

Bericht

zur

Entwicklung und Zertifizierung eines neuen Referenzmaterials für den niedrigen Druckbereich der Quecksilber-Intrusion

***CRM BAM-P123
Filterrohr
 α -Aluminiumoxid-Keramik***

***auf der Grundlage der
Guidelines of BAM Reference Materials
und in Übereinstimmung mit BCR guide 01/97***

**Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin
Projekt 0103-I-0016 "Zertifizierung von porösen Referenzmaterialien"**

Projektleiter: Peter Klobes

Koordinator: Barbara Röhl-Kuhn

Bericht: Barbara Röhl-Kuhn, Jörg Polzehl (Weierstraß-Institut, Berlin)

Statistik: Jörg Polzehl (Weierstraß-Institut, Berlin)

September 2002

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	2
1.1	Anwendungsbereich.....	2
1.2	Quecksilber-Intrusion.....	3
2.	Entwicklung von zertifizierten Referenzmaterialien für die Quecksilber-Intrusion.....	4
2.1	Auswahl des Kandidatenmaterials.....	6
2.2	Herstellung des Kandidatenmaterials.....	7
2.3	Homogenitätsuntersuchungen und Stabilität.....	7
2.4	Informationen zur Probe.....	7
2.4.1	REM-Untersuchungen.....	7
2.5	Eignungstest.....	8
3	Durchführung des Zertifizierungsringversuchs.....	10
3.1	Aufgabenstellung.....	10
3.2	Datenauswertung.....	11
3.3	Zertifizierte Daten und Kenngrößen.....	11
3.3.1	Zertifizierte Daten.....	11
3.3.2	Zertifizierte Kenngrößen.....	13
4.	Literatur.....	15
	Anhänge.....	16
A.1	Eignungstest.....	16
A.2	Statistische Auswertung der Laborversuche zur Zertifizierung des keramischen Materials KM 26.....	35

1. Einleitung

1.1 Anwendungsbereich

Die Reaktivität eines Feststoffs wird nicht nur durch seine chemische Zusammensetzung bestimmt, sondern auch durch Sekundäreigenschaften wie Partikelgröße, spezifische Oberfläche und Porosität. Alle Industriezweige, die Feststoffe produzieren oder verwenden, sei es die chemische Industrie mit ihren Bereichen Katalyse und Chromatografie, die Zementindustrie, die pharmazeutische Industrie, die Pulver-Metallurgie oder keramische Industrie, setzen als Ausgangsprodukte feinteilige, hochdisperse Feststoffe ein und benötigen damit auch ihre Kenngrößen wie Partikeldurchmesser, Porendurchmesser, Porenvolumen, Oberfläche und Dichte zur Charakterisierung. Trotz vieler existierender Methoden zur Bestimmung von Porenweiten ist die Methode der Quecksilber-Intrusion zur Bestimmung der Verteilung von Meso- und Makroporen eine sehr weit verbreitete Methode. Die folgende Darstellung gibt eine Übersicht über unterschiedliche Methoden, mit denen man Porenweiten bestimmen kann.

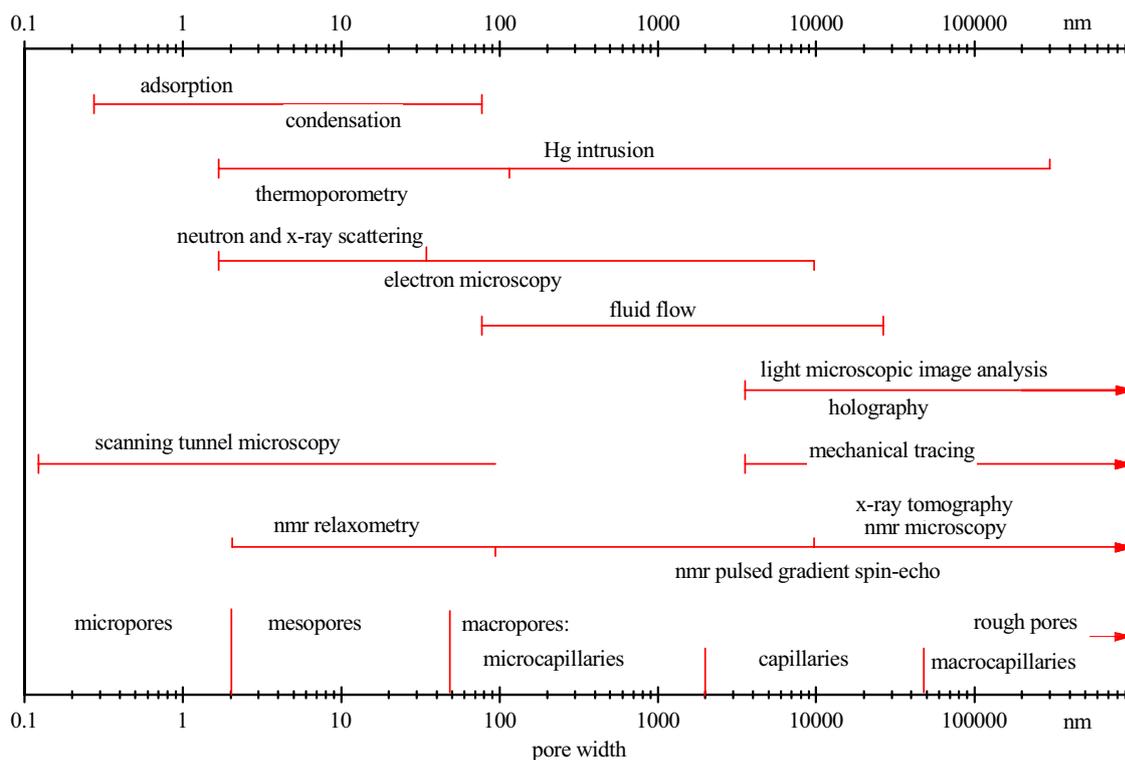


Abb. 1 Methodenübersicht zur Bestimmung von Porenweiten in Feststoffen

1.2 Quecksilber-Intrusion

Die Grundlage der Quecksilber-Intrusion bildet die Washburn-Gleichung

Washburn (1) 1921:

$$D = -\frac{4\gamma \cos\theta}{p}$$

Quecksilber wird mit Druck (bis zu 400 MPa) in Poren gepresst. Der Durchmesser der Poren verhält sich umgekehrt proportional zum angewendeten Druck. Es bedeuten:

- D Durchmesser der Pore, in das Quecksilber eingedrungen ist
- γ Oberflächenspannung des Quecksilbers
- p angewendeter Druck
- Θ Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Feststoff unter Testbedingungen

Erst im Jahre 1945 entwickelten Ritter und Drake (2-4) ein Verfahren auf Grundlage dieser Gleichung zur Bestimmung von Meso- und Makroporen. Gemessen werden Druck (Unsicherheit 0.2 %) und intrudiertes Volumen (Unsicherheit 0,1 mm³). Der Hochdruck-Bereich liegt zwischen 0.17 MPa und 400 MPa, der Porendurchmesser zwischen 3,7 und 3.10⁴ nm. Folgende Besonderheiten sind zu beachten:

- Quecksilber ist eine nicht benetzende Flüssigkeit
- Quecksilber darf mit dem zu untersuchenden Material nicht reagieren
- Das Porengerüst muss stabil sein und den hohen angewendeten Druck aushalten
- Das Porengerüst darf nicht elastisch sein
- Es werden nur offene Poren erfasst
- Der Berechnung des Porendurchmessers liegt ein Porenmodell zugrunde
- Der Kontaktwinkel muss gemessen werden, ist aber in Normen (5,6) festgelegt
- Die Reinheit des entgasten Quecksilbers sollte 99,999 (entgast) oder besser sein

Mit der Methode der Quecksilber-Intrusion werden folgende Kenngrößen berechnet:

- Spezifisches Porenvolumen
- Mittlerer Porendurchmesser
- Häufigster Porendurchmesser
- Porenvolumensummenkurve
- Porenvolumenverteilungskurve
- Spezifische Oberfläche
- Flächensummenkurve
- Flächenverteilungskurve
- Dichte bestimmt mit Quecksilber
- Scheinbare Dichte
- Porosität

2. Entwicklung von zertifizierten Referenzmaterialien für die Quecksilber-Intrusion

Abbildung 2 zeigt, für welchen Druckbereich der Quecksilber-Intrusion zertifizierte Referenzmaterialien entwickelt bzw. noch entwickelt werden.

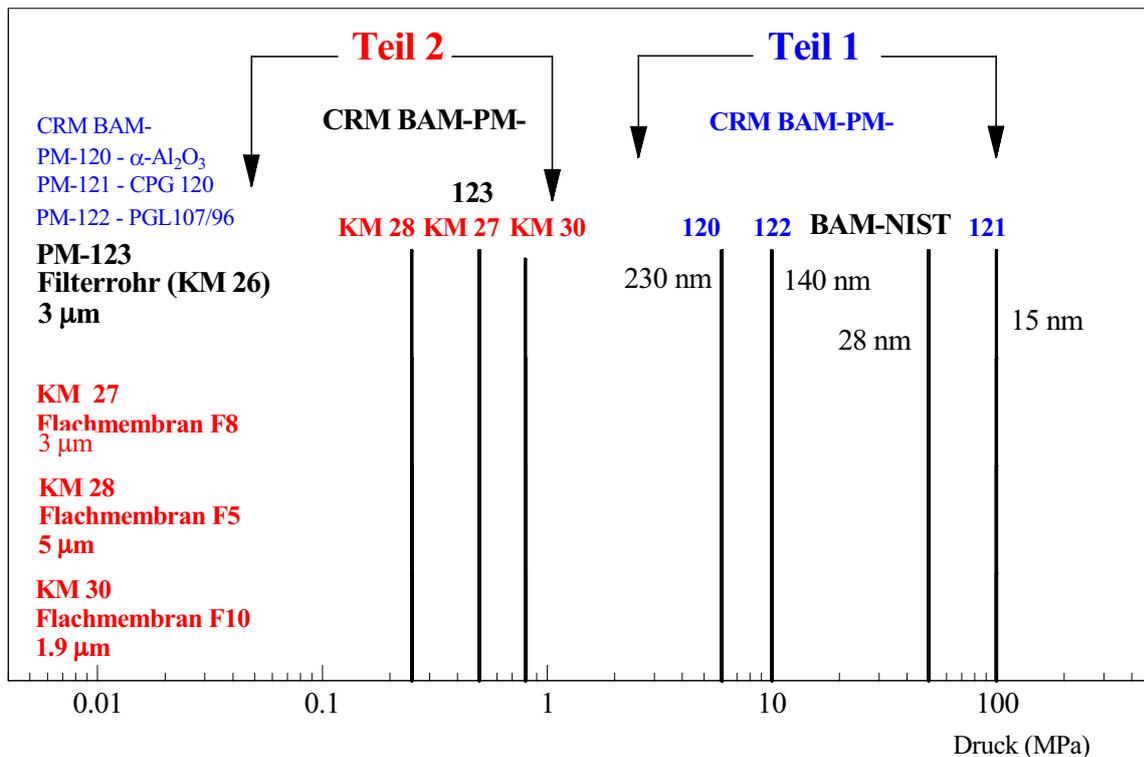


Abb. 2 Druckbereich des Volumenanstiegs der von der BAM entwickelten zertifizierten Referenzmaterialien für die Quecksilber-Intrusion; die rot gekennzeichneten Produkte sind in Entwicklung

Kürzlich wurde das erste NIST-BAM-Material entwickelt, das seinen Volumenanstieg bei etwa 50 MPa hat.

Durch die Angabe der Kenngrößen Porenvolumen und Porendurchmesser wird ein Material hinsichtlich der Porosität nur unvollständig beschrieben. Um ein vollständigeres Bild über Material und Geräteparameter zu erhalten, bot sich, wie bei der Herstellung von zertifizierten Referenzmaterialien für den Hochdruckbereich, die Zertifizierung der gesamten Druck-Volumen-Kurve eines Materials an, wie sie schon bei den Materialien CRM BAM-PM-120, PM-121 und PM-122 praktiziert worden ist. Im vorliegenden Fall lässt sich allerdings das Produkt durch Probenteilung nicht homogenisieren.

Für die Herstellung von zertifizierten Referenzmaterialien für die Quecksilber-Intrusion, niedriger Druckbereich wurde das Zertifizierungsschema in Abb. 3 entwickelt.

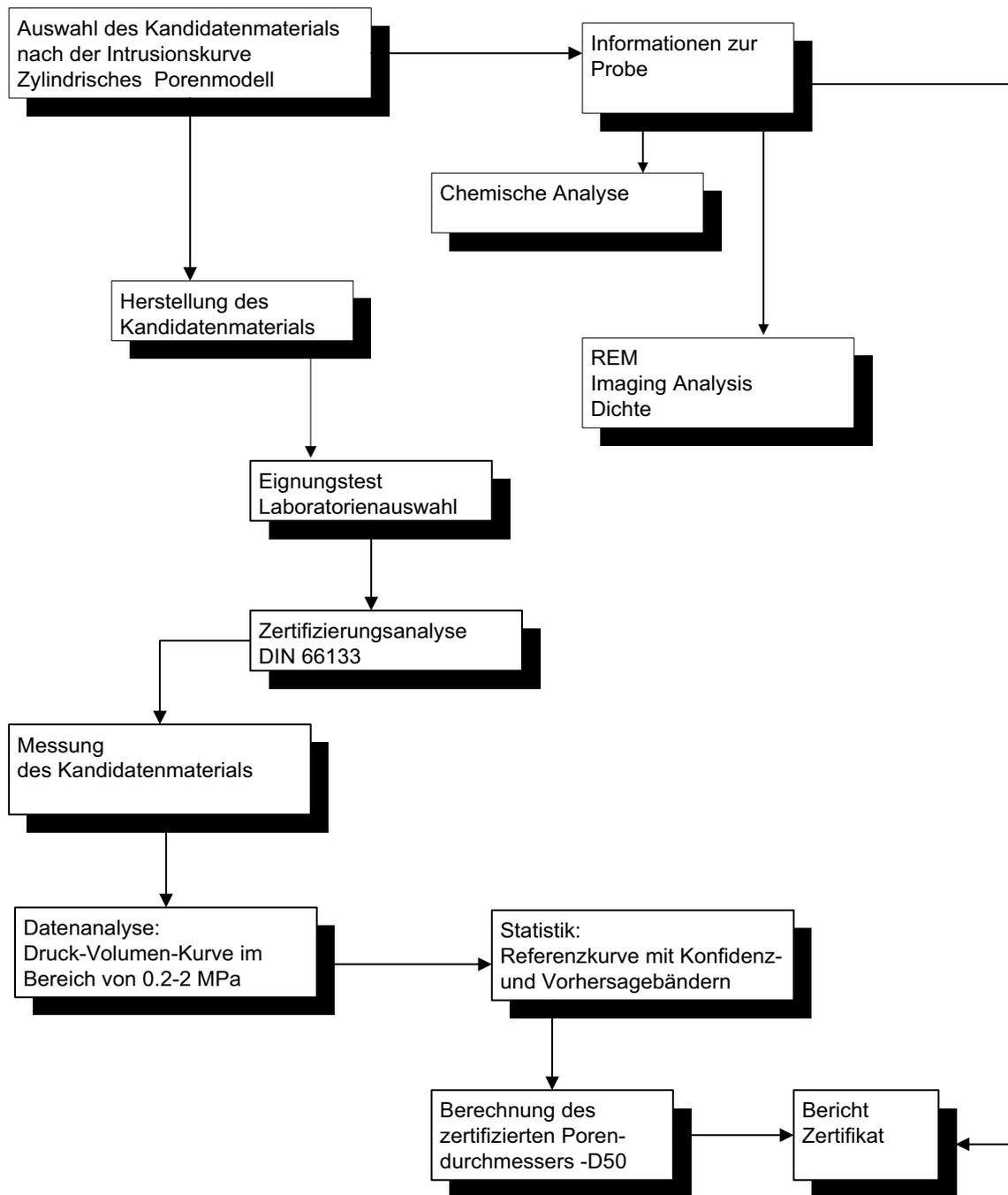


Abb. 3 Zertifizierungsschema zur Herstellung von Referenzmaterialien für die Quecksilber-Intrusion; niedriger Druckbereich, in Übereinstimmung mit DIN 66133 (5), ISO-Norm (6), ISO Guide 43-1 (7), BCR Guide (8), BAM Guide (9), ISO Guides 30-35 (10-15)

2.1 Auswahl des Kandidatenmaterials

Für die Auswahl der Kandidatenmaterialien für den niedrigen Druckbereich der Quecksilber-Intrusion wurden 3 Kriterien in den Mittelpunkt gestellt:

- Das Material muss bezüglich Porenverteilung „homogen“ sein
- Die Porenverteilung muss eng sein
- Es sollten „voids“ und keine „throats“ vorhanden sein

In Tabelle 1 sind alle Materialien zusammengestellt, die für diesen Zweck untersucht worden sind, wobei hier nur die Materialien für den niedrigen Druckbereich der Methode zusammengestellt worden sind.

Tabelle 1
Auswahl der Kandidaten-Materialien

Material Hersteller	Bezeichnung	Bewertung
<i>Biozement (KM 17)</i> <i>β-TCP/1561</i> Barcelona	β-TCP/1561	Enge Verteilung, Porendurchmesser 2 μm
<i>Siran-Carrier (KM 18)</i> Schott, Mainz		Enge Verteilung, inhomogen Porendurchmesser 50 μm
<i>Filterrohr (KM 26)</i> <i>Aluminiumoxid-Keramik</i> Institut für Technische Keramik, Hermsdorf	Filterrohr	Enge Verteilung, Porendurchmesser 2,9 μm
<i>Flachmembran F8 (KM 27)</i> <i>Aluminiumoxid-Keramik</i> Institut für Technische Keramik, Hermsdorf	F8 Flachmembran	Enge Verteilung, Porendurchmesser 3 μm
<i>Flachmembran F5 (KM 28)</i> <i>Aluminiumoxid-Keramik</i> Institut für Technische Keramik, Hermsdorf	F5 Flachmembran	Enge Verteilung, Porendurchmesser 5 μm
<i>Flachmembran F10 (KM30)</i> <i>Aluminiumoxid-Keramik</i> Institut für Technische Keramik, Hermsdorf	F10 Flachmembran	Enge Verteilung, Porendurchmesser 1,9 μm
<i>DURAN-Sinterglas (KM 33)</i>	251620302	Enge Verteilung, inhomogen Porendurchmesser 22 μm
<i>DURAN-Sinterglas (KM34)</i>	251620	Enge Verteilung, inhomogen Porendurchmesser 9 μm

2.2 Herstellung des Kandidatenmaterials

Das ausgewählte Produkt Filterrohr (Aluminiumoxid-Keramik, Kandidaten-Material 26, KM 26) ist ein kommerzielles Produkt des Hermsdorfer Institutes für Technische Keramik. Es wurde als gesamte Charge aus einem Versatz hergestellt. Der Rohrstrang wurde in 75 etwa gleich lange Rohre geschnitten und getrocknet. Die Nummerierung der Rohre erfolgte willkürlich. Die Rohre wurden gesintert, die beiden Rohrenden abgeschnitten. Je ein Rohr wurde in 20 Stücke geteilt, wobei die Nummerierung der Stücke ihrer Anordnung innerhalb des Rohres entspricht. Die Rohrstücken wurden mit LASER nummeriert.

2.3 Homogenitätsuntersuchungen und Stabilität

Die Bewertung der Homogenität der einzelnen Filterrohrproben wurde mit Hilfe der statistischen Analyse (s. Anhang 5.2) durchgeführt. Im hier vorliegenden besonderen Fall kann keine Homogenisierung durch Probenteilung erfolgen. Das Material wird als ausreichend homogen eingeschätzt, s. statistische Auswertung Anhang 5.2.

Das Produkt Filterrohr wird als stabil bewertet., da sich Keramiken aus α -Aluminiumoxid durch hohe Stabilität auszeichnen.

2.4 Informationen zur Probe

2.4.1 REM-Untersuchungen

Das Porensystem des Filterrohres CRM BAM-P123 ist in Abb. 4 dargestellt.

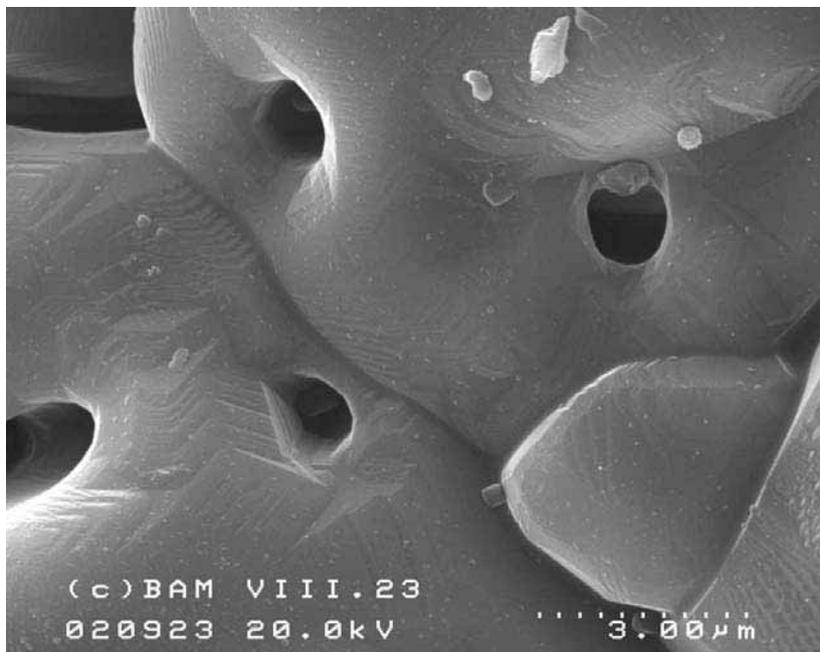


Abb. 4 REM-Aufnahme der Hohlräume von CRM BAM-P123

Die REM-Aufnahmen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop HITACHI 4100 der Firma Sanyo, NISSAN aufgenommen.

Die statistische Auswertung der Porengrößenverteilung ergab einen Porendurchmesser von $2.94 \mu\text{m}$. Dafür wurde das Probenmaterial in Epoxidharz eingegossen und mit Diamantpasten der Körnungen 25, 15, 9, 6 3 und $1 \mu\text{m}$ angeschliffen. Die Messungen erfolgten mit

dem Auflichtmikroskop Axioskop der Firma Zeiss mit dem Bildgebungsverfahren KS 200. Das Filterrohr wurde 126 mal zur Bestimmung des Porendurchmessers und 144 mal zur Bestimmung der Poreneingänge gemessen.

2.5 Eignungstest

Um kompetente Laboratorien für den Zertifizierungsringversuch auszuwählen, wurde ein Eignungstest durchgeführt. Für den Eignungstest wurde das Material Flachmembran KM 27 verwendet. Auch hier handelt es sich um eine Aluminiumoxid-Keramik.

Jeder Teilnehmer erhielt 4 Plättchen der Aluminiumoxid-Keramik und sollte unter Verwendung von 2 Plättchen für 1 Messung 2 Druck-Volumen-Kurven messen.

Der Versuchsplan für den Eignungstest ist im Anhang 5.1 enthalten. Erstmals wurde für den Eignungstest die gesamte Druck-Volumen-Kurve bewertet. Die Druck-Volumen-Kurven wurden standardisiert. Die Standardisierung erfolgte mittels des Druckwertes, bei dem das halbe Volumen erreicht wird und des Sättigungswertes, also des maximal erreichten Volumens. Das häufigste Problem ist die Anzahl der Messpunkte im interessanten Bereich des steilen Volumenanstiegs der Druck-Volumen-Kurve. Die fehlende Labor 32 hat aus objektiven Gründen nicht am Eignungstest teilgenommen. Die Einzelheiten zur Bewertung der Druck-Volumen-Kurven sind im Anhang 5.1 zusammengestellt.

Es ergaben sich die folgenden Teilnehmer:

Gerätehersteller

- Micromeritics GmbH, Mönchengladbach
- Thermo Quest CE-Instruments, Italien
- Quantachrome GmbH, Odelzhausen

Universitäten und Hochschulen

- Technische Universität Hamburg-Harburg
Arbeitsbereich Bauphysik und Werkstoffe im Bauwesen
Hamburg
- Technische Universität Dresden
Institut für Tragwerke und Baustoffe
Dresden
- Universität Hannover
Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung
Hannover
- RWTH Aachen
Geologisches Institut
Aachen
- RWTH Aachen
Keramische Komponenten im Maschinenbau
Aachen

- Universität Karlsruhe
Institut für Massivbau und Baustofftechnologie
Karlsruhe
- Analytical O&O group
Dep. Of Chemical Engineering
Delft University of Technology
Delft
- Universität der Bundeswehr
Neubiberg

Materialprüfanstalten

- Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen
beim Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz
TU Braunschweig
Braunschweig
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachgruppe VII.1 "Baustoffe
Berlin
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachgruppe I.1 „Anorganisch-chemische Analytik;
Referenzmaterialien“
Berlin
- Eidgenössische Materialprüfanstalt (EMPA)
Dübendorf (Schweiz)
- MBF Gesellschaft für Materialforschung mbH
Berlin

Industrie

HÜLS Infracor GmbH
Prüfinstitute für Analytik, Biologie und Toxikologie
Marl

DEGUSSA AG
Hanau

- Grace GmbH
Worms
- Dr. C. OTTO Feuerfest GmbH
Bochum
- Engelhard De MEERN B.V.
De Meern, Niederlande

Forschungsinstitute

- Hermsdorfer Institut für technische Keramik e.V.
Hermsdorf
- Forschungsinstitut für anorganische Werkstoffe
Glas/Keramik GmbH
- Höhr-Grenzhausen
- DMT-Gesellschaft für Lehre und Bildung mbH
Zollern-Institut beim Deutschen Bergbau-Museum
Bochum
- Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf
Düsseldorf
- Fraunhofer Institut für Bauphysik
Holzkirchen

Die Teilnehmer verwendeten für die Aufnahme der Druck-Volumen-Kurven unter der Anwendung der Quecksilber-Intrusion folgende Geräte:

Thermo Finnigan-CE Instruments, Italien (Porotec GmbH, Deutschland)

- Porosimeter 2000
- Porosimeter 4000
- Porosimeter 2000 WS
- Pascal 140
- Pascal 240
- Pascal 440

Micromeritics Corporation, USA (Micromeritics GmbH, Deutschland)

- Pore Sizer 9320
- Auto Pore 9220
- Auto Pore III
- Autopore IV

Quantachrome Corporation, USA (Quantachrome GmbH, Deutschland) Pore Master 60

3. Durchführung des Zertifizierungsringversuchs

3.1 Aufgabenstellung

Jeder Teilnehmer erhielt detaillierte Aufgabenstellungen und Anleitungen für die Durchführung der Messungen und entsprechend dem statistischen Versuchsplan 9 nummerierte Filterrohrstücken. Der statistische Versuchsplan für die Durchführung der Messungen ist im Anhang 5.2 (Bericht J. Polzehl) zusammengestellt.

3.2 Datenauswertung

Die Auswertung der Daten wurde am Weierstraß-Institut Berlin durchgeführt. Alle weiteren Einzelheiten sind im Anhang des o.g. Berichtes beschrieben.

3.3 Zertifizierte Daten und Kenngrößen

3.3.1 Zertifizierte Daten

Die zertifizierten Daten sind eine Referenzkurve mit simultanen Konfidenzbändern (Niveau 0,8; 0,9; 0,95), Abbildung 5 sowie Vorhersagebändern (Niveau 0,8; 0,9 und 0,95), Abbildung 6. Die x/y-Wertepaare sind im Zertifikat enthalten und hier nicht aufgeführt.

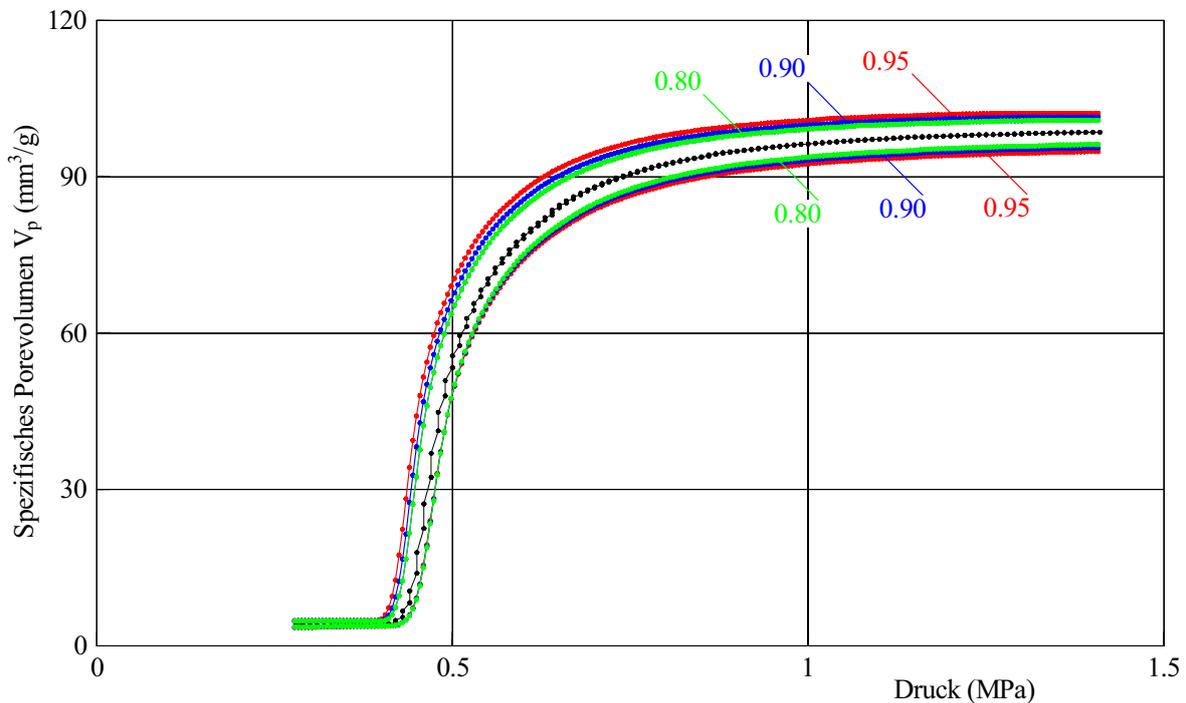


Abb. 5 Zertifizierte Druck-Volumen-Kurve (schwarz) mit simultanen Konfidenzbändern (Niveau 0,8 grün; 0,9 blau; 0,95 rot) von CRM BAM-P123
Druckbereich 0,2-1,4 MPa; Porendurchmesser 3 μm

Konfidenzbänder bezeichnen die Region, die die unbekannte, das Material charakterisierende Druck-Volumenkurve mit der spezifizierten Wahrscheinlichkeit vollständig enthält. Da der maximale Volumenanstieg der Kurven bei variierenden Drücken erfolgte, sind die Kurven innerhalb eines varianzanalytischen Modells nicht vergleichbar. Deshalb kann keine Varianzanalyse direkt für die Kurven gemacht werden, sondern die Kurven müssen zunächst standardisiert und parametrisiert werden, s. 5.2.

Das Vorhersageband beinhaltet die Region, die unter Zertifizierungsbedingungen, d.h. Einstellungen der Geräte, die während der Laborversuche im Mittel vorlagen, neu gemessene Druck-Volumen-Kurven mit der spezifizierten Wahrscheinlichkeit enthält. Diese Bänder beinhalten im Gegensatz zu den Konfidenzbändern die Unsicherheiten, die sich aus der Materialinhomogenität und zufälligen Messfehlern (nicht auf Laboreffekte zurückzuführende) Messfehler ergeben.

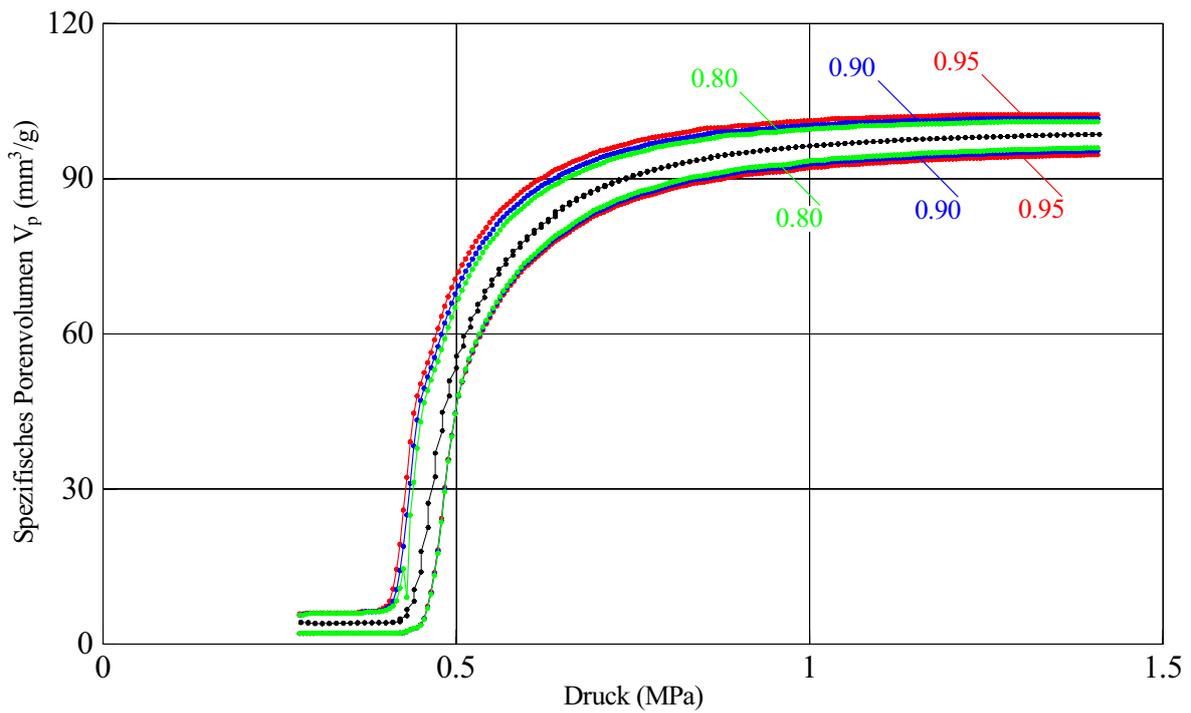


Abb. 6 Zertifizierte Druck-Volumen-Kurve (schwarz) mit simultanen Vorhersagebändern (Niveau 0,8 grün; 0,9 blau; 0,95 rot) von CRM BAM-P123; Druckbereich 0.2-1.4 MPa; Porendurchmesser 3 μm

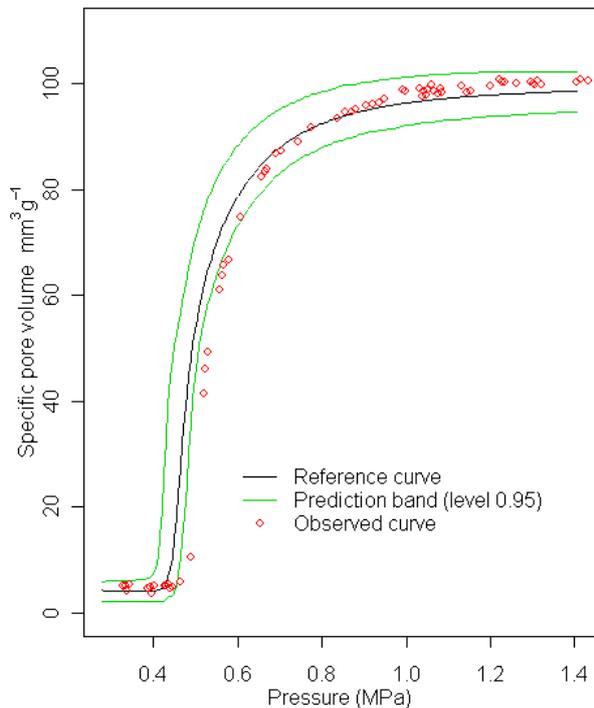


Abb. 7 Demonstration des Kalibrierfehlers im Drucksensor des Porosimeters

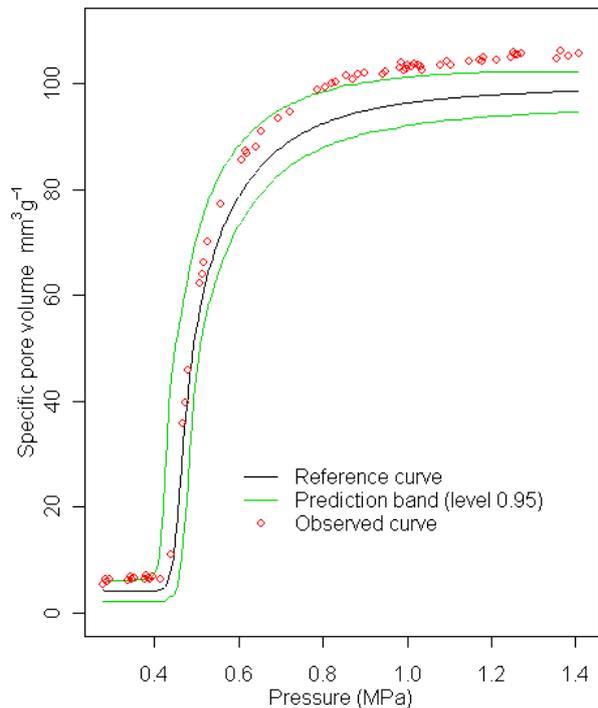


Abb. 8 Demonstration des Fehlers bei der Kalibrierung des Volumens

Die Abbildungen 7 und 8 demonstrieren zum einen die Kalibrierfehler im Drucksensor, zum anderen den Fehler bei der Kalibrierung des Volumens.

3.3.2 Zertifizierte Kenngrößen

CRM BAM-P123 -Filterrohrstücke

Zertifizierte Werte:

$V_{p, 2MPa}$ spezifisches Porenvolumen
 p_{50} Druck, für den das spezifische Porenvolumen die Hälfte des Sättigungswertes $V_{p, 2MPa}$ erreicht hat
 d_{50} zu p_{50} gehörender Durchmesser, berechnet mit Hilfe der Washburn-Gleichung unter Verwendung von $\theta = 140^\circ$.

Kenngröße	Zertifizierte Werte	Unsicherheit 0,9- Konfidenz-Intervall	Unsicherheit 0,95- Konfidenz-Intervall	Unsicherheit 0,99 Konfidenz-Intervall
$V_{p, 2MPa}$	99,52 mm ³ g ⁻¹	96,63 - 102,4	96,07 – 103,0	94,97 - 104,1
p_{50}	3,052 MPa	2,924 - 3.180	2,899 – 3,205	2,850 – 3,254
d_{50}	0,4829 µm	0,4629 - 0.503	0,459 – 0,5069	0,4514 – 0,5145

Die Konfidenzintervalle ergeben sich aus der varianzanalytischen Untersuchung des Sättigungswertes (s. p-v-Kurven-Charakteristikum y_1 ; Druck 2 MPa) und des p_{50} -wertes (p-v-Kurvencharakteristikum y_2), s. Abb. 9.

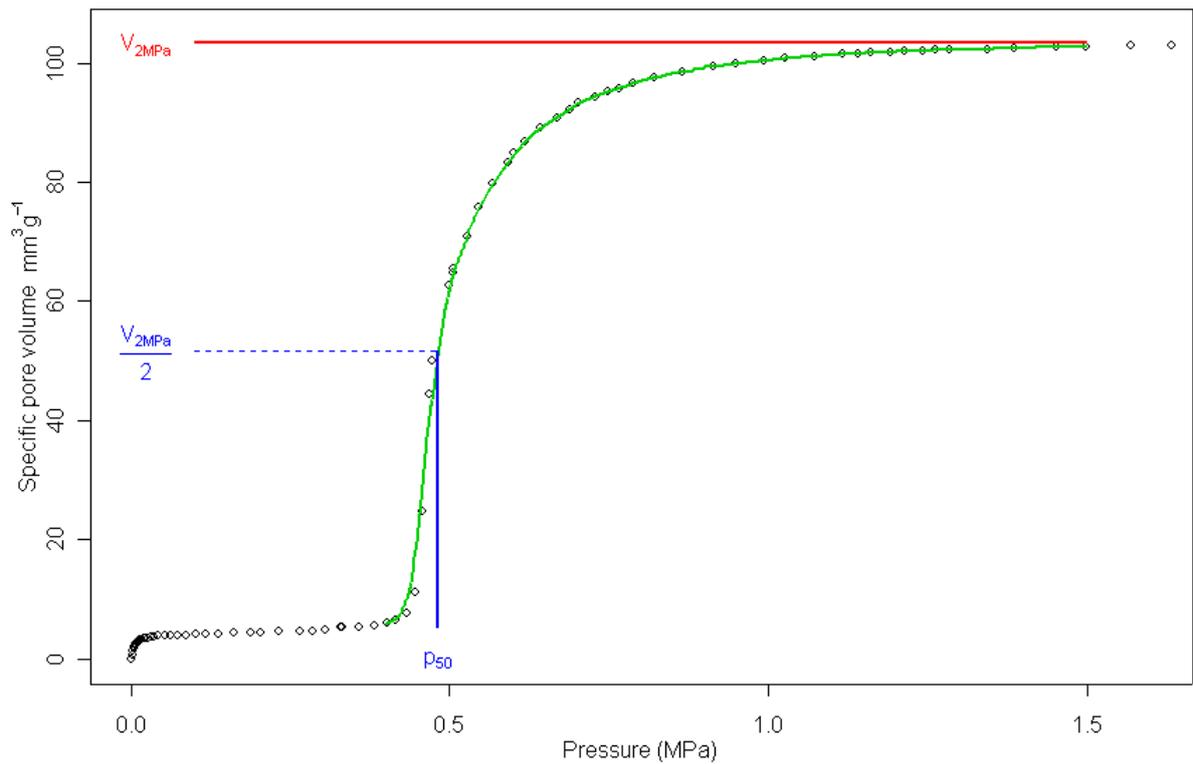


Abb. 9 Standardisierung der Druck-Volumen-Kurven

Unzertifizierte Werte – nur zur Information*:

Kenngröße	Einheit	Wert
Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0,2
Rohdichte	g cm^{-3}	2,8
Scheinbare Dichte	g cm^{-3}	3,98
Porosität	%	29

* ohne Angabe der Unsicherheit

4. Literatur

- (1) E. W. Washburn, Physical Review, Vol. XVII, 273-283 (1921)
- (2) H. L. Ritter, L.C. Drake, Industrial and Engineering Chemistry 17, 782-786 (1945)
- (3) L. C. Drake and H. L. Ritter, Industrial and Engineering Chemistry 17, 787-791 (1945)
- (4) L. C. Drake, Industrial and Engineering Chemistry 41, 780-785 (1949)
- (5) DIN 66 133 „Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion“, 1993
- (6) ISO/WD 155 901-1 „Pore size distribution and porosity of solid materials – Evaluation by mercury porosimetry and gas sorption, Part 1: Mercury Porosimetry“ (WG 3), July 1998
- (7) ISO/IEC Guide 43-1“ Proficiency testing by interlaboratory comparisons, Part 1“(1999)
- (8) BCR Guide 01/97 „Guidelines for the production and certification of BCR reference materials“
- (9) Guidelines for the production and certification of BAM reference materials“, (1998)
- (10) ISO Guide 30 „Terms & definitions used in connection with reference materials“, (1992)
- (11) ISO Guide 31 „Contents of certificates of reference materials“, (1981, revised edition 1999)
- (12) Draft ISO Guide 32 „Calibration of chemical analysis and use of certified reference materials“, (1997)
- (13) ISO Guide 33 „Uses of certified reference materials“, (1999)
- (14) Draft ISO Guide 34 „General requirements for the competence of reference materials producers“, (1999)
- (15) ISO Guide 35 „Certification of reference materials-general and statistical principles“, (1989, under revision)

Anhänge

Alle im Anhang dargestellten Seiten zeigen eine separate Nummerierung.

A.1 Eignungstest

Statistischer Versuchsplan Eignungstest

Material KM 27 (Flachmembran)

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7
Probe 1	"08/393"	"08/423"	"08/453"	"08/483"	"08/513"	"08/543"	"08/573"
Probe 2	"08/866"	"08/896"	"08/926"	"08/956"	"08/986"	"08/1016"	"08/1046"

	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12	Labor 13	Labor 14
Probe 1	"08/603"	"08/633"	"08/663"	"08/693"	"08/723"	"08/753"	"08/783"
Probe 2	"08/1076"	"08/1106"	"08/1136"	"08/1166"	"08/1196"	"08/1226"	"08/1256"

	Labor 15	Labor 16	Labor 17	Labor 18	Labor 19	Labor 20	Labor 21
Probe 1	"08/813"	"08/843"	"08/873"	"08/903"	"08/933"	"08/963"	"08/993"
Probe 2	"08/1286"	"08/1316"	"08/1346"	"08/1376"	"08/1406"	"08/1436"	"08/1466"

	Labor 22	Labor 23	Labor 24	Labor 25	Labor 26	Labor 27	Labor 28
Probe 1	"08/1023"	"08/26"	"08/56"	"08/86"	"08/116"	"08/146"	"08/176"
Probe 2	"08/1496"	"08/1053"	"08/1083"	"08/1113"	"08/1143"	"08/1173"	"08/1203"

	Labor 29	Labor 30	Labor 31	Labor 32	Labor 33	Labor 34	Labor 35
Probe 1	"08/206"	"08/236"	"08/266"	"08/296"	"08/326"	"08/356"	"08/386"
Probe 2	"08/1233"	"08/1263"	"08/1293"	"08/1323"	"08/1353"	"08/1383"	"08/1413"

	Labor 36	Labor 37	Labor 38	Labor 39	Labor 40	Labor 41	Labor 42
Probe 1	"08/416"	"08/446"	"08/3"	"08/33"	"08/63"	"08/93"	"08/123"
Probe 2	"08/1443"	"08/1473"	"08/476"	"08/506"	"08/536"	"08/566"	"08/596"

	Labor 43	Labor 44	Labor 45	Labor 46	Labor 47	Labor 48	Labor 49	Labor 50
Probe 1	"08/153"	"08/183"	"08/213"	"08/243"	"08/273"	"08/303"	"08/333"	"08/363"
Probe 2	"08/626"	"08/656"	"08/686"	"08/716"	"08/746"	"08/776"	"08/806"	"08/836"

	Labor 51	Labor 52	Labor 53	Labor 54	Labor 55	Labor 56	Labor 57	Labor 58
Probe 1	"08/7"	"08/37"	"08/67"	"08/97"	"08/127"	"08/157"	"08/187"	"08/217"
Probe 2	"08/487"	"08/517"	"08/547"	"08/577"	"08/607"	"08/637"	"08/667"	"08/697"

	Labor 59	Labor 60	Labor 61	Labor 62	Labor 63	Labor 64	Labor 65	Labor 66
Probe 1	"08/247"	"08/277"	"08/307"	"08/337"	"08/367"	"08/397"	"08/427"	"08/457"
Probe 2	"08/727"	"08/757"	"08/787"	"08/817"	"08/847"	"08/877"	"08/907"	"08/937"

Bemerkungen zu den Ergebnissen des Eignungstestes

Dargestellte Kurven:

standardisierte und geglättete Druck-Volumen-Kurve und Porendichte (1. Ableitung der Druck-Volumenkurve) Darstellung und Glättung unter Nutzung einer logarithmischen Druckskala

Standardisierung erfolgte mittels des Druckwertes, bei dem das halbe Volumen erreicht wird (logarithmus dieses Wertes unter centered at :); (Kurven sind horizontal um diesen Wert verschoben) und des maximal erreichten Volumens (Wert unter maximum); (Kurven sind mit $1/\text{maximum}$ skaliert)

Max. deriv at gibt den log. des Druckes an, bei dem die Porendichte (auf log. Skala) maximal ist. n ist die Anzahl von Beobachtungen (Messwerte) im Bereich .1 -- 3 MPa

Glättung: Lokal linear mit Bandweite .5

Schwerwiegende Probleme treten bei Labor 27 und 31 auf,
Bemerkungen: Labor 17, 22 und 25, mit Einschränkungen auch 20

Labor 12 - so sollte es idealerweise aussehen

Labor 1

Curve 1 centered at -0.688 maximum 0.165 max. deriv at -0.65 n= 54
Curve 2 centered at -0.638 maximum 0.163 max. deriv at -0.727 n= 23
Bemerkungen: abweichende Initialwerte siehe plot

Labor 2

Curve 1 centered at -0.584 maximum 0.164 max. deriv at -0.636 n= 110
Curve 2 centered at -0.586 maximum 0.168 max. deriv at -0.638 n= 104
Bemerkungen: keine

Labor 4

Curve 1 centered at -0.693 maximum 0.165 max. deriv at -0.718 n= 27
Curve 2 centered at -0.706 maximum 0.167 max. deriv at -0.73 n= 27
Bemerkungen: keine

Labor 5

Curve 1 centered at -0.687 maximum 0.161 max. deriv at -0.77 n= 59
Curve 2 centered at -0.735 maximum 0.171 max. deriv at -0.842 n= 59
Bemerkungen: abweichende Initialwerte siehe plot

Labor 6

Curve 1 centered at -0.678 maximum 0.159 max. deriv at -0.819 n= 78
Bemerkungen: keine

Labor 8

Curve 1 centered at -0.672 maximum 0.16 max. deriv at -0.684 n= 25
Curve 2 centered at -0.697 maximum 0.16 max. deriv at -0.697 n= 25
Bemerkungen: keine

Labor 10

Curve 1 centered at -0.628 maximum 0.14 max. deriv at -0.763 n= 93
Bemerkungen: keine

Labor 12

Curve 1 centered at -0.693 maximum 0.161 max. deriv at -0.786 n= 78

Curve 2 centered at -0.713 maximum 0.16 max. deriv at -0.866 n= 73

Curve 3 centered at -0.657 maximum 0.161 max. deriv at -0.772 n= 83

Bemerkungen: keine

Labor 13

Curve 1 centered at -0.701 maximum 0.159 max. deriv at -0.797 n= 53

Curve 2 centered at -0.702 maximum 0.164 max. deriv at -0.817 n= 60

Bemerkungen: keine

Labor 15

Curve 1 centered at -0.683 maximum 0.157 max. deriv at -0.771 n= 29

Curve 2 centered at -0.661 maximum 0.156 max. deriv at -0.799 n= 29

Bemerkungen: keine

Labor 16

Curve 1 centered at -0.552 maximum 0.165 max. deriv at -0.539 n= 52

Curve 2 centered at -0.642 maximum 0.163 max. deriv at -0.68 n= 62

Bemerkungen: keine

Labor 17

Curve 1 centered at -0.741 maximum 0.167 max. deriv at -0.872 n= 40

Curve 2 centered at -0.729 maximum 0.132 max. deriv at -0.494 n= 36

Bemerkungen: nichtmonotone Druckmessungen bei Probe 2,

fehlende Druckwerte bei .6 -- 1.0 MPa in Probe 2

große Unterschiede zwischen den Kurven (siehe plots)

Labor 18

Curve 1 centered at -0.651 maximum 0.17 max. deriv at -0.78 n= 57

Curve 2 centered at -0.735 maximum 0.163 max. deriv at -0.837 n= 48

Bemerkungen: keine

Labor 19

Curve 1 centered at -0.703 maximum 0.155 max. deriv at -0.766 n= 18

Curve 2 centered at -0.754 maximum 0.156 max. deriv at -0.766 n= 18

Curve 3 centered at -0.69 maximum 0.165 max. deriv at -0.754 n= 18

Bemerkungen: wenig Beob. sonst gut

Labor 20

Curve 1 centered at -0.724 maximum 0.144 max. deriv at -1.29 n= 41

Curve 2 centered at -0.714 maximum 0.148 max. deriv at -1.17 n= 44

Curve 3 centered at -0.696 maximum 0.147 max. deriv at -1.13 n= 39

Curve 4 centered at -0.643 maximum 0.143 max. deriv at -1.15 n= 45

Bemerkungen: kaum Beobachtungen für niedrige Drücke

Labor 21

Curve 1 centered at -0.678 maximum 0.156 max. deriv at -0.78 n= 36

Curve 2 centered at -0.638 maximum 0.171 max. deriv at -0.698 n= 43

Bemerkungen: keine

Labor 22

Curve 1 centered at -0.639 maximum 0.166 max. deriv at -0.837 n= 51

Curve 2 centered at -0.672 maximum 0.164 max. deriv at -0.872 n= 52

Bemerkungen: Fehlende Beobachtungen bei Drücken zwischen .11 (.18) MPa und .32 MPa

Labor 23

Curve 1 centered at -0.638 maximum 0.172 max. deriv at -0.737 n= 51

Curve 2 centered at -0.665 maximum 0.178 max. deriv at -0.81 n= 47

Bemerkungen: keine

Labor 24

Curve 1 centered at -0.643 maximum 0.163 max. deriv at -0.915 n= 55
Bemerkungen: wenig Beobachtungen zwischen .14 MPa und .4 MPa

Labor 25

Curve 1 centered at -0.936 maximum 0.166 max. deriv at -1.03 n= 48
Curve 2 centered at -0.29 maximum 0.16 max. deriv at -0.251 n= 25
Curve 3 centered at -0.675 maximum 0.15 max. deriv at -0.817 n= 29
Curve 4 centered at -0.325 maximum 0.155 max. deriv at -0.377 n= 26
Bemerkungen: stark variierende Messkurven
(Initialwerte, Druck bei dem halbes Volumen erreicht wird, Lage des Maximums der Porendichte)

Labor 27

Curve 1 centered at -0.748 maximum 0.17 max. deriv at -0.949 n= 42
Curve 2 centered at 0.302 maximum 0.24 max. deriv at 0.237 n= 6
Bemerkungen: keine Messwerte im unteren Druckbereich bzw. zu wenig Messwerte für Probe 2

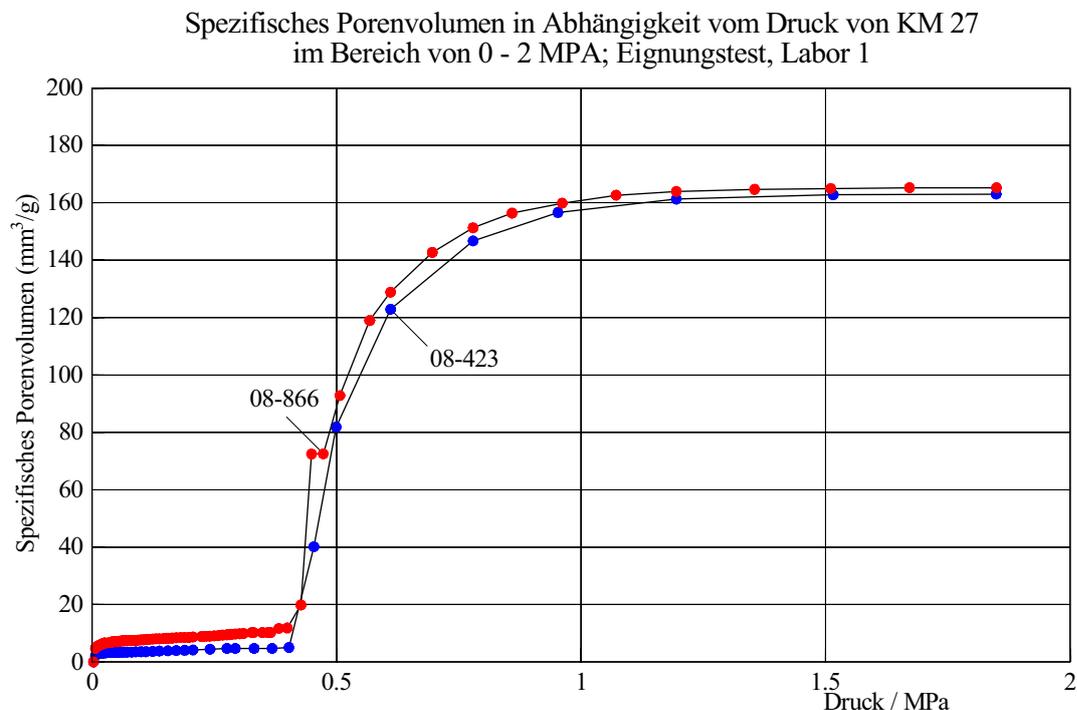
Labor 30

Curve 1 centered at -0.727 maximum 0.147 max. deriv at -0.779 n= 65
Bemerkungen: keine

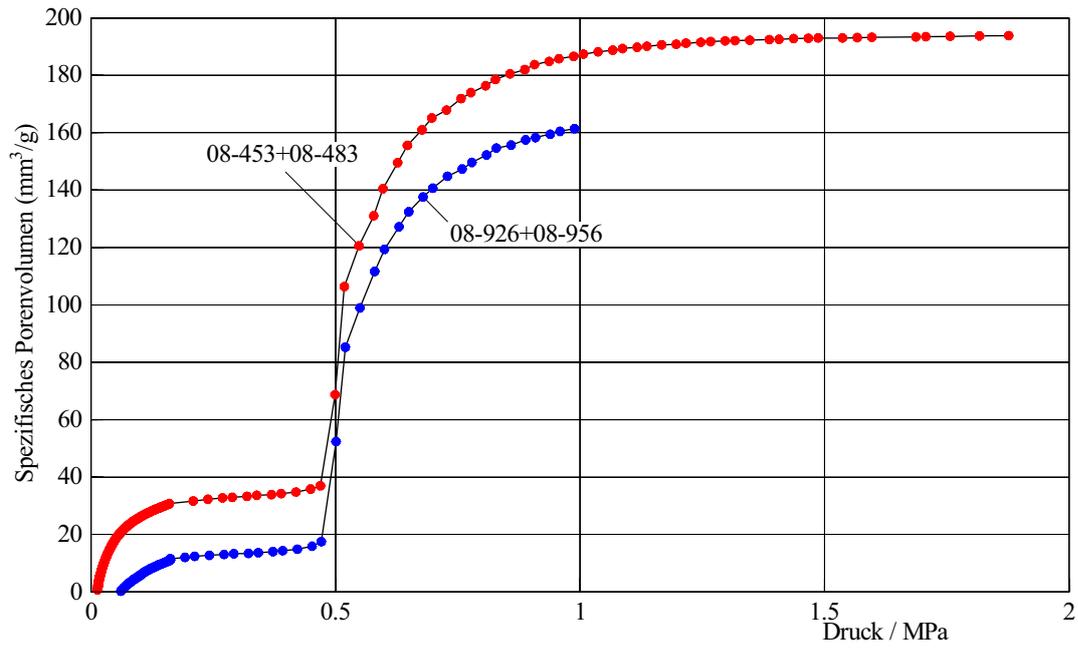
Labor 31

Curve 1 centered at -0.19 maximum 0.158 max. deriv at -0.27 n= 12
Curve 2 centered at -0.805 maximum 0.158 max. deriv at -0.805 n= 11
Bemerkungen: zu wenig Beobachtungen

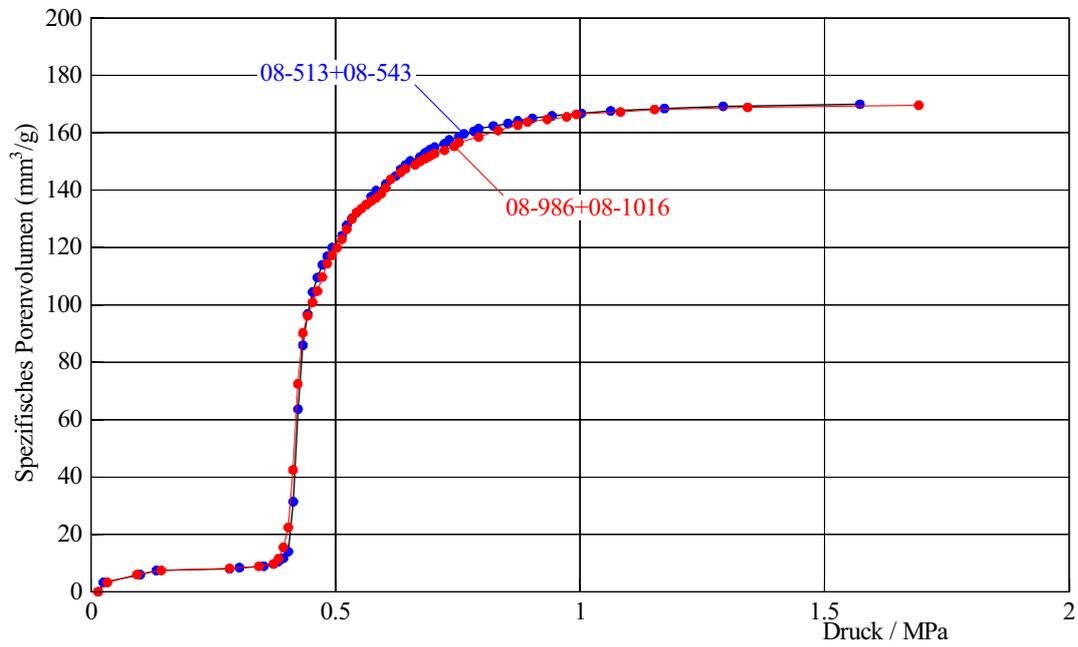
Grafiken zum Eignungstest – Quecksilber-Intrusion im Druckbereich von 0.2-2 MPa, Originalmesskurven



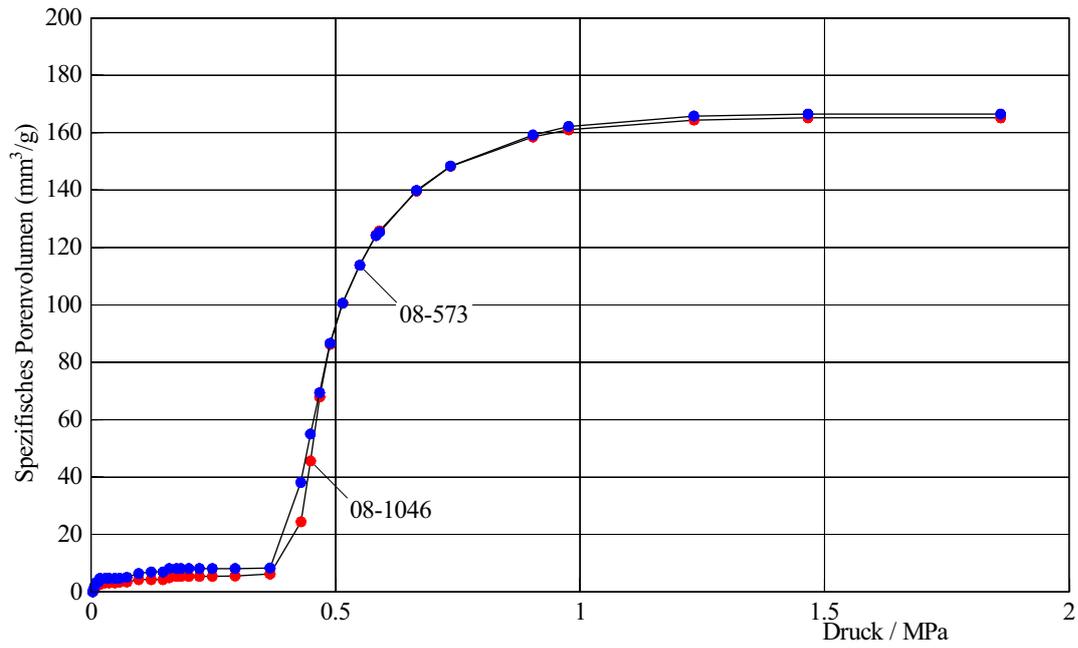
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 2



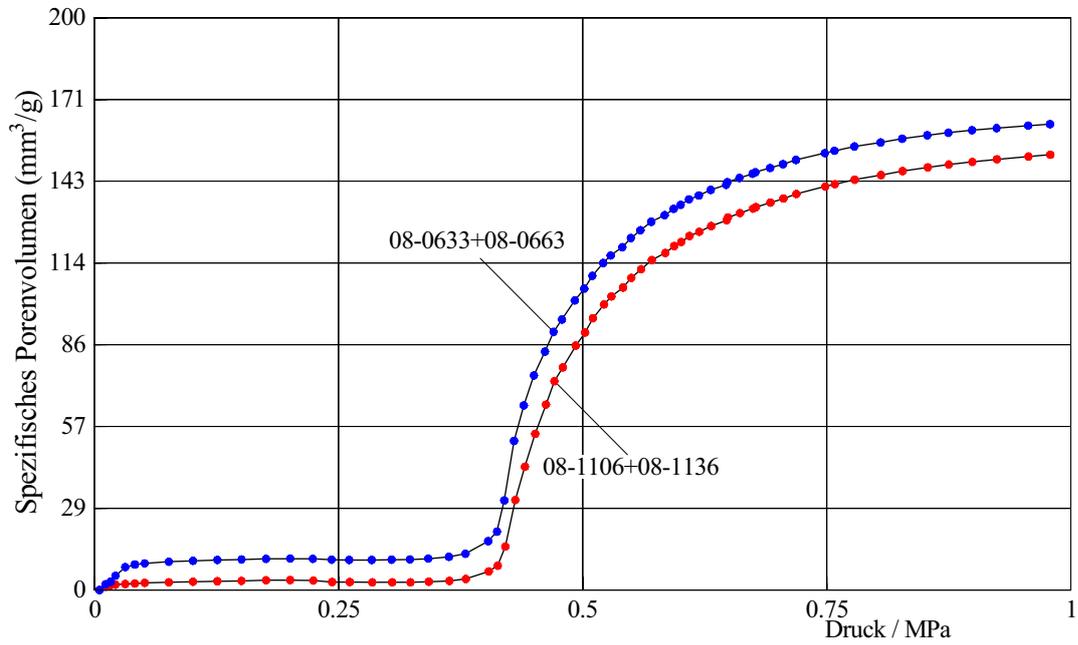
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 3



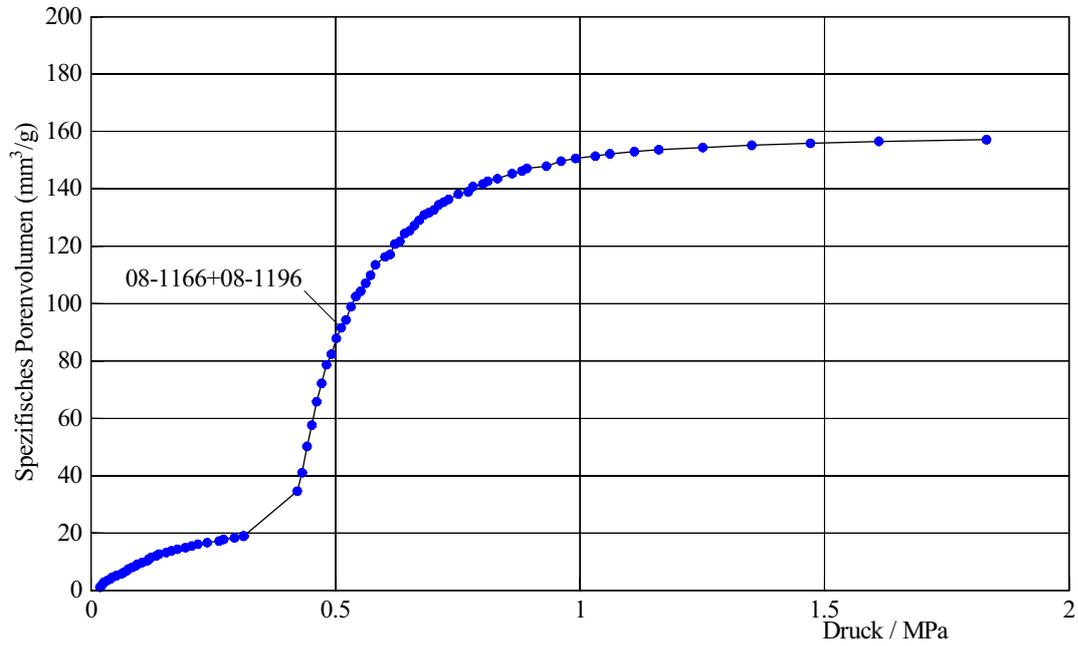
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 4



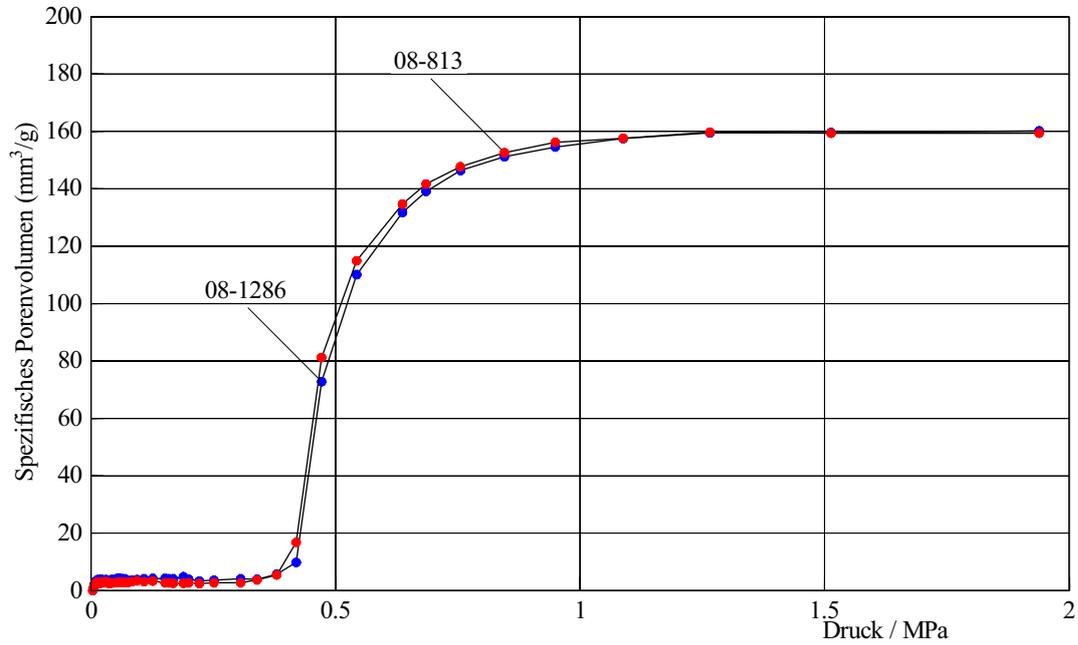
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0.2- 1 MPa; Eignungstest, Labor 5



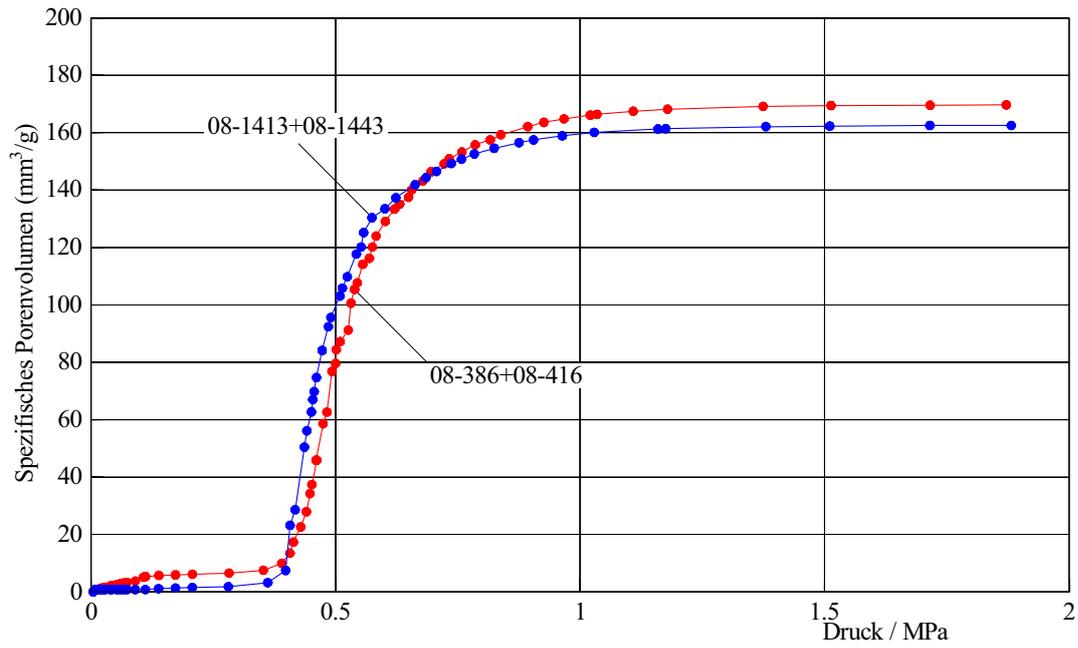
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 6



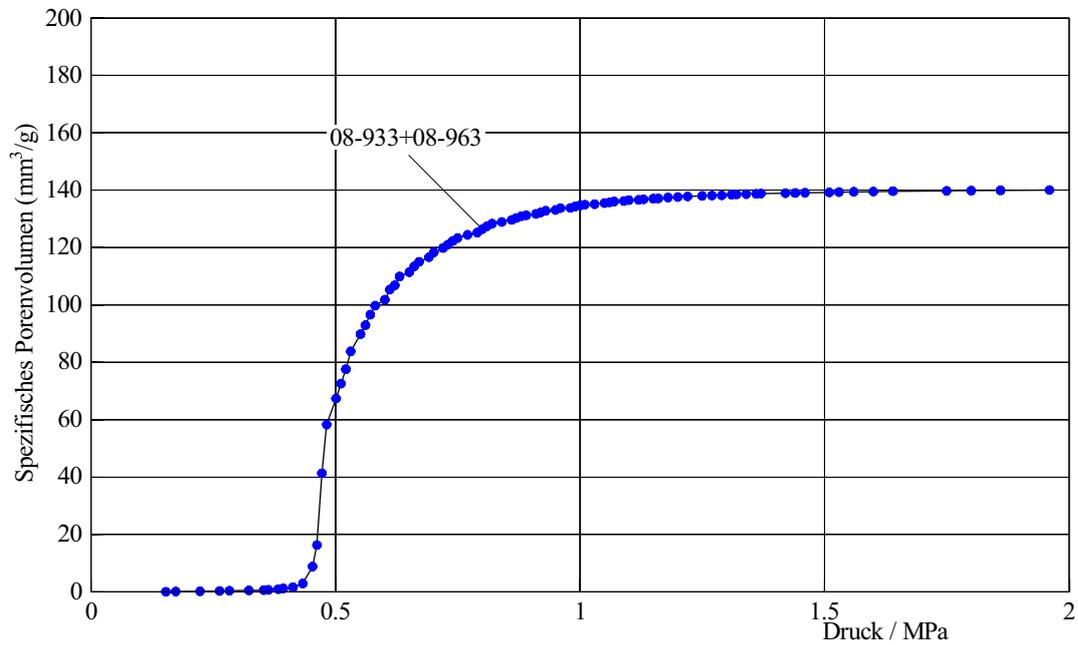
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 8



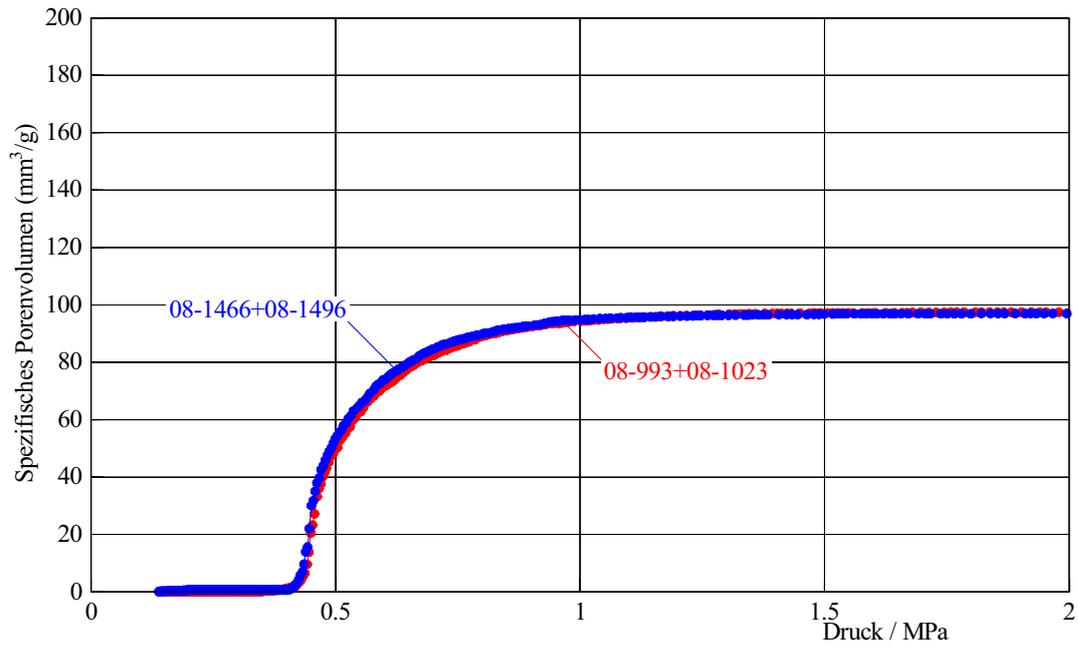
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 9



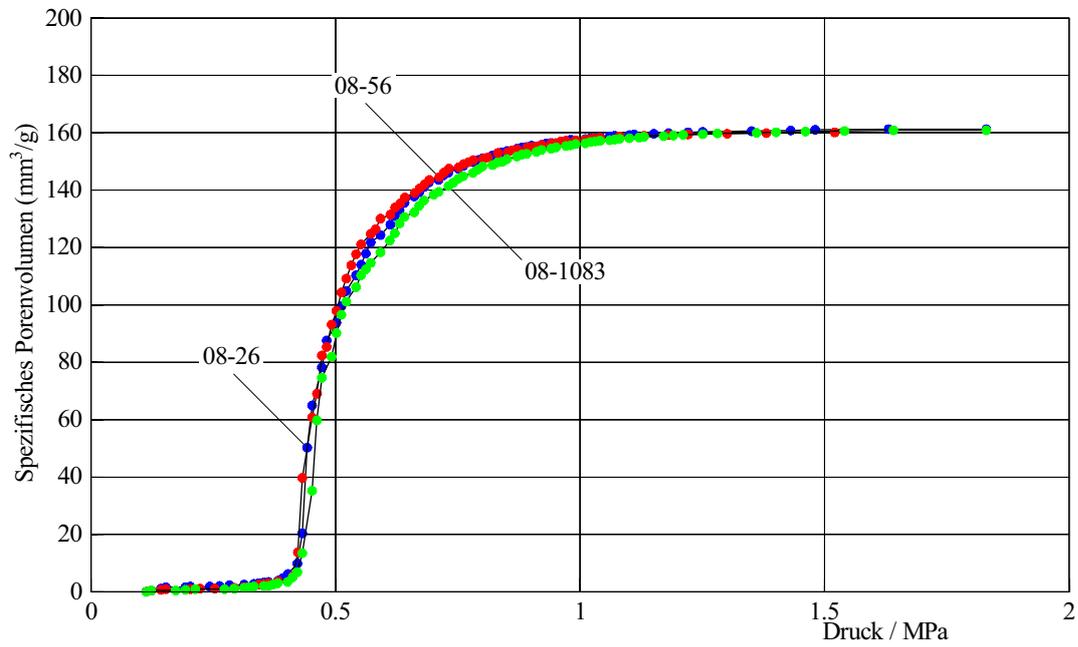
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 10



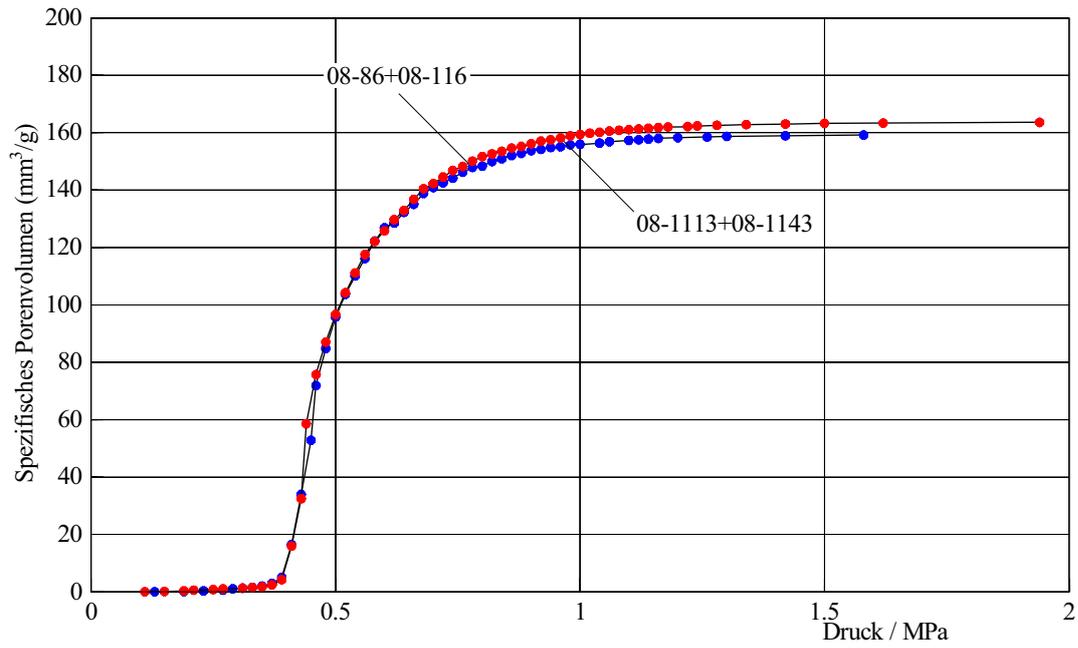
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 11



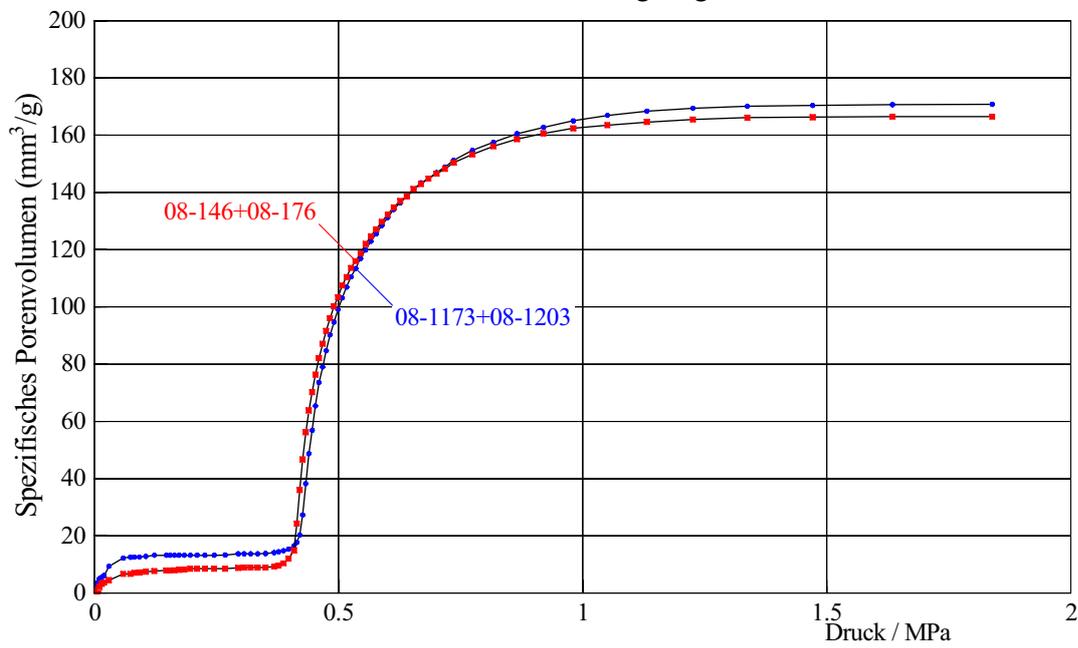
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 12



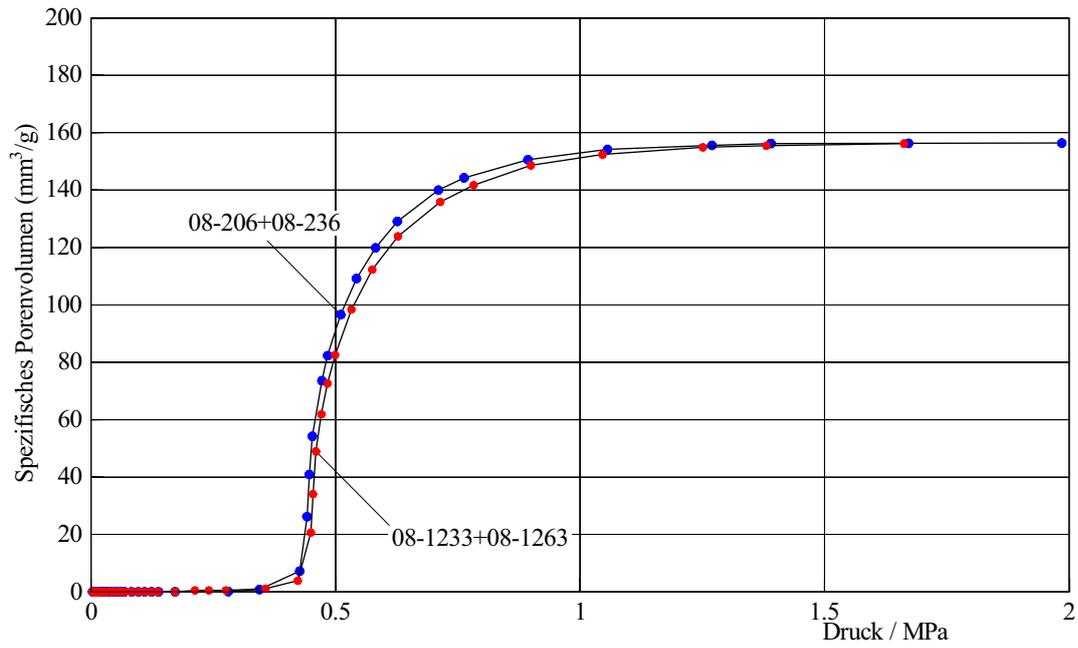
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 13



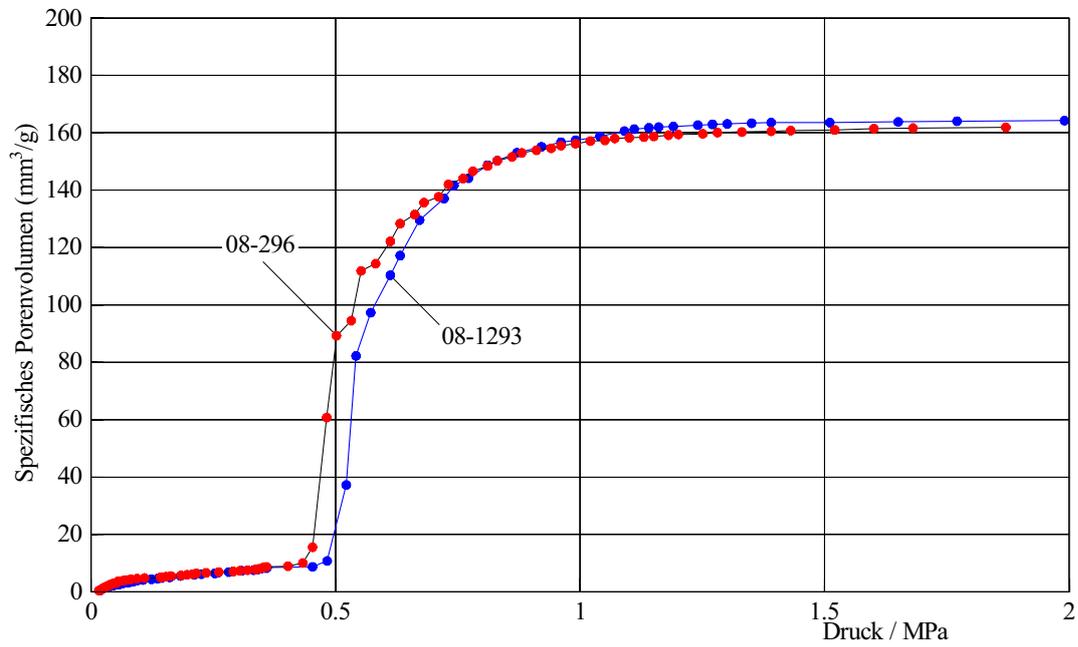
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 14



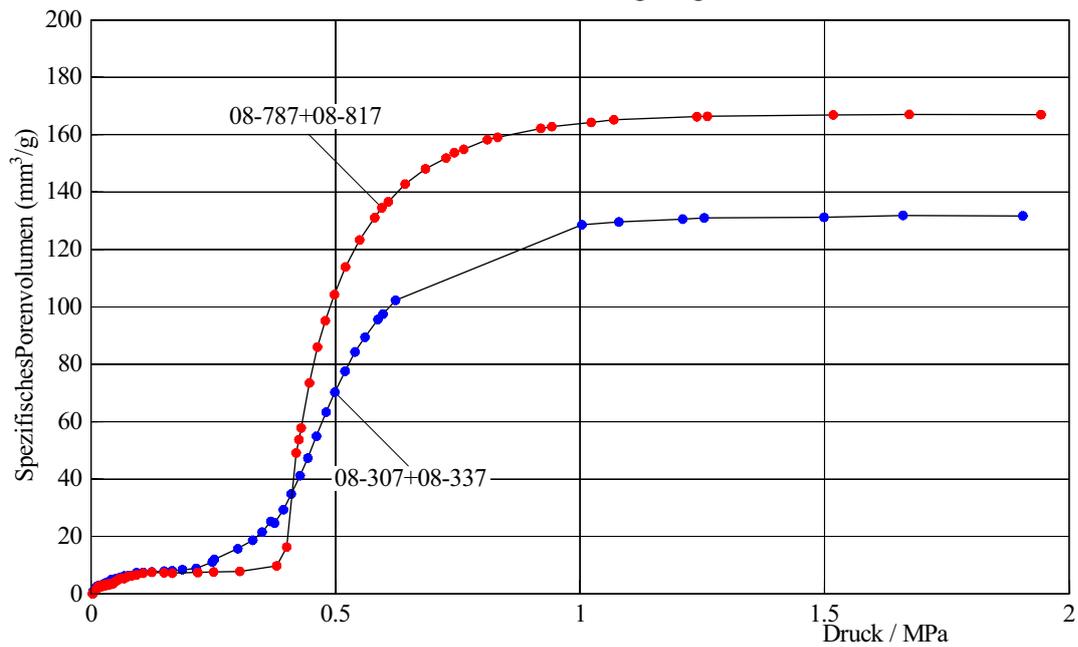
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 15



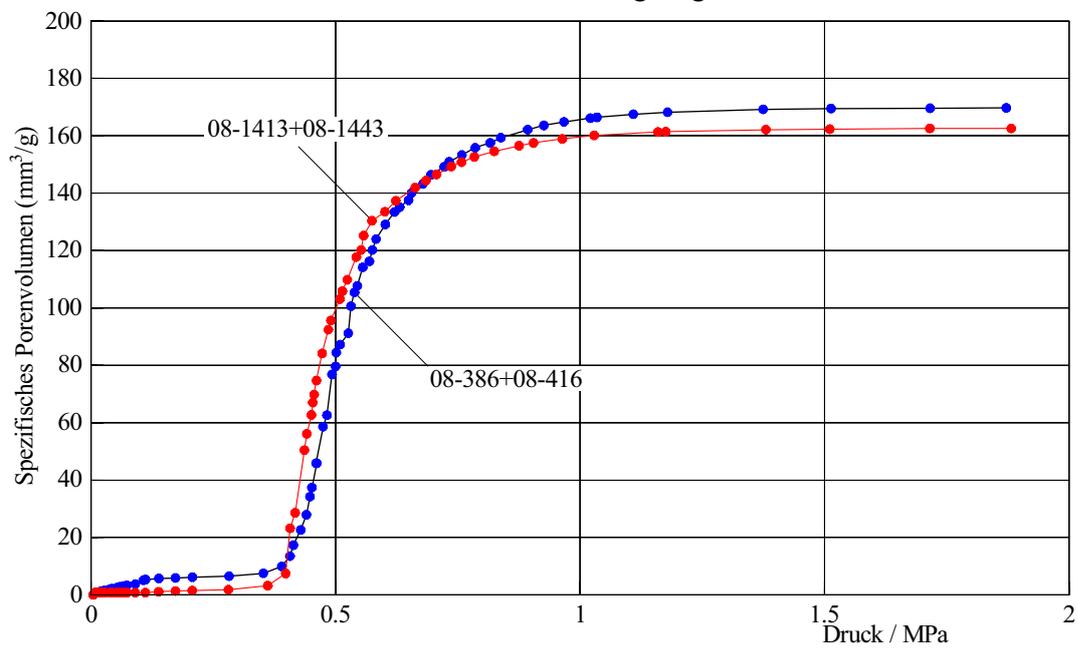
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 16



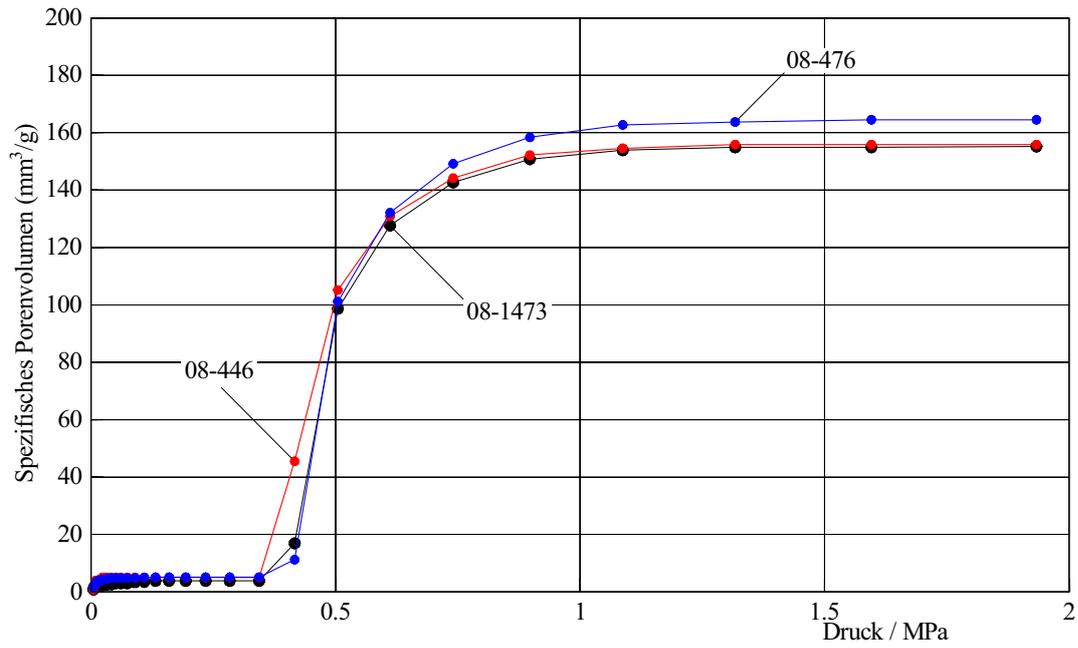
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 17



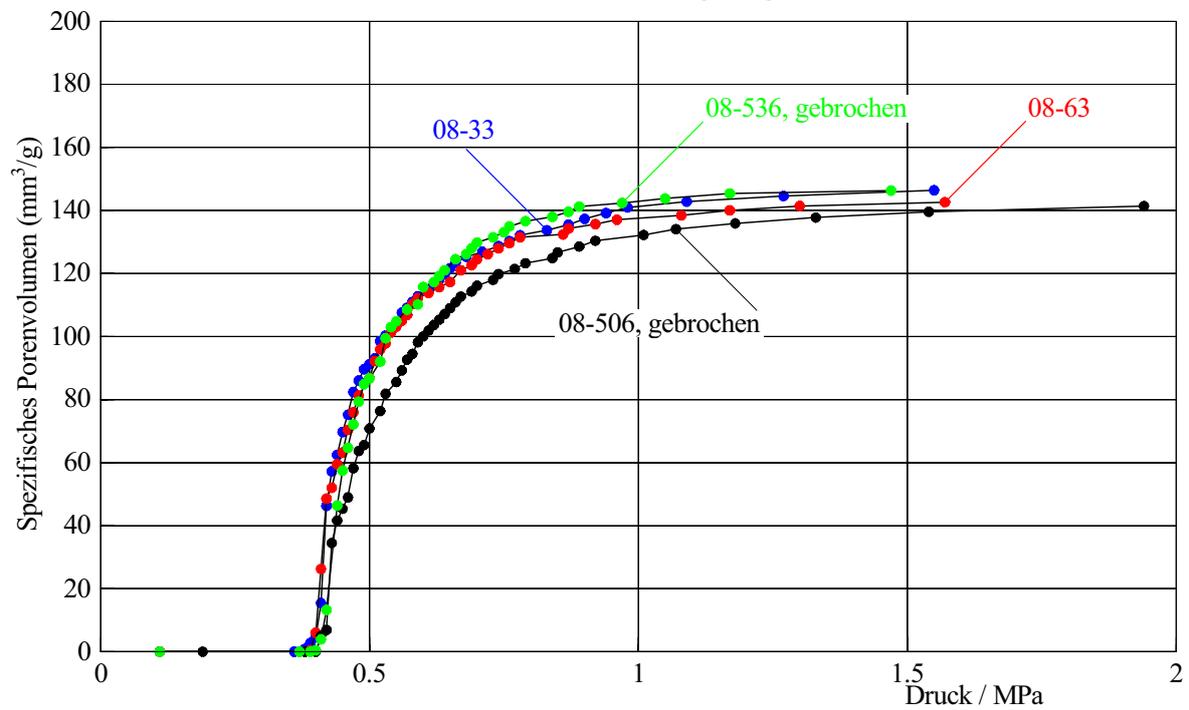
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 18



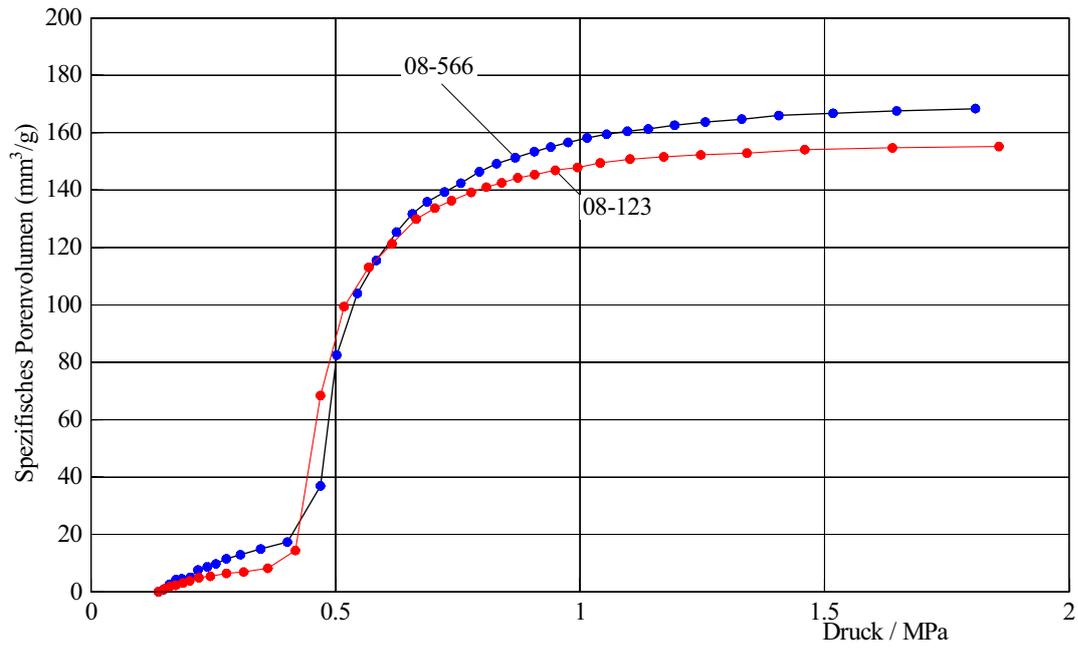
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 19



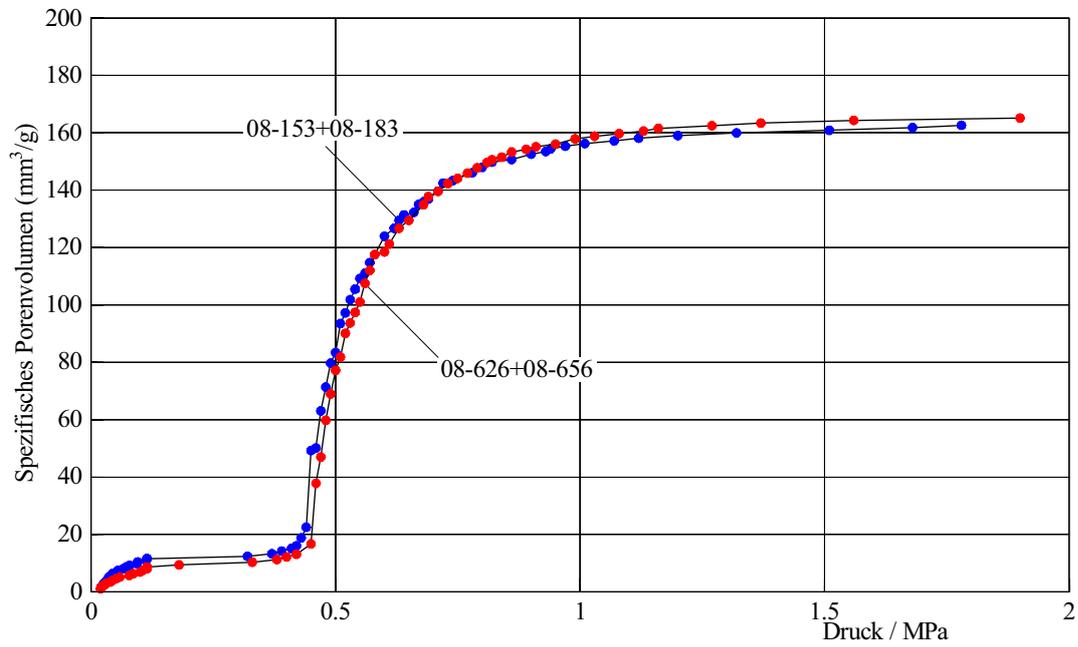
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 20



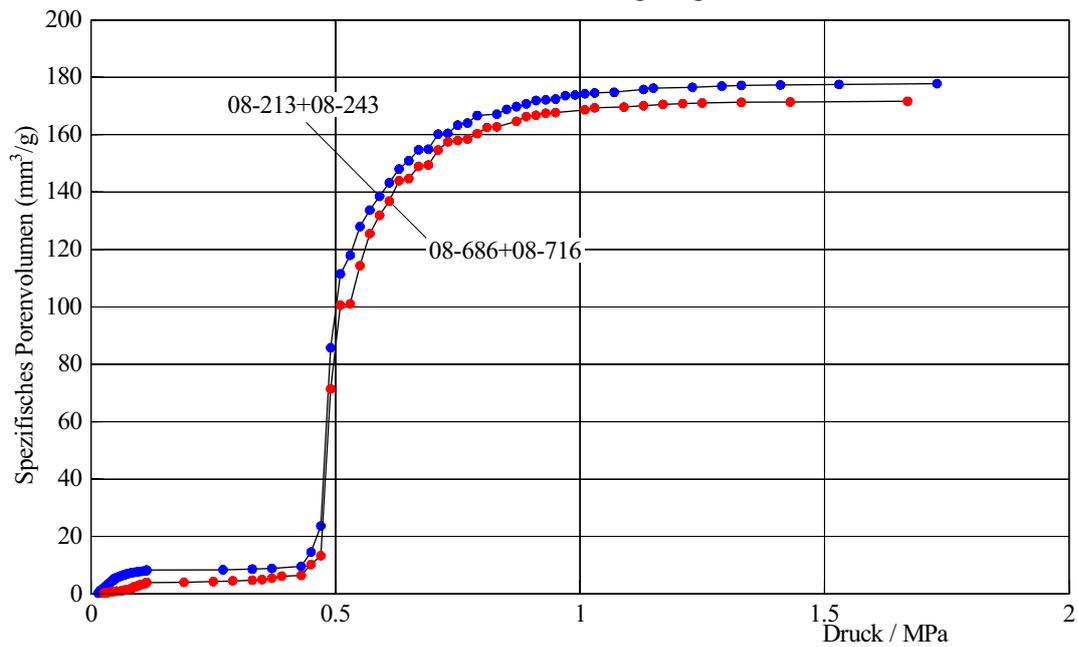
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 21



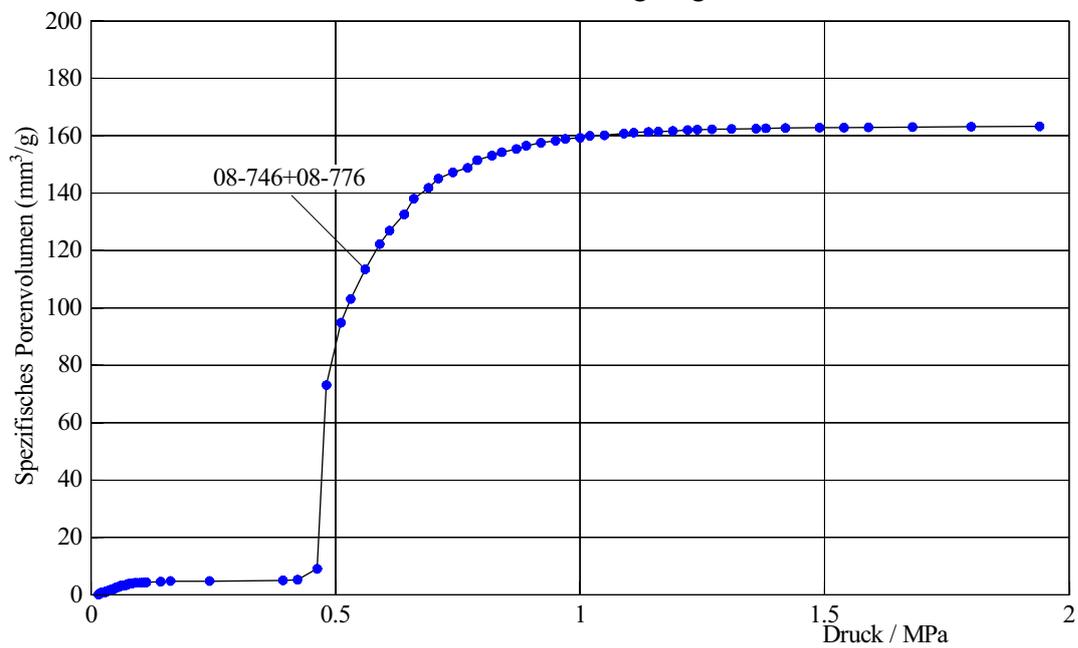
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 22



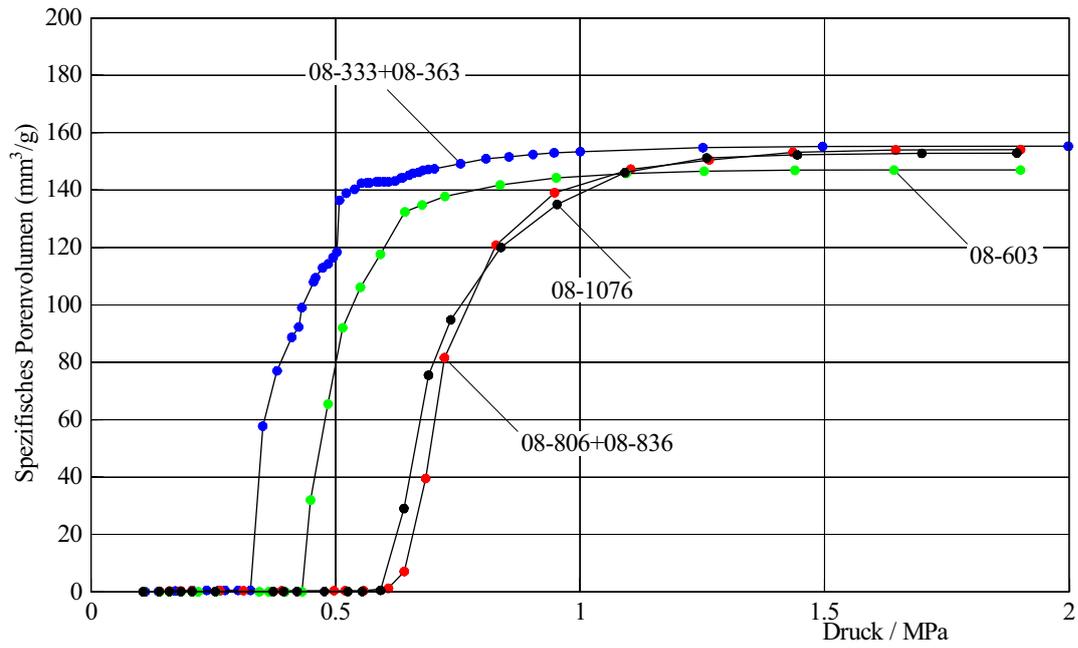
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 23



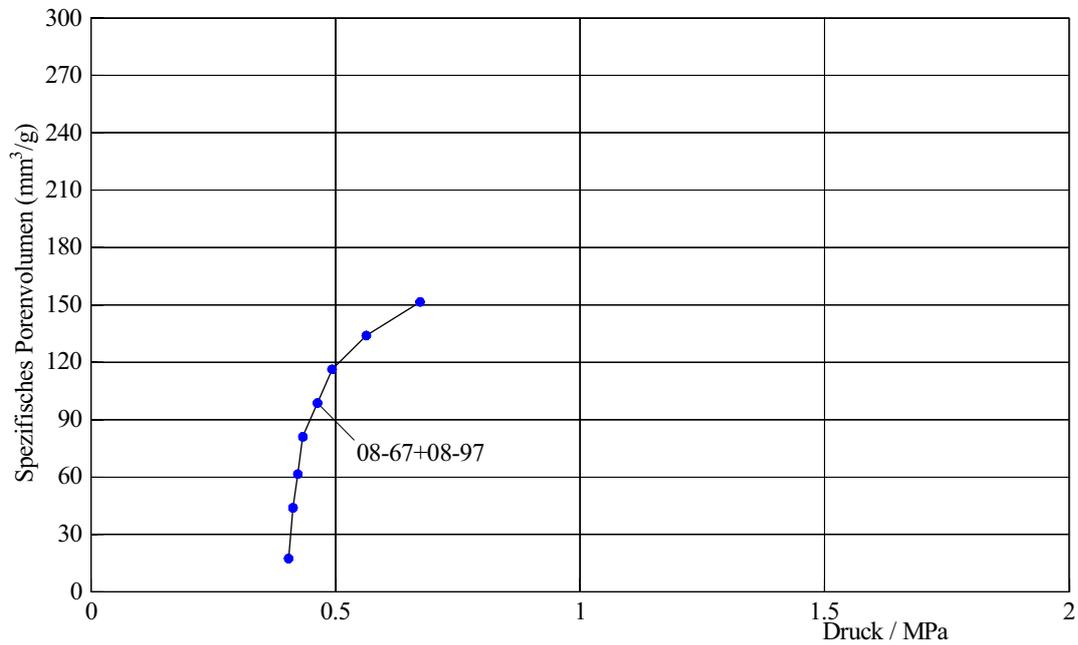
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 24



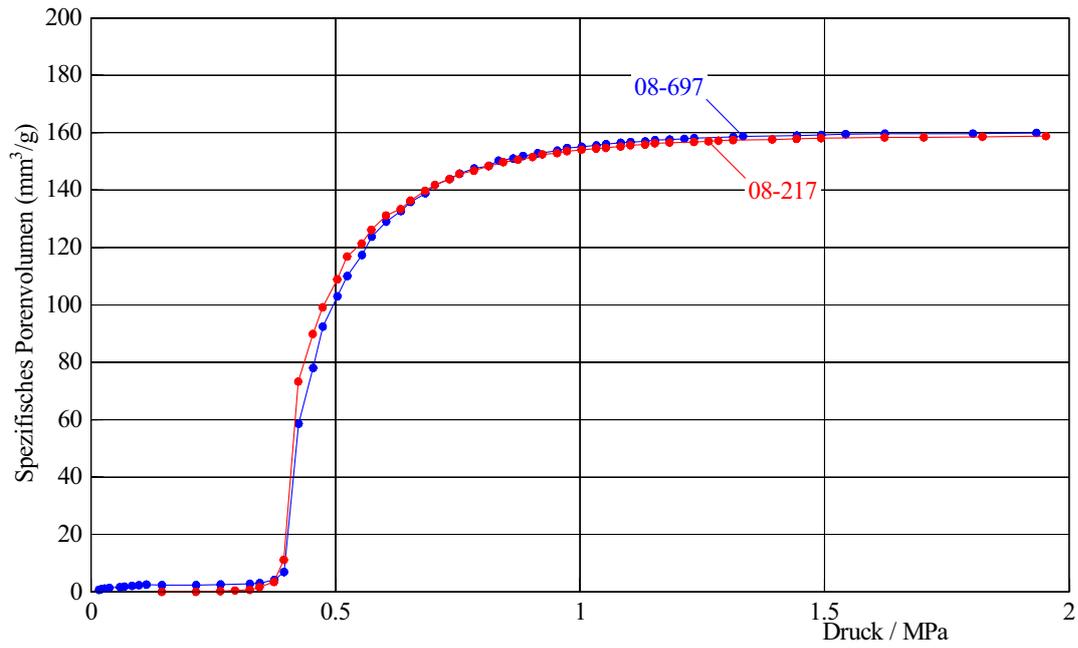
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 25



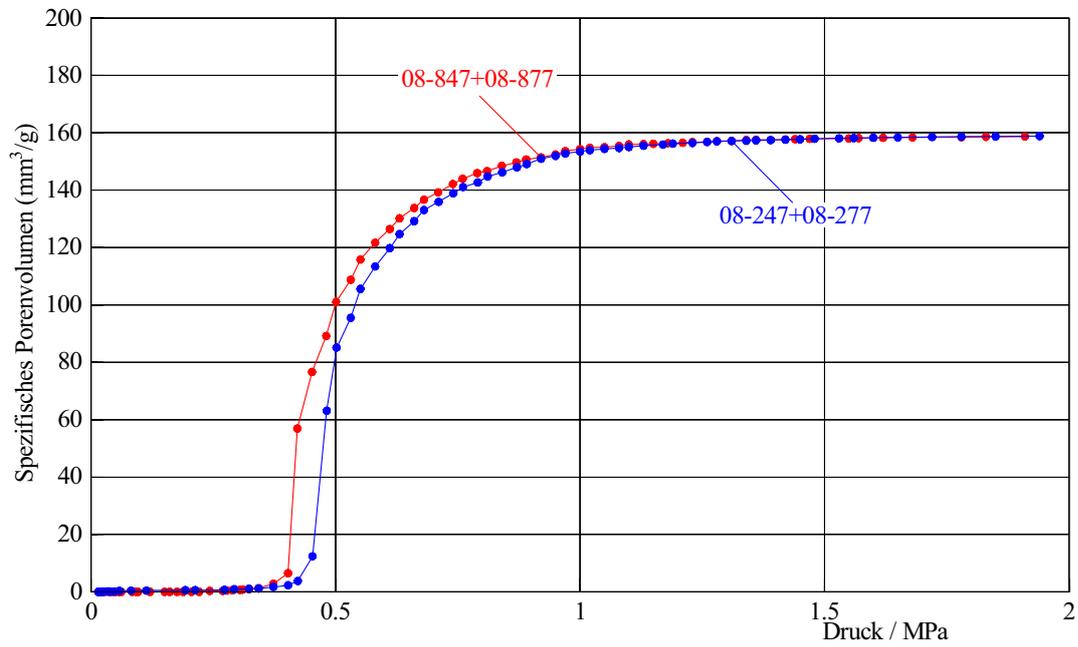
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 27



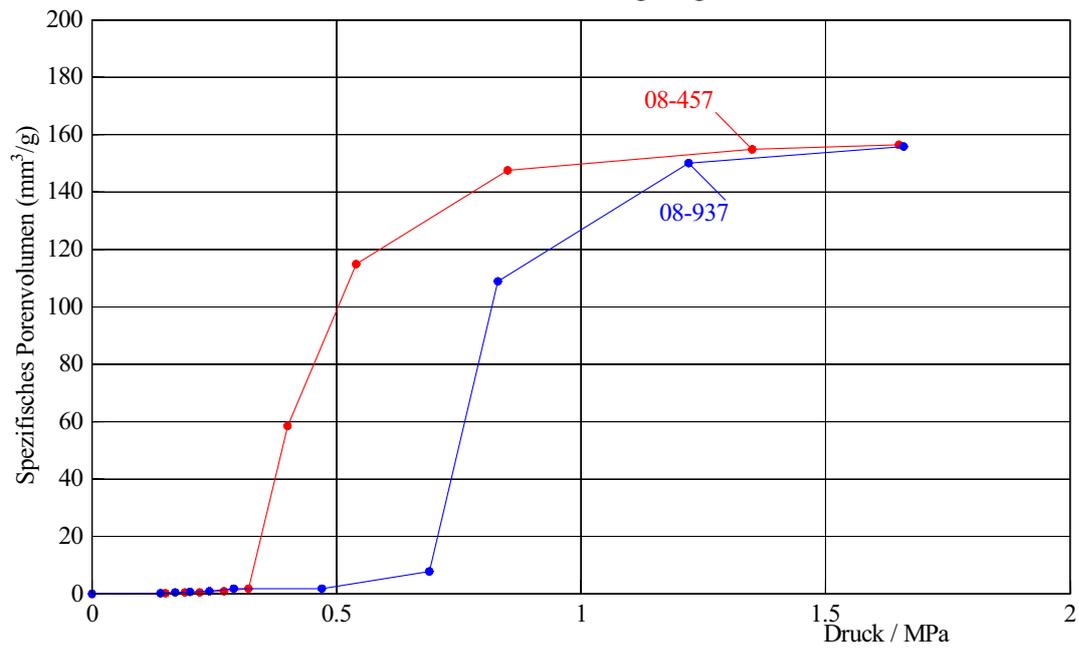
Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 29



Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 30



Spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Druck von KM 27
im Bereich von 0 - 2 MPa; Eignungstest, Labor 31



1 Beschreibung der Laborversuche und Versuchsplanung

Ziel der durchgeführten Laborversuche ist die Zertifizierung des Produktes Filterrohr (Aluminiumoxid-Keramik, Kandidatenmaterial 26, KM26) für den Einsatz zur Überprüfung und Kalibrierung von Quecksilber-Intrusionsmeßgeräten. Das Material ist ein kommerzielles Produkt des Hermsdorfer Institutes für Technische Keramik. Es wurde als gesamte Charge aus einem Versatz hergestellt. Der Rohrstrang wurde in 75 etwa gleich lange Rohre geschnitten und getrocknet. Die Numerierung der Grünkörper-Rohre erfolgte willkürlich. Die Rohre wurden gesintert und die beiden Rohrenden nach dem Sintern abgeschnitten. Alle Rohre wurden in jeweils 20 Stücke geteilt, wobei die Numerierung der Stücke ihrer Anordnung innerhalb des Rohres entspricht. Der für das Material relevante Druckbereich liegt bei 0.2 – 2 Mpa.

Durch die Laborversuche und die statistische Analyse der sich für die untersuchten Proben der Kandidatenmaterials ergebenden Messkurven waren folgende Fragen zu beantworten.

- Konstruktion einer Referenzmesskurve
- Bestimmung eines Konfidenzbandes für die Referenzmesskurve
- Überprüfung der Homogenität des Kandidatenmaterials hinsichtlich der Lage der einzelnen Probenstücke innerhalb der Stangen (Homogenität des Brennprozesses)
- Überprüfung der Eignung des Materials für den oben genannten Eignungszweck. (Vergleich der auf Materialeigenschaften zurückzuführenden Variation zur Variation der Messkurven zwischen den beteiligten Laboratorien)

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden an die beteiligten Laboratorien jeweils 9 Proben des Kandidatenmaterials verschickt. Der dabei zugrundegelegte Versuchsplan war balanciert sowohl hinsichtlich der Zuordnung der Laboratorien, als auch der Lage der Einzelproben innerhalb der Stangen, siehe Tabelle 1.

2 Beschreibung der vorliegenden Datenstrukturen

Die durch die beteiligten Laboratorien vorgelegten Messergebnisse haben die Form von an diskreten Stützstellen (Messpunkten) aufgezeichneten Meßkurven (Druck-Volumen-Kurven). Im folgenden bezeichnen die Paare P_{ijk}, V_{ijk} die vorliegenden Messergebnisse (Druck, spezifisches Volumen), Messung k der jeweiligen Messreihe, Labor-Nr. i , Proben-Nr. j des jeweiligen Labors. Auf Grund des Versuchsplans kann der Probennummer eine Lage der Probe innerhalb der Stange zugeordnet werden. Es erfolgt eine kategorisierung der Lage der Probenstücke innerhalb der Stangen gemäss Abb. 1. L_{ij} bezeichnet die zugeordnete Kategorie.

A.2 Statistische Auswertung

POLZEHL, J.

2

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6
Probe 1	168-1-2	168-2-3	168-3-18	168-4-19	168-5-20	168-6-1
Probe 2	168-8-15	168-9-16	168-10-17	168-11-4	168-12-5	168-13-6
Probe 3	168-15-11	168-16-12	168-17-13	168-18-8	168-19-9	168-20-10
Probe 4	168-22-1	168-23-2	168-24-3	168-25-18	168-26-19	168-27-20
Probe 5	168-29-6	168-30-15	168-31-16	168-32-17	168-33-4	168-34-5
Probe 6	168-36-10	168-37-11	168-38-12	168-39-13	168-40-8	168-41-9
Probe 7	168-43-20	168-44-1	168-45-2	168-46-3	168-47-18	168-48-19
Probe 8	168-50-5	168-51-6	168-52-15	168-53-16	168-54-17	168-55-4
Probe 9	168-57-9	168-58-10	168-59-11	168-60-12	168-61-13	168-62-8
	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Probe 1	168-7-2	168-8-3	168-9-18	168-10-19	168-11-20	168-12-1
Probe 2	168-14-15	168-15-16	168-16-17	168-17-4	168-18-5	168-19-6
Probe 3	168-21-11	168-22-12	168-23-13	168-24-8	168-25-9	168-26-10
Probe 4	168-28-1	168-29-2	168-30-3	168-31-18	168-32-19	168-33-20
Probe 5	168-35-6	168-36-15	168-37-16	168-38-17	168-39-4	168-40-5
Probe 6	168-42-10	168-43-11	168-44-12	168-45-13	168-46-8	168-47-9
Probe 7	168-49-20	168-50-1	168-51-2	168-52-3	168-53-18	168-54-19
Probe 8	168-56-5	168-57-6	168-58-15	168-59-16	168-60-17	168-61-4
Probe 9	168-63-9	168-64-10	168-65-11	168-66-12	168-67-13	168-68-8
	Labor 13	Labor 14	Labor 15	Labor 16	Labor 17	Labor 18
Probe 1	168-13-2	168-14-3	168-15-18	168-16-19	168-17-20	168-18-1
Probe 2	168-20-15	168-21-16	168-22-17	168-23-4	168-24-5	168-25-6
Probe 3	168-27-11	168-28-12	168-29-13	168-30-8	168-31-9	168-32-10
Probe 4	168-34-1	168-35-2	168-36-3	168-37-18	168-38-19	168-39-20
Probe 5	168-41-6	168-42-15	168-43-16	168-44-17	168-45-4	168-46-5
Probe 6	168-48-10	168-49-11	168-50-12	168-51-13	168-52-8	168-53-9
Probe 7	168-55-20	168-56-1	168-57-2	168-58-3	168-59-18	168-60-19
Probe 8	168-62-5	168-63-6	168-64-15	168-65-16	168-66-17	168-67-4
Probe 9	168-69-9	168-70-10	168-71-11	168-72-12	168-73-13	168-74-8
	Labor 19	Labor 20	Labor 21	Labor 22	Labor 23	Labor 24
Probe 1	168-19-2	168-1-13	168-2-8	168-3-9	168-4-10	168-5-11
Probe 2	168-26-15	168-20-3	168-21-18	168-22-19	168-23-20	168-24-1
Probe 3	168-33-11	168-27-16	168-28-17	168-29-4	168-30-5	168-31-6
Probe 4	168-40-1	168-34-12	168-35-13	168-36-8	168-37-9	168-38-10
Probe 5	168-47-6	168-41-2	168-42-3	168-43-18	168-44-19	168-45-20
Probe 6	168-54-10	168-48-15	168-49-16	168-50-17	168-51-4	168-52-5
Probe 7	168-61-20	168-55-11	168-56-12	168-57-13	168-58-8	168-59-9
Probe 8	168-68-5	168-62-1	168-63-2	168-64-3	168-65-18	168-66-19
Probe 9	168-75-9	168-69-6	168-70-15	168-71-16	168-72-17	168-73-4
	Labor 25	Labor 26	Labor 27	Labor 28	Labor 29	Labor 30
Probe 1	168-6-12	168-7-13	168-1-4	168-2-5	168-3-6	168-4-15
Probe 2	168-25-2	168-26-3	168-8-8	168-9-9	168-10-10	168-11-11
Probe 3	168-32-15	168-33-16	168-27-18	168-28-19	168-29-20	168-30-1
Probe 4	168-39-11	168-40-12	168-34-17	168-35-4	168-36-5	168-37-6
Probe 5	168-46-1	168-47-2	168-41-13	168-42-8	168-43-9	168-44-10
Probe 6	168-53-6	168-54-15	168-48-3	168-49-18	168-50-19	168-51-20
Probe 7	168-60-10	168-61-11	168-55-16	168-56-17	168-57-4	168-58-5
Probe 8	168-67-20	168-68-1	168-62-12	168-63-13	168-64-8	168-65-9
Probe 9	168-74-5	168-75-6	168-69-2	168-70-3	168-71-18	168-72-19
	Labor 31	Labor 32	Labor 33	Labor 34	Labor 35	Labor 36
Probe 1	168-5-16	168-6-17	168-7-4	168-1-20	168-2-1	168-3-2
Probe 2	168-12-12	168-13-13	168-14-8	168-8-5	168-9-6	168-10-15
Probe 3	168-31-2	168-32-3	168-33-18	168-15-9	168-16-10	168-17-11
Probe 4	168-38-15	168-39-16	168-40-17	168-34-19	168-35-20	168-36-1
Probe 5	168-45-11	168-46-12	168-47-13	168-41-4	168-42-5	168-43-6
Probe 6	168-52-1	168-53-2	168-54-3	168-48-8	168-49-9	168-50-10
Probe 7	168-59-6	168-60-15	168-61-16	168-55-18	168-56-19	168-57-20
Probe 8	168-66-10	168-67-11	168-68-12	168-62-17	168-63-4	168-64-5
Probe 9	168-73-20	168-74-1	168-75-2	168-69-13	168-70-8	168-71-9

Table 1: Versuchsplan für Kandidatenmaterial 26: (Charge-Nr)-(Stange-Nr.)-(Position innerhalb der Stange)

A.2-2

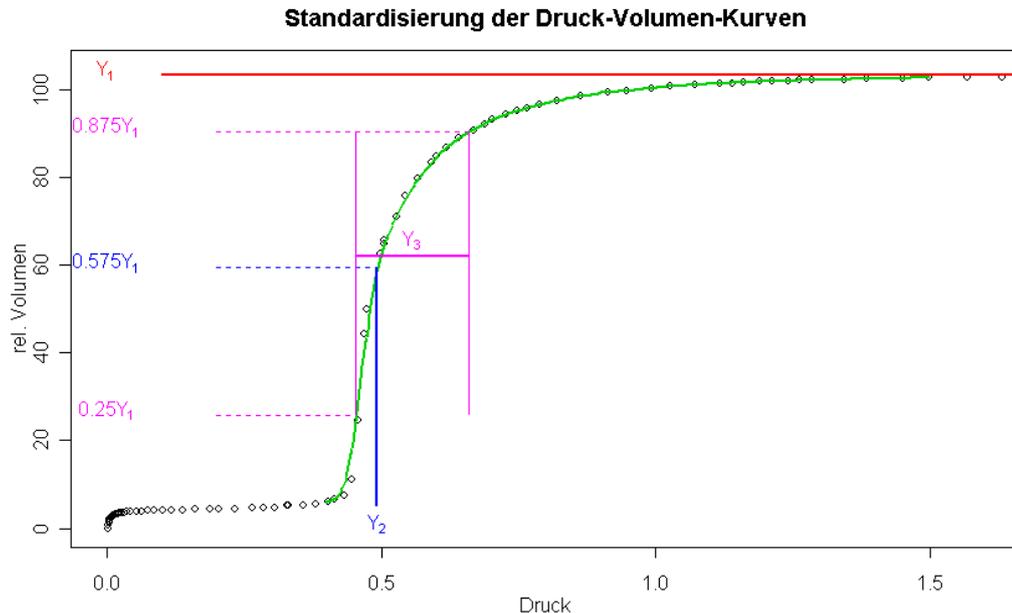


Abb. 2: Definition der Kurvencharakteristika Y_{2ij} und insbesondere Y_{3ij} erfordert eine ausreichende Anzahl von Messpunkten im Druckbereich $.4 - 1.5$ MPa. In die varianzanalytischen Untersuchungen dieser beiden Charakteristika wurden demzufolge nur Messreihen einbezogen, für die diese Charakteristika vernünftig geschätzt werden konnten, d.h. diese Voraussetzung erfüllt ist.

- Y_{3ij} : Differenz der Drücke, zu denen die geglättete Messkurve 87.5 bzw. 25% des Sättigungswertes erreicht.

Die zur Bestimmung der Kurvencharakteristika notwendigen Parameter sind so bestimmt, dass die Variation der standardisierten Messkurven (siehe nächster Abschnitt) möglichst gering ist.

3.2 Standardisierung von Messkurven

Unter Nutzung der Charakteristika der Messkurven wurde folgende Standardisierung der Kurven vorgenommen:

$$X_{ijk} = \frac{P_{ijk} - Y_{2ij}}{Y_{3ij}}$$

und

$$Z_{ijk} = \frac{V_{ijk}}{Y_{1ij}}$$

Die Paare (X_{ijk}, Z_{ijk}) definieren standardisierte Messkurven. Die Standardisierung im Druckbereich (X) beinhaltet eine Lokations- und Skalentransformation, die Standardisierung der Volumenmessung (Z) erfolgt als reine Skalentransformation, da eine Adjustierung der Volumenmessung auf Nullniveau vorausgesetzt wird.

Die gewählte Form der Standardisierung ermöglicht eine Separierung der in den geschätzten Kurvencharakteristika enthaltenen Information.

Abbildung 3 (Originalkurven) und Abbildung 4 (standardisierte Kurven) illustrieren den Effekt der Standardisierung anhand aller Messkurven von 3 ausgewählten Laboratorien.

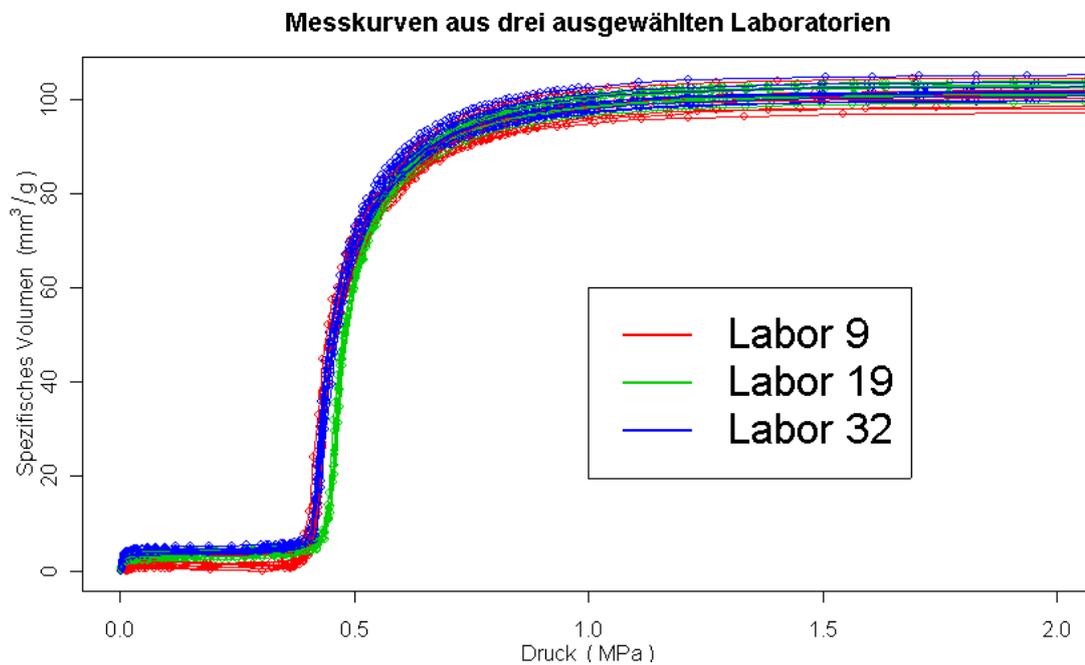


Abb. 3: Messkurven aus Labor 9, 19 und 32.

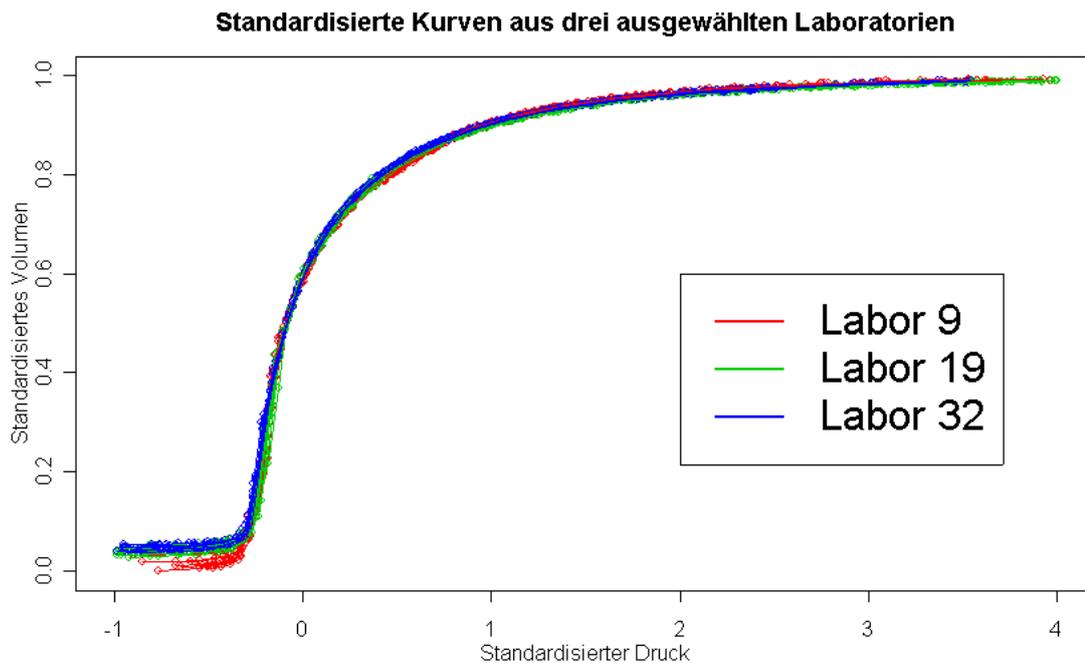


Abb. 4: Standardisierte Messkurven aus Labor 9, 19 und 32.

Die aus den Messreihen geschätzten Kurvencharakteristika enthalten wesentliche Information über die Variabilität der Messreihen. Die standardisierten Kurven zeigen demgegenüber, bei Vorliegen ausreichend vieler Messpunkte im Bereich $.4 - 1.5MPa$, eine starke Homogenität innerhalb der Laboratorien und geringe Unterschiede zwischen den Laboratorien.

3.3 Varianzanalytische Modellierung für Kurvencharakteristika

Die Beurteilung der Einflüsse der Lage der Probe innerhalb der Stange, des Einflusses der Laboratorien und der Auswirkungen der Inhomogenität des Materials bzw. der Messfehler erfolgt mittels des Varianzanalysemodells

$$Y_{mij} = \alpha_m + \beta_{mi} + \gamma_{ml(ij)} + \varepsilon_{mij}$$

mit $m = 1, \dots, 3$ (Kurvencharakteristika), $i = 1, \dots, 26$ (Laboratorien) und $j = 1, \dots, n_i$ (Proben für Labor i mit $l(ij)$ Lagekategorie der Probe j von Labor i) unter den Identifizierbarkeitsbedingungen $\sum_i \beta_{mi} = 0$ ($m = 1, \dots, 3$) und $\sum_{l=1}^3 \gamma_{ml} = 0$ ($m = 1, \dots, 3$).

3.3.1 Ausreisserbehandlung

Die varianzanalytische Modellierung setzt annähernd normalverteilte Fehler ε_{mij} voraus. Abweichungen von der Normalverteilungsannahme können, auf Grund der zu Grunde liegenden quadratischen Verlustfunktion, zu großen Änderungen sowohl der Parameter-, als auch der Varianzschätzungen führen. Derartige Abweichungen sind u.a. zu erwarten, falls die vorliegenden Messkurven eine sinnvolle Bestimmung der Kurvencharakteristika nicht zulassen. Dies ist insbesondere bei Lücken in den Messreihen im interessantesten Bereich um $0.5MPa$ für die Bestimmung der Kurvencharakteristika Y_2 und Y_3 der Fall.

Aus diesem Grund wurde für jede Kurvencharakteristik im varianzanalytischen Modell ein Test auf Vorliegen von Ausreißern durchgeführt. Um Maskierungseffekte zu vermeiden wurde eine robustifizierte Version des Grubbs-Tests, siehe z.B. Hawkins(1980), verwendet, d.h. die Standardabweichung wurde unter Ausschluss der $r = 10$ betragsmäßig größten Residuen bestimmt und das Testniveau ($\alpha = .05$) mittels Bootstrap adjustiert.

Die Ausreisserdetektion führte zum Ausschluss einer Beobachtung für Y_1 , von 9 Beobachtungen für Y_2 und von 12 Beobachtungen für Y_3 . Zusätzlich wurden alle Beobachtungen eines Labors bei der Analyse der dritten Kurvencharakteristik ausgeschlossen.

Weitere Regressionsdiagnostiken (Residualplots, QQ-Plots, Cook's distance, siehe z.B. Cook und Weisberg (1999) zeigen keine verbliebenen Unvereinbarkeiten mit dem Modell.

3.3.2 Einfluß der Lage der Probe innerhalb des Rohres

Ergebnisse der Varianzanalyse (ANOVA-Tabellen):

Analysis of Variance Table

Response: y.1

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
labor	26	1991.61	76.60	15.3378	< 2e-16 ***
lage	2	25.45	12.72	2.5478	0.08078 .
Residuals	201	1003.84	4.99		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Analysis of Variance Table

Response: y.2

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
labor	26	0.080981	0.003115	23.2272	<2e-16 ***
lage	2	0.000243	0.000122	0.9074	0.4053
Residuals	193	0.025880	0.000134		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Analysis of Variance Table

Response: y.3

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
labor	25	0.072765	0.002911	31.6349	< 2e-16 ***
lage	2	0.000696	0.000348	3.7838	0.02454 *
Residuals	182	0.016745	0.000092		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Die Untersuchungen zeigen eine geringe Signifikanz (P-Werte 0.08078 bzw. 0.02454) der Lage der Probe innerhalb der Stangen für das erreichte Sättigungsniveau (Y_1) und den Anstieg der Kurve (Y_3). Die beobachteten Effekte sind allerdings im Vergleich zu den Laboreffekten sehr gering. Für die Werte Y_2 sind keine signifikanten Effekte der Lage der Probe festzustellen. Auf Grund ihrer geringen Größe werden die Lage-Effekte im Rahmen der weiteren Analyse nicht berücksichtigt.

3.3.3 Laboreffekte

Die Laboreffekte sind für alle Kurvencharakteristika hochsignifikant

Alle weiterführenden Analyse werden daher im reduzierten Varianzanalysemodell

$$Y_{mij} = \alpha_m + \beta_{mi} + \varepsilon_{mij}$$

durchgeführt.

Characteristic	α	.9-Konf.Int.	.95-Konf.Int.	.99-Konf.Int.
Y_1	99.52	96.63 - 102.40	96.07 - 102.96	94.97 - 104.06
Y_2	0.4966	0.4815 - 0.5118	0.4786 - 0.5147	0.4728 - 0.5204
Y_3	0.2151	0.2020 - 0.2281	0.1995 - 0.2307	0.1945 - 0.2357
$d_{50,Druck}$	0.4829	0.4629 - 0.5030	0.4590 - 0.5069	0.4514 - 0.5145
$d_{50,Durchmesser}$	3.0520	2.9235 - 3.1804	2.8987 - 3.2052	2.8499 - 3.2541

Table 2: Mittelwert α und Konfidenzintervalle zum Niveau .9, .95 und .99 für Kurvencharakteristika.

Ergebnisse im reduzierten Varianzanalysemodell:

Analysis of Variance Table

Response: y.1

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
labor2	26	1991.61	76.60	15.108	< 2.2e-16 ***
Residuals	203	1029.29	5.07		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Analysis of Variance Table

Response: y.2

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
labor3	26	0.080981	0.003115	23.249	< 2.2e-16 ***
Residuals	195	0.026124	0.000134		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Analysis of Variance Table

Response: y.3

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
labor4	25	0.072765	0.002911	30.706	< 2.2e-16 ***
Residuals	184	0.017441	0.000095		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

3.3.4 Konfidenzintervalle für Kurvencharakteristika

Die Varianzanalyse liefert Schätzungen für die mittleren Kurvencharakteristika und Konfidenzintervalle für die vom Einfluß der Laboreffekte bereinigten Kurvencharakteristika. Die geschätzten Charakteristika und zugehörige Konfidenzintervalle zu den Niveaus .9, .95 und .99 sind in Tabelle 2 dargestellt. Analog lassen sich eine Schätzung des mittleren $d_{50,Druck}$ -Wertes und zugehörige Konfidenzintervalle berechnen. Gleiches gilt unter Nutzung der Washburn-Gleichung für den $d_{50,Durchmesser}$ -Wert der Porendurchmesser, siehe ebenfalls Tabelle 2.

3.4 Konstruktion von Konfidenzbändern

Ausgangspunkt für die Konstruktion einer Referenzkurve und von Konfidenzbändern für von Laboreffekten bereinigte Messkurven bilden die standardisierten Messkurven und Konfidenzintervalle für die Kurvencharakteristika.

Hierzu wurden standardisierte Daten von 64 Messreihen aus 9 Laboratorien ausgewählt. Bei der Auswahl dieser Kurven wurden folgende Kriterien zugrunde gelegt:

- dichte Folge von Messpunkten im Druckbereich $.1 - -2MPa$
- typisches Sättigungsverhalten
- hinreichend genaue Bestimmung der Kurvencharakteristika
- kein Ausschluß (als Ausreisser) der Messreihen bei der varianzanalytischen Modellierung der Kurvencharakteristika

Die ausgewählten standardisierten Kurven zeigen geringe Unterschiede innerhalb der Laboratorien, die durch die Variabilität zwischen den Laboratorien dominiert wird. Vergleiche auch Abbildung 4.

3.4.1 Modellierung der standardisierten Messkurven

Abbildung 4 zeigt deutliche Unterschiede der standardisierten Kurvenverläufe verschiedener Laboratorien. Für die Konstruktion eines Vorhersagebandes für die standardisierten Kurven legen wir daher folgendes Modell zugrunde:

$$Z_{ijk} = g(X_{ijk}) + g_i(X_{ijk}) + \varepsilon_{ijk}$$

unter Verwendung der Identifizierbarkeitsbedingungen

$$\sum_i g_i(X_{ijk}) = 0 \quad \forall X_{ijk}$$

und

$$\mathbf{E}\varepsilon_{ijk} = 0 \quad \text{und} \quad \mathbf{Var}\varepsilon_{ijk} = \sigma^2(X_{ijk})$$

Die Fehlervarianz wird als heteroskedastisch mit unbekannter, aber glatter Varianzfunktion $\sigma^2(x)$ angenommen. Die Modellierung der standardisierten Mittelwertkurve g und der Laboreffekt-Kurven g_i erfolgt mittels lokal polynomialer Regressionsmodelle, siehe z.B. Fan und Gijbels (1996). Schätzungen für $g(x)$ und $g_i(x)$ erhält man als Lösung folgender Optimierungsprobleme

$$\hat{g}(x) = \arg \min_{\alpha_0} \sum_{ijk} (Z_{ijk} - \sum_{l=0}^p \alpha_l (x - X_{ijk})^l)^2 K\left(\frac{x - X_{ijk}}{h}\right)$$

bzw.

$$\hat{g}(x) + \hat{g}_i(x) = \arg \min_{\alpha_0} \sum_{jk} (Z_{ijk} - \sum_{l=0}^p \alpha_l (x - X_{ijk})^l)^2 K\left(\frac{x - X_{ijk}}{h}\right)$$

unter Nutzung der Bandweite $h = .1$, der Kernfunktion $K(x) = 3/4(1 - x^2)_+$ (Epanechnikov-Kern) und der Polynomordnung $p = 2$. Eine Schätzung der Varianzfunktion $\sigma^2(x)$ ist anhand der Residuen aus dem Modell ?? möglich, siehe auch Neumann und

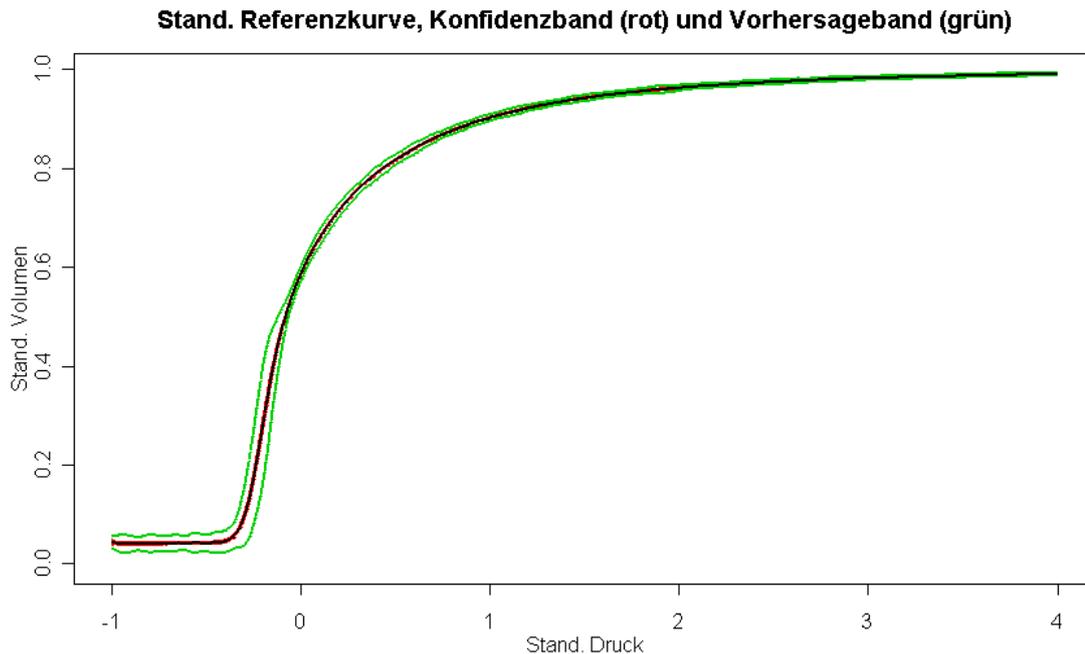


Abb. 5: Standardisierte Referenzkurve, Konfidenz- und Vorhersagebänder ($n = 67$) zum Signifikanzniveau $q = .99$.

Polzehl (1998). Mit Hilfe der in Neumann und Polzehl (1998) beschriebenen Vorgehensweise lassen sich Konfidenzbänder ($\underline{g}(x)$, $\bar{g}(x)$) und Vorhersagebänder ($\underline{g}^*(x)$, $\bar{g}^*(x)$) für die standardisierte Mittelwertskurve $g(x)$ bzw. standardisierte "beobachtete" Kurven $g(x) + \varepsilon^*$ konstruieren als.

$$\begin{aligned}\bar{g}(x) &= \hat{g}(x) + q_\alpha v(x) \hat{\sigma}(x) \\ \underline{g}(x) &= \hat{g}(x) - q_\alpha v(x) \hat{\sigma}(x) \\ \bar{g}^*(x) &= \hat{g}(x) + \sqrt{(q_\alpha^2 v(x)^2 + \eta_{\alpha,n}^2)} \hat{\sigma}(x) \\ \underline{g}^*(x) &= \hat{g}(x) - \sqrt{(q_\alpha^2 v(x)^2 + \eta_{\alpha,n}^2)} \hat{\sigma}(x)\end{aligned}$$

Hierbei sind q_α Quantile von der Verteilungen von Suprema von Zufallsgrößen, die sich mittels Bootstrap bestimmen lassen. $v(x)$ ist eine Funktion die nur vom Design, d.h. der Anzahl und Lage der X_{ijk} , vom Kern K und von der Bandweite h abhängt. Für Details verweisen wir auf Neumann und Polzehl (1998). $\eta_{\alpha,n}$ ist das $(1 - \alpha)$ -Quantil des Maximums der Absolutwerte von n Standard-Normalverteilten Zufallsgrößen. Die Größe der (simultanen) Vorhersagebänder ist somit, bei fixierter Überdeckungswahrscheinlichkeit, abhängig von der Anzahl n von Punkten der zu betrachtenden Meßkurve. Für die mittlere Anzahl von 67 Messpunkten der ausgewählten standardisierten Kurven im betrachteten Intervall $(-1, 4)$ ergibt sich $\eta_{.01,67} \approx 3.79$.

Abbildung 5 zeigt die standardisierte Referenzkurve $g(x)$ zusammen mit einem Konfidenzband und einem Vorhersageband, jeweils zum Niveau (Überdeckungswahrscheinlichkeit) $q = .99$.

3.4.2 Mittlere Messkurve, Konfidenzbänder und Vorhersagebänder

Eine Referenzkurve $\hat{f}(P)$ kann anhand der geschätzten Parameter $\hat{\alpha}_m$ bestimmt werden als:

$$\hat{f}(P) = \hat{\alpha}_1 \hat{g}\left(\frac{P - \hat{\alpha}_2}{\hat{\alpha}_3}\right)$$

Die Berechnung eines Konfidenzbandes für von laboreffekten bereinigte Messkurven, d.h. eines Bereiches, der für ein *mittleres* Labor eine Messkurve in ihrer Gesamtheit mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit (Signifikanzniveau) enthält, ist auf folgendem Weg möglich.

Seien $(\bar{\alpha}_{m,q_m}, \bar{\alpha}_{m,q_m})$ Konfidenzintervalle für $\hat{\alpha}_m$ zum Niveau q_m (siehe Tabelle 1). Dann liegt der Vektor $(\hat{\alpha}_1, (\hat{\alpha}_2, (\hat{\alpha}_3)$ mit Wahrscheinlichkeit $q \geq q_1 q_2 q_3$ innerhalb des Quaders $(\underline{\alpha}_{1,q_1}, \bar{\alpha}_{1,q_1}) \times (\underline{\alpha}_{2,q_2}, \bar{\alpha}_{2,q_2}) \times (\underline{\alpha}_{3,q_3}, \bar{\alpha}_{3,q_3})$

$$\underline{f}_q(P) = \min \left\{ \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right), \right. \\ \left. \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right) \right\}$$

und

$$\bar{f}_q(P) = \max \left\{ \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right), \right. \\ \left. \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right) \right\}$$

sind dann Grenzen eines Konfidenzbereiches mit Überdeckungswahrscheinlichkeit $q \geq q_b q_1 q_2 q_3$.

Analog erhält man Vorhersageintervalle mittels

$$\underline{f}_q^*(P) = \min \left\{ \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}^*\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}^*\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right), \right. \\ \left. \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}^*\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \underline{\alpha}_{1,q_1} \underline{g}^*\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right) \right\}$$

und

$$\bar{f}_q^*(P) = \max \left\{ \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}^*\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}^*\left(\frac{P - \underline{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right), \right. \\ \left. \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}^*\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\bar{\alpha}_{3,q_3}}\right), \bar{\alpha}_{1,q_1} \bar{g}^*\left(\frac{P - \bar{\alpha}_{2,q_2}}{\underline{\alpha}_{3,q_3}}\right) \right\}$$

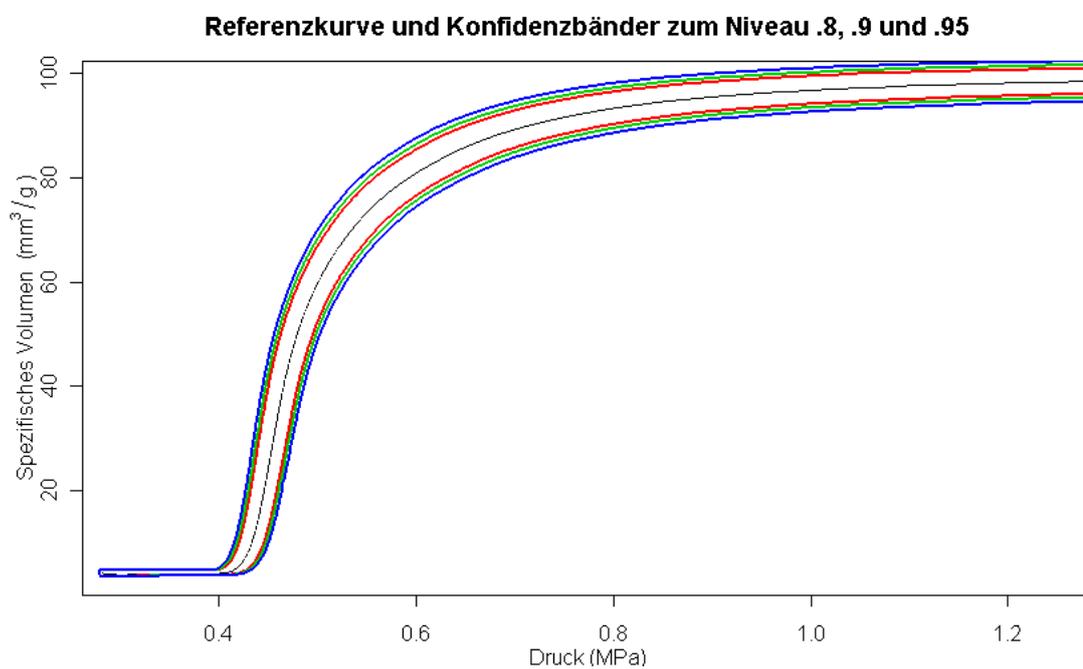
Tabelle 3 gibt für die gewählten die Aufteilungen des Signifikanzniveaus in q_b , q_1 , q_2 und q_3 an.

Abbildung 6 zeigt die geschätzte Referenzkurve (schwarz) zusammen mit Konfidenzbändern zum approximative Signifikanzniveau $q = .8$ (rot), $q = .9$ (grün) und $q = .95$ (blau).

Abbildung 7 stellt die geschätzte Referenzkurve (schwarz) zusammen mit Vorhersagebändern zum approximative Signifikanzniveau $q = .8$ (rot), $q = .9$ (grün) und $q = .95$ (blau) dar.

q	q_b	q_1	q_2	q_3
.8	.99	.895	.95	.95
.9	.99	.946	.975	.975
.95	.99	.979	.99	.99

Table 3: Aufteilung der Signifikanzniveaus

Abb. 6: Referenzkurve und Konfidenzbänder zum Signifikanzniveau $q = .8$ (rot), $q = .9$ (grün) und $q = .95$ (blau).

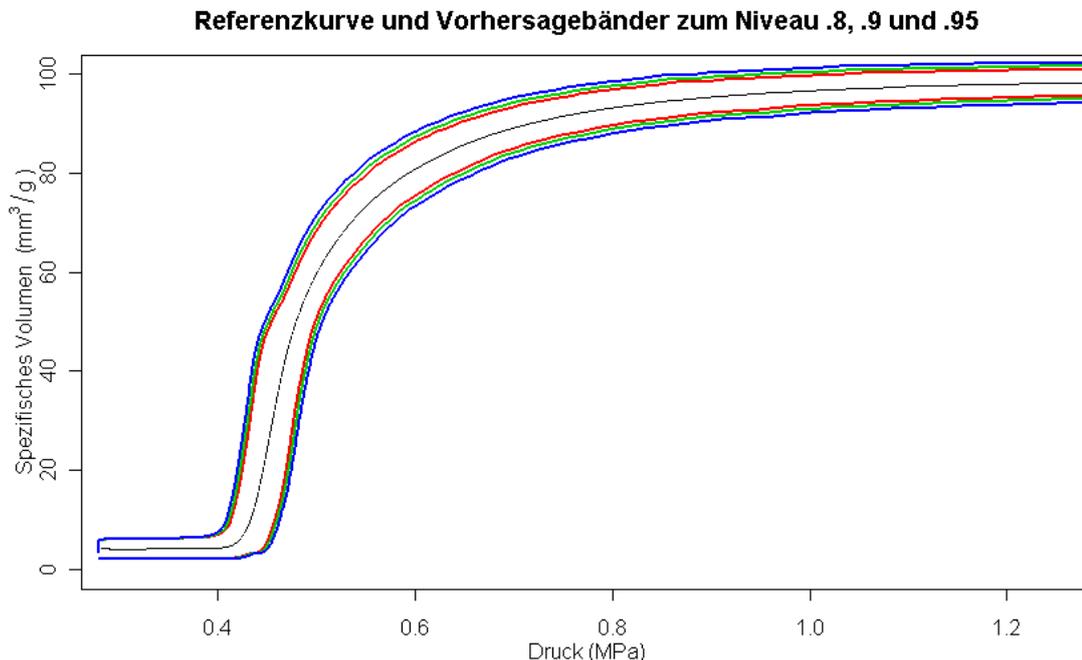


Abb. 7: Referenzkurve und Vorhersagebänder zum Signifikanzniveau $q = .8$ (rot), $q = .9$ (grün) und $q = .95$ (blau).

4 Zusammenfassung

Die Berechnung der Referenzkurve, Konfidenz- und Vorhersagebänder erfolgte durch eine teilweise Parametrisierung der Kurven und eine Analyse der Parameter in einem varianzanalytischen Modell. Ein Konfidenzband zum Niveau q ist folgend zu interpretieren:

Die gesuchte Referenzkurve liegt mit Wahrscheinlichkeit q vollständig innerhalb des durch $\underline{f}_q, \bar{f}_q$ definierte Konfidenzbandes.

Ein Vorhersageband zum Niveau q besitzt die Interpretation:

Für ein Labor mit *richtig*, d.h. der Referenzkurve entsprechend, eingestelltem Messgerät und ordnungsgemäß durchgeführter Messung, liegen bis zu $n = 67$ zufällig ausgewählte Werte der Messkurve (gemessene Druck-Volumen Paare) mit Wahrscheinlichkeit q innerhalb des durch $\underline{f}_q^*, \bar{f}_q^*$ definierten Vorhersagebandes.

Die Aussagen gelten für die gesamte Kurve bzw. die Gesamtheit aller (maximal $n = 67$ ausgewählten) Messpunkte, d.h es handelt sich um simultane, nicht um punktweise, Konfidenz- bzw. Vorhersageintervalle.

5 Bemerkungen

Das Vorliegen der Daten in unterschiedlichsten Formaten (ASCII, Excel, Word, e.t.c.) und Skalierungen erforderte einen unverhältnismäßig hohen Aufwand bei der Datenaufbereitung und sollte durch eindeutige Vorgaben an die Laboratorien bei künftigen Studien vermieden werden.

Während der Studie zeigte sich, dass einige Laboratorien auf Grund der vorhandenen Messgeräte nicht in der Lage waren, Messreihen ausreichender Qualität zu gewährleisten. Daten dieser Laboratorien wurden nur zur Analyse ausgewählter Kurven-

charakteristika, insbesondere des Sättigungswertes, herangezogen.

6 Anlagen

1. geschätzte Kurven-Parameter lab-parameters.txt
2. Referenzkurven für Labor 5,6,8,9,11,13,14,19,32 lab-curves.txt
3. Referenzkurve u. Konfidenzbänder zum Niveau .8, .9 und .95 confidence.txt
4. Referenzkurve u. Vorhersagebänder zum Niveau .8, .9 und .95 prediction.txt

References

- [1] R.D. Cook and S. Weisberg (1999). *Applied Regression Including Computing and Graphics*. Wiley-Verlag.
- [2] Fan, J. and Gijbels, I. (1996). *Local polynomial modelling and its applications*. Chapman & Hall, London.
- [3] D.M. Hawkins (1980). *Identification of outliers*. Chapman & Hall, London.
- [4] M. Neumann and J. Polzehl (1998). Simultaneous Bootstrap Confidence Bands in Nonparametric Regression, *Journal of Nonparametric Statistics*, **9**, 307–333.