

Abb. 48: Anregungsbereich: Endzustand

6.7.2 Optimierung / Minimierung des (Fe-)Untergrundes

Nach der Optimierung der Strahlführung musste der Untergrund des Messspektrums soweit wie möglich minimiert werden, um ein hohes Signal/Untergrundverhältnis und damit ebenfalls eine niedrige Nachweisgrenze zu erzielen. Eine reine PE-Scheibe wurde als Probe in die Probenkammer eingelegt und ein Messspektrum mit den Standardanregungsparameter aufgenommen. Es wurde u.a. ein hoher Fe-Blindwert sowie ein sehr hoher Streuuntergrund festgestellt (s. Abb. 49, b).

Um das Signal/Untergrund-Verhältnis zu verbessern, wurde als erstes die Probenführungsschiene im Bereich des Strahlengangs großflächig ($52 \times 48 \text{ mm}^2$) ausgefräst. Durch die Entfernung des Materials an dieser Stelle wurde die Primärstrahlung an der Schiene weder gestreut noch Fluoreszenz angeregt. Dies führte zu einer deutlichen Verminderung des Streu-Untergrundes und des Fe-Peaks.

Anschliessend wurden die Innenseiten der Probenblende mit einer reinen Al-Folie ausgekleidet. Zusätzlich wurde in die Blende ein Ring aus reinem Al eingepasst. Es konnte wiederum eine Verminderung der Gesamtzählrate und des Untergrundes des Spektrums erzielt werden. Der Fe-Blindwert der Apparatur konnte ebenfalls vermindert werden. Um die Streustrahlung möglichst noch weiter zu vermindern, wurde die abschirmende Pb-Blende vor

der Probenkammer modifiziert. Es wurde eine Mehrlagen-Konstruktion gewählt. Als obere Lage wurde eine 1,5 mm dicke Al-Platte, als mittlere Lage eine 1,5 mm dicke Fe-Platte sowie die 3 mm dicke Pb-Platte zur Durchstrahlungsverhinderung eingesetzt. Diese Mehrlagenkonstruktion wurde mit einer runden 12 mm Bohrung versehen, in welche der oben beschriebene Ring aus Al (reinst) eingepresst wurde. Es konnte eine weitere deutliche Verminderung des Streuuntergrundes durch die Mehrlagenkonstruktion der Abschirmung erzielt werden. Zusätzlich konnte der Fe-Blindwert der Apparatur weiter vermindert werden. Das Ergebnis der verschiedenen Optimierungsschritte gibt die Abb. 49 (b) wieder.

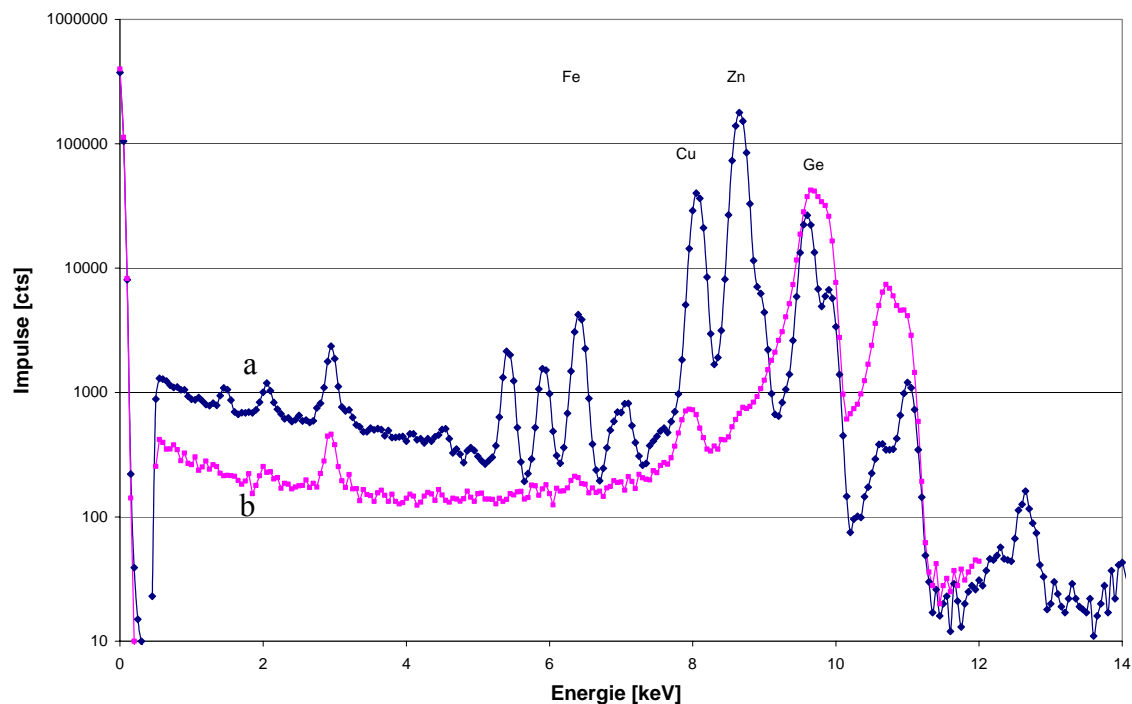
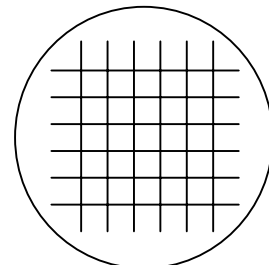


Abb. 49: Vergleich verschiedener Konfigurationen zur Minimierung des Untergrundes und Optimierung des Signal/Untergrund-Verhältnisses. a: Ausgangskonfiguration; b: nach Untergrund-Optimierung

6.7.3 Vermessung des Brennflecks

Nach der Optimierung der Anregungsstrahlung sowie des Untergrundes des Spektrums wurde die effektive Anregungsfläche näher untersucht. Zur Charakterisierung des Brennflecks wurde ein Raster mit 3 mm Netzweite an Stelle der Probe in das Anregungsfenster gelegt (s. Abb. 50).

Abb. 50: Rastereinteilung auf der Probenoberfläche



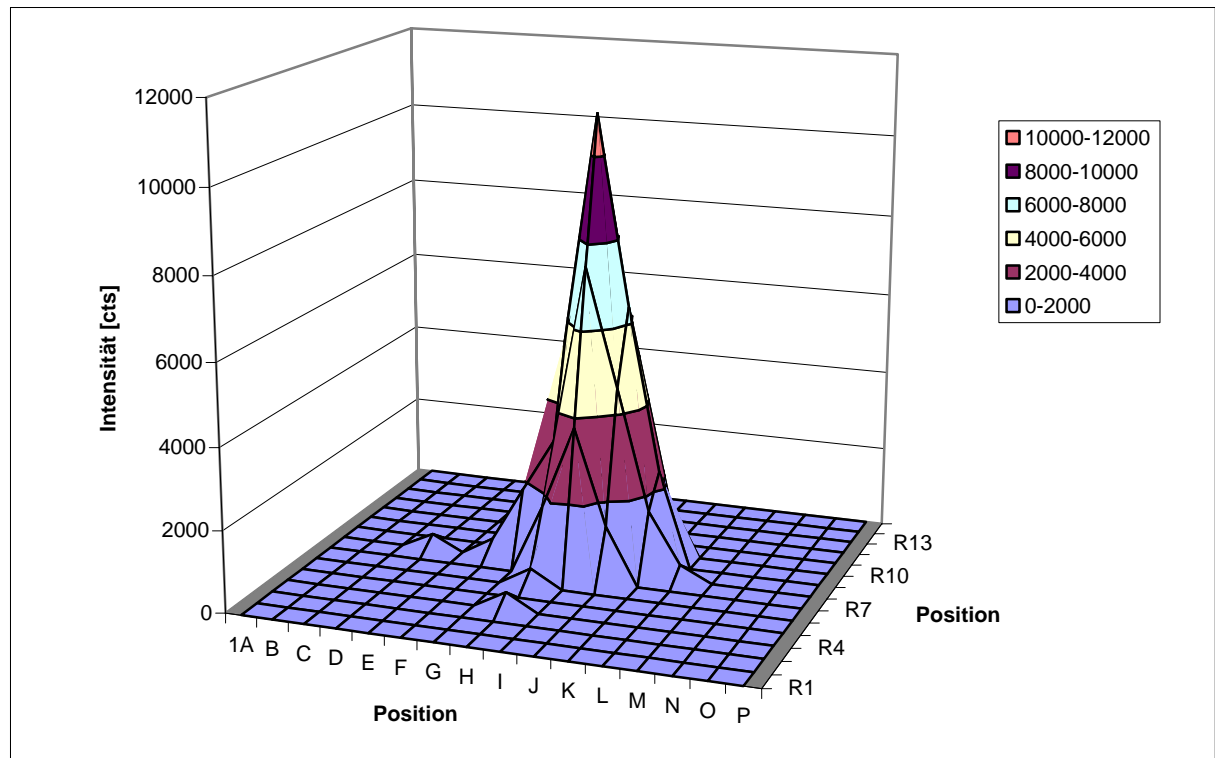


Abb. 51: Messintensitäten für ein Fe-Partikel in Abhängigkeit von der Position auf dem Raster

Die optimale Anregungsposition im Bestrahlungsfenster wurde mittels Markierung festgehalten. Durch eine Positionierhilfe mit einer Begrenzung in zwei Richtungen können Referenz- und Standardproben reproduzierbar im Anregungsfenster platziert werden. Für alle folgenden Messungen wurden die Proben (Partikel/Standards) möglichst optimal positioniert.

6.7.4 Methodenentwicklung

6.7.4.1 Messbedingungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Messmethode speziell zur Untersuchung von metallischen Partikeln in einer organischen Matrix (Kunststoffformmasse) entwickelt.

Die Auswahl der Anregungsbedingungen richtete sich nach den zu analysierenden Elementen (hauptsächlich Fe und andere Legierungselemente, wie V, Cr, Ni, Mo). Da ein relativ enger Elementbereich, vom Kalium ($Z = 19$) bis Zink ($Z = 30$) analysiert werden sollte, wurden eine optimale Standard-Anregungsbedingung gewählt. Die Anregungsbedingungen der Methode „Verschleißpartikel“ sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Die in der Tabelle angegebene Stromstärke stellt nur einen Richtwert dar. Die Stromstärke wird vom System bei jeder Messung automatisch so eingestellt, dass der Detektor eine Totzeit

von ca. 50 % erreicht. Im Bereich um 50 % Totzeit liegt der optimale Impulsdurchsatz des Detektors.

Die Anregung bei 35 kV liefert das beste S/U Verhältnis bei gleichzeitiger niedriger Gesamtzählrate. Mit einem höheren Strom ändert sich das S/U Verhältnis nicht, die Gesamtimpulszahl nimmt aber erheblich zu, was nur zu einer höheren Auslastung der Messelektronik führt. Wählt man hingegen einen niedrigeren Strom zur Anregung, wird das Anodenmaterial nicht zur charakteristischen Strahlung angeregt. Der überwiegende Anteil ist in diesem Fall Bremsstrahlung, die in der Polarisationsgeometrie als Anregung nicht effektiv ist. Aufgrund des inhomogenen Charakters von Verschleißproben wurde alle Proben dreimal gemessen. Die Ergebnisse wurden anschliessend gemittelt.

Tabelle 13: Anregungsbedingungen für die Messung von Fe in der online Apparatur

Röhrenspannung	35 kV
Röhrenstrom	0,5 mA
Anode	Pd
Filter	Ge-Filter, 0,5 mm
Atmosphäre	Luft
Messzeit	100 s
Detektor	Si Driftkammer
Auflösung (FWHM)	150 eV
Energiebereich	> 15 keV

6.7.4.2 Auswertung

Die Auswertung der registrierten Spektren erfolgte mit der Spectro X-LAB Professional Software (Version 2.4 R 03a) unter Microsoft Windows NT.

Im Schritt der Spektrenauswertung erfolgt die Entfernung von Artefakten (Escape-Peaks, Summenpeaks, Peaktailings, usw.) aus den Messspektren. Danach wurden die Spektren durch die Subtraktion des Untergrunds korrigiert. Die Untergrundspektren wurden durch die Messung von Reinsubstanzen (PE, PS, Vaseline, Paraffinöl) erhalten. Das Untergrundspektrum ist in Abb. 49 dargestellt.

Anschließend erfolgte die Bestimmung von Impulsen, die den Analyten zugeordnet werden konnten, d.h. die Spektren wurden entfaltet. Die ermittelten absoluten Impulszahlen bzw. Intensitäten wurden jeweils auf Stromstärke und Messzeit (um die Totzeit korrigiert) normiert.

Zur quantitativen Auswertung der normierten Impulszahlen wurde ein Fundamentalparametermodell (FPM) /128, 129, 130, 131/ verwendet. Mit Hilfe der Fundamentalparametermethode können, unter der Berücksichtigung von Störungen, die normierten Impulszahlen über eine Kalibration Konzentrationen zugeordnet werden.

6.7.4.3 Kalibration

Zur Kalibration der Apparatur wurden synthetische Standards hergestellt. Je besser die Matrix und die Gehalte der Analyten im Standard mit den zu untersuchenden Proben übereinstimmen, um so richtiger werden die Ergebnisse der quantitativen Analysen.

Damit Matrixeffekte soweit als möglich ausgeschlossen werden konnten, wurden die flüssigen Fe-Standards auf reine PE-Plättchen getropft. Diese wurden zuvor mittels konventioneller RFA (X-Lab 2000) untersucht und es wurden keine nachweisbaren Fe-Spuren festgestellt.

Zur Herstellung der Kalibrationsproben wurden verschiedene Lösemittel untersucht: Paraffinöl, n-Hexan, Aceton, Methanol, Dimethyl-Formamid (DMF). DMF zeigte gute Löseeigenschaften für Ferrocen und gleichzeitig eine große Abstoßung gegenüber dem PE. Eine hohe Polarität fördert die Abstoßung (hohe Oberflächenspannung) des Lösemitteltropfens. Dieser bleibt in einem engen Bereich auf dem PE-Träger fixiert ohne auseinanderzulaufen. Nachdem das Lösemittel verdampft ist, wird ein relativ kleiner, wenn auch nicht homogener Probenfleck erhalten. Wegen des punktuellen, sehr begrenzten Anregungsflecks sollten die (Proben)Flächen so klein als möglich sein. Die mit Fe-haltigen Material belegten PE-Wafer wurden in der on-line Apparatur vermessen und die Intensitäten gegen die Konzentration aufgetragen. Zur Kalibration der Methode „Verschleißpartikel“ wurden insgesamt 12 Standards unterschiedlicher Konzentration und Zusammensetzung verwendet. In Abb. 52 ist die Kalibrationsgerade für Fe in PE dargestellt. Die angegebenen Korrelationskoeffizienten beziehen sich auf die lineare Regression für eine Auftragung der ermittelten Konzentration gegen die Anzahl der Impulse.

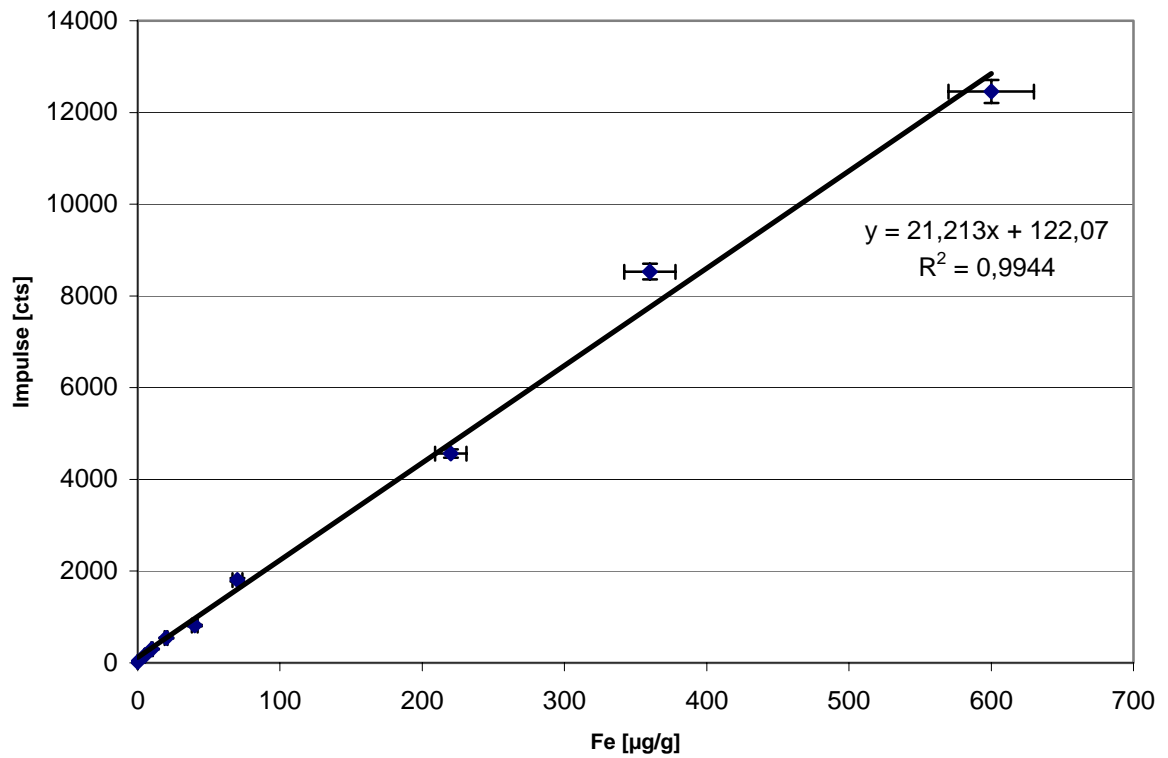


Abb. 52: Kalibrationsgerade für Fe an der on-line RFA.

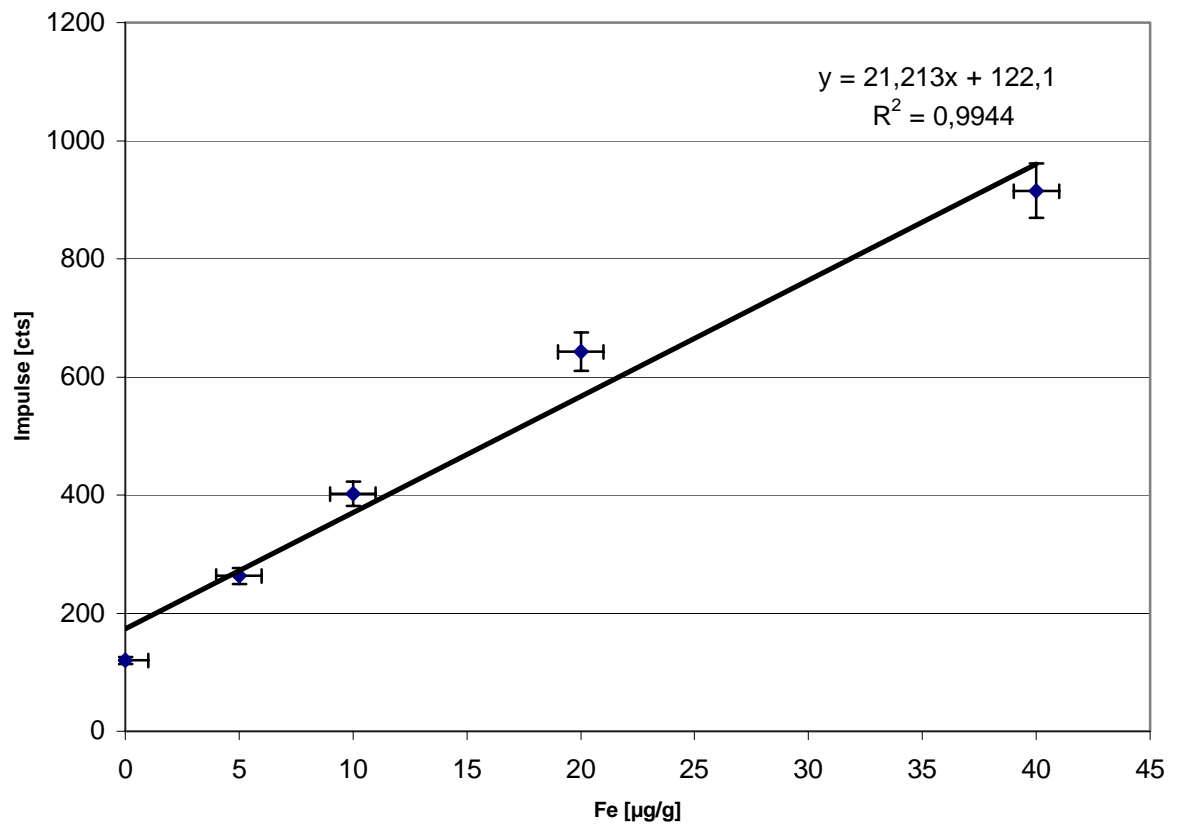


Abb. 53: Kalibrationsgerade für 5 bis 50 µg/g Fe an der on-line RFA .

Aus der Steigung der Kalibriergeraden erhält man eine Empfindlichkeit von 22 [cts/ μ g/g] für die neue on-line Apparatur.

Die Nachweisgrenze für Fe in einer organischen Matrix wurde für die on-line RFA bei einer Messzeit von 200 sec. mit 3 ppm bestimmt. Diese sind in Vergleich zur Laboranlage, die eine NWG von 2 ppm hat, als gut zu bezeichnen, da ein Eigenbau mit einer über Jahre optimierten Laboranlage nicht zu vergleichen ist.

Durch eine Erhöhung des Röhrenstroms auf 1 mA oder eine Verlängerung der Messzeit kann eine Verbesserung der Nachweisgrenzen erzielt werden, da höhere Zählraten bzw. eine bessere Zählstatistik erreicht wird.

7 Anwendung der on-line RFA

Der Einsatz der on-line Röntgenfluoreszenzanalyse bei der Verschleißanalyse birgt im Vergleich zu bisher eingesetzten Methoden eine Reihe von Vorteilen, welche je nach Art des Analysenproblems ein unterschiedliches Gewicht besitzen.

In der Praxis ist die on-line RFA als konventionelle RFA zu sehen, welche direkt am Verarbeitungsprozess angeschlossen ist und mit einem automatischen, kontinuierlichen Probenwechsel versehen ist. Die Vorzüge sollen hier nochmals einzeln verdeutlicht werden:

- Zerstörungsfreie Analysenmethode

Analysen mittels on-line RFA sind zerstörungsfrei. Das untersuchte Probenmaterial steht nach der Analyse für weitere Messungen zur Verfügung, beispielsweise zur Bestimmung von Partikelgrößen, -form oder -verteilungen.

- Probenpräparation

Ein grosser Vorteil der on-line Apparatur ist, dass keine Probenvorbereitung von Hand notwendig ist. Die Formmasse wird nach Verlassen der Modellapparatur mittels einer Breitschlitzdüse in die richtige Form gebracht. Durch diese Art der Probenvorbereitung kommt es zu keiner Kontamination der Proben, was sich positiv auf das Ergebnis und den Nachweisgrenzen auswirkt.

- Zeitersparnis

Durch das Sparen der Probenvorbereitung sowie der direkten Kopplung der Modellprüfapparatur mit der Analysenapparatur erzielt man im Ganzen eine erheblich Zeiteinsparung im Gegensatz nur konventionellen RFA und zu herkömmlichen Analysenmethoden.

- Nachweisgrenzen im $\mu\text{g/g}$ -Bereich

Aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse sowie dem Bau der Apparatur mit Nichteisenwerkstoffen und anschliessender Optimierung sind Analysen im unteren $\mu\text{g/g}$ -Bereich möglich. Mit den bisher zum Einsatz kommenden Methoden (Wägung) waren Differenzen des Eisens unter $1000 \mu\text{g/g}$ nicht mehr auflösbar.

- Integral, während der Verarbeitung

Mit Hilfe der neuen Apparatur ist erstmals der zeitliche Verschleißverlauf während der Verarbeitung erfassbar.

Aufgrund der eben genannten Vorzüge der neuen Apparatur ergeben sich eine Reihe weiterer Anwendungsgebiete, außer der Tribologie und Werkstoffkunde, bei denen der Einsatz der on-line RFA besonders geeignet erscheint, z.B. im Bereich der Verfahrenstechnik und Prozesskontrolle. Einige zu nennende Beispiele sind:

- On-line Überwachung von Grenzwerten während der Verarbeitung
- On-line Überwachung der Dosierung von Zusatzstoffen beim Compoundieren
- On-Line Partikelanalyse in Dieselmotorkraftstoff.

7.1 Online RFA-Untersuchungen des Verschleißes am RST

Bei der Verschleißanalyse an einem Modellprüfsystem ist meist eine Fragestellung zu beantworten, die über die reine Ermittlung der Konzentration hinausgeht. Erwünschte Informationen sind z.B. Aussagen über den zeitlichen Verlauf, d.h. die Verschleißentwicklung in Abhängigkeit von Verarbeitungsparametern wie z.B. Druck, Kraft oder Temperatur.

Ein häufiges Problem bei früheren Untersuchungen war die Kaltverschweißung. Bei kaltverschweißten Werkstoffpaarungen kam es zur Gewichtszunahme der Probekörper durch adhäsiven Materialübertrag. In diesen Fällen führte die Verschleißbestimmung durch Differenzwägung zu falschen Ergebnissen. Eine Auswertung der mit der online-RFA gemessenen Verschleißverlaufskurven mit Hilfe einer integralen Messung des Verschleißes durch Untersuchung der Polymermatrix bis zum Zeitpunkt der Kaltverschweißung ermöglicht jedoch auch in diesen Fällen eine exakte Verschleißmessung.

7.2 Experimentelles

7.2.1 Verschleißversuch und Messungen an der on-line RFA

Der Versuch an der Modellprüfapparatur wurde nach den Standardbedingungen (siehe auch Kap. 3.1) durchgeführt. Die Materialpaarung 1.3343/1.8519 kam zum Einsatz.

Da die Herstellung des Probenmaterials (Band) meist schneller erfolgt als dessen Analyse,– lange Messzeiten wirken sich positiv auf die Nachweisgrenzen aus - wurde das Band zwischengelagert bzw. aufgerollt. Um die Messzeiten für eine direkte Analyse aber nicht

kürzen zu müssen, was sich nachteilig auf die Nachweisgrenzen auswirken würde, wurde das Band langsamer durch die Analysenapparatur gezogen als es extrudiert wurde.

Dass die Analyse nicht nur direkt nach dem Verarbeitungsprozess ausgeführt werden kann, kann auch als Vorteil angesehen werden. Proben, die die gleiche Geometrie besitzen und aus anderen Prüfapparaturen oder Maschinen stammen, können ebenfalls analysiert werden.

Ein während der Verschleißversuche zur Untersuchung der Verschleißpartikel hergestelltes Kunststoffband wurden zur Analyse eingesetzt. Das Band wurde in den Probeführungskanal der on-line Apparatur eingelegt, unter die Anpressrollen geklemmt, unter der Anregungseinheit durchgeführt und am anderen Ende wieder herausgeführt. Danach wurde die Apparatur verschlossen. Am Austritt wurde das Band in eine Abziehvorrichtung gespannt und die gewünschte Vorlaufgeschwindigkeit eingestellt. Um eine ausreichend hohe Messzeit pro Volumenelement und damit auch ausreichende Zählstatistik zu erzielen, wurde eine Vorlaufgeschwindigkeit von 10 mm/100 sec gewählt.

Die Anrengungsbedingungen entsprachen denen der Optimierung der Apparatur bzw. Untergrundminimierung (siehe Tabelle 13). Es wurden während des Versuchs kontinuierlich Spektren aufgenommen, die im Anschluß automatisch ausgewertet wurden. Nach Fitten und Untergrundabzug wurden noch die notwendigen Korrekturen (Intensitätskorrektur für Partikelgröße, Foliendicke, Partikellage) durchgeführt und über die Kalibrierfunktionen die entsprechende Elementkonzentration bestimmt.

7.2.2 Überprüfung der Ergebnisse mit Hilfe der konventionellen RFA

Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurde die konventionelle RFA als Referenzmethode herangezogen. Aus dem analysierten Band wurden zwei zuvor markierte Bereiche (ca. 50 x 30mm) entnommen sowie eine synthetischen Probe mittels dem Spectro X-Lab 2000 RFA-Spektrometer je drei mal analysiert.

Beide Apparaturen sind von ihrer Geometrie (kartesische Anordnung der Komponenten) und dem Sekundärtarget (Ge) identisch, jedoch sind Abstände, Materialien, das Detektionssystem und die Leistung der Röhren unterschiedlich. Die Röntgenröhre in der on-line Apparatur wird mit einer Leistung von 50 W betrieben, während die Laboranlage 250 W benötigt. Durch die unterschiedlichen Leistungen der Anlagen wird in der on-line Apparatur lediglich mit 0,5 mA, in der Laboranlage mit 1,5 mA angeregt.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Quantitative Bestimmung des zeitlichen Verschleißverlaufs mittels on-line RFA-Analyse

Die Messergebnisse der kontinuierlichen RFA-Verschleißmessung der Materialpaarung 1.3343/1.8519 sind in Abb. 54 dargestellt. Die detektierten und für Effekte der Partikelgröße als auch der Absorption im Band korrigierten Eisenkonzentrationen, sowie der während des Versuchs aufgezeichnete Kraftverlauf sind gegen die Versuchszeit aufgetragen. Zur besseren Darstellung der Versuchsverhältnisse wurde parallel die Schallemissionsrate (SE-Rate) registriert. Diese ist mit dem Kraftverlauf in Abb. 55 dargestellt.

Bis zum ersten Kontakt zwischen Innenring und Außenring ist die Konzentration des Eisens an der Nachweisgrenze. Beim ersten Kontakt der Probekörper, welches am Anstieg der SE-Rate in Abb. 55 erkennbar ist (bei ca. 4000 sec), steigt der detektierbare Fe-Anteil in der Formmasse an. Beim Erreichen des Maximums der Belastung bei $F_N=4000\text{N}$ nach ca. 6000 sec erreicht auch die Schallemission ein Maximum. Der detektierte Fe-Anteil nimmt ebenfalls stark zu. Nach dem Erreichen des Kraftmaximums steigt der Fe-Anteil in der Formmasse weiter, aber nicht mehr so stark wie während des Kraftanstiegs. Nach kurzer Zeit erreicht der Fe-Anteil der Schmelze sein Maximum, um nach einer gewissen Einlaufzeit auf konstant hohem Niveau zu bleiben. Das verzögerte Auftreten des Maximums beim Fe-Anteil kann vom Strömungsverhalten der Partikel im System abhängen. Die Verschleißpartikel müssen erst von der fließenden Formmasse aufgenommen und anschließend aus dem System transportiert werden. Diese Verweilzeit wird im Unterschied der Peakmaxima zwischen SE- und RFA-Analyse deutlich. Nach Erreichen des Maximums der Kontaktnormalkraft kommt es zu einem Kraftabbau durch Einreib- und Glättungseffekte. Nach der Einlaufphase geht der Verschleiß zu einem konstanten Niveau über.

7.3.2 Qualitätssicherung der Ergebnisse mittels konventioneller RFA

Der Vergleich der Ergebnisse an der online RFA und an dem als Referenz eingesetzten Laborgerät (Spectro X-Lab 2000) an geeigneten Proben ist in Tabelle 14 gezeigt.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die mit der herkömmlichen RFA ermittelten Werte für reale Proben höher liegen als die Bestimmung mit der neuen on-line Apparatur. Die Anregung d.h. der kleinere Brennfleck der online Apparatur spielt dafür die entscheidende Rolle. Die angeregte Fläche in der herkömmlichen Apparatur ist größer und homogener als die mit der

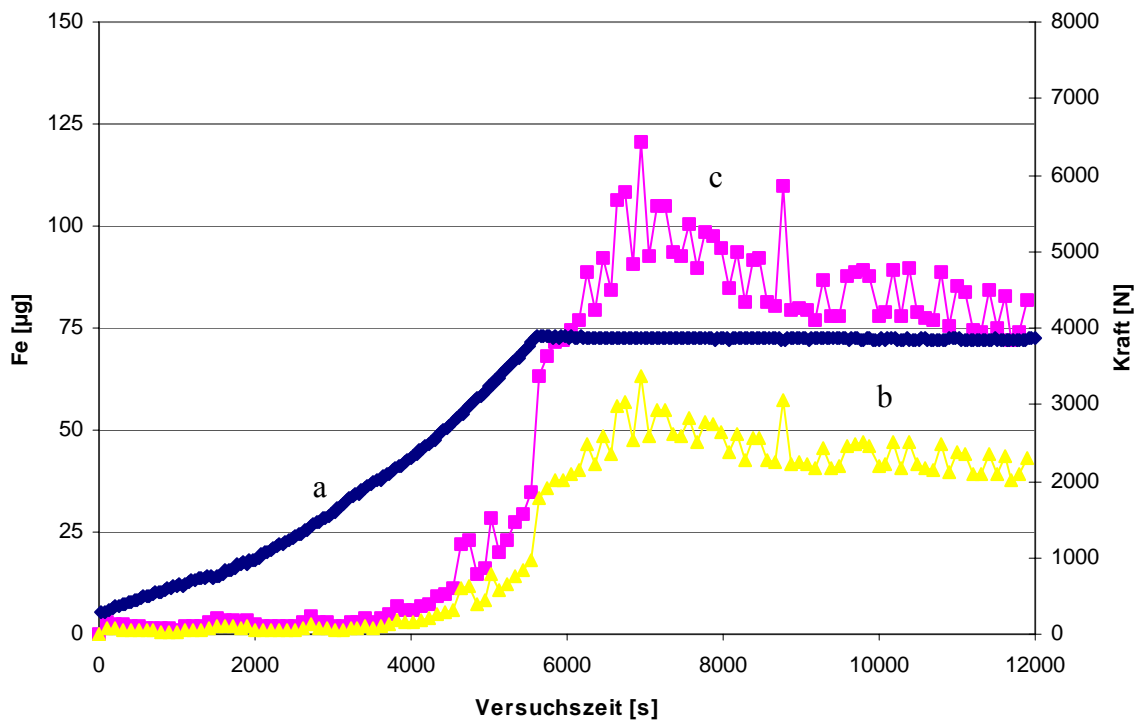


Abb. 54: Zeitlicher Verlauf der Kraft (a) und der Fe-Konzentration (b+c) im RST-Versuch. Ringpaarung 1.3343/1.8519, Formmasse PS, Standardversuchsbedingungen. b: gemessene Fe-Konzentration; c: für Partikeleffekte korrigierte Fe-Konzentration.

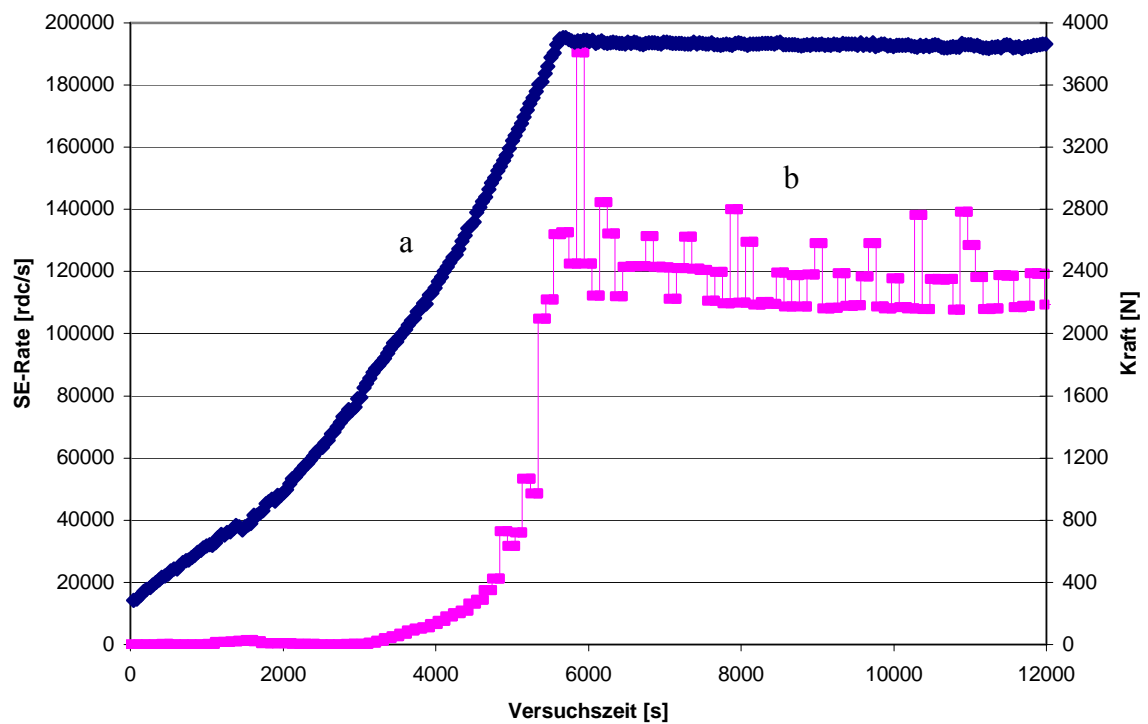


Abb. 55: Zeitlicher Verlauf der Kraft (a) und der Schallemission (b). Ringpaarung 1.3343/1.8519, Formmasse PS, Standardversuchsbedingungen.

Fein-Focus Röhre ausgelegte online-Apparatur. Durch Drehung der Proben in der herkömmlichen Anlage kommt es zu einer zusätzlichen Korrektur für heterogene Partikelproben. Der Effekt fällt bei einer realen, heterogenen Partikelprobe stark ins Gewicht. Bei der synthetisch hergestellten Vergleichsprobe fallen die Unterschiede geringer aus, da auf eine möglichst enge Anordnung der Partikel geachtet wurde, um den Effekt der heterogenen Anregung zu minimieren. Bei den realen Proben sind Abweichungen von ca. 20% zwischen herkömmlicher und online Apparatur zu beobachten, bei den synthetischen Proben fallen diese geringer aus. Bei den on-line Untersuchungen an realen Proben konnten keine Wiederholungen durchgeführt werden. Dies hängt zum einen von einer nicht-reproduzierbaren Platzierung der Probe ab (hier: Zeitfensters der online Untersuchung) sowie der Probenahme. Nach einer Entnahme kommt eine online Analyse meist nicht mehr in Frage. Aus diesem Grunde ist keine Messunsicherheit angegeben. Die Messunsicherheit liegt in der Größenordnung des apparativen Messfehlers der RFA, die ca. 2% beträgt. Die systematische Unsicherheit, die durch die heterogene Bestrahlung der Probe entsteht, kann nur schwer abgeschätzt werden.

Tabelle 14: Vergleich von Messergebnissen der Fe-Konzentration ($\mu\text{g/g}$), die mit unterschiedlichen RFA-Spektrometern gemessen wurden (online Apparatur, Laborgerät).

Probe	online RFA	online RFA korrigiert	X-Lab 2000	X-Lab 2000 korrigiert
Polystyrol 1	58	110	71 ± 2	129 ± 3
Polystyrol 2	47	90	62 ± 2	108 ± 3
Synthetische Partikelprobe (220 μg)	138 ± 3	197 ± 5	147 ± 2	210 ± 3

7.4 Verbesserungsmöglichkeiten

Es gibt einige Möglichkeiten, die analytische Leistungsfähigkeit der neuen Apparatur noch weiter zu verbessern.

Aus den Ergebnissen der Optimierung ist zu erkennen, dass die Gesamtanregungsfläche kleiner als erwartet und sehr inhomogen verteilt ist. Die Anregungsintensität verläuft sehr steil. Dies hängt in erster Linie von der gelieferten Röntgenröhre (Fein-Focus) und der Spotgröße des Anodenmaterials ab. Durch die geringere Leistung der Röntgenröhre im Vergleich zu herkömmlichen Röhren muss die Strahlung stark gebündelt werden, um zu gleichen analytischen Ergebnissen zu kommen. Der Einbau einer konventionellen Röntgenröhre hätte zwei Vorteile. Zum Einen ist die Leistung herkömmlicher Röntgenröhren (400W) höher, was sich positiv auf die Zählraten der Apparatur auswirken würde. Zum Anderen sind die Anregungsflächen bei konventionellen Röntgenröhren durch den größeren Brennfleck größer und homogener als bei Fein-Focus Röhren. Dies hätte Vorteile beim Durchsatz des untersuchten Materials.

Mit den bestehenden Komponenten der aufgebauten Apparatur lassen sich durch geeignete Modifikationen ebenfalls bessere Ergebnisse erzielen.

Durch die Erhöhung der Leistung der benutzten Röntgenröhre (sicherheitstechnisch auf 25W begrenzt) von 25W auf 40W könnten die Impulsraten um 60% erhöht werden. Dies würde sich positiv auf die Nachweisgrenzen auswirken. Diese Leistungssteigerung wirkt sich aber nachteilig auf die Lebensdauer der Röntgenröhre aus. Eine weitere Alternative besteht in der Vergrößerung des Abstands zwischen Röhre und Target, durch den Einbau eines Verlängerungsstückes, sowie in der Vergrößerung des Abstands zwischen Target und Probe sowie durch die Anhebung der Anregungseinheit von der Probenführungsschiene. Mit einem größeren Abstand vergrößert sich der Anregungskegel (-fläche). Mit dem Gewinn an angeregter Fläche sinkt die Anregungsintensität aber beträchtlich, da die Abstände größer werden und die Absorption in der Luft eine größere Rolle spielt.

Unter Beibehaltung der bisher zum Einsatz gekommenen fein-focusierenden Röntgenröhre und der optimierten Abstände könnte der Einbau eines Streukörpers im Strahlengang die der Anregung durch eine Strahl-Aufweitung und Homogenisierung verbessert werden. Als Material sollte z.B. eine Acrylglascheibe eine gute Streuwirkung bei geringer Absorption liefern. Im Ganzen führt dies aber zu einer verminderten Gesamtintensität durch die Absorption der Röntgenstrahlung im Streukörpers.

7.5 Diskussion

Mit der Quantifizierung des metallischen Abriebs in der durchgesetzten Formmasse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse lässt sich die Bewertung des Verschleißverhaltens von Werkstoffpaarungen bei deutlich verkürzter Tribometer-Versuchszeit realisieren. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine niedrigere Nachweisgrenze ($\mu\text{g/g}$) sowie ein verbessertes Auflösungsvermögen als bisher erreicht worden.

Die Apparatur wurde speziell für die Bestimmung der Übergangselemente der 4. Periode des PSE (Sc-Zn) in einer olefinischen Matrix optimiert. Die Quantifizierung von metallischen Partikeln in einer Kunststoffmatrix mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse kann allerdings ohne geeignete Korrektur für auftretende Matrixeffekte (besonders: Partikelgrößeneffekte) zu Fehlern führen. Um die Messunsicherheit bei der quantitativen Analyse von Verschleißproben, die nicht homogenisiert werden können, zu minimieren, sind Korrekturen zwingend notwendig. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass die Partikelform, -größe und -lage einen erheblichen Einfluss auf die Signalintensität bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ausüben. Bestehende Korrekturverfahren und -methoden für heterogene Analysenproben waren in diesem Fall unzureichend. Die zusätzlichen Untersuchungen zum Partikelgrößeneffekt führten zu neuen Korrekturmodellen. Die parallel entwickelte Simulation unterstützt die experimentellen Untersuchungen im Bereich sehr kleiner Partikel. Die Korrektur der analytischen Ergebnisse mittels Auswertung des Streuspektrums führt zu einer erhöhten Genauigkeit bei der Analyse von heterogenen Proben. Die Auswertung der zusätzlichen Energiebereiche ermöglicht Aussagen über die mittlere Partikelgröße, mittlere Partikellage sowie Konzentration der Elemente ohne weitere zusätzliche Probenvorbereitung und Untersuchungen. Über die Interpretation der im Fluoreszenzspektrum enthaltenen Informationen sowie die hier entwickelten Korrekturen können die Partikel- und Absorptionseffekte berücksichtigt und die Messunsicherheit erheblich vermindert werden.

Der innovative Beitrag der neuen Messanordnung (Verschleißprüfapparatur + online-RFA) ermöglicht erstmals die direkte quantitative Bestimmung des Verschleißes im Extrudat, online an einer Kunststoffverarbeitungsmaschine in sehr geringen Konzentrationen sowie die Erfassung der zeitlichen Verschleißentwicklung, z.B. in Abhängigkeit von verfahrenstechnischen Parametern.

8 Literatur

- 1 Bundesministerium für Forschung und Technologie
Tribologie - Reibung, Verschleiß, Schmierung - 1. Fortschreibung der Studie Tribologie, Bestandsaufnahme und Orientierungsrahmen, Frankfurt/M. (1985).
- 2 Heidemeyer, P. et al.
Wirtschaftlicher Compoundieren. Kunststoffe 86 (1996) 7, 1011.
- 3 Mennig, G.
Verschleiß in der Kunststoffverarbeitung. Carl Hanser Verlag, München (1990).
- 4 Lülldorf, P.
40 Jahre Verschleißschutz für Schnecken und Zylinder in Spritzgießmaschinen. Fachkolloquium Spritzgießtechnik zu Ehren von Herrn Dr.-Ing. F. Johannaber, Essen 1996.
- 5 Lülldorf, P.
Verschleißschutz bei Spritzgießmaschinen, Kunststoffe 86 (1996) 776.
- 6 Ruhl, L.
Aufpanzern oder Regeneration
Eine kritische Betrachtung zum Verschleißschutz von Extruder- und Spritzgießschnecken und Zylindern in der Kautschuk- und Kunststoffverarbeitung, Gummi, Fasern, Kunststoffe 45 (1992) 302.
- 7 Buerkle, E.
Schnecken-Plastifizieraggregate, Teil 2: Verschleißminderung und Standzeiterhöhung
Plastverarbeiter 40 (1989) 36.
- 8 N.N.
Firmenschrift Reiloy, Troisdorf, 1998.
- 9 N.N.
Firmenschrift Bernex, Olten- Schweiz, 1998.
- 10 N.N.
Firmenschrift Xaloy, Pulaski USA, 1998.
- 11 Wolf, S., Volz, R.
Verschleiß- und Korrosionsschutz durch Laserstrahlbeschichten, Plastverarbeiter 46 (1995) 6, 21.
- 12 Grande, J.A.
Performance demands climb for screws and barrels, Modern Plastics International 6 (1995) 58.
- 13 Skoog, D. A., Leary J. J.
Instrumentelle Analytik. Springer Verlag, Berlin 1996.

- 14 Fröhlich, H. et al.
Untersuchungen über Möglichkeiten zur Lösung der Meßaufgaben des PUREX-Verfahrens mit Hilfe neuartiger Instrumentierungen, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Abschlußbericht FKZ 02 5786 9, Battelle-Institut, Frankfurt/M. (1987).
- 15 N. N.
DIN 50 320: Verschleiß, Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes, Berlin (1979).
- 16 Uetz, H.
Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Gleitverschleiß metallischer Werkstoffe, Werkstoffe und Korrosion, 19 (1968) 665.
- 17 Kloos, K. H.
Allgemeine technische Verschleißvorgänge, in G. Mennig (Hrsg.), Verschleiß in der Kunststoffverarbeitung, Carl Hanser Verlag, München (1990) 10.
- 18 Uetz, H., Föhl, J.
Erscheinungsform von Verschleißschäden. VDI-Berichte 194 (1973) 23-31.
- 19 Volz, P.
Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur Untersuchung des Reibungs- und Verschleißverhaltens von Kunststoff-Formmassen, Dissertation, TH-Darmstadt (1981).
- 20 Czichos, H., Habig, K.-H.
Tribologie Handbuch: Reibung und Verschleiß, Vieweg-Verlag, Wiesbaden (1992).
- 21 Reinhard, M., Hartung, P.
Verschleiß bei der Verarbeitung von Kunststoffen, Kunststoffe, 76 (1986) 4, 69.
- 22 Paller, G.
Adhäsiiver Gleitverschleiß beim Kontakt zwischen Schnecke und Zylinder in Kunststoffverarbeitungsmaschinen, in G. K. Zum Gahr (Hrsg.), Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, DGM (1989), 115.
- 23 Kloos, K. H., Broszeit, E.
Verschleißschäden durch Oberflächenermüdung. VDI Berichte 243 (1975) 189-204.
- 24 Heinicke, G.
Tribochemistry, Hanser Verlag, München (1984).
- 25 Zum Gahr, K.-H.
Microstructure and wear of materials, Tribology Series 10, Elsevier New York (1987).
- 26 Wuttke, W.
Tribophysik, Carl Hanser Verlag, München (1987).

- 27 N. N.
DIN 50900, Korrosion der Metalle, Beuth Verlag Berlin, Teil 1; Allgemeine Begriffe (1982), Teil 2 Elektrochemische Begriffe (1984), Teil 3: Begriffe der Korrosionsuntersuchung (1985).
- 28 Gräfen, H., Horn, E.H., Gramberg, U.
Korrosion, in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Band 15, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 29 Gräfen, H., Horn, E.H., Gerischer, K., Schindler, H.
Werkstoffe in der chemischen Industrie, in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Band 3, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 30 Domininghaus, H.
Verschleißprobleme bei der Verarbeitung gefüllter und verstärkter Formmassen, Technische Rundschau, Nr. 53 (1971), 25.
- 31 Kaminsky, A.
Verschleißschutz beim Spritzgießen, Spritzgießen. 6. Jahrestagung der Spritzgießer, VDI-Verlag Düsseldorf (1983), 149.
- 32 Meridies R., Bassner, F.
Verschleiß an Schnecken von Spritzgießmaschinen bei der Verarbeitung von Kunststoffen, Plastverarbeiter, 21 (1970) 617.
- 33 Wagner, E.
Nickel-Siliziumcarbid-Dispersionsschichten-Struktur und Eigenschaften bei thermischer, chemischer, tribologischer und mechanischer Beanspruchung, Dissertation, TH Darmstadt, D17 (1978).
- 34 Kemmler, B.
Untersuchungen von Korrosions- und Verschleißerscheinungen bei der Verarbeitung von Kunststoffen in einem Modellprüfsystem, Dissertation, TU Darmstadt (1998).
- 35 Czichos, H.
Importance of properties of solids to friction and wear behaviour. Tribology in the 80's (proc. Int. Conf. Cleveland) Washington: NASA, Conf. Publ. 2300, 1984, 71.
- 36 Fürst, R.
Die Verarbeitung von Kunststoffen in Gegenwart und Zukunft, Econ Verlag, Düsseldorf, Wien (1974).
- 37 Mennig, G.
Tribologische Grundlagen. In: Kurzfassungen der Vorträge zur Tagung Verschleiß in der Kunststoffverarbeitung - Aktueller Stand - Tendenzen - Abhilfemaßnahmen, Deutsches Kunststoff-Institut 10.02.1987, 3.

- 38 Braun, D., Brito, H.
Oberflächenanalytische Untersuchungen an S 6-5-2-Stahl, *Plastverarbeiter*, 36 (1985) 6, 82.
- 39 Reinhard, M.
Leistungsbewertung und Einsatzmöglichkeiten von Werkstoffen für verschleißbeanspruchte Spritzgießmaschinen- und Extruderbauteile, Dissertation D17, TH Darmstadt (1986).
- 40 Mehdorn, W.
Verschleißprüfer zur Messung des Verschleißes von Metallen durch plastische Massen, *Kunststoffe* 34 (1944) 6/7 133.
- 41 Mennig, G., Volz, P.
Verschleißprüfmethoden in der Kunststoffverarbeitung, *Kunststoffe*, 70 (1980), 7.
- 42 Schindler, A., Stix., A.
Korrosionsbeständige Stähle für den Kunststoffwerkzeugbau, *Österr. Kunststoff Zeitschrift* 25 (1994) 9/10 222.
- 43 Haberling, E. Schruoff, J.
Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit von Stählen für die Kunststoffaufbereitung und Kunststoffformen, in "Verschleißminderung bei der Kunststoffverarbeitung", VDI-Verlag, Düsseldorf (1991) 167.
- 44 Tarney, E.
Understanding and choosing corrosion resistant mold materials, SPE-Antec paper, ANTEC (1993) 2500.
- 45 Eggering, P., Knappe, W., Stärk, K.
Verschleiß an Metalloberflächen, die mit schnellströmenden Kunststoffschmelzen in Berührung stehen, *Kunststoffe* 61 (1971) 159.
- 46 Knappe, W., Mahler, W.D.
Modellversuche zum Verschleiß in Kunststoffverarbeitungsmaschinen *Kunststoff-Rdsch.* Bd.19 (1972) 45.
- 47 Mahler, W.D.
Modelluntersuchungen zur Verschleißwirkung strömender Schmelzen von glasfaserverstärkten Thermoplasten an Metalloberflächen in Kunststoff-Verarbeitungsmaschinen, Dissertation an der TH Darmstadt, (1974).
- 48 Volz, P.
Reibung und Verschleiß in der Kunststofftechnologie, *Fortschr. Ber. VDI-Z.*, VDI Verlag, Düsseldorf 1982 (Nr. 59, Reihe 5).
- 49 Paller, G.
Adhäsiiver Verschleiß zwischen Schnecke und Zylinder - Untersuchungen mit dem Ringspalt-Tribometer, *Kunststoffe*, 81 (1991) 626.

- 50 Wolters, J.
Anwendung der Schallemissions-Meßtechnik zum Beschreiben von Versagensmechanismen in partikelgefüllten Thermoplasten. Fortschr.-Ber. VDI-Z, 163 (1989) Reihe 5.
- 51 Paller, G.
Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum tribologischen System Schneckensteg / Zylinderwand in Einschnellen-Plastifiziereinheiten, Dissertation D17, TU-Darmstadt (1992) 3.
- 52 Cadle, R. D.
Particle size determination, Interscience Publishers New York 1955.
- 53 Irani, R. R., Callis, C. F.
Particle size - measurement, Interpretation and Application, Wiley New York 1963.
- 54 Schulz, H.; Langenbeck, K.; Wagner, G.
Verschleißüberwachung an Zahnradgetrieben durch Schmierstoffuntersuchungen. In: Tribologie und Schmierstoff 33 (1986) 1 17-24.
- 55 Jantzen, E.
Früherkennung von Verschleißschäden durch Partikelzählung, in: Tribologie und Schmierstoff 30 (1983) 6 348-352.
- 56 Mettlen, D.
On-line-Partikelanalyse in Polymeren und Copolymeren, Kunststoffe 79 (1989) 3, 243-245.
- 57 Luerkens, D. W.
Theory and applications of morphological analysis - Fine particles and surfaces, Boca Raton 1991.
- 58 Scott, D., Seifert, W. W., Westcott, V. C.
The particles of wear. Sci. Amer. 230 (1974) 88.
- 59 Kägler, S. H.
Die Bestimmung von Abriebsgehalten in Schmierstoffen mit Hilfe spektroskopischer Verfahren, Schmiertechnik + Tribologie, 20 (1978) 46.
- 60 Rao, V. K.
In-line analytical instrumentation in nuclear fuel processing plants, Nucl. Instr. Meth., 127 (1975) 99.
- 61 Prohaska, C. A.
A flow colorimeter for measuring uranium concentration in process streams, Du Pont de Nemours Co. Report, DP 461 (1996).

- 62 Jones, H. M., Lyon, R. Y.
Use of in-line Monitors for process control of the Handford Purex plant, 20. Remote Systems Conference, 19. - 21. September 1972, Atomic Energy Commission, Contract AT (45-1) 2130.
- 63 Melzer, W., Jaenicke, D.
Prozeßanalytik, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage, Band 5, Weinheim (1980) 891.
- 64 Lieser, K. H.
Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1980) 567.
- 65 M. R. Litzow und T. R. Spalding,
Mass spectrometry of inorganic and organometallic compounds, in M. F. Lippert (Hrsg.), Physical inorganic chemistry, Monograph 2, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, London, New York (1973).
- 66 Van Raaphorst, J. G., Beemsterboer, B., Deurloo, P. A.
Experience with the automatic evaluation of measurement data from thermal ionization mass-spectrometry system, Netherlands energy research foundation, IAEA Wien (1978), SM 231/108.
- 67 Fehsenfeld, P.
Radionuklidtechnik für In-Situ-Verschleißmessungen an Maschinenteilen, Jahrbuch der Atomwirtschaft (1991), A66.
- 68 Seidel, T., Golloch, A., Beerwald, H., Böhm, G.
Sliding spark spectroscopy, Fresenius J. Anal. Chem., 347 (1993) 92.
- 69 Kägler, S. H.
Die Bestimmung von Abriebsgehalten in Schmierstoffen mit Hilfe spektroskopischer Verfahren, Schmiertechnik + Tribologie, 20 (1978) 46.
- 70 Kalnicky, D. J., Ahonen, A. I., Hietala, M. J., Kauhanen, K. J.
A compact on-line XRF analyzer for chemical and petrochemical process, Advances in X-Ray Analyses, 33 (1990) 585.
- 71 Price B. J., Major, H. W.
XRF analysis boosts QC in plastics processing, Plast. Eng., 46 (1990) 8, 37.
- 72 Warren, P. L.
Role of X-ray fluorescence spectrometry in the plastics and petrochemical industry, Analytical Proceedings Vol 27, Juli (1990) 186.
- 73 Hoffmann, P., Hofmann T., Lieser, K. H.
In-line determination of U, Np and Pu in process streams by energydispersive XRF. In: B. Sansoni (Hrsg.), Instrumentelle Multielementanalyse, Verlag Chemie, Weinheim (1985) 645.

- 74 Metz, U.
Chemisch-analytische Untersuchungen an einer Modellprüfapparatur zur Simulation von Verschleiß in der Kunststoffverarbeitung. Dissertation, TH Darmstadt, 1995.
- 75 Goldstein, J. I. Newbury, D. E. Echlin, P. Joy, D. C. Fiori, C., Lifshin, E.
Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, a text for biologists, material scientists and geologists, Plenum Press New York (1984).
- 76 Hantsche, H.
Grundlagen der Oberflächenanalyseverfahren AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS und ISS im Vergleich zur Röntgenmikroanalyse und deren Anwendungen in der Materialprüfung, *Microscopica Acta*, 87 (1983) 2, 97.
- 77 Reed, S. J. B.
Electron microprobe analysis. Cambridge University Press London-New York-Melbourne (1975).
- 78 Heinrich, K. F. J.
Electron beam X-ray microanalysis. Van Nostrand Reinhold Company, New York (1981).
- 79 Hantsche, H., Habig, K.-H.
Oberflächenspezifische Analyseverfahren (AES/SAM, ESCA/XPS, SIMS) und ihr Einsatz zur Untersuchung von Verschleißschutzschichten, *Z. Werkstofftech.*, 79 (1984) 361.
- 80 Grasserbauer M., Dudek H. J., Ebel M. F.,
Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie, AES Auger-Elektronen-Spektrometrie, XPS Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, New York, Tokyo (1985).
- 81 Hantsche H.,
Einsatz von Oberflächenanalyseverfahren zur Untersuchung von tribologisch beanspruchten Werkstoffoberflächen, In: G.K. Zum Gahr (Hrsg.), *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1989) 15.
- 82 Hoffmann, P., Paller, G., Thybusch, B., Stingl, U.
Determination of stainless steel constituents in plastics. *Fresenius J. Anal. Chem.* 339 (1991) 230.
- 83 Saechtling, H.
Kunststoff-Taschenbuch, 28. Ausgabe, München 2001.
- 84 Fuchs, O.
Physikalische Grundlagen und Eigenschaften der Lösungen von nieder- und hochmolekularen Verbindungen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Weinheim (1987).

- 85 Orr, C., Dallavalle, J. M.
Fine particle measurement - Size, Surface and Pore Volume, 2. Auflage, New York
1960.
- 86 Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A., Weber-Diefenbach, K.
Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA),
Vieweg und Sohn, Braunschweig/Wiesbaden (1984).
- 87 Fiedler, H. J., Everts, H.
Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse, Grundlagen und Instrumente, Firmenschrift
GETAC Instrumentenbau GMBH, Mai (1975).
- 88 Bernstein, F.
Particle size and mineralogical effects in mining applications. Adv. in X-ray analysis 5
(1962) 486-499.
- 89 Gunn, E.L.
The effect of particles and surface irregularities in the X-ray fluorescent intensity of
selected substances. Adv. in X-Ray Anal., 4 (1961) 382-400.
- 90 Bernstein, F.
Applications of X-ray fluorescence analysis to process control. Advan. in X-Ray
Anal., 5 (1962) 486-499.
- 91 Gunn, E. L.
Practical methods of solving absorption and enhancement problems in X-ray emission
spectrography. Developments in Applied Spectroscopy, 3 (1964) 69-96.
- 92 Berry, P.F.; Furuta, T.; Rhodes, J.R.
Particle size effects in radioisotope X-ray spectrometry. Adv. X-Ray Anal., 12 (1969)
612-632.
- 93 Weber, K.
Eine vereinfachte Formulierung des Korngrößeneinflusses. X-Ray Spec., 5 (1976) 7.
- 94 Rhodes, J.R.; Hunter, C.B.
Particle size effect in X-Ray emission analysis: Simplified formulae for certain
practical cases. X-Ray Spectrom., 1 (1972) 113-117.
- 95 Gunn, E.L.
X-ray fluorescence of suspended particles in a liquid hydrocarbon. Adv. in X-ray
Anal. 11 (1967) 164-176.
- 96 Müller, R.O.
Spectrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz. Verlag R. Oldenbourg,
München, Wien 1967.

- 97 Gieße, A., Schaffner P.
Verschleißuntersuchungen am Ringspaltribometer. Studienarbeit, TH Darmstadt, Deutsches Kunststoff-Institut, 1990.
- 98 Blanquet, P.
Theory of X-ray fluorescence analysis of powdered samples and slurries. Minerals and Metals, Le Bureau de Recherches Geologiques et Minieres, Paris 1964.
- 99 Claisse, F., Samson, C.
Heterogeneity effects in X-ray analysis. Adv. X-ray Anal. 6 (1962) 335.
- 100 Claisse, F.
Overcoming the particle size effect in the internal standard method of x-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta 25B (1970) 209.
- 101 Lubecki, A., Holynska, B., Wasilewska, M.
Grain size effect in non-dispersive X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta 23B (1968) 465.
- 102 Glotova, A.N., Losev, N.F., Gunicheva, T.I.
Source of error in X-ray spectrometric analysis using sample dilution. Industrial Laboratory 30 (1963) 6, 863.
- 103 Holynska, B.
Grain size effect in low gamma and x-ray scattering. Spectrochimica Acta 24B (1969) 85.
- 104 Losev, N. F. Glotova, A. N. Avosin, V. P.
The effect of particle size of powder samples on the analytical line intensity in analysis by X-ray fluorescence spectroscopy; Industrial Laboratory, 29 (1963) 4, 428–433.
- 105 Wittkopp, A.
Untersuchungen von Heterogenitätseffekten in der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse; Dissertation, Universität Bremen 1993.
- 106 Hunter, C. B., Rhodes, J. R.
Particle size effects in x-ray emission analysis: Formulae for continuous size distribution; X-ray spectrometry, 1 (1972), 107–111.
- 107 Jenkins R.
Quantitative X-ray spectrometry. Marcel Dekker Inc. New York, 2 (1995) 485.
- 108 Saloman E.B., Hubbell J.H., Scofield J.H.
At. Data and Nucl. Data Tables, 38 (1988) 1-197.
- 109 Puri S., Chand B., Menta D., Garg M.L., Singh N., Trehan P.N.
At. Data and Nuclear Data Tables, 61 (1995) 289-311.

- 110 Westrik, R.
Determination of traces of metals in organic products by means of X-Ray fluorescence spectroscopy, *Rev. univers. Mines*, 9 (1961) 4, 279.
- 111 Smith, G. D., Maute, R. L.
Determination of catalyst residues in polyolefins by X-Ray emission spectroscopy, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 34 (1962) 1733.
- 112 Kunkel, E.
Sample preparation of elastomers and other polymers for X-Ray fluorescence analysis by borax fusion, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 270 (1974) 126.
- 113 Dzubay, T. G.
Polymer films as calibration standards for X-Ray fluorescence analysis, *Adv. X-Ray Anal.*, 20 (1977) 411.
- 114 Price, B. J., Major, H. W.
XRF analysis boosts QC in plastics processing, *Plast. Eng.*, 46 (1990) 2, 37.
- 115 Potts, P.J.
A handbook of silicate rock analysis, Blackie, Glasgow/London (1992).
- 116 Spatz, R., Lieser, K. H.
Optimization of a spectrometer for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis by X-ray tubes in combination with secondary targets for multielement determination, *X-Ray Spectrom.*, 8 (1974) 110.
- 117 Gottschalk, G.
Standardisierung quantitativer Analyseverfahren, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 275 (1975) 1.
- 118 Dahmen, J., Bödecker, C.-D.
Standards in der Atomabsorptionsspektroskopie, *LaborPraxis*, 10 (1987) 941.
- 119 Kemmler, B.
Analytische Charakterisierung von metallischen Verschleißpartikeln in Kunststoffmatrices. Diplomarbeit, TH Darmstadt (1994).
- 120 Spatz, R., Lieser, K. H.
Bestimmung von Spurenelementen in Staubproben durch Röntgenfluoreszenz-analyse mit Radionuklidanregung unter besonderer Berücksichtigung der Matrixeffekte, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 280 (1976) 197.
- 121 Spatz, R., Lieser, K. H.
Matrixkorrektur silikatischer Proben mit Hilfe der Compton-Streupeaks für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 293 (1978) 25.

- 122 Holynska B., Markowicz A.
Correction method for particle – size effect in X-ray fluorescence analysis of „thin“ and monolayer samples; X-Ray Spectrom., 11 (1982) 117.
- 123 Metz, U., Hoffmann, P., Weinbruch, S., Ortner, H. M.
A comparison of X-ray fluorescence spectrometric (XRF) techniques for the determination of metal traces, especially in plastics. Mikrochim. Acta 117, (1994) 95.
- 124 Wobrauschek, P., Aiginger, H.
Analytical application of total reflection and polarized X-rays, Fresenius Z. Anal. Chem., 324 (1986), 865.
- 125 Heckel, J., Haschke, M., Brumme, M., Schindler, R.
Principles and application of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis with polarized radiation, Journal of analytical atomic Spectrometry, 7 (1992) 281.
- 126 N. N.
Atomgesetz mit Verordnungen, Namos Verlagsgesellschaft, Baden Baden, 16. Auflage (1992) 181.
- 127 N. N.,
DIN 54113, Strahlenschutzregeln für die technische Anwendung von Röntgeneinrichtungen bis 500 kV, Beuth Verlag, Berlin (1982).
- 128 Sparks, C.J.
Quantitative x-ray fluorescence analysis using fundamental parameters, Adv. X-Ray Anal. 19 (1976) 19-52.
- 129 He, F., Van Espen, P.J.
General approach for quantitative energy dispersive x-ray analysis based on fundamental parameters, Analytical Chemistry 63 (1991) 2234-2244.
- 130 Rousseau, R.M.
Quantitative XRF analysis using the fundamental algorithm, Adv. X-Ray Anal. 34 (1991) 157-162.
- 131 Pöhn, Ch., Ebel, H.
A fast algorithm for fundamental parameter calculations, Adv. X-Ray Anal. 35 (1992) 715-720.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den

.....

(Roy Thomas Fox)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Roy Thomas Fox
Geburtsdatum: 18.05.1970
Geburtsort: Lakenheath, GB
Nationalität: deutsch, amerikanisch
Familienstand: ledig

Ausbildung:

Schule
1976 - 1978: Primary school Woomera, Australien
1978 - 1980: Primary school DoDDS, Kaiserslautern
1980 - 1982: Förderstufe, Hessenwaldschule, Weiterstadt
1982 - 1989: Eleonorengymnasium, Darmstadt
6/1989: Abitur

Studium

10/1989 - 02/1996: Studium des Chemieingenieurwesens,
Technische Universität Darmstadt
Studienschwerpunkte:
Anorganische Chemie, Analytische Chemie
09/1992: Diplom-Vorprüfung
05/1995: Diplom-Hauptprüfung
05/1995 - 02/1996: Diplomarbeit
Thema: Qualitätssicherung der analytischen Ergebnisse
an festen Umweltproben
02/1996: Diplom-Ingenieur, Fachrichtung Chemie

Promotion

Seit 08/1996: Fachbereich Materialwissenschaft,
Fachgebiet Chemische Analytik
Thema:
Quantifizierung des Verschleißes an kunststoffverarbeitenden
Maschinen mittels kontinuierlicher (zeitauflösender)
Röntgenfluoreszenzanalyse
Schwerpunkte: Kunststoffe, Kunststoffverarbeitung,
Analytik, Prozesskontrolle, Qualitätssicherung

Veröffentlichungen:

Hoffmann, P., Fox, R., Dedic, A.N., Ortner, H.M.
Quantifizierung des Verschleißes an kunststoff-
verarbeitenden Anlagen mit Hilfe der on-line RFA.
Proceedings 9. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz-
und Funkenemissionsspektrometrie. 4.-5. März 2002

Fox, R.T., Rudschuk, M.
Verschleißprüfung an Kunststoffverarbeitungsanlagen
Kunststoffe, 94 (2004), 3, 50.

Fox, R., Dedic, A.N., Hoffmann, P., Ortner, H.M.
Influence of particle size on XRF wear analysis in
plastics processing
X-ray spectrometry, 33 (2004)
eingereicht und angenommen