nanokil-%2,5SBS modifiye bitümler oluşturulmuştur. OVMT modifikasyonu ile SBS modifiye bitümün depolama stabilitesi ve plastik deformasyona karşı direncin arttığı görülmüştür. %2,5 nanokil-%2,5SBS seçeneği ile elde edilen nanokompozitin reolojik özelliklerinin, polimerin kil ile değiştirilmesi suretiyle bir maliyet düşüşü belirleyerek %4SBS modifiye bitümle kıyaslanabilir sonuçlar oluşturduğu görülmüştür. Bu nedenle, SBS modifiye asfalt için OVMT'nin katkı maddesi olarak kullanılması, asfalt endüstrisi için ekonomik açıdan uygun bir alternatif olarak sunulmuştur [24]. Polimerin bağlayıcıya küçük oranlarda eklenmesine rağmen, önemli miktarda maliyet artışına yol açtığı, bununla genel olarak kullanımını biraz kısıtladığı bilinmektedir [25, 26]. SBS katkı maddesi genel olarak

bitüm ağırlığına göre %5 oranında kullanılmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar çoğunlukla nano malzemeler kullanılarak SBS modifiye bitümün veya nihai asfalt karışımın temel bozulma türlerine karşı direncinin artırılmasına yöneliktir. SBS oranının azaltılabilmesine yönelik yeterince araştırma bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında, asfalt kaplamalarda bozulma mekanizmaları olarak temelde su hasarı (soyulma) konusu ele alınarak, düşük sıcaklık çatlama problemi ve tekerlek izi oluşum potansiyeli sorgulamasına bağlı olarak SBS oranının azaltılabilirliği araştırılmıştır. Seçilen iki farklı nanokil oranı için (%2 ve %3) SBS oranı kademeli olarak azaltılarak (%5, %4, %3, %2, %1) optimum nanokompozit karışım oranının belirlenmesi ve SBS oranının azaltılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Çalışmada, geleneksel test sonuçları Tablo 1’de gösterilen 50/70 penetrasyon dereceli bitüm kullanılmıştır. Agregalar olarak, temel fiziksel özellikleri Tablo 2’de verilen bazalt agregaları seçilmiştir.

Karayolları Teknik Şartnamesi (KTŞ) [27] taş mastik asfalt (TMA TİP-1 A) tasarımına uygun agregalar gradasyonu seçilmiştir. Agregalar gradasyonu ve fraksiyon oranları Tablo 3’te sunulmuştur. Katkı maddesi olarak stiren-bütadiyen-stiren (SBS) elastomerik polimeri, nanokil (NC) ve süzülme

Tablo 1. Asfalt çimentosu özellikleri (Properties of asphalt cement)

Test	Yöntem	Değer	Şartname limitleri
Özgül ağırlık (25°C)	ASTM D-70	1,011	
Yumuşama noktası (°C)	TS EN 1427	52	46-54
Parlama noktası (°C)	TS EN ISO 2592	240	En az 230
Penetrasyon (25°C), 0.1mm	TS EN 1426	63	50-70
Düktilite (25°C)	ASTM D-113	100+	

Tablo 2. Bazalt agregasının temel özellikleri (Basic properties of basalt aggregate)

Özellik	Deney metodu	Değer	Şartname limitleri
Özgül ağırlık (Kaba agregalar)	ASTM C 127		
Hacim		2,657	
Zahiri		2,753	
Özgül ağırlık (İnce agregalar)	ASTM C 128		
Hacim		2,627	
Zahiri		2,784	
Özgül ağırlık (filler)		2,821	
Parçalanma direnci (Los Angeles) (%) kayıp	TS EN 1097-2	12	En fazla 25
Yassılık indeksi, (%)	BS 812	14	En fazla 25
Soyulma direnci (katkısız) (%)	ASTM D-1664	35-40	
Donma kaybı (NaSO ₄) (%)	ASTM C-88	0,92	En fazla 8

Tablo 3. TMA gradasyonu ve fraksiyonları (SMA gradation and fractions)

Elek Boyutu	Şartname Limitleri	Agrega gradasyonu	Agrega fraksiyonu ve oranları		
İnç	mm	Alt limit	Üst limit	(% geçen)	
3/4	19,0	100	100	100	Kaba agregalar, %70
1/2	12,5	90	100	92	
3/8	9,5	50	75	60	
No. 4	4,75	25	40	30	İnce agregalar, % 20
No. 10	2,00	20	30	24	
No. 40	0,425	12	22	16	
No. 80	0,18	9	17	12	
No. 200	0,075	8	12	10	Filler, %10

önleyici olarak ta selülozik elyaf kullanılmıştır. SBS modifikasyon katkısının özellikler Tablo 4'te gösterilmiştir. SBS (Kraton D 1101ASM) kütlece %31 oranında stiren içeren linear blok kopolimerdir [28]. SBS modifiyeli bitümlerde modifikasyonun etkili şekilde oluşabilmesi; SBS konsantrasyonu ve yapısına, bitümün yapısına, karıştırma sıcaklığı ve süresi gibi faktörlere bağlıdır. Yapılan araştırmalarda SBS'in karışımın düşük sıcaklıklarda çatlama, yüksek sıcaklıklarda tekerlek izi oluşumu ve yorulmaya karşı dayanımı arttırdığı görülmüştür [29-30]. Bitüm modifikasyonu için optimum polimer içeriği Airey [31] tarafından bitüm ağırlığına göre %4-%6 olarak önerilmektedir. Daha yüksek kullanım oranlarında önemli bir kazanım sağlanamadığı ifade edilmektedir. Üstelik dozaj artırıldığında penetrasyon indeksi azalmakta ve sıcaklık hassasiyeti artmaktadır. Maliyet de göz önüne alındığında düşük oranlarda SBS kullanılması önerilmektedir [32]. Bu çalışmada SBS bitüm ağırlığına göre %5'e kadar değişen oranlarda (%1, %2, %3, %4 ve %5) bitüme katılmıştır.

Tablo 4. SBS katkı maddesinin genel özellikleri
(General properties of SBS modifier) [28].

Özellik	Değer
Moleküler yapı	Linear
Stiren-bütadiyen oranı	31/69
Uçucu madde, %	≤0,3
Özgül ağırlık, gr/cm ³	0,94
Erime akış hızı, 200Å°C/5kg, g/10dak.	<1
Kopma uzaması, %	880
Çekme mukavemeti, MPa	33

Çalışmada kullanılan nanokil (NC) Eczacıbaşı ESAN tarafından üretilmiştir. Bentonit kilinin saflaştırılıp aktive edilmesiyle üretilen nanokil için "dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium" organik modifikasyon katkısı kullanılmıştır. Bentonit nanokilinin ana oksit bileşenleri Tablo 5'te verilmiştir. Nanokil bitüm ağırlığına göre %2 ve %3 olmak üzere iki oranda bitüme ilave edilmiştir. Modifikasyon yüksek kesme etkili mikser ile 170°C sıcaklıkta yapılmıştır. Önce belirlenen dozajda SBS bitüme katılıp 30 dakika süre ile 4500rpm karıştırma hızında karıştırılmış, ardından NC ilave edilip 30 dakika karıştırmaya devam edilmiştir.

Tablo 5. Bentonit nanokilinin kimyasal analiz sonuçları
(Chemical analysis results of bentonite nanoclay)

Ana Oksit	İçerik, (%)	Ana Oksit	İçerik, (%)
Al ₂ O ₃	8,394	Nb ₂ O ₅	0,005885
CaO	0,1531	NiO	0,01105
Cl	0,4869	P ₂ O ₅	0,008532
CuO	0,007995	Rb ₂ O	0,002243
Fe ₂ O ₃	0,5189	SO ₃	0,04875
GeO ₂	0,003939	SiO ₂	42,99
K ₂ O	0,1672	TiO ₂	0,04296
MgO	2,174	ZnO	0,007696
MnO	0,01927	ZrO ₂	0,004362
Na ₂ O	0,2342	Kızdırma kaybı	44,72

Asfalt karışım tasarımı, KTS [27] TMA Tip 1 A'ya göre yapılmıştır. Şartnamede, aşınma tabakası için %0,3-%1,0 oranında süzülme önleyici elyaf kullanılması öngörülmektedir. Süzülme önleyici katkı olarak VİATOP Premium marka pellet formunda selülozik elyaf agrega karışımına %0,3 oranında eklenmiştir.

2.2. Karışım Tasarımı (Mixture Design)

ASTM D 1559 standardına göre, TMA tasarımı yapılmıştır. Karayolları Genel Müdürlüğü, KTS [27] esas alınmıştır. Optimum bitüm içeriği, geleneksel bitümle, %3 hava boşluğunu veren bitüm oranı olarak alınmış ve %6,8 olarak belirlenmiştir. Optimum bitüm içeriğindeki karışım özellikleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Optimum bitüm içeriğindeki TMA karışım özellikleri
(Mix properties of SMA at optimum bitumen content)

Tasarım parametreleri	Şartname limitleri	Değer
Darbe sayısı, her bir yüze	50	50
Yoğunluk, gr/cm ³		2,379
Hava boşluğu, V _h , %	2-4	3
Asfaltla dolu boşluk, V _f , %		84
Akma, mm		1,58
Bitüm içeriği, W _a , %	En az 5,8	6,8
VMA, %	En az 16	17,98

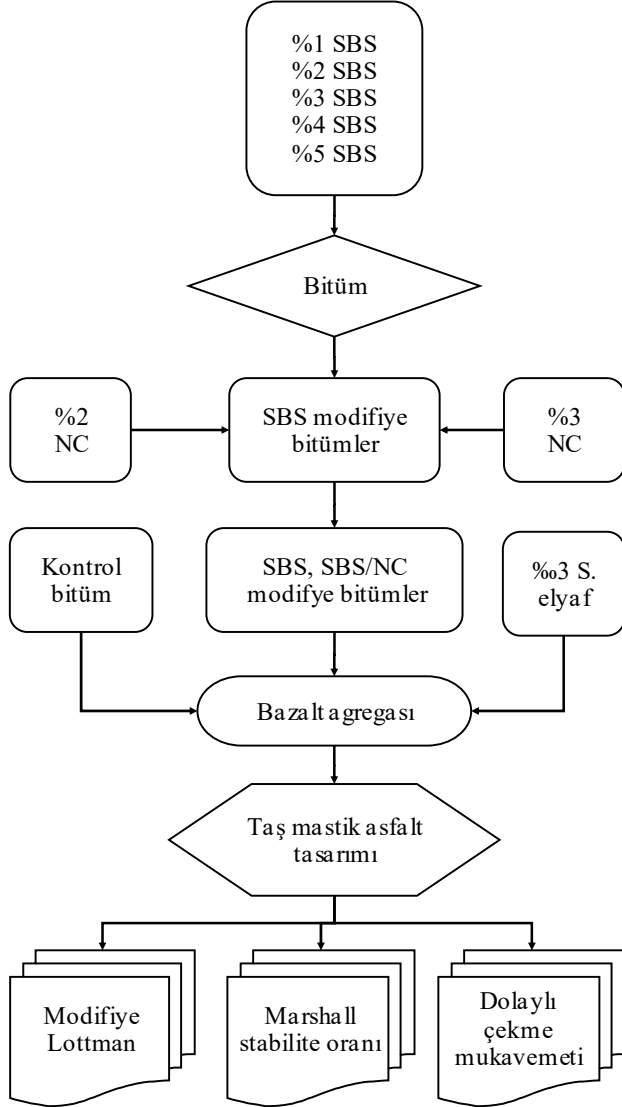
2.3. Metot (Method)

Optimum bitüm içeriğinde, Şekil 1'de sunulan metodolojiye göre kontrol, SBS modifiye ve NC modifiye bitümlerle karışımlar üretilerek su hasarı, düşük sıcaklık çatlaması ve deformasyon direnci açısından değerlendirme yapılmıştır.

2.3.1. AASHTO T 283 (Modifiye Lottman) Prosedürü (AASHTO T 283 (Modified Lottman) Procedure)

AASHTO T283 Standart Test Yöntemi, sıcak karışım asfaltların su hasarına karşı duyarlılığının belirlenmesinde en sık kullanılan prosedürlerden biridir. Bu yöntemde göre koşullandırılmamış ve bir dizi koşullandırmaya tabi tutulmuş asfalt karışım örneklerine dolaylı çekme mukavemeti deneyi yapılarak değerlendirme yapılmaktadır. Yönteme göre, örnekler iki gruba bölünür. Gruplardan birindeki örnekler önce vakumlu piknometre ile %70-%80 aralığında suya doymuş hale getirilir. Suya doymuş örnekler plastik film ile sıkıca sarılır ve içerisinde 10±5ml su bulunan plastik kilitli poşete konulur. Ardından örnekler -18±3°C sıcaklıkta en az 16 saat bekletilir. Dondurucudan çıkarılan örnekler bekletilmeden 60±1°C sıcaklıktaki su banyosuna 24±1 saat süre ile konulur. Bu işlemlerden sonra örnekler koşullandırılmış kabul edilir ve plastik poşet ve film sökülür. Ardından, koşullandırılmış ve koşullandırılmamış örnekler birlikte 25°C sıcaklıktaki su banyosunda 2 saat bekletilerek dolaylı çekme mukavemeti testi yapılır. Test sonuçlarından, çekme mukavemeti değerleri Eş. 1 kullanılarak, su hasarı değerlendirmesinde

kullanılan dolaylı çekme mukavemeti oranı (ITSR) ise Eş. 2 kullanılarak hesaplanır [33].



Şekil 1. Deneysel akış diyagramı
(Experimental work flow chart)

$$ITS = \frac{2000 * P}{\pi t D} \quad (1)$$

$$ITSR = \frac{ITS_{koşullandırılmış}}{ITS_{koşullandırılmamış}} \quad (2)$$

Eş. 1 ve Eş. 2’de; ITS: dolaylı çekme mukavemetini (kPa), P: maksimum yükü (N), t: testten önceki yüksekliği (mm) ve D: örnek çapını (mm) ifade etmektedir.

Bu çalışmada, her karışım türündeki örnekler -18°C sıcaklıkta 18 saat, 60°C sıcaklıktaki su banyosunda 24 saat bekletildikten sonra koşullandırılmamış gruptaki örneklerle birlikte 25°C sıcaklıktaki su banyosunda 2 saat bekletilerek dolaylı çekme mukavemeti testi yapıldı. ITSR, katkı karışımların koşullandırılmış çekme mukavemetinin kontrol

karışımların koşullandırılmış çekme mukavemetine oranı olarak hesaplandı.

2.3.2. Dolaylı çekme mukavemeti testi (Indirect tensile strength test)

Bitümlü karışımların çekme dayanımı özellikleri, çatlama ile ilgili problemlerden dolayı asfalt kaplama mühendisliğinde önemli bir araştırma konusudur. TMA kaplamalar, basınçta olduğu gibi çekmede güçlü olmasa da, kaplama uygulamalarında TMA çekme mukavemeti önemlidir. Dolaylı çekme mukavemeti testi (ITS), bitümlü karışımın çekme özelliklerini belirlemek için kullanılır ve bu da kaplamanın çatlama özelliklerine bağlıdır. Düşük sıcaklıkta çatlama, yorulma ve tekerlek izi üç ana hasar mekanizmasıdır. Daha yüksek çekme mukavemeti daha güçlü çatlama direnci anlamına gelmektedir [34].

Bu çalışmada, karışımların düşük sıcaklık çatlama değerlendirmesi AASHTO T 283 yöntemine göre koşullanmış örneklerin, 0°C sıcaklıkta 12 saat bekletildikten sonra elde edilen dolaylı çekme mukavemeti değerlerine göre yapılmıştır.

2.3.3. Marshall oranı yöntemi (Marshall quotient approach)

Marshall testinden elde edilen önemli verilerden birisi stabilitenin (kN) akmaya (mm) oranıdır. Marshall oranı (MQ) olarak belirtilen oran değerlendirilerek, asfalt karışım dayanımı, deformasyon ve tekerlek izi tahmin edilebilir. Yüksek MQ değeri, asfalt karışımının daha rijit olduğunu ve kalıcı deformasyona karşı daha dirençli olduğunu gösterir [35-37]. Bu çalışmada, Marshall stabilite testi, koşullandırılmış - kontrol ve modifiye karışımlara 25°C sıcaklıkta yapılmıştır.

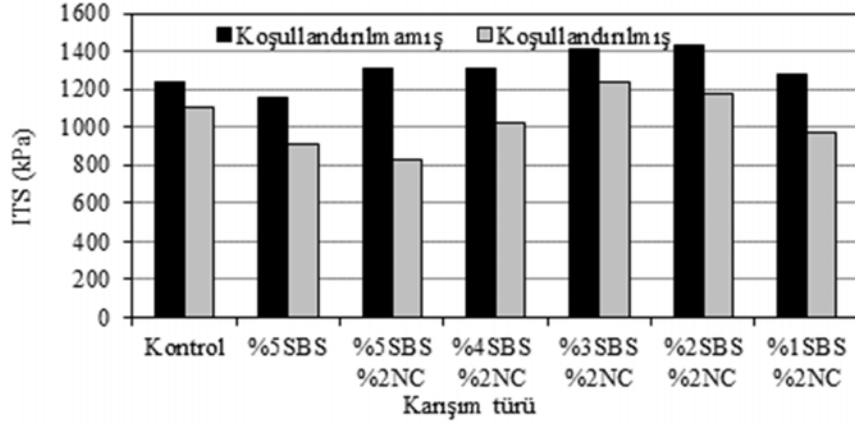
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Su Hasarı Değerlendirmesi (Moisture Damage Evaluation)

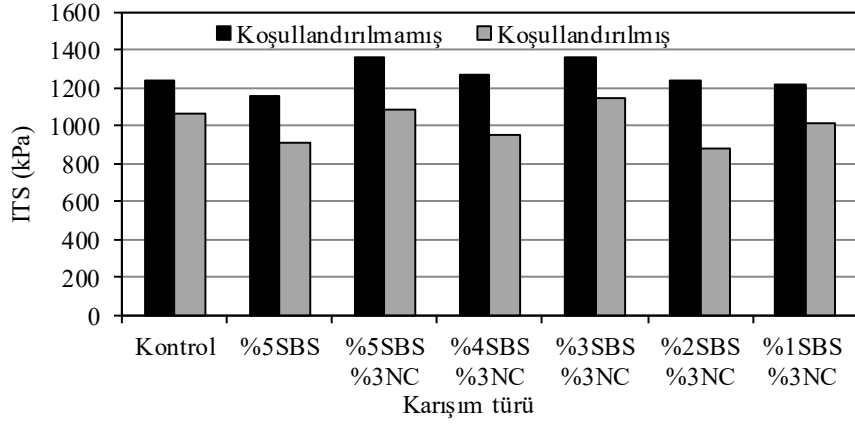
Su hasarına karşı hassasiyet AASHTO T 283 yöntemine göre değerlendirilmiştir. Kontrol ve NC/SBS modifiye karışımlara yapılan testlerden elde edilen sonuçlar Şekil 2 ve Şekil 3’te, hesaplanan ITSR değerleri de Şekil 4 ve Şekil 5’te sunulmuştur.

Şekil 2’ye göre, NC içeriği %2 olarak sabit tutulan koşullandırılmamış karışımlar göz önüne alındığında, NC/SBS modifiye karışımlar kontrol ve %5SBS modifiye karışımlara göre daha yüksek çekme mukavemetleri ortaya koymuştur. Ancak koşullandırılmış seçeneklerde en yüksek mukavemetler sırasıyla %3SBS/%2NC ve %2SBS/%2NC modifiye karışımlardan elde edilmiştir.

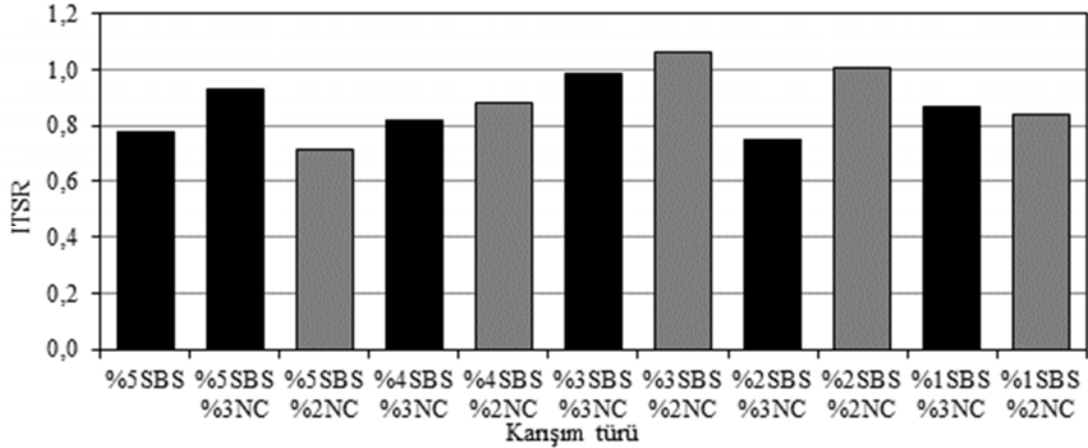
NC içeriği %3 olarak sabit tutulduğunda ise (Şekil 3) %5SBS-%3NC ve %3SBS-%3NC modifiye karışımlar hem koşullandırılmış hem de koşullandırılmamış seçeneklerde en yüksek çekme dayanımları sergilemiştir.



Şekil 2. %2NC ilaveli karışımların 25°C sıcaklıktaki çekme mukavemetleri (Tensile strengths of 2NC% added mixtures at 25°C)



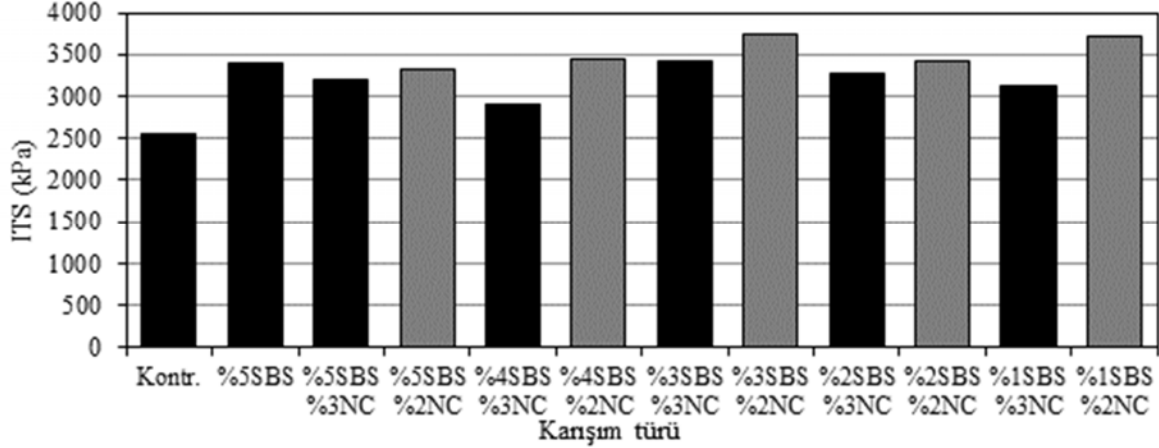
Şekil 3. %3NC ilaveli karışımların 25°C sıcaklıktaki çekme mukavemetleri (Tensile strengths of 3NC% added mixtures at 25°C)



Şekil 4. Modifiye karışımların ITSr değerleri (ITSr values of modified mixtures)

Modifiye Lottman testi su hasarı bakımından uygulandı. 0,70 ITSr değeri kabul edilebilir bir değer olarak düşüldüğünde, Şekil 4'e göre bütün karışımlar su hasarı direnci açısından yeterli dirence sahip olarak değerlendirilmektedir. %2 ve %3 sabit NC oranları için, SBS oranlarının azaltılabilmesine, su hasarı bakımından olanak sağlamaktadır. %2NC içeriğinde,

%5'ten daha düşük oranlarda su hasarı direnci %5SBS modifiye karışıma göre artmaktadır. %3SBS-%2NC modifiye seçeneklerde en yüksek performans elde edilmiştir. NC oranı %3 olarak sabit tutulduğunda ise en yüksek su hasarı direnci %3SBS-%3NC modifiyeli karışımlarda oluşmuştur. Ancak, düşük SBS oranı (%3) ile %2NC



Şekil 5. %3NC ve %2NC modifikasyonlarında ITS değerlerinin karşılaştırılması
(Comparison of ITS values of 2% NC and 3%NC modified mixtures)

%3SBS-%3NC modifikasyonuna göre daha yüksek su hasarı direnci göstermektedir. Bu anlamda su hasarı bakımından %3SBS-%2NC içeriğinin sinerjik fayda gösterdiği anlaşılmaktadır. %2NC değeri, su hasarı bakımından %3NC değerine göre daha uygun olarak mütalaa edilmektedir.

Nanokil ile modifikasyonun etkisi nanokilin türü, patikül boyutu dağılımı, spesifik yüzey alanı, modifikasyon türü, hidrofilik veya hidrofobik olmasına bağlıdır. Genellikle doğal nanokiller hidrofilik özelliktedir. Hidrofilik davranış organofilik özellikteki bitüm içerisinde nanokilin homojen olarak dağılmasını zorlaştırabilir. Bundan dolayı nanokiller organofilik yüzey modifikatörleri ile modifiye edilirler [38]. Nanokilin küçük boyutu ve tabakalar arasındaki çok miktarda değiştirilebilir katyon varlığından dolayı bitüm molekülleri değiştirilebilir katyonlarla reaksiyona girerek nanokilin tabakaları arasına kolaylıkla girip dağılabilir. Nanokil organik modifikasyonla birlikte organik kile dönüşebilir. Modifikasyondan sonra nanokilin tabakaları arasındaki mesafe artar ve asfalt moleküllerinin tabakalar arasında dağılması kolaylaşır. Nanokil modifikasyonu asfaltın yüzey morfolojisini su hasarına karşı daha dirençli yapar. Modifiye asfaltın moleküler oryantasyon değişikliklerinden dolayı hidrofiliklik azalır ve asfalt agrega yüzeyi arasındaki adezyon artar [39]. Azalan hidrofilik özellik ve artan adezyon asfalt karışımının su hasarına karşı direncini arttırmaktadır.

Nanokil, bitümün ve asfalt karışımların mühendislik özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli etkiye sahiptir. Bu malzemeler, SBS-modifiye bağlayıcının performans özelliklerini daha da geliştirmek için ikincil modifiye edici katkı olarak kullanılabilir [40]. Sıcak karışım asfaltlarda, filler olarak toplam karışım ağırlığına oranla %2, %3,5 ve %5 dozajlarında nanokil kullanılan çalışmada, performans karakteristikleri; nem duyarlılığı, dolaylı çekme mukavemeti, tekrarlı sünme ve modifiye Lottman testleri ile incelenmiş, %2 oranında nanokil içeren karışımın en iyi performansa sahip olduğu belirlenmiştir [10].

3.2. Düşük Sıcaklık Çatlama Değerlendirmesi (Low Temperature Cracking Evaluation)

Asfalt karışım örneklerinin düşük sıcaklık çatlama dolaylı çekme mukavemeti deneyi ile 0°C sıcaklıkta yapılan testlerle değerlendirildi. Bütün testlerde AASHTO T 283'e göre koşullandırılmış Marshall briketleri kullanıldı. Yöntem ile elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verildi.

Şekil 6'da modifiye karışımların çekme mukavemetlerinin kontrol karışımların çekme mukavemetlerine göre artış oranı gösterilmiştir. Tüm modifiye karışımlar, düşük sıcaklık çatlama direncini önemli ölçüde artırmaktadır. %2NC içeriği için azalan SBS içerikli karışımların çekme mukavemeti buna bağlı olarak düşük sıcaklık çatlama dirençleri %30-%47 arasında, %3NC içeriğinde ise %14 ile %34 arasında önemli oranda artmıştır. Özellikle %3SBS-%2NC ile %3SBS-%3NC seçeneklerinde kontrol karışımlara göre 1,47 ve 1,34 kat olmak üzere ortalama %40 düzeyinde çatlama direnci artışı görülmektedir.

Düşük sıcaklık çatlama problemi azalan SBS oranları için değerlendirildiğinde %2NC oranı için %4, %3, %2 ve %1 oranları için olumlu sonuçlar sağlamaktadır. %3NC katkılı karışımlar değerlendirildiğinde, yalnızca %3SBS-%3NC kombinasyonu ile %5SBS modifikasyonuna göre daha yüksek çekme mukavemetleri elde edilmiştir. %2NC dozajı %3NC oranına göre daha yüksek çekme mukavemetleri gösterirken en yüksek değer %3SBS-%2NC seçeneğinde oluşmuştur. Çekme mukavemetindeki artış, düşük sıcaklıklarda oluşan çekme gerilmelerine karşı koyma yeteneğinin artmasından dolayı kaplamanın daha yüksek çatlama direnci göstermesi anlamına gelmektedir.

Nanokilin varlığı polimerin bitüm içerisinde daha üniform olarak dağılmasını sağlar. Ancak, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri nanokilin optimum eklenme oranlarında diğer oranlara göre daha homojen dağılım oluşturduğunu göstermektedir. Polimer modifiye bitüme yüksek miktarda nanopartikül eklenmesi nanopartiküllerin

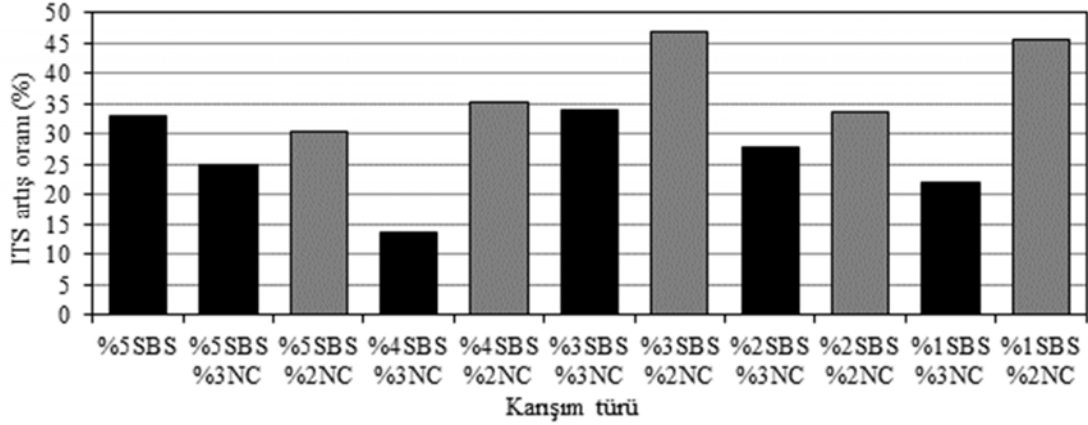
kümeleşmesine neden olur ve nanokompozitin dağılıma yapısını bozar. Termogravimetrik analiz sonuçları nanokil modifikasyonunun malzeme ağırlığındaki kayıp oranını modifiye edilmemiş bitüme göre azalttığını, asfalt karışımın termal koşullara karşı direncini arttırdığını ortaya koymaktadır [41]. Modifiye bitümdeki polimer zincirleri tetrahedral silikat tabakaları ve oktahedral alüminyum oksit tabakalarından oluşan nanokil ara katmanları arasına girer ve kilin nano ölçekte polimer matrisine sıkıca bağlanmasını sağlar bu da önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik performansa yol açar. Eğer nanokil partikülleri bitüm ile karıştırıldıktan sonra tabakalar arası mesafe aynı kalırsa sıradan filler partikülleri gibi davranır. Bu durumda polimer nanokil tabakaları arasına giremez. Tabakalar arası mesafe açıldığında polimer zincirleri nanokil tabakaları arasına girer ve interkalasyonlu yapı kurulur [5].

Karışıma nanokil eklenmesiyle mekanik özelliklerde artış sağlanabilmektedir. Bununla birlikte yüksek modifikasyon başarımının sağlanabilmesi ve en iyi mühendislik özelliklerinin elde edilebilmesi için nanokompozit hazırlanmasında kullanılan bileşenlerin özelliklerine ve modifikasyon türüne (sıcak ekleme, ana çözeltide eritme)

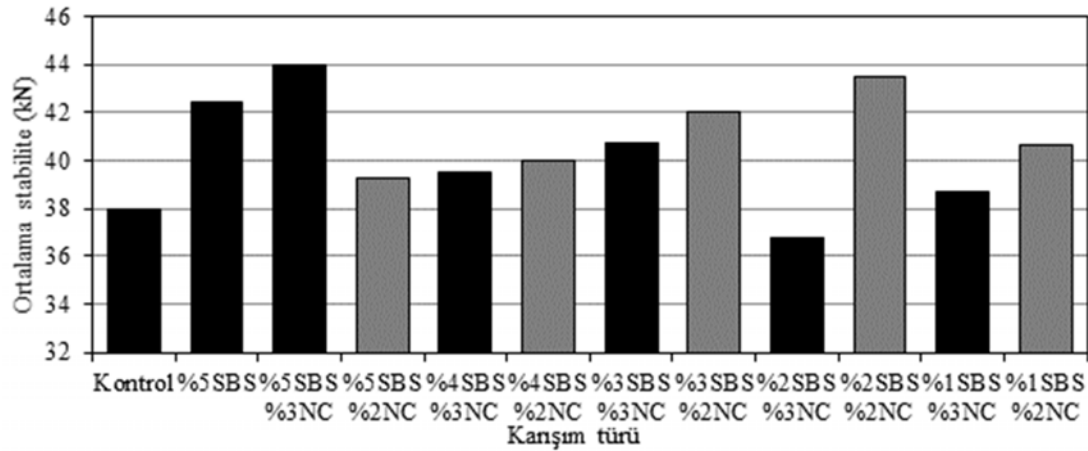
göre optimum dozajların belirlenmesi önemlidir. Su duyarlılığı ve çekme mukavemeti problemleri nanokil ve karbon mikrofiber modifikasyonu ile incelendiği bir çalışmada da nanokil katkıları, asfalt karışımlarının mekanik mukavemetini arttırmış, %1,5 nanokil modifikasyonu, daha yüksek çekme mukavemeti ve nem duyarlılık performansı göstermiştir [42].

3.3. Tekerlek İzi Değerlendirmesi (Rutting Evaluation)

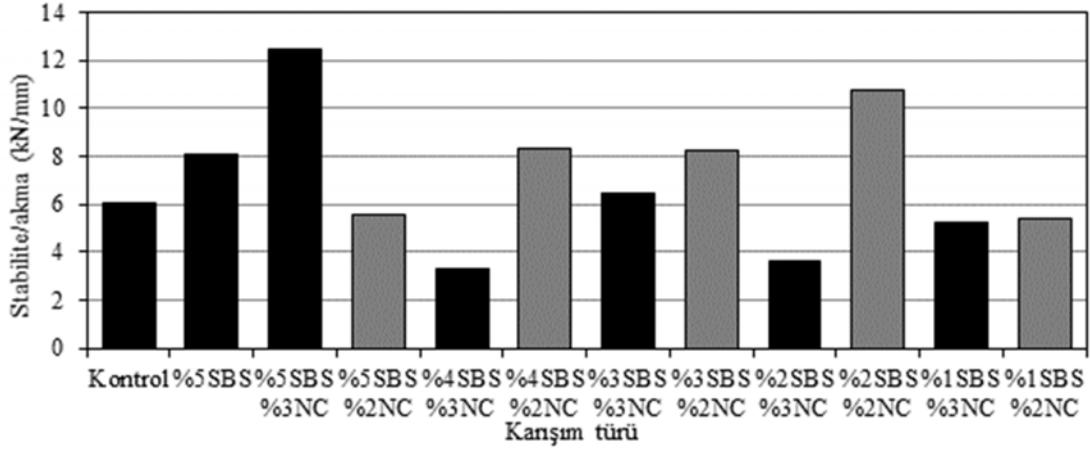
Karışımlar tekerlek izi direnci açısından Marshall oranı (MQ) yaklaşımıyla 25°C sıcaklıkta yapılan testlerle değerlendirildi. Her karışım için dört örnek kullanılarak ortalama değerler alınmıştır. MQ, 25°C sıcaklıkta yapılan Marshall stabilitesi testinden elde edilen stabilite değerlerinin akma değerlerine oranlanmasıyla belirlendi. Karışımların stabilite değerleri Şekil 7'de, MQ değerleri ise Şekil 8'de özetlenmiştir. Nanokil ve sönmüş kireç birlikteliği seçilen katkı oranlarında %2SBS-%2NC ve %5SBS-%3NC için %5SBS modifiye seçeneklerinden daha yüksek stabilite göstererek sinerjik bir etki göstermiştir. Buna karşın SBS önemli bir performans artırıcı katkı olarak görülmektedir. %2SBS-%3NC haricinde bütün modifiye karışımlar kontrol karışımlara göre daha yüksek stabilite sergilemiştir.



Şekil 6. Kontrol karışımlara göre çekme mukavemetlerindeki artış oranı
(Increasing ratio of ITS values according to control mixtures)



Şekil 7. Kontrol ve modifiye karışımların ortalama stabilite değerleri
(Average stability values of control and modified mixtures)



Şekil 8. %2NC ve %3NC modifiye karışımların MQ değerleri (MQ values of 2%NC and 3%NC modified mixtures)

Literatürde de nanokil katkısının asfalt karışımların dolaylı çekme mukavemeti, esnek modülü ve stabilitesini iyileştirme etkisine sahip olduğu vurgulanmaktadır [21]. Aynı şekilde nano kompozit (nanokil/polimer) modifiye bitümün de fiziksel ve reolojik davranışları ve de bitümün stabilitesini artırabileceği ileri sürülmüştür [4]. Plastik deformasyon direncinin değerlendirilmesi bakımından MQ yaklaşımı seçilmiştir. %2NC katkılı karışım seçeneklerinde, SBS/NC katkılı karışımlar %4SBS, %3SBS ve %2SBS içeriklerinde daha yüksek oranlar oluşturmaktadır. %2SBS-%2NC seçeneği en büyük deformasyon direncini sağlamaktadır. %3NC oranı için MQ oranları değerlendirildiğinde, %5SBS-%3NC karışımlar, %5SBS'den büyük MQ oranları vermektedir. Diğer karışımlar ise daha düşük MQ oranı sunmaktadır.

MQ oranları bakımından %2NC ve %3 NC içeriklerinde SBS'in azalan oranları için doğrusal bir ilişki oluşmamaktadır. Ancak, bu durum %3NC içeriğinde özellikle belirgin durumdadır. %2NC içeriğinde, MQ oranları kontrole ve %5SBS'e göre birçok karışım türünde daha yüksek olabilmektedir. SBS içeriğinin %5 değerinden %2-%3-%4 oranlarına düşürülmesi ve NC'in düşük oranların %1.5-%2 gibi oranlarda kullanımının hem MQ hem de diğer seçilen performans problemleri yaklaşımları bakımından daha uygun olabileceği düşünülmektedir.

Polimer modifiye nanokompozitlere nanokil eklenmesi modifiye bitümün penetrasyon derecesini düşürmekte yumuşama noktasını da arttırmaktadır. Eklenme oranının artması, nanokilin modifiye bitümdeki yağlı bileşikler içeren malten fazını daha çok emmesine neden olur. Böylece bitüm içerisindeki asfalt oranı ve dolayısıyla modifiye bitümün sertliği ve yumuşama noktası artar. Yumuşama noktasının artması daha düşük sıcaklık hassasiyeti anlamına geldiğinden istenilen bir durumdur. Asfalt karışım yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyon ve tekerlek izine karşı daha yüksek direnç gösterir [43]. Genelde eksfoliyeli dağılmış nanokompozitler interkalasyonlu dağılmış nanokompozitlerden daha iyi fiziksel özellikler göstermektedir. Buna rağmen kilin tamamen eksfoliyeli

dağılmasını sağlamak zordur bu yüzden interkalasyonlu-eksfoliyeli nano yapıda polimerik nanokompozitler sıklıkla gerçekleştirir [44]. Kilin organofilik modifikasyonu asfalt bağlayıcı ve polimer arasındaki uyumu arttırdığından modifiyerin asfalt matris içerisindeki dağılımını iyileştirir. Fakat yüksek miktarda nanokil kullanımı asfalt karışım içerisinde nanokompozitin yapısını değiştirebileceğinden nanokompozitlerde uygun formülasyonlar ile daha az nanokil miktarlarının kullanılması önerilmektedir [44].

Nanomalzemelemler kolaylıkla kümeleşebilir ve bu kümeleşme negatif etki oluşturabilir [45]. Hatta yüksek nanokil oranları bazı asfalt özelliklerini iyileştirse dahi istikrarsız dağılıma problemlerinden kaçınmak için nanokil dozajında belirli limitin aşılması önerilmektedir. X ışını difraksiyonu (XRD) incelemelerinde dağılıma şeklinin kısmen eksfoliyeli olması bu görüşü doğrulamaktadır. Bununla birlikte, floresan mikroskopu görüntüleri asfalt-zengin fazdan polimer-zengin faza geçiş olduğunu fakat yüksek nanokil konsantrasyonlarında kümelenmelerin oluştuğunu göstermektedir. Modifiye bitümün fiziksel ve reolojik özellikleri üzerinde nanokilin etkisi yeterli dağılıma stabilitesi ve morfolojisi sağlamak için düşük oranlarda kullanıldığında daha yüksek olmaktadır [46]. Literatürdeki çalışmalar değişik nanokil oranlarında yapılsa da kaplama performansı %2 gibi düşük nanokil içeriklerinde en yüksek olmakta ve oranın artması ile performans düşmektedir [38]. Geleneksel, SBS modifiye ve nanokil/polimer modifiye bitümlerin özelliklerinin değerlendirildiği bir çalışmada, nanokil partikülleri varlığında asfalt bağlayıcıların performans özelliklerinde artış olduğunu görülmüştür [23]. İki farklı nanokil türünün kullanıldığı bir başka çalışmada da nanokil malzemelerinin asfalt karışımın dolaylı çekme mukavemeti, esneklik modülü, Marshall Stabilitesi değerlerini arttırdığı ancak düşük sıcaklıklarda yorulma mukavemetini düşürdüğü görülmüştür [21]. Taş mastik asfalt karışımların Marshall stabilitesi ve akma parametreleri, kümülatif plastik şekil değiştirmesi, sünme rijitliği ve tekerlek izi direnci; Marshall testi, dinamik sünme ve Hamburg tekerlek izi testleri ile incelenmiştir. Sonuçlar, asfalt karışımın performansının polimer modifiye bitümlerle

iyileştğini göstermiştir. Nanokil dozajları ile ilgili olarak, %3 nanokil içeren karışımların diğer karışımlara göre en iyi tekerlek izi direnci ve en küçük plastik deformasyona sahip olduğu polimer modifiye bitüm ve %3 nanokil içeren TMA karışımının kalıcı deformasyona karşı en yüksek dirence sahip olduğu görülmüştür [23]. Kalıcı deformasyona ve düşük sıcaklıkta çatlamaya karşı daha az duyarlı olan bir bağlayıcı üretmek amacıyla, nanokil kompozitlerin küçük yüzdeleri saf asfaltla harmanlayarak gerçekleştirilen bir çalışmada nano modifiye asfalt, asfalt karışımlarının tekerlek izi, çatlama ve yorulma direncini potansiyel olarak artırabilir [47]. Nanokil modifikasyonları, bitümlü bağlayıcı ve karışımların özelliklerinde kayda değer bir gelişme sağlar; bununla birlikte, bu değişikliklerin daha büyük ölçeklerde kullanılmadan önce daha ileri çalışmaların yapılması gerekmektedir. Nano modifikasyonların asfaltın davranış ve özelliklerini değiştirdiği mekanizmaların hala sınırlı bir literatürü vardır [48-50].

3.4. Marshall ve Dolaylı Çekme Mukavemeti Oranlarının Karşılaştırılması

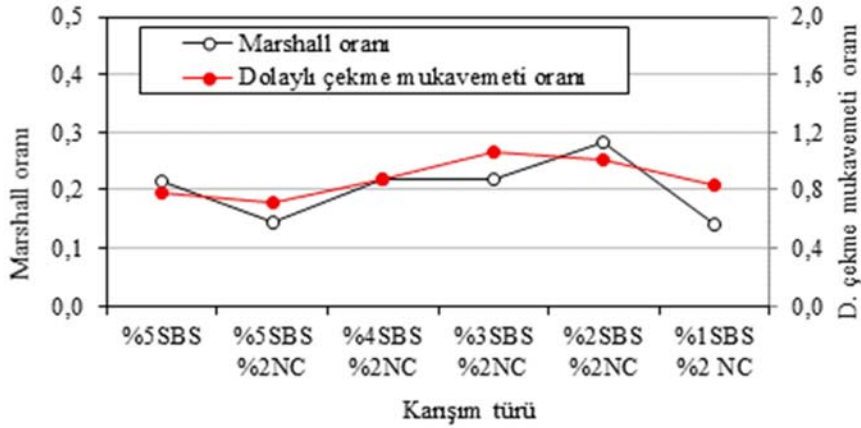
(Comparison of Marshall and Indirect Tensile Strength Ratios)

Aktif adezyon probleminin değerlendirilmesi açısından su hasarı probleminin irdelenmesi için dolaylı çekme

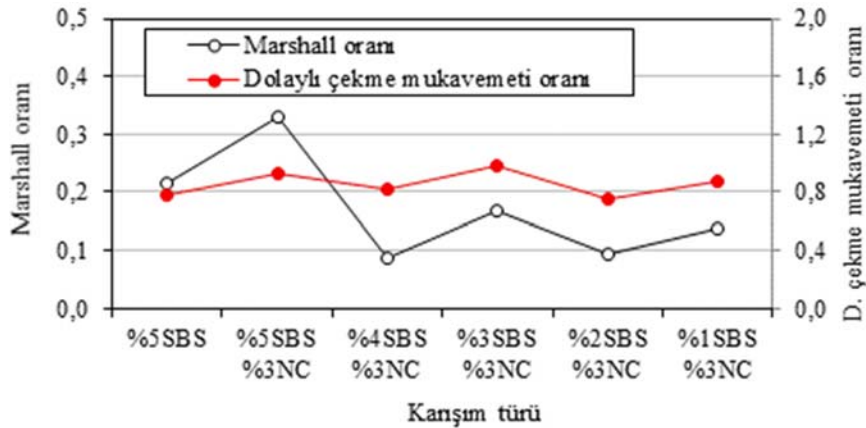
mukavemeti oranları ile Marshall oranları karşılaştırılmıştır. Marshall stabilite oranları (MSR), her bir karışım için koşullandırılmış Marshall stabilitesinin katkısız koşulu Marshall stabilitesine oranlanmasıyla elde edilmiştir. Dolaylı çekme mukavemeti oranları da (ITSR) dolaylı çekme mukavemeti testi sonuçlarına göre aynı yöntemle elde edilmiştir.

Su hasarının yorumlanması noktasında farklı deney yöntemlerinin farklı sonuçlar verebileceği değerlendirilmektedir. Bu anlamda Modified Lottman testi yaygın kabul gören bir test yöntemi olarak görülmektedir. Mekanik parametreler bakımından oransal değerlendirmeler, su hasarının değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılmaktadır. Karışım türlerine göre, Marshall oranları ve dolaylı çekme mukavemeti oranları arasında kurulan ilişki Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmiştir. Oranlar arasındaki ilişkinin derecesi regresyon analizi ile değerlendirilmiştir.

Şekil 9 ve Şekil 10'da görüldüğü gibi %2NC ve %3NC oranlarında azalan SBS oranlarının tamamında dolaylı çekme mukavemeti oranlarının tamamı Marshall oranlarından daha büyük çıkmıştır. Karışım türüne göre, ITSR ve MSR değerlerinin dağılımı anlamında yüksek dereceli bir uyum oluşmamıştır. ITSR ve MSR değerleri arasındaki %2NC ve %3NC seçenekleri için sırasıyla



Şekil 9. %2 NC katkıli karışımlarda MSR-ITSR ilişkisi (MSR-ITSR relationship of 2% NC modified mixtures)



Şekil 10. %3 NC katkıli karışımlarda MSR-ITSR ilişkisi (MSR-ITSR relationship of 3% NC modified mixtures)

$R^2=0,47$ ve $R^2=0,21$ derecesinde doğrusal ilişkide elde edilmiştir. Doğrusal anlamda düşük dereceli olan bu ilişkiler üçüncü derece polinom ilişkiye dönüştürüldüğünde sırasıyla $R^2=0,57$ ve $R^2=0,67$ değerine kadar çıkmaktadır. Yine de elde edilen bu ilişkiler zayıf olarak değerlendirilmektedir.

0,70 değerinin kabul kriteri olarak alınması durumunda tüm karışımlar kabul kriterini karşılamaktadır. Bu durum, su hasarı yorumu bakımından karışımların uyumluluğunu artırmak için nanokil kullanımının uygun olacağı anlamına gelmektedir. SBS oranının azaltılabilmesi ve bu anlamda ekonomi sağlanması yoluna gidilebilir. SBS oranları azaltıldığında karışımda ister %2NC olsun isterse %3 NC olsun, daha yüksek ITSR oranları yani daha yüksek su hasarı direnci elde edilebilmektedir. %2NC içeriğinin bu anlamda uygun olacağı değerlendirilmektedir.

Oransal Marshall stabilitesi, Porto Riko ve diğer bazı eyaletlerde kullanılmıştır. Diğer yandan çeşitli kurumlar tarafından değişik test yöntemleri de kullanılmaktadır. Bununla birlikte, hiçbir testin bütün koşullarda diğer testlere "üstün" olduğu kanıtlanmamıştır. Bu testlerin kullanımı, birçok eyalette soyulma önleyici katkı maddelerinin kullanımının artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, Modifiye Lottman testinin, sıcak karışım asfaltlardaki nem hasarını tespit etmek için mevcut olan en uygun test yöntemi olduğu görülmektedir. Bu yöntem kullanıldığında, tipik olarak minimum ITSR 0,70 olarak önerilmektedir [51].

Polimerlerin ve özellikle SBS'in asfalt karışımların birçok özelliğini iyileştirdiği bilinmektedir. Ancak bu malzemelerin pahalı oluşu ve depolama stabilitesi gibi bazı sakıncalarının olduğu da açıktır. Bu malzemelerin karışım içerisindeki oranlarının karışım performansını olumsuz yönde etkilemeden azaltılması ekonomik anlamda fayda sağlayacaktır. Bu doğrultuda, hibrit polimerler [52], kaolinit gibi killer [53] ve çeşitli nano materyaller [54, 55] bitüm modifikasyonunda çalışılmaktadır.

Farklı oranlarda nano materyalin TMA karışımların dinamik performansı üzerindeki etkileri araştırıldığı bir çalışmada dinamik performanslar çeşitli test yöntemleriyle araştırılmış ve sonuçta ekonomik konular göz önüne alındığında, %0,6 nano- Al_2O_3 içeren TMA karışımı, kaplamalarda kullanılmak üzere optimum alternatif olarak önerilmiştir [54]. Bir başka çalışmada da asfalt karışımlarda farklı oranlarda SBS ve nano- SiO_2 kullanımı ile ilgili faydalar değerlendirilmiştir. Nano- SiO_2 (%1) ile SBS'in (%5) birlikte kullanıldığı seçenekte en iyi mekanik özellikler elde edilmiştir [55]. Seçilen deney yöntemleriyle su hasarı direnci, düşük sıcaklık çatlama direnci ve tekerlek izi oluşumu yönünden yapılan ortak değerlendirmede elde edilen sonuçlar %2NC-%3SBS modifikasyonunun diğer modifikasyon seçeneklerine göre genelde daha yüksek performans sergilediğini göstermektedir. %2NC-%3SBS modifikasyon seçeneğinde, 25°C'de koşullandırılmamış karışımlardan 1415kPa, koşullandırılmış karışımlardan 1232kPa çekme mukavemeti değerleri ve 1,06 çekme mukavemeti oranı elde edilmiştir. Bu değerler, bütün

karışımlar içerisinde, çekme mukavemeti açısından en büyük ikinci, su hasarı direnci açısından ise en büyük değerlerdir. Koşullu karışımlara 0°C sıcaklıkta yapılan deneyde 3744kPa ile bütün karışımlar içerisinde en yüksek çekme mukavemeti bununla birlikte en yüksek çatlama direnci oluşmuştur. %2NC-%3SBS modifikasyonlu seçeneklerde görülen 8,25kN/mm Marshall oranı değeri en yüksek üçüncü değerdir. Ancak daha yüksek Marshall oranı değerleri gösteren karışımların su hasarı ve çatlama direnci açısından düşük performans sergilemesi %2NC-%3SBS modifikasyonu seçeneğini ön plana çıkarmaktadır.

Asfalt kaplamalarda SBS polimer modifikasyonu yaygınca kullanılan bir modifikasyon yöntemidir. SBS modifikasyonu ile faz ayrışma problemlerinin giderilebilmesi noktasında son yıllarda uygulanan araştırma çalışmalarından birisi nanokillerin kullanılmasıdır. Bu amaçla nanokompozit üretimi de söz konusudur. SBS yaygın kullanım oranı genellikle %5 oranı olarak seçilmektedir. Nanokil modifiye bitümlerin benzer özellikteki polimer modifiye bitümlerden daha ekonomik olduğu [56, 57], kilin polimer ile yer değiştirmesi ile maliyette %36'ya varan azalma olduğu ifade edilmektedir [58]. Bir başka çalışmada, yaşam döngüsü maliyet analizine göre, nanokilin SBS modifiye bitümlerle karşılaştırıldığında malzeme maliyetini %35'e kadar azaltılabileceği belirtilmektedir [59].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, %2 ve %3 sabit nanokil (NC) oranları için azalan SBS kullanım oranlarında (%5, %4, %3, %2 ve %1) NC/SBS modifikasyonunun taş mastik asfalt karışımların mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Modifiye Lottman testleri ile su hasarı, dolaylı çekme mukavemeti ile düşük sıcaklık çatlama problemi ve Marshall oranı yaklaşımı ile plastik deformasyon problemi araştırılmıştır. Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlara varmak olanaklı gözükmemektedir.

NC/SBS/bitüm nanokompozitlerde %2 gibi düşük NC oranı %3NC nanokil oranına göre daha yüksek su hasarı ve düşük sıcaklık çatlama direnci oluşturmaktadır. %3NC oranında MQ ile belirlenen deformasyon direnci %2NC oranına göre yalnızca bir modifikasyon seçeneğinde daha yüksek oluşsa da diğer modifikasyon seçeneklerinde daha düşük ve tutarsız sonuçlar ortaya çıkmaktadır. SBS/NC/bitüm nanokompozitlerde %2NC oranı için daha tutarlı ve yüksek mekanik özellikler ortaya çıkmaktadır. Nanokilin düşük oranlarda daha iyi dağılım gösterdiği, yüksek oranlarda kullanıldığında kümeleşme probleminden dolayı olumsuz etki oluşturduğu düşünülmektedir.

Bitüm modifikasyonunda SBS/NC birlikteliği SBS'in tek başına sağladığı su hasarı, çatlama ve deformasyon dirençlerinden daha yüksek değerler sunmaktadır. Bu sonuçlardan; NC'in, SBS'in bitüm modifikasyon katkısı olarak özelliklerini iyileştirdiği sonucuna ulaşılabilir. SBS oranının azaltılarak yerine NC ilave edilmesiyle asfalt karışımın mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır.

Uygulanan deney yöntemlerine göre %2NC-%3SBS modifikasyonu en uygun formülasyon olarak belirlenmiştir. SBS oranının daha fazla azaltılması ile karışımın mekanik özellikleri düşmektedir.

Bu araştırmada, tüm katkılı seçeneklerde, tanımlanan tüm karışım türleri bağlamında, dolaylı çekme mukavemeti oranlarına dayanan Modifiye Lottman testi, Marshall oranlarına göre daha yüksek ve beklenen sonuçları vermektedir. Marshall oranları, seçilen taş mastik asfalt gradasyonunda, dolaylı çekme oranlarından daha küçük elde edilmektedir. Su hasarı direnci bakımından Marshall oranları ile dolaylı çekme mukavemeti oranları arasında düşük regresyon söz konusudur.

SBS %5 yaygın kullanım oranının azaltılabilirliği %2 ve %3 nanokil ilavesi ile araştırılmış ve %2NC oranının daha uygun olduğu görülmüştür. Sonraki çalışmaların %1-%2 aralığındaki NC oranları ile yapılması, mekanik analizlerin yanı sıra morfolojik değerlendirmelerin de gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Wen G., Zhang Y., Zhang Y., Sun K., Fan Y., Rheological Characterization of Storage-stable SBS-Modified Asphalts, *Polym. Test.* 21 (3), 295-302, 2002.
2. Mokhtari A., Nejad F.M., Mechanistic Approach for Fiber and Polymer Modified SMA Mixtures, *Constr. Build. Mater.*, 36, 381-390, 2012.
3. Ghasemi M., Marandi S.M., Engineering Properties of SMA Mixtures/Polymer/ RGP Blends, *Int. J. Transp. Eng.*, 2 (2), 97-106, 2014.
4. Golestani B., Nejad F.M., Galooyak S.S., Performance Evaluation of Linear and Nonlinear Nanocomposite Modified Asphalts, *Constr. Build. Mater.*, 35, 197-203, 2012.
5. Galooyak S.S., Dabir B., Nazarbeygi A.E., Moeini A., Rheological Properties and Storage Stability of Bitumen/SBS/Montmorillonite Composites, *Constr. Build. Mater.*, 24 (3), 300-307, 2010.
6. You Z., Mills-Beale J., Foley J.M., Roy S., Odegard G.M., Dai Q., Goh S.W., Nanoclay Modified Asphalt Materials: Preparation and Characterization, *Constr. Build. Mater.*, 25(2), 1072-1078, 2011.
7. Yusoff N.I.M., Broom A.A.S., Alattug H.N., Hamim A., The Effects of Moisture Susceptibility and Ageing Conditions on Nano-Silica/Polymer-Modified Asphalt Mixtures, *Constr. Build. Mater.*, 72 (15), 139-147, 2014.
8. Hamedi G.H., Nejad F.M., Oveisi K., Estimating the Moisture Damage of Asphalt Mixture Modified with Nano Zinc Oxide, *Mater. Struct.*, 49 (4), 1165-1174, 2016.
9. Diab A., You Z., Effects of Regular-Sized and Nanosized Hydrated Lime on Binder Rheology and Surface Free Energy of Adhesion of Foamed Warm Mix Asphalt, *J. Mater. Civ. Eng.*, 27 (9), 1-7, 2014.
10. İskender E., Evaluation of Mechanical Properties of Nano-Clay Modified Asphalt Mixtures, *Measurement*, 93, 359-371, 2016.
11. Pinnavaia T.J., Beall G.W., *Polymer-clay Nanocomposites*, England: John Wiley and Sons Ltd, ISBN 978-0-471-63700-4, 2000.
12. Shafabakhsh G.H., Mirabdolazimi S.M., Sadeghnejad M., Evaluation the Effect of Nano-TiO₂ on the Rutting and Fatigue Behavior of Asphalt Mixtures, *Constr. Build. Mater.*, 54, 566-571, 2014.
13. Paul D.R., Robeson L.M., *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer*, 49 (15), 3187-3204, 2008.
14. Ray S.S., Okamoto M., *Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing*, *Prog. Polym. Sci.*, 28 (11), 1539-1641, 2003.
15. Yang J., Tighe S., A Review of Advances of Nanotechnology in Asphalt Mixtures, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 96 (6), 1269-1276, 2013.
16. Hossain Z., Zaman M., Hawa T., Saha M.C., Evaluation of Moisture Susceptibility of Nanoclay-Modified Asphalt Binders Through the Surface Science Approach, *J. Mater. Civ. Eng.*, 27 (10), 1-9, 2014.
17. Shahabadi A.Z., Shokuhfar A., Nejad S.E., Preparation and Rheological Characterization of Asphalt Binders Reinforced with Layered Silicate Nanoparticles, *Constr. Build. Mater.*, 24 (7), 1239-1244, 2010.
18. Liu G., van de Ven M., Wu S., Yu J., Molenaar A., Influence of Organomontmorillonites on Fatigue Properties of Bitumen and Mortar, *Constr. Build. Mater.*, 33 (12), 1574-1582, 2011.
19. Yao H., You Z., Li L., Goh S., Mills-Beale J., Shi X., Wingard D., Evaluation of Asphalt Blended with Low Percentage of Carbon Micro-Fiber and Nanoclay, *J. Test. Eval.*, 41 (2), 1-11, 2013.
20. Polacco G., Kriz P., Filippi S., Statstna J, Biondi D, Zanzotto L., Rheological properties of asphalt/SBS/clay blends, *Eur. Polym. J.*, 44 (11), 3512-3521, 2008.
21. Jahromi S.G., Andalibzade B., Vossough S., Engineering Properties of Nanoclay Modified Asphalt Concrete Mixtures, *Arabian Journal for Science & Engineering* 35, 89-103, 2010.
22. Xiao F., Amirhanian A.N., Amirhanian S.N., Influence on Rheological Characteristics of Asphalt Binders Containing Carbon Nanoparticles, *J. Mater. Civ. Eng.*, 23, 423-431, 2011.
23. Ameri M., Mohammadi R., Vamegh M., Molayem M., Evaluation the Effects of Nanoclay on Permanent Deformation Behavior of Stone Mastic Asphalt Mixtures, *Constr. Build. Mater.*, 156, 107-113, 2017.
24. Pamplona T.F., Amoni B. de C., Alencar A.E.V. de, Lima A.P.D., Ricardo Nágila M.P.S., Soares J.B., Soares S. de A., Asphalt Binders Modified by SBS and SBS/Nanoclays: Effect on Rheological Properties, *J. Braz. Chem. Soc.*, 23 (4), 639-647, 2012.
25. Fu H., Leidong X., Ming Y., Yao S., Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer, *Constr. Build. Mater.*, 21, 1528-1533, 2007.
26. Wang S., Zhang Y., Zhang Y.K., SBS/Carbon Black Compounds Give Asphalts with Improved High-Temperature Storage Stability, *Polym. Polym. Compos.*, 11 (6), 477-485, 2003.

27. Karayolları Genel Müdürlüğü Yayınları, Karayolları Teknik Şartnamesi, Ankara, Türkiye, 2013.
28. Kraton, Kraton D1101 A polymer data document, K0412 Europe, 2018.
29. Lu X., Isacsson U., Laboratory Study on the Low Temperature Physical Hardening of Conventional and Polymer Modified Bitumens, *Constr. Build. Mater.*, 14 (4), 79-88, 2000.
30. Navarro F.J., Partal P., Martinez-Boza F., Valencia C., Gallegos C., Rheological Characteristics of Ground Tire Rubber-Modified Bitumens, *Chemical Engineering Journal*, 89, 53-61, 2002.
31. Airey G.D., Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens, *Constr. Build. Mater.*, 16 (8), 473-487, 2002.
32. Zhuang C., Li N., Zhao W., Cai C., Effects of SBS Content on the Performance of Modified Asphalt, *Mater. Sci. Eng.*, 216, 2017.
33. AASHTO T 283-03., Standard Method of Test for Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture-Induced Damage, American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, D.C., 2014.
34. Tayfur S., Ozen H., Aksoy A., Investigation of Rutting Performance of Asphalt Mixtures Containing Polymer Modifiers, *Constr. Build. Mater.*, 21 (2), 328-37, 2007.
35. Bostancıoğlu M., Oruç S., Effect of Activated Carbon and Furan Resin on Asphalt Mixture Performance, *Road Materials and Pavement Design*, 17(2), 512-525, 2016.
36. Yılmaz M., Kök B.V., Kuloglu N., Effects of Using Asphaltite as Filler on Mechanical Properties of Hot Mix Asphalt, *Constr. Build. Mater.*, 25 (11), 4279-4286, 2011.
37. Arabani M., Tahami S.A., Assessment of Mechanical Properties of Rice Husk Ash Modified Asphalt Mixture, *Constr. Build. Mater.*, 149, 350-358, 2017.
38. Crucho, J., Picado-Santos, L., Neves, J., Capitão, S., A Review of Nanomaterials' Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt Mixtures. *Appl. Sci.*, 9 (18), 3657, 2019.
39. Wang, H., Guo, Y., Shen, A., Yang, X., Li, P. (2020). Effect of Nanoclays on Moisture Susceptibility of SBS-Modified Asphalt Binder. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2020.
40. Abdullah M.E., Zamhari K.A., Hainin M.R., Oluwasola E.A., Yusoff N.I., Hassan N.A., High Temperature Characteristics of Warm Mix Asphalt Mixtures with Nanoclay and Chemical Warm Mix Asphalt Modified Binders, *J. Cleaner Prod.*, 122, 326-334, 2016.
41. Malarvizhi, G., Sabermathi, R., Kamaraj, C., Laboratory Study on Nano Clay Modified Asphalt Pavement, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 10 (8), 20175-20190, 2015.
42. Goh S.W., Akin M., You Z., Shi X., Effect of Deicing Solutions on the Tensile Strength of Micro- or Nano-Modified Asphalt Mixtur, *Constr. Build. Mater.*, 25 (1), 195-200, 2011.
43. Mousavinezhad, S. H., Shafabakhsh, G. H., Ani, O. J., Nano-clay and styrene-butadiene-styrene modified bitumen for improvement of rutting performance in asphalt mixtures containing steel slag aggregates, *Constr. Build. Mater.*, 226, 793-801, 2019.
44. Zapién-Castillo, S., Rivera-Armenta, J. L., Chávez-Cinco, M. Y., Salazar-Cruz, B. A., Mendoza-Martínez, A. M., Physical and rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite nanocomposite. *Constr. Build. Mater.*, 106, 349-356, 2016.
45. Bhargava, S., Raghuvanshi, A. K., Gupta, P. Nanomaterial Compatibility and Effect on Properties of Base Bitumen Binder and Polymer Modified Bitumen. *IJSET-Int. J. Innovative Sci., Eng. & Technol.*, 3 (6), 276-282, 2016.
46. Martínez-Anzures, J. D., Zapién-Castillo, S., Salazar-Cruz, B. A., Rivera-Armenta, J. L., Antonio-Cruz, R. D. C., Hernández-Zamora, G., & Méndez-Hernández, M. L., Preparation and properties of modified asphalt using branch SBS/nanoclay nanocomposite as a modifier. *Road Materials and Pavement Design*, 20 (6), 1275-1290, 2019.
47. Robert F.L., Kandhal P.S., Brown E.R., Dah Y.L., Kennedy T.W., *Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction*, second ed., NAPA Education Foundation, Lanham, Maryland, 248-485, 1996.
48. Ghile D.B., Effects of Nanoclay Modification on Rheology of Bitumen and on Performance of Asphalt Mixtures, Master Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2006.
49. Liu D.L., Yao H.B., Bao S.Y., Performance of Nano-Calcium Carbonate and SBS Compound Modified Asphalt, *Zhongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/J. Cent. South Univ. (Sci. Technol.)*, 38 (3), 579-582, 2007.
50. Ma F., Zhang C., Fu Z., Performance and Modification Mechanism of Nano-CaCO₃ Modified Asphalt, *Wuhan Ligong Daxue Xuebao Jiaotong Kexue Yu Gongc Ban*, 2007.
51. Brown E.R., Kandhal P.S., Zhang J., Performance Testing for Hot Mix Asphalt, National Center for Asphalt Technology Auburn University, Alabama NCAT Report 01-05 November 2001.
52. Sarışın E , Yalçın E , Öner J., Analysis of rheological properties of modified bitumen with hybrid polymers. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (1), 201-212, 2021.
53. Arslan D., Gürü M., Çubuk M.K., Çubuk M., Farshbafian F.K., Investigation of rheological and mechanical properties of kaolin-clay modified bitumen, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1409-1419, 2020.
54. Chelovian A., Shafabakhsh G., Laboratory evaluation of Nano Al₂O₃ effect on dynamic performance of stone mastic asphalt, *Int. J. Pavement Res. Technol.*, 10 (2), 131-138, 2017.
55. Ghasemi M., Marandi S.M., Tahmooreesi M., Kamali R.J., Taherzade R., Modification of Stone Matrix Asphalt With Nano-Sio₂, *J Basic Appl Sci Res*, 2 (2), 1338-1344, 2012.
56. Ashish, P., Singh, D., Bohm, S., Evaluation of rutting, fatigue and moisture damage performance of nanoclay modified asphalt binder. *Constr. Build. Mater.*, 113, 341-350, 2016.

57. Li, R., Xiao, F., Amirkhanian, S., You, Z., & Huang, J., Developments of nano materials and technologies on asphalt materials - a review. *Constr. Build. Mater.*, 143, 633-648, 2017.
58. Farias, L., Leitinho, J., Amoni, B., Bastos, J., Soares, J., Soares, S., Sant'Ana, H., Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. *Constr. Build. Mater.*, 125, 2016.
59. Hossain, Z., Elsayed, A., Use of Nanoclays as Alternatives of Polymers Toward Improving Performance of Asphalt Binders. Transportation Consortium of South-Central States, Project No. 17BASU01, 2018.

