

DIN 66139**DIN**

ICS 17.040.20; 19.120

**Porengrößenanalyse –
Darstellung von Porengrößenverteilungen**

Pore size analysis –
Representation of pore size distributions

Analyse de la taille des pores –
Représentation de la distribution de la taille des pores

Gesamtumfang 25 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	6
5 Porengröße und Porengrößenverteilungen	7
5.1 Porengröße.....	7
5.2 Porengrößenverteilungen	7
5.3 Koordinatensysteme zur Darstellung von Porengrößenverteilungen	8
5.4 Kumulative Porenvolumenverteilung V_{cum}	9
5.5 Differenzielle Porenvolumenverteilungen	11
5.5.1 Allgemeines	11
5.5.2 Linear-differenzielle Porenvolumenverteilung (Verteilungsdichte) $D_{v,lin}$	11
5.5.3 Logarithmisch-differenzielle Porenvolumenverteilung (Verteilungsdichte) $D_{v,log}$	14
5.5.4 Zusammenhang zwischen den Porenvolumenverteilungen $D_{v,lin}$ und $D_{v,log}$	15
6 Histogramm-Darstellungen.....	18
6.1 Allgemeines	18
6.2 $D_{v,lin}$ -Histogramme	19
6.3 $D_{v,log}$ -Histogramme	20
7 Kenngrößen von Porenvolumenverteilungen.....	22
7.1 Modalwert der Porenvolumenverteilung	22
7.2 Medianwert der Porenvolumenverteilung	22
7.3 Hydraulischer Porenradius r_h und hydraulischer Porendurchmesser d_h	23
Literaturhinweise	25

Vorwort

Diese Norm wurde vom Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. im Arbeitsausschuss NA 005-11-43 AA „Partikelmesstechnik, Porositäts- und Oberflächenmessverfahren“ erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Einleitung

Bei Untersuchungen der Porosität von Festkörpern, insbesondere mit Adsorptionsmethoden oder mit der Quecksilber-Porosimetrie, wird angestrebt, neben dem Porenvolumen, der Porosität und der Größe der spezifischen Oberfläche vor allem auch Aussagen zur mittleren Porengröße und zur Porengrößenverteilung zu erhalten. Während die spezifische Oberfläche (Oberflächengröße bezogen auf die Probenmasse) und das spezifische Porenvolumen (mit der jeweiligen Methode erfasstes Gesamtporenvolumen dividiert durch die Probenmasse) eindeutig definiert sind, wird die Darstellung der Porengrößenverteilung zur Zeit noch sehr uneinheitlich gehandhabt. Gleiches gilt auch für die verwendete Symbolik (Formel- und Kurzzeichen). Dies beeinträchtigt in der Praxis häufig die Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit von publizierten Resultaten und kann auch zu Missverständnissen bei Produktspezifikationen führen. Hinzu kommt, dass die einzelnen Porenbestimmungsverfahren wegen jeweils anderer physikalischer Messprinzipien teilweise recht unterschiedliche Verteilungen ermitteln. Auch zur richtigen Einschätzung und Bewertung solcher methodenbedingten Unterschiede ist es unerlässlich, von einer gleichartigen Darstellung der Messergebnisse auszugehen, da ansonsten die Gefahr von Fehlinterpretationen wächst. Mit der vorliegenden Norm soll auf diesem Gebiet eine größere Klarheit und Einheitlichkeit erzielt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Darstellung von Porengrößenverteilungen im Allgemeinen, speziell aber vor allem für solche, die aus experimentellen Daten der Gasadsorption oder der Quecksilber- porosimetrie berechnet werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 66133, *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*

DIN 66134, *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption — Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*

DIN 66135 (alle Teile), *Partikelmess technik — Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption*

DIN 66160, *Messen disperser Systeme — Begriffe*

DIN 66161, *Partikelgrößenanalyse — Formelzeichen, Einheiten*

DIN ISO 9276-1, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998)*

DIN ISO 9277, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 66160 und DIN 66161.

4 Symbole und Abkürzungen

Tabelle 1 — Formelzeichen und Einheiten

Formelzeichen	Benennung	SI-Einheit
x	Porenweite (= lineares Maß für die Porengröße) ^a	m
x_0	Längeneinheit der Porenweite	m
$x' = x/x_0$	Zahlenwert der Porenweite mit der Porenweiten-Einheit x_0	1
$Z = \lg(x')$	Dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Porenweite	1
$f(x)$	Auftragung des Funktionsverlaufs einer physikalischen Größe über einer linearen Porenweiten-Achse	b
$g(z)$	Auftragung des Funktionsverlaufs einer physikalischen Größe mit gleichen Ordinatenwerten wie $f(x)$ über einer dekadisch-logarithmischen Porenweiten-Achse	b
$\bar{x}_i$	mittlere Porenweite des Porengrößenintervalls i zwischen zwei benachbarten Messwerten x_{i-1} und x_i	m
x_{50}	Medianwert einer Porenvolumenverteilung	m
x_{mod}	Modalwert einer Porenvolumenverteilung	m
Δx_i	Differenz $x_i - x_{i-1}$ zwischen zwei benachbarten Abszissenwerten x_i und x_{i-1}	m
$\Delta \lg(x'_i)$	Differenz $\lg(x'_i) - \lg(x'_{i-1})$ der dekadischen Logarithmen der Zahlenwerte von zwei benachbarten Abszissenwerten x_i und x_{i-1}	1
d_p	Porendurchmesser	m
d_K	Kern-Kern-Porenweite	m
r_p	Porenradius	m
d_h	hydraulischer Porendurchmesser	m
r_h	hydraulischer Porenradius	m
V_i	spezifisches Porenvolumen beim i -ten Messpunkt	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
ΔV_i	Porenvolumeninkrement, ist gleich der Differenz $V_i - V_{i-1}$ der spezifischen Porenvolumina von zwei benachbarten Messpunkten	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
V_p	spezifisches Gesamtporenvolumen	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
V_{cum}	kumulative Porenvolumenverteilung	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$(V_{\text{cum}})_k$	Wert der kumulative Porenvolumenverteilung beim k -ten Messpunkt	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$D_{v,\text{lin}}$	linear-differenzielle Porenvolumenverteilung	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
$(D_{v,\text{lin}})_i$	i -ter Ordinatenwert der linear-differenziellen Porenvolumenverteilung	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
$D_{v,\text{log}}$	logarithmisch-differenzielle Porenvolumenverteilung	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$(D_{v,\text{log}})_i$	i -ter Ordinatenwert der logarithmisch-differenziellen Porenvolumenverteilung	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
A_{BET}	spezifische Oberfläche (BET-Verfahren)	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

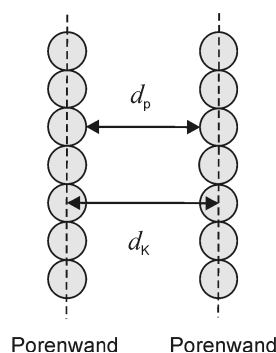
Tabelle 1 (fortgesetzt)

Formelzeichen	Benennung	SI-Einheit
k, i	allgemeine Zählindizes für Datenpunkte	—
$\lg = \log_{10}$	dekadischer Logarithmus	—
$\ln = \log_e$	natürlicher Logarithmus, $e = 2,7182818284590452\dots$	—
^a Die Porenweite x stellt hier entweder den Porendurchmesser d_p oder den Porenradius $r_p = d_p/2$ dar, siehe 5.1. ^b Ordinateneinheit der jeweils aufgetragenen Funktion f		

5 Porengröße und Porengrößenverteilungen

5.1 Porengröße

Es gibt keine einfache Definition der Größe einer einzelnen Pore. Neben der Erfassung unterschiedlicher physikalischer Parameter als Porengrößenmaß durch verschiedene Messverfahren spielt insbesondere die reale Porenform eine entscheidende Rolle, die nur in Sonderfällen mit klaren geometrischen Modellen wie Zylindern, Kugeln oder parallelen Platten beschreibbar ist. Ein direktes Ausmessen der Porengröße ist nur im Falle bildgebender Verfahren mit einer Auflösung im Bereich der Porenabmessungen oder darunter möglich. Alle anderen Verfahren leiten die Aussagen über Porengrößen und -verteilungen indirekt aus anderen gemessenen Kenngrößen ab. Unabhängig von der tatsächlich erfassten Stoffkenngröße wird für die Porengröße hier analog zur Partikelgröße (siehe DIN ISO 9276-1) das Längenmaß Porenweite verwendet. Diese wird beim Zylinderporenmodell mit dem Durchmesser oder Radius der Grund- bzw. Deckfläche des Zylinders, beim Kugelporenmodell entsprechend mit dem Kugelradius oder -durchmesser identifiziert. Als Porenweite beim Modell der parallelen Platten ist der Plattenabstand definiert. Es ist zu beachten, dass sich die Porenweite hier nicht auf Kern-Kern-Abstände d_K gegenüberliegender Porenwandatome bzw. -moleküle bezieht, sondern als Abstand d_p zwischen gegenüberliegenden Punkten der Poreinnenwand, d. h. im Sinne eines Innendurchmessers aufzufassen ist (siehe Bild 1). Dies gilt sinngemäß auch für den Porenradius.

Bild 1 — Porendurchmesser d_p und Kern-Kern-Porenweite d_K

5.2 Porengrößenverteilungen

Prinzipiell sollte eine Porengrößenverteilung die im jeweiligen porösen Material vorliegenden Anteile (Häufigkeiten) der Poren einer bestimmten Größe ausdrücken. Bei den klassischen Standardverfahren der Porenanalyse (Gasadsorptionsverfahren, siehe DIN 66134, DIN 66135 und Quecksilber-Pososimetrie, siehe DIN 66133) erfolgt aber anders als beispielsweise bei bildgebenden Verfahren keine unmittelbare Porenzählung in einem bestimmten Porengrößenintervall, sondern es werden schrittweise Porenvolumenanteile ΔV_i (Porenvolumeninkremente) ermittelt, die den einzelnen Porengrößenintervallen

zugeordnet werden. Die Summe aller Volumeninkremente ergibt das im Messbereich des jeweils verwendeten Messverfahrens erfasste Gesamtporenvolumen. Auch bei nicht oder nur unzureichend bekannter realer Porenform repräsentieren die Porenvolumeninkremente stets eine bestimmte Anzahl von Poren in jedem Porengrößenintervall. Daher stellt die Auftragung der Verteilung des experimentell ermittelten Porenvolumens über einer Porengrößenachse eine geeignete Form der Veranschaulichung von Porengrößenverteilungen dar. In analoger Weise kann auch die Porenwandfläche verwendet werden, was zu einer Porenflächenverteilung führt. Hier sollen im Folgenden jedoch nur Porenvolumenverteilungen betrachtet werden. Eine Aussage über die Porenhäufigkeit im Sinne einer dem jeweiligen Porengrößenintervall zuzuordnenden Porenanzahl kann aus einer Porenvolumenverteilung nicht abgeleitet werden, unter bestimmten Voraussetzungen ist aber die Angabe relativer Porenzahlen (Porenanzahl-Verhältnisse) bezogen auf unterschiedliche Porengrößen möglich (siehe 5.5.4).

5.3 Koordinatensysteme zur Darstellung von Porengrößenverteilungen

Für die grafische Darstellung von Porengrößenverteilungen wird ein Porengrößenmaß x (Porenradius r_p oder Porendurchmesser d_p) als unabhängige Variable auf der Abszisse aufgetragen (siehe Bild 2). Die Ordinate wird durch die abhängige Variable, die ein Häufigkeitsmaß darstellt (integrales oder differenzielles Porenvolumen), gebildet.

Für kleine Porengrößenintervalle (z. B. im Mikro- oder Mesoporenbereich) wird in der Regel ein Koordinatensystem mit linear geteilter Abszisse und Ordinate verwendet. Erstreckt sich der erfasste und darzustellende Porengrößenbereich über mehrere Größenordnungen (wie z. B. häufig bei der Quecksilber-Porosimetrie vom Nanometer- bis zum Mikrometerbereich), kann zur besseren Darstellung des gesamten Kurvenverlaufs in einem einzigen Diagramm eine dekadisch-logarithmisch skalierte Abszisse ($\log_{10}$ -Abszisse) verwendet werden.

ANMERKUNG Eine andere Schreibweise für $\log_{10}$ (dekadischer Logarithmus, d. h. Logarithmus zur Basis 10) ist $\lg$ (siehe Tabelle 1). Da generell der Logarithmus der Einheiten von physikalischen Größen im Gegensatz zu anderen Rechenoperationen wie z. B. Potenzieren nicht definiert ist, kann der Logarithmus nur vom Zahlenwert x' einer physikalischen Größe x gebildet werden (mit $x' = x/x_0$, wobei x_0 die jeweilige Einheit der physikalischen Größe x darstellt), d. h. wegen $\lg(x/x_0) = \lg(x')$ hat eine so gebildete logarithmische Größe immer die Einheit 1.

Beim Übergang von einer linearen zu einer $\log_{10}$ -Abszisse werden die Datenpunkte im Diagramm auf Grund der Eigenschaften der Logarithmusfunktion entlang der Abszisse verschoben (jede Dekade erhält unabhängig von ihrer Größenordnung die gleiche "Bereichslänge" auf der Abszisse), alle Ordinatenwerte bleiben aber unverändert. Daraus resultiert eine veränderte Kurvenform, die nicht mehr der Funktion $f(x)$, sondern jetzt dem Verlauf von $g(z)$ mit $z = \log_{10}(x/x_0) = \lg(x/x_0) = \lg(x')$ entspricht (siehe dazu beispielsweise die Bilder 5a und 5b sowie 7 und 8).