



Nano Malzemelerle Modifiye Edilen Bitüm ve Bitümlü Karışımların Fiziksel ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi: Literatür Araştırması

Hatice Merve ÇETİN^{1*}

¹Toros Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 33140, Mersin

¹<https://orcid.org/0000-0002-8687-423X>

*Sorumlu yazar: merve.cetin@toros.edu.tr

Derleme

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 24.03.2021

Kabul tarihi: 27.08.2021

Online Yayınlanma: 08.03.2022

Anahtar Kelimeler:

Bitüm

Modifikasyon

Bitümlü karışımlar

Nano malzemeler

ÖZ

İnşa edilen yol kaplamaları olumsuz iklim şartları, artan ve tekrarlı trafik yüklerden kaynaklı deformasyona uğramaktadır. Servis ömrünü tamamlayamadan bozulmaya uğrayan yollarda yapılan bakım ve onarım çalışmaları ise ülke ekonomisini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sebepten dolayı sürdürülebilir yol üstyapıları için gelişen teknoloji ile birlikte katkı malzemelerinin kullanımıyla kaplamaların dayanımı artırılarak servis ömrü uzatılabilmektedir. Bitüm ile farklı katkı malzemeler modifiye edilerek dayanımı yüksek üstyapılar inşa edilmekte ve kullanıma sunulmaktadır. Bu katkılar; endüstriyel ve geri dönüştürülmüş atıklar, polimerler ve nano malzemeler olarak sayılabilir. Nanoteknolojinin gelişmesiyle bitüm modifikasyonunda nano malzemelerin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Yapılan çalışmalarda bitüm; nanokiller, nanosilika, nano kalsiyum karbonat (nano-CaCO₃), nano titanyum dioksit (nano-TiO₂), karbon siyahı nanotozu ve daha başka malzemelerle modifiye edilerek, bitümün reolojik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Nano malzemelerin kullanılması ile bitümün durabilitesi, suya karşı hassasiyeti, depolama stabilitesi ve daha birçok özelliğinde önemli iyileşmeler kaydedilmiştir. Bu makalede, yukarıda bahsedilen nano malzemelerle ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar araştırılmış ve bu araştırmalar neticesinde elde edilen bulgular sunularak araştırmacılar için farklı bir bakış açısı oluşturulması amaçlanmıştır.

Investigation of Physical and Rheological Properties of Bitumen and Bituminous Mixtures Modified with Nanomaterials: Literature Research

Reviews Article

Article History:

Received: 24.03.2021

Accepted: 27.08.2021

Published online: 08.03.2022

Keywords:

Bitumen

Modification

Bituminous mixtures

Nanomaterials

ABSTRACT

Road pavements are subject to deformation due to adverse climatic conditions, increasing and repetitive traffic loads. Maintenance and repairing works on damaged roads before completing their service life significantly affect the economy. For this reason, the service life of the pavements can be extended by increasing the strength of the coatings by means of developing technology and additives for sustainable road pavements. High-strength superstructures are built and put into service by modifying bitumen and different additive materials. These contributions can be named as industrial wastes, recycled materials, polymers and nanomaterials. With the development of nanotechnology, the use of nano materials in bitumen modification has become widespread. The rheological and physical properties of bitumen were investigated by modifying bitumen with nanoclay, nanosilica, nano calcium carbonate (nano-CaCO₃), titanium dioxide nanoparticle (nano-TiO₂), nano carbon black obtained from recycled petrochemicals and other

materials. With the use of nanomaterials, significant improvements have been achieved in many properties of bitumen, such as durability, water sensitivity and storage stability and resistance to deformation. In this article, the studies in the literature about the nanomaterials mentioned above have been investigated and it is aimed to create a different perspective for researchers by presenting the findings obtained as a result of these researches.

To Cite: Çetin HM. Nano Malzemelerle Modifiye Edilen Bitüm ve Bitümlü Karışımların Fiziksel ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi; Literatür Araştırması. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2022; 5(1):429-448.

Giriş

Karayolu üstyapı inşasında dünyada ve ülkemizde en çok tercih edilen kaplama türü esnek kaplamalardır. Yapılan istatistiksel araştırmalarda birçok ülkede üstyapı olarak esnek kaplamanın uygulanması %90-100 arasında değişmektedir (ASMÜD, 2020). Esnek kaplamaların bu kadar sık tercih edilme nedenleri arasında ilk yatırım maliyetinin beton kaplamalara göre daha uygun, bakım ve onarımının ise daha kolay yapılabilmesi şeklinde sıralanabilir. Ancak esnek kaplamaların, özellikle olumsuz iklim koşulları, ağır ve tekrarlı trafik yüklerden kaynaklı; tekerlek izi, düşük sıcaklık çatlakları ve soyulma gibi bozulmaların oluşması kaplamanın servis ömrünü tamamlayamamasına neden olmaktadır. Oluşan bu deformasyonlar, sürüş konforunu azaltmakta bununla beraber yol güvenliği riskine ve olası trafik kazalarına sebebiyet vermektedir. Yol üstyapısında bu tür bozulmaların en az seviyede tutulması ve yolların servis ömrünün mümkün olduğunca uzun olması istenir. Bu sebepten dolayı kaplamada kullanılacak bağlayıcının dayanımını iyileştirecek yöntemlere başvurulmaktadır. En sık kullanılan yöntem ise farklı çeşitlerde katkı malzemelerle bitümün modifiye edilmesi yöntemidir. Yapılan çalışmalarda bitüm modifikasyonunda genellikle polimer bazlı katkı malzemelerinin kullanıldığı görülmektedir. Ancak polimerlerin hem maliyet hem de istenilen dayanım açısından her zaman beklentileri karşılayamadığı ortaya çıkmıştır. Bu sebepten ötürü farklı katkı malzemeleri arayışına geçilmiştir. Bunlar arasında; endüstriyel atıklar, ömrünü tamamlamış taşıt lastikleri, plastik atıklar ve nano malzemeler sayılabilir. Bu makalede nano malzemelerin, bitümün fiziksel ve reolojik yapısı üzerindeki iyileştirici etkileri hakkında yapılmış olan literatür çalışmaları araştırılarak derlenmiştir. Çalışma sonucunda literatürde yer almış ve bitüm modifikasyonunda kullanılan nano malzemelerin bitümün iyileştirilmesinde sağladığı olumlu etkiler konusunda araştırmacılara farklı bir bakış açısı oluşturulması hedeflenmiştir.

Bitümün Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Bitüm; yapışkan, suya karşı geçirimsiz, uçucu olmayan ve doğal olarak ya da petrolün damıtılmasından elde edilen kolloidal bir malzemedir. Ayrıca yüksek viskoziteye sahip ancak ısıya duyarlı bir yapıda olduğundan sıcaklık arttıkça viskoz sıvı, sıcaklık azaldığında ise elastik bir katı gibi davranmakta ve bu sebepten dolayı termoplastik malzeme grubuna girmektedir. Farklı kaynaklardan elde edilen bitümlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri de farklılıklar göstermektedir. Ancak bitümü oluşturan temel bileşenler dört ana grupta; doymuş hidrokarbonlar (S), asfaltanlar (A), reçineler (R) ve aromatikler (A) toplanmakta ve kısaca S-A-R-A olarak sınıflandırılmaktadır. SARA

oranları, her bir bitüm sınıfı için farklı reolojik ve fiziksel özellikler göstermekte önemli bir etkidir. Bitümün reolojik özelliklerini önemli ölçüde etkileyen asfaltener; karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen elementlerini içermektedir. Ayrıca n-heptan içerisinde çözünmeyen, siyah veya kahverengi renklerde ve yüksek molekül ağırlığına sahip bir yapıdadır. Bitüm içerisindeki asfaltin miktarının artması bitümün yumuşama noktasını yükselterek penetrasyon değerini düşürmekte ve bitümün daha sert bir yapı haline gelmesini sağlamaktadır (İlcalı ve ark., 2001). Doymuş hidrokarbonlar ise n-heptan içerisinde çözünen, beyaz renkte hem parafinik hem de naftanik yağ halkalarını içeren viskoz yağlardan oluşmaktadır. Bitüm içerisindeki doymuş hidrokarbon miktarı %5-20 arasındadır (İlcalı ve ark., 2001). Aromatikler, bitüm içerisinde %40 ile %65 oranları arasında bulunmakta, koyu kahverengi, viskoz sıvılardır. Doymamış halka sistemlerin yoğun olduğu karbon zincirlerinden oluşmakta ve yüksek çözünme yeteneğine sahiptir (İlcalı ve ark., 2001). Reçineler ise asfaltener gibi hidrojen, karbon, oksijen, kükürt ve azot elementlerini bulundurmasına rağmen n-heptan içerisinde çözünmektedir. Koyukahverengi, katı ya da yarı katı yapıdadır. Elektriksel olarak oldukça yüklü olan reçineler bitümün yapışkanlık özelliğini sağlamaktadır (İlcalı ve ark., 2001).

Bitüm Modifikasyonu ve Amaçları

Olumsuz iklim koşulları, artan ve tekrarlı trafik yükleri ve ham bitümün yapısından dolayı inşa edilen yol kaplamaları beklenen servis ömrünü tamamlayamamakta ve sürdürülebilirliğini her zaman koruyamamaktadır. Yol kaplamalarında meydana gelen tekerlek izi, düşük sıcaklık çatlağı, ondülasyon ve ayrışma gibi deformasyonlara karşı kullanılan bağlayıcının performansını iyileştirmek amacıyla bitüm çeşitli katkılarla modifiye edilmekte ve iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Yapılan araştırmalarda bitümü; polimerler, değerli atıklar, endüstriyel atıklar ve nano malzemeler gibi çeşitli katkılarla modifikasyon çalışmalarına ağırlık verildiği görülmüştür.

Bitümün modifikasyonunda kullanılan katkılar karışım içerisindeki görevlerine göre dört ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

Adezyon artırıcı katkılar; bitümün agregalar ile yapışma özeliğini artıran ve kaplamanın, suyun zararlı etkilerine karşı korunmasını sağlayan katkı türleridir. Ayrıca bu tür katkılar, bitümlü bağlayıcılarda yaşlanmayı geciktirici olarak da kullanılabilir.

Plastikleştirici katkılar; yüksek sıcaklıklar altında deformasyona sebep olan yüklere karşı dayanımı artırmak ve bitüme gerekli katı formu sağlamak amacıyla kullanılan katkılardır (Yu ve ark.,2011).

Yapılandırıcı katkılar; bitümün molekülleri arasındaki bağı yapılandırarak çapraz bağlı bitüm elde edilmesini sağlayan bu katkılar, yol üstyapısı için gerekli dayanımı sağlamaktadır (Navarro ve ark., 2004).

Diğer karmaşık katkılar; yol üstyapı inşaatlarında geniş çapta kullanılan bu katkılar, modifiyeli bitümün reolojik performanslarını önemli bir şekilde iyileştirebilmektedir. Ayrıca mineral agregalar ile bağlayıcı arasındaki adezyonu da artırmaktadır (McNally, 2011).

Bitümün modifiye edilmesindeki genel amaçları Lewandowski (1994) şu şekilde sıralamıştır:

1. Düşük hizmet sıcaklıkları için daha yumuşak karışımlar elde etmek ve çatlakları azaltmak;
2. Yüksek sıcaklıklarda daha katı veya sert karışımlar elde etmek ve tekerlek izi gibi kalıcı deformasyonları azaltmak;
3. Yapım, bakım ve onarım zamanında viskoziteyi düşürmek, karışımların işlenebilirliğini ve sıkışmasını iyileştirmek,
4. Karışımların dayanımını ve stabilitesini artırmak;
5. Karışımların aşınma direncini artırmak, kaplamalarda bitüm ile agrega arasında daha iyi adezyon sağlayarak agrega kayıplarını azaltmak;
6. Kaplamalarda düşük sıcaklık çatlaklarını azaltmak;
7. Karışımın yorulma direncini artırmak;
8. Yüksek/ yeterli akışkanlığa sahip karışımların sertleşmesini hızlandırmak,
9. Düşük performansa sahip bitümlü bağlayıcının kalitesini iyileştirmek, bu şekilde düşük performanslı bitümlü bağlayıcıların da kullanılmasına imkân sağlamak;
10. Yaşlanma ve oksitlenmeye karşı direnci artırmak, yaşlanmış bitümlü bağlayıcıların yenilenmesini/ gençleşmesini sağlamak;
11. Agregalar üzerinde daha kalın bir film tabakası oluşturmak, bu şekilde aralarındaki soyulmayı azaltmak;
12. Bitümlü bağlayıcının içinde bir katkı olarak kullanılabilirliğini ortaya koymak;
13. Terleme ve kuma olaylarını azaltmak;
14. Kaplamaların tabaka kalınlığını azaltmak;
15. Geliştirilmiş çatlak dolgusu sağlamak;
16. Yakıt döküntülerine karşı dayanım artışı sağlamak;
17. Kaplamaların ömür döngü maliyetini azaltmaktır.

Avrupa Asfalt Üstyapı Birliğinin (EAPA) 2014-2017 yıllarına ait verilere bakıldığında Avrupa Birliği ülkelerinin bitüm kullanma miktarı ülkemize göre düşük olmasına rağmen modifiye bitüm kullanma oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin Almanya'da 2017 yılında tüketilen bitüm miktarı 1,71 milyon ton olup bu miktarın %29,3'ü modifiye bitüm olarak kullanılmıştır. Ancak ülkemizde o yılda tüketilen bitüm miktarı 3,62 milyon ton olmasına rağmen sadece %2,8'i modifiye bitüm olarak kullanılmıştır. Bu rakamlar bize ülkemizde bitüm özelliklerini iyileştirmede en sık kullanılan modifikasyon işleminin gerekenden daha az yapıldığını göstermektedir (EAPA, 2021).

Esnek üstyapılarda, trafik yükü ve iklim koşullarının sebep olduğu deformasyonlar ve bunun sonucunda meydana gelen ekonomik ve çevresel kayıplar ele alındığında kullanılan bağlayıcının performans özelliklerinin iyileştirilmesi için modifikasyon işlemi zorunluluk haline gelmiştir.

Bu makalede literatürde yapılmış olan çalışmalarda katkı olarak kullanılan nano malzemeler ve bu katkıların bitümün fiziksel ve reolojik özelliklerine olan araştırılmış ve bu araştırmalar neticesinde elde edilen bulgular sunularak araştırmacılar için farklı bir bakış açısı oluşturulması amaçlanmıştır.

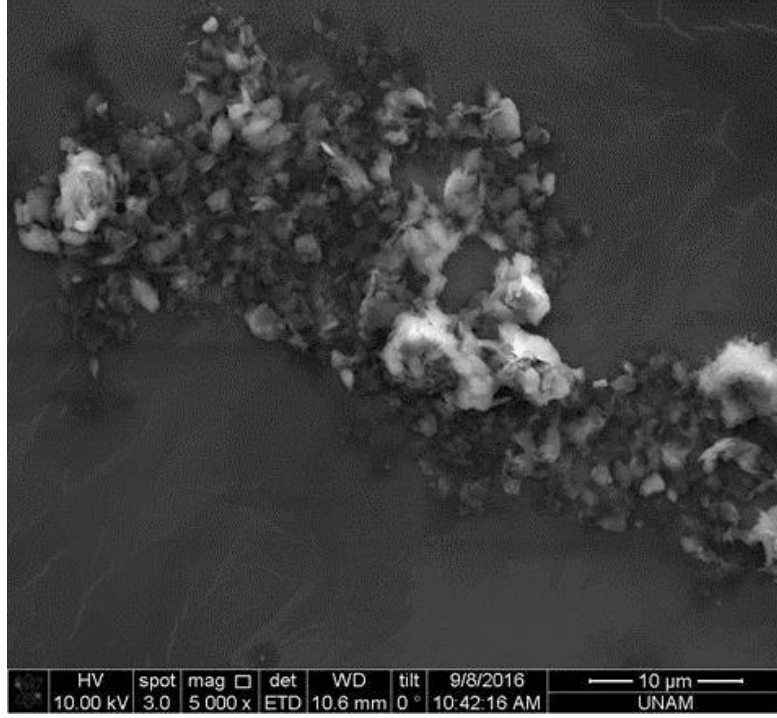
Bitüm Modifikasyonunda Kullanılan Nano Malzemeler ve Bitüm Üzerindeki Etkileri

Türkiye Asfalt Mütahhitleri Derneğinin (ASMÜD) yayınladığı raporda 2015 yılında Türkiye’de yol yapım çalışmalarında 2,7 milyon ton bitüm kullanıldığı ve bunun %3,9’unun modifiye edilmiş bitüm olduğu belirtilmiştir (ASMÜD, 2017). Avrupa Asfalt Üstyapı Birliğinin (EAPA) Avrupa Birliği ülkelerine ait 2009 yılı istatistiklerinde ise bitüm tüketiminin yaklaşık 16,5 milyon ton olduğu ve bu miktarın yaklaşık 1,5 milyon tonluk kısmının ise polimer modifiye bitüm olduğu görülmektedir (Zhu ve ark., 2014; EAPA, 2015). Ancak polimer katkıları bitümün dayanımı ve performansında iyileşme sağlamasına rağmen araştırmacılar %0,3-1 oranında katılan polimerlerin, %90 oranında emilimi azalttığını ortaya koymuşlardır (Fu ve ark., 2007). Bunun sebebi modifikasyon sonucunda oluşan polimerik fazın koruyucu bir katman oluşturmasıdır. Ayrıca modifikasyonda en çok kullanılan polimer olan Stiren-Butadien-Stiren (SBS) triblok kopolimerinin yüksek sıcaklığa olan duyarlılığı ve bitümle olan yoğunluk farkından dolayı depolanma sırasında karışım içerisinde ayrışma meydana getirmesidir (Fang ve ark., 2013). Polimerlerin bu tür dezavantajları sebebiyle araştırmacılar farklı katkı arayışına girmiş ve nano malzemeler üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

Nano malzemeler; boyutları 1 ile 100 nanometre arasında değişen partiküllerdir. Bir nanometre, metrenin milyarda biridir. Literatürde yapılmış olan çalışmalarda bitüm, nano malzemeler grubunda olan nanokiller, nano-SiO₂, nano-CaCO₃, nano-TiO₂, karbon siyahı nanotozu ve daha başka katkı malzemelerle modifiye edilerek, çeşitli testler uygulanmış ve bitümün reolojik ve fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda nano malzemelerle modifikasyonun bitümün özelliklerini iyileştirmesi açısından olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

Nanokil ve Çeşitleri

Kil mineralleri; doğada bol miktarda bulunan, su içeren, dane boyutu 0,002 mm’den daha küçük olan ve içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit mineralleri bulunduran sarı ve kırmızımsı turak renklerde tabakalı yapıya sahip alümina silikatlarıdır. Kil katmanlarının birbirinden ayrılmasıyla, geniş bir aktif yüzey (700-800 m²/g’a kadar) alanına sahip nanokiller meydana gelmektedir. Nanokillerin boyut yüksekliği 1 nm ve yüzey genişliği 100 nm ile 500 nm arasında değişmektedir. Normal killerle nanokilleri birbirinden ayıran temel kavram boyut farklılığıdır. Ayrıca organik monomer ve polimerlerle uyumlu hale getirilmesi için modifiye edilebilmektedir. Şekil 1’de görsel olarak verilen nanokil, aktif yüzeyinin geniş olması ve katmanlı yapısından dolayı bitümle yoğun bir etkileşime girebilmektedir (Yanga ve Tighe, 2013; Li ve ark., 2017).



Şekil 1. Nanokil SEM görüntüsü (Anonim, 2021)

Bitüm modifikasyonunda nanokil olarak en çok kullanılan montmorillonit, diğer nanokil çeşitlerinden olan klosoit ve bentoniti oluşturan temel kil mineralidir. Nanokil grupları içerisinde şişme, yani bünyesindeki suyu tutma özelliği en çok montmorillonitte görülmektedir. Kütlelerinin birkaç katı kadar suyu bünyesinde tutarak hacmini genişletebilmesi diğer özellikleri de önemli derecede etkilediği için şişme özelliği büyük önem taşımaktadır. Tabakalı yapıya sahip montmorillonitin tabakalarının arasında sodyum (Na) ve kalsiyum (Ca) katyonları bulunmaktadır. Bu katyonlar yer değiştirme özelliğine sahiptir ve yer değiştirme tepkimesi sonucu nanokil, farklı özelliklerde başka minerallere dönüşebilmektedir. Bu değişim miktarı ise 100 gramlık örnekte yer değiştirebilen katyonların mili eşdeğer miktarı olarak tanımlanır. Birimi meq/100 g'dır. Diğer bir nanokil çeşidi olan bentonit ise yapısında %50'den fazla montmorillonit içeren ve doğada bulunabilen bir mineraldir. Alüminyum ve magnezyum açısından zengin volkanik kayaların yıllar süren kimyasal ayrışması sonucu meydana gelmektedirler. Diğer nanokiller gibi geniş bir aktif yüzeye sahiptir. Bentonitler; Ca, Na ve Na-Ca montmorillonitlerden oluşmasına göre kimyasal özellikleri ve kullanım yerleri değişmektedir. Yüksek şişme kapasitesine sahip Na bentonit su ile temasta kendi hacminin 8-10 katı kadar şişerken, Ca- bentonitin ise şişme oranı 2-3 katı kadar olmaktadır. Bu tür killer sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile etkileşime girdiğinde, Na/Ca iyon yer değiştirmesi sonucunda şişme kapasitesi artırılabilir (MTA, 2019).

Killer, hidrofilik yani suyu seven bir yapıdadır. Su fazında oldukça iyi dağılmaktadırlar; ancak endüstriyel alanlarda kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Killerin organokillere dönüşmeleri, basit bir yer değiştirme tepkimesi

sonrasında gerçekleşir. Tepkime sonrasında kilin yüzeyi organofilik özellik kazanmakta ve organik fazlarda dağılması sağlanmış olmaktadır (Koroğlu, 2014). Klosoit ise montmorillonitin içerisindeki iyonların yer değiştirmesiyle elde edilen organik modifiye nanokildir. Birçok araştırmacı nanokillerin bu tür özelliklerinden faydalanılarak bitümün özelliklerini iyileştirme yoluna gitmiştir. Iskender (2016) yaptığı çalışmada nano boyutuna getirilen bentonit kilini kullanmış ve çeşitli organik katkıları kullanarak üç farklı türde nanokil elde etmiş ve bitümle modifiye etmiştir. Modifiye edilen bitümlerin soyulma, çatlama ve tekerlek izi gibi deformasyonlara karşı dirençleri test edilmiştir. Elde edilen nanokiller, nanokil A, nanokil B ve nanokil C olarak adlandırmış ve bu yeni nano malzemeleri her biri için %2, %3,5 ve %5 oranlarında bitümle modifiye ederek bitümdeki mekanik değişimleri incelemiştir. Marshall Stabilite ve Tekrarlı Sünme Testi yapılarak bu deneylerden elde edilen çekme dayanımı oranına göre karışımın neme karşı dayanımı araştırılmış ve nanokilin optimum değeri araştırılmıştır. Sonuçlara göre İndirekt Çekme Dayanımı, Marshall Stabiliteye göre daha düşük çekme dayanımı oranını vermiştir. Koşullandırma yöntemlerinden biri olan AASHTO T 283 yani "Sıkıştırılmış Bitümlü Karışımın Neme Bağlı Hasara Karşı Direnci" yöntemi neme karşı duyarlılığın tespitinde daha etkili olduğu gözlemlenmiş ve %2 nanokil miktarının efektif olduğu ortaya çıkmıştır. Yapılan analizler sonucunda nanokille modifiye edilen bitümün, saf bitüme göre oksidasyon ile yaşlanma, tekerlek izi, yorulma çatlama ve çekmeye karşı dayanımının iyileştiği ortaya çıkmıştır.

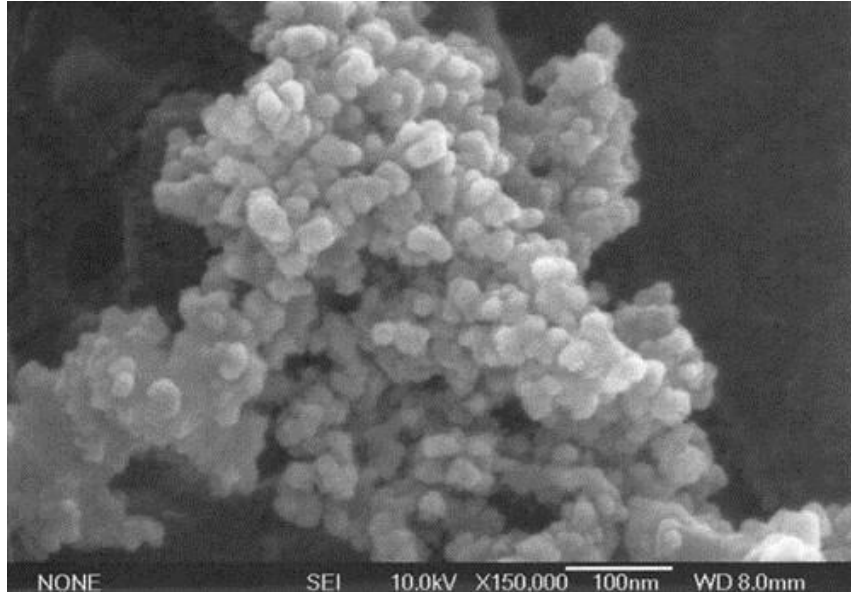
You ve ark. (2011), katkı olarak montmorillonite farklı iki organik katkı ekleyerek; nanokil A ve nanokil B adında iki yeni nanokil elde etmiş ve ağırlıkça %2 ve %4 oranında kullanarak bitümle modifiye etmiştir. Montmorillonite, %35-45 Dimetil Diyakilamine ekleyerek nanokil A, %35-45 Octadesylamine ve %0,5-5 Aminopopyl-Triethoxylane ekleyerek nanokil B elde etmiştir. Yapılan Dinamik Kesme Reometresi (DSR) testi sonucunda bitüm, %2 oranında nanokil A ile modifiye edildiğinde kompleks kesme modülü (G^*) %66 artmış, %4 oranında modifiye edildiğinde ise %125 artış göstermiştir. %2 ve %4 nanokil B eklenmesiyle G^* sırasıyla, %184 ve %196 oranında artmıştır. Kompleks kesme modülünde meydana gelen bu artış bize bitümdeki kopma uzamasının azaldığı ve kesme dayanımının iyileştiğini göstermektedir.

Yao ve ark. (2013), bitümü; nanomer 1,44p, karbon mikrofiber, modifiye edilmemiş nanokil, polimer modifiye nanokil olmak üzere dört farklı katkı malzemesi kullanarak modifiye etmiş ve karışımda meydana gelen değişimleri incelemiştir. Dinamik Kesme Reometresi (DSR) deneyi ile modifiye bitümlerin tekerlek izi ve yorulma çatlaklarına karşı dayanım ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) testi ile nano malzemelerin karışım içinde oluşturdukları mikro-yapı değişimini incelemiştir. DSR analizi sonuçlarında nano malzemenin G^* modülünü artırdığı ve dayanım performansını iyileştirdiği ortaya çıkmıştır. Çalışmada kullanılan polimer modifiye nanokilin dayanım performansında efektif olmadığı ancak kullanılan nanomer 1,44p, karbon mikrofiber, modifiye edilmemiş nanokil, katkılarının bitümün oksidasyon oranını azaltarak yorulma ve tekerlek izi çatlaklarına karşı direncin arttığı ortaya çıkmıştır.

Farias ve ark. (2016), organokil (OMMT), Cloisite® 20 A (CLO) ve Stiren-Butadien-Stiren (SBS) katkı malzemeleriyle ile bitümü modifiye etmiş ve karışımın performansını değerlendirmek için deneyler yapmıştır. Çalışmada yapılan DSR analizi sonucunda modifiye edilen bitümlerden, yüksek G^* modülü ve düşük faz açısı elde etmiştir. G^* modülünün yüksek çıkması, tekerlek izi deformasyonuna karşı dayanımın yüksek olduğunu göstermektedir. CLO'nun yüksek sıcaklıklarda depolama stabilitesini iyileştirdiği ortaya çıkmıştır. SBS/nanokil ve sadece SBS modifiyeli bitümler yakın sonuçlar vermiştir. Ancak ekonomik açıdan nanokiller daha uygun olduğu için SBS'e göre tercih edilebilir sonucunu çıkarmıştır.

Nanosilika (Nano-SiO₂)

Nanosilika, esas olarak silis kaynaklardan elde edilen inorganik bir malzemedir. Silikalar genelde sol-gel tekniği ile elde edilirler. Sol-gel metodu, düşük sıcaklıklarda çözültedeki kimyasal reaksiyonlar yoluyla inorganik bir polimer ağının sentezini içerir. Bazı koşullar altında örneğin büyüme kısıtlaması gibi durumlarda sol-gel yöntemiyle silika sentezi sırasında silika çökelir (Hassan ve ark., 2013).



Şekil 2. Nanosilika SEM görüntüsü (Anonim, 2021)

Nanosilika; ilaç, ilaç dağıtımı ve tarım gibi alanlarda kullanımı yaygındır. Esnek üstyapı alanında ise bitümün özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bir nano malzemedir. Nano-SiO₂'nin iyi dağılma kabiliyeti, stabilitesinin çok iyi olması ve aktif yüzeyinin geniş olmasının yanı sıra, saf bitümün performansını iyileştirdiği yapılan bazı çalışmalarla ortaya konulmuştur.

Ezzat ve ark. (2016), katkı malzemesi olarak silis tozundan, nanosilika ve pirinç çentiğinden ise nanokil elde ederek farklı oranlarda bitüm ile modifiye etmiş ve çeşitli testlerle bitümde meydana

gelen reolojik özellikleri incelemiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre nanokil, bitümün penetrasyonunu artırmış ve yumuşama noktasını düşürmüştür. Ancak nanosilika tam tersi etki göstermiştir. Sıcaklık artışı 150 °C'ye çıkarıldığında ise nanosilika ve nanokil için katılma oranı artırıldığında kıvam artmış, ancak nanokil eklenmiş bitümde belirli bir orandan sonra viskozitede azalma meydana gelmiştir. Son olarak, DSR sonuçlarına göre kullanılan tüm nano malzemeler, bitümde kalıcı deformasyona karşı dahayüksek direnç sağlayan belirgin bir iyileşme göstermiştir.

Balaa ve ark. (2018), nanosilikanın, polipropilen modifiyeli bitüm bağlayıcıların performans özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Polipropilenin ağırlıkça %5 oranda bitümle modifiye edilmesiyle elde edilen bitümlü bağlayıcıya %1-%4 arasındaki oranlarda nanosilika ekleyerek performans analizlerinden; Eğilme Dört Nokta Kiriş Yorulma, İndirekt Çekme Dayanımı ve İndirekt Çekme Rijitlik Modülü analizlerini yapmıştır. Yapılan analizler sonucunda nanosilika malzemesinin, polipropilen modifiyeli bağlayıcının yorulma dayanımını artırdığı ve nanosilika malzemesinin, polimer modifiyeli bağlayıcıların performans özelliklerini iyileştirmede önemli bir etkiye sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

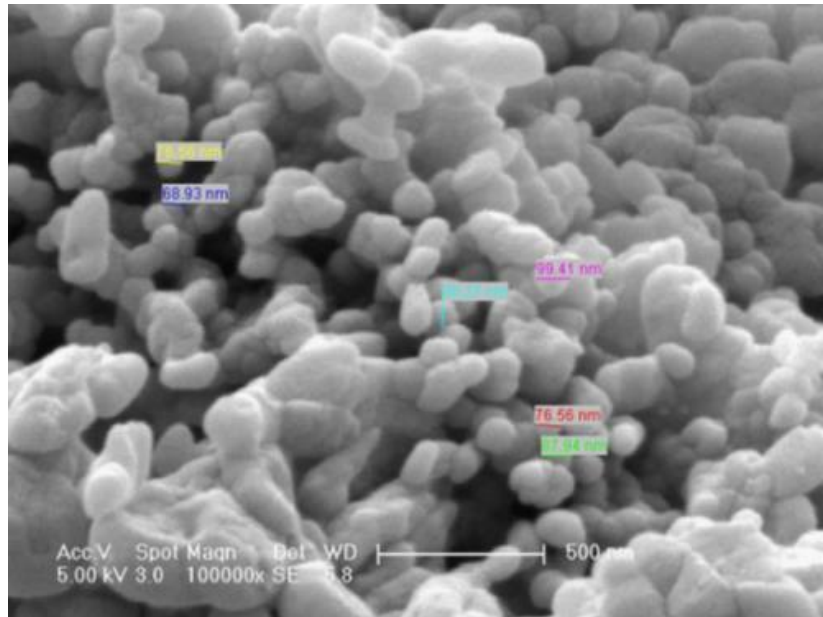
Yusoff ve ark. (2019), polimer modifiye bitümü (PMB), %2, %4 ve %6 oranlarda nanosilika ile modifiye ederek bitümün tekerlek izi, yorulma ve yaşlanmaya karşı dayanımı ve viskoelastik özelliklerine olan etkisini çeşitli performans deneyleri yaparak araştırmıştır. Deneyler, yaşlandırılmış ve yaşlandırılmamış nanosilika modifiyeli PMB numuneler üzerinde yapılmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X Işın Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Dinamik Kayma Reometresi (DSR); sırasıyla modifiye bitümün, mikro yapısını ve reolojik özelliklerini belirlemek için kullanmıştır. Sonrasında DSR ile elde edilen kompleks kesme modülü ve faz açısı değerlerini kullanarak Çok Katmanlı Algılayıcı Sinir Ağı Modeli ile modifiye edilmiş PMB'nin kompleks kesme modülü ve faz açısı değerlerini en iyi tahmin edebilen algoritmalar araştırmıştır. Yapılan testler sonucunda %6 oranında nanosilika ile modifiye edilen PMB'lerin viskoelastik özelliklerinin iyileştiği ve yaşlanmayı geciktirdiği ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklıklarda, karışımın kompleks kesme modülünde belirgin bir artışın meydana gelmesiyle nanosilikaların yorulma çatlakları ve tekerlek izi deformasyonlarına karşı daha yüksek direnç sağladığı ortaya çıkmıştır.

Saltan ve ark. (2017), bitümlü sıcak karışım (BSK) ile %0,1; %0,3 ve %0,5 oranlarında nanosilika malzemesini modifiye ederek tekerlek izi, yaşlanma, yorulma, süneklik ve neme karşı dayanım performanslarını belirleyerek kıyaslamalar yapmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile modifiye bitümlerin görüntüleri alınarak nanosilikanın bitüm içerisindeki dağılımı incelenmiştir. PG 64-22 kullanılarak modifiye edilen bitümlü sıcak karışımlarına önce Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT) ve Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV) ile kısa dönem ve uzun dönem yaşlandırma işlemini uygulamıştır. Sonrasında saf bitüm ve modifiye bitümler üzerinde Dinamik Kesme Reometresi (DSR), Eğilme Kiriş Reometresi (BBR), Dönel Vizkozimetre (RV) ve Modifiye Lottman testleri yapılarak karşılaştırmalar yapılmış ve en iyi performansı gösteren modifikasyon

oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca Superpave tasarım esaslarına göre belirlenen optimum bitüm oranında, modifikasyon sonucundameydana değişimler incelenmiştir. Optimum bitüm oranı ise baz bitümde %4,5 çıkmış ancak %0,3 ile modifiye edilen bitümde bu oran %4,44 çıkmıştır. Elde edilen sonuçlara göre %0,3 oranında kullanılan nanosilika'nın tekerlek izi, yaşlanma, süneklik, neme karşı dayanımda ve optimum bitüm oranı belirlemede diğer uygulanan oranlara ve baz bitüme göre daha iyi performans gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Nano Kalsiyum Karbonat (Nano-CaCO₃)

Kalsiyum karbonat; kalsit, aragonit ve vaterit gibi üç farklı susuz formda bulunmaktadır. Standart koşullarda kalsit, kalsiyum karbonatın en kararlı formudur. Kalsiyum karbonat; mürekkep, eczacılık, plastik, elektronik, optik, kağıt ve seramik gibi çeşitli endüstrilerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, termoplastiklerde kullanılan dolgu malzemelerinin %80'inden fazlası kalsiyum karbonattır. Kalsiyum karbonatın dolgu malzemesi olarak kullanılması maliyeti önemli ölçüde azaltmakta ve genelde kompozit malzemenin fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir. Şekil 3'te görsel olarak verilen nano kalsiyum karbonatın temel maddesi nano kalsittir. Nano kalsit ise yeniden kristallenme yöntemi ile üretilmektedir. Doğadan çıkarılan CaCO₃ minerali yaklaşık 900 °C sıcaklıkta kalsiyum oksite (CaO) dönüştürülür; kalsiyum oksitin su ile hidrasyonu sonucu kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) elde edilir. Ca(OH)₂ içerisinde karbondioksit (CO₂) geçirilerek yeniden kristallendirme yöntemiyle CaCO₃ elde edilmiş olur. Hammaddeler kolaylıkla doğada bulunabildiği ve maliyeti düşük olduğu için endüstriyel ölçekte yeniden kristallenme ile istenen özelliklerde CaCO₃ elde edilebilmektedir (Anonim, 2019).



Şekil 3. Nano Kalsiyum Karbonat SEM Görüntüsü (Gök,2011)

Liu ve ark. (2016), ham bitümü önce %6 oranında polietilen (PE) ekleyerek modifiye etmiş daha sonra polietilen ile modifiye ettiği bitümü yine aynı oranda (%6) nano-CaCO₃ ile modifiye etmiştir. Modifiye edilen her iki bitüm üzerinde fiziksel ve reolojik özelliklerini belirlemek için çeşitli deneyler yapmış ve performanslarını karşılaştırmıştır. Nano kalsiyum karbonatın eklenmesiyle bitümün yumuşama noktasında artış, penetrasyonunda ise azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Oluşan bu değişimler sonucunda, PE modifiyeli bitüme ilave edilen nano-CaCO₃ katkısının, bitümün yüksek sıcaklık stabilitesini ve düşük sıcaklıkta çatlama direncini olumlu yönde etkilediği ortaya çıkmıştır.

Ghanoon ve ark. (2020), PG64-22 bitümü, %2, %4 ve %6 oranlarda nano-CaCO₃, nanokil ve %3 Stiren-Butadien-Stiren (SBS) katkı malzemeleriyle ağırlıkça ayrı ayrı ve farklı kombinasyonlar yaparak modifiye etmiştir. Bu çalışma modifiye edilen bitümün; reolojik özelliklerinde meydana gelen değişimleri, tekerlek izi ve düşük sıcaklıklardaki performansını araştırmak için yapılmıştır. Numuneler üzerinde Dinamik Kayma Reometresi (DSR) ve Çoklu Gerilme Sürünme Geri Kazanımı (MSCR) testleri yapılmıştır. Analizler sonucunda nanokilin optimum %6 oranında katılmasıyla bağlayıcının reolojik özelliklerini ve tekerlek izi direncini iyileştirdiği ortaya çıkmıştır. MSCR analizine göre en düşük stres duyarlılığı, artan sıcaklıkta %2 ve %6 nanokil modifiyeli bitümde ortaya çıkmıştır. %3 SBS katkısının bitüme yapmış olduğu etki, nanokilin yaptığı etkiye yakın olmasa da bitümün özelliklerini geliştirmekte iyi sonuç vermiştir. Çalışma sonucunda bitüm modifikasyonunda kullanılan ve en iyi sonucu veren %3 SBS, %4 nanokil ve %6 nano-CaCO₃ kombinasyonu olmuştur. Ek olarak kombinasyonlar içerisinde bulunan nano-CaCO₃, nanokile göre daha efektif bir performans göstermiştir.

Hao ve ark. (2012), bitüm modifikasyonunda nano kalsiyum karbonatı %3, %6 ve %9 oranlarda kullanmış, çeşitli deneyler yaparak bitümün, penetrasyon, duktilite, yumuşama noktası, dinamik stabilite değerlerini araştırmıştır. Yapılan deneyler sonucunda karışımın özelliklerini iyileştirmede en iyi katkı oranı %6 olarak belirlenmiştir. Marshall Stabilite deneyinden elde edilen verilere göre nano kalsiyum karbonat bitümün stabilite değerini düşürmüştür ancak suya karşı dayanımını iyileştirmiştir. Nano kalsiyum karbonat karışımın dinamik stabilitesinde iyileşme sağlamasıyla yüksek sıcaklık performansında geliştiğini göstermiştir. Ayrıca bitümün penetrasyon ve duktilite özelliklerini iyileştirmiş ve yumuşama noktasını düşürdüğü ortaya çıkmıştır.

Karbon Siyahı Nanotozu

Karbon siyahı, gaz veya yağ gibi hidrokarbon yakıtların yüksek sıcaklıklarda (1320 °C ile 1540 °C) bozunmasıyla elde edilen hidrokarbon buharında bulunan elementel karbonun bir yüzeyde toplanması sonucu elde edilmektedir. Lastik endüstrisinde kauçuğu güçlendirmek için kullanılmaktadır. Ayrıca bu malzemenin kullanıldığı alanlar arasında; yüzey kaplamaları, baskı mürekkepleri, taşıyıcı ve konveyör bantlar, siyah poşetler, araba yedek parçaları ve taşıt lastikleri

sayılabilir. Şekil 4'te örneği gösterilen karbon siyahı nanotozu; 10-500 nanometre (nm) boyutunda ve %98 ile %99,7 oranlarında karbon içeren küresel parçacık formdadır. Yüzey alanları 10 m²/g ile 300 m²/g arasında değişmektedir. Kullanılan hammaddeye, yanma koşuluna ve ısıl ayrışmaya bağlı olarak birçok karbon siyahı derecesi vardır (MEB, 2020).

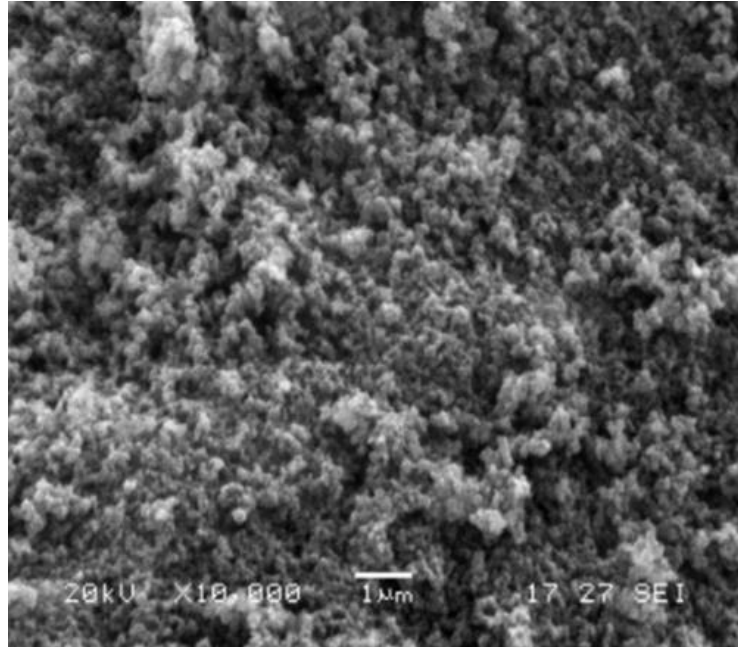
Üretim tekniğine göre dört farklı karbon siyahı tanımlanmaktadır;

- Fırın Siyahları (Furnace Black); hidrokarbonların ön ısıtmadan geçirilerek içerisinde az miktarda oksijen bulunan fırınlarda 1200-1700 °C sıcaklıkta yakılması ile elde edilmektedir. Elde edilen ürün önce filtrelenir, daha sonra siklon ayırıcılardan geçirilerek uçucu gazlardan ayrılır ve kurutulur. Tanecik büyüklüğü 18-85 nm arasında değişmektedir. Fırın siyahları, kauçuk sanayisinde kullanılan temel karbon siyahıdır (MEB, 2020).

- Kanal (Baca) Siyahları (Channel Black); doğal gazın demir plakalar üzerinde kısıtlı oksijen ile yakılmasından elde edilmektedir. Bu yöntemle üretilen karbon siyahının verimi düşük olmakla beraber çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bu sebepten dolayı sınırlı olarak üretilmektedir. Tanecik büyüklüğü 15-40 nm arasındadır. İçerdiği oksijen miktarı ise %2,5-%3,5 arasındadır (MEB, 2020).

- Termal Siyahları (Thermal Black); doğal gazın havasız ortamda 1300 °C civarında ısıl parçalanması ile üretilmektedir. Bu grupta üretilen karbon siyah taneleri orta büyüklüktedir (MEB, 2020).

- Asetilen Siyahı; Asetilenin 800–1000 °C'de ekzotermik bozunma sonucu elde edilir (MEB, 2020).



Şekil 4. Karbon Siyahı Nanotozu SEM Görüntüsü (Öztürk, 2020)

Tanzadeh ve ark. (2020), petrokimyasal atıkların geri dönüştürülmesiyle karbon siyahı (CB) ve mikro-karbon siyahı nanotozu (NCB) üretmiştir. PG64-22 sınıfında olan bitümü, ağırlıkça %3, %5, %7 ve %10 olan karbon siyahı (CB) ve ağırlıkça %1, %3, %5 ve %7 nano-CB (NCB) ile modifiye etmiştir. NCB parçacıklarının yapısını, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Dinamik Işık Saçılım testi kullanarak incelemiştir. Ayrıca modifiye bitümde, NCB ve CB partiküllerinin serbest yüzey enerjisi parametreleri ve neme karşı dayanım üzerindeki etkileri araştırmıştır. Serbest Yüzey Enerjisi (SFE) metodu kullanılarak kohezyon ve adezyon gibi yüzey serbest enerji parametreleri tanımlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda CB ve NCB partiküllerinin, modifiye bitümün penetrasyon indeksini ve sertlik modülünü artırdığı ortaya çıkmıştır. Toplam serbest yüzey enerjisinin, %10 CB parçacıklarıyla %50 ve %7 NCB parçacıklarıyla ise %80 kadar arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NCB kullanılan modifiye bitümün serbest yüzey enerjisinin yüksek olması agreganın bitümden ayrılması için gereken enerjinin yüksek olduğunu kısaca adezyonun CB modifiyeli bitüme göre daha iyi olduğunu göstermiştir. Adezyonun yüksek olması karışımın neme karşı dayanımının artmasını ve depolama stabilitesinin yüksek olmasını sağlamaktadır.

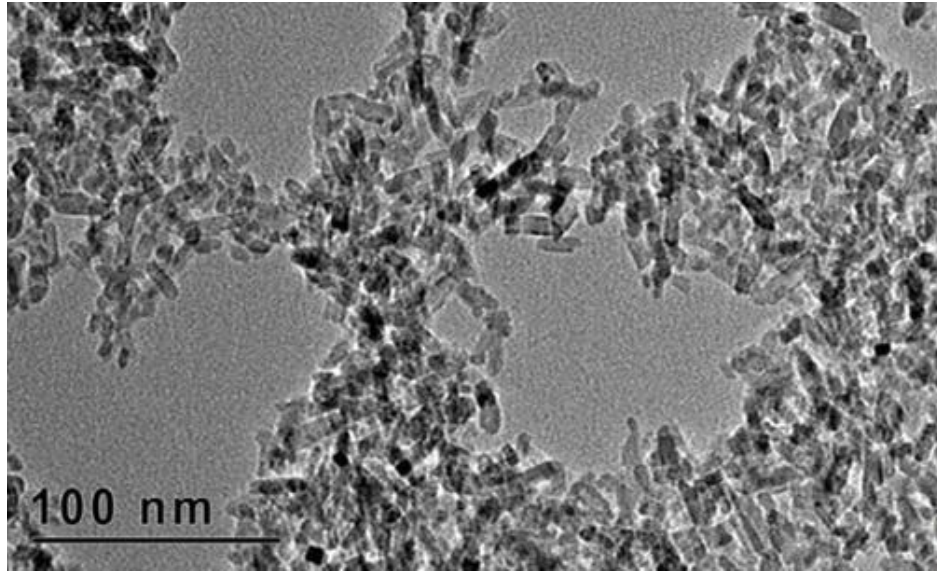
Tanzadeh ve ark. (2020), ömrünü tamamlamış lastiklerden elde edilen kauçuğu piroliz işleminden geçirerek karbon siyahı (CB) malzemesini üretmiştir. Sonrasında ise CB partiküllerinden karbon siyahınanotozu (NCB) elde etmişlerdir. CB ve NCB partiküllerinin boyutları ve karışım içerisindeki dağılımını gözlemlmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Sonrasında PG64- 22 sınıfında olan bağlayıcıyı farklı CB ve NCB oranları ile modifiye etmiştir. Modifiye bitümün viskozite ve nem duyarlılığında meydana gelen değişimleri incelemiştir. Temel bitüm testleri yaparak modifiye bitümün penetrasyon indeksini ve rijitlik modülünü hesaplamıştır. Farklı oranlar kullanılarak modifiye edilen bitüm ve agregaların (kuvarsit, granit, kireçtaşı ve kumtaşı) farklı kombinasyonları arasındaki kohezyon ve adezyon durumunu Serbest Yüzey Enerjisi (SFE) metodu kullanarak araştırmıştır. Sonuçlar, CB ve NCB partikülleriyle modifiye edilen bitümün penetrasyon indeksi ve sertlik modülünün artırmıştır. Ayrıca SFE' den elde edilen verilere göre kireçtaşı ve kuvarsit en düşük adezyonu göstermiş ve kumtaşının ıslak koşullarda en yüksek yapışmayı sağladığı görülmüştür. Kuru koşullarda ise CB ve NCB'nin karışımdaki oranı arttıkça agrega-bitüm arasındaki adezyonun kuvvetlendiği gözlemlenmiştir. Uyumluluk parametresi (CP) verilerine göre kireçtaşı ve kuvarsitin en uyumlu agrega-bitüm yapısına sahip olduğu CB ve NCB yüzdelерinin artmasıyla, CP değerinin yükseldiği ortaya çıkmıştır.

Raji ve ark. (2018), karbon siyahı nanotozunu (CBNP) PG58-22 sınıflı bitümle modifiye etmiştir. Modifikasyon için CBNP katılma oranı %5 ile %10 olarak belirlemiş ve performanslarını ölçmek için çeşitli deneyler yapmıştır. Penetrasyon, düktilite, depolama stabilitesi, yumuşama noktası, Dinamik Kesme Reometresi ve Pnömatik Adezyon deneyleri yapılarak modifikasyon sonucunda

karışımında meydana gelen tekerlek izi, yapışma, neme karşı dayanım ve depolama sırasında meydana gelen ayrışma durumları incelenmiştir. Araştırmalar sonucunda depolama stabilitesi deneyinde %5 ve %10 oranında katkılarla modifiye edilen ayrı ayrı silindirik kabın içerisine yerleştirilen bitümün, alt ve üst kısımlarından alınan numunelerin arasındaki sıcaklık farkı %5 için 1 °C ve %10 için 1,3 °C çıkmıştır. BS EN 13399 şartnamesine göre yapılan bu deneyde depolama stabilitesi için alt ve üst kısımdan alınannumunelerin arasındaki sıcaklık farkının 2,5 °C geçmemesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada sıcaklık farkının 2,5 °C'yi geçmediği ve CBNP malzemesinin stabil şekilde davrandığı ortaya çıkmıştır. Diğer deneyler sonucunda %10 oranında kullanılan CBNP modifiyeli bitümün tekerlek izi, adezyon ve nemekarşı dayanım performanslarını iyileştirdiği ortaya çıkmıştır.

Nano Titanyum Dioksit (Nano-TiO₂)

Titanyum dioksit, oksijen ile titanyumun tepkimesi sonucunda oluşan bir mineraldir. Bu mineral doğal halde ya da rafine edilerek işlenmektedir. Doğada, anataz ve rutil olmak üzere farklı kristaller halinde olsa da işlendiğinde, öğütülerek toz haline getirilmektedir. Titanyum dioksit; boya, plastik, mürekkep, kauçuk ve kozmetik ürünlerinde beyazlatma amacıyla ve beyaz renkli olan; un, şeker, sakız ve tuz gibi ürünlerin, daha parlak ve beyaz görünmesi için kullanılmaktadır. Ayrıca UV ışınlarına karşı duyarlı olan gıdalarda ise, gıdanın raf ömrünü uzatmak ve bozulmayı önlemek için kullanılmaktadır (Anonim, 2021).



Şekil 5. Nano Titanyum Dioksit SEM Görüntüsü (Anonim, 2021)

Şekil 5'te görülen nano titanyum dioksit, %80 anataz ve %20 rutilden oluşmakta, özgül yüzey alanı yaklaşık 50 m²/g ve ortalama boyutu ise 21 nm'dir. Nano-TiO₂, sıradan titanyum dioksit (TiO₂) ile karşılaştırıldığında %500 daha yüksek yüzey alanı ve %400 daha az ışık geçirme özelliğine sahiptir (Anonim, 2021).

Shafabakhsh ve ark. (2015), katkı malzemesi olarak çelik cüruf içeren bitümlü sıcak karışımın deformasyona karşı performansını daha fazla iyileştirmek için nano-TiO₂ ve nano-SiO₂ malzemeleri ile modifiye etmiş, mekanik ve reolojik özelliklerini incelemiştir. Karışımın reolojik özelliklerini belirlemek için penetrasyon, yumuşama noktası, süneklik testi, Dönel Viskozimetre (RV) ve Dinamik Kesme Reometresi (DSR) deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin yanı sıra ham ve modifiye edilmiş bağlayıcılarda optimum bitüm içeriğini belirlemek için bitüm karışımına Marshall Stabilitate testi yapmıştır. Kalıcı deformasyonlara karşı direnci ölçmek ve mekanik özelliklerindeki değişimleri incelemek için asfalt beton karışımları üzerinde Tekrarlı Eksenel Yük (RLA) ve Nottingham Asfalt Testi (NAL) yapılmıştır. Yapılan analizlerde, nano-TiO₂ ve nano-SiO₂ ile modifikasyon sonucunda bitümün reolojik özelliklerinde iyileşme meydana geldiği, dayanım ve viskozitenin sırasıyla ortalama %30 ve %109 artarken penetrasyon derecesini düşürdüğü ve yüksek sıcaklık ve gerilme altında karışımın sünek davranışını iyileştirdiği ortaya çıkmıştır.

Zheng ve ark. (2019), güçlü güneş ultraviyole (UV) radyasyonuna, yüksek sıcaklık ve nem dalgalanmalarına direnmek için önerilen nano titanyum dioksit (nano-TiO₂) malzemesini farklı oranlarda (%2, %3, %4) yüksek elastisiteli bitüm (HEA) ile modifiye etmiştir. Modifiye edilmiş HEA'nın performans özelliklerini karşılaştırmak için SBS modifiyeli bitüm kullanılmıştır. Modifiye edilmiş HEA (MHEA) ve HEA karışımlarının performansını araştırmak için birçok laboratuvar çalışması yapmıştır. Elde edilen bu iki karışımın reolojik özellikleri; Dinamik Kesme Reometresi ve Eğilme Kirişi Reometresi deneyleri, UV ışınlarına karşı yaşlanma direnci etkilerini; UV yaşlanma testi ve kaplama performanslarını ise tekerlek izleme testi, Üç Nokta Bükme Kiriş Testi ve Marshall Daldırma testi yapılarak araştırılmıştır. Ayrıca, tekerlek izi direnci, düşük sıcaklıkta çatlama direnci, nem kararlılığı ve donma-çözünme direnci gibi deformasyonlara karşı performansını araştırmıştır. Elde edilen verilere göre, nano-TiO₂ ilave edilmesiyle HEA bitümün yüksek sıcaklık özelliklerini ve UV yaşlanma direncini iyileştirebileceği görülmüştür. Katkı olarak kullanılan nano titanyum dioksitin, HEA bitümünün kaplama performansını, tekerlek izi direnci, düşük sıcaklıkta çatlama direnci ve donma-çözülme gibi etkileri, Stiren-Butadien-Stiren (SBS) ile modifiye edilen HEA karışımlarına oranla yaklaşık iki katınakadar iyileştirebildiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca kaplamalarda meydana gelen kısa dönem termal oksidasyona karşı direnci artırdığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar, MHEA karışımının yüksek rakımlı bölgelerdeki bitümlü kaplamalarda uygulanmasının büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Günay ve Ahmedzade (2020) ise bitümü %2 ve %4 oranlarında nano-TiO₂ ve aynı oranlarda nano-TiO₂ ile %3 Stiren-Butadien-Stiren (SBS) birlikte kullanarak modifiye etmiş ve bağlayıcıda meydana gelen değişimleri ve performansları incelemiştir. Modifiye edilen bağlayıcılar üzerinde fiziksel değişimleri incelemek amacıyla yumuşama noktası ve penetrasyon testleri gibi geleneksel test yöntemlerini uygulamıştır. Reolojik karakterizasyonları, zaman-sıcaklık süper-pozisyon prensibi ile kompleks viskozite, depolama (elastik) modülü (G') ve kayıp (viskoz) modülü (G'')

ana eğrilerinin oluşturulmasıyla analiz etmiştir. Ayrıca Superpave tasarım deneyleri içerisinde yer alan ve bağlayıcıların kısa süreli yaşlanma davranışını simüle eden Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT), yüksek sıcaklık performans derecesini (PG) belirlemek için Dinamik Kesme Reometresi (DSR) deneyleri yapılmıştır. Daha sonra yüksek sıcaklık performans sınıfları için önerilen bir yöntem olan Çoklu Gerilme Sürünme Geri Kazanımı (MSCR) testi, kısa süreli yaşlandırılmış bitüme uygulanmıştır. Superpave deneyleri ve MSCR testi uygulanan baz bitüm ve nano modifiye bitümlerin performansları karşılaştırmıştır. Elde edilen bulgulara göre, nano-TiO₂ ilavesi sonrası kısa dönem yaşlanma sırasında meydana gelen kütle kaybını azaltmış ve baz bitüme göre daha iyi kısa dönem yaşlanma performansı göstermiştir. Ancak MSCR analizine göre sadece nano-TiO₂ ile modifiye edilen bağlayıcıda elastiklik özellikleri üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür. SBS modifiyeli bitüm elastiklik özellikleri geliştirmede daha etkin rol oynamıştır. Her iki katkı malzemesinin birlikte kullanılması ile oluşturulan nanokompozit katkısının sadece SBS katkılı modifikasyona kıyasla daha iyireolojik özelliklere sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Nano Malzemelerle Modifiye Edilen Bitüm için Uygulanan Metotlar

Nano malzemelerle modifiye işleminde, katkılar ile bitümün karıştırılması ve birbiri içinde çözünmesinin sağlanması gerekir. Ancak nano malzemeler ve bitümün kimyasal yapısı, yoğunluğu ve viskozitesinin farklı olmasından dolayı bu işlem farklı şekillerde yapılmaktadır. İki çeşit karıştırma işlemi bulunmaktadır. Bunlar; kuru karıştırma ve çözücüyle karıştırma metotlarıdır. Çözücü ile karıştırma işlemine örnek verilecek olursa You ve ark. (2011), modifikasyonda kullandığı nanokillerin bitüm ile daha homojenize bir şekilde karışması için çözücü olarak organik katkı olan izopropanol kullanmıştır. Ancak bu karıştırma yönteminde katkının bitüm içerisinde daha çok çözünmesine etkisi olsa da daha çok katkı miktarı ve enerji harcanmasına sebep olduğu için pek fazla tercih edilmemektedir(Faramarzi ve ark., 2015).

Nano malzemeler belirli bir sıcaklıkta ve sürede yüksek karıştırma hızı ile homojen bir dağılım elde edilene kadar karıştırılarak modifiye edilmektedir. Yapılan araştırmalarda karıştırma sıcaklığı genellikle 130 °C ile 170 °C arasında değişmekte, karışım hızı 1500-4000 rpm (dk/devir) ve karışım süresi ise kullanılan katkının bitüm içerisindeki dağılımına bağlı olarak 45 ile 180 dakika arasında uygulanmaktadır. Örnek verilecek olursa Saltan ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada nanosilika tozunu 160 °C sıcaklıkta, 4000 rpm hızda ve 2 saat boyunca homojenize olacak şekilde bitümlerle karıştırmıştır. Bitümün modifiye edilmeden önce ve sonra kimyasında meydana gelen değişimler ve dağılımın homojenliği ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X Işın Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) gibi deneylerle incelenmiştir.

Modifiye bitüm elde edildikten sonra karışımın fiziksel, reolojik ve kimyasal yapısını incelemek için çeşitli deneyler yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda reolojik özelliklerin belirlenmesi için Superpave testleri kullanılmıştır. Dinamik Kesme Reometresi (DSR); modifiye bitümün orta ve yüksek sıcaklıkta viskoz ve elastik davranışını incelemek ve deney sonucunda elde edilen kompleks

kesme modülü ve faz açısı değerleri ile karışımın tekerlek izi ve yorulma çatlakları gibi deformasyonlara karşı dayanımı belirlemek için yapılmaktadır. Eğilme Kiriş Reometresi (BBR) ise karışımların düşük sıcaklıkta sünmerijitliğini belirleyerek düşük sıcaklık çatlaklarına karşı dayanım performansını ölçmektedir. Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT) ve Basıncılı Yaşlandırma Kabı (PAV) deneyleri bitümün ya da karışımların taşıma veya serme esnasında meydana gelen kısa dönem yaşlanma ve kaplama yapıldıktan sonra servis ömrü boyunca oluşan uzun dönem yaşlanmayı temsil etmektedir. İndirekt Çekme Dayanımı, Modifiye Lottman ve Serbet Yüzey Enerjisi analizleri ile nano malzemelerin karışımda nem duyarlılığına karşı gösterdiği etki belirlenmiştir. Dönel Viskozimetre ve Pnömatik Adezyon deneyleri ile modifiye bitümün viskoz özellikleri belirlenerek karışımların adezyon ve kohezyon performansları değerlendirilmiştir.

Literatürde bitüm modifikasyonu çalışmalarında kullanılan nano malzemelerin karışımın performansına etkisi son yıllarda sıkça araştırma konusu olmuştur. Yapılan analizler sonucunda kullanılan nano malzemeler, karışımların düşük ve yüksek sıcaklık etkileri sonucunda meydana gelen tekerlek izi, yorulma ve termal çatlama dayanımlarına karşı direnç sağladığı ortaya çıkmıştır. Neme karşı dayanımda ise nano-CaCO₃, nano-SiO₂ ve nanokiller karışımda yüksek performans göstermiştir. Nano malzemelerin geniş yüzey alanına sahip olmaları bitüm içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı nano malzemeler karışımın adezyon ve kohezyon özelliklerini artırarak asfalt betonlarında bitümün agregaya daha iyi yapışmasını sağlamaktadır. Nanokil, nano-TiO₂ ve nano-SiO₂ gibi malzemeler oksidasyon ile yaşlanmaya karşı direncinde yüksek performans göstermiştir. Kullanılan nano malzemelerin hepsi kompleks kesme modülünü artırmış ve karışımların reolojik özelliklerinin iyileşmesini sağlamıştır.

Sonuçlar

Bu çalışmada farklı nano malzemeler kullanılarak yapılan bitüm modifikasyonu sonucunda bitümün fiziksel ve reolojik yapısında meydana gelen değişimler incelenmiştir. İnşa edilen esnek üstyapıların her koşulda dayanımının iyi olması ve servis ömrünün uzun olması beklenir. Ancak saf bitüm her zaman bu beklentiyi karşılayamamakta ve servis ömrünü tamamlayamadan deformasyona uğramaktadır. Bu sebepten dolayı üstyapı kaplamasını oluşturan bitümü farklı katkı malzemeleri ile modifiye etmek bir ihtiyaç haline gelmiştir. Nanoteknolojinin gelişmesiyle, üretilen ve farklı alanlarda kullanılan nano kalsiyum karbonat, nano titanyum dioksit, nanosilika ve nanokil gibi malzemeler esnek üstyapılarda da kullanılmış ve incelemeler sonucunda kullanılan her bir malzeme bitümün; tekerlek izi, yorulma çatlakları, termal çatlak ve nem hasarı gibi deformasyonlara karşı dayanımını iyileştirdiği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre kullanılan nano malzemeler içerisinde nano-SiO₂ nem hasarlarına karşı en iyi dayanımı göstermiş, nano-TiO₂ ise hem oksidasyon hem de UV ışınlarından dolayı karışımda meydana gelen yaşlanmalara karşı direnci iyileştirmiştir. Bazı çalışmalarda ise yaygın olarak kullanılan polimerler ile nano

malzemelerin karşılaştırılması yapılmış ve nano malzemelerin performansının daha üstün olduğu ve polimerlere göre daha ekonomik olduğu belirtilmiştir.

Kil rezervuarı yüksek olan ülkemizde nanokil üretimi ve bitüm modifikasyonunda üstyapıyı iyileştirme adına kullanımının teşvik edilmesiyle üstyapıda deformasyonlar azaltılarak servis ömrünü tamamlayabilmesi sağlanacak bu sebepten dolayı bakım ve onarım maliyeti düşürülerek ülke ekonomisine katkıda bulunulmuş olacaktır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye % 100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- ASMÜD. Karayolu ağının kaplama tipine göre oranı. <http://www.asmud.org.tr/>, Erişim tarihi: 25.02.2020.
- ASMÜD. Türkiye'de son 5 yılda yapılan asfalt uygulamaları ve bitüm tüketimi, <http://www.asmud.org.tr/asfalt.php?sayfa=26>, Erişim tarihi: 21.08.2017.
- Balaa N., Napiaha M., Kamaruddina I. Effect of nanosilika particles on polypropylene polymer modified asphalt mixture performance. *Case Studies in Construction Materials* 2018; 8: 447– 454. <https://www.choko.asia/nano-silica.html>, Erişim tarihi: 01.03.2021.
- EAPA. Asphalt in Figures Archive, <https://eapa.org/asphalt-in-figures-archive/>, Erişim tarihi: 28.04.2021.
- EAPA. Asphalt Institute, The Bitumen Industry - A Global Perspective Production, chemistry, use, specification and occupational exposure. 3 Basım. USA, ARRB Group Limited, 2015.
- Ezzat H., El-Badawy S., Gabr A., Zaki ESI., Breakah T. Evaluation of asphalt binders modified with nanoclay and nanosilica. *Proc. Eng.* 2016; 143: 1260-1267.
- Fang C., Yu R., Liu S., Li Y. Nanomaterials applied in asphalt modification: a review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2013; 29: 589-594.
- Famarzi M., Arabani M., Haghi AK., Mottaghitalab V. Carbon nanotubes modified asphalt binder: preparation and characterization. *Int. J. Pavement Res. Technol* 2015; 8(1): 29-37.
- Farias LGAT., Leitinho JL., Amoni BC., Bastos JBS., Soares JB., Soares SA., Sant'Ana HB. Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. *Construction and Building Materials* 2016; 125: 873-883.
- Fu H., Xie L., Dou D., Li L., Yu M., Yao S., Storage stability and compatibility of asphalt binder

- modified by SBS graft copolymer. *Construction and Building Materials* 2007; 21: 1528-1533.
<https://www.gelgez.net/nanoteknoloji-parcacigi-titanyum-dioksit-nedir/>, Erişim tarihi: 25.02.2021.
- Ghanoon SA., Tanzadeh J., Mirsepahi M. Laboratory evaluation of the composition of nano-clay, nano-lime and SBS modifiers on rutting resistance of asphalt binder. *Construction and Building Materials* 2020; 238: 117592.
- Gök SB. Nano kalsiyum karbonat eldesi ve α -Amilaz enziminin immobilizasyonunda kullanılması. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı, Yüksek lisans tezi, İstanbul, Türkiye, 2011.
- Günay T., Ahmedzade P. Physical and rheological properties of nano-TiO₂ and nanocomposite modified bitumens. *Construction and Building Materials* 2020; 243: 118208.
- Hao X., Zhang A., Yang W. Study on the performance of nano calcium carbonate modified asphalt concrete AC-13. *Advanced Materials Research*. 2012; 450-451.
- Hassan AF., Abdelghny AM., Elhadidy H., Youssef AM. Synthesis and characterization of high surface area nanosilika from rice husk ash by surfactant-free sol-gel method, *J. Sol-Gel. Sci. Technol* 2013; 69(3): 465-472.
- Ilıcalı M., Tayfur S., Özen H., Sönmez İ., Eren K. *Asfalt ve uygulamaları*. İstanbul. İstanbul Büyükşehir Belediyesi İstanbul Asfalt Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş. Yayınları, 2001.
- Iskender E. Evaluation of mechanical properties of nano-clay modified asphalt mixtures. *Measurement* 2016; 93: 359–371.
- Köroğlu FN. Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlerle adsorpsiyon ve desorpsiyonu. Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye, 2004.
- Lewandowski L. Polymer modification of paving asphalt binders. *Rubber Chemistry and Technology* 1994; 673: 447-480.
- Li R., Xiao F., Amirhanian S., You Z., Huang J. Developments of nano materials and technologies on asphalt materials – A review. *Construction and Building Materials* 2017; 143: 633–648.
- Liu D., Zhang X. Study on properties of nano calcium carbonate and polyethylene complex modified asphalt. 1st International Conference on Transportation Infrastructure and Materials (ICTIM 2016) <http://dpi-roceedings.com/index.php/dtetr/article/download/5492/5112>, Erişim tarihi:08.03.2021.
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. Bentonit, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/bentonit>, Erişim tarihi: 14.03.2019.
- McNally T. 1- Introduction to polymer modified bitumen (PmB), in *Polymer Modified Bitumen*. Woodhead Publishing 2011; 1-21.
- Navarro F., Partal P., Martinez-Boza F., Gallegos C. Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel* 2004; 83: 2041-2049.
- Öztürk İŞ. Çelik lifli betonlarda geri dönüştürülmüş nano karbon siyahı ve kandıra taşı tozunun değerlendirilmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, Türkiye, 2020.

- Rafi J., Kamal MA., Ahmad N., Hafeez M., Faizan ul Haq M., Aamara AS., Shabbir F., Bilal AZS. Performance evaluation of carbon black nano-particle reinforced asphalt mixture. *Applied Sciences* 2018; 8(7):1114.
- Saltan M., Terzi S., Karahançer S. Examination of hot mix asphalt and binder performance modified with nano silica. *Construction and Building Materials* 2017; 156: 976–984.
<http://www.sanayisurasi.gov.tr/pdfs/delikli-nano-caco3-uretimi.pdf> ., Erişim tarihi: 25.03.2019.
- Shafabakhsh GH., Jafari AO. Experimental investigation of effect of Nano TiO₂/SiO₂ modified bitumen on the rutting and fatigue performance of asphalt mixtures containing steel slag aggregates. *Construction and Building Materials* 2015; 98: 692–702.
<https://shop.nanografi.com.tr/nanokil-safl-k-99-9-boyut-800-nm/>, Erişim tarihi: 28.02.2021.
- Tanzadeh R., Shafabakhsh G. Surface free energy and adhesion energy evaluation of modified bitumen with recycled carbon black (micro-nano) from gases and petrochemical waste. *Construction and Building Materials* 2020; 245: 118361.
- Tanzadeh R., Shafabakhsh G. Relationship between the surface free energy and stiffness modulus of bitumen modified with micro-nano-carbon black from end-of-life tires. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2020; 100: 102606.
- T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi Karbon Karaları ve Testleri, http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Karbon%20Karalar%C4%B1%20Ve%20Testleri.pdf, Erişim tarihi:08.03.2020.
- Yanga J., Tighe S. A review of advances of Nanotechnology in asphalt mixtures. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. 2013; 96: 1269-1276.
- Yao H., You Z., Liang L., Goh SW., Lee CH., Yap YK., Shi X. Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy. *Construction and Building Materials* 2013; 38: 327–337.
- You Z., Mills-Beale J., Foley JM., Roy S., Odegard GM., Dai Q. Nanoclaymodified asphalt materials: preparation and characterization. *Constr. Build. Mater.* 2011; 25(2): 1072–1078.
- Yu, JYZ., Feng G., Zhang HL. 9- Ageing of polymer modified bitumen (PMB) A2- McNally, Tony, in *Polymer Modified Bitumen*, ed: Woodhead Publishing 2011; 264-297.
- Yusoff NIMD., Alhamali DI., Ibrahim ANH., Rosyidi SAP., Hassan NA. Engineering characteristics of nanosilika/polymer-modified bitumen and predicting their rheological properties using multilayer perceptron neural network model. *Construction and Building Materials* 2019; 204: 781–799.
- Zheng D., Qian Z., Li P., Wang L. Performance evaluation of high-elasticity asphalt mixture containing inorganic nano-titanium dioxide for applications in high altitude regions. *Construction and Building Materials* 2019; 199: 594–600.
- Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal* 2014; 54: 18-38.