

Juho Ylimys

Pehmenemispisteen määrittäminen bitumi- ja asfaltinäytteistä Mettler Toledo DP70 -tippumis- pistelaitteella

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan tutkinto-ohjelma

Opinnäytetyö

4.12.2015

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Juho Ylimys Pehmenemispisteen määrittäminen bitumi- ja asfalteeninäytteistä Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaiteella 36 sivua + 4 liitettä 2.11.2015
Tutkinto	Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioala
Ohjaaja(t)	Asiantuntija, Merja Kouva Yliopettaja, Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö tehtiin Nesteen tutkimus- ja kehitysyksikössä Porvoon Kilpilahdessa. Opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa käyttöön Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaite ja testata laitteella pehmenemispistemittauksia bitumi ja asfalteeninäytteillä.</p> <p>Työssä testattiin miten eri näytteenkäsittelytekniikat ja laitteen eri ajoparametrit vaikuttavat pehmenemispistetulokseen. Verrattiin Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaiteella saatuja pehmenemispistetuloksia Nesteellä käytettyyn rengas-kuula-menetelmään.</p> <p>Ajoparametreissa testattiin odotusajan ja lämpötilannostonopeuden vaikutusta pehmenemispistetulokseen. Huomattiin, että odotusajalla ei ollut vaikutusta pehmenemispistetuloksiin. Lämpötilannostonopeudella oli vaikutusta pehmenemispistetuloksiin siten, että mitä korkeampi oli lämpötilannostonopeus, sitä korkeampi oli pehmenemispiste.</p> <p>Näytteenkäsittelyssä huomattiin, että mitä tiiviimmin näyte oli laitettu näytekuppiin, sitä pienempi oli pehmenemispiste.</p> <p>Menetelmien vertailussa Mettler Toledo DP70 tippumispistelaiteen pehmenemispistetulokset olivat systemaattisesti korkeammat verrattuna rengas-kuula-menetelmään.</p> <p>Tulosten perusteella voitiin päätellä, että Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaite soveltuu bitumien ja asfalteenien pehmenemispistemittauksiin.</p>	
Avainsanat	Pehmenemispiste, bitumi, asfalteeni

Author(s) Title	Juho Ylimys Softening point determination of bitumen and asphaltene samples by Mettler Toledo DP70 dropping point system
Number of Pages Date	36 pages + 4 appendices 2 November 2015
Degree	Bachelor of Laboratory sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Merja Kouva, Associate Jukka Niiranen, Senior Lecturer
<p>This thesis was conducted at Neste Oyj's Research and Development unit in Kilpilahti, Porvoo. The aim of the thesis was to introduce the Mettler Toledo DP70 dropping point system and to test test softening point determinations of bitumen and asphaltene samples.</p> <p>In thesis there were tested how sampling techniques and device parameters affect the determination of the sample's softening point. Also, the softening point of the Mettler Toledo DP70 were compared to those of the ring-and-ball method used at Neste Oyj.</p> <p>It was tested how waiting time and heating rate affects the sample's softening point determination. Waiting time was found to have no effect on the sample's softening point. The softening point was discovered to be higher when the heating rate was higher.</p> <p>In sample treatment, it was discovered that the more compacted the sample was in the sample cup, the lower softening point it had.</p> <p>The Mettler Toledo DP70 dropping point system yielded systematically higher softening point results than the ring-and-ball method.</p> <p>On the basis of the results, it was concluded that the Mettler Toledo DP70 dropping point system can be used for the softening point determination of bitumen and asphaltene samples.</p>	
Keywords	softening point, bitumen, asphaltene

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Bitumi	2
3	Bitumituotteet	5
3.1	Tiebitumit	5
3.2	Bitumiliuokset	5
3.3	Bitumiemulsiot	5
3.4	Modifioidut bitumit	6
3.5	Polymeerimodifioidut bitumit	6
3.6	Teollisuusbitumit	6
3.7	Multigrade-bitumit	7
4	Bitumin testausmenetelmät	7
4.1	Pehmenemispiste	7
4.2	Tunkeuma	8
4.3	Viskositeetti	9
4.4	Murtumispiste	10
5	Asfalteeni	10
6	Mettler Toledo DP 70 -tippumispistelaite	12
7	Pehmenemispisteen määrittäminen	14
7.1	Käytetyt näytteet ja näytteiden käsittely	14
7.2	Mettler Toledo DP 70	15
7.3	Rengas-kuula-menetelmä	17
8	Työn tulokset	18
8.1	Lämpötilan nousunopeuden vaikutus pehmenemispisteeseen	18
8.2	Odotusajan vaikutus pehmenemispisteeseen	20
8.3	Näytteen käsittelyn vaikutus pehmenemispisteeseen	21
8.4	Menetelmien vertailu	25
8.5	Mettler Toledo DP70 -laitteen menetelmän toistettavuus	30
9	Yhteenveto	33
	Lähteet	35

Liitteet

Liite 1. Odotusajan vaikutuksen F- ja t-testit

Liite 2. Näytteen käsittelyn vaikutuksen F- ja t-testit

Liite 3. Menetelmien vertailun F- ja t-testit

Liite 4. Mettler Toledo DP70 -menetelmän toistettavuuden F- ja t-testit

1 Johdanto

Tämä insinööri työ tehtiin Porvoon Kilpilahdessa Nesteen tutkimus- ja kehitysyksikön prosessiteknologiaosaston, katalyytti- ja prosessikehitysryhmän pohjaöljylaboratoriossa. Neste on tavallisen raakaöljyjalostamon lisäksi maailman johtava korkealaatuisen uusiutuvan dieselin valmistaja. Nesteellä on tuotantoa viidessä eri maassa, ja Nesteen uusiutuvia tuotteita valmistetaan Porvoon, Rotterdamin ja Singaporen jalostamoilla. Raakaöljypohjaiset tuotteet taas valmistetaan Naantalissa ja Porvoon jalostamoilla.[1; 2; 3.]

Raakaöljystä saadaan useita eri tuotteita, kuten polttoaineita (benssiini, dieselpolttoaineet ja lento- ja laivapolttoaineet), liuottimia, nestekaasuja ja bitumia. Tässä työssä käsitellään pohjaöljystä saatavaa bitumia, jota käytetään mm. teiden rakennuksessa ja ylläpidossa sideaineena. Pehdyttiin myös bitumissa ja pohjaöljyssä esiintyvään asfalteeniin, joka saostuessaan aiheuttaa ongelmia ja tukoksia öljynjalostusprosesseissa. Asfalteeni on bitumin raskain komponentti. Asfalteeni on liuokoisuusluokka, joka saadaan määritettyä saostamalla se alkaaniliuottimiin.

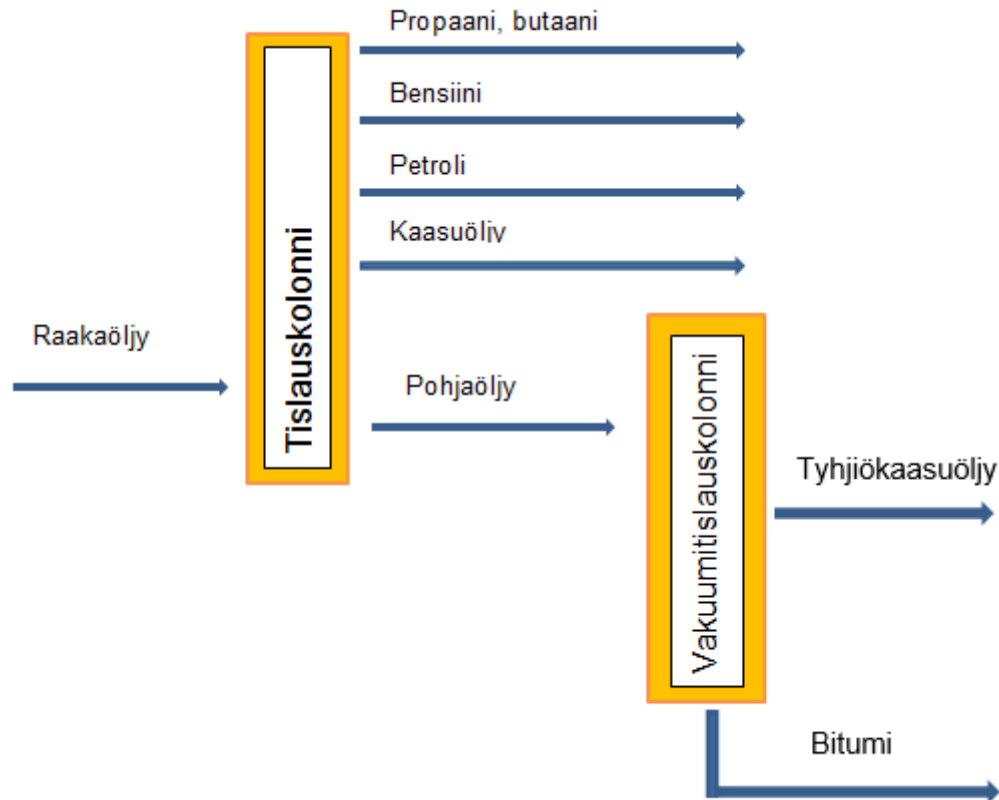
Tässä työssä otettiin käyttöön Mettler Toledon DP 70 -tippumispistelaite ja kehiteltiin standardin ASTM D3461-97 pohjalta Nesteelle oma menetelmä pehmenemispistemääritykseen. Menetelmälle tehtiin menetelmäohje ja laitteelle laiteohje. Työssä testattiin näytteen käsittelyn sekä ajoparametrien vaikutusta tuloksiin. Uudelta tippumispistelaiteelta saatuja bituminäytteiden tuloksia verrattiin Nesteen laadunvalvonnassa käytettyyn pehmenemispisteen mittaamenetelmästä (rengas-kuula menetelmä EN 1427) saatuihin tuloksiin.

Opinnäytetyö tehtiin SDA-yksikköä (Solvent Deasphalting) varten, joka valmistuu vuonna 2017. SDA-yksikkö on tuotantolinjan 4 syötön esikäsittelyyksikkö, missä syötöstä poistetaan prosessia haittaavat asfalteenit. SDA-yksikössä erotetaan asfalteeni pohjaöljystä omaksi jakeeksi. Asfalteenijakeista mitataan laadunvalvonnassa pehmenemispisteet, jotka voivat olla hyvin korkeat. Nesteen hankkimalla Mettler Toledon DP 70 -tippumispistelaiteella pystytään mittaamaan korkeampia pehmenemispisteitä kuin normaalisti bitumeilla käytettävällä pehmenemispistelaiteella, jossa ylin sallittu lämpötila on 130 °C.

2 Bitumi

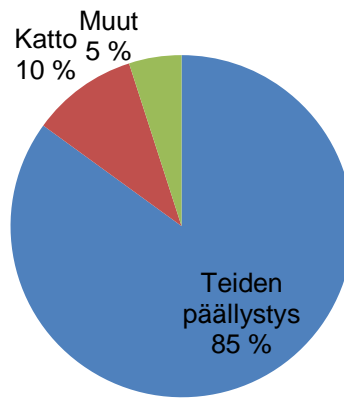
Bitumia on käytetty jo yli 5000 vuotta sitten, jolloin sitä käytettiin liimana, sideaineena ja vesieristeenä. Ensimmäiset havainnot bitumin käytöstä ulottuvat ajalle 3800 ekr, jolloin sumerialaiset käyttivät bitumia kiinnittääkseen patsaisiin jalometalleja ja värikkäitä kiviä. He myös käyttivät bitumia lattiarakenteisiin. Bitumia saatiin luonnon bitumiesiintymistä, jotka olivat ennen maaöljyn jalostuksen aloittamista ainoita bitumin lähteitä. Nykyään kaikki käytetty bitumi saadaan jalostamalla maaöljyä ja luonnon bitumiesiintymien käyttö on hyvin vähäistä. [9, s. 8; 8, s. 3.]

Bitumia syntyy raakaöljyn jalostuksessa, tarkemmin raakaöljyn tislausvaiheessa. Bitumin määrä raakaöljyssä voi vaihdella 15–80 %, mutta normaali vaihteluväli on 25–40 %. Tislaamalla raakaöljyä saadaan erotettua kevyemmät jakeet, kuten kaasut (propaani, butaani), bensiini, petroli ja kaasuöljy. Tislauksessa jäänyt pohjaöljy siirretään vakuumitislaukseen, jolloin saadaan vielä tislattua kevyempiä jakeita pois ja jäljelle jäävää raskasta pohjaöljyä voidaan käyttää bitumina. Bitumi siirtyy jatkojalostukseen, missä sen ominaisuuksia muutetaan eri käyttötarkoitusta varten. [10, s. 8.]

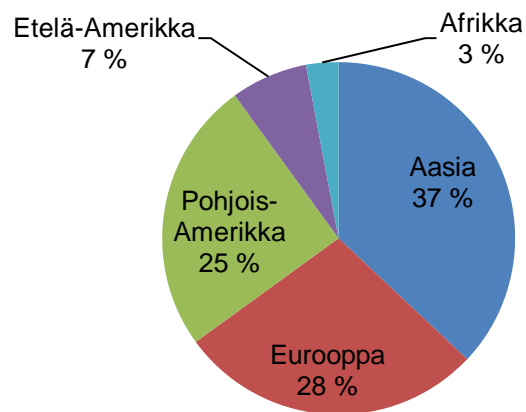


Kuva 1. Pelkistetty kaavakuva, miten raakaöljystä saadaan bitumia

Bitumi on vahvaa ja kestävää sidosainetta, jolla pystytään sitomaan yhteen hyvin laajasti erilaisia materiaaleja, kuitenkin vaikuttamatta materiaalien ominaisuuksiin. Tämän takia bitumia käytetään pääsääntöisesti teiden rakentamiseen ja ylläpitoon, mutta myös kattohuopien valmistuksessa käytetään bitumia. Bitumia käytetään myös pienissä määrin esim. vesieristeenä, äänenvaimentimena ja korroosion estoon. Alla olevassa kuvassa (kuva 2) nähdään, kuinka bitumin käyttö jakaantuu eri teollisuuden aloilla. Bitumia käytetään maailmanlaajuisesti nykyisin noin 87 miljoonaa tonnia vuodessa. Kuvassa 3 nähdään, miten vuodessa käytetty bitumi jakaantuu mantereitten välillä. [10, s. 6-7.]



Kuva 2. Bitumin käyttö eri teollisuuden aloilla prosentteina [10, s. 6]



Kuva 3. Bitumin vuosittainen käytön jakaantuminen mantereitten välillä prosentteina

Bitumia ei käytetä sellaisenaan vaan sitä käytetään raaka-aineena valmistaen erilaisia bitumipohjaisia tuotteita esimerkiksi asfalttia, jossa bitumin osuus asfaltissa on noin 7-4 m- %.

Bitumi on öljypohjainen raskaista hiilivedyistä koostuva seos, joka on hyvin viskoosinen ja liukenee orgaanisiin liuottimiin. Bitumi on hyvä vedenkestävä sidosaine, joka koostuu 80 % hiilestä, 15 % vedyistä ja loput 5 % koostuu hapesta, rikistä, typestä ja metalleista. Koostumus voi kuitenkin vaihdella riippuen raakaöljystä ja valmistustavasta. Bitumi sisältää alkaaneja, sykloalkaaneja, aromaattisia yhdisteitä, jotka sisältävät heteroatomeja, kuten rikkiä, happea, typpeä ja metalleja. [10, s. 14.]

Bitumin fysikaalisiin ominaisuuksiin vaikuttavat raaka-aine ja valmistustapa. Bitumi on kiinteä tai puolikiinteä ja lämpömuovattava normaalissa lämpötilassa. Jotta bitumia voidaan työstää ja käsitellä, sitä täytyy lämmittää viskositeetin alentamiseksi.

3 Bitumituotteet

Bitumista voidaan valmistaa hyvin erilaisia bitumilaatuja eri tarkoituksiin. Seuraavissa luvuissa käsitellään kaikkein yleisimmät bitumilaadut.

3.1 Tiebitumit

Tiebitumi on eniten käytetty bitumilaatu, joka on jalostettu teiden rakennukseen ja ylläpitoon. Tiebitumi on vedenkestävä ja sitomiskyvyltään hyvä. Tiebitumi pehmenee lämmitäessä ja kovenee matalissa lämpötiloissa. [8, s. 5.]

3.2 Bitumiliuokset

Bitumiliuokset koostuvat bitumista, joka on liuotettu liuottimeen, jotta siitä saataisiin väliaikaisesti vähemmän viskoosisempi ja sitä pystytään työstämään alhaisemmissa lämpötiloissa. Bitumiliuoksen valuvuus riippuu bitumin kovuudesta, käytettävästä liuottimesta ja sen määrästä. Bitumiliuoksia on kolmea eri laatua, jotka perustuvat siihen, kuinka kauan liuottimella kestää haihtua bitumista. Luokat ovat nopeasti haihtuvat (rapid curing), kohtalaisesti haihtuvat (medium curing) ja hitaasti haihtuvat (slow curing). [8, s. 5.]

3.3 Bitumiemulsiot

Bitumi hajotetaan veteen pieniksi partikkeleiksi sekoittamalla, jolloin saadaan muodostettua veden ja bitumin välille emulsio. Partikkelit ovat yleensä 5-10 mikrometrin kokoisia halkaisijaltaan. Emulsioon lisätään emulgaattoria, joka auttaa pitämään bitumin pieninä partikkeleina vedessä.

Emulgaattorit ovat orgaanisten aineiden suoloja. Pitkäketjuinen hiilivety muodostaa suolan, jossa toinen pää on hydrofobinen, joka hakeutuu bitumipisaroihin emulsiossa. Toisessa päässä on vesiliukoinen polaarinen suola. Kun suola dissosioituu veteen, sen orgaaniselle osalle muodostuu positiivinen tai negatiivinen varaus riippuen siitä, minkälaista suolaa käytetään emulgaattorina. Näin suola muodostaa bitumipisaran ympärille varauksen, jolloin bitumipisarot hylkivät toisiaan. Bitumiemulsioita käytetään laajasti teiden pinnoittamisessa. [9.]

3.4 Modifioidut bitumit

Bitumia käsitellään kemiallisilla aineilla, jotta bitumin ominaisuuksia saataisiin muutettua, kuten elastisuutta tai bitumin ominaisuuksia sidosaineena. Nämä aineet voivat olla esimerkiksi polymeerejä, rikkiä ja fosforihappoa. Modifioituja bitumeja käytetään laajasti kattohuopien valmistuksessa sekä päällystyksessä.

3.5 Polymeerimodifioidut bitumit

Bitumiin lisätään polymeeriä, jotta saataisiin parannettua bitumin ominaisuuksia, kuten lujuutta, kylmäominaisuuksia, joustavuutta ja palautuvuutta. Polymeerin lisääminen mahdollistaa bitumin käytön sellaisiin käyttötarkoituksiin, mihin tavallinen bitumi ei sovellu. Bitumin ominaisuuksiin vaikuttaa, minkälaista polymeeriä käyttää. Yleisimpiä polymeerejä, joita on käytetty bitumin modifioimiseen, ovat styreeni (SBS), polybutadieeni (PBD) ja eteenivinyylisetaattikopolymeeri (EVA). [10, s.12.]

3.6 Teollisuusbitumit

Teollisuusbitumia valmistetaan muun muassa puhaltamalla ilmaa kuumaan tiebitumiin. Teollisuusbitumilla on korkeampi pehmenemispiste kuin tavallisella tiebitumilla. Teollisuusbitumi on enemmän viskoosia ja siinä on myös kumimaisia ominaisuuksia verrattuna tiebitumiin. [8, s 6.]

3.7 Multigrade-bitumit

Multigrade-bitumi on kemiallisesti modifioitu bitumi, jolla on sekä kovan tiebitumin että pehmeän tiebitumin ominaisuuksia. Multigrade-bitumi on vähemmän lämpötila-altis kuin tavalliset bitumilaadut. Korkeissa lämpötiloissa multigrade-bitumilla on kovan tiebitumin ominaisuudet ja matalissa lämpötiloissa pehmeän tiebitumin ominaisuudet.

Multigrade-bitumi kestää paremmin muodonmuutoksia ja vähentää korkeissa lämpötiloissa tapahtuvia haitallisia vaikutuksia. Multigrade-bitumi on vähemmän jäykkä matalissa lämpötiloissa kuin tavalliset tiebitumit. [7.]

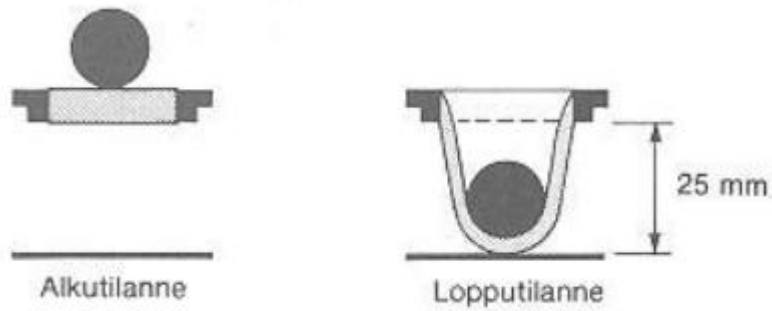
4 Bitumin testausmenetelmät

Seuraavissa luvuissa kerrotaan bitumin olennaisimmat testausmenetelmät. Koska bitumi on rakennustuote, sen testausmenetelmät perustuvat suurimmaksi osaksi bitumin fysiikkaan ominaisuuksiin. Nämä testausmenetelmät ovat pehmenemispiste, tunkeuma, viskositeetti ja murtumispiste. Testausmenetelmillä on tarkoitus kuvata bitumin käyttäytymistä käytännön tilanteissa.

4.1 Pehmenemispiste

Bitumeilla ei ole selvää sulamispistettä, vaan lämpötilan noustessa bitumi muuttuu pehmeämmäksi ja vähemmän viskoosiseksi nesteeksi. Tämän takia bitumille on kehitetty menetelmä määrittämään bitumin pehmenemispiste.

Pehmenemispiste on määritelty siten, että bitumia lämmitetään näyterenkaassa, jonka päällä on teräskuula. Näyte valuu alaspäin bitumia lämmitettäessä vakionopeudella (5 °C/min) teräskuulan painon ansiosta. Pehmenemispiste on lämpötila, jossa näyte on valunut 25 mm (kuva 4). [9, s. 89.]

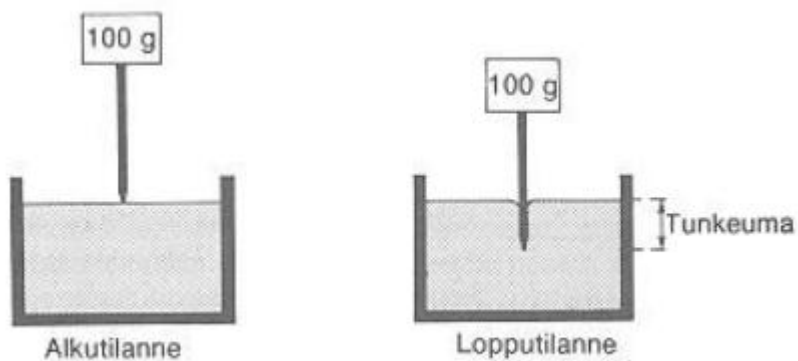


Kuva 4. Pehmenemispisteen määrittäminen [9]

Pehmenemispiste kuvaa bitumin siirtymävaihetta viskoelastisesta viskoosiin alueeseen. Pehmenemispiste kuvaa myös bitumin viskositeettia sekä valuvuutta.

4.2 Tunkeuma

Tunkeuma kuvastaa bitumin kovuutta, joka määritetään painamalla neulalla bitumia 100 g:n painolla viisi sekuntia (kuva 5). Tunkeuman yksikkö on 1/10 mm. Mitä suurempi tunkeuma on, sitä pehmeämpää bitumi on. Lämpötila vaikuttaa tunkeumaan eksponentiaalisesti, koska bitumi pehmenee lämpötilaa nostaessa. Tunkeumaa kasvattaa myös kuormitus ja kuormitusajan lisääminen, mutta ei niin paljon kuin lämpötila. [9, s. 83.]

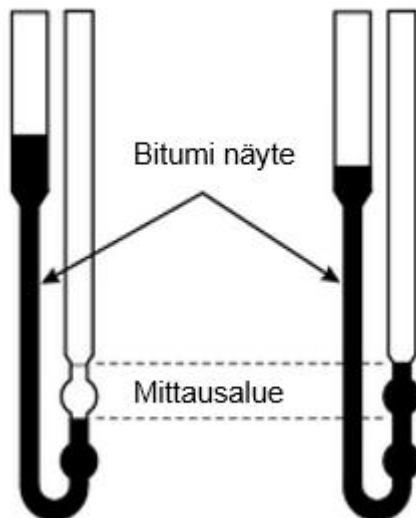


Kuva 5. Kaavakuva bitumin tunkeuman mittauksesta. [9]

Tunkeuma korreloi bitumin viskositeetin kanssa, joten tunkeumaa voidaan pitää eräänlaisena viskositeettimittauksena. Tunkeumaa käytetään bitumien luokittelussa. Luokittelussa kerrotaan bitumilaadun tunkeuman pienin ja suurin sallittu arvo kullekin bitumiläadulle. Esimerkiksi B 70/100. B 70/100 on bitumiläadu, jonka tunkeuma on välillä 70 - 100 1/10 mm.

4.3 Viskositeetti

Viskositeetti kuvaa virtausvastusta eli sisäistä kitkaa. Bitumin viskositeettimittauksissa käytetään yleisimmin kapillaariviskometriä, jossa viskometri on ohuella lasikapillaarilla varustettu U-putki. Viskositeetti mitataan, kun bitumi virtaa kalibroidun lasikapillaarin läpi tietyssä ajassa (kuva 6). Aika kerrotaan lasikapillaarin omalla kertoimella, jolloin saadaan laskettua bitumin kinemaattinen viskositeetti. Kinemaattisen viskositeetin yksikkö on mm^2/s . Viskositeetti kuvaa bitumin työstettävyyttä.



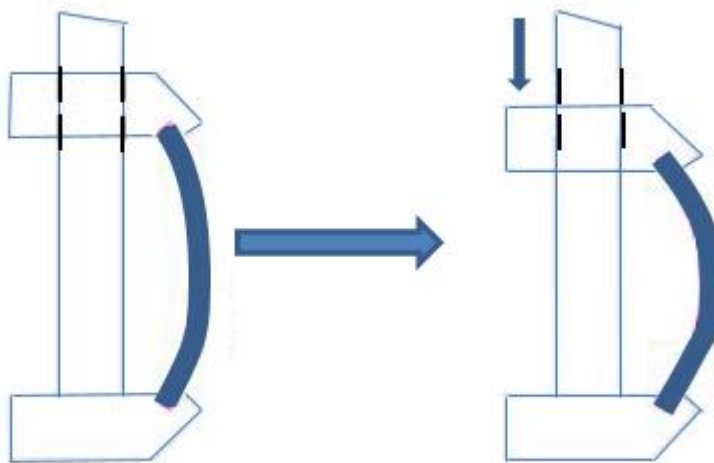
Kuva 6. Kaavakuva bitumin viskositeettimittauksesta käyttäen kapillaariviskometriä.

Tiebitumeille normitettu mittauslämpötila on 135 °C ja puhalletuille teollisuusbitumeille käytetään lämpötilaa 160 °C. [9]

4.4 Murtumispiste

Murtumispiste kuvaa bitumin kylmäominaisuuksia. Mitä alhaisempi murtumispiste sitä paremmin bitumi kestää kylmissä olosuhteissa. Murtumispiste kuvaa bitumin haurautta ja joustavuutta matalissa lämpötiloissa.

Murtumispistemittauksessa bitumia valetaan levyille, jota jäähdytetään vakionopeudella ja taivutetaan tietyin väliajoin (kuva 7). Kun bitumin murtuu taipumisen sijaan tietyssä lämpötilassa, on tämä bitumin murtumispiste. [9.]



Kuva 7. Kaavakuva bitumin murtumispistemittauksesta

5 Asfalteeni

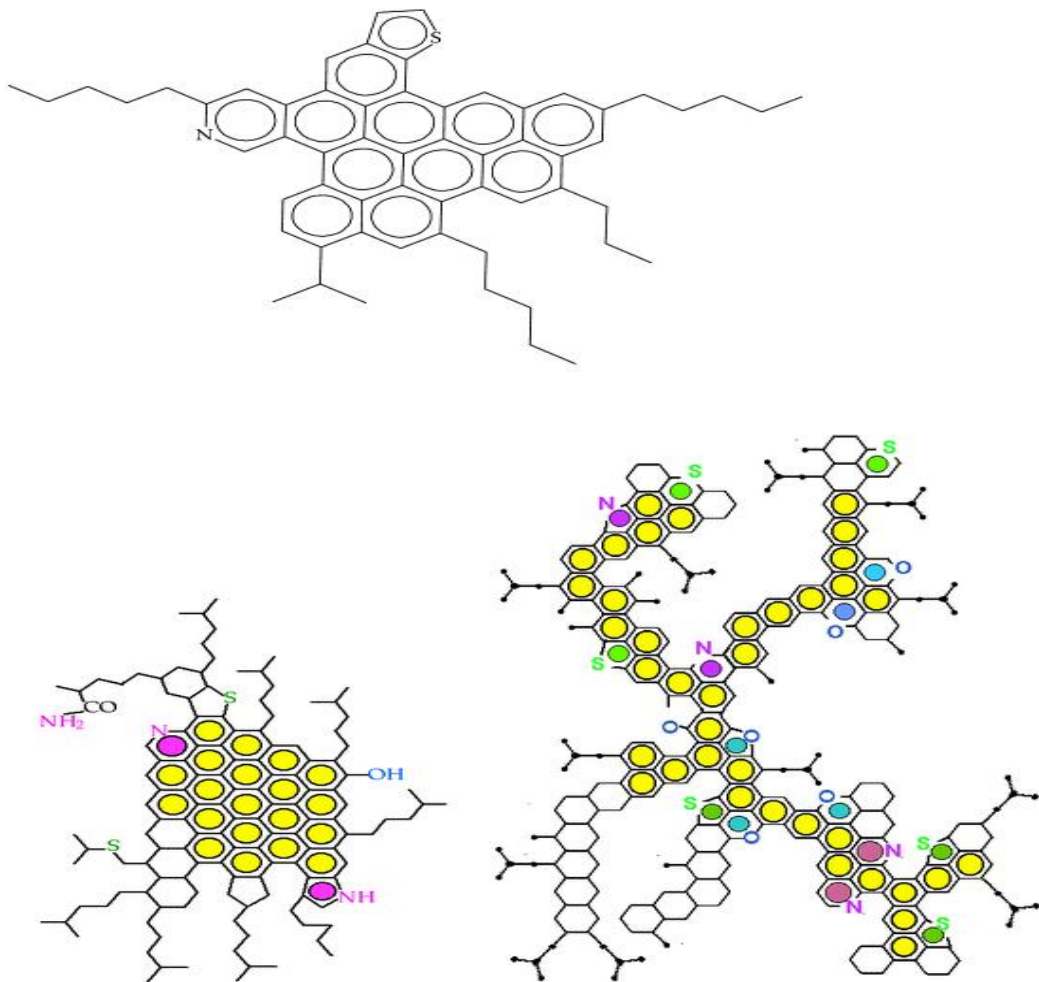
Asfalteeni on musta amorfinen aine, jota esiintyy raakaöljyssä ja bitumissa fraktioina. Saostuessaan asfalteeni aiheuttaa monia ongelmia tuotantolinjoissa, kuten tukoksia, liikaantumisia, käynnistys- ja palamishäiriöitä. [4.]

Asfalteeni on öljyn liukoisuusluokka ja asfalteeni määritellään sen liukoisuuden mukaan fraktioina. Asfalteeni liukenee aromaattisiin liuottimiin, kuten tolueeniin ja bentseeniin. Asfalteeni kuitenkin saostuu alkaaneihin, kuten n-pentaaniin, n-heksaaniin, n-heptaaniin tai sitä korkeampiin alkaaneihin. Asfalteenien saanto saostuksessa riippuu käytettävästä

alkaaniliuottimesta ja sen hiililuvusta. Liuotin on aina mainittava, kun saostetaan asfalteeneja ja verrataan niitä määrällisesti tai laadullisesti. [11.]

Asfalteeni sisältää useita raskaita molekyyliä, joten asfalteenin rakennetta on hyvin vaikea selvittää. Asfalteenimolekyylien koko ja rakenne vaihtelevat käytetyn raakaöljyn sekä saostuksessa käytetyn liuottimen mukaan. Asfalteeni sisältää aromaattisia renkaita, joissa on kiinnittyneenä hiilivetyketjuja. Asfalteeni sisältää myös rikkiä, typpeä, nikkeliä ja vanadiumia.

Kuvassa (kuva 8) näytetään esimerkkejä asfalteenimolekyylistä, koska asfalteenin rakenteesta ja ominaisuuksista on monia eri tutkimustuloksia.



Kuva 8. Esimerkkejä asfalteenin mahdollisesta molekyyli­rakenteesta. [5 s. 3, 6]

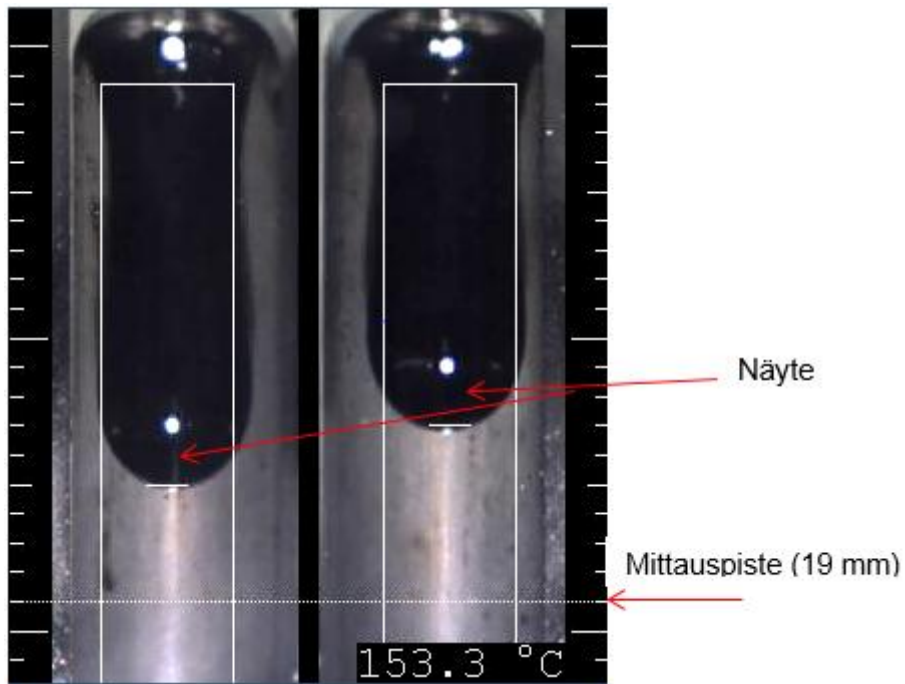
6 Mettler Toledo DP 70 -tippumispistelaite

Mettler Toledon valmistamalla tippumispistelaiteella (kuva 9), pystytään mittaamaan eri aineiden tippumis- ja pehmenemispisteitä. Laitteella pystytään lämmittämään näyte huoneenlämpötilasta aina 400 °C:een asti. Lämpötilan nostonopeutta voidaan vaihdella 0,1-20 °C/min. Laite havaitsee tippumis- tai pehmenemispisteen videokuvan avulla. Pehmenemispiste on lämpötila, jossa näyte on valunut 19 mm.



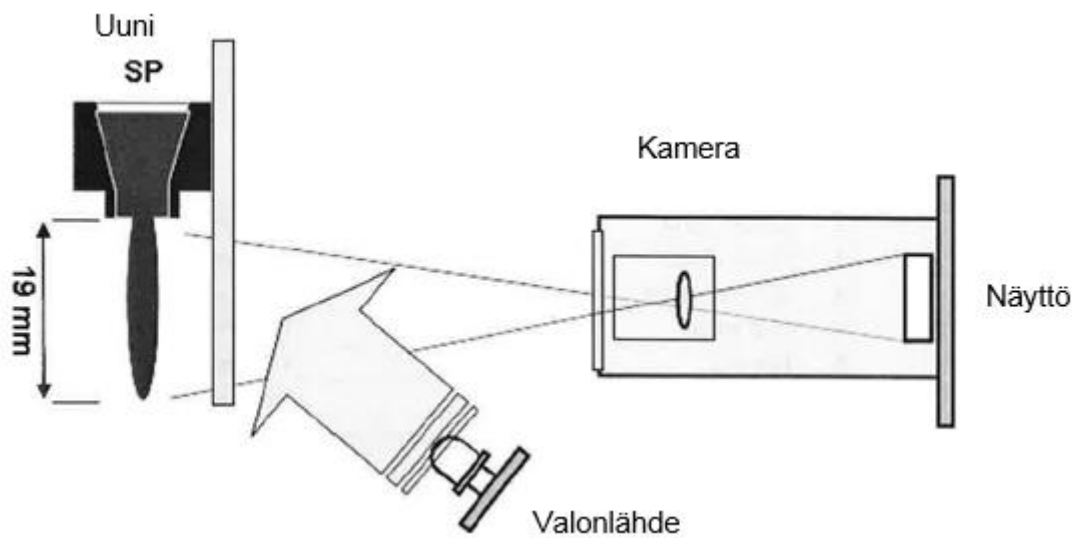
Kuva 9. Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaite

Ajon aikana pystytään seuraamaan ajoa reaaliaikaisesti laitteen antaman videokuvan avulla, jonka laite tallentaa muistiin. Kuvassa 10 on otettu kuva laitteen antamasta videokuvasta ajon aikana.



Kuva 10. Laitteen videokuvasta otettu kuvakaappaus näyteajosta.

Kuvassa 11 nähdään kaavakuva laitteen toimintaperiaatteesta. Siinä on valonlähde, joka valaisee uunin sisällön, ja kamera kuvaa näytteessä tapahtuvaa muutosta. Kameran videokuva siirretään laitteen näytölle, jossa sitä pystytään seuraamaan reaaliaikaisesti.



Kuva 11. Kaavakuva laitteen toimintaperiaatteesta

7 Pehmenemispisteen määrittäminen

7.1 Käytetyt näytteet ja näytteiden käsittely

Taulukkoon 1 on kerätty menetelmissä käytetyt näytteet ja niiden käsittely. Taulukossa nähdään, mitä näytteitä käytettiin ja mihin menetelmään.

Taulukko 1. Menetelmissä käytetyt näytteet ja niiden käsittely

Näyte	Mettler toledo DP 70	Rengas-kuula menetelmä	Näytteenkäsittely
Bit 5	x	x	Hakattiin taltalla palasia näytteestä ja laitettiin folioastiaan. Folioastia laitettiin lämpökaappiin, jonka lämpötila oli 190 °C. Näyte annettiin olla lämpökaapissa kunnes näyte oli sulanut juoksevaksi.
BIP 105/25	x	x	Leikattiin kuumalla lastalla palasia folioastiaan. Folioastia laitettiin lämpökaappiin, jonka lämpötila oli 180 °C. Näyte annettiin olla lämpökaapissa, kunnes näyte oli sulanut juoksevaksi.
B 70/100	x	x	Näyte laitettiin lämpökaappiin, jonka lämpötila oli 140 °C. Näyte annettiin olla lämpökaapissa kunnes näyte oli sulanut juoksevaksi.
B160/220	x	x	
Asfalteeni C5 4.3.15	x	x	Hakattiin taltalla palasia ja laitettiin folioastiaan. Tehtiin jauhettua ja sulatettua näytettä. Näyte sulatettiin lämpökaapissa folioastiassa 190 °C, kunnes näyte oli sulanut juoksevaksi. Jauhettu näyte jauhettiin huumareessa.
Asfalteeni C5 5.3.15	x	x	
Asfalteeni C5 5-9.3.15	x	-	Näyte jauhettiin huumareessa.
Asfalteeni C5 23-25.3.15	x	-	

Taulukkoon 2 on kerätty näytteiden merkkien selitykset.

Taulukko 2. Näytteiden merkkien selitykset.

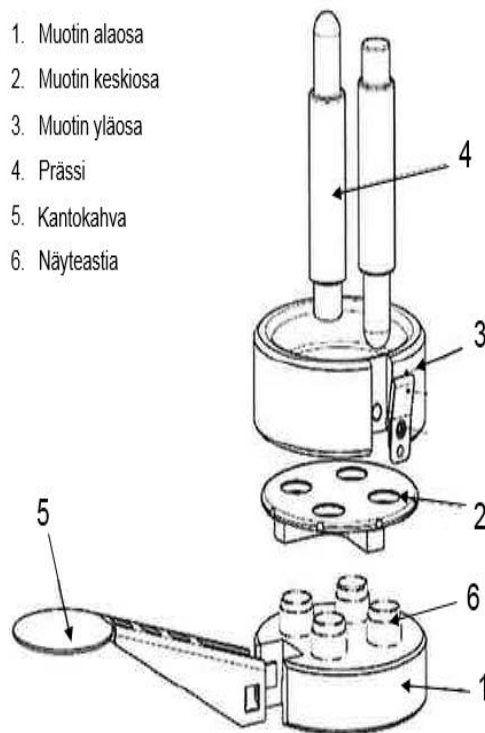
Bit 5	Bit 5 on vanhentunut bitumien merkitsemistapa, jossa 5 kuvaa bitumin keskimääräistä tunkeumaa.
BIP 105/25	BIP on puhallettua bitumia, jossa 105 kuvaa puhalletun bitumin keskimääräistä pehmenemispistettä ja 25 keskimääräistä tunkeumaa
B 70/100	B 70/100 ja B 160/220 ovat tiebitumeja, jossa 70/100 ja 160/220 kuvaavat bitumin alhaisinta ja korkeinta sallittua tunkeumaa.
B160/220	
Asfalteeni C5 4.3.15	C5 tarkoittaa asfalteenia, joka on saostettu pentaaniliuottimella. Päivämäärät kuvaavat milloin asfalteeni on saostettu.
Asfalteeni C5 5.3.15	
Asfalteeni C5 5-9.3.15	
Asfalteeni C5 23–25.3.15	

7.2 Mettler Toledo DP 70

Seuraavana kerrotaan työn suoritus mitattaessa pehmenemispistettä Mettler Toledo tippumispistelaitteella ja siinä käytetyt välineet ja laitteet.

Alla on lista tarvittavista laitteista ja välineistä pehmenemispistemäärittämiseen:

- Mettler Toledo -tippumispistelaite (kuva 9)
- näytteentekomuotti (kuva 12)
- näyteastia, näyteastian kansi, keräysastia, teräskuula ja näyteteline (kuva 10)
- lämpökaappi
- huhmare.



Kuva 12. Näytteentekomuotti ja sen osat sekä kuva näytetelineestä.

Sulatetut näytteet kaadettiin näytecuppeihin, jotka olivat leivinpaperilla peitetyn keraamisen levyn päällä niin, että näytteen pinta oli hieman näytecupin reunan yläpuolella. Jokaisella analysointikerralla tehtiin yksi rinnakkaisnäyte. Näytteiden annettiin jäähtyä 30 min, jonka jälkeen ylimääräinen näyte leikattiin pois kuumalla lastalla niin, että näyte oli näytecupin reunan tasossa. Näytteet B 70/100 ja B 160/220 vietiin 10 minuutiksi jääkaappiin ennen leikkausta, koska näytteet olivat pehmeitä huoneenlämmössä.

Jauhettua näytettä laitettiin muotissa olevaan näytecuppiin muotin yläosassa olevan reiän kautta (kuva 10). Jauhettua näytettä painettiin käsin prässillä tiivisti näytecuppiin, jonka jälkeen ylimääräinen näyte poistettiin pyörittämällä muotin yläosaa. Jokaisella analysointikerralla tehtiin yksi rinnakkaisnäyte.

Näytecupin päälle laitettiin teräskuula, jonka jälkeen laitettiin yläosa ja alapuolelle näytteen keräysastia. Tämän jälkeen näyte laitettiin näytetelineeseen odottamaan mittausta (kuva 10). Mittaus aloitettiin, kun laitteen aloituslämpötila oli saavutettu ja näyteteline oli laitteessa. Laitteella pystyttiin analysoimaan kaksi näytettä, joista toinen oli rinnakkaisnäyte.

7.3 Rengas-kuula-menetelmä

Tässä luvussa kerrotaan työn suoritus ja se, mitä laitteita, välineitä ja kemikaaleja käytettiin rengas-kuula-menetelmän määrittäykseen.

Alla on lista tarvittavista laitteista, välineistä ja kemikaaleista pehmenemispistemäärittäykseen:

- rengas-kuula laite (kuva 13)
- kylmähaude
- lämpökaappi
- ionivaihdettu vesi (keitetty)
- glyseroli.



Kuva 13. Rengas-kuula-menetelmässä pehmenemispistemittauksessa käytetty laite ja näyteteline.

Sulanut näyte kaadettiin metallirenkaiseen hieman ylimäärin, jotka oli asetettu leivinpaperilla päällystetyille kaakelilevyille. Näytteiden annettiin jäähtyä 30 minuuttia huoneenlämmössä. Näytteiden jäähtyttyä leikattiin ylimääräinen näyte pois kuumennetulla lastalla niin, että näytteen pinta on renkaan yläreunan tasolla.

Metallirenkaat, joissa näyte oli, laitettiin näytetelineessä oleviin renkaiden pidikkeisiin. Teräskuulien keskitysohjaimet käännettiin näyterenkaiden päälle ja teräskuulat asetettiin keskitysohjainten takana sijaitseviin koloihin.

Näytteet B 70/100 ja B 160/ 220 laitettiin näytetelineeseen dekantterilasiin, joka oli täytetty keitetyllä ionivaihdetulla vedellä. Dekantterilasissa olevan veden pinta täytyi olla 50 mm näyterenkaan yläpinnan yläpuolella. Dekantterilasi laitettiin 5 °C:een kylmähauteeseen 15 minuutiksi.

Kylmähauteen jälkeen kuulat asetetaan keskitysohjaimiin, jotta kuulat saadaan keskelle näytettä. Dekantterilasiin pohjalle laitettiin magneettisauvasekoittaja, jonka jälkeen näytteet ajettiin laitteen vesiohjelmalla.

Näytteille Bit 5, BIP 105/25, asfalteeni C5 4.3.15 ja 5.3.15 dekantterilasi täytettiin glyserolilla keitetyn ionivaihdetun veden sijaan. Glyseroli lämmitettiin 30 °C:een ja näytetelinettä, jossa oli näytteet, pidettiin glyserolissa 15 minuuttia. Dekantterilasin pohjaan laitettiin magneettisauvasekoittaja, jonka jälkeen näytteistä määritettiin pehmenemispisteet laitteen glyseroliohjelmalla.

Jokaisessa näytteen ajossa ajettiin yksi rinnakkaisnäyte.

8 Työn tulokset

Seuraavissa kappaleissa käsitellään tuloksia. Tuloksissa selvitetään, vaikuttaako Mettler Toledo D70 -laitteen eri lämpötilan nousunopeudet pehmenemispisteeseen ja selvitetään myös, onko odotusajalla vaikutusta näytteen pehmenemispistetulokseen.

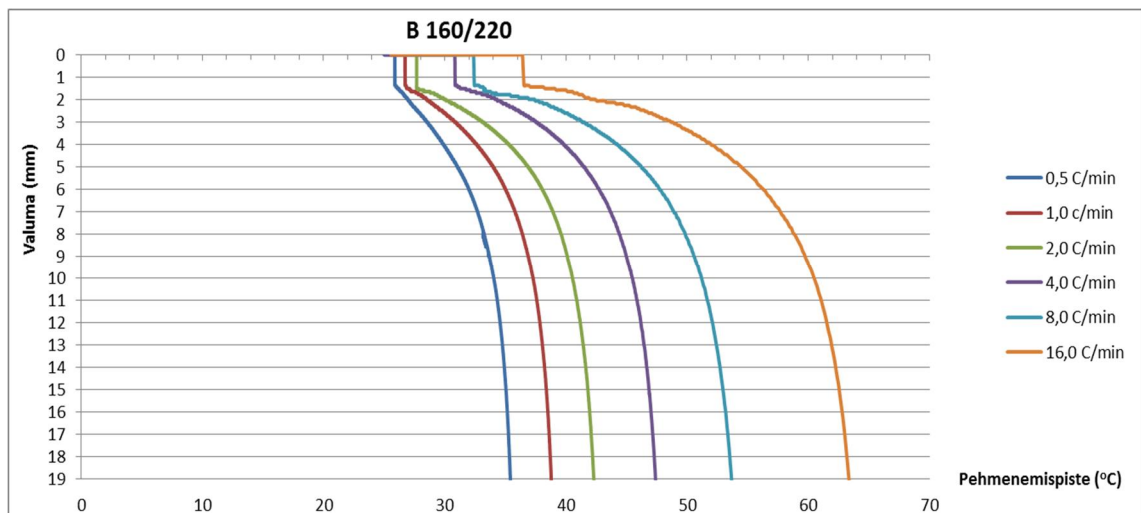
8.1 Lämpötilan nousunopeuden vaikutus pehmenemispisteeseen

Testattiin miten eri lämpötilannostonopeudet vaikuttavat pehmenemispistetulokseen. Testissä käytettiin näytteitä B 160/220 ja asfalteeni C5 23-25.15. Kummallekin näytteelle ajettiin viisi eri lämpötilannostonopeutta, jotka olivat 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0 ja 16,0 °C/min. Taulukossa 3 on kerrottu laitteen muut ajoparametrit.

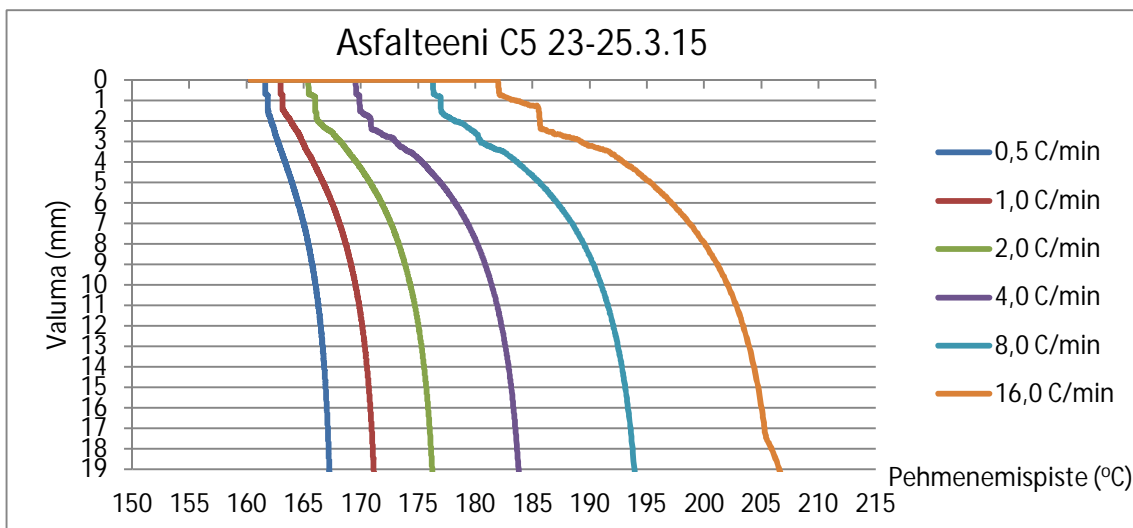
Taulukko 3. Ajoparametrit lämpötilannostonopeuden testeihin

Näyte	B 160/220	Asfalteeni C5 23-25.3.15
Aloitustempötila	25 °C	160 °C
Lopetuslämpötila	60 °C	300 °C
odotusaika	60 s	60 s

Tulokset näkyvät alla olevissa kuvissa (kaaviot 14 ja 15). Kuvissa nähdään, missä lämpötilassa (x-akseli) näyte on valunut tietyn matkan (y-akseli). Pehmenemispiste on se lämpötila, missä näyte on valunut 19 mm.



Kuva 14. Näytteen B 160/220 ajot eri lämpötilannostonopeuksilla.



Kuva 15. Näytteen asfalteeni C5 23.25.15 ajot eri lämpötilannostonopeuksilla

Taulukossa 4 on koottu näytteiden pehmenemispisteet eri lämpötilannostonopeuksilla.

Taulukko 4. Pehmenemistulokset eri lämpötilannostonopeuksilla

Näyte	0,5 °C/min	1,0 °C/min	2,0 °C/min	4,0 °C/min	8,0 °C/min	16,0 °C/min
Asfalteeni C5	167,2	171,1	176,2	183,8	193,9	206,6
B 160/220	35,6	38,9	42,3	47,4	53,9	63,4

Kaavioissa huomataan, kuinka lämpötilannostonopeus vaikuttaa pehmenemispisteeseen. Pehmenemispiste nousee, kun lämpötilannostonopeutta nostetaan. Mitä korkeampi lämpötilannostonopeus on, sitä korkeampi pehmenemispiste on.

8.2 Odotusajan vaikutus pehmenemispisteeseen

Testattiin, onko odotusajalla vaikutusta näytteiden tuloksiin. Odotusaikana laite pitää näytteen aloituslämpötilassa. Kun odotusaika on päättynyt, laite aloittaa näytteen lämmittämisen. Odotusajan vaikutusta testataan näytteellä Asfalteeni C5 5-9.3.15. Tätä testattiin viiden minuutin odotusajalla, sekä testillä, jossa ei ollut odotusaikaa. Ajoparametrin näkyvät taulukossa 5.

Taulukko 5. Ajoparametrit odotusajan vaikutus testeihin

Aloitustempötila	130 °C
Lopetustempötila	170 °C
Lämpötilannostonopeus	2 °C/min

Tulokset viiden minuutin odotusajalla ja ilman odotusaikaa näkyvät taulukossa 6.

Taulukko 6. Tulokset odotusajan vaikutuksesta.

	Odotusaika	
	0	5 min
	154,9	154,2
	154,9	154,8
	154,4	154,6
	154,5	154,5
	154,8	-
	154,4	-
Keskiarvo	154,7	154,5
Keskihajonta	0,2	0,3

Tuloksista laskettiin t-testi, jossa p-arvoksi saatiin 0,45. Koska p-arvo on korkeampi kuin 0,05, tulosten keskiarvot eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (liite 1). Testattiin myös, onko tulosten keskihajonnoilla tilastollisesti merkitsevää eroa tekemällä kahden otoksen F-testin variansseille. P-arvoksi variansseille saatiin 0,44, joka on korkeampi kuin 0,05 (liite1), jolloin voidaan päätellä, että tulosten keskihajonnat eivät eroa toisistaan. Voidaan päätellä, että odotusajalla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa pehmenemispistetulokseen.

T-testin ja F-testin perusteella voidaan päätellä, että odotusajalla ei ole vaikutusta pehmenemispisteeseen. Tämä voi johtua siitä, että näytemäärät ovat niin pienet, että näyte ehtii lämmitä aloitustempötilaan, vaikka näytettä ei pidetä aloitustempötilassa ollenkaan. Myös lämmitysnopeus voi olla sen verran alhainen, että näyte ehtii lämmitä aloitustempötilaan.

8.3 Näytteen käsittelyn vaikutus pehmenemispisteeseen

Testattiin, miten eri näytteiden applikointitavat näytekuppiin vaikuttaa näytteen pehmenemispisteeseen. Taulukossa 7 nähdään testissä käytetyt ajoparametrit ja käytetty näyte.

Taulukko 7. Testissä käytetty näyte ja laitteen ajoparametrit.

Näyte	Asfalteeni C5 5-9.3.15
Aloitustempötila	130 °C
Lopetustempötila	170 °C
Lämpötilannostonopeus	2 °C/min
Odotusaika aloitustempötilassa	60 sekuntia

Testattiin kahta näytteen käsittelytapaa, jossa näytettä painettiin tiiviisti ja kevyesti näytekuppiin. Tulokset näkyvät taulukoissa 8 ja 9.

Taulukko 8. Näytteestä saadut tulokset, kun näyte on painettu kunnolla näytekuppiin.

	Pehmenemispiste (°C)	Näytteen massa näytekupissa (mg)
	153,9	472
	153,6	486
	153,8	480
	153,7	470
	153,5	469
	153,5	470
	154,4	519
	154,4	469
Keskiarvo	153,9	479
Keskihajonta	0,4	17

Taulukko 9. Näytteestä saadut tulokset, kun näyte on painettu kevyesti näytekuppiin.

	Pehmenemispiste (°C)	Näytteen massa näytekupissa (mg)
	154,8	418
	154,7	440
	154,3	433
	154,6	438
	155,2	419
	155,4	435
	154,7	455
	154,6	432
	155,8	415
	154,9	428
Keskiarvo	154,9	431
Keskihajonta	0,4	12

Ajettiin myös ajo, jossa näytettä ei painettu ollenkaan näytekuppiin. Tulokset näkyvät taulukossa 10.

Taulukko 10. Näytteestä saadut tulokset, kun näytettä ei painettu ollenkaan näytekuppiin

Pehmenemispiste (°C)	Näytteen massa näytekupissa (mg)
159,1	318
158,8	348

Katsottiin, onko kunnolla ja kevyesti painetuilla pehmenemispisteillä ja näytteen massoilla tilastollista eroa laskemalla niistä F-testi ja t-testi. F-testin p-arvoksi saatiin pehmenemispisteiden keskihajonnoille 0,31 ja näytteen massan keskihajonnoille p-arvoksi saatiin 0,16. Koska molemmat p-arvot ovat isommat kuin 0,05, tulosten keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa. Pehmenemispisteiden tuloksista t-testin p-arvoksi saatiin $6,27 \cdot 10^{-5}$ ja näytemassojen tuloksista saatiin p-arvoksi $3,05 \cdot 10^{-6}$ (liite 2). Koska p-arvot ovat kummassakin alle 0,05, tulosten keskiarvoilla on tilastollisesti merkitsevä ero.

Testattiin, eroavatko tulokset, jos näyte sulatetaan ja kaadetaan näytekuppiin, vai jauhe- taanko näyte ja painetaan näytekuppiin. Laitteen ajoparametrit ovat taulukossa 11.

Taulukko 11. Mettler toledo DP 70 ajoparametrit sulatetun ja jauhetun näytteen testaus ajoihin

Aloitustempötila	80 °C
lopetustempötila	160 °C
lämpötilannostonopeus	2 °C/min
odotusaika aloitustempötilassa	60 s

Jauhetun ja sulatetun pehmenemispistetulosten eroa testattiin asfalteeni C5 -näytteillä 4.3.15 ja 5.3.15. Tulokset näkyvät taulukossa 12.

Taulukko 12. Tulokset jauhetuista ja sulatetuista näytteistä

Pehmenemispiste (°C)				
Asfalteeni C5 4.3.15		Asfalteeni C5 5.3.15		
Jauhettu	Sulatettu	Jauhettu	Sulatettu	
124,3	122,4	117,3	115,8	
124,8	122,8	116,9	115,7	
125,4	122,3	116,8	115,2	
124,4	122,1	116,9	115,4	
125,7	122,5	118,5	115,5	
125,6	122,1	117,7	115,6	
125,8	121,6	116,7	114,4	
125,7	121,7	115,9	114,8	
125,8	121,9	118,4	114,5	
125,6	122,0	118,6	114,3	
Keskiarvo	125,3	122,1	117,4	115,1
keskihajonta	0,6	0,4	0,9	0,6

Testattiin F-testillä ja t-testillä, onko jauhetuiden ja sulatetuiden näytteiden keskiarvoilla tilastollisesti merkitsevää eroa. F-testissä p-arvoksi näytteelle asfalteeni C5 4.3.15 saatiin 0,094 ja näytteelle asfalteeni C5 5.3.15 saatiin 0,094. Koska p-arvot ovat isommat kuin 0,05 näytteiden keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa. T-testissä asfalteeni C5 4.3.15 -näytteelle p-arvoksi saatiin $2,2 \cdot 10^{-11}$ ja asfalteeni C5 5.3.15 -näytteelle p-arvoksi saatiin $3,0 \cdot 10^{-6}$ (liite 2). Koska kummatkin p-arvot ovat alle 0,05, tulosten keskiarvojen välillä on tilastollisesti merkitsevä ero.

Koska näyte laitettiin näytecuppiin käsin, kevyesti ja kunnolla painamalla yritettiin jäljitellä kahden eri henkilön näytteen käsittelyä. Testissä huomattiin, että kunnolla painetun ja kevyesti painetun näytteiden keskiarvojen erotus on 1,0 °C. Tulokset, jossa näytettä ei painettu ollenkaan, ovat huomattavasti korkeammat kuin kevyesti ja kunnolla painetun tulokset. Voidaan päätellä, että kevyelläkin painalluksella on vaikutusta pehmenemispisteeseen.

Korkeammat pehmenemispisteet kevyesti ja ei-painetulla näytteellä verrattuna kunnolla painetun näytteeseen, johtuvat luultavasti huonommasta lämmönsiirtymisestä. Kevyesti ja ei-painetun näytteen näytekuppiin jää enemmän ilmaa, joka hidastaa lämmön siirtymistä koko näytteeseen ja nostaa pehmenemispisteen lämpötilaa.

Asfalteeni C5 4.3.15 -näytteelle jauhetun ja sulatetun näytteen ero pehmenemispisteiden välillä on 3,2 °C ja asfalteeni C5 5.3.15 -näytteelle jauhetun ja sulatetun näytteen ero pehmenemispisteiden välillä on 2,3 °C. Korkeammat pehmenemispisteet jauhetulla näytteellä johtuvat luultavasti siitä, että näytekuppiin jää ilmarakoja, jotka heikentävät lämmön siirtymistä näytteessä. Sulatettu näyte taas leviää koko näytekuppiin, jolloin näytteeseen ei jää ilmarakoja, ja lämmönsiirtyminen koko näytteeseen on parempi. Parempi lämmönsiirtyminen näkyy alhaisempina pehmenemispisteinä.

8.4 Menetelmien vertailu

Menetelmien vertailuun käytettiin näytteitä: B70/100, B160/220, asfalteeni C5 4.3.15 ja asfalteeni C5 5.3.15. Mettler Toledon ajot tehtiin standardin ASTM D3461-97 mukaan ja rengas-kuula-menetelmän ajot tehtiin Nesteen menetelmäohjeen mukaan. Mettler toledon ajoparametrit näytteille ovat taulukossa 13.

Taulukko 13. Mettler Toledo -laitteen ajoparametrit näytteille

Näyte	B70/100	B160/220	Asfalteeni C5 4.3.15	Asfalteeni C5 5.3.15
Aloitustempötila	30 °C	25 °C	80 °C	80 °C
Lopetuslämpötila	60 °C	60 °C	160 °C	160 °C
Lämpötilannostonopeus	2 °C/min	2 °C/min	2 °C/min	2 °C/min
Odotusaika aloitustempötilassa	60 s	60 s	60 s	60 s

Taulukkoon 14 on kerätty näytteen B70/100 tulokset kummastakin menetelmästä.

Taulukko 14. Näytteen B70/100 tulokset pehmenemispisteistä eri menetelmillä.

	Mettler toledo	Rengas-kuula
	49,6	47,4
	49,6	46,7
	49,6	47,0
	49,7	47,4
	50,0	48,0
	50,1	47,4
	49,5	46,9
	49,5	46,9
	-	47,5
	-	47,8
	-	47,4
	-	47,3
Keskiarvo	49,7	47,3
Keskihajonta	0,2	0,4

Testattiin F-testin ja t-testin avulla onko menetelmien tulosten keskihajonnoilla ja keskiarvoilla tilastollisesti merkittävää eroa näytteelle B70/100. F-testin p-arvoksi saatiin 0,084. Koska p-arvo on suurempi kuin 0,05, tulosten keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa. T-testin p-arvoksi saatiin $4,4 \cdot 10^{-12}$. Koska p-arvo on pienempi kuin 0,05, menetelmien keskiarvojen välillä on tilastollisesti merkittävä ero.

Taulukkoon 15 on kerätty näytteen B160/220 tulokset kummastakin menetelmästä.

Taulukko 15. Näytteen B160/220 tulokset pehmenemispisteistä eri menetelmillä.

	Mettler toledo	Rengas-kuula
	41,8	39,0
	41,8	39,4
	42,1	39,0
	42,4	39,1
	42,3	39,5
	42,4	39,2
	42,0	38,9
	42,2	39,0
	42,3	39,0
	42,3	38,5
	-	39,0
	-	38,8
Keskiarvo	42,2	39,0
Keskihajonta	0,2	0,3

Testattiin F-testin ja t-testin avulla, onko menetelmien tulosten keskihajonnoilla ja keskiarvoilla tilastollisesti merkitsevää eroa näytteelle B160/220. F-testin p-arvoksi saatiin 0,35. Koska p-arvo on suurempi kuin 0,05, tulosten keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa. T-testin p-arvoksi saatiin $5,2 \cdot 10^{-18}$. Koska p-arvo on pienempi kuin 0,05, menetelmien keskiarvojen välillä on tilastollisesti merkitsevää eroa näytteelle B160/220.

Taulukkoon 16 on kerätty näytteen asfalteeni C5 4.3.15 tulokset kummastakin menetelmästä. Näytteestä ajettiin sekä jauhattuna näytteenä että sulatettuna näytteenä ja verrattiin kumpiakin tuloksia rengas-kuula-menetelmään.

Taulukko 16. Näytteen C5 asfalteeni 4.3.15 tulokset pehmenemispisteistä eri menetelmillä.

	Mettler Toledo		Rengas-kuula
	Jauhettu	Sulatettu	
	124,3	122,6	119,6
	124,8	123,1	119,1
	125,4	122,8	120,1
	124,4	122,1	120,5
	125,7	122,3	121,4
	125,6	123,1	119,4
	125,8	123,0	120,6
	125,7	123,0	119,9
	125,8	122,2	120,5
	125,6	121,8	119,7
Keskiarvo	125,3	122,6	120,1
Keskihajonta	0,6	0,5	0,7

Testattiin F-testillä, onko menetelmien keskihajontojen välillä tilastollisesti merkitsevä ero näytteelle asfalteeni C5 4.3.15. F-testin p-arvoksi jauhetun näytteen ja rengas-kuula-menetelmän välille saatiin 0,33, ja p-arvoksi sulatetun näytteen ja rengas-kuula-menetelmän välille saatiin 0,14. Koska kummatkin p-arvot ovat yli 0,05 (liite 3), menetelmien keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa.

Testattiin t-testin avulla, onko menetelmien välillä tilastollisesti merkitsevää eroa näytteelle asfalteeni C5 4.3.15. P-arvoksi jauhetun ja rengas-kuula-menetelmän välille saatiin $4,1 \cdot 10^{-13}$. Sulatetun näytteen ja rengas-kuula-menetelmän välille p-arvoksi saatiin $1,75 \cdot 10^{-08}$. Koska molempien p-arvot ovat alle 0,05 (liite 3), on menetelmien keskiarvojen välillä tilastollisesti merkitsevä ero.

Taulukossa 17 on tulokset näytteestä asfalteeni C5 5.3.15. Näyte ajettiin jauhattuna, että sulatettuna näytteenä, joiden tuloksia verrattiin rengas-kuula-menetelmään.

Taulukko 17. Näytteen asfalteeni C5 5.3.15 tulokset pehmenemispisteistä eri menetelmillä.

	Mettler toledo		rengas-kuula
	Jauhettu	Sulatettu	
	118,5	114,4	113,5
	117,7	114,8	113,7
	117,3	114,5	112,5
	116,9	114,3	111,3
	116,8	114,2	112,5
	116,9	115,2	112,5
	118,4	115,8	112,5
	118,6	115,7	113,1
	116,7	115,2	114,1
	115,9	115,4	114,6
	-	115,5	113,6
	-	115,6	113,2
Keskiarvo	117,4	115,1	113,1
Keskihajonta	0,9	0,6	0,9

Testattiin F-testin avulla, onko menetelmien tulosten keskihajonnoilla tilastollisesti merkitsevää eroa näytteelle asfalteeni C5 5.3.15. Jauhetun ja rengas-kuula-menetelmän tulosten väliseksi p-arvoksi saatiin 0,48. Sulatetun ja rengas-kuula-menetelmän tulosten väliseksi p-arvoksi saatiin 0,085. Koska molemmat p-arvot ovat suuremmat kuin 0,05, tulosten keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa.

Testattiin t-testin avulla, onko menetelmien välillä tilastollisesti merkitsevää eroa näytteelle asfalteeni C5 5.3.15. P-arvoksi jauhetulle ja rengas-kuula-menetelmän välille saatiin $5,1 \cdot 10^{-10}$. Sulatetun näytteen ja rengas-kuula-menetelmän välille p-arvoksi saatiin $2,1 \cdot 10^{-6}$. Koska molempien p-arvot ovat alle 0,05, on menetelmien keskiarvojen välillä tilastollisesti merkitsevä ero.

Taulukkoon 18 on kerätty näytteiden tulosten keskiarvojen erotukset Mettler toledo DP70 -laitteen ja rengas-kuula-menetelmän tulosten välillä.

Taulukko 18 Näytteiden pehmenemispisteiden keskiarvojen erotukset menetelmien välillä

Näyte	70/100	160/220	Asfalteeni C5 4.3.15		Asfalteeni C5 5.3.15	
			Jauhettu	Sulatettu	Jauhettu	Sulatettu
Erotus	2,4	3,1	5,2	2,5	4,3	2,0

Mettler toledo DP 70 -laitteella ajetut sulatetut näytteet ovat keskimäärin 2,5 °C, ja jauhetut näytteet ovat keskimäärin 4,75 °C korkeammat kuin rengas-kuula-menetelmällä saadut tulokset samoista näytteistä.

Mettler toledo DP 70 -laitteella saadut pehmenemispistetulokset olivat aina systemaattisesti korkeampia kuin rengas-kuula menetelmällä saadut tulokset. Tulosten keskihajonnat eivät kuitenkaan eroa toisistaan, joten voidaan olettaa, että toistettavuus kummallakin menetelmällä on sama.

Korkeammat pehmenemispistetulokset Mettler Toledo DP70 -laitteella, johtuvat luultavasti siitä, että menetelmässä käytetty näytekuppi ja näytemäärä ovat pienemmät verrattuna rengas-kuula-menetelmään. Myös käytetty lämmitysnopeus (2 °C/min) Mettler toledo DP70 -laitteella on eri kuin rengas-kuula menetelmän lämmitysnopeus (5 °C/min).

8.5 Mettler Toledo DP70 -laitteen menetelmän toistettavuus

Toistettavuutta testattiin asfalteeni C5 näytteillä 4.3.15 ja 23-25.3.15. Asfalteeni C5 -näytteellä 4.3.15 testattiin toistettavuutta sulatetulla ja jauhetulla näytteellä. Laitteen ajo-parametrit näytteille ovat taulukossa 19.

Taulukko 19. Laitteen ajoparametrit asfalteeni C5 näytteille toistettavuus kokeita varten.

Näyte	4.3.2015	23–25.3.15
Aloitustempötila	80 °C	160 °C
Lopetustempötila	160 °C	200 °C
Lämpötilannostonopeus	2 °C/min	2 °C/min
Odotusaika aloitustempötilassa	60 s	60 s

Asfalteeni C5 4.3.15 näytteen tulokset on kerätty taulukkoon 20. Asfalteeni C5 23 - 25.3.15 näytteen tulokset on kerätty taulukkoon 21. Ajettiin kaksi kymmenen näytteen sarjaa kahtena eri päivänä. Asfalteeni C5 4.3.15 -näytteestä ajettiin sekä sulatettu että jauhettu näytesarja.

Taulukko 20. Asfalteeni C5 4.3.15 näytteen ajoista saadut tulokset.

Pehmenemispiste (°C)			
Sulatettu		Jauhettu	
1. sarja	2. sarja	1. sarja	2. sarja
122,4	122,6	124,3	125,8
122,8	123,1	124,8	125,9
122,3	122,8	125,4	126,0
122,1	122,1	124,4	125,9
122,5	122,3	125,7	125,9
122,1	123,1	125,6	125,6
121,6	123,0	125,8	126,1
121,7	123,0	125,7	125,7
121,9	122,2	125,8	126,1
122,0	121,8	125,6	126,2
Keskiarvo	122,1	122,6	125,3
Keskihajonta	0,4	0,5	0,2

Testattiin F-testin avulla, eroavatko näytteen asfalteeni C5 4.3.15 -sarjojen keskihajonnat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi. Sulatetun näytesarjojen p-arvoksi saatiin 0,24, koska p-arvo on korkeampi kuin 0,05 (liite 4). Näytesarjojen keskihajonnoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa. Jauhetun näytesarjojen p-arvoksi saatiin 0,0012, koska p-arvo on matalampi kuin 0,05 (liite 4), näytesarjojen keskihajonnat eroavat tilastollisesti merkittävästi.

Testattiin t-testin avulla, eroavatko näytteen asfalteeni C5 4.3.15 näytesarjojen keskiarvot toisistaan tilastollisesti merkittävästi. Sulatetun näytesarjojen p-arvoksi saatiin 0,026 ja jauhetun näytesarjojen p-arvoksi saatiin 0,0093. Koska molemmat p-arvot ovat alle 0,05 (liite 4), on näytesarjojen keskiarvoilla tilastollisesti merkitsevä ero.

Taulukko 21. Asfalteeni C5 23-25.3.15 näytteen ajoista saadut tulokset.

Pehmenemispiste (°C)		
	1. sarja	2. sarja
	177,9	177,3
	177,4	177,2
	177,9	177,8
	178,1	177,6
	176,8	177,2
	176,9	176,6
	176,4	177,0
	176,4	177,1
	177,6	176,7
	177,2	176,4
Keskiarvo	177,3	177,1
Keskihajonta	0,6	0,4

Testattiin F-testillä ja t-testillä, onko näytteen asfalteeni C5 23-25.3.15 näytesarjojen keskihajonnoilla ja keskiarvoilla tilastollisesti merkitsevä ero. F-testin p-arvoksi saatiin 0,15 ja t-testin p-arvoksi saatiin 0,49. Koska p-arvot ovat yli 0,05 (liite 4), näytesarjojen keskihajonnoilla ja keskiarvoilla ei ole tilastollisesti merkitsevää eroa.

Taulukkoon 22 on kerätty näytesarjoista saadut keskiarvot, niiden erotukset ja ero prosentteina.

Taulukko 22. Näytesarjojen keskiarvot ja niiden erotus

Asfalteeni C5 4.3.15	1. sarja	2. sarja	Erotus	Ero (%)
Sulatettu keskiarvo	122,1	122,6	0,5	0,4
Jauhettu keskiarvo	125,3	125,9	0,6	0,5
Asfalteeni C5 23-25.3.15	1.sarja	2. sarja	Erotus	Ero (%)
Jauhettu keskiarvo	177,3	177,1	0,2	0,1

Näytteet ajettiin standardin ASTM D3461 mukaan ja standardin antama ero toistettavuudelle on 0,5 °C. Vaikka asfalteeni C5 4.3.15 -näytesarjat erosivat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi. Sulatettujen näytesarjojen erotus (0,5 °C) on standardin antaman toistettavuuden rajojen sisäpuolella. Myös jauhetun asfalteeni C5 4.3.15 -näytesarjojen erotus (0,6 °C) on hyvin lähellä standardin antamaa toistettavuuden rajaa. Asfalteeni C5 23-

25.3.15 näytesarjat eivät eronneet toisistaan tilastollisesti merkittävästi ja näytesarjojen erotus oli standardin antaman toistettavuuden rajojen sisäpuolella.

Näiden tulosten pohjalta menetelmää voidaan pitää melkein toistettavana.

9 Yhteenveto

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää Mettler Toledo DP 70 tippumispistelaiteen ja siihen käytetyn menetelmän soveltuvuus, vuonna 2017 valmistuvan SDA-yksikön laadunvalvontaan korkeamman pehmenemispistelämpötilan asfalteeni- ja bituminäytteille. Työssä tutkittiin, miten eri näytteenkäsittelytavat ja Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaitteessa käytetyt ajoparametrit vaikuttavat näytteen pehmenemispisteeseen.

Havaittiin, että suurin vaikutus pehmenemispisteeseen oli lämpötilannostonopeuden muuttaminen. Mitä korkeampi lämpötilannostonopeus oli, sitä korkeampi oli pehmenemispistetulos. Odotusajan vaikutuksella ei havaittu olevan merkitsevää vaikutusta pehmenemispistetulokseen.

Tutkittiin näytteenkäsittelyn vaikutusta pehmenemispisteeseen. Näytteen käsittelyssä havaittiin, että sulatettujen ja jauhettujen näytteiden pehmenemispisteet erosivat toisistaan merkittävästi. Sulatettu näyte antoi matalampia pehmenemispistetuloksia kuin jauhettu näyte. Myös tiiviimmin näytekuppiin laitettu jauhettu näyte antoi matalampia pehmenemispistetuloksia, verrattuna vähemmän tiivisti laitettuun näytteeseen, mutta ero oli pienempi verrattuna sulatetun ja jauhettun näytteen pehmenemispistetulosten eroon.

Verrattiin Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaiteen pehmenemispistetuloksia Nesteellä käytettyyn rengas-kuula menetelmän pehmenemispistetuloksiin. Testeissä havaittiin, että Mettler Toledo DP70 -tippumispistelaiteella saadut pehmenemispistetulokset olivat pari astetta korkeammat kuin rengas-kuula-menetelmällä saadut tulokset.

Testattiin Mettler Toledo DP70 -laitteella tehtävän pehmenemispistemethodin toistettavuutta kahdella kymmenen näytteen näytesarjalla. Testeissä havaittiin, että metodin toistettavuus on hyvä, ja suurimmat osat tuloksista olivat standardin ASTM D3461-91 antaman ääriarvojen sisäpuolella.

Testeistä saaduista tuloksista voidaan olettaa, että menetelmä ja Mettler toledo DP70 - tippumispistelaite soveltuu hyvin pehmenemispistemäärityksiin ja voidaan ottaa käyttöön SDA-yksikköön. Lisätutkimuksia voisi tehdä menetelmän uusittavuudesta. Myös näytteenkäsittelyssä voisi tehdä lisätutkimuksia siitä, saadaanko tuloksista toistettavampia, jos näyte painetaan näytekuppiin laitteella eikä käsin.

Lähteet

- 1 Neste Oyj [verkkodokumentti]. Viitattu 18.6.2015. Neste > Konserni > Tietoa meistä > Liiketoiminta-alueet. Saatavissa: <https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/liiketoiminta-alueet>.
- 2 Neste Oyj [verkkodokumentti]. Viitattu 18.6.2015. Neste > Konserni > Tietoa meistä > Juuremme. Saatavissa: <https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/juuremme>.
- 3 Neste Oyj [verkkodokumentti]. Viitattu 18.6.2015. Neste > Konserni > Tietoa meistä > Tuotanto. Saatavissa: <https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/tuotanto>.
- 4 SPE international [verkkodokumentti]. 2.6.2015 [viitattu 23.9.15]. Asphaltenes and waxes. Saatavissa: http://petrowiki.org/Asphaltenes_and_waxes
- 5 Ancheyta J., Trejo F. & Rana M. S. Asphaltenes: Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. USA: CRC Press. 2009.
- 6 University of Illinois at Chigago [verkkodokumentti]. Viitattu 23.9.2015. Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles. Saatavissa: http://tigger.uic.edu/~man-soori/Asphaltene.Molecule_html.
- 7 Bitumina International Ltd [verkkodokumentti]. 2014 [viitattu 25.9.15]. Multigrade bitumen. Saatavissa: <http://www.bitumina.co.uk/multigrade-bitumen.html>.
- 8 BP [verkkodokumnetti]. Viitattu 17.6.2015. Bitumen-basics. saatavissa: http://www.bp.com/content/dam/bp-country/en_au/products-services/bp-bitumen/all-pages/Bitumen-basics.pdf.
- 9 Blomberg, T. Bitumit. Neste Oy ja Rakentajain Kustannus Oy. 1990.
- 10 The bitumen industry - A global perspective. Asphalt institute Inc. & European bitumen association – Eurobitume. 2015
- 11 Kouva, Merja. Neste Oyj. [sähköpostiviesti]. Vastaanottaja Juho Ylimys. Lähetetty 12.10.2015
- 12 ASTM D3461-97 (Reapproved 2012): Standard Test Method for Softening Point of Asphalt and Pitch (Mettler Cup-and-Ball Method)

Odotusajan vaikutuksen t-testi ja F-testi

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
	<i>5 min</i>	<i>0 min</i>
Keskiarvo	154,525	154,65
Varianssi	0,0625	0,059
Havainnot	4	6
Yhdistetty varianssi	0,060313	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	8	
t Tunnusluvut	-0,78852	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,226562	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,859548	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,453124	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,306004	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
	<i>5 min</i>	<i>0 min</i>
Keskiarvo	154,525	154,65
Varianssi	0,0625	0,059
Havainnot	4	6
va	3	5
F	1,059322	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,444051	
F-kriittinen yksisuuntainen	5,409451	

Näytteen käsittelyn t-testit ja F-testit

Tähän kirjoitetaan liitteen sisältö.

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
t-testi näytteen pehmenemispisteille		
	<i>Kunnolla painettu</i>	<i>Kevyesti painettu</i>
Keskiarvo	153,85	154,9
Varianssi	0,134285714	0,197777778
Havainnot	8	10
Yhdistetty varianssi	0,17	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	16	
t Tunnusluvut	-5,368754922	
P(T<=t) yksisuuntainen	3,1353E-05	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,745883676	
P(T<=t) kaksisuuntainen	6,27061E-05	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,119905299	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
t-testi näytteen massoille		
	<i>Kunnolla painettu</i>	<i>Kevyesti painettu</i>
Keskiarvo	479,375	431,3
Varianssi	294,2678571	144,9
Havainnot	8	10
Yhdistetty varianssi	210,2484375	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	16	
t Tunnusluvut	6,989750042	
P(T<=t) yksisuuntainen	1,52512E-06	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,745883676	
P(T<=t) kaksisuuntainen	3,05024E-06	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,119905299	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
F-testi näytteen pehmenemispisteille		
	<i>Kevyesti painettu</i>	<i>Kunnolla painettu</i>
Keskiarvo	154,9	153,85
Varianssi	0,197777778	0,134285714
Havainnot	10	8
va	9	7
F	1,472813239	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,311833163	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,676674699	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
F-testi näytteen massoille		
	<i>Kunnolla painettu</i>	<i>Kevyesti painettu</i>
Keskiarvo	479,375	431,3
Varianssi	294,2678571	144,9
Havainnot	8	10
va	7	9
F	2,030834073	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,159176854	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,292745839	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Jauhettu näyte</i>	<i>Sulatettu näyte</i>
Keskiarvo	125,31	122,14
Varianssi	0,341	0,136
Havainnot	10	10
Yhdistetty varianssi	0,2385	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	18	
t Tunnusluvut	14,51443292	
P(T<=t) yksisuuntainen	1,11635E-11	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,734063607	
P(T<=t) kaksisuuntainen	2,23271E-11	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,10092204	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Asfalteeni C5 5.3.15		
	<i>Jauhettu näyte</i>	<i>Sulatettu näyte</i>
Keskiarvo	117,37	115,12
Varianssi	0,815666667	0,326222222
Havainnot	10	10
Yhdistetty varianssi	0,570944444	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	18	
t Tunnusluvut	6,658410931	
P(T<=t) yksisuuntainen	1,50554E-06	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,734063607	
P(T<=t) kaksisuuntainen	3,01108E-06	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,10092204	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Jauhettu</i>	<i>Sulatettu</i>
Keskiarvo	125,31	122,14
Varianssi	0,341	0,136
Havainnot	10	10
va	9	9
F	2,507352941	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,093543112	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,178893104	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Asfalteeni C5 5.3.15		
	<i>Jauhettu</i>	<i>Sulatettu</i>
Keskiarvo	117,37	115,12
Varianssi	0,815666667	0,326222222
Havainnot	10	10
va	9	9
F	2,500340599	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,094195217	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,178893104	

Menetelmien vertailun F-testit ja t-testit

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte B70/100		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Mettler Toledo DP70</i>
Keskiarvo	47,26916667	49,7
Varianssi	0,148917424	0,051428571
Havainnot	12	8
va	11	7
F	2,895616582	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,084275824	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,603037269	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte B70/100		
	<i>Mettler Toledo DP70</i>	<i>Ring and ball</i>
Keskiarvo	49,7	47,26916667
Varianssi	0,051428571	0,148917424
Havainnot	8	12
Yhdistetty varianssi	0,111005093	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	18	
t Tunnusluvut	15,98469485	
P(T<=t) yksisuuntainen	2,2141E-12	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,734063607	
P(T<=t) kaksisuuntainen	4,42819E-12	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,10092204	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte B160/220		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Mettler Toledo DP 70</i>
Keskiarvo	39,03333333	42,16
Varianssi	0,067878788	0,051555556
Havainnot	12	10
va	11	9
F	1,31661442	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,345305119	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,102485408	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte B160/220		
	<i>Mettler Toledo DP70</i>	<i>Ring and ball</i>
Keskiarvo	42,16	39,03333333
Varianssi	0,051555556	0,067878788
Havainnot	10	12
Yhdistetty varianssi	0,060533333	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	20	
t Tunnusluvut	29,67997778	
P(T<=t) yksisuuntainen	2,58777E-18	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,724718243	
P(T<=t) kaksisuuntainen	5,17554E-18	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,085963447	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Jauhettu näyte (Mettler)</i>
Keskiarvo	120,092	125,31
Varianssi	0,46464	0,341
Havainnot	10	10
va	9	9
F	1,362580645	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,326170128	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,178893104	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Jauhettu näyte (Mettler)</i>
Keskiarvo	120,092	125,31
Varianssi	0,46464	0,341
Havainnot	10	10
Yhdistetty varianssi	0,40282	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	18	
t Tunnusluvut	-18,3837271	
P(T<=t) yksisuuntainen	2,05206E-13	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,734063607	
P(T<=t) kaksisuuntainen	4,10411E-13	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,10092204	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Sulatettu näyte (Mettler)</i>
Keskiarvo	120,092	122,6
Varianssi	0,46464	0,22222222
Havainnot	10	10
va	9	9
F	2,09088	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,143520499	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,178893104	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Sulatettu näyte (Mettler)</i>
Keskiarvo	120,092	122,6
Varianssi	0,46464	0,22222222
Havainnot	10	10
Yhdistetty varianssi	0,343431111	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	18	
t Tunnusluvut	-9,569576462	
P(T<=t) yksisuuntainen	8,75021E-09	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,734063607	
P(T<=t) kaksisuuntainen	1,75004E-08	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,10092204	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte asfalteeni C5 5.3.15		
	<i>Jauhettu näyte (mettler)</i>	<i>Ring and ball</i>
Keskiarvo	117,37	113,09
Varianssi	0,815666667	0,801363636
Havainnot	10	12
va	9	11
F	1,017848365	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,48061253	
F-kriittinen yksisuuntainen	2,896222761	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte asfalteeni C5 5.3.15		
	<i>Jauhettu näyte (mettler)</i>	<i>Ring and ball</i>
Keskiarvo	117,37	113,09
Varianssi	0,815666667	0,801363636
Havainnot	10	12
Yhdistetty varianssi	0,8078	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	20	
t Tunnusluvut	11,12169875	
P(T<=t) yksisuuntainen	2,57242E-10	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,724718243	
P(T<=t) kaksisuuntainen	5,14484E-10	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,085963447	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte asfalteeni C5 5.3.15		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Sulatettu näyte (mettler)</i>
Keskiarvo	113,09	115,05
Varianssi	0,801363636	0,339090909
Havainnot	12	12
va	11	11
F	2,363270777	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,084709632	
F-kriittinen yksisuuntainen	2,81793047	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte asfalteeni C5 5.3.15		
	<i>Ring and ball</i>	<i>Sulatettu näyte (mettler)</i>
Keskiarvo	113,09	115,05
Varianssi	0,801363636	0,339090909
Havainnot	12	12
Yhdistetty varianssi	0,570227273	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	22	
t Tunnusluvut	-6,357812328	
P(T<=t) yksisuuntainen	1,06584E-06	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,717144374	
P(T<=t) kaksisuuntainen	2,13169E-06	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,073873068	

Toistettavuuden F-testin ja t-testit

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte sulatettu asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Sarja 1</i>	<i>Sarja 2</i>
Keskiarvo	122,14	122,6
Varianssi	0,136	0,222222
Havainnot	10	10
Yhdistetty varianssi	0,179111	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	18	
t Tunnusluvut	-2,43042	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,012882	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,734064	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,025763	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,100922	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte sulatettu asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>Sarja 2</i>	<i>Sarja 1</i>
Keskiarvo	122,6	122,14
Varianssi	0,222222	0,136
Havainnot	10	10
va	9	9
F	1,633987	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,237938	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,178893	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit erisuuriksi		
Näyte jauhettu asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>sarja 1</i>	<i>sarja 2</i>
Keskiarvo	125,31	125,92
Varianssi	0,341	0,035111
Havainnot	10	10
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	11	
t Tunnusluvut	-3,14537	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,004659	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,795885	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,009319	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,200985	

Kahden otoksen F-testi variansseille		
Näyte jauhettu asfalteeni C5 4.3.15		
	<i>sarja 1</i>	<i>sarja 2</i>
Keskiarvo	125,31	125,92
Varianssi	0,341	0,035111
Havainnot	10	10
va	9	9
F	9,712025	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,001165	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,178893	

Kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtäsuuriksi		
Näyte asfalteeni C5 23-25.3.15		
	<i>Sarja 1</i>	<i>Sarja 2</i>
Keskiarvo	177,26	177,09
Varianssi	0,387111	0,189889
Havainnot	10	10
Yhdistetty varianssi	0,2885	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	18	
t Tunnusluvut	0,707719	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,244091	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,734064	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,488183	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,100922	

Kahden otoksen F-testi varianssille		
Näyte asfalteeni C5 23-25.3.15		
	<i>Sarja 1</i>	<i>Sarja 2</i>
Keskiarvo	177,26	177,09
Varianssi	0,387111	0,189889
Havainnot	10	10
va	9	9
F	2,038619	
P(F<=f) yksisuuntainen	0,15178	
F-kriittinen yksisuuntainen	3,178893	