

4. Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Hauptversuche

Wegen des kleinen Verhältnisses von Bestrahlungs- bzw. Messzeit zur Halbwertszeit wurde in allen Fällen für die Korrektur ein linearer Verlauf der Aktivität angenommen. Bei einer Aktivierungszeit von 15 Minuten beträgt der Unterschied zwischen exponentiellem und linearem Anstieg für ^{24}Na nur 0,39%. Die Zählrate des Kompositabriebes wurde über 300 Sekunden gemessen. Diese wurde bei der Auswertung auf 10 Minuten Aktivierungszeit und auf eine Sekunde Einwirkungszeit des PWS-Gerätes bezogen.

Für die spätere Korrektur der Abriebsmessung wurde zuerst die spezifische Zählrate (Zählrate bezogen auf Probenmasse) der Proben-Tablette vor dem Abriebvorgang berechnet (Ergebnis in Tabelle 8). Diese Korrektur ist notwendig wegen der unterschiedlichen Zählraten der unbehandelten Tabletten, die durch geometrische Unterschiede der Neutronenflussdichte, die unterschiedliche Bestrahlungszeit und den unterschiedlichen Natriumgehalt der Tabletten hervorgerufen werden.

Tabelle 8: Spezifische Zählrate der Proben-tabletten vor Abrasion

Durafil®				
Probe	Peakfläche bei 1369 keV	Messzeit [s]	Masse der Tablette [mg]	Spezifische Zählrate [1/s · mg]
1	163740	300	79,5904	6,87
2	133001	300	65,0874	6,82
3	135530	300	67,5070	6,71
4	131919	300	66,9735	6,58
5	137225	300	69,5848	6,59
6	110024	300	57,4401	6,40
7	132532	300	69,7093	6,36
8	136051	300	72,1979	6,30
Arabesk®				
Probe	Peakfläche bei 1369 keV	Messzeit [s]	Masse der Tablette [mg]	Spezifische Zählrate [1/s · mg]
1	134529	300	97,3447	4,61
2	128214	300	102,5784	4,17
3	117397	300	100,0370	3,92
4	115381	300	98,4170	3,92
5	102676	300	86,8962	3,95
6	124709	300	94,0934	4,43
Z100®				
Probe	Peakfläche bei 1369 keV	Messzeit [s]	Masse der Tablette [mg]	Spezifische Zählrate [1/s · mg]
1	23220	300	98,0837	0,79
2	22980	300	96,8597	0,79
3	25461	300	108,8072	0,78
4	21300	300	100,2245	0,71

4. ERGEBNISSE

Entsprechend der Gleichung 2 unter Abschnitt 3.3.3 wurde zum Ausgleich unterschiedlicher Wartezeiten (t_w) bis zum Beginn der Messung die Zählrate des Abriebs bei Bestrahlungsende (Z_0) berechnet.

Gleichung 11:

$$Z_0 = Z_{t_w} \cdot e^{\ln 2 \cdot t_w / T_{1/2}}$$

Z_0 = Zählrate auf das Bestrahlungsende zurückgerechnet

Z = Wartezeit vom Ende der Bestrahlung bis zum Beginn der Messung

$T_{1/2}$ = Halbwertszeit des gemessenen Radionuklides ($^{24}\text{Na} = 14,96 \text{ Std.}$)

Tabelle 9: Zählrate (Z_0 Flüss)

	Durafill® 1,44% Na	Arabesk® 1,25% Na	Z100® 0,24% Na
Probe	Zählrate [1/s]		
1	211,44	121,61	18,59
2	165,37	123,11	14,76
3	199,67	142,85	frakturiert
4	222,82	129,09	14,52
5	161,06	118,03	14,42
6	201,18	140,01	
7	173,04		
8	183,61		
Mittelwert	189,77 ± 22,45	129,12 ± 10,22	15,57 ± 2,02
Standardabweichung	11,8%	7,9%	13,0%
Die Probenanzahl war unterschiedlich, bedingt durch die höchstzulässige Gesamtaktivität nach der Bestrahlung.			

Die Messwerte der Tabelle 9 wurden korrigiert in Bezug auf die unterschiedliche spezifische Zählrate der unbehandelten Tabletten (hervorgerufen durch geometrische Unter-

schiede der Neutronenflussdichte, die unterschiedliche Bestrahlungszeit und dem unterschiedlichen Natriumgehalt).

Das Vorgehen bei der Berechnung der korrigierten Zählrate des Abriebes ($Z_{o \text{ Flüss} \cdot \text{korr}}$) ist wie folgt:

1. Ermitteln der Ereignisse (Peakfläche bei 1369 keV) der Proben-Tablette vor Abrieb (Tabelle 8) und Berechnen der spezifischen Zählrate der Proben-Tablette ($Z_{o \text{ spez} \cdot \text{Tbl}}$) (Ergebnisse in Tabelle 8)
2. Berechnen der Zählrate der Flüssigkeit ($Z_{o \text{ Flüss} \cdot \text{Tbl}}$) zum Zeitpunkt des Bestrahlungs-endes nach Gleichung 11 (Ergebnisse in Tabelle 9)
3. Korrektur der Zählrate ($Z_{o \text{ Flüss} \cdot \text{korr}}$) der abradierten Substanz mit dem Verhältnis der spezifischen Zählrate der Tabletten bezogen auf Tablette 1 von Z100[®] ($Z_{o \text{ spez} \cdot \text{Tbl}}$ (Probe 1 v. Z100[®]))

Gleichung 12:

$$Z_{o \text{ Flüss} \cdot \text{korr}} \text{ [1/s]} = \frac{Z_{o \text{ Flüss} \cdot \text{Tbl}} \text{ (n) [1/s]}}{\frac{Z_{o \text{ spez} \cdot \text{Tbl}} \text{ (n) [1/s} \cdot \text{mg]}}{Z_{o \text{ spez} \cdot \text{Tbl}} \text{ (Probe 1 v. Z100}^{\text{®}}) [1/s} \cdot \text{mg]}}$$

4. ERGEBNISSE

Damit ergaben sich folgende korrigierte Zählraten:

Tabelle 10: Korrigierte Zählrate ($Z_{o \text{ Flüss}} \cdot \text{korr}$)

	Durafill[®] 1,44% Na	Arabesk[®] 1,25% Na	Z100[®] 0,24% Na
Probe	Zählrate [1/sec]		
1	24,29	20,79	18,59
2	19,12	23,27	14,71
3	23,49	28,75	frakturiert
4	26,71	26,00	14,66
5	19,28	23,58	15,99
6	24,79	24,93	
7	21,48		
8	22,99		
Mittelwert	22,77 ± 2,7	24,55 ± 2,7	15,99 ± 1,8
Korrigierte Zählrate ($Z_{o \text{ Flüss}} \cdot \text{korr}$) bezogen auf eine Sekunde PWS-Arieb	÷ 30 [s] (Gesamt-abriebszeit (t _{Tbl·Abr}) der Proben- tablette Durafill [®])	÷ 60 [s] (Gesamt-abriebszeit (t _{Tbl·Abr}) der Proben- tablette Arabesk [®])	÷ 90 [s] (Gesamt-abriebszeit (t _{Tbl·Abr}) der Proben- tablette Z100 [®])
	0,76	0,41	0,18
Standard-abweichung	11,7%	11,0%	11,5%
Die Probenanzahl war unterschiedlich bedingt durch die höchstzulässige Gesamtaktivität nach der Bestrahlung.			

4.2 Relativer Substanzverlust

Aus den Werten der korrigierten Zählrate ($Z_{o \text{ Flüss}} \cdot \text{korr}$) kann schon ein Vergleich der Abriebsfestigkeit der unterschiedlichen Materialien vorgenommen werden. In Abbil-

Abbildung 24 zeigt die relativen Unterschiede bezogen auf die korrigierte Zählrate von Durafill[®] dargestellt. Der relative Substanzverlust wurde hier außerdem auf 1 Sekunde Gesamttriebszeit bezogen.

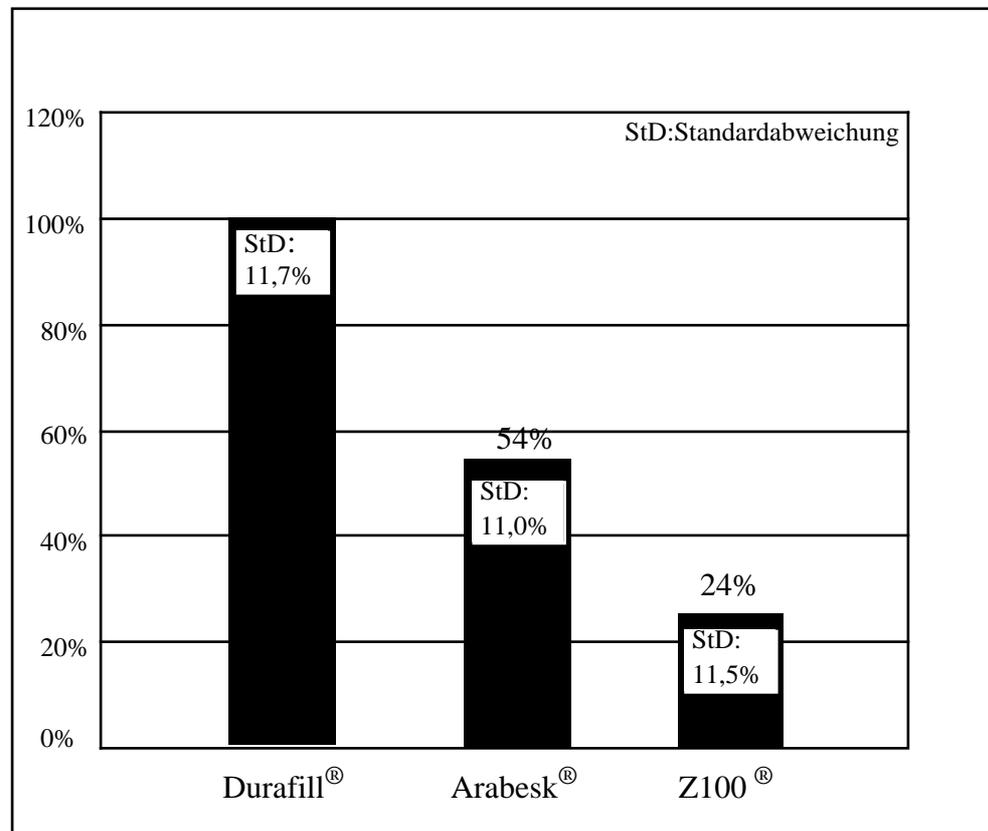


Abbildung 24: Relativer Substanzverlust

4.3 Berechnung der abradierten Masse

Man kann aus der gemessenen Zählrate auf die Masse der abradierten Substanz schließen, indem man die Messeinrichtung kalibriert.

Dazu wurde eine bekannte Menge Natrium unter denselben Bedingungen wie die Proben-tabletten im Reaktor bestrahlt und in 800 ml Wasser gelöst. Die Zählrate dieser Lösung wurde dann im Marinelli-Behälter gemessen. Aus der auf Abklingzeit und Messzeit korrigierten Zählrate ergibt sich die Empfindlichkeit (E) der Messeinrichtung (1/mg Na).

4. ERGEBNISSE

Für die Berechnung der Empfindlichkeit wurde $m = 9,5 \mu\text{g}$ Natrium 10 Minuten lang in der DBVR (Drehbare Bestrahlungsvorrichtung im Reflektor) aktiviert. Dann wurde in Marinelli-Geometrie die Zählrate gemessen und auf $t_w = 0$ korrigiert. Es ergab sich die Zählrate $Z_o = 108$ Impulse/s.

Daraus ergibt sich eine Empfindlichkeit (E):

Gleichung 13

$$E = \frac{Z_o}{m} = \frac{108}{9,5} = 11,4 \text{ [1/s} \cdot \mu\text{g]}$$

Da alle Zählraten auf Tablette 1 von Z100[®] bezogen sind, lässt sich nun mehr mit der Empfindlichkeit E die abradierte Masse ($m_{\text{Tbl. Abr}}$) aller übrigen Tabletten nach Gleichung 14 berechnen. Für den Natriumgehalt (C_{Na}) wird dann der Natriumgehalt von Z100[®] gesetzt. Um den Abrieb pro Zeiteinheit (s) zu ermitteln, wird weiterhin durch die Gesamtabriebzeit ($t_{\text{Tbl. Abr}}$) der Proben-Tablette dividiert:

Gleichung 14

$$m_{\text{Tbl. Abr}} [\mu\text{g/s}] = \frac{Z_o \text{ Flüss. korrr [1/s]}}{C_{\text{Na}} [\text{g/g}] \cdot E [1/\text{s} \cdot \mu\text{g}] \cdot t_{\text{Tbl. Abr}} [\text{s}]}$$

Quantitativer Substanzverlust

Tabelle 11: Absolute Abriebmasse nach Bearbeitung mit dem PWS-Gerät

	Durafill[®]	Arabesk[®]	Z100[®]
Probenanzahl (n)	n = 8	n = 6	n = 4
Substanzverlust <small>(zurückgerechnet auf 1 Sekunde Abrasion durch Air-flow)</small>	27,7 ± 3,25 µg/s	15,0 ± 1,64 µg/s	6,5 ± 0,74 µg/s

Durafill[®] zeigt mit 27,7 µg den größten Massenverlust pro Sekunde Pulverwasserstrahlbearbeitung, gefolgt von dem Komposit Arabesk[®] mit 15 µg. Den geringsten Substanzverlust hat Z100[®] mit 6,5 µg je Sekunde Abrasion.

t-Test nach Student

Mit dem t-Test nach Student⁸² wird geprüft, ob sich im paarweisen Vergleich die Mittelwerte nur zufällig oder signifikant unterscheiden. P-Werte < 0,001 zeigen an, dass die Unterschiede statistisch hochsignifikant sind. Die Signifikanzniveaus sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Details zur statistischen Auswertung der Abriebmessungen der 3 Komposite

Paarvergleich	Abriebsunterschied (als Quotient)	F-Test	t-Test	Anzahl der Freiheitsgrade
Arabesk[®] vs Durafill[®]	0,54	nicht signifikant	P < 0,001	12
Arabesk[®] vs Z100[®]	2,31	nicht signifikant	P < 0,001	8
Durafill[®] vs Z100[®]	4,26	signifikant	P < 0,001*	8,8
*Wegen der fehlenden Varianzhomogenität beim F-Test musste der für diesen Fall modifizierte t-Test nach Welch herangezogen werden.				

4. ERGEBNISSE

4.4 Ergebnis der Nachuntersuchung

Tabelle 13: Zählraten ($Z_{o \text{ Flüss. korrt}}$) bezogen auf 1 Sekunde PWS-Abrieb

	Probe 1	Probe 2	Mittelwert	Standardabweichung	Probe 1	Probe 2	Mittelwert	Standardabweichung
	5 Minuten Aktivierungszeit				15 Minuten Aktivierungszeit			
Arabesk®	3,72	3,99	3,87	5,0%	4,17	4,59	4,38	6,8%
Durafill®	9,66	14,79	12,24	29,7%	10,11	8,01	9,06	16,2%
Die Zählrate wurde auf eine Sekunde Abrieb und 15 Minuten Aktivierungszeit normiert.								

Aus den Zählraten des Abriebs der Komposite mit der 15 minütigen Aktivierungszeit ließ sich im Vergleich keine bedeutende Steigerung gegenüber den Proben erkennen, die nur für 5 Minuten bestrahlt wurden. Dies bestätigt, dass es trotz der dunkleren Verfärbung der Proben (Abbildung 23) zu keiner Veränderung des Abriebverhaltens der Komposite gekommen ist.

4.5 Ergebnis der Quantifizierung des Abriebs durch Wägung

Tabelle 14: Ermittlung des Abriebs durch Wägung

Pro- be	Durafill®			Arabesk®			Z100®		
	Masse vor Abrieb mg	Masse nach Abrieb mg	Differenz (bezogen auf 1 sec Abrieb) mg	Masse vor Abrieb mg	Masse nach Abrieb mg	Differenz (bezogen auf 1 sec Abrieb) mg	Masse vor Abrieb mg	Masse nach Abrieb mg	Differenz (bezogen auf 1 sec Abrieb) mg
1	79,5904	78,9618	0,6286 (0,0210)	97,3447	95,7288	1,6159 (0,0269)	98,0837	96,5456	1,5381 (0,0171)
2	65,0874	64,4576	0,6298 (0,0210)	102,5784	100,8705	1,7035 (0,0284)	96,8597	95,4329	1,4268 (0,0159)
3	67,5070	66,9986	0,5084 (0,0169)	100,0370	98,0319	2,0051 (0,0334)	108,8072	107,2588	1,5484 (0,0172)
4	66,9735	66,407	0,5665 (0,0189)	98,4170	96,6673	1,7497 (0,0292)	100,2245	98,7580	1,4665 (0,0163)
5	69,5848	69,0881	0,4969 (0,0166)	86,8962	85,1042	1,7920 (0,0299)			
6	57,4401	56,8685	0,5716 (0,0191)	94,0934	92,3384	1,7550 (0,0293)			
7	69,7093	69,0211	0,6882 (0,0229)						
8	72,1979	71,6989	0,4990 (0,0166)						
Mittelwert von Differenz	0,57 ± 0,07 mg			1,77 ± 0,13 mg			1,49 ± 0,06 mg		
Standardab- weichung	12,4%			7,6%			3,9%		
Mittelwert von Massen- verlust bezo- gen auf eine Sekunde PWS-Einwir- kungszeit	19,13 ± 2,36µg			29,50 ± 2,16 µg			16,62 ± 0,67µg		

4. ERGEBNISSE

Die Signifikanzniveaus der Wägung sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Signifikanzuntersuchung der Massenverluste pro Sekunde Abrieb

Materialvergleich	relativer Massenverlust	F-Test	t-Test	Anzahl der Freiheitsgrade
Arabesk[®] vs Durafill[®]	1,54	nicht signifikant	$P < 0,001$	12
Arabesk[®] vs Z100[®]	1,77	signifikant	$P < 0,001^*$	6,9
Durafill[®] vs Z100[®]	1,15	signifikant	$P < 0,05^*$	9,6

*Wegen der fehlenden Varianzhomogenität beim F-Test musste der für diesen Fall modifizierte t-Test nach Welch herangezogen werden.

Das Auswerten der Wägung (Tabelle 14) ergibt, dass Arabesk[®] mit 29,5 µg pro Sekunde Pulverwasserstrahl-Einwirkungszeit den größten Substanzverlust hatte, gefolgt von Durafill[®] mit 19,13 µg und Z100[®] mit 16,62 µg.

Dieses unterscheidet sich von dem Ergebnis des Radiotracerverfahrens bei dem Durafill[®] mit 27,7 µg den größten Substanzverlust hatte, gefolgt von Arabesk[®] mit 15,0 µg und Z100[®] mit 6,5 µg. Es ist dabei anzunehmen, dass die Komposite auch nach der beschriebenen Trocknung unterschiedlich lange Wasser binden, beziehungsweise nach der Trocknung unterschiedlich schnell wieder Wasser aufnehmen. Unter der Betrachtung der Tabelle ist nach Herstellerangabe Z100[®] imstande 23 µg/mm⁻³, Durafill[®] 20 µg / mm⁻³ und Arabesk[®] 13 µg/mm⁻³ Wasser nach 7 Tagen Lagerung zu binden (ISO 4049:2000). Die unterschiedliche Wasseraufnahme bei den Kompositen führt daher bei der Wägung zu Ergebnissen, die sich aus der Differenz zwischen Tracerverfahren und Wägung erklären lassen.