



Διπλωματική Εργασία

**Ανάλυση Οδοντιατρικών Κόνεων με Φθορισμό
Ακτίνων Χ**

Κούζιος Δημήτρης

Επιβλέπουσα:
Δρ. Παναγιώτα Ρούνη
Λέκτορας, ΕΜΠ

Αθήνα 2022

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αντικείμενό της είναι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οδοντοτεχνικών υλικών και συγκεκριμένα οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων με την τεχνική του φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF). Τα υλικά με τα οποία ασχολείται η παρούσα ΔΕ χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εμφυτευμάτων με 3-διάστατη εκτύπωση με την τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης με δέσμη laser. Πρόκειται για αμιγώς μεταλλικά υλικά σε μορφή κόνεως. Παρασκευάστηκαν 4 διαφορετικά δείγματα-pellets από υλικά που διατέθηκαν από 3 εταιρείες που δραστηριοποιούνται στην κατασκευή 3-διαστάτων εμφυτευμάτων. Τα τρία δείγματα ήταν από καθαρά υλικά ενώ το άλλο ήταν από αντίστοιχο χρησιμοποιημένο υλικό. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η διάταξη XRF ανάλυσης του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας που διαθέτει μηχανή ακτίνων-Χ με στόχο Mo και ανιχνευτής SiLi. Το σενάριο ακτινοβολήσης που αποδείχθηκε καταλληλότερο ήταν για τάση λειτουργίας της μηχανής στα 35KV και χρήση φίλτρου δέσμης ακτίνων-Χ επίσης από Mo. Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα bAXIL και πρότυπα δείγματα-pellets ίδιων διαστάσεων με τα άγνωστα, παρασκευασμένα από πρότυπα οξείδια μετάλλων (Fe_2O_3 , $SrCO_3$, ZnO) υψηλής καθαρότητας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι τα υλικά αυτά αποτελούνται κυρίως από Co, Cr, W και σε μικρότερες συγκεντρώσεις από Ni, Mn και Au. Οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν για τα 4 δείγματα της εγχώριας αγοράς είναι στα ίδια επίπεδα με αυτές που αναφέρονται από εταιρεία του εξωτερικού εκτός από τη συγκέντρωση του Ni που στα δείγματα που αναλύθηκαν στο ΕΠΤ παρουσιάζεται αυξημένη και από την ανίχνευση Au που δεν αναφέρεται στη σύσταση της εταιρείας από το εξωτερικό. Δεν ανιχνεύονται Hg ή Fe. Έγινε εκτίμηση της αβεβαιότητας των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων και του κατώτερου ορίου ανίχνευσης.

Abstract

This thesis was conducted at the Nuclear Engineering Laboratory of the Mechanical Engineering School of the National Technical University of Athens. Its purpose was to use X-Ray Fluorescence for the qualitative and quantitative analysis of metallic powders, used for 3-D Laser printing for dental applications and especially for Selective Laser Sintering (SLS). For the quantitative analysis, pellets were manufactured using a hydraulic press. The samples were analysed using the XRF facility of the Nuclear Technology Laboratory, consisting of an X-ray chamber with Mo target and a SiLi detector. The appropriate analysis setting is operating the X-ray chamber at 35KV and using Mo -filter in front of the X-ray beam. For the qualitative and quantitative analysis bAxil analysis software was used. Especially for quantitative analysis pellets made of high purity metal oxides (Fe_2O_3 , SrCO_3 , ZnO) were also analysed and used as standards in bAXIL (Fundamental Parameters). The analysis results show that the analysed dental powders consist mainly of Co, Cr, W and of Ni, Mn and Au in lower concentrations. The quantitative results of the analysis was in good agreement with internet published concentrations of a corresponding company abroad, except two points: Ni concentration was higher in the samples analyzed during this thesis- and the case of Au, which was detected in the samples of the current thesis but was not included in the elements reported by the company abroad. Hg and Fe were not detected in samples analyzed in this thesis. For the detected elements the concentration uncertainty and the Lower Limit of Detection were estimated

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Λέκτορα του ΕΜΠ κυρία Παναγιώτα Ρούνη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το αντικείμενο που αμέσως κέντρισε το ενδιαφέρον μου, για την καθοδήγησή της και την άριστη συνεργασία που είχαμε σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Η παρούσα ΔΕ ασχολείται με εξειδικευμένα και ακριβά οδοντοτεχνικά υλικά, τα οποία διατέθηκαν από εταιρείες που δραστηριοποιούνται στην ελληνική αγορά και τις οποίες ευχαριστώ ειλικρινά καθώς διαφορετικά δεν θα ήταν δυνατή η ενασχολησή μου με αυτό το θέμα.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω το οικογενειακό και φιλικό μου περιβάλλον για την όλη υποστήριξη.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	4
2	Τρισδιάστατη εκτύπωση οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων	6
2.1	Μέθοδοι Παραγωγής Οδοντιατρικών Εμφυτευμάτων	6
2.1.1	Χύτευση	7
2.1.2	Σμίλευση	7
2.1.3	Τρισδιάστατη Εκτύπωση	7
2.2	Η Τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης	8
2.2.1	Εκτυπωτές και τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης Selective Laser Sintering	8
2.2.2	Η διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης Selective Laser Sintering	9
2.2.3	Παράμετροι της διαδικασίας τρισδιάστατης εκτύπωσης Selective Laser Sintering	10
2.3	Μεταλλικά Κράματα Χρωμίου-Κοβαλτίου	11
3	Τεχνική Ανάλυσης Δειγμάτων με Φθορισμό Ακτίνων-Χ	16
3.1	Ακτίνες-Χ	16
3.1.1	Προέλευση των Ακτίνων-Χ	17
3.1.1.1	Ακτινοβολία Πέδησης	17
3.1.1.2	Χαρακτηριστική Ακτινοβολία	18

3.1.1.3	Φθορισμός ακτίνων X	19
3.1.2	Αλληλεπιδράσεις με την Ύλη	20
3.1.2.1	Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο	21
3.1.2.2	Ελαστική και Ανελαστική Σκέδαση	21
3.1.2.3	Δίδυμη Γένεση	22
3.2	Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X	23
3.2.1	Παραγωγή Ακτίνων-X	24
3.2.2	Ανιχνευτές ακτίνων-X	26
3.2.2.1	Κατηγορίες Ανιχνευτών ακτίνων-X	26
3.2.2.2	Ανιχνευτές SiLi και Ge	28
3.2.2.3	Χαρακτηριστικά Ανιχνευτών	29
3.2.2.4	Πυρηνικά Ηλεκτρονικά	30
3.2.3	Λοιπές Συνιστώσες της Διάταξης	30
4	Ανάλυση με XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ	32
4.1	Διάταξη XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ	32
4.1.1	Θάλαμος Ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ	32
4.1.2	Ο Ανιχνευτής SiLi	33
4.1.2.1	Υπολογισμός FWHM του SiLi του ΕΠΤ-ΕΜΠ	34
4.1.2.2	Πυρηνικά Ηλεκτρονικά	36
4.1.3	Λοιπός Εξοπλισμός και Γεωμετρία της Διάταξης	37
4.2	Ενεργειακή Βαθμονόμηση της Διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ	39
4.3	Παρασκευή Δειγμάτων σε Μορφή Pellets για ανάλυση XRF	40
4.3.1	Εξαρτήματα και Αναλώσιμα Υλικά	40
4.3.2	Διαδικασία παρασκευής των Pellets	41
4.4	Λογισμικό bAXIL	42

4.4.1	Παράμετροι για την ποιοτική ανάλυση με το bAXIL	43
4.4.2	Λογισμικό για την ποσοτική ανάλυση bAXIL FP	46
5	Ανάλυση δειγμάτων οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων με XRF	47
5.1	Δείγματα μεταλλικών οδοντιατρικών κόνεων της Δ.Ε.	47
5.2	Ποιοτική Ανάλυση των Δειγμάτων Οδοντιατρικών Υλικών	50
5.2.1	Φάσματα δειγμάτων μεταλλικών οδοντιατρικών κόνεων	50
5.2.2	Προσαρμογή των φασμάτων των οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων με το b-Axil	57
5.3	Ποσοτική Ανάλυση των Δειγμάτων Οδοντιατρικών Υλικών	60
5.3.1	Πρότυπα δείγματα/pellets μεταλλικών οξειδίων	61
5.3.2	Ποσοτική Ανάλυση	65
5.3.3	Υπολογισμός της Αβεβαιότητας	67
5.3.4	Υπολογισμός LLD	70
6	Συμπεράσματα	74
6.1	Σύνοψη της Διπλωματικής Εργασίας	74
6.2	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	76
A	Προσαρμοσμένα Φάσματα XRF	81
B	Reports Αναλύσεων του Λογισμικού	90

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η εξέλιξη της τεχνολογίας της τρισδιάστατης εκτύπωσης έχει δημιουργήσει νέες δυνατότητες στο πεδίο της οδοντιατρικής. Η επιτυχία των νέων τεχνικών παραγωγής εμφυτευμάτων απαιτεί την ακριβή γνώση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των πρώτων υλών. Ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των υλικών που χρησιμοποιούνται στον τομέα αυτό. Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης τέτοιων υλικών με την τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X (XRF). Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη, το θεωρητικό μέρος, όπου περιλαμβάνονται τα κεφάλαια 2-3 και αφορά την υφισταμένη γνώση πάνω στο αντικείμενο που προέκυψε μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης και το πειραματικό μέρος, το οποίο αποτελείται από τα κεφάλαια 4-5 στα οποία περιγράφονται τα πειράματα που διεξήχθησαν και αναλύονται τα αποτελέσματά που προέκυψαν και τέλος συνοψίζονται και δίνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Πιο συγκεκριμένα για κάθε κεφάλαιο:

Στο κεφάλαιο 2 γίνεται ανασκόπηση των τεχνικών με τις οποίες παρασκευάζονται τα οδοντιατρικά εμφυτεύματα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην περιγραφή της τεχνικής πυροσυσσωμάτωσης με δέσμη laser καθώς σε αυτή χρησιμοποιούνται τα κράμματα κοβαλτίου-χρωμίου που αναλύονται στην παρούσα Δ.Ε. Για τα κράμματα αυτά παρουσιάζονται τα βασικά συστατικά τους και οι ιδιότητές τους.

Το κεφάλαιο 3 αναφέρεται στις ακτίνες-X οι οποίες αποτελούν τον βασικό μηχανισμό της τεχνικής φθορισμού (XRF) που χρησιμοποιείται στην παρούσα Δ.Ε. Στη συνέχεια περιγράφεται η τεχνική φθορισμού και ο εξοπλισμός που αυτή απαιτεί.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η διάταξη του εργαστηρίου πυρηνικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Δ.Ε. Επιπλέον περιγράφονται τα στάδια που προηγούνται των πειραμάτων, όπως η βαθμονόμηση της διάταξης και η παρασκευή των κόνεων σε μορφή pellets με χρήση υδραυλικής πρέσας για να ακτινοβοληθούν. Τέλος γίνεται μια σύντομη αναφορά στο λογισμικό bAXIL το οποίο χρησιμοποιείται για την ανάλυση των φασμάτων XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Το κεφάλαιο 5 εστιάζει στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Πιο συγκεκριμένα στα φάσματα XRF των κόνεων που λήφθηκαν και παρατίθενται η διαδικασία ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης που ακολουθείται καθώς και τα αποτελέσματα που αυτή απέδωσε. Ειδικότερα δίνονται οι έλεγχοι επαναληψιμότητας των μετρήσεων, τα φάσματα και οι αναφορές (reports) που ελήφθησαν για τον ποιοτικό και ποσοτικό έλεγχο, οι υπολογισμοί κατά την ποσοτική ανάλυση καθώς και ο προσδιορισμός της αβεβαιότητάς τους. Τέλος δίνεται μια εκτίμηση των κατώτερων ορίων ανίχνευσης των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν.

Στο κεφάλαιο 6 επιχειρείται μια σύνοψη όσων υλοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας Διπλωματικής εργασίας, εστιάζοντας στα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν κατά την εκπόνησή της, καθώς και η παρουσίαση των συμπερασμάτων που προέκυψαν. Τέλος παραθέτονται μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα που μπορούν να εκπονηθούν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Στο παράρτημα Α παρατίθενται τα fittings των φασμάτων που αναλύσαμε χρησιμοποιώντας το bAXIL κατά την ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων και τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για την ποσοτική ανάλυση των κόνεων.

Στο παράρτημα Β παρατίθενται οι αναφορές (reports) που προέκυψαν από τα προγράμματα bAXIL και bAXIL FP κατά τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων.

Κεφάλαιο 2

Τρισδιάστατη εκτύπωση οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων

Η ανάγκη της βιομηχανίας για την παραγωγή εξαρτημάτων υψηλής ακρίβειας, με εξειδικευμένες ιδιότητες και σε μικρό χρόνο αποτέλεσε το κίνητρο για την ανάπτυξη τεχνολογιών ταχείας προτυποποίησης (rapid prototyping), μια οικογένεια τεχνικών οι οποίες, με την ανάπτυξη των υπολογιστικών δυνατοτήτων τις τελευταίες δεκαετίες, καταφέρνουν να μειώσουν τόσο το χρόνο παρασκευής όσο και να βελτιώσουν την ποιότητα των εξαρτημάτων αυτών. Οι τεχνικές αυτές βρίσκουν εφαρμογή πλέον όχι μόνο στη βιομηχανία αλλά και στον τομέα της ιατρικής, καθώς τα ανατομικά μοντέλα που παράγονται μέσω ταχείας προτυποποίησης χρησιμοποιούνται στη χειρουργική νευρολογία και την ορθοπαιδική, ενώ στην οδοντιατρική χρησιμοποιούνται για την παρασκευή οδοντικών εμφυτευμάτων. [1] [2]

2.1 Μέθοδοι Παραγωγής Οδοντιατρικών Εμφυτευμάτων

Τα υλικά που αναλύονται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή οδοντιατρικών εμφυτευμάτων. Οι κυρίαρχες τεχνικές που ακολουθούνται για την παρασκευή είναι τρεις, η χύτευση, η σμίλευση και η τρισδιάστατη εκτύπωση, οι οποίες θα παρουσιαστούν συνοπτικά στη συνέχεια.

2.1.1 Χύτευση

Η χύτευση είναι η πιο διαδεδομένη από όλες τις μεθόδους και χρησιμοποιείται από την αρχή του προηγούμενου αιώνα. Κατά τη μέθοδο αυτή, τα μεταλλικά πλαίσια των εμφυτευμάτων κατασκευάζονται με φυγοκεντρική χύτευση (centrifugal casting) χρησιμοποιώντας χειροποίητα κέρινα καλούπια. Η διαδικασία αυτή απαιτεί πολλές ώρες χειρωνακτικής εργασίας και έχει χαμηλή ακρίβεια και ποιότητα ακόμα και όταν πραγματοποιείται από εξειδικευμένο προσωπικό. Η έλευση των σύγχρονων υπολογιστικών συστημάτων και της τρισδιάστατης εκτύπωσης τα τελευταία 40 χρόνια, επέτρεψαν την εκτύπωση των καλουπιών από κερί ή πολυμερή. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της χειρωνακτικής εργασίας που απαιτείται και του χρόνου παραγωγής, ρίχνοντας έτσι το κόστος παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων βελτιώνοντας παράλληλα την ποιότητα τους. [3]

2.1.2 Σμίλευση

Οδοντιατρικά εμφυτεύματα μπορούν να κατασκευαστούν και με μεθόδους αφαιρετικής κατασκευής (subtractive manufacturing) όπως είναι η σμίλευση ή αλλιώς τρισδιάστατη κοπή. Σε αυτή τη μέθοδο αφαιρούνται κομμάτια από την επιφάνεια ενός αρχικού μετάλλου μέσω περιστρεφόμενων εργαλείων (cutters) μέχρι το ίδιο να φτάσει στην επιθυμητή μορφή. Και στην σμίλευση τα σύγχρονα υπολογιστικά συστήματα έχουν βοηθήσει σημαντικά καθώς πλέον δημιουργούν ένα τρισδιάστατο αρχείο το οποίο τροφοδοτείται σε μηχανή τρισδιάστατης κοπής, η οποία κάνει την αφαίρεσή του από ένα αρχικό κομμάτι μέταλλο έως ότου το τελικό προϊόν έχει το επιθυμητό σχήμα. Τα προϊόντα που κατασκευάζονται με αυτήν την μέθοδο δεν παρουσιάζουν ελαττώματα δομής όπως πόρους ή ρωγμές.[4] [5]

2.1.3 Τρισδιάστατη Εκτύπωση

Η τρισδιάστατη εκτύπωση αποτελεί ένα σύνολο αυτοματοποιημένων διαδικασιών προσθετικής κατασκευής, οι οποίες μετατρέπουν τρισδιάστατα ψηφιακά μοντέλα σε φυσικά αντικείμενα. Στα περισσότερα συστήματα, η προσθετική κατασκευή επιτυγχάνεται μέσω του ελεγχόμενου σχηματισμού και συνένωσης διαδοχικών στρώσεων υλικού, που αντιστοιχούν σε εγκάρσιες τομές του αντικειμένου που κατασκευάζεται. Το κύριο πλεονέκτημα της τρισδιάστατης εκτύπωσης έναντι συμβατικών μεθόδων παραγωγής είναι η ικανότητα παρασκευής αντικειμένων πολύπλοκης γεωμετρίας από πληθώρα διαφορετικών υλικών.[3] Οι επιμέρους τεχνολογίες και μέθοδοι τρισδιάστατης εκτύπωσης που χρησιμοποιούνται για οδοντιατρικές εφαρμογές είναι οι:

- ▶ Στερεολιθογραφία (stereolithography SLA)
- ▶ Μοντελοποίηση συντηγμένης εναπόθεσης (fused deposition modeling FDM)

- ▶ Εκτύπωση με ψεκασμό (ink-jet printing IJP)
- ▶ Σύντηξη σκόνης (Powder Bed Fusion PBF)

2.2 Η Τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης

Η παρούσα Δ.Ε. εστιάζει στην τεχνολογία σύντηξης σκόνης (Power Bed Fusion PBF) η οποία αποτελεί η ίδια μία οικογένεια τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση των μεταλλικών μερών των εμφυτευμάτων [3] [5]. Η τεχνολογία PBF μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις διαφορετικές μεθόδους:

- ▶ Επιλεκτική τήξη με δέσμη ηλεκτρονίων (selective electron beam melting SEBM)
- ▶ Επιλεκτική πυροσυσσωμάτωση με δέσμη laser (selective laser sintering SLS)
- ▶ Επιλεκτική τήξη με δέσμη laser (selective laser melting SLM)

Αυτές οι τρεις μέθοδοι είναι παρόμοιες και διαφέρουν μόνο στην πηγή της θερμότητας που στην περίπτωση της SEBM είναι δέσμη ηλεκτρονίων ενώ στις μεθόδους SLS και SLM είναι laser [5]. Η διαφορά μεταξύ των μεθόδων SLM και SLS είναι πως στην μέθοδο SLM έχουμε πλήρη τήξη του υλικού, ενώ στην SLS πυροσυσσωμάτωση. Τα υλικά που αναλύονται στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιούνται στην τεχνική πυροσυσσωμάτωσης με δέσμη laser (SLS).

2.2.1 Εκτυπωτές και τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης Selective Laser Sintering

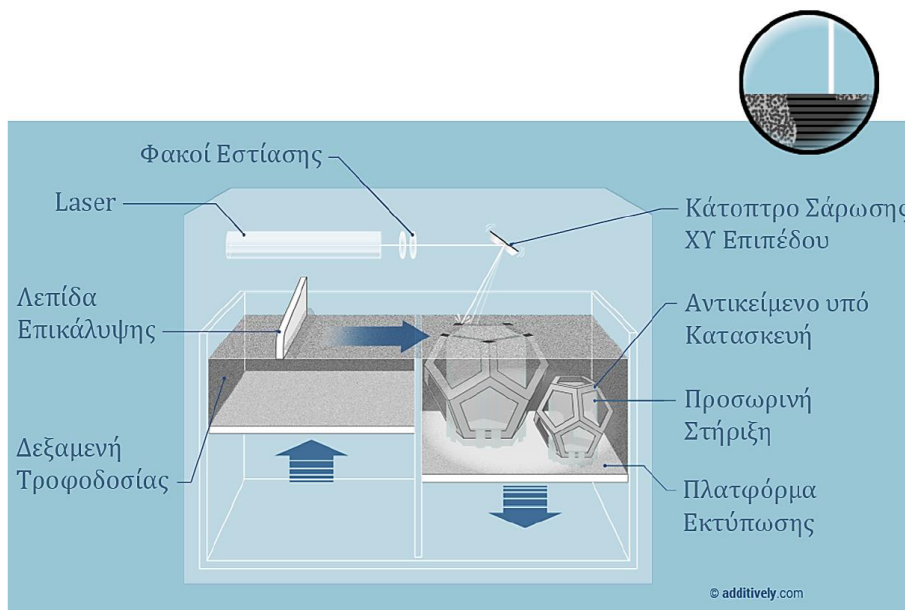
Η επιλεκτική πυροσυσσωμάτωση με δέσμη laser (Selective Laser Sintering , SLS) είναι μια διαδικασία προσθετικής κατασκευής η οποία αναπτύχθηκε το 1989 στο Πανεπιστήμιο του Τέξας από τον δρ. Carl Deckard. Χρησιμοποιείται στην παρασκευή εμφυτευμάτων στην οδοντιατρική αλλά και άλλους ιατρικούς τομείς για την ποικιλία υλικών που διατίθενται για χρήση μέσω αυτής και για τη σταθερότητα του τελικού αποτελέσματος. Άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα της SLS είναι το μειωμένο κόστος το οποίο προκύπτει από την απουσία ανάγκης υποστηρικτικού μηχανισμού του παραγόμενου εμφυτεύματος εντός του εκτυπωτή SLS, καθώς και η παραγωγή αντικειμένων πολύπλοκης γεωμετρίας με ακρίβεια της τάξης μερικών μικρομέτρων. [6]

Για την πυροσυσσωμάτωση χρησιμοποιούνται εκτυπωτές SLS οι οποίοι αποτελούνται από τα παρακάτω κύρια εξαρτήματα:

- ▶ Δεξαμενή Παροχής Σκόνης

- ▶ Λεπίδα Επικάλυψης
- ▶ Πηγή Laser
- ▶ Κάτοπτρο Σάρρωσης
- ▶ Πλατφόρμα Εκτύπωσης

καθώς και λοιπά εξαρτήματα που σχετίζονται με το laser όπως οι φακοί εστίασης και το κάτοπτρο που χρησιμοποιούμε για την εστίαση και την καθοδήγηση του αντίστοιχα. Το εσωτερικό ενός εκτυπωτή SLS φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 2.1 [34]:



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση εκτυπωτή SLS [34]

2.2.2 Η διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης Selective Laser Sintering

Όμοια με τις άλλες αυτοματοποιημένες τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης, η επιλεκτική πυροσυσσωμάτωση ξεκινά με τη δημιουργία ενός ψηφιακού μοντέλου σε τρεις διαστάσεις του επιθυμητού εμφυτεύματος με τη βοήθεια ενός συστήματος CAD (Computer Aided Design). Με μαγνητική και αξονική τομογραφία, σαρώνουμε το αντικείμενο που θέλουμε να παράξουμε, και τα δεδομένα που προκύπτουν, δίνονται σε συστήματα CAD τα οποία συναρμολογούν το τρισδιάστατο εμφύτευμα δημιουργώντας και προσθέτοντας στρώματα δύο διαστάσεων κατάλληλου σχήματος. Έτσι το πρόβλημα της δημιουργίας ενός σχεδίου τριών διαστάσεων ανάγεται σε πρόβλημα δημιουργίας πολλών δισδιάστατων σχημάτων. Ύστερα από τη δημιουργία του ψηφιακού μοντέλου ξεκινά η διαδικασία

της πυροσυσσωμάτωσης του υλικού.[2]

Η διαδικασία εντός του εκτυπωτή ξεκινά από την δεξαμενή τροφοδοσίας η οποία παρέχει μια αρχική ποσότητα του υλικού που χρησιμοποιείται. Το υλικό αυτό είναι σε μορφή σκόνης και θα πρέπει να βρίσκεται σε κατάλληλες συνθήκες πυκνότητας και θερμοκρασίας για να συμβεί η πυροσυσσωμάτωση. Η αρχική ποσότητα σκόνης στη συνέχεια απλώνεται ομοιόμορφα, με τη χρήση μιας λεπτής λεπίδας επικάλυψης, στην επιφάνεια της πλατφόρμας εκτύπωσης. Η στρώση του υλικού έχει συνήθως πάχος περίπου 100 μm και η ομοιόμορφη κατανομή της είναι κρίσιμης σημασίας για τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού αποτελέσματος. Στη συνέχεια, το υπολογιστικό σύστημα ελέγχου, ακολουθώντας το ψηφιακό μοντέλο που δημιουργείται στην αρχή της διαδικασίας, καθοδηγεί μέσω του κατόπτρου τη δέσμη του laser έτσι ώστε να σαρώσει την επιφάνεια του επιπέδου σκόνης στα σημεία τα οποία σχηματίζουν το εκάστοτε δυσδιάστατο στρώμα. Το laser που χρησιμοποιείται στην τεχνική SLS είναι συνήθως αερίου CO_2 χαμηλής ισχύος (7W) για κατασκευή κυρίως αντικειμένων από πολυμερή (που εμφανίζουν απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος), ωστόσο ανάλογα την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί laser Nd:YAG η και laser οπτικών ινών για την κατασκευή συμπαγών μεταλλικών δομών και κεραμικών αντικειμένων υψηλών αντοχών.

Η σάρωση του στρώματος σκόνης από το laser έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας στα άτομα του υλικού. Η ενέργεια που μεταφέρεται στην τεχνική SLS είναι τόσο ώστε το υλικό να μην λιώσει τελείως αλλά και αρκετή για να επιτευχθεί η επιθυμητή πυροσυσσωμάτωση. Η επιτυχία αυτής εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων οι οποίοι εξετάζονται αναλυτικότερα στη συνέχεια. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε δυσδιάστατο στρώμα του ψηφιακού μοντέλου, καθώς μετά τη σάρωση ενός στρώματος από το laser, η πλατφόρμα εκτύπωσης μετακινείται προς τα κάτω και η δεξαμενή τροφοδοσίας προμηθεύει νέο υλικό μέσω της κινούμενη λεπίδας η οποία απλώνει νέο στρώμα της σκόνης.[7] [4] [8]

2.2.3 Παράμετροι της διαδικασίας τρισδιάστατης εκτύπωσης Selective Laser Sintering

Οι βασικές παράμετροι για την επιτυχία της διεργασίας μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες[34]:

- ▶ Παράμετροι της Δέσμης laser: ισχύς, διάμετρος κηλίδας
- ▶ Παράμετροι Σάρωσης: ταχύτητα, βήμα σάρωσης
- ▶ Παράμετροι της Σκόνης: σχήμα κόκκων, μέσο μέγεθος, κοκκομετρική κατανομή, πάχος στρώσης

Παράμετροι και των τριών κατηγοριών επηρεάζουν με περισσότερους από έναν τρόπους την ποιότητα του αποτελέσματος. Αρχικά η ισχύς του laser, η ταχύτητα σάρωσης, η διάμετρος κηλίδας και το πάχος της στρώσης, είναι παράμετροι οι οποίες ευθύνονται

για την ενέργεια πυροσυσσωμάτωσης και το βάθος διείσδυσης στην σκόνη. Τα δύο τελευταία μεγέθη είναι μερικά από αυτά που καθορίζουν την τελική πυκνότητα του υλικού. Από τις προαναφερθείσες παραμέτρους, η ταχύτητα σάρωσης της δέσμης και η προσφερόμενη ισχύς θα πρέπει να ρυθμίζονται λαμβάνοντας υπ' όψη τις θερμικές ιδιότητες και τους δείκτες απορρόφησης του υλικού που χρησιμοποιούμε.

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος είναι το βήμα σάρωσης, το οποίο ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών τροχιών σάρωσης με το laser, και επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της ζώνης πυροσυσσωμάτωσης. Μεγάλο βήμα σάρωσης μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό κενών και μειωμένη πυκνότητα, ενώ ένα μικρό βήμα μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό χονδροειδών κόκκων, η οποία επηρεάζει την απόδοση του τελικού προϊόντος. Τόσο οι αρχικές παράμετροι (ισχύς του laser, ταχύτητα σάρωσης), όσο και το βήμα σάρωσης επηρεάζουν επίσης τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η εφελκυστική αντοχή και το όριο διαρροής των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση της ισχύς του laser και του βήματος σάρωσης. Ωστόσο, η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης ελαττώνει την εφελκυστική αντοχή και το όριο διαρροής. Μια παράμετρος έντασης που χρησιμοποιείται είναι η πυκνότητα ενέργειας του laser (Laser Energy Density LED) ή όγκος ενέργειας (volume energy).

Η πυκνότητα ενέργειας του laser συνδυάζει τέσσερις άλλες κύριες παραμέτρους της διεργασίας: την ισχύ του laser P (W), την ταχύτητα σάρωσης v (mm/s), το βήμα σάρωσης h (mm) και το πάχος στρώσης d (mm). Η LED υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$LED = \frac{P}{v \times h \times d} \quad (2.1)$$

Η LED σχετίζεται με τη σκληρότητα, την μικροδομή και την επιφανειακή μορφολογία του τελικού αποτελέσματος και οι ιδανικές τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 150–200 $J \cdot mm^{-3}$ για την κατασκευή υψηλής ποιότητας αντικειμένων από μεταλλικές σκόνες, π.χ. CoCr, όπως αυτή που θα αναλυθεί στην παρούσα διπλωματική. Τέλος όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο SLS βρίσκονται σε μορφή σκόνης, ελεύθερης ροής, συνήθως σε σφαιρικό σχήμα κόκκων, υψηλής καθαρότητας και μικρού εύρους κοκκομετρικής κατανομής με μικρή τυπική απόκλιση. Το μέσο μέγεθος των κόκκων και η κοκκομετρική κατανομή είναι οι παράμετροι σκόνης που καθορίζουν το ελάχιστο πάχος των διαδοχικών στρωμάτων που σχηματίζουν το αντικείμενο καθώς και την τραχύτητα της επιφάνειάς του. [34] [5]

2.3 Μεταλλικά Κράματα Χρωμίου-Κοβαλτίου

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή οδοντιατρικών εμφυτευμάτων καθορίζουν την επιτυχία της τεχνικής που εφαρμόζεται και την ποιότητα του αποτελέσματος. Μέχρι την δεκαετία του '80 τα κράματα που χρησιμοποιούνταν για εμφυτεύματα είχαν ως βάση ευγενή μέταλλα, τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και την οξειδωση, με συνηθέστερο από αυτά τον χρυσό. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των μετάλλ-

λων αυτών, οδήγησε στην μελέτη νέων κραμάτων από βασικά μέταλλα για την κατασκευή εμφυτευμάτων.

Από τα τέλη του 19ου αιώνα και σύμφωνα με την έρευνα του αμερικανού εφευρέτη Elwood Haynes, ήταν γνωστό ότι τα κράματα χρωμίου-κοβαλτίου έχουν υψηλή τάση διαρροής, και επιπλέον παρουσιάζουν σημαντική ανθεκτικότητα στη μόλυνση από την ατμοσφαιρική σκόνη. Οι ιδιότητες αυτές έχουν πλέον καθιερώσει το χρώμιο και το κοβάλτιο ως συμπληρωματικά συστατικά αυτών των κραμάτων για την παρασκευή οδοντιατρικών εμφυτευμάτων. Στα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται επίσης το μολυβδαίνιο (Mo) και το βολφράμιο (W) με τα οποία βελτιώνονται μερικές από τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων όπως η τάση διαρροής. Μία ακόμη εναλλακτική κράματος από βασικά μέταλλα υπήρξε το κράμα χρωμίου νικελίου. Ωστόσο πλέον το κοβάλτιο προτιμάται έναντι του νικελίου λόγω ανησυχίας σχετικά με τα τοξικά αποτελέσματα που μπορεί να έχει στο ανθρώπινο σώμα η παρατεταμένη έκθεση του Νικελίου στη στοματική κοιλότητα.

Σήμερα είναι γνωστό πως τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου έχουν μία σειρά από ιδιότητες που τα καθιστούν ιδανικά για βιοιατρικές εφαρμογές[9]. Αποτελούν μη μαγνητικά κράματα με υψηλή τάση διαρροής, αντοχή στη θερμότητα και ανθεκτικότητα στην διάβρωση. Επιπλέον είναι εξαιρετικά βιοσυμβατά ενώ το υψηλό μέτρο ελαστικότητας τους παρέχει την απαραίτητη αντοχή σε εφελκισμούς και θλιπτικές τάσεις, απαλάσσοντάς μας από την ανάγκη προσμίξεων, και μειώνοντας έτσι το συνολικό βάρος του κράματος. Τέλος, ένα αισθητικό πλεονέκτημα των εμφυτευμάτων από κράματα κοβαλτίου-χρωμίου είναι η διατήρηση της στιλπνότητάς τους για μεγάλο χρονικό διάστημα[9].

Οι ιδιότητες αυτές προκύπτουν από τη μικροδομή των στοιχείων που χρησιμοποιούνται. Πιο συγκεκριμένα το κοβάλτιο, το οποίο αποτελεί το κύριο στοιχείο του κράματος, βρίσκεται σε μία ασταθή κυβική ενδοκεντρωμένη δομή (face-centered cubic-fcc) και υπό σταθερή και αργή ψύξη μεταβαίνει σε εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας (hexagonal close packed-hcp).

Η δομή fcc είναι υπεύθυνη για την υψηλή τάση διαρροής, τις ελάχιστες δυνατές βλάβες υπό σταθερές επαναλαμβανόμενες τάσεις και την ικανότητα απορρόφησης πιέσεων (μέσω μετάβασης από fcc σε hcp). Το χρώμιο, το οποίο βρίσκεται σε μικρότερη κατά βάρος περιεκτικότητα προστίθεται στο κράμα για την βελτίωση της αντοχής του σε τάσεις μέσω της δημιουργίας καρβιδίων αλλά και την ενδυνάμωσή του η οποία προκύπτει από προσθήκη ατόμων χρωμίου στην κρυσταλλική δομή του κοβαλτίου. Επιπλέον η προσθήκη του χρωμίου συνεισφέρει στην ανθεκτικότητα του κράματος τόσο στη διάβρωση όσο και την οξειδωση[10].

Οι ιδιότητες μερικών κραμάτων κοβαλτίου-χρωμίου που βρίσκονται στην αγορά παρατίθενται στον πίνακα της εικόνας 2.2[9]:

Table 4. Physical properties for Cobalt-Chromium metal to ceramic alloys

Brand Name	Modulus of Elasticity (GPa)	Yield Strength (0.2%) (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Vickers Hardness	CTE*10 ⁻⁶ κκ ⁻¹ (25-500°C)
Wirobond C	220	540	680	11.0	280	14.0
Wirobond LFC	200	660	950	16.0	315	15.9
Genecis II	172	517	N/A	15.0	325	14.4
Vi-Comp	175	448	695	7.7	320	14.2
Callisto CP+	180	780	N/A	10.0	365	14.4
IPS d.SIGN 30	234	520	N/A	6.0	385	14.5
ISO 9693		250		3.0		-

Εικόνα 2.2: Φυσικές ιδιότητες διάφορων κραμάτων CoCr [9]

Υψηλότερης κλινικής σημασίας από τις μηχανικές ιδιότητες ενός κράματος αποτελούν το όριο διαρροής και το ποσοστό ελαστικότητας. Όσο μεγαλύτερο είναι το όριο διαρροής, τόσο δυσκολότερα το προσθετικό επιδέχεται πλαστικές παραμορφώσεις οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην αποκόλληση της πορσελάνης του εμφυτεύματος, ενώ το ποσοστό ελαστικότητας θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα μικρό καθώς έστω και μία μικρή παραμόρφωση, αν είναι μόνιμη, μπορεί να προκαλέσει θραύση της πορσελάνης[9].

Ένα κατάλληλο κράμα κοβαλτίου-χρωμίου περιέχει επιπλέον στοιχεία όπως το μολυβδαίνιο, το βολφράμιο κ.α. τόσο ως συνδετικά όσο και για τον έλεγχο των ιδιοτήτων του. Η σύσταση στο εκάστοτε κράμα, σε ότι αφορά τις τρεις βασικές συνιστώσες του (κοβάλτιο, χρώμιο, μολυβδαίνιο) ποικίλλει σημαντικά. Για το κοβάλτιο συνήθως οι τιμές κυμαίνονται από 33,9% έως 60,2%, για το χρώμιο από 24,1% έως 30,1% ενώ για το μολυβδαίνιο μπορεί να φτάσει έως και 12.7%. Αλλά στοιχεία που προστίθενται συχνά είναι το βολφράμιο το ασβέστιο κ.α. για να αυξηθεί η ρευστότητα, να ελεγχθεί η θερμική διαστολή και να τροποποιηθούν τα χαρακτηριστικά οξειδωσης του τελικού κράματος[9]. Η σύσταση μερικών κραμάτων που διατίθενται στην αγορά δίνεται στον πίνακα της εικόνας 2.3[9].

Table 3. Composition of Co-Cr metal to ceramic alloys

Elements	Wirobond 280*	Wirobond LFC*	Genesis II†	Vi-Comp‡	Callisto CP+§	IPS d.SIGN 30¶
Co	60.2	33.9	52.6	55.80	40.0	60.2
Cr	25.0	28.5	27.5	25.00	21.4	30.1
Mo	4.8	5.0		3.00	12.7	<1.00
W	6.2		12.0	5.00	<1.00	
Si	<1.0	<1.0	<1.0	<1.00		<1.00
Fe		30.0	<1.0			<1.00
Ga	2.9		2.5	7.50		3.9
Cu			<1.0			
Mn	<1.0	1.0				
N		<1.0				
Al						<1.00
B					<1.00	<1.00
Ta			<1.0		<1.00	
Pd					25.0	
Ru			2.5			
Nb		<1.0	<1.0	3.00		3.2
Li						<1.00
C		<1.0				

Εικόνα 2.3: Συνήθης σύσταση διάφορων κραμάτων CoCr [9]

Τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα Δ.Ε. προέρχονται από κράματα για τρισδιάστατη εκτύπωση. Οι εταιρείες που παρέιχαν το υλικό που πρόκειται να αναλυθεί στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής, δραστηριοποιούνται στη βιομηχανία της οδοντιατρικής και εκτυπώνουν μεταλλικά εμφυτεύματα στην Ελλάδα. Η βιβλιογραφική έρευνα των προμηθευτών τέτοιων κραμάτων για οδοντιατρική χρήση έδειξε ότι η σύστασή τους περιορίζεται στα στοιχεία: Co, Cr, W, Mo, Si ενώ τα συνήθη μέταλλα έχουν συγκέντρωση μικρότερη από 1%. Στον πίνακα της εικόνας 2.4 παρουσιάζεται η σύσταση των κραμάτων για τρισδιάστατη εκτύπωση της εταιρείας Scheftner dental alloys [38]:

Composition in percent by mass:		Composition in percent by mass:	
Co	63,9%	Co	59%
Cr	24,7%	Cr	25%
W	5,4%	W	9,5%
Mo	5,0%	Mo	3,5%
Si	1,0%	Si	1%
C,Fe,Mn,N	<1%	C,Fe,Mn,N	<1%

Εικόνα 2.4: Συνήθης σύσταση κόνεων CoCr για SLS [38]

Αντίστοιχα οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των αντίστοιχων μειγμάτων φαίνονται στον πίνακα της εικόνας 2.5 [38].

Technical properties* *:

Proof stress (Rp 0.2)	720-1130MPa
Ultimate tensile strength	990-1250MPa
Elongation	2-10%
Elastic modulus	195-200GPa
Vickers hardness	345-490 HV 10
Density	8.8g/cm ³
Melting range	1305-1400° C
CTE (20-600° C)	14.4 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Laser weldable	Yes

Technical properties :

Proof stress (Rp 0.2)	1210MPa
Ultimate tensile strength	1440MPa
Elongation	3%
Elastic modulus	230GPa
Vickers hardness	540HV 10
Density	8,7g/cm ³
CTE (25-500° C)	14,1 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Laser weldable	Ja

Εικόνα 2.5: Ιδιότητες κόνεων για SLS [38]

Όπως φαίνεται απο τους παραπάνω πίνακες, ακόμα και μικρές αλλαγές στην συγκέντρωση των στοιχείων μπορεί να επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του τελικού αποτελέσματος.

Κεφάλαιο 3

Τεχνική Ανάλυσης Δειγμάτων με Φθορισμό Ακτίνων-Χ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια σύντομη αναφορά στη θεωρία των ακτίνων-Χ, και στη συνέχεια, μια εισαγωγή στην τεχνική XRF. Αρχικά θα παρουσιαστεί η προέλευσή των ακτίνων-Χ μέσα από φαινόμενα όπως η ακτινοβολία πεδησης και η σύλληψη ηλεκτρονίου, έως τις αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-Χ με την ύλη όπως το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και τα διάφορα είδη σκεδάσεων (Rayleigh, Compton). Στη συνέχεια θα γίνει μια σύντομη περιγραφή της τεχνικής Φθορισμού των ακτίνων-Χ (X-Ray Fluorescence - XRF) και των απαραίτητων συνιστωσών των διατάξεων που χρησιμοποιούνται στην εν λόγω τεχνική, όπως η μηχανή παραγωγής των ακτίνων και η ανιχνευτική διάταξη [11].

3.1 Ακτίνες-Χ

Οι ακτίνες Χ αποτελούν ιοντίζουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της οποίας το μήκος κύματος κυμαίνεται μεταξύ 0,1 nm και 10 nm. Η ανακάλυψή τους το 1896 από το Γερμανό φυσικό Wilhelm Röntgen αποτέλεσε τη βάση για πολλές εφαρμογές στην ιατρική, τη βιομηχανία και την επιστήμη. Στον τομέα της ιατρικής σήμερα μέθοδοι τομογραφίας που χρησιμοποιούν ακτίνες-Χ δίνουν τη δυνατότητα απεικόνισης ολόκληρου του ανθρώπινου σώματος σε τρεις διαστάσεις, παρέχοντας έτσι ένα σημαντικό εργαλείο στην έγκαιρη διάγνωση και αντιμετώπιση πλήθους ασθενειών. Επιπλέον η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-Ray Dispersion- XRD) βρίσκει εφαρμογή τόσο στην ιατρική, όπου χρησιμοποιείται στην παραγωγή νέων φαρμακευτικών σκευασμάτων, όσο και σε βιομηχανικές διεργασίες καθώς με αυτήν μπορούμε να μελετήσουμε ιδιότητες υλικών που σχετίζονται με την κρυσταλλική δομή τους. Τέλος η τεχνική XRF ενδείκνυται για τη μη καταστροφική ανάλυση της χημικής σύστασης υλικών, γεγονός που την καθιστά ιδανική για την μελέτη ιδιοτήτων των υλικών αλλά και για βιομηχανικές εφαρμογές όπως η τεχνική της λιθογραφίας, η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων

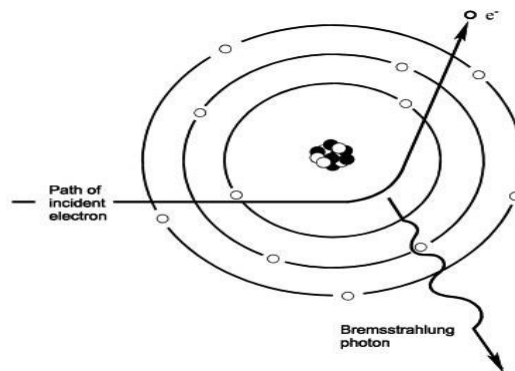
και για μελέτη ιστορικών έργων τέχνης και κειμηλίων. Συμπερασματικά, δεδομένης της χρησιμότητάς τους σε πλήθος καίριων τομέων, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τους φυσικούς νόμους που περιγράφουν τις ακτίνες-X, ούτως ώστε να μπορούμε να εκμεταλλευτούμε πλήρως τις δυνατότητές τους.[12]

3.1.1 Προέλευση των Ακτίνων-X

Αρχικά εξετάζονται οι μηχανισμοί μέσα από τους οποίους παράγονται ακτίνες-X. Οι δύο βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η ακτινοβολία πέδησης, η οποία προκύπτει από την επιβράδυνση ηλεκτρονίων καθώς αυτά προσεγγίζουν τον πυρήνα ενός ατόμου, και η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας, η οποία εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση ενός ιονισμένου ατόμου. Οι μέθοδοι αυτές παρατίθενται αναλυτικότερα στη συνέχεια.

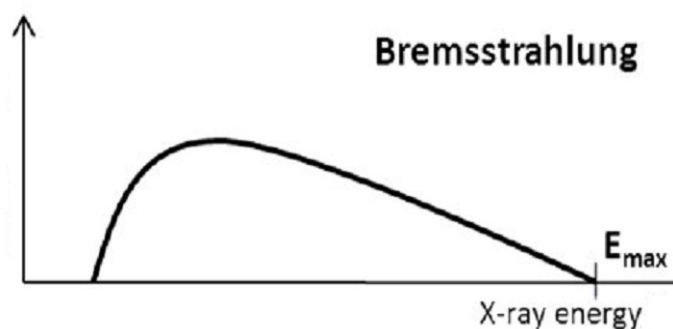
3.1.1.1 Ακτινοβολία Πέδησης

Όταν ένα ηλεκτρόνιο ενέργειας E διαπερνά ένα υλικό, χάνει μέρος της ενέργειάς του μέσω της αλληλεπίδρασής του με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, με αποτέλεσμα να επιβραδύνει και να αλλάζει η ευθύγραμμη πορεία του (βλ. σχήμα εικόνας 3.1). Η ξαφνική αυτή επιβράδυνση έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ενέργειας, η οποία ονομάζεται ακτινοβολία πέδησης ή ακτινοβολία Bremsstrahlung [13].



Εικόνα 3.1: Ακτινοβολία Bremsstrahlung [13]

Σε κάθε μία αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα ατομικά, τα πρώτα είναι δυνατό να εκπέμψουν ενέργεια μικρότερη ή ίση με E και άρα το παραγώμενο φάσμα της ακτινοβολίας πέδησης αποτελείται από φωτόνια ομοίου εύρους ενεργειών. Ένα τυπικό διάγραμμα συνεχούς φάσματος ακτινοβολίας πέδησης παρατίθεται στην εικόνα[35]:

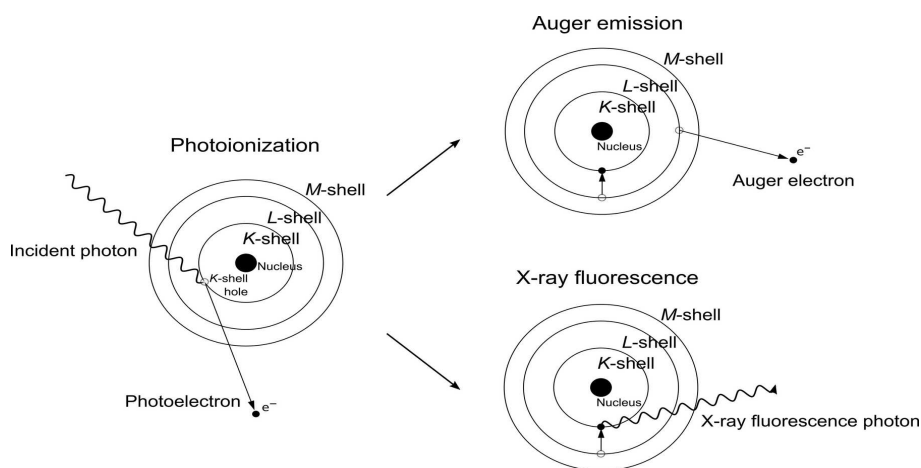


Εικόνα 3.2: Διάγραμμα έντασης ακτινοβολίας Bremsstrahlung [35]

Η καμπύλη του διαγράμματος στην εικόνα 3.2 παρουσιάζει μέγιστο όταν τα παραγόμενα φωτόνια έχουν ενέργεια ίση με $1,5-2 \cdot \lambda_{min}$ όπου λ_{min} είναι το ελάχιστο δυνατό μήκος κύματος των παραγόμενων φωτονίων και ορίζεται ως ο αντίστροφος της μέγιστης ενέργειας των πρωτογενών ηλεκτρονίων, δηλαδή της ενέργειας E . [14]

3.1.1.2 Χαρακτηριστική Ακτινοβολία

Κατά τη σύγκρουση ενός σωματιδίου υψηλής ενέργειας, όπως για παράδειγμα ένα ηλεκτρόνιο, με τα ηλεκτρόνια των ατόμων ενός δείγματος είναι δυνατό κάποιο από τα ατομικά ηλεκτρόνια να μεταφερθεί σε ανώτερη ενεργειακά ηλεκτρονιακή στιβάδα (διέγερση) ή ακόμα και να διαφύγει από το άτομο (ιονισμός). Το διεγερμένο (ή εκπεμπόμενο) ηλεκτρόνιο ονομάζεται και φωτοηλεκτρόνιο, και η διαδικασία αυτή οδηγεί στη δημιουργία μίας κενής θέσης στις ηλεκτρονιακές στιβάδες του ατόμου με αποτέλεσμα το ίδιο να βρίσκεται σε μία ασταθή κατάσταση. Το άτομο επανέρχεται σε σταθερή κατάσταση με δύο τρόπους: τον φθορισμό και το φαινόμενο Auger, βλ. εικόνα 3.3 [15].



Εικόνα 3.3: Φαινόμενα Auger και φθορισμού [15]

Το φαινόμενο Auger συμβαίνει όταν η διαφορά ενέργειας της αρχικής και της τελικής κατάστασης του διεγερμένου ηλεκτρονίου μεταφέρεται σε κάποιο ασθενώς συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο του ατόμου, το οποίο και εκπέμπεται. Το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger, ενώ το ομώνυμο φαινόμενο, από το οποίο δεν προκύπτει χαρακτηριστική ακτινοβολία, είναι πιθανότερο να συμβεί όταν ο ατομικός αριθμός του ατόμου-στόχου είναι μικρός.

Το φαινόμενο Auger παρατηρείται και στην σύλληψη ηλεκτρονίου, κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας K ή L απορροφάται από ένα πρωτόνιο. Το αποτέλεσμα της απορρόφησης αυτής είναι αφενός η παραγωγή ενός νετρονίου και ενός νετρίνου, και αφετέρου η διέγερση του ατόμου καθώς δημιουργείται μια κενή θέση σε μία από τις K και L στιβάδες. Η αποδιέγερση που ακολουθεί συνήθως οδηγεί στην εκπομπή ενός ηλεκτρονίου Auger.[12]

3.1.1.3 Φθορισμός ακτίνων X

Η μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από μια στιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας σε στιβάδα όπου έχει δημιουργηθεί ένα κενό ονομάζεται Φθορισμός. Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην ηλεκτρονιακή στιβάδα από την οποία το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει και την στιβάδα στην οποία καταλήγει, εκπέμπεται με τη μορφή ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται Χαρακτηριστική καθώς η ενέργειά της είναι ανάλογη της διαφοράς ενέργειας των διάφορων ηλεκτρονιακών στιβάδων του εκάστοτε ατόμου του στόχου. Οι περισσότερες μεταπτώσεις που μπορούν να συμβούν προκύπτουν από τους κανόνες επιλογής της κβαντικής φυσικής για τον κύριο κβαντικό αριθμό, τον αζιμουθιακό και τον κβαντικό αριθμό της συνολικής στροφορμής του ηλεκτρονίου. Χρησιμοποιώντας τους κανόνες αυτούς οι μεταπτώσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την αρχική και την τελική στιβάδα του ηλεκτρονίου όπως φαίνεται στον πίνακα της εικόνας 3.4[14]

Κάθε χαρακτηριστική ακτινοβολία προσδιορίζεται από ένα γράμμα (K, L,M) που δηλώνει την στιβάδα στην οποία υπήρχε το κενό, και ένα δεύτερο γράμμα, το οποίο μας δείχνει τη στιβάδα (α,β,γ) από την οποία ξεκινά η μετάπτωση, όπως φαίνεται στον πίνακα της εικόνας 3.4. Μία επιπλέον πληροφορία που δίνεται από τον αριθμό που προστίθεται στον δείκτη, είναι η υποστιβάδα από την οποία αποδιεγείρεται το ηλεκτρόνιο και καταλήγει στη στιβάδα στην οποία είχε δημιουργηθεί κενή θέση. Στην παρούσα Δ.Ε. ακολουθήθηκε η ονομασία χαρακτηριστικών ακτίνων κατά Siegbahn. Η μέλετη των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών, αν και πολύ χρήσιμη σε αναλυτικές τεχνικές, φέρει μερικά πιθανά σφάλματα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι δυνατές αποδιεγέρσεις καθορίζονται από τους κανόνες επιλογής της κβαντικής μηχανικής. Ωστόσο υπάρχουν μερικές περιπτώσεις όπου μια απαγορευμένη θεωρητικά μετάπτωση παρατηρείται, για παράδειγμα σε εξωτερικές στιβάδες ενός ατόμου, όπου η διαφορά ενέργειάς τους είναι σημαντικά μικρή. Επιπλέον κατά το φαινόμενο του διπλού ιονισμού, όπου στο χρονικό διάστημα μεταξύ της διέγερσης και της αποδιέγερσης ενός ιονισμένου ατόμου συμβαίνει ένας δεύτερος ιονισμός, παράγονται ακτινοβολίες με διαφορετικές ενέργειες από τις χαρακτηριστικές. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε σφάλματα στην ποιοτική ανάλυση ενός υλικού. [14]

<i>Series</i>	<i>IUPAC name</i>	<i>Siegbahn name</i>
K-lines	K-L ₃	K _{α1}
	K-L ₂	K _{α2}
	K-M ₃	K _{β1}
	K-M ₂	K _{β3}
L ₃ -lines	L ₃ -M ₅	L _{α1}
	L ₃ -M ₄	L _{α2}
	L ₃ -N _{5,4}	L _{β2,15}
	L ₃ -M ₁	L ₁
	M ₃ -N ₁	L _{β6}
L ₂ -lines	L ₂ -M ₄	L _{β1}
	L ₂ -N ₄	L _{γ1}
	L ₂ -M ₁	L _η
	L ₂ -O ₁	L _{γ6}
L ₁ -lines	L ₁ -M ₃	L _{β3}
	L ₁ -M ₂	L _{β4}
	L ₁ -N ₃	L _{γ3}
	L ₁ -N ₂	L _{γ2}
M-lines	M ₅ -N ₇	M _{α1}
	M ₅ -N ₆	M _{α2}
	M ₅ -N ₆	M _β

Εικόνα 3.4: Πίνακας ονομασίας χαρακτηριστικών ακτινοβολιών [14]

3.1.2 Αλληλεπιδράσεις με την Ύλη

Μια ακτίνα-Χ, καθώς διεισδύει σε ένα υλικό, αλληλεπιδρά με τα άτομα του με μια σειρά από μηχανισμούς που θα εξετάσουμε στην υποενότητα αυτή. Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της είναι η απώλεια ενέργειάς της και η παραγωγή μιας δευτερογενούς ακτίνας. Η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας ακολουθεί τον εξής νόμο εξασθένησης:

$$I(x) = I_0 \times e^{-\mu x} \quad (3.1)$$

Όπου:

- ▶ x : η απόσταση που διανύει η ακτίνα μέσα στο υλικό
- ▶ I : η ένταση της ακτίνας
- ▶ μ : ο ολικός γραμμικός συντελεστής απορρόφησης

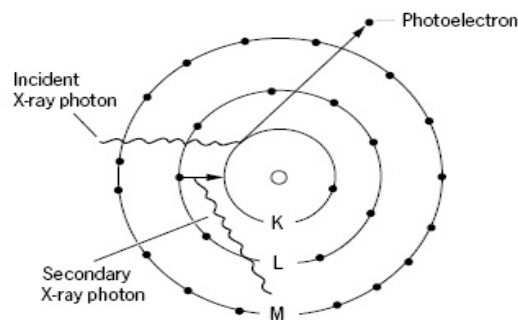
Η ακτίνα λόγω αυτής της απώλειας ενέργειας είτε εξέρχεται από το υλικό με σημαντικά μειωμένη ενέργεια είτε απορροφάται πλήρως από το ίδιο[11]. Οι μηχανισμοί εξασθένησης είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, η ελαστική και ανελαστική σκέδαση και το φαινόμενο της δίδυμης γένεσης, και περιγράφονται ο καθένας αναλυτικότερα στη συνέχεια.

3.1.2.1 Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ονομάζεται την αλληλεπίδραση μίας πρωτογενούς ακτίνας X με ένα ηλεκτρόνιο ισχυρά συνδεδεμένο με το άτομο (δηλαδή εσωτερικής ηλεκτρονιακής στιβάδας). Εάν η πρωτογενής ακτίνα που προσπίπτει στο άτομο έχει ενέργεια $E_{electron}$ μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ατομικών ηλεκτρονίων E_{X-Ray} τότε μέρος αυτής δαπανάται για να εκπεμφθούν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από αυτά ενώ η υπόλοιπη μεταφέρεται στα ίδια ηλεκτρόνια με τη μορφή κινητικής ενέργειας $E_{kinetic}$ όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_{kinetic} = E_{X-Ray} - E_{electron} \quad (3.2)$$

Η διαδικασία αυτή δημιουργεί μια ασταθή κατάσταση του ατόμου, η οποία επανέρχεται με την αποδιέγερσή του, και την εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου Auger ή την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας. Η πιθανότητα ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης να είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο μεγιστοποιείται όταν η ενέργεια της πρωτογενούς ακτίνας X είναι παραπλήσια με την ενέργεια σύνδεσης της ηλεκτρονιακής στιβάδας στην οποία βρίσκεται το ατομικό ηλεκτρόνιο με το οποίο αλληλεπιδρά, βλ. σχήμα εικόνας 3.5.[16], [21]



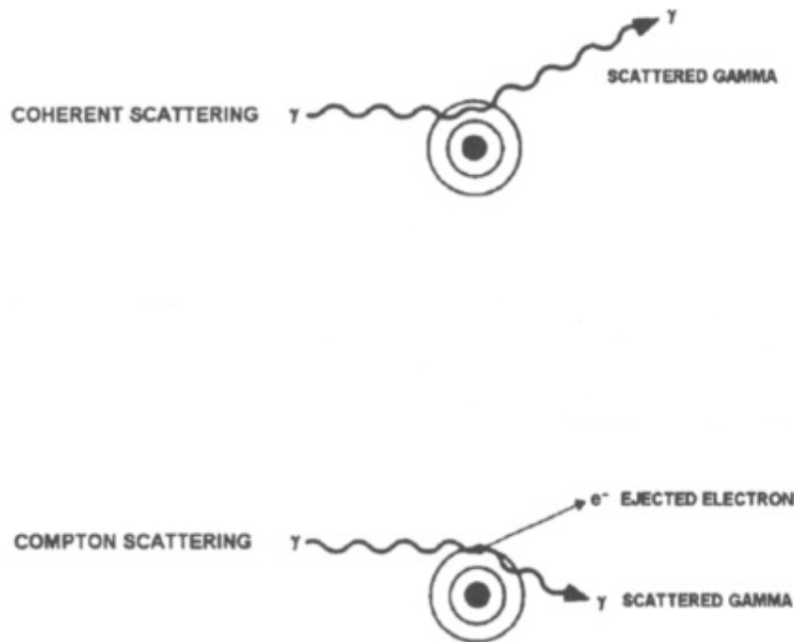
Εικόνα 3.5: Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο [16]

3.1.2.2 Ελαστική και Ανελαστική Σκέδαση

Μία ακτίνα X μπορεί να αλληλεπιδράσει με ένα άτομο χωρίς να παράγεται χαρακτηριστική ακτινοβολία. Στην περίπτωση αυτή τα εισερχόμενα φωτόνια συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου και σκεδάζονται. Οι σκεδάσεις της ακτινοβολίας διακρίνονται σε ελαστικές και μή-ελαστικές. Στην περίπτωση της ανελαστικής (incoherent) σκέδασης η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα ασθενώς συνδεδεμένο περιφερειακό ηλεκτρόνιο, το οποίο απορροφά μέρος της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτίνας X και εκπέμπεται από το άτομο. Η σκέδαση αυτή ονομάζεται και σκέδαση Compton (Incoherent), ενώ το ηλεκτρόνιο που διαφεύγει συχνά αναφέρεται ως ηλεκτρονίο Compton. Οι ενέργειες της

σκεδαζόμενη ακτινοβολία και του ηλεκτρονίου Compton είναι συναρτήσεις των γωνιών σκέδασής τους.[16]

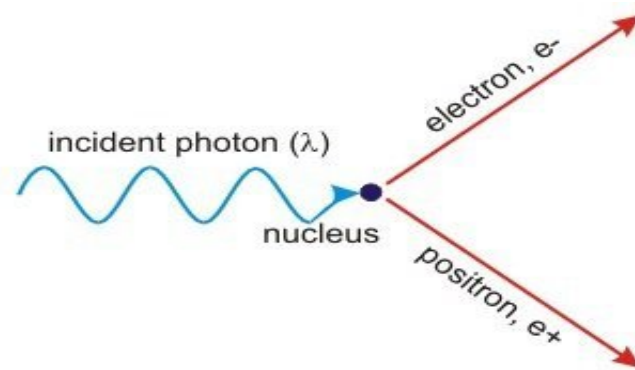
Η ελαστική σκέδαση, ή αλλιώς σκέδαση Rayleigh (Coherent), είναι αυτή όπου η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει ενέργεια ίση με τη σκεδαζόμενη. Στον μηχανισμό αυτό η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται από ηλεκτρόνια ισχυρά συνδεδεμένα με το άτομο, τα οποία εκτελούν ταλάντωση ανάλογου μήκους κύματος, με αποτέλεσμα να εκπέμπουν ακτίνες-Χ ίσης ενέργειας με αυτήν της προσπίπτουσας, βλ. σχήμα εικόνας 3.6.[16], [17]



Εικόνα 3.6: Ελαστική και ανελαστική σκέδαση [17]

3.1.2.3 Δίδυμη Γένεση

Η δίδυμη γένεση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο η ενέργεια μίας πρωτογενούς ακτίνας-Χ αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα ενός ατόμου ο οποίος απορροφά την ενέργειά της, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους σωματιδίου-αντισωματιδίου, συνήθως ενός ηλεκτρονίου και ενός ποζιτρονίου. Η αντίστροφη διαδικασία της δίδυμης γένεσης είναι η εξαΰλωση ποζιτρονίου, το οποίο αλληλεπιδρώντας με ένα ηλεκτρόνιο παράγει ένα ζεύγος ακτίνων-γ (φωτόνια), ενέργειας ίσης με τη μάζα των δύο σωματιδίων. Για να λάβει χώρα ο μηχανισμός αυτός πρέπει η ενέργεια της πρωτογενούς ακτίνας-Χ να είναι μεγαλύτερη από τη μάζα ηρεμίας των δύο παραγόμενων σωματιδίων, ενώ εάν υπάρχει περίσσεια ενέργειας, αποδίδεται ως κινητική σε αυτά. Επομένως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να συμβεί η δίδυμη γένεση σε αντίθεση με τους προηγούμενους μηχανισμούς είναι μεγάλη, ωστόσο για ακτίνες ενέργειας που ξεπερνούν τα 100MeV γίνεται ο αποκλειστικός μηχανισμός αλληλεπίδρασης της ακτίνας με την ύλη, βλ. σχήμα εικόνας 3.7. [22] [23]



Εικόνα 3.7: Δίδυμη γένεση [23]

3.2 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X

Η τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X ανήκει στις μη καταστρεπτικές τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τη μελέτη πρώτων υλών καθώς και βιολογικών, ιατρικών και περιβαλλοντικών δειγμάτων σε τομείς όπως:

- ▶ βιομηχανία
- ▶ αρχαιολογία
- ▶ ιατροδικαστική

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X χρησιμοποιεί πρωτογενείς ακτίνες-X που καθώς προσπίπτουν στο προς ανάλυση δείγμα παράγουν χαρακτηριστική ακτινοβολία, από την οποία ταυτοποιούνται τα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα-στόχο. Διακρίνουμε τη φασματοσκοπία ακτίνων-X σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής των πρωτογενών ακτίνων[18]:

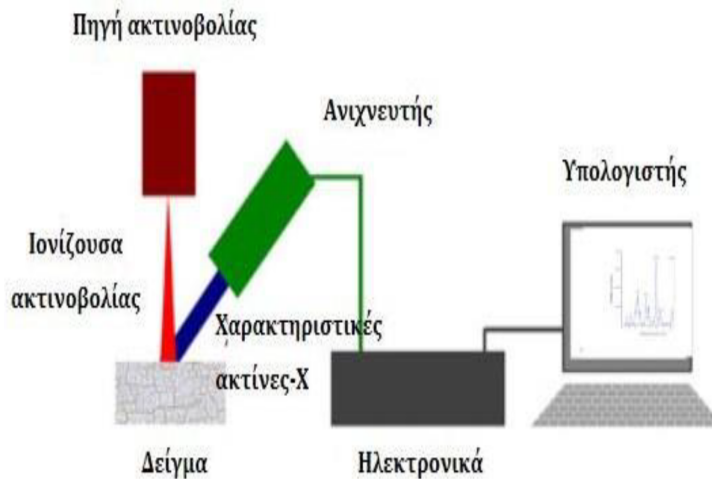
- ▶ XRF (X-Ray Fluorescence) όπου η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι ακτίνα-X
- ▶ PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) όπου η διεγείρουσα ακτινοβολία αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια

Επιπλέον διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος το οποίο καταγράφεται για να γίνει η ανάλυση του στόχου:

- ▶ WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) όπου καταγράφονται τα μήκη κύματος των φθοριζουσών ακτινοβολιών μέσω της περίθλασής τους από ειδικό κρύσταλλο

- EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) όπου καταγράφονται οι διαφορετικές χαρακτηριστικές ενέργειες των φθορίζουσών ακτινοβολιών που εκπέμπουν τα άτομα του δείγματος-στόχου.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η EDXRF η οποία για λόγους συντομίας στη συνέχεια θα αναφέρεται απλά ως XRF. Με την XRF, μπορεί να προσδιοριστεί τόσο η ποιοτική σύσταση ενός δείγματος όσο και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που περιέχει (ποσοτικός προσδιορισμός). Για την ανάλυση με XRF, χρησιμοποιείται ειδική διάταξη η οποία περιλαμβάνει, όπως φαίνεται και στο σχήμα της εικόνας 3.8, μια μηχανή παραγωγής της διεγείρουσας ακτινοβολίας (θάλαμος ακτίνων-X), έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας-X με τα απαραίτητα ηλεκτρονικά για την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών και τέλος τη θέση στήριξης του δείγματος, φίλτρα ακτίνων-X και κατευθυντές δέσμης φωτονίων. [24]



Εικόνα 3.8: Διάταξη τεχνικής XRF [24]

3.2.1 Παραγωγή Ακτίνων-X

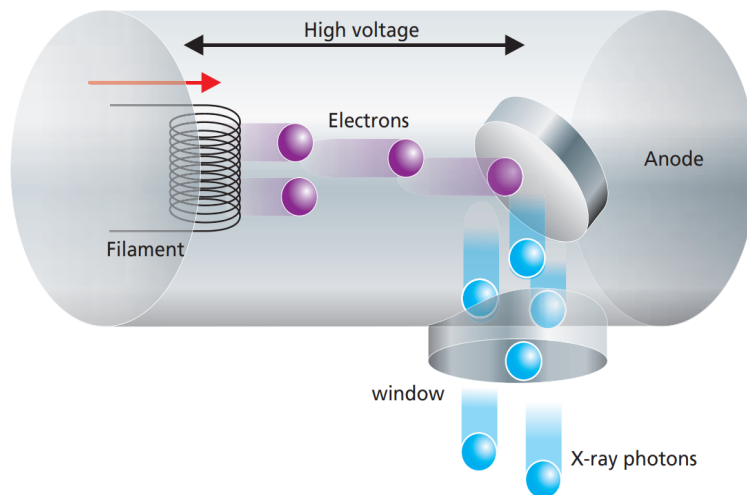
Για να υπάρξει φθορισμός του δείγματος χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί παραγωγής διεγείρουσας ακτινοβολίας η οποία μπορεί να είναι είτε δέσμες φωτονίων είτε φορτισμένα σωματίδια (πρωτόνια, ηλεκτρόνια, σωματίδια-α). Η πρωτογενής ακτίνα-X συνήθως προέρχεται από ραδιοϊσοτοπικές πηγές, από επιταχυντικές διατάξεις, ή από λυχνίες ακτίνων X:

1) Ραδιενεργές πηγές σωματιδίων-α,β ή ακτινοβολίας-γ μπορούν να προκαλέσουν διέγερση των ατόμων του στόχου. Τα σωματίδια-α χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση ατόμων χαμηλού ατομικού αριθμού Z καθώς κατά την αλληλεπίδρασή τους, οι αποδιεγέρσεις της K στιβάδας είναι σημαντικά πιθανότερες, με αποτέλεσμα να παράγεται ένα πολύ καθαρό φάσμα χαρακτηριστικών ακτίνων. Επιπλέον οι πηγές σωματιδίων-β

είτε άμεσα είτε μέσω παραγωγής συνεχούς ακτινοβολίας πέδησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μηχανισμός διέγερσης των ατόμων. Τέλος μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη πηγές ακτίνων- γ ή -X των οποίων ο κύριος μηχανισμός είναι η σύλληψη ηλεκτρονίου. Η σύλληψη ηλεκτρονίου, όπως προαναφέρθηκε οδηγεί στη διέγερση ενός ατόμου το οποίο κατά την αποδιέγερσή του εκπέμπει ακτινοβολία-X ή γ που με τη σειρά της χρησιμοποιείται για το φθορισμό των ατόμων του στόχου. [19]

II) Ένα εξίσου σημαντικό εργαλείο με τις ραδιοϊσοτοπικές πηγές στην παραγωγή πρωτογενών ακτίνων είναι οι επιταχυντές σωματιδίων όπως το σύγχροτρον. Σε αυτούς, φορισμένα και ελαφρά σωματίδια επιταχύνονται σε ταχύτητες που πλησιάζουν την ταχύτητα του φωτός και με την επιβολή μαγνητικού πεδίου στον επιταχυντή αλλάζουν κατεύθυνση, με αποτέλεσμα την εκπομπή της λεγόμενης ακτινοβολίας συγχρότρου. Το φάσμα της ακτινοβολίας αυτής είναι συνεχές, και έχουμε τη δυνατότητα να ρυθμίσουμε με ακρίβεια την ένταση και τη συχνότητά της, γεγονός που την καθιστά εξαιρετικά χρήσιμη στη μελέτη της ύλης.

III) Η μηχανή παραγωγής διεγείρουσας ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα διπλωματική εργασία είναι ένας θάλαμος παραγωγής ακτίνων-X. Ο θάλαμος ακτίνων-X αποτελείται από ένα θερμαινόμενο σύρμα, το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος, και έναν μεταλλικό στόχο, ο οποίος λειτουργεί ως άνοδος, μέσα σε έναν σωλήνα υψηλού κενού. [16]



Εικόνα 3.9: Θάλαμος ακτίνων X [16]

Θερμαίνοντας το σύρμα με ηλεκτρικό ρεύμα εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται προς την άνοδο με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού σε ολόκληρο το σωλήνα κενού (βλ. σχήμα εικόνας 3.9). Καθώς προσπίπτουν στο υλικό της ανόδου, αλληλεπιδρούν με τα άτομα με τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν προηγουμένως, με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινοβολίας πέδησης (συνεχές φάσμα) και χαρακτηριστικών ακτίνων-X (γραμμικό φάσμα), οι ενέργειες των οποίων εξαρτώνται από το υλικό που αποτελεί την άνοδο. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία εξέρχεται από τον σωλήνα μέσω ενός ειδικού παραθύρου και δρα ως διεγείρουσα ακτινοβολία. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του σωλήνα είναι η δυνατότητα μορφοποίησης του φάσματος των παραγόμενων ακτίνων μέσω των ρυθμί-

σεων [16]:

- I) του δυναμικού που επιταχύνει τα ηλεκτρόνια.
- II) του ρεύματος που θερμαίνει την κάθοδο

3.2.2 Ανιχνευτές ακτίνων-Χ

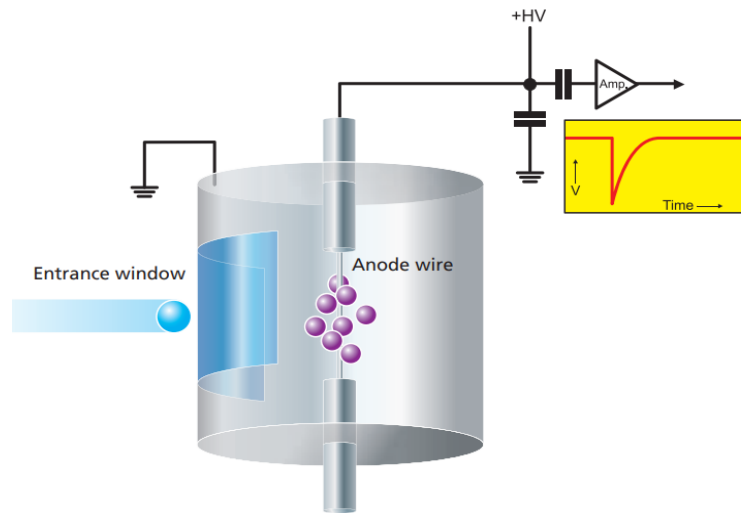
Όπως κάθε ανιχνευτής ακτινοβολίας έτσι και οι ανιχνευτές ακτίνων-Χ λειτουργούν μετατρέποντας την ενέργεια των εισερχόμενων φωτονίων σε μετρήσιμους παλμούς. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αλληλεπίδρασης της ακτίνας-Χ και του ενεργού υλικού του ανιχνευτή, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων. Το ρεύμα αυτό με την κατάλληλη χρήση αντιστάσεων και πυκνωτών αποτυπώνεται ως παλμοί τάσης έτσι ώστε κάθε ένας ψηφιακός παλμός να αντιστοιχεί σε ένα φωτόνιο που εισέρχεται στον ανιχνευτή.

Οι δύο βασικότερες ιδιότητες που καθορίζουν την ποιότητα ενός ανιχνευτή είναι η γραμμικότητα και η αναλογικότητα. Αναλογικότητα είναι η ικανότητα του ανιχνευτή να παράγει παλμούς ανάλογους της ενέργειας του εκάστοτε φωτονίου και είναι εξαιρετικά σημαντική στην μέτρηση φωτονίων συγκεκριμένου εύρους ενέργειας. Η γραμμικότητα ενός ανιχνευτή είναι η ομοιότητα του ρυθμού καταγραφής παλμών με το ρυθμό εισόδου φωτονίων. Όταν οι ρυθμοί είναι ίσοι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ρυθμός εισόδου των φωτονίων για να προκύψουν συμπεράσματα για την ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ του δείγματος προς ανάλυση. [14]

3.2.2.1 Κατηγορίες Ανιχνευτών ακτίνων-Χ

Η ανιχνευτική διάταξη αποτελείται από τον ανιχνευτή και τα ηλεκτρονικά που τον συνοδεύουν. Με τον ανιχνευτή μπορεί να ανιχνευθεί η εισερχόμενη ακτινοβολία αλλά και να διαχωριστούν τα φωτόνια ανάλογα με την ενέργειά τους. Οι βασικότερες κατηγορίες είναι οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, οι σπινθηριστές και οι ανιχνευτές αερίου. Η μέθοδος που ακολουθούν είναι κοινή και συμβαίνει μέσω της πρόκλησης μιας πτώσης του δυναμικού του εξωτερικού κυκλώματος της διάταξης η οποία προκύπτει από την εκπομπή ηλεκτρονίων. Ο τρόπος με τον οποίο αυτό επιτυγχάνεται στους διαφορετικούς ανιχνευτές απασχολεί αυτή την υποενότητα.

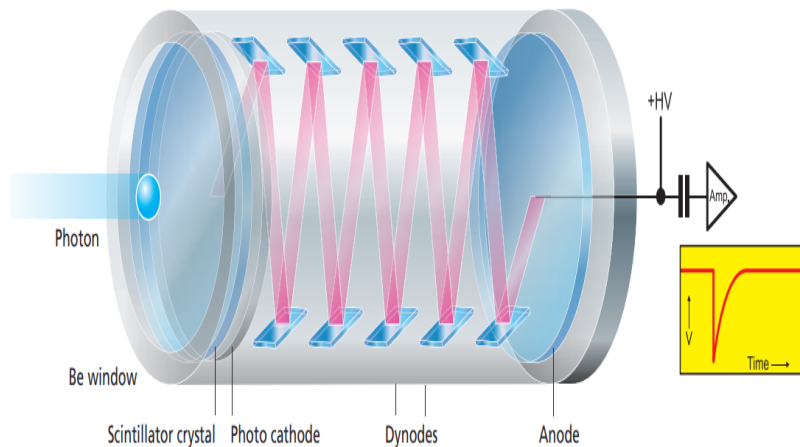
Ο ανιχνευτής αερίου (βλ. σχήμα εικόνας 3.10) αποτελείται από έναν γειωμένο μεταλλικό κύλινδρο, στον άξονα του οποίου, και καθ'όλο το μήκος του, τοποθετείται σύρμα βολφραμίου (άνοδος). Η είσοδος του κυλίνδρου, όπως φαίνεται στο σχήμα, κατασκευάζεται από βηρύλλιο ενώ στο σύρμα ανόδου εφαρμόζεται δυναμικό της τάξης των 1300V. Τέλος ο κύλινδρος γεμίζει με αέριο (συχνά ευγενές) το οποίο είναι χημικά αδρανές [16].



Εικόνα 3.10: Ανιχνευτής αερίου [16]

Καθώς τα φωτόνια εισέρχονται στον ανιχνευτή, αλληλεπιδρούν με τα άτομα του αερίου και μέσω του φαινομένου χιονοστιβάδας εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά οδηγούνται μέσω του σύρματος στην άνοδο, όπου δημιουργούν την πτώση δυναμικού. Αυτή καταγράφεται ως ένας αρνητικός παλμός ο οποίος ενισχύεται από τα ηλεκτρονικά της διάταξης και αποθηκεύεται στον πολυκαναλικό αναλυτή.

Οι σπινθηριστές ((βλ. σχήμα εικόνας 3.11) αποτελούνται από τέσσερα βασικά εξαρτήματα: ένα παράθυρο βηρυλλίου από το οποίο εισέρχονται οι ακτίνες X, έναν κρύσταλλο που προκαλεί τον σπινθηρισμό, έναν φωτοπολλαπλασιαστή και μία φωτοκάθοδο[16].

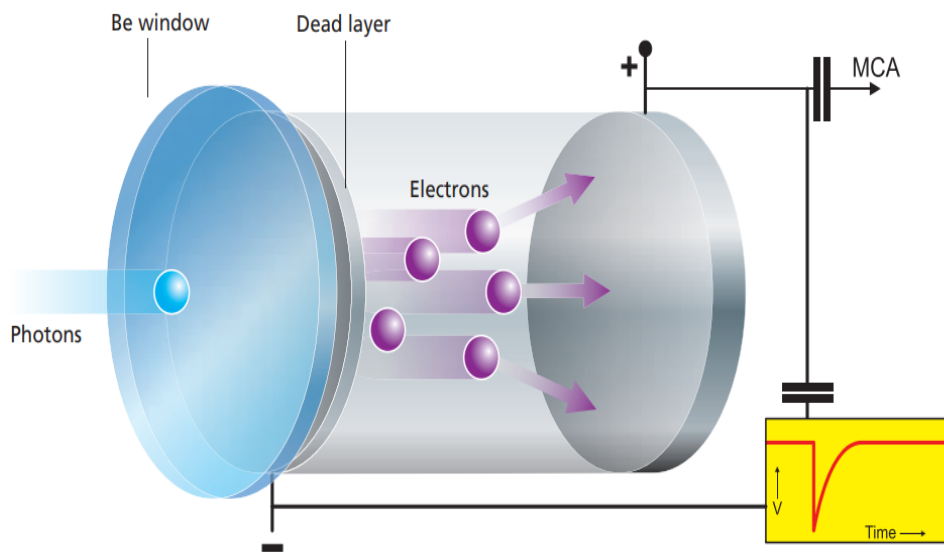


Εικόνα 3.11: Σπινθηριστής [16]

Οι ακτίνες X καθώς εισέρχονται στον σπινθηριστή αλληλεπιδρούν με τον κρύσταλλο, ο οποίος αποτελείται από υλικό με την ιδιότητα της φωτεινότητας (luminescence), δηλαδή

της απορρόφησης της ενέργειας που προσπίπτει σε αυτόν και επανεκπομπής της, με τη μορφή ορατού φωτός. Το ορατό φως περνά από τον φωτοπολλαπλασιαστή και στη συνέχεια προσπίπτει στην φωτοκάθοδο, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων, τα οποία με τη βοήθεια μίας σειράς διόδων καταλήγουν στην άνοδο. Εκεί, όμοια με πριν, έχουμε την πτώση του δυναμικού και άρα τη δημιουργία του απαραίτητου για την ανίχνευση αρνητικού παλμού.

Οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης (βλ. σχήμα εικόνας 3.12) αποτελούνται από τον κορμό, φτιαγμένο από κάποιον ημιαγωγό, συνήθως γερμάνιο ή πυρίτιο για τις ακτίνες-X, ένα dead layer όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 3.12 που αποτελεί την κάθοδο και ένα ηλεκτρόδιο (άνοδο) στην κορυφή[16].



Εικόνα 3.12: Ανιχνευτής στερεάς κατάστασης [16]

Με την αύξηση της θερμοκρασίας από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, υπάρχει διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με αποτέλεσμα την δημιουργία οπών στην πρώτη. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού της τάξης των 500-1500V οι οπές και τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται, οδηγώντας τις οπές στο αρνητικό και τα ηλεκτρόνια στο θετικό ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτρόνια φτάνοντας στην άνοδο δημιουργούν έναν αρνητικό παλμό το καθένα μέσω της πτώσης του δυναμικού, όμοια με τους ανιχνευτές αερίου και τους σπινθηριστές[16].

3.2.2.2 Ανιχνευτές SiLi και Ge

Στο εργαστήριο πυρηνικής τεχνολογίας του ΕΜΠ χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ακτίνων-X ένας ανιχνευτής πυριτίου-λιθίου (SiLi), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ο ανιχνευτής πυριτίου χρησιμοποιείται για την ανάλυση με ακτίνες-X έναντι του ανιχνευτή γερμανίου (Ge), του οποίου η χρήση είναι καταλλη-

λότερη σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν φασματοσκοπία ακτίνων-γ. Αρχικά η απορρόφηση των φωτονίων εξαρτάται από τον ατομικό του αριθμό Z [29]. Ο μεγαλύτερος ατομικός αριθμός $Z=32$ του γερμανίου το καθιστά καταλληλότερο για την απορρόφηση φωτονίων υψηλής ενέργειας όπως οι ακτίνες-γ ενώ για χαμηλότερες ενέργειες προτιμάται το πυρίτιο με $Z=14$. Επιπλέον η χαρακτηριστική ακτινοβολία του γερμανίου είναι περίπου 11 KeV με αποτέλεσμα να συμπίπτει με τις χαρακτηριστικές ακτίνες πολλών στοιχείων που είναι ενδιαφέρουσες στην φασματοσκοπία των ακτίνων X. Αντίθετα το πυρίτιο με ενέργεια χαρακτηριστικής ακτινοβολίας χαμηλότερη των 2 KeV αφήνει όλη την χαμηλή ενεργειακή περιοχή των ακτίνων-X ανεπηρέαστη και έτσι προτιμάται στην ανάλυση με XRF. Τέλος η χαμηλότερη διαφορά ενέργειας μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του πυριτίου καθιστά λιγότερο πιθανή τη διαφυγή των φωτονίων από τον ενεργό όγκο του ανιχνευτή.

3.2.2.3 Χαρακτηριστικά Ανιχνευτών

Η ικανότητα μιας ανιχνευτικής διάταξης να δώσει ακριβή αποτελέσματα για την ανάλυση ενός υλικού εξαρτάται από μια σειρά χαρακτηριστικών τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια[25]:

Ευαισθησία: Είναι η ικανότητα του ανιχνευτή να δημιουργήσει χρήσιμο σήμα για μια ακτινοβολία συγκεκριμένης ενέργειας καθώς ο ίδιος δεν μπορεί να είναι ευαίσθητος σε ολόκληρο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Η ευαισθησία του είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών του ανιχνευτή όπως ο όγκος του και το πάχος του παραθύρου ανίχνευσης, μεταξύ άλλων.

Ενεργειακή Διακριτική ικανότητα: Είναι η ικανότητα ενός ανιχνευτή να διαχωρίζει μεταξύ των ενεργειών δυο ακτινοβολιών. Η κατανομή της ενέργειας των φωτονίων από έναν ανιχνευτή είναι γκαουσιανή, και η ενεργειακή διακριτική ικανότητά του ορίζεται ως ο λόγος του εύρους στο μέσο του μεγίστου ύψους της κορυφής (Full Width Half Maximum, FWHM) προς τη μέγιστη ενέργεια της ακτίνας.

Γεωμετρική Ανιχνευτική Ικανότητα: Το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μιας ραδιενεργού πηγής, που μπορεί να ανιχνευθεί. Η γεωμετρική ανιχνευτική ικανότητα μπορεί να υπολογιστεί από τη γεωμετρία του ανιχνευτή καθώς εξαρτάται από τη σχετική θέση της πηγής της ακτίνας και του παραθύρου του ανιχνευτή.

Ανιχνευτική Ικανότητα/ Απόδοση Ανιχνευτή : Η πιθανότητα καταγραφής ενός παλμού από τον ανιχνευτή όταν ένα σωματίδιο εκπέμπεται σε μια στοιχειώδη αντίδραση. Είναι το γινόμενο της γεωμετρικής ανιχνευτικής ικανότητας και της ενδογενούς ανιχνευτικής ικανότητας η οποία ορίζεται ως το πηλίκο των ακτινοβολιών που ανιχνεύονται προς τις ακτινοβολίες που εισέρχονται στον ανιχνευτή.

Χρόνος Απόκρισης: Είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αποδώσει ο ανιχνευτής το σήμα, ύστερα από την άφιξη της ακτινοβολίας. Για τους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης συγκεκριμένα, ο χρόνος αυτός ονομάζεται χρόνος συλλογής φορτίου.

Ανενεργός Χρόνος (dead time): Ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ολοκλήρωση καταγραφής ενός γεγονότος και η εκκίνηση καταγραφής του επόμενου. Ο ανενεργός χρόνος, ο οποίος καθορίζει σημαντικά την απόδοση του ανιχνευτή, αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα μεγαλύτερο σφάλμα στη μετρούμενη ενέργεια.

3.2.2.4 Πυρηνικά Ηλεκτρονικά

Η παραγωγή ηλεκτρικού σήματος από την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών είναι το πρώτο βήμα για την ανάλυση του δείγματος. Η ανιχνευτική διάταξη συνοδεύεται από μια σειρά ηλεκτρονικών, τα οποία ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρονικά, τα οποία είναι υπεύθυνα για την ενίσχυση, την καταγραφή και την επεξεργασία του παραγόμενου σήματος. Τα πυρηνικά ηλεκτρονικά περιλαμβάνουν [20] :

- ▶ Τροφοδοτικό Υψηλής Τάσης: παρέχει την απαραίτητη τάση στον ανιχνευτή
- ▶ Προ-ενισχυτή: δέχεται το ασθενές ηλεκτρικό σήμα, το ενισχύει και το προωθεί στον κυρίως ενισχυτή
- ▶ Ενισχυτή : οι δύο λειτουργίες του είναι να ενισχύσει το ηλεκτρικό σήμα που δέχεται από τον προ-ενισχυτή περαιτέρω και στη συνέχεια να διαμορφώσει το ηλεκτρικό σήμα σε παλμούς προς επεξεργασία
- ▶ Διαχωριστή Ύψους Παλμών: αν έχει τεθεί ένα όριο στους παλμούς, τότε ο διαχωριστής τους λαμβάνει, και απορρίπτει όσους είναι εκτός του εν λόγω ορίου
- ▶ Καταμετρητή: καταγράφει όσους παλμούς περάσουν από το όριο του διαχωριστή
- ▶ Αναλογοψηφιακό Μετατροπέα: δέχεται το τελικό αναλογικό σήμα και το μετατρέπει σε ψηφιακό
- ▶ Πολυκαναλικός Αναλυτή: η τελική ψηφιακή πληροφορία καταγράφεται στα κανάλια του αναλυτή ο οποίος συνδέεται με έναν Η/Υ στον οποίο στέλνει το παραγόμενο φάσμα

3.2.3 Λοιπές Συνιστώσες της Διάταξης

Πέρα από τα δύο βασικά στοιχεία της διάταξης, τη μηχανή παραγωγής και τον ανιχνευτή των ακτίνων X, χρησιμοποιούνται διάφορα επιπλέον εξαρτήματα για τη βελτίωση της

ακρίβειας και της αποτελεσματικότητας της τεχνικής XRF. Μερικά από τα συνηθέστερα εξαρτήματα αναφέρονται στη συνέχεια:

- ▶ Φίλτρα Πηγής ακτίνων-Χ: τοποθετούνται ανάμεσα στην πηγή και το δείγμα με σκοπό τη μείωση του υποστρώματος στο παραγώμενο φάσμα προς ανάλυση ή την σκλήρυνση της δέσμης ακτίνων-Χ (μονοενεργειακή δέσμη ακτίνων-Χ)
- ▶ Φίλτρα Ανιχνευτή : τοποθετούνται ανάμεσα στο δείγμα και τον ανιχνευτή με στόχο την απορρόφηση ανεπιθύμητων φωτονίων χαμηλής ενέργειας τα οποία δημιουργούν το υπόστρωμα στην αρχή του παραγώμενου φάσματος. Ωστόσο υπάρχει το ενδιαχόμενο να απορροφηθούν φωτόνια χαμηλής ενέργειας που είναι χρήσιμα για την ανίχνευση.
- ▶ Δευτερογενής Στόχος : λειτουργεί ως μία επιπλέον πηγή ακτίνων Χ καθώς εκπέμπει χαρακτηριστική ακτινοβολία του υλικού από το οποίο αποτελείται, η οποία χρησιμοποιείται ως διεγείρουσα για το δείγμα. Οι γωνίες μεταξύ των στόχων, της μηχανής παραγωγής ακτίνων Χ και ανιχνευτή θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ανιχνεύεται μονάχα ακτινοβολία προερχόμενη από το δείγμα προς ανάλυση.
- ▶ Κατευθυντής Δέσμης : χρησιμοποιείται για τη μείωση της διαμέτρου της δέσμης και τον περιορισμό των φωτονίων που σκεδάζονται εκτός του στόχου και προς τον ανιχνευτή.
- ▶ Ατμόσφαιρα Λειτουργίας : για τις αναλύσεις που απαιτούν ανίχνευση ακτίνων-Χ χαμηλών ενεργειών η ατμόσφαιρα αποτελεί παράγοντα εξασθένησης της δέσμης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διατάξεις XRF υπό κενό, ή πληρώμενες από He_2 .
- ▶ Δευτερογενής Στόχος : λειτουργεί ως μία επιπλέον πηγή ακτίνων Χ καθώς εκπέμπει χαρακτηριστική ακτινοβολία του υλικού από το οποίο αποτελείται, η οποία χρησιμοποιείται ως διεγείρουσα για το δείγμα. Οι γωνίες μεταξύ των στόχων, της μηχανής παραγωγής ακτίνων Χ και ανιχνευτή θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ανιχνεύεται μονάχα ακτινοβολία προερχόμενη από το δείγμα προς ανάλυση.

Κεφάλαιο 4

Ανάλυση με XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

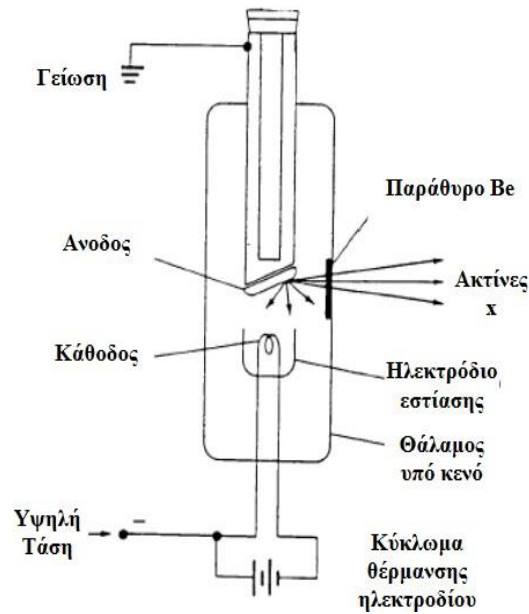
4.1 Διάταξη XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται αρκετά χρόνια στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στο πλαίσιο Δ.Ε. και Μ.Ε. έχουν αναλυθεί με αυτή τη μέθοδο περιβαλλοντικά δείγματα (χώματα, ιζήματα, τέφρα) αλλά και υλικά απο κινητά τηλέφωνα προς ανακύκλωση, δείγματα σκωριάς χαλιβουργικής κα. Η διάταξη XRF που χρησιμοποιείται για την παρούσα διπλωματική βρίσκεται σε υπόγειο δωμάτιο του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. Για λόγους ασφάλειας ο χώρος στον οποίο τοποθετείται η μηχανή και ο ανιχνευτής διαχωρίζεται από το χώρο ελέγχου της διάταξης και του υπολογιστή, μέσω των οποίων καθορίζουμε παραμέτρους όπως η διαφορά τάσης και λαμβάνουμε το παραγώμενο φάσμα προς ανάλυση. Οι βασικές συνιστώσες περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους. [26][27]

4.1.1 Θάλαμος Ακτίνων-Χ του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Για την παραγωγή των πρωτογενών ακτίνων Χ στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιείται θάλαμος ακτίνων Χ μοντέλο XTR5011 της εταιρείας Oxford. Η κάθοδος του σωλήνα είναι κατασκευασμένη από θερμαινόμενο σύρμα βολφραμίου ενώ η άνοδος αποτελείται από μολυβδαίνιο. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο υλικό για την άνοδο διότι οι χαρακτηριστικές ακτίνες Κ α και Κ β του μολυβδαίνιου βρίσκονται μεταξύ των 17-20KeV, δίνοντας τη δυνατότητα να ανιχνευθούν ενέργειες κυρίως εντός της περιοχής 3-15KeV όπου βρίσκονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες αρκετών μετάλλων. Η ακτινοβολία ξεκινά από το σημείο εστίασης στην άνοδο, και εξέρχεται από πλαϊνό παράθυρο βηρυλίου πάχους 2.54 mm υπό μορφή κωνικής δέσμης γωνίας 22°.

Η μέγιστη ισχύς της πηγής είναι τα 5-50W, ενώ το εύρος τιμών της ρυθμιζόμενης τάσης και του ρεύματος λειτουργείας είναι 5-40kV και 0-1mA αντίστοιχα. Η τροφοδοσία της



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση του θαλάμου ακτίνων X στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

μηχανής ακτίνων X με υψηλή τάση γίνεται από τροφοδοτικό της εταιρείας Spellman μοντέλο XPM50P50x2372. Ο θάλαμος σύμφωνα με τον κατασκευαστή θα πρέπει να μην φτάνει σε θερμοκρασίες ανώτερες των 55°βαθμών κελσίου ενώ η εξωτερική θερμοκρασία δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τους 35°. Η θερμοκρασία παρακολουθείται μέσω ηλεκτρονικού θερμομέτρου που βρίσκεται στο θάλαμο ελέγχου που βρίσκεται ο χειριστής και συνδέεται με θερμοστοιχείο που η διμεταλλική του επαφή έχει επικολληθεί στην εξωτερική επιφάνεια της μηχανής.

4.1.2 Ο Ανιχνευτής SiLi

Στο εργαστήριο πυρηνικής τεχνολογίας του ΕΜΠ χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ακτίνων-X ένας ανιχνευτής πυριτίου-λιθίου (SiLi), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ο ανιχνευτής SiLi (Lithium drifted Si detector) που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι μοντέλο SSL80160 της εταιρείας Canberra Industries με σειριακό αριθμό 1199903. Αποτελεί επίπεδο ανιχνευτή εμβαδού 80mm² με πάχος 5 mm και ενεργή διάμετρο 10.1 mm, κατασκευασμένο από κρύσταλλο πυριτίου (Si) p-τύπου υψηλής ειδικής αντίστασης, στον οποίο έχει διαμορφωθεί μια δίοδος P-I-N ως αποτέλεσμα μονόπλευρης διάχυσης ιόντων λιθίου (Li) n-τύπου. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, ο χώρος λειτουργίας του ανιχνευτή SiLi θα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία 5-40°C και σχετική υγρασία <95% χωρίς συμπύκνωση, ενώ ο ίδιος τροφοδοτείται με ανάστροφη τάση πόλωσης -500 V. Όταν βρίσκεται υπό υψηλή τάση, ο ανιχνευτής είναι απαραίτητο να ψύχεται σε περιβάλλον υγρού αζώτου. Η διάταξη επίσης περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- ▶ Κρυοστάτης: Πρόκειται για μοντέλο 7500 της εταιρείας Canberra Industries που περιβάλλει τον ανιχνευτή για ορθή λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες με παράθυρο βηρυλλίου (Be) πάχους 0.025 mm επιτρέπει την διέλευση φωτονίων στον SiLi με ταυτόχρονη αποκοπή της ανεπιθύμητης ακτινοβολίας.
- ▶ Δοχείο υγρού αζώτου: Παρέχει την απαιτούμενη θερμοκρασία των -200°C στον SiLi με ρυθμό κατανάλωσης <1.8 lt LN2 την ημέρα, σύμφωνα με τον κατασκευαστή.
- ▶ Προενισχυτής: Είναι μοντέλο 2008 της Canberra Industries και βρίσκεται συσκευασμένος μαζί με τον ανιχνευτή SiLi εντός του κρυοστάτη για ψύξη και περαιτέρω μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου.

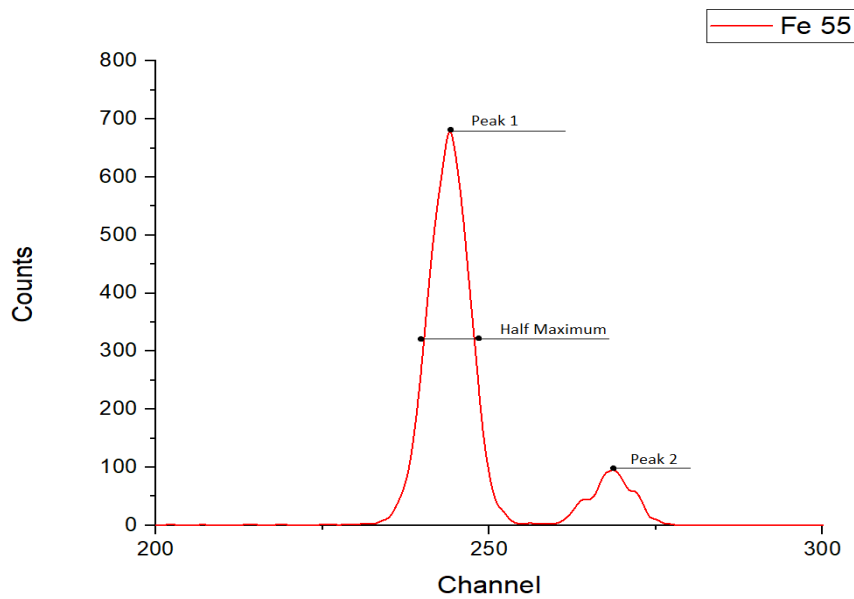
Ο ανιχνευτής SiLi διαθέτει εξαιρετική διακριτική ικανότητα η οποία σε συνδυασμό με την ικανότητα αποδοτικής ανίχνευσης φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών (στην περιοχή ενεργειών μερικών δεκάδων keV), τον καθιστούν ως τον καταλληλότερο ανιχνευτή για εφαρμογές XRF. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, το εύρος ημίσειας του ανιχνευτή (FWHM), μέσω του οποίου προσδιορίζεται η διακριτική ικανότητά του, στην φωτοκορυφή 5.9 keV του ^{55}Fe είναι 160 eV [28].

4.1.2.1 Υπολογισμός FWHM του SiLi του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Για την αξιολόγηση εκ νέου της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή SiLi, ως είθισται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, υπολογίστηκε επιπρόσθετα το FWHM του ανιχνευτή κατά την έναρξη της παρούσας ΔΕ. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν δέκα φάσματα από δύο πηγές ^{55}Fe με διαφορετικές ροές φωτονίων, και παραμέτρους όπως ο χρόνος λήψης του φάσματος, η απόσταση της πηγής από τον ανιχνευτή και η χρήση κατευθυντή δέσμης. Το γράφημα όλων των φασμάτων που λήφθηκαν είχε τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα 4.2. Στο γράφημα φαίνονται οι δύο φωτοκορυφές του ^{55}Fe . Πρώτος στόχος για τον υπολογισμό του εύρους ημίσειας ήταν η εύρεση των γεγονότων (counts) στο κεντροειδές της φωτοκορυφής K_a και στη συνέχεια ο υπολογισμός του half maximum (HM), που δίνεται από τον τύπο:

$$HM(Counts) = \frac{Peak_1 - \Upsilon_{\text{ποστρωμα}}}{2} + \Upsilon_{\text{ποστρωμα}} \quad (4.1)$$

Για τον υπολογισμό των γεγονότων υποστρώματος βρίσκουμε τον μέσο όρο γεγονότων τριών καναλιών πριν την K_a και τριών καναλιών μετά και μεταξύ των δύο φωτοκορυφών. Η μέση τιμή των δύο αυτών μέσων όρων δίνει τα γεγονότα υποστρώματος. Το επόμενο βήμα ήταν ο υπολογισμός των καναλιών μεταξύ των σημείων που ορίζουν το εύρος ημίσειας ύψους. Επειδή η τιμή των γεγονότων δεν βρίσκεται σε κάποιο ακέραιο αριθμό καναλιού αλλά μεταξύ δύο διαφορετικών καναλιών, υπολογίστηκε το ποσοστό της 'απόστασης' μεταξύ των δύο καναλιών όπου βρίσκονται τα γεγονότα του Half Maximum (H.M.) σύμφωνα με τον παρακάτω λόγο:



Εικόνα 4.2: Γραφική αναπαράσταση φασμάτων για τον υπολογισμό του εύρους ημίσεως

$$\frac{peak_1 - HalfMaximum}{peak_1 - peak_2} \quad (4.2)$$

Το πλήθος των καναλιών μεταξύ των δύο σημείων του Half Maximum θα πρέπει να πολλαπλασιαστεί με την ενέργεια μεταξύ δύο καναλιών για να βρούμε το εύρος ημίσεως σε eV. Η ενέργεια μεταξύ δύο καναλιών δίνεται από τον λόγο:

$$\frac{0.595}{\Delta Ch} \quad (4.3)$$

Όπου ΔCh είναι η διαφορά καναλιών μεταξύ των K_a και K_b , ενώ 0.595 eV είναι η ενέργεια μεταξύ των K_a και K_b που δίνεται στο εγχειρίδιο του ανιχνευτή. Επομένως το γινόμενο του αριθμού των καναλιών μεταξύ των δύο σημείων που συναντάμε το Η.Μ. και του αποτελέσματος της σχέσης 4.3 δίνει το αποτέλεσμα του κάθε φάσματος όπως φαίνεται στη σχέση 4.4:

$$\frac{0.595}{\Delta Ch} \times (peak_1 - peak_2) \quad (4.4)$$

στον πίνακα της εικόνας 4.3 Στον πίνακα δίνονται επίσης τα φάσματα που λήφθηκαν αριθμημένα κατά φθίνουσα ροή, την οποία αυξομειώναμε με τη χρήση παλαιότερη πηγήν ^{55}Fe , κατευθυντή δέσμης αλλά και με την αυξομείωση της απόστασης της πηγής από τον ανιχνευτή:

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΠΗΓΗ	ΧΡΟΝΟΣ (s)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ (eV)
ΜΕΤΡΗΣΗ 1	Fe55	600	170.12
ΜΕΤΡΗΣΗ 2	Fe55	600	166.22
ΜΕΤΡΗΣΗ 3	Fe55	120	168.01
ΜΕΤΡΗΣΗ 4	Fe55	300	175.82
ΜΕΤΡΗΣΗ 5	Fe55	600	169.78
ΜΕΤΡΗΣΗ 6	Fe55	900	177.21
ΜΕΤΡΗΣΗ 7	Fe55	600	176.85
ΜΕΤΡΗΣΗ 8	Fe55	600	167.12
ΜΕΤΡΗΣΗ 9	Fe55	600	162.27
ΜΕΤΡΗΣΗ 10	Fe55	600	172.68

Εικόνα 4.3: Φάσματα και αποτελέσματα για το εύρος ημίσεως

Παρατηρούμε πως όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια λήψης των φασμάτων στην 4.3, τόσο κοντινότερο το αποτέλεσμα στην διακριτική ικανότητα που δίνει ο κατασκευαστής. Επιπλέον τα φάσματα 2 και 9 είναι αυτά που δίνουν το κοντινότερο αποτέλεσμα στην διακριτική ικανότητα που δηλώνεται, 160eV με απόκλιση μικρότερη του 5%, επομένως ο ανιχνευτής λειτουργεί ικανοποιητικά.

4.1.2.2 Πυρηνικά Ηλεκτρονικά

Τα ηλεκτρονικά που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανίχνευση και τη μορφοποίηση του σήματος που λαμβάνει ο ανιχνευτής παρατίθενται στη συνέχεια:

- Μονάδα NIM-BIN: Πρόκειται για μοντέλο 2000 της Canberra Industries με σειριακό αριθμό 10998231.

- ▶ Τροφοδοτικό Υψηλής Τάσης (HV Power Supply): Πρόκειται για μοντέλο 3102 της Canberra Industries το οποίο χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία με ανάστροφη τάση πόλωσης -500 V.
- ▶ Ενισχυτής ύψους παλμών: Πρόκειται για μοντέλο 2025 της Canberra Industries που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση και διαμόρφωση του σήματος του προενισχυτή.
- ▶ Φορητός πολυκαναλικός αναλυτής: Είναι το μοντέλο Rocket MCA8000A της εταιρείας Amptek Industries. Βασικά πλεονεκτήματα του αναλυτή συνιστούν το πλήθος των καναλιών της μνήμης (έως και 16000 κανάλια μνήμης), το ότι είναι φορητός (διαστάσεις 165x71x20mm και βάρους μικρότερου των 300 gr), η δυνατότητα διπλής τροφοδοσίας με ρεύμα δικτύου ή 2 μπαταρίες των 1.5 V και η εύκολη σύνδεση σε H/Y μέσω τυπικής σειριακής θύρας.
- ▶ Ελεγκτής Στάθμης Αζώτου: Πρόκειται για μοντέλο 1786A της Canberra Industries με σειριακό αριθμό 04994479-0699.
- ▶ Προσωπικός H/Y: Μαζί με τον MCA8000A παρέχεται και λογισμικό της εταιρείας Amptek. Στις βασικές λειτουργίες του προγράμματος είναι η επικοινωνία του H/Y με τον MCA, η λήψη φάσματος με επιλεγμένες ρυθμίσεις, η ενημέρωση της εξέλιξης του φάσματος κατά την διάρκεια λήψης του, καθώς και εργαλεία ενεργειακής βαθμονόμησης φάσματος, υπολογισμού κεντροειδούς φωτοκορυφής, FWHM κτλ.
- ▶ Μονοκαναλικός Αναλυτής Χρονισμού: Πρόκειται για μοντέλο 1437 της Canberra Industries το οποίο δέχεται σήμα από τον ενισχυτή και συνδυάζει τις δύο λειτουργίες της παραγωγής σήματος χρονισμού και της μονοκαναλικής ανάλυσης ύψους
- ▶ Διπλός καταμετρητής/Χρονόμετρο: Πρόκειται για μοντέλο 2071A της Canberra Industries. Παρέχει δύο μονάδες καταμέτρησης, χρονόμετρο ακρίβειας και διάταξη προκαθορισμού μετρούμενων τιμών. Μπορεί να δουλέψει ως καταμετρητής γεγονότων για προκαθορισμένο χρόνο, ή το αντίστροφο, αλλά δύναται να λειτουργήσει και ως διπλός καταμετρητής σε προκαθορισμένο χρόνο χωρίς όμως απεικόνιση προκαθορισμένων τιμών.

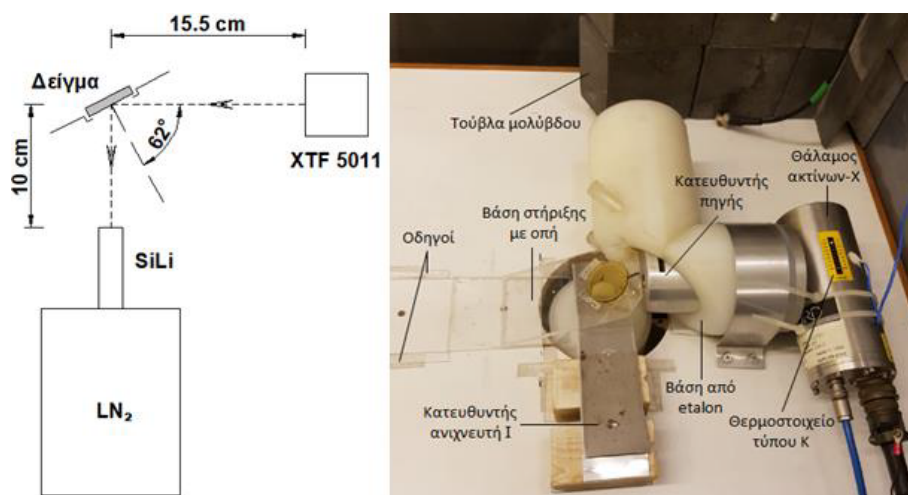
4.1.3 Λοιπός Εξοπλισμός και Γεωμετρία της Διάταξης

Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-X και ο ανιχνευτής SiLi με τα ηλεκτρονικά του αποτελούν τον κύριο κορμό της διάταξης XRF. Ωστόσο για να γίνει η ανάλυση χρησιμοποιούνται επιπλέον εξαρτήματα τα οποία περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια [26]:

- ▶ Βάση Στήριξης Δείγματος : Κατασκευασμένη από plexiglass βοηθά στην τοποθέτηση του δείγματος σε γωνία 28° από το οριζόντιο επίπεδο του τραπέζιου ούτως ώστε να φτάνουν σε αυτό οι ακτίνες-X της μηχανής αλλά και να κατευθύνεται προς τον ανιχνευτή η χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπεται

- ▶ Κατευθυντής Δέσμης : Αποτελείται από δύο κυλίνδρους μήκους 7.5cm, έναν εξωτερικό από αλουμίνιο, με εξωτερική διάμετρο 60mm και εσωτερική 16mm, και έναν εσωτερικό από plexiglass, εξωτερικής διαμέτρου 16mm και εσωτερικής 14.3mm. Ο κύλινδρος αλουμινίου τοποθετείται μπροστά από την έξοδο της μηχανής ακτίνων-X, προκειμένου να περιορίζεται το πλήθος των φωτονίων που μπορεί να φτάσουν στον ανιχνευτή αλλά δεν προέρχονται από το δείγμα διότι συνεισφέρουν στο συνεχές υπόστρωμα του παραγόμενου φάσματος. Ο εσωτερικός δακτύλιος από plexiglass χρησιμοποιείται για αποκοπή των χαρακτηριστικών ακτίνων-X των προσμίξεων του εξωτερικού κυλίνδρου από αλουμίνιο.
- ▶ Θωράκιση Ανιχνευτή : Είναι κατασκευασμένη από το συνθετικό οργανικό υλικό etalon και περιβάλλει τον ανιχνευτή SiLi θωρακίζοντάς τον από ανεπιθύμητη ακτινοβολία.
- ▶ Φίλτρα : Πρόκειται για φίλτρα αλουμινίου πάχους 0,03mm και Mo πάχους 0,05mm. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται για τη μείωση του υποστρώματος στις χαμηλές ενέργειες φωτονίων. Τα φίλτρα καθαρού Mo βοηθούν στην σκλήρυνση της δέσμης ακτίνων-X που φτάνει στο δείγμα καθώς αποτελούνται από το υλικό της πηγής των ακτίνων X, γεγονός που μειώνει το υπόστρωμα εκατέρωθεν χαρακτηριστικών ακτίνων του μολυβδαινίου.
- ▶ Βάση Μηχανής Ακτίνων X : Είναι επίσης κατασκευασμένη από Etalon και χρησιμοποιείται για την τοποθέτηση της μηχανής ακτίνων-X στο κατάλληλο ύψος για να είναι σε ευθεία με το δείγμα και στερώνεται στο τραπέζι με έλασμα αλουμινίου.

Η μηχανή ακτίνων-X και τα παραπάνω εξαρτήματα βρίσκονται σε "θωρακισμένο" χώρο πάνω σε τραπέζι με οπή από την οποία ο ανιχνευτής δέχεται τις ακτίνες-X που προέρχονται από τον φθορισμό του δείγματος υπό γωνία όπως φαίνεται στο σχήμα 4. στο οποίο παρουσιάζεται η γεωμετρία της διάταξης:



Εικόνα 4.4: Γεωμετρία της διάταξης

Ο ανιχνευτής SiLi, ο κρυστάτης και το δοχείο αζώτου αποτελούν μία εννιαία κατασκευή με ιδιαίτερο όγκο και βάρος. Για το λόγο αυτό τοποθετούνται κάτω από το τρα-

πέζι στο οποίο είναι τοποθετημένη η μηχανή ακτίνων-Χ, με το παράθυρο του ανιχνευτή να έχει κατεύθυνση προς την επιφάνειά του. Το προς ανάλυση δείγμα, στηριζόμενο στη βάση του, τοποθετείται υπό κλίση 28° σε σχέση με το επίπεδο του τραπεζίου και σε απόσταση 10cm πάνω από τον ανιχνευτή ούτως ώστε η χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπεται λόγω του Φθορισμού των στοιχείων του από την ακτινοβολία της μηχανής να καταλήγει στο παράθυρό του μέσω οπής του τραπεζίου διαμέτρου 13cm. Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-Χ είναι τοποθετημένη σε κατάλληλη θέση στο τραπέζι ώστε η παραγόμενη ακτινοβολία της να εκπέμπεται οριζόντια σε ευθεία με το κέντρο του δείγματος-στόχου, το οποίο απέχει από το παράθυρο της μηχανής 15,5cm. Με τη γεωμετρία αυτή επιτυγχάνεται η δέσμη ακτίνων-Χ εκπέμπεται κάθετα προς τον ανιχνευτή ώστε αυτός να προστατεύεται από την ακτινοβολία της μηχανής και να φθάνουν σε αυτόν κατά κύριο λόγο μόνο αυτές που προέρχονται από το δείγμα-στόχο.

4.2 Ενεργειακή Βαθμονόμηση της Διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η ενεργειακή βαθμονόμηση συσχετίζει τις ενέργειες των φωτονίων με τα κανάλια (channels) του πολυκαναλικού αναλύτη (MCA). Η βαθμονόμηση για τις ανάγκες της παρούσας Δ.Ε. έγινε για τις χαρακτηριστικές ακτίνες συγκεκριμένων στοιχείων, θέτοντας δισκία των αντίστοιχων καθαρών μετάλλων στη θέση του δείγματος-στόχου. Συγκεκριμένα στο πλαίσιο της Δ.Ε. χρησιμοποιήθηκαν τα δισκία Ti, Cu, Au και Cd ώστε η ενεργειακή βαθμονόμηση να έχει γίνει με χαρακτηριστικές ενέργειες σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος ενεργειών. Στον πίνακα της εικόνας 4.5 φαίνεται η αντιστοίχιση των καναλιών και των κεντροειδών των φωτοκορυφών.

Energy (KeV)	Χαρακτηριστική Ακτινοβολία Στοιχείου	Channel
4.507	Ti K α	186
4.931	Ti K β	203
8.037	Cu K α	332
8.94	Cu K β	368
9.668	Au K α	401
11.5105	Au K β	473
22.077	Cd K α	956
26.367	Cd K β	1077

Εικόνα 4.5: Αποτελέσματα φωτοκορυφών για την ενεργειακή βαθμονόμηση

4.3 Παρασκευή Δειγμάτων σε Μορφή Pellets για ανάλυση XRF

Τα δείγματα που τοποθετούνται υπό γωνία απέναντι από τον θάλαμο ακτίνων-Χ και τον ανιχνευτή έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία, με διαστάσεις $30\text{mm} \times 7\text{mm}$ και εναποτίθενται μέσα σε δισκίο αλουμινίου.

4.3.1 Εξαρτήματα και Αναλώσιμα Υλικά

Για την παρασκευή των μεταλλικών δειγμάτων σε αυτή τη μορφή από την αρχική της, π.χ. κόμμα, ίζημα ή σκόνη όπως τα δείγματα της παρούσας Δ.Ε., χρησιμοποιείται υδραυλική πρέσα που διαμορφώνει την πρώτη ύλη σε pellets (δισκία) με τις απαραίτητες διαστάσεις. Για το τελικό αποτέλεσμα χρησιμοποιείται μια σειρά εξαρτημάτων και υλικών που δίνονται στη συνέχεια:

- ▶ **Υδραυλική πρέσα:** είναι μοντέλο TP20 της εταιρίας HERZOG δυναμικότητας 20t. Η βασική κατασκευή της αποτελείται από κινούμενη βάση, κοχλία πίεσης στηριζόμενο σε δύο ράβδους, ενσωματωμένο μανόμετρο και χειροκίνητη αντλία για την εφαρμογή πίεσης. Άλλα εξαρτήματά της που χρησιμοποιούνται είναι:
 - α) κυλινδρικό καλούπι με κενό εσωτερικό
 - β) βάση για το καλούπι
 - γ) έμβολο για τη μεταφορά της πίεσης στο υλικό
 - δ) ανοικτός δακτύλιος στον οποίο τοποθετείται η το καλούπι για να εξαχθεί το δισκίο
- ▶ **Κυτταρίνη:** ($C_6H_{10}O_5$) βρίσκεται σε μορφή δισκίων και χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό μεταξύ του υλικού που θέλουμε να αναλύσουμε καθώς χωρίς αυτήν το υλικό διαρρέει ανεξάρτητα της πίεσης που του ασκούμε. Οι χαρακτηριστικές ενέργειές των συστατικών της, C,H,O είναι πολύ χαμηλότερες από τη χαμηλότερη ενέργεια που μπορεί να περάσει το παράθυρο Be του ανιχνευτή οπότε δεν εμφανίζονται στο φάσμα που προκύπτει από την ακτινοβολήση του δείγματος.
- ▶ **Θήκες αλουμινίου:** έχουν κυλινδρικό σχήμα διαμέτρου 38mm και ύψους 7mm. Μέσα σε αυτά τοποθετείται το pellet.
- ▶ **Δοχείο και αναδευτήρας από πορσελάνη**
- ▶ **Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας**
- ▶ **Μεταλλικό κόσκινο κοκκομετρίας 45μμ**



Εικόνα 4.6: Εξοπλισμός και αναλώσιμα. 1. Υδραυλική πρέσα 2.Κυτταρίνη 3. Κυάθιο 4. Δοχείο και αναδευτήρας από πορσελάνη 5. Καλούπια και δακτύλιος της πρέσας 6. Μεταλλικό κόσκινο κοκκομετρίας 45μμ

4.3.2 Διαδικασία παρασκευής των Pellets

Τα pellets είναι κυλινδρικά δισκία συμπιεσμένου υλικού, και αυτή είναι η επιθυμητή μορφή του δείγματος. Στο πρώτο βήμα της διαδικασίας ζυγίζονται στην ηλεκτρονική ζυγαριά οι θήκες αλουμινίου, η κυτταρίνη (binder) και η ποσότητα δείγματος προς ανάλυση. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του πορσελάνινου δοχείου και του αναδευτήρα κοκκοποιούνται τα δισκία κυτταρίνης ως ότου να φτάσουν σε μορφή σκόνης. Τέλος πριν χρησιμοποιηθεί η πρέσα αναμειγνύεται η σκόνη κυτταρίνης με το υλικό και αναδεύεται μέχρι να επιτευχθεί ομογενές μείγμα.

Το επόμενο βήμα είναι η χρήση της πρέσας. Το δισκίο αλουμινίου τοποθετείται εντός του καλούπιού που είναι πάνω στη βάση. Στη συνέχεια προστίθεται το μείγμα υλικού και κυτταρίνης. Έπειτα το έμβολο τοποθετείται μέσα και το καλούπι-έμβολο τοποθετείται στην πρέσσα όπου εφαρμόζεται προοδευτικά αυξανόμενη πίεση μέχρι ένα μέγιστο 100 kN το οποίο διατηρούμε για μικρό χρονικό διάστημα ως 1 λεπτό. Έπειτα από το πέρας περίπου 1-2 λεπτών αφαιρείται η βάση του καλούπιού και αντικαθίσταται με τον ανοικτό δακτύλιο. Το νέο σύστημα καλούπι-έμβολο τοποθετείται πάλι στην πρέσσα όπου εφαρμόζεται μικρή πίεση απελευθερώνοντας το έτοιμο κυάθιο αλουμινίου με το πεπιεσμένο υλικό.



Εικόνα 4.7: Στάδια παρασκευής των Pellets. 1. Αφαίρεση ανεπιθύμητων κόκκων από το υλικό 2. Ζύγισμα του υλικού 3. Διάλυση της κυτταρίνης 4.Ομογενοποίηση του μείγματος 5. Τοποθέτηση του μείγματος υλικού-binder στο καλούπι 6. Συμπίεση του δείγματος

4.4 Λογισμικό bAXIL

Το λογισμικό πρόγραμμα που χρησιμοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανάλυση των φασμάτων XRF είναι το bAXIL, το οποίο βασίζεται στο λογισμικό AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares). Το b-AXIL, παρέχει δυνατότητες εκμετάλλευσης δεδομένων και παραμέτρων από βιβλιοθήκες, πέρα από τις χαρακτηριστικές ενέργειες όπως οι αθροιστικές κορυφές, ο σχηματισμός ουράς στα αριστερά μεγάλων φωτοκορυφών. Το λογισμικό περιλαμβάνει τα εξής προγράμματα:

- ▶ bAXIL: Χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση των μεμονωμένων φασμάτων ακτίνων-X
- ▶ bAXIL Batch: Χρησιμοποιείται για την αυτοματοποιημένη ανάλυση μεγάλου όγκου φασμάτων ακτίνων-X
- ▶ bAXIL ConvertSID: Χρησιμοποιείται για την επεξεργασία μεγάλου όγκου φασμάτων ακτίνων-X και τη σύνθεση εικόνας κατανομής των στοιχείων στο αναλυόμενο δείγμα
- ▶ bAXIL LR: Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό καμπύλων ποσοτικής βαθμονόμησης για διάφορα χημικά στοιχεία
- ▶ Baxil FP: Χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων ενός δείγματος με τη μέθοδο των βασικών παραμέτρων (Fundamental Parameters)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία φωτοκορυφές αποδίδονται σε συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ενέργειες και με το bAXIL γίνεται εκτίμηση του υποστρώματος και προ-

σαρμογή του φάσματος και ποιοτική ανάλυση του εκάστοτε δείγματος. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το bAXIL FP (Fundamental Parameters [30]) γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που αντιστοιχούν στις φωτοκορυφές με τη χρήση standards (προτύπων) ίδιας γεωμετρίας με το δείγμα-στόχο ή όχι (Standard or Standardless FP) [30].

4.4.1 Παράμετροι για την ποιοτική ανάλυση με το bAXIL

Πριν γίνει η ποιοτική ανάλυση θα πρέπει να εισαχθεί το φάσμα στο bAXIL και να συμπληρωθούν οι συνθήκες λήψης του. Αρχικά θα πρέπει να προσδιορίσουμε τα χαρακτηριστικά της διάταξης, δηλαδή της μηχανής ακτίνων-X, του ανιχνευτή και της γεωμετρίας τοποθέτησης του δείγματος [31].

Για τη μηχανή ακτίνων-X δηλώνεται, όπως φαίνεται στον πίνακα της εικόνας 4.18, η τάση που εφαρμόζεται, καθώς και τα παρακάτω χαρακτηριστικά τα οποία λαμβάνονται από το εγχειρίδιο του κατασκευαστή:

Υλικό ανόδου	Mo
Γωνία εξόδου (Take-off angle)	7.4°
Υλικό Παραθύρου μηχανής	Be
Θέση παραθύρου	Πλαϊνή (Side Window)
Πάχος παραθύρου	25 μm
Πυκνότητα	1.85 g/cm ³

Εικόνα 4.8: Πίνακας χαρακτηριστικών μηχανής OXFORD του EIT-EMPI

Στη συνέχεια θα πρέπει να συμπληρωθούν τα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή όπως τα παρέχει ο κατασκευαστής. Για αυτό θα πρέπει να δωθούν τα στοιχεία του κρυστάλλου με τον οποίο γίνεται η ανίχνευση (Si) αλλά και όλες τις περιοχές που δεν χρησιμοποιούνται για ανίχνευση, δηλαδή η νεκρά περιοχή (Dead Layer) και το παράθυρο του ανιχνευτή. Τα στοιχεία αυτά λαμβάνονται από το εγχειρίδιο της κατασκευάστριας εταιρίας CANBERRA και φαίνονται στον πίνακα της εικόνας 4.9:

	Σύσταση	Πάχος	Πυκνότητα
Ημιαγωγός (Crystal)	Si	8 mm	2.57 g/cm ³
Au Contact Layer	Au	0.02 μm	19.3 g/cm ³
Dead Layer	Si	0.03 μm	2.57 g/cm ³
Window	Be	25 μm	1.848 g/cm ³

Εικόνα 4.9: Πίνακας χαρακτηριστικών ανιχνευτή SiLi του ΕΠΤ-ΕΜΠ

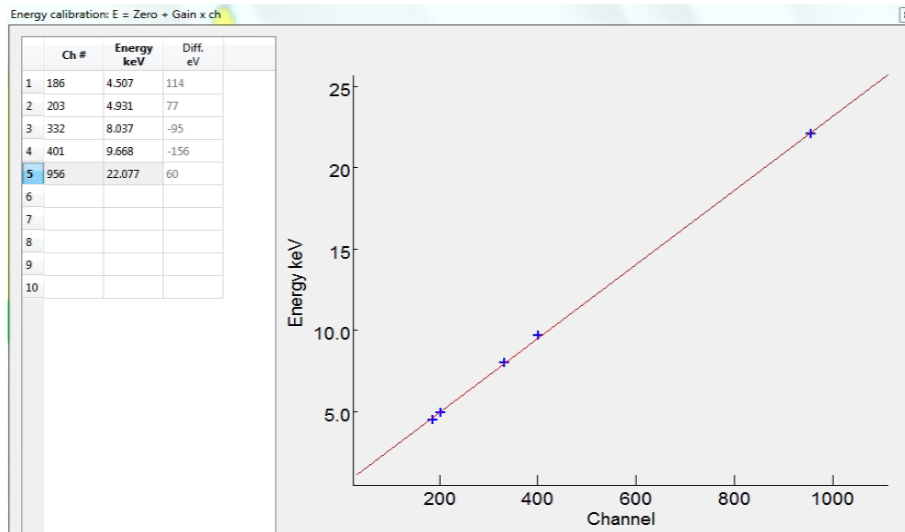
Τέλος, πρέπει να συμπληρωθούν στοιχεία για τη γεωμετρία της διάταξης μηχανή-δείγμα-ανιχνευτής. Τα στοιχεία που ζητά το πρόγραμμα με τις αντίστοιχες τιμές που ισχύουν δίνονται στον πίνακα της εικόνας 4.10:

Πηγή - Δείγμα	
Απόσταση	15.50 cm
Γωνία πρόσπτωσης (Incident angle)	28°
Στερεά γωνία	0.1 sr
Δείγμα - Ανιχνευτής	
Απόσταση	10 cm
Γωνία εξόδου (Takeoff angle)	62°
Στερεά γωνία	0.1 sr

Εικόνα 4.10: Χαρακτηριστικά γεωμετρίας της διάταξης

Στη συνέχεια το πρόγραμμα απαιτεί επιπλέον βήματα για να γίνει η ποιοτική ανάλυση του δείγματος. Τα βήματα αυτά επιγραμματικά είναι τα παρακάτω:

- **Ενεργειακή Βαθμονόμηση:** Η συσχέτιση των ενεργειών των φωτονίων με τα κανάλια του MCA, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 4.2. Τα ζεύγη τιμών του πίνακα της εικόνας 4.5 συμπληρώνονται στο παράθυρο ενεργειακής βαθμονόμησης που παρέχει το πρόγραμμα bAXIL και προκύπτει η γραφική παράσταση που φαίνεται στην εικόνα 4.11:



Εικόνα 4.11: Παράθυρο ενεργειακής βαθμονόμησης του προγράμματος bAXIL

Η συνάρτηση που προκύπτει από το πρόγραμμα είναι η 4.5:

$$E = Gain \times Channel + Constant = 0,0242 \times Channel + 0,121 \quad (4.5)$$

- Ορισμός Πειραματικών Συνθηκών: Οι συνθήκες ακτινοβολήσης, τάση, ένταση και τα φίλτρα της μηχανής που χρησιμοποιούνται, επιλέγονται ανάλογα με τα στοιχεία που των οποίων θα ελγχθεί η ύπαρξη στο δείγμα και τις φωτοκορυφές που αυτά εκπέμπουν στην περιοχή λειτουργίας της μηχανής ακτίνων-X. Οι συνδιασμοί-σενάρια που ακολουθήθηκαν στην παρούσα Δ.Ε. δίνονται στον πίνακα της εικόνας 4.12

Σενάριο	Τάση (KeV)	Ένταση (μΑ)	Χρόνος (s)	Φίλτρα	Αριθμός Φίλτρων
Σενάριο A	15	300	1000	Al	1
Σενάριο B	35	280	1000	Mo	4

Εικόνα 4.12: Σενάρια που εφαρμόστηκαν κατά τη λήψη φασμάτων

- Επιλογή ROI (Region of interest): Ο προσδιορισμός μιας συγκεκριμένης περιοχής καναλιών για την οποία θα κάνει ποσαρμογή (fitting) το πρόγραμμα. Ένα φάσμα μπορεί να χωριστεί σε περισσότερες από μία περιοχές
- Επιλογή Υποστρώματος: αυτό καθορίζεται κάθε φορά ανάλογα με τη μορφή του υποστρώματος στο εκάστοτε Region of Interest

4.4.2 Λογισμικό για την ποσοτική ανάλυση bAXIL FP

Για την ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα bAXIL FP (Fundamental Parameter) του λογισμικού. Η μέθοδος που ακολουθεί το πρόγραμμα είναι η Standard Based Fundamental Analysis η οποία χρησιμοποιεί ως δεδομένα προσαρμοσμένα φάσματα πρότυπων δειγμάτων (Standards), που εισάγει ο χρήστης, των οποίων είναι γνωστή η σύσταση. Από τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων (Standards), το πρόγραμμα bAXIL FP προσδιορίζει τους συντελεστές της ποσοτικής βαθμονόμησης που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την ποσοτική ανάλυση ενός αγνώστου δείγματος.

Ως πρώτο βήμα του ποσοτικού προσδιορισμού χρειάζεται να εισαχθούν οι αναλύσεις των γνωστών δειγμάτων από τα πρότυπα υλικά (standards). Για την πλήρη εισαγωγή τους χρειάζεται αρχικά να δηλωθούν οι φωτοκορυφές των στοιχείων γνωστής συγκέντρωσης του δείγματος όπως αυτές βρίσκονται στην ποιοτική ανάλυσή του από το bAXIL. Στη συνέχεια θα πρέπει να συμπληρωθούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του γνωστού δείγματος, ακόμα και των στοιχείων εκείνων, των οποίων οι φωτοκορυφές δεν εμφανίζονται στο φάσμα της ποιοτικής του ανάλυσης. Τέλος απαιτείται ο προσδιορισμός των πειραματικών συνθηκών υπό τις οποίες λήφθηκε το φάσμα. Πιο συγκεκριμένα οι παράμετροι που επιτρέπεται να συμπληρωθούν είναι η ένταση του ρεύματος κατά την ακτινοβολήση, ο χρόνος αυτής καθώς και ημερομηνία που το πείραμα διεξήχθη. Η τάση της μηχανής ακτίνων-x για την ακτινοβολήση του πρότυπου δείγματος πρέπει να είναι ακριβώς ίδια με την τάση ακτινοβολήσης του αγνώστου δείγματος.

Στη συνέχεια συμπληρώνονται τα δεδομένα του αγνώστου δείγματος. Κατ' αναλογία με το γνωστό δείγμα θα πρέπει να εισαχθούν τα στοιχεία που προκύπτουν από την ποιοτική ανάλυση του αγνώστου δείγματος και τις φωτοκορυφές που θα χρησιμοποιηθούν πχ. συνήθως τις K_{α} . Επιπλέον θα πρέπει να δηλωθούν οι συγκεντρώσεις στοιχείων που πιθανώς να γνωρίζουμε την ύπαρξή τους εξ' αρχής. Τέλος θα χρειαστεί να δηλωθούν οι πειραματικές συνθήκες (τάση και ένταση λειτουργίας της μηχανής) οι οποίες θα πρέπει να είναι ίδιες με αυτές του γνωστού δείγματος.

Το πρόγραμμα θα εκτιμήσει την καμπύλη της ποσοτικής βαθμονόμησης για το κάθε στοιχείο του οποίου τη συγκέντρωση θέλουμε να μετρήσουμε και βρίσκεται στο πρότυπο δείγμα. Για τα στοιχεία που δεν έχουμε standards το πρόγραμμα b-Axil εκτιμά μια προσέγγιση της καμπύλης βαθμονόμησης με βάση τη μέση τιμή των συντελεστών που έχουν υπολογιστεί από τα πρότυπα δείγματα. Με αυτούς τους συντελεστές στη συνέχεια εκτιμάται η συγκέντρωση των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο άγνωστο δείγμα και στα οποία αποδόθηκαν φωτοκορυφές κατά την ποιοτική ανάλυση [31]. Προφανώς η συγκέντρωση αυτή σε % κατά βάρος ή σε ppm αφορά στο δείγμα που αναλύθηκε δηλαδή με την προσθήκη της κυταρίνης.

Κεφάλαιο 5

Ανάλυση δειγμάτων οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων με XRF

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα ΔΕ για την ανάλυση οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων με XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται διαδοχικά η διαδικασία και τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης των μεταλλικών κόνεων που ήταν διαθέσιμες, ο έλεγχος επαναληψιμότητας και ομοιογένειας των παρασκευασθέντων δειγμάτων, η ποσοτική τους ανάλυση με εκτίμηση της αβεβαιότητας των υπολογισμών, και τέλος η εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης για τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν.

5.1 Δείγματα μεταλλικών οδοντιατρικών κόνεων της Δ.Ε.

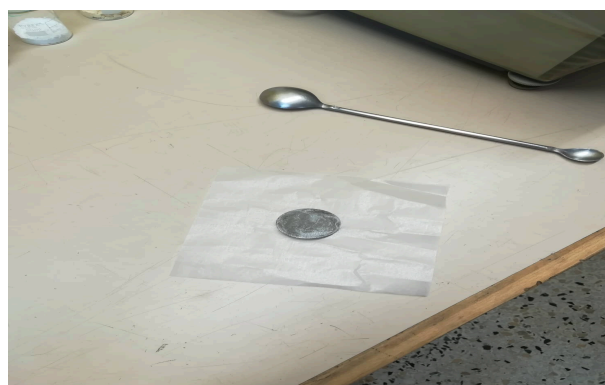
Τα δείγματα μεταλλικών οδοντιατρικών κόνεων που ήταν διαθέσιμα για τις ερευνητικές ανάγκες της παρούσας ΔΕ προσφέρθηκαν από δύο εταιρείες που έχουν σχετική δραστηριότητα στην Ελλάδα και από ιδιώτη οδοντίατρο που χρησιμοποιεί προϊόντα τρισδιάστατης εκτύπωσης. Δεν ήταν γνωστή η ακριβής προέλευση των μεταλλικών κόνεων π.χ. αν παρασκευάζονται στην Ελλάδα ή εισάγονται από το εξωτερικό και από ποιες χώρες ή εταιρείες. Σκοπός τη παρούσας ΔΕ ήταν η διερεύνηση των δυνατοτήτων της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ στις αναλύσεις υλικών τρισδιάστατης εκτύπωσης. Συγκεκριμένα πρόκειται για τρία δείγματα καθαρών μεταλλικών κόνεων και ένα δείγμα χρησιμοποιημένης μεταλλικής σκόνης όπως συλλέγεται μετά τη διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης με laser. Από αυτά παρασκευάστηκαν τα δείγματα που αναλύθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ. Δεν υπήρχε δυνατότητα να διατεθούν ποσότητες σε περίσσεια λόγω της αξίας των πρώτων υλών, έτσι οι διαθέσιμες ποσότητες ήταν πολύ κοντά στην απαραίτητη ποσότητα για την παρασκευή δείγματος των διαστάσεων που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση με

XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ (διαμέτρου 38mm ύψους 7mm). Μόνο η ποσότητα του δείγματος χρησιμοποιημένης μεταλλικής οδοντιατρικής σκόνης ήταν σε ποσότητα που επέτρεψε να παρασκευασθούν δύο pellets (δείγμα- αντιδείγμα) για έλεγχο ομοιογένειας και επαναληψιμότητας. Η παρασκευή των δειγμάτων σε μορφή pellets έγινε ακολουθώντας τα βήματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.3. Οι πρώτες δοκιμές έγιναν με ποσότητα από τη χρησιμοποιημένη μεταλλική σκόνη. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η χρησιμοποιημένη σκόνη περιείχε συσσωματώσεις από το ίδιο το υλικό σε τη μορφή ινών ή σε σφαιρική μορφή που αφαιρέθηκαν προσεκτικά πριν χρησιμοποιηθεί το υλικό για την παρασκευή δείγματος και για να αφαιρεθούν και τυχόν άλλα υπολείμματα η χρησιμοποιημένη σκόνη πέρασε από κόσκινο με οπές 45μm, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.1.



Εικόνα 5.1: Διαχωρισμός υπολειμμάτων χρησιμοποιημένου υλικού

Παρόλα αυτά οι πρώτες δοκιμές κατέληξαν σε pellets που διέρρεαν μετά την παρασκευή τους στην πρέσα όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2 .



Εικόνα 5.2: Δείγμα με διαρροή

Εξέταση της υδραυλικής πρέσας έδειξε ότι η στάθμη του λαδιού υδραυλικής πίεσης είχε υποχωρήσει. Για αυτό το λόγο έγινε προμήθεια κατάλληλου λαδιού υδραυλικής πίε-

σης σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή DIN 51524 Part 3 (HVLP) και συμπληρώθηκαν περί τα 200ml.

Επαναλαμβάνοντας τις δοκιμές για την παρασκευή των pellets με τη χρησιμοποιημένη σκόνη φάνηκε ότι, παρόλο που υπήρξε βελτίωση μετά την συμπλήρωση λαδιού υδραυλικής πίεσης, τα pellets δεν ήταν σταθερά ώστε να τοποθετηθούν στον δειγματοφορέα, που υπενθυμίζεται είναι υπό γωνία 28°C σε σχέση με το ανιχνευτή και συνεπώς οποιαδήποτε διαρροή του υλικού θα επηρεάσει τον ανιχνευτή. Οι μεταλλικές αυτές σκόνες δεν ήταν τα συνηθισμένα δείγματα χρώματος που παρασκευάζονταν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπου τα μέταλλα βρίσκονται υπό τη μορφή οξειδίων και στα οποία προσθήκη συνδετικού υλικού (κυτταρίνης) περίπου 5% έδινε ικανοποιητικής σταθερότητας pellets. Με σταδιακή αύξηση του ποσοστού συνδετικού υλικού προέκυψαν τελικά pellets ικανοποιητικής σταθερότητας με αναλογία 85% μεταλλική σκόνη και 15% κυτταρίνη, βλ. Εικόνα 5.3.



Εικόνα 5.3: Τελικά Pellets που χρησιμοποιήθηκαν

Ακολουθώντας αυτή την αναλογία παρασκευάστηκαν pellets και από τις τρεις διαθέσιμες μεταλλικές σκόνες και δύο pellets (δείγμα-αντιδείγμα) από τη χρησιμοποιημένη μεταλλική σκόνη. Οι μάζες των pellets αυτών που στη συνέχεια θα αναλυθούν με XRF φαίνονται στον Πίνακα της εικόνας 5.4.

Δείγμα	Μάζα κυτταρίνης (g)	Μάζα υλικού (g)	Συνολική μάζα δείγματος (g)
Εταιρεία Α	4.39	23.46	27.85
Εταιρεία Β χρησιμοποιημένο υλικό	4.45	23.51	27.95
Εταιρεία Β	4.18	23.49	27.68
Εταιρεία Γ	4.48	23.68	28.16

Εικόνα 5.4: Πίνακας μαζών δειγμάτων οδοντιατρικών υλικών παρούσας ΔΕ

5.2 Ποιοτική Ανάλυση των Δειγμάτων Οδοντιατρικών Υλικών

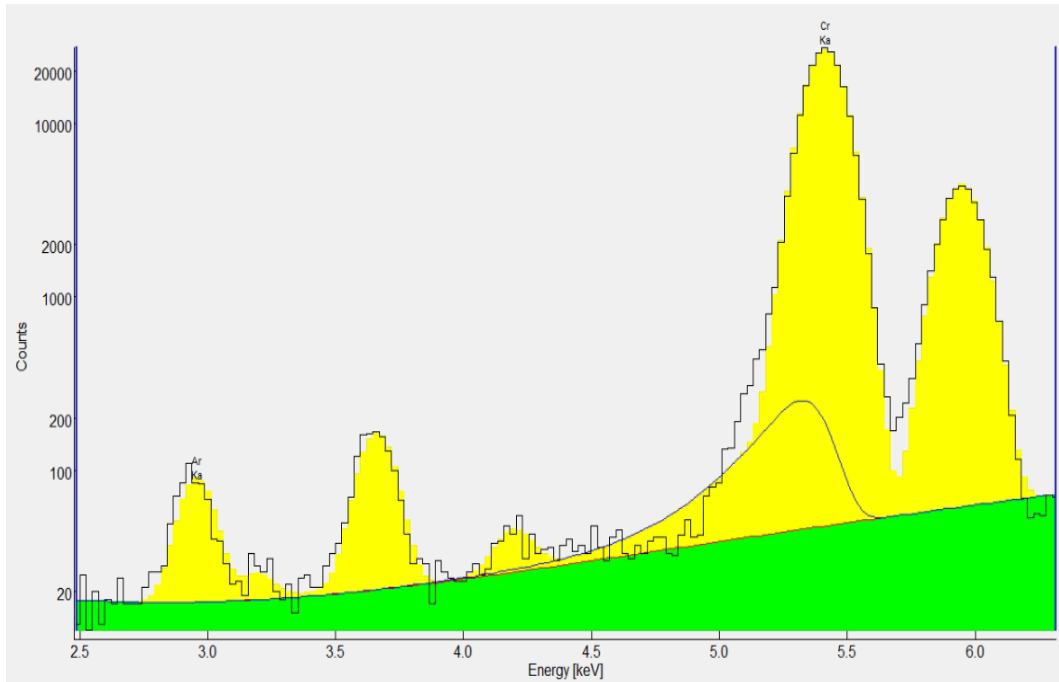
5.2.1 Φάσματα δειγμάτων μεταλλικών οδοντιατρικών κόνεων

Για την ανάλυση με XRF των pellets του πίνακα της εικόνας 5.5 αυτά τοποθετήθηκαν στον δειγματοφορέα διαδοχικά και ακτινοβολήθηκαν ακολουθώντας τα δύο σενάρια που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.4.1 δηλαδή με τάση της μηχανής ακτίνων-x 15KV (με 4 φίλτρα Αλουμινίου) και 35 KV (με 4 φίλτρα Mo). Στον Πίνακα της εικόνας 5.5 καταγράφονται τα φάσματα που λήφθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ, στη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4, με στόχους τα pellets μεταλλικών κόνεων. Όπως φαίνεται στον πίνακα αυτό για το σενάριο των 35KV, που δίνει τα περισσότερα στοιχεία, λήφθηκαν 4 φάσματα από κάθε δείγμα, περιστρεφοντάς το κατά 90ο κάθε φορά, ώστε να ελεγχθεί η ομοιογένεια του εκάστοτε δείγματος.

Εφαρμόζοντας τη Ενεργειακή βαθμονόμηση που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.2 οι φωτοκορυφές των φασμάτων αποδίδονται στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές ενέργειες που προέρχονται από τα στοιχεία των μεταλλικών κόνεων. Απλή σύγκριση των φασμάτων που προέκυψαν με διαφορετικές τάσεις λειτουργίας για την μηχανή ακτίνων-x (15KV, 35KV έδειξε ότι τα φάσματα που λήφθηκαν ακολουθώντας το σενάριο ακτινοβολήσης με τάση της μηχανής ακτίνων-x στα 35KV, περιελάμβαναν και τις φωτοκορυφές που εμφανίζονταν στα φάσματα με τάση της μηχανής στα 15KV, εκτός από την φωτοκορυφή του Ar, (που ανιχνεύεται στην ατμόσφαιρα και δεν προέρχεται από τα pellets) όπως φαίνεται στο φάσμα της Εικόνας 5.6. Επίσης ενδεικτικές ακτινοβολήσεις με τάση της μηχανής ακτίνων-x στα 50kV δεν έδειξαν την ύπαρξη επιπλέον φωτοκορυφών οπότε δεν επεξεργάστηκαν περαιτέρω. Για αυτό το λόγο για την ανάλυση των μεταλλικών κόνεων χρησιμοποιούνται στη συνέχεια τα φάσματα που λήφθηκαν με ακτινοβολήση των pellets με τάση της μηχανής ακτίνων-x στα 35KV.

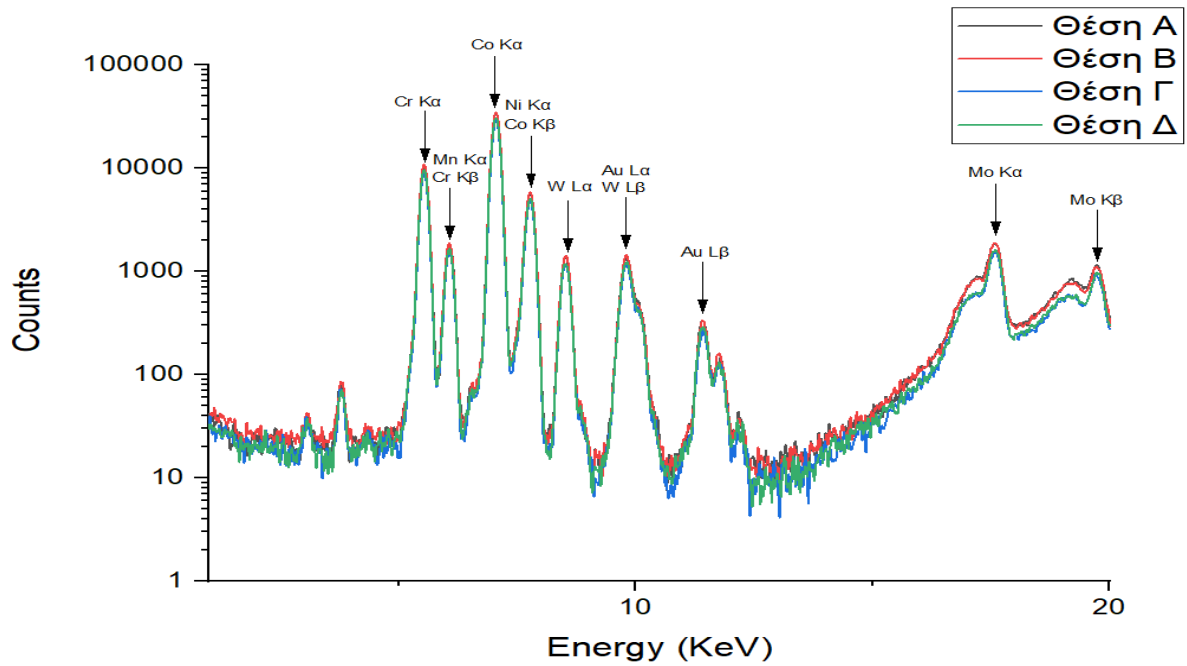
Εταιρεία	Όνομασία Αρχείου	Ημερομηνία	Σενάριο	Θέση Δείγματος	Θερμοκρασία (C ⁰)
Εταιρεία Α	Dental_unknownA_15_300	24/08/2022	A	A	23.8
Εταιρεία Α	Dental_unknownA_35_280	24/08/2022	B	A	27.5
Εταιρεία Α	Dental_unknownB_35_280	03/10/2022	B	B	27.6
Εταιρεία Α	Dental_unknownC_35_280	03/10/2022	B	C	30.1
Εταιρεία Α	Dental_unknownD_35_280	03/10/2022	B	D	33.5
Εταιρεία-Β Χρησιμοποιημένο	Dental_used2A_15_30	26/08/2022	A	A	26.5
Εταιρεία-Β Χρησιμοποιημένο	Dental_used2A_35_280	26/08/2022	B	A	27.5
Εταιρεία-Β Χρησιμοποιημένο	Dental_used2B_35_280	05/10/2022	B	B	23.1
Εταιρεία-Β Χρησιμοποιημένο	Dental_used2C_35_280	05/10/2022	B	C	29.6
Εταιρεία-Β Χρησιμοποιημένο	Dental_used2D_35_280	05/10/2022	B	D	32.3
Εταιρεία-Β	Dental_pureA_15_300	26/08/2022	A	A	22.2
Εταιρεία-Β	Dental_pureA_35_280	26/08/2022	B	A	29.5
Εταιρεία-Β	Dental_pureB_35_280	05/10/2022	B	B	22.5
Εταιρεία-Β	Dental_pureC_35_280	05/10/2022	B	C	30.3
Εταιρεία-Β	Dental_pureD_35_280	05/10/2022	B	D	32.4
Εταιρεία-Γ	DentalPure3A_15_300	16/09/2022	A	A	21.1
Εταιρεία Γ	DentalPure3A_35_280	16/09/2022	B	A	27.3
Εταιρεία-Γ	DentalPure3B_35_280	03/10/2022	B	B	32.1
Εταιρεία-Γ	DentalPure3C_35_280	03/10/2022	B	C	28.3
Εταιρεία-Γ	DentalPure3D_35_280	03/10/2022	B	D	31.7

Εικόνα 5.5: Φάσματα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων

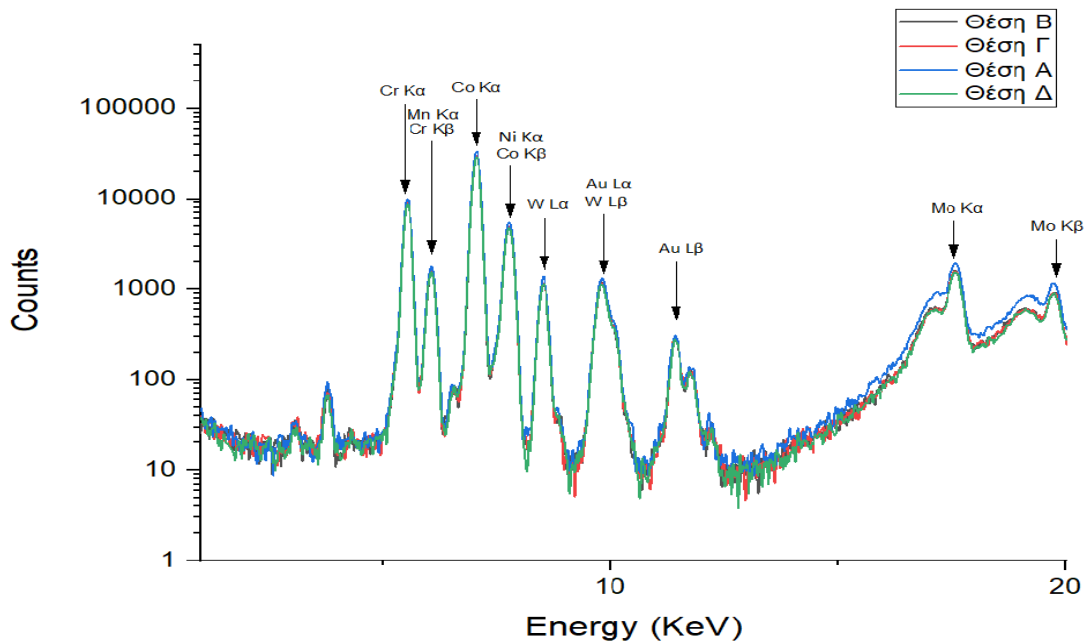


Εικόνα 5.6: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF δείγματος από υλικό της εταιρείας Β (μη χρησιμοποιημένο (σενάριο ακτινοβολήσης 15KV) – Θέση δείγματος Α

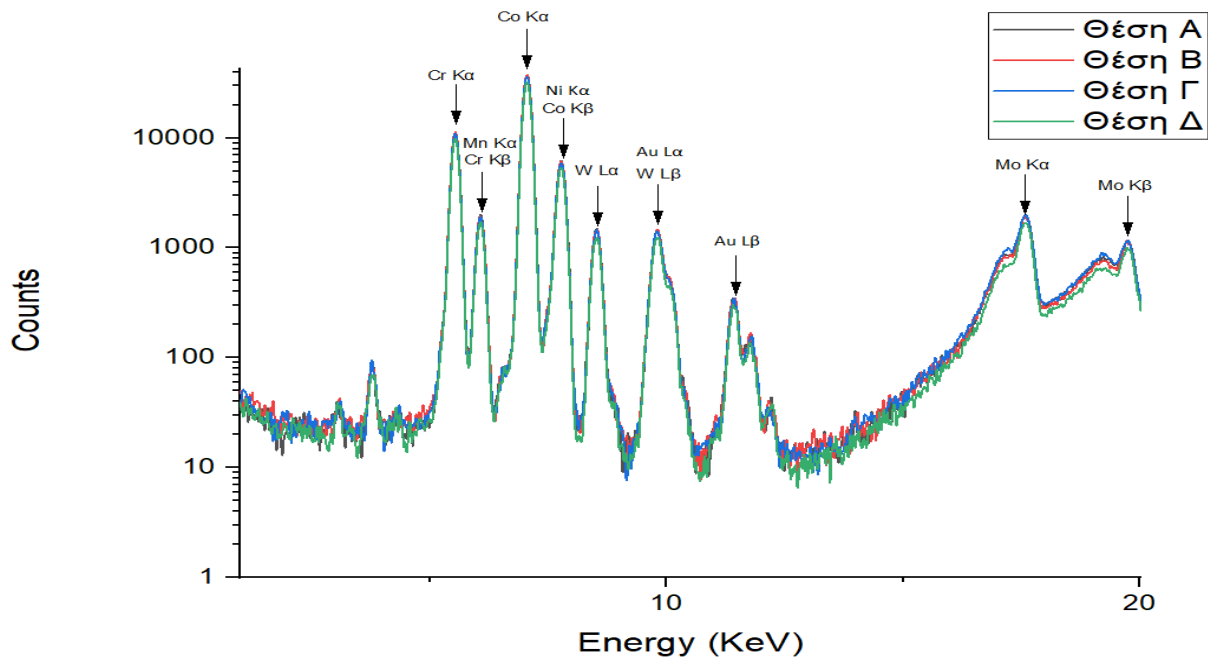
Πριν την προσαρμογή των φασμάτων (fitting) έγινε απλή σύγκριση των φασμάτων που λήφθηκαν με τάση της μηχανής ακτίνων-χ στα 35KV, για να σκιαγραφηθεί αν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση του δείγματος, ή λόγω ανομοιογένειας του ίδιου pellet καθώς και μεταξύ χρησιμοποιημένου και ακρησιμοποιημένου δείγματος. Οι συγκρίσεις αυτές αποτυπώνονται στα διαγράμματα των Εικόνων 5.7 έως 5.12, όπου απεικονίζεται η ίδια περιοχή ενδιαφέροντος (Region of Interest) των εκάστοτε φασμάτων για σενάριο ακτινοβολήσης 35KV. Πιο συγκεκριμένα τα διαγράμματα που προέκυψαν για το κάθε ένα από τα pellets στις τέσσερις διαφορετικές θέσεις παρατίθενται στις εικόνες 5.7 εως 5.10. Η σύγκριση των γραφημάτων δείχνει πως δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους. Παρόλα αυτά οι μικρές διακυμάνσεις στην επιφάνεια των κορυφών – που πιθανώς προέρχονται από σημεία ανομοιογένειας στην επιφάνεια του pellet- θα συνυπολογιστούν στη εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων κατά την ποσοτική ανάλυση του εκάστοτε δείγματος.



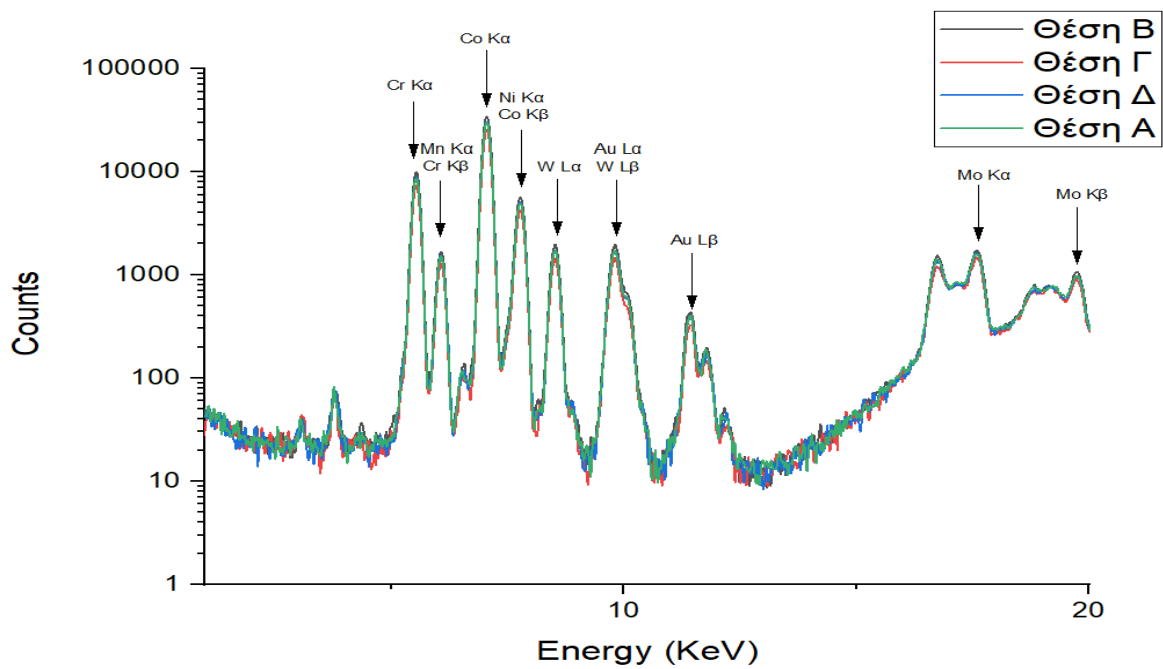
Εικόνα 5.7: Σύγκριση φασμάτων XRF του δείγματος της εταιρείας Α σε τέσσερις διαφορετικές θέσεις για το σενάριο των 35kV



Εικόνα 5.8: Σύγκριση φασμάτων XRF του δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού της εταιρείας Β σε τέσσερις διαφορετικές θέσεις για το σενάριο των 35kV

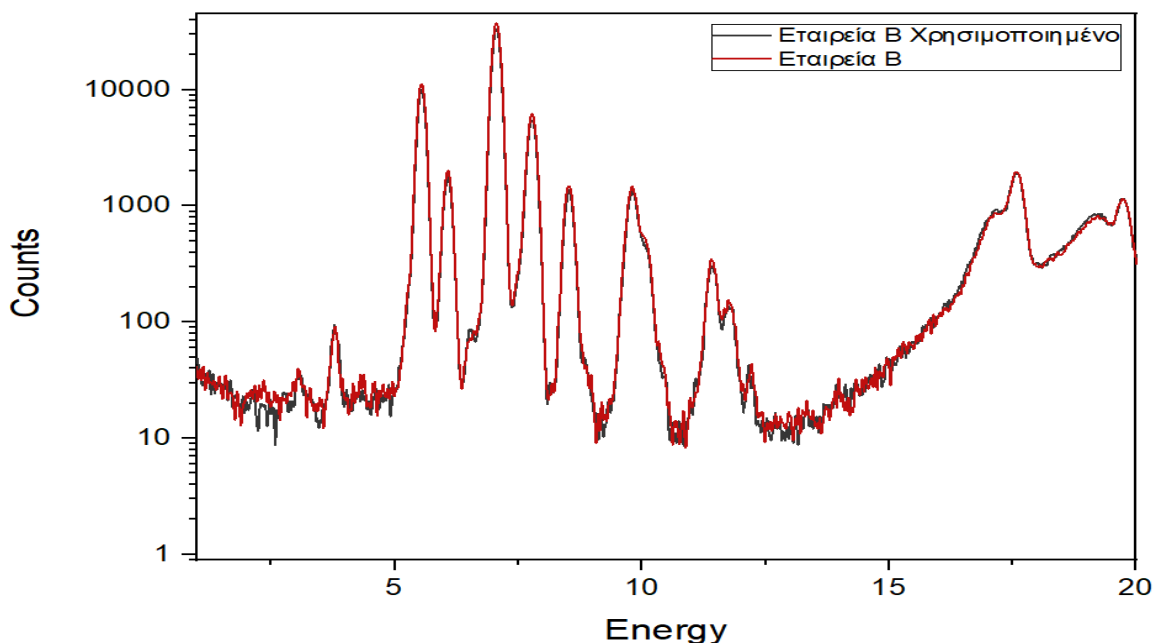


Εικόνα 5.9: Σύγκριση φασμάτων XRF του δείγματος καθαρού υλικού της εταιρείας Β σε τέσσερις διαφορετικές θέσεις για το σενάριο των 35kV



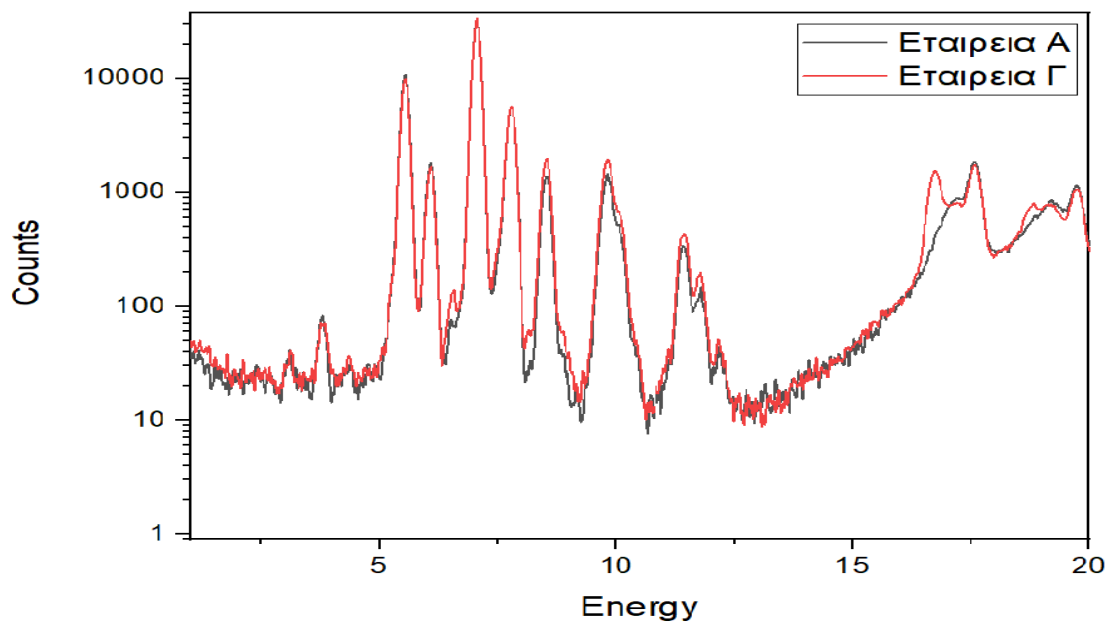
Εικόνα 5.10: Σύγκριση φασμάτων XRF του δείγματος της εταιρείας Γ σε τέσσερις διαφορετικές θέσεις για το σενάριο των 35kV

Στην παρακάτω Εικόνα 5.11. παρουσιάζεται η σύγκριση των φασμάτων XRF των pellets χρησιμοποιημένης και καθαρής (μη χρησιμοποιημένης) μεταλλικής σκόνης της ίδια εταιρείας από την οποία φαίνεται ότι τα δύο pellets δίνουν τις ίδιες φωτοκορυφές και μάλιστα από τις επιφάνειες τους που δεν φαίνεται να διαφέρουν δεν θα πρέπει να αναμένονται σημαντικές διαφορές μεταξύ τους κατά τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό που θα παρουσιαστεί στη συνέχεια.

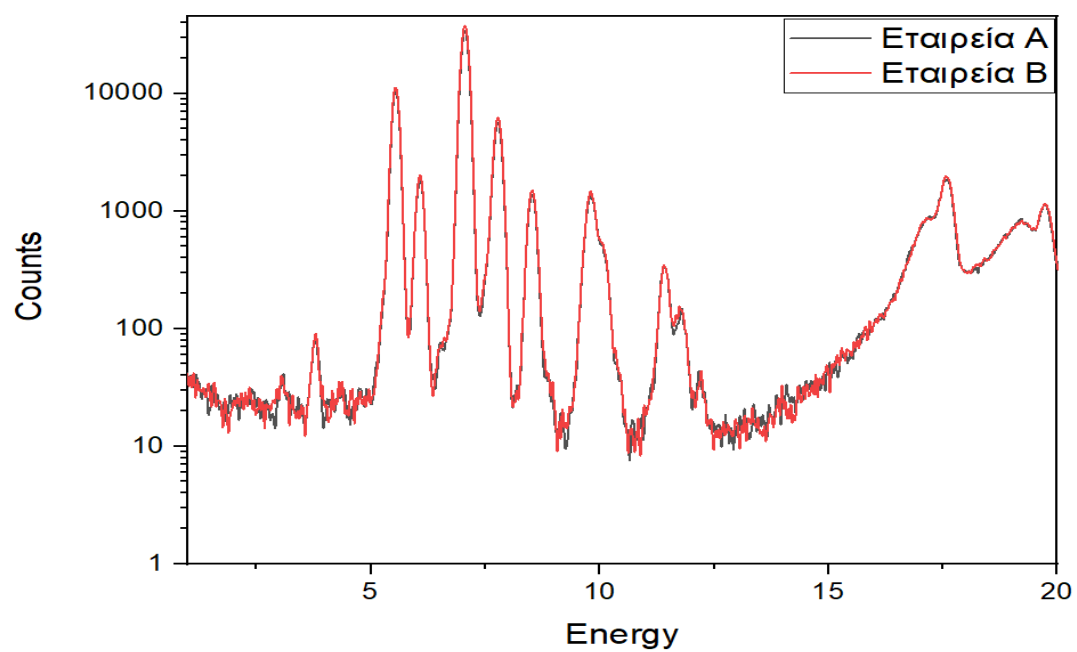


Εικόνα 5.11: Σύγκριση φασμάτων XRF των δειγμάτων της εταιρείας Β (καθαρό και χρησιμοποιημένο)

Όσο για τη σύγκριση των φασμάτων των τριών διαφορετικών προελεύσεων /εταιρειών αυτή απεικονίζεται ανά δύο (γιατί και εδώ δεν φαίνεται έντονη διαφοροποίηση) στις Εικόνες 5.12 και 5.13. Τα παραπάνω διαγράμματα δίνονται για λόγους σύγκρισης, η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων με το πρόγραμμα b-AXIL που παρουσιάζονται στη συνέχεια της ΔΕ καταλήγουν στα συστατικά στοιχεία των υλικών και στις συγκεντρώσεις τους για κάθε εταιρεία .



Εικόνα 5.12: Σύγκριση φασμάτων ακτίνων X των δειγμάτων εταιρειών Α και Γ



Εικόνα 5.13: Σύγκριση φασμάτων XRF των δειγμάτων εταιρειών Α και Β

5.2.2 Προσαρμογή των φασμάτων των οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων με το b-Axil

Για την προσαρμογή (fitting) και την ποιοτική ανάλυση των μεταλλικών οδοντιατρικών κόνεων, με το πρόγραμμα b-Axil, κάθε φάσμα εισάγεται στο πρόγραμμα b-Axil, και συμπληρώνονται οι παράμετροι που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.4.1

- ▶ χαρακτηριστικά μηχανής ακτίνων- x ,
- ▶ χαρακτηριστικά ανιχνευτή,
- ▶ γεωμετρία διάταξης,
- ▶ Ενεργειακή βαθμονόμηση,
- ▶ συνθήκες εκάστοτε σεναρίου (τάση και ένταση μηχανής και φίλτρα),
- ▶ η περιοχή ενδιαφέροντος (Region of Interest-ROI)
- ▶ η συνάρτηση υποστρώματος (background).

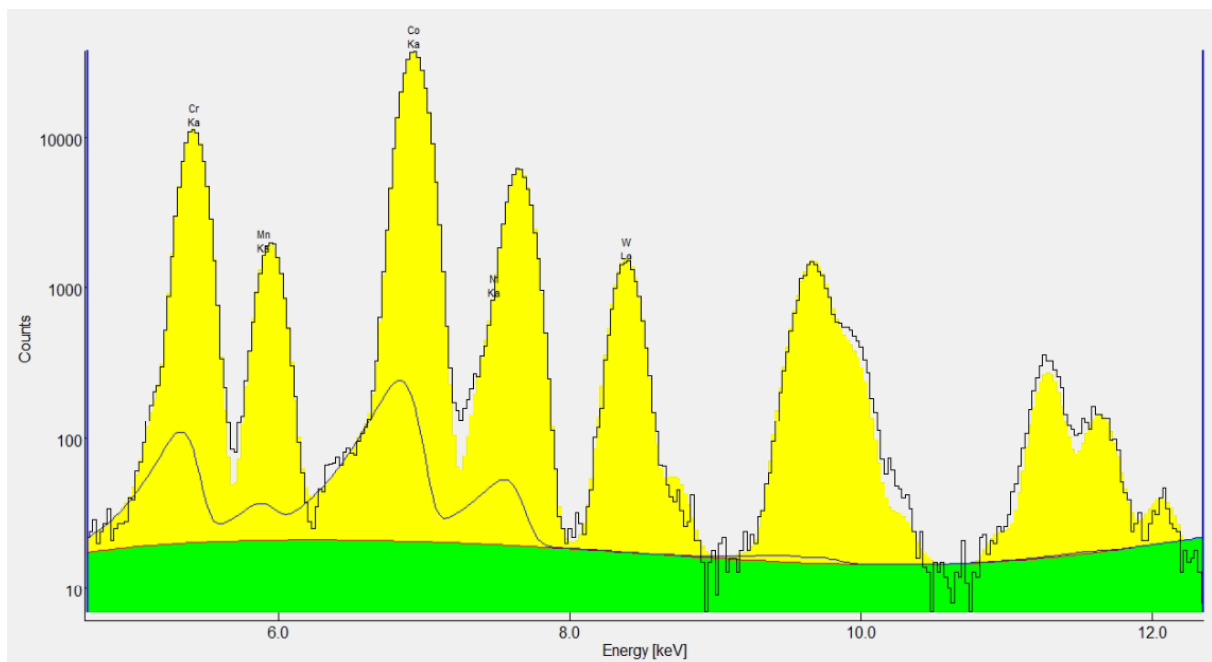
Η περιοχή ενδιαφέροντος ROI περιλαμβάνει τις φωτοκορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα εκτός από τις φωτοκορυφές (coherent & incoherent) που οφείλονται στο στόχο Mo εντός της μηχανής ακτίνων- X . Τέλος, από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος επιλέγονται αρχικά τα στοιχεία των οποίων οι χαρακτηριστικές ενέργειες αντιστοιχούν στις φωτοκορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα και στο παράθυρο που ανοίγει η Βιβλιοθήκη για κάθε στοιχείο επιλέγονται στη συνέχεια οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές καθενός (πχ. K_{a1} , K_{a2} , K_{b1} , K_{b2}), οι αντίστοιχες αθροιστικές κορυφές και για τις μεγάλες φωτοκορυφές λαμβάνεται υπόψη ο σχηματισμός ουράς στα αριστερά τους.

Στον Πίνακα της εικόνας 5.14 καταγράφονται οι παράμετροι για την προσαρμογή (fitting) των φασμάτων XRF των μεταλλικών κόνεων.

	Εταιρεία Α	Εταιρεία Β (χρησιμοποιημένο)	Εταιρεία Β	Εταιρεία Γ
Αρχή ROI (channel)	191	192	194	190
Πέρασ ROI (channel)	511	533	511	511
Συνάρτηση Υποστρώματος	Linear	Linear	Linear	Linear
Τάξη Υποστρώματος	4	4	4	4
Στοιχεία που Ανιχνεύθηκαν	Co, Cr, W, Mn, Ni, Au	Co, Cr, W, Mn, Ni, Au	Co, Cr, W, Mn, Ni, Au	Co, Cr, W, Mn, Ni, Au

Εικόνα 5.14: Παράμετροι fitting για τα φάσματα των pellets μεταλλικών κόνεων

Με αυτά τα δεδομένα στο πρόγραμμα b-Axil έγινε η προσαρμογή (fitting) του φάσματος στα 35KV του εκάστοτε δείγματος. Μετά από διαδοχικές προσεγγίσεις, όσον αφορά στην επιλογή της μορφής του υποστρώματος και συμπληρώσεις στις φωτοκορυφές που ανιχνεύονται, ώστε να μην εμφανίζονται κενά στην προσαρμογή (fitting) των φασμάτων προέκυψε τελικά η βέλτιστη προσαρμογή του εκάστοτε φάσματος που καταλήγει στην εκτίμηση της επιφάνειας κάθε φωτοκορυφής και της αβεβαιότητάς της. Στην εικόνα 5.15 παρουσιάζεται ενδεικτικά το fitting του φάσματος υλικού της εταιρείας B (μη χρησιμοποιημένου) για σενάριο 35KV. Όπως φαίνεται ανιχνεύονται οι φωτοκορυφές των στοιχείων Cr, Mn, Co, W, Ni, Au. Στο Παράρτημα A και συγκεκριμένα στις Εικόνες A.2 έως A.17 παρουσιάζονται τα fittings των φασμάτων (4 για κάθε pellet) για τα 4 pellets μεταλλικών κόνων που ακτινοβολήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ.



Εικόνα 5.15: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF υλικού της εταιρείας B (μη χρησιμοποιημένου) για σενάριο 35KV

Μετά από κάθε προσαρμογή το πρόγραμμα b-AXIL παρέχει αναφορά (report) που περιλαμβάνει τις χαρακτηριστικές ενέργειες στις οποίες αποδίδονται οι φωτοκορυφές καθώς και την εκτίμηση της επιφάνειας που αποδίδεται σε κάθε χαρακτηριστική ενέργεια και την αβεβαιότητα που τη συνοδεύει. Η επιφάνεια ορισμένων φωτοκορυφών διαμοιράζεται σε δύο ή περισσότερες χαρακτηριστικές ενέργειες σύμφωνα με τα ποσοστά εκπομπής που διαθέτει η βιβλιοθήκη του προγράμματος b-AXIL. Οι αναφορές αυτές από τα fittings των φασμάτων (4 για κάθε pellet) για τα 4 pellets μεταλλικών κόνων που ακτινοβολήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ παρατίθενται στο Παράρτημα Β.

Στους Πίνακες των εικόνων 5.16 έως 5.19 καταγράφονται για κάθε ένα από τα 4 pellets οι χαρακτηριστικές ενέργειες των φωτοκορυφών που ανιχνεύθηκαν, το στοιχείο που αντιστοιχεί σε κάθε μία από αυτές καθώς και η εκτίμηση της επιφάνειας που αποδίδεται στην εκάστοτε χαρακτηριστική ενέργεια μετά το fitting του φάσματος και η αβεβαιότητα

που τη συνοδεύει. Για κάθε pellet παρουσιάζεται εδώ μία μόνο από τις 4 αναλύσεις λόγω θέσης που λήφθηκαν (περιστροφή pellet). Στη συνέχεια του Κεφαλαίου θα γίνει η συγκριτική παρουσίαση τυχόν διαφορών στα fittings των φασμάτων λόγω περιστροφής pellets.

Ενέργεια (KeV)	Στοιχείο που αποδόθηκε	Επιφάνεια φωτοκορυφής	Σφάλμα κορυφής
5.412	Kα Cr	80863	287
5.947	Kβ Cr	12746	219
5.895	Kα Mn	1565	193
6.925	Kα Co	279277	530
7.649	Kβ Co	46339	228
7.567	Kβ Ni	2807	110
8.391	La W	12420	110
11.768	La Au	727	96

Εικόνα 5.16: Φωτοκορυφές φάσματος XRF (στα 35KV) που προέκυψε από το υλικό εταιρείας A

Ενέργεια (KeV)	Στοιχείο που αποδόθηκε	Επιφάνεια φωτοκορυφής	Σφάλμα κορυφής
5.412	Kα Cr	85416	293
5.947	Kβ Cr	13510	225
5.895	Kα Mn	1870	199
6.925	Kα Co	303654	550
7.649	Kβ Co	50861	237
7.567	Kβ Ni	2924	112
8.391	La W	6046	114
11.768	La Au	613	70

Εικόνα 5.17: Φωτοκορυφές φάσματος XRF (στα 35KV) που προέκυψε από το υλικό εταιρείας B (μη χρησιμοποιημένο)

Ενέργεια (KeV)	Στοιχείο που αποδόθηκε	Επιφάνεια φωτοκορυφής	Σφάλμα κορυφής
5.412	Kα Cr	75869	278
5.947	Kβ Cr	12023	213
5.895	Kα Mn	1644	188
6.925	Kα Co	272488	523
7.649	Kβ Co	45832	226
7.567	Kβ Ni	2516	107
8.391	La W	11689	107
11.768	La Au	539	59

Εικόνα 5.18: Φωτοκορυφές φάσματος XRF (στα 35KV) που προέκυψε από χρησιμοποιημένο υλικό της εταιρείας B

Από τους Πίνακες των εικόνων 5.16 έως 5.19. Φαίνεται ότι τα στοιχεία που συναντώνται στις μεταλλικές οδοντιατρικές σκόνες για SLS περιορίζονται σε 6 Cr, Mn, Co, Ni, W και Au ανεξαρτήτως εταιρείας και προέλευσης. Όσον αφορά στη συγκέντρωση κάθε στοιχείου, η διαδικασία προσδιορισμού του με το πρόγραμμα bAXIL FP (Fundamental Parameters) θα παρουσιαστεί στις επόμενες παραγράφους του Κεφαλαίου 5.

5.3 Ποσοτική Ανάλυση των Δειγμάτων Οδοντιατρικών Υλικών

Μετά την προσαρμογή (fitting) και την ποιοτική ανάλυση των pellet μεταλλικών οδοντιατρικών κόνεων, επόμενο βήμα είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν. Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα bAXIL FP (Fundamental Parameters) το οποίο χρησιμοποιεί προσαρμοσμένα φάσματα πρότυπων δειγμάτων-pellets (παρασκευασμένα από πιστοποιημένης σύστασης οξειδία μετάλλων) για να υπολογίσει τις βασικές παραμέτρους (συντελεστές) της εκάστοτε διάταξης XRF (γεωμετρία πηγής-στόχου-ανιχνευτή, χαρακτηριστικά ανιχνευτή και πηγής κλπ) και να καταλήξει στη συνάρτηση με την οποία στη συνέχεια θα εκτιμήσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων άγνωστης σύστασης pellet, όπως αναλύθηκε εκτενέστερα στην υποενότητα 4.4.2.

Ενέργεια (KeV)	Στοιχείο που αποδόθηκε	Επιφάνεια φωτοκορυφής	Σφάλμα κορυφής
5.412	Kα Cr	75155	277
5.947	Kβ Cr	11131	210
5.895	Kα Mn	1960	187
6.925	Kα Co	275622	525
7.649	Kβ Co	46371	229
7.567	Kβ Ni	2831	101
8.391	La W	19832	108
11.768	La Au	1655	62

Εικόνα 5.19: Φωτοκορυφές φάσματος XRF (στα 35KV) που προέκυψε από το υλικό εταιρείας Γ

5.3.1 Πρότυπα δείγματα/pellets μεταλλικών οξειδίων

Η ποσοτική ανάλυση έχει ως πρώτο βήμα την εισαγωγή των πρότυπων δειγμάτων στο πρόγραμμα. Τα φάσματα των προτύπων και των αγνώστων δειγμάτων που εισάγονται θα πρέπει να έχουν ληφθεί υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες για να γίνει ο ποσοτικός προσδιορισμός. Τα πρότυπα δείγματα pellets που αναλύθηκαν σε αυτή τη διπλωματική εργασία και τα αντίστοιχα XRF φάσματά τους στα 35KV που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον πίνακα της εικόνας 5.20.

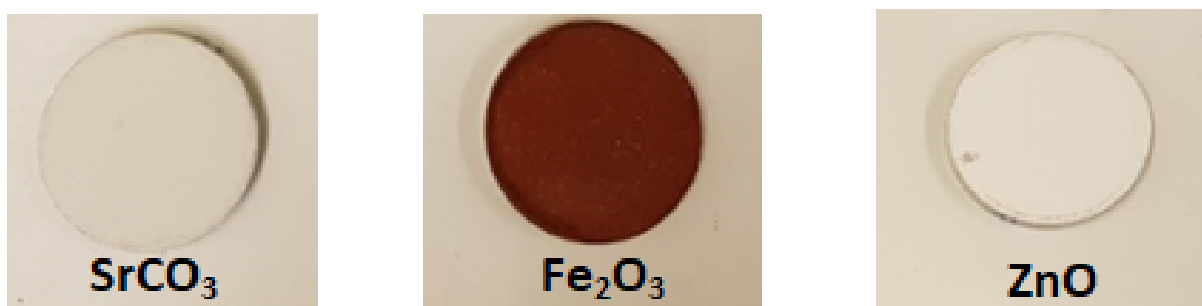
Κωδικός δείγματος	Στερεά Ουσία	Ονομασία Αρχείου
FEO	Οξείδιο Σιδηρού Fe_2O_3	feo1p4_35kV_Sep22.xml
ZNO	Οξείδιο Ψευδαργυρού ZnO	Srop3_35kV_Sep22.xml
SRO	Ανθρακικό Στροντίο $SrCO_3$	Znop2_35kV_Sep22.xml

Εικόνα 5.20: Πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην ποσοτική ανάλυση

Η παρασκευή των παραπάνω πρότυπων δειγμάτων καθώς και του 'blank' δείγματος (για τη διερεύνηση του υποστρώματος της διάταξης), βλ. Εικόνα 5.21, παρασκευάστηκαν σε προηγούμενη ΔΕ [33]. Η σύσταση των δειγμάτων αυτών παρουσιάζεται στον πίνακα της εικόνας 5.21.

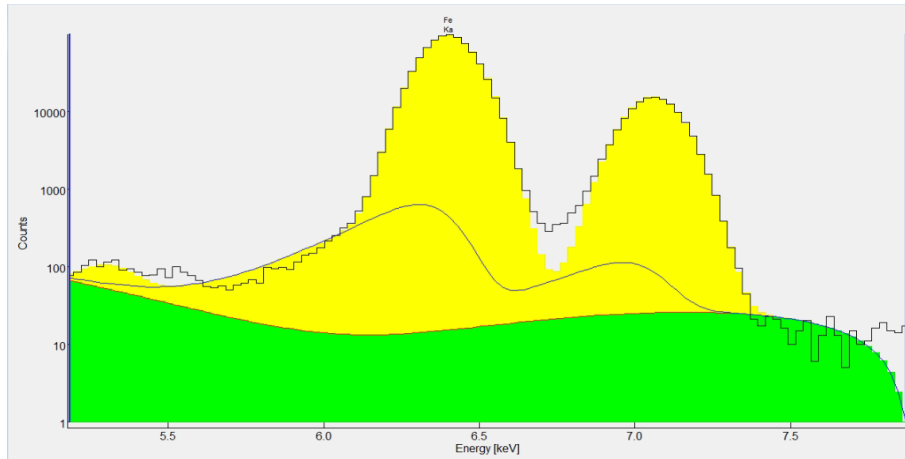
Κωδικός δείγματος	Στερεά ουσία	Μάζα στερεάς ουσίας (g)	Μάζα συνδετικού υλικού (g)
FEO	Fe ₂ O ₃	9.8224	2.9575
SRO	SrCO ₃	10.0039	3.0040
ZNO	ZnO	9.8393	2.9613

Εικόνα 5.21: Δείγματα πρότυπων υλικών και δείγμα υποστρώματος που παρασκευάστηκαν σε προηγούμενη ΔΕ [33]



Εικόνα 5.22: Δείγματα πρότυπων υλικών διαμέτρου 38mm που παρασκευάστηκαν σε προηγούμενη ΔΕ [33]

Τα πρότυπα υλικά είναι υψηλής καθαρότητας συνεπώς η προσαρμογή (fitting) και η ποιοτική ανάλυση των φασμάτων τους να είναι αρκετά απλή με γραμμικό υπόστρωμα. Ένα τυπικό φάσμα προτύπου (προτυπο FEO) δίνεται στην εικόνα 5.22:



Εικόνα 5.23: Προσαρμοσμένο Φάσμα XRF Προτύπου FEO για σενάριο 35KV

Στο παράρτημα Α παρατίθενται η προσαρμογή των πρότυπων δειγμάτων pellets και στο Παράρτημα Β η ποιοτική τους ανάλυση για το σενάριο των 35KV. Για την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων υπήρξε απαραίτητο να εισάγουμε τις συγκεντρώσεις των στοιχείων των πρότυπων δειγμάτων καθώς και τις συγκεντρώσεις στοιχείων που γνωρίζουμε πως περιέχονται στο άγνωστο δείγμα. Πιο συγκεκριμένα για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός στοιχείου σε μία χημική ένωση της μορφής $X_a Y_b$ χρησιμοποιείται η σχέση:

$$C_i = \frac{a \times AB_i}{a \times AB_X + b \times AB_Y} \quad (5.1)$$

όπου είναι AB_i είναι το ατομικό βάρος των στοιχείων X,Y και a,b οι αριθμοί των ατόμων του κάθε στοιχείου στη χημική ένωση. Με τη βοήθεια της σχέσης αυτής για τις ενώσεις της κυτταρίνης και των στερεών ουσιών των προτύπων που χρησιμοποιήσαμε προκύπτουν συγκεντρώσεις των στοιχείων στις ενώσεις που δίνονται στον πίνακα της εικόνας 5.24. Έχοντας τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στις ενώσεις, μπορούν να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στα δείγματα με τις σχέσεις (ανάλογα με το στοιχείο και αν υπάρχει σε μόνο στη στερεά ουσία ή και στην κυτταρίνη-binder):

$$C_{X,δειγμα} = C_{X,στερεα ουσια} \times C_{στερεας ουσιας} \quad (5.2)$$

$$C_{H,δειγμα} = C_{H,binder} \times C_{binder} \quad (5.3)$$

$$C_{i,δειγμα} = C_{i,στερεα ουσια} \times C_{στερεας ουσιας} + C_{i,binder} \times C_{binder} \quad (5.4)$$

όπου $C_{i,στερεας ουσιας}$ είναι οι συγκεντρώσεις του άνθρακα, αν υπάρχει, και του οξυγόνου στην στερεά ουσία, $C_{X,στερεας ουσιας}$ είναι η συγκέντρωση του στοιχείου X στη στερεά

ουσία του πρότυπου δείγματος, $C_{H/i,binder}$ είναι η συγκέντρωση του άνθρακα, του οξυγόνου ή του υδρογόνου στο συνδετικό υλικό και $C_{στερεας\ ουσι\ας/binder}$ η συνολική συγκέντρωση της στερεάς ουσίας ή του συνδετικού υλικού στο δείγμα.

Μοριακός Τύπος	Στοιχείο	Ατομικό Βάρος (g/mol)	Συγκέντρωση (%)
SrCO ₃	Sr	87.62	59.35
	C	12.011	8.14
	O	15.999	32.51
Fe ₂ O ₃	Fe	55.845	69.94
	O	15.999	30.06
ZnO	Zn	65.83	80.34
	O	15.999	19.66
C ₆ H ₁₀ O ₅	C	12.011	44.45
	H	1.008	6.22
	O	15.999	49.34

Εικόνα 5.24: Πίνακας συγκεντρώσεων στοιχείων στις ενώσεις βάσει του μοριακού τους τύπου

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τα τρία πρότυπα δείγματα προκύπτουν τα αποτελέσματα του πίνακα της εικόνας 5.25:

Στερεά Ουσία	$C_{ουσι\ας}$ (%)	C_{binder} (%)	Στοιχείο	$C_{H,δ\epsilon\iota\gamma\mu\alpha}$ (%)	$C_{O,δ\epsilon\iota\gamma\mu\alpha}$ (%)	$C_{C,δ\epsilon\iota\gamma\mu\alpha}$ (%)	$C_{i,δ\epsilon\iota\gamma\mu\alpha}$ (%)
Fe ₂ O ₃	76.86	23.14	Fe	1.44	34.52	10.29	53.76
ZnO	76.87	23.13	Zn	1.44	26.53	10.28	61.75
SrCO ₃	76.91	23.05	Sr	1.44	36.40	16.52	45.65

Εικόνα 5.25: Πίνακας συγκεντρώσεων των στοιχείων στα πρότυπα δείγματα

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα (%) γίνεται αναγωγή στην εκάστοτε μάζα του αντίστοιχου πρότυπου pellet. Στο πρόγραμμα bAXIL FP εισάγονται τα φάσματα των πρότυπων pellets και για το καθένα συμπληρώνεται η σύστασή του σύμφωνα με τους προηγούμενους πίνακες. Στη συνέχεια το πρόγραμμα bAXIL FP υπολογίζει συντελεστές απόδοσης (Intensities) για τις συγκεκριμένες φωτοκορυφές που έχουν επιλεγεί στην ποιοτική ανάλυση των προτύπων (κατά κύριο λόγο είναι οι Kα φωτοκορυφές) και καταλήγει στην εκτί-

μηση μιας συνάρτησης βαθμονόμησης που συσχετίζει την εκάστοτε επιφάνεια φωτοκορυφής με την συγκέντρωση του αντίστοιχου στοιχείου ανάλογα με την ενέργεια της φωτοκορυφής. Με βάση αυτή τη συνάρτηση βαθμονόμησης θα εκτιμήσει τους συντελεστές απόδοσης (intensities) για τις ενέργειες των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο άγνωστο δείγμα στην ποιοτική ανάλυση. Αυτοί οι συντελεστές θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων του αγνώστου δείγματος, ακόμα και για στοιχεία για τα οποία δεν χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα. Με τα δεδομένα αυτά από την εισαγωγή των προτύπων, προχωρήσαμε στην εισαγωγή των άγνωστων φασμάτων για την ποσοτική τους ανάλυση.

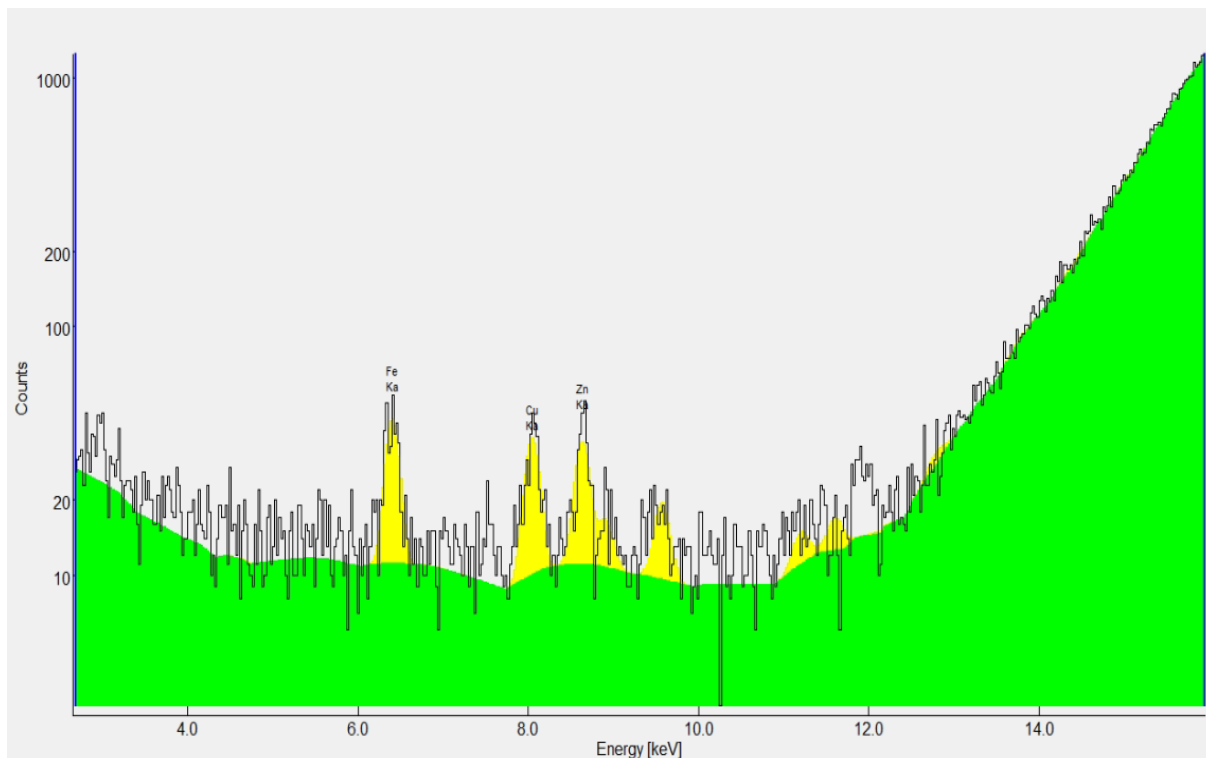
5.3.2 Ποσοτική Ανάλυση

Έχοντας εισάγει τα πρότυπα δείγματα με τις γνωστές τους συγκεντρώσεις στο bAXIL FP ακολουθεί η εισαγωγή των άγνωστων φασμάτων προς ανάλυση. Για τα άγνωστα φάσματα χρειάζεται να εισαχθούν οι συγκεντρώσεις στοιχείων που είναι γνωστό ότι περιέχονται στα υλικά αυτά π.χ. περιέχονται στην κυτταρίνη. Τα δείγματα που παρασκευάσαμε, όμοια με τα πρότυπα, περιέχουν άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, τα οποία προκύπτουν από το συνδετικό υλικό. Η σχέση που μας δίνει την περιεκτικότητα σε χημική ένωση είναι η 5.1, η οποία για το binder παρέχει το αποτέλεσμα που φαίνεται στον πίνακα 5.16. Χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις αυτές, πρώτα υπολογίστηκε η συγκέντρωση του εκάστοτε στοιχείου για την αντίστοιχη μάζα κυτταρίνης στα άγνωστα δείγματα που παρασκευάστηκαν. Τα άγνωστα δείγματά, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.3.2, περιέχουν 15% binder και 85% οδοντιατρικό υλικό, ενώ το καθαρό βάρος του κάθε pellet είναι 28gr. Επομένως με τα στοιχεία αυτά υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων της κυτταρίνης με την παρακάτω σχέση:

$$C_{i,δειγματος} = \frac{C_{i,ενωσης} \times M_{binder}}{M_{δειγματος}} \quad (5.5)$$

Όπου τα $C_{i,ενωσης}$ και $C_{i,δειγματος}$ είναι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων της κυτταρίνης (C,H,O) στην ένωση και το δείγμα αντίστοιχα, ενώ τα M_{binder} και $M_{δειγματος}$ είναι οι μάζες της κυτταρίνης στο δείγμα και του δείγματος συνολικά. Τα αποτελέσματα για τις εν λόγω συγκεντρώσεις είναι 7,14% για τον άνθρακα, 0,98% για το υδρογόνο και 7,93% για το οξυγόνο. Τις τιμές αυτές τις εισάγαμε στο πρόγραμμα ως γνωστές συγκεντρώσεις στοιχείων του αγνώστου φάσματος. Επιπλέον προσθέσαμε το μολυβδαίνιο και το πυρίτιο στις γνωστές συγκεντρώσεις του αγνώστου δείγματος, με τιμές 3,5% και 1% αντίστοιχα, με βάση ιστοσελίδα εταιρείας του εξωτερικού που ειδικεύεται στην παρασκευή τέτοιων υλικών [38], όπως καταγράφηκε και στον πίνακα της εικόνας 2.4 στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας ΔΕ. Η προσθήκη έγινε διότι τα στοιχεία αυτά, δεν μπορούν να τύχουν ποσοτικής ανάλυσης στη διάταξη XRF του Εργαστηρίου Πυρηνικής διότι από τη μια η πηγή μας χρησιμοποιεί μολυβδαίνιο και από την άλλη η χαρακτηριστική ακτινοβολία του πυριτίου είναι πολύ χαμηλής ενέργειας.

Για την καλύτερη εκτίμηση των συγκεντρώσεων υπάρχει δυνατότητα να εισάγουμε στο πρόγραμμα ένα αρχείο 'blank', που προέκυψε από την ακτινοβόληση ενός pellet από αλεύρι, και στο οποίο εμφανίζονται φωτοκορυφές λόγω προσμίξεων στα υλικά της διάταξης με στόχο να μην συμπεριληφθούν στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων. Το προσαρμοσμένο φάσμα ενός τέτοιου αρχείου δίνεται στη συνέχεια στην εικόνα 5.26:



Εικόνα 5.26: Προσαρμοσμένο Φάσμα XRF αρχείου Blank

Ωστόσο η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων ποσοτικής ανάλυσης με ή χωρίς blank δείγμα δεν ξεπερνούσε το 1%, γεγονός που δείχνει ότι οι προσμίξεις δεν είναι σημαντικός παράγοντας στην ποσοτικής ανάλυση των στοιχείων που υπάρχουν στα συγκεκριμένα οδοντιατρικά υλικά. Τα reports του παραπάνω φάσματος καθώς και της ποσοτικής ανάλυσης με αρχείο blank παρατίθενται στο παράρτημα Β.

Τα αποτελέσματα (Μέση Τιμή συγκεντρώσεων %) για τα δείγματα των τριών εταιρειών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα της εικόνας 5.27. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα συστατικά των οδοντιατρικών μεταλλικών κόνεων είναι τα ίδια -Co, Cr, Mn, W, Ni και μικρή ποσότητα Au - και για τις τρεις εταιρείες από τις οποίες προήλθαν τα υλικά. Επίσης οι συγκεντρώσεις για κάθε ένα από τα παραπάνω στοιχεία κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα σε όλες στις εταιρείες που παρήχαν δείγματα (δεν διαφοροποιούνται πάνω από 3% στα κύρια στοιχεία) και βρίσκονται σε επίπεδα παρόμοια με αυτά που δίνει στην ιστοσελίδα της εταιρεία του εξωτερικού που ειδικεύεται στην παρασκευή τέτοιων υλικών [38]. Επισημαίνεται επίσης ότι στις αναλύσεις των δειγμάτων της παρούσας ΔΕ η συγκέντρωση του Ni φαίνεται να υπερβαίνει το max. 1% που αναφέρει στην ιστοσελίδα της η προαναφερθείσας εταιρείας του εξωτερικού. Εντύπωση προκαλεί επίσης η

ανίχνευση Au και στα τρία δείγματα της παρούσας ΔΕ παρόλο που δεν αναφέρεται στη συγκέντρωση της προαναφερθείσας εταιρείας του εξωτερικού. Για αυτό το λόγο δοκιμάστηκε να αποδοθούν σε άλλα στοιχεία οι φωτοκορυφές που ανιχνεύονταν στις αντίστοιχες ενέργειες αλλά δεν γέμιζαν οι επιφάνειές τους παρά μόνο με την εισαγωγή του Au.

Στοιχείο	Εταιρεία Α (%)	Εταιρεία Β (Χρησιμοποιημένο)(%)	Εταιρεία Β (%)	Εταιρεία Γ (%)
Co	64.9	66.6	62.1	65.4
Cr	24.4	23.7	25.2	23.2
Mn	0.33	0.34	0.37	0.39
W	4.59	4.65	4.20	6.91
Ni	2.88	2.88	2.79	2.88
Au	0.22	0.07	0.07	0.07

Εικόνα 5.27: Μέση τιμή συγκεντρώσεων στα δείγματα οδοντοτεχνικών υλικών της παρούσας ΔΕ

5.3.3 Υπολογισμός της Αβεβαιότητας

Η μέθοδος παρασκευής και η ανάλυση των δειγμάτων εισάγουν αβεβαιότητα στο τελικό αποτέλεσμα. Οι πηγές αβεβαιότητας που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον υπολογισμό της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων της παρούσας ΔΕ παρατίθενται στη συνέχεια:

1. Αβεβαιότητα Επαναληψιμότητας: Κατά την ανάλυση των δειγμάτων για τέσσερις διαφορετικές θέσεις το καθένα (A,B,C,D) υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση της επιφάνειας των φωτοκορυφών και συνεπώς των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων στοιχείων. Η αβεβαιότητα αυτή εκφράζεται από την τυπική απόκλιση της μέσης τιμής των αποτελεσμάτων για τις τέσσερις θέσεις. Πιθανή αιτία που δημιουργεί αυτή την απόκλιση είναι σημεία ανομοιογένειας των δειγμάτων λόγω της μικρής δυνατότητας ανάμιξης των μεταλλικών υλικών με το συνδετικό υλικό.

2. Αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής : Η αβεβαιότητα αυτή υπολογίζεται από το λογισμικό που χρησιμοποιούμε και σχετίζεται με την αβεβαιότητα εκτίμησης της εκάστοτε φωτοκορυφής από το ίδιο. Η ανάλυση ενός δείγματος για τέσσερις διαφορετικές θέσεις συνεπάγεται ότι για κάθε ένα στοιχείο προσδιορίζονται τέσσερις επιφάνειες φωτοκορυφής με την κάθε μία να φέρει ένα σφάλμα. Με βάση τα αποτελέσματα από τα τέσσερα σφάλματα υπολογίστηκε για κάθε στοιχείο η εσωτερική και η εξωτερική απόκλιση σύμφωνα με τις σχέσεις 5.6 και 5.7 αντίστοιχα και η αβεβαιότητα φωτοκορυφής θεωρήθηκε ίση με τη μεγαλύτερη εκ των δύο [36].

$$s_{int} = \sqrt{\frac{1}{\sum w_i}} \quad (5.6)$$

$$s_{ext} = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2 \times w_i}{\sum w_i}} \quad (5.7)$$

όπου s_i η αβεβαιότητα της εκάστοτε φωτοκορυφής, $w_i = \frac{1}{s_i^2}$ οι συντελεστές βαρύτητας της καθεμίας, A_i η επιφάνεια της φωτοκορυφής και \bar{A} ο σταθμισμένος μέσος όρος της επιφάνειας φωτοκορυφής για κάθε στοιχείο ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{A} = \frac{\sum A_i \times w_i}{\sum w_i} \quad (5.8)$$

3. Αβεβαιότητα λόγω ζύγισης: Με βάση την ακρίβεια του ηλεκτρονικού ζυγού που χρησιμοποιούμε για να μετρήσουμε τη μάζα τόσο των συνιστωσών όσο και του τελικού δείγματος προκύπτει η απόλυτη αβεβαιότητα για κάθε ζύγιση ίση με 0,0001g. Υπόψη μας λαμβάνουμε μόνο την αβεβαιότητα της μέτρησης του τελικού δείγματος που παρασκευάζουμε.

4. Αβεβαιότητα λόγω καθαρότητας των συστατικών των δειγμάτων: Τα πρότυπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των προτύπων ήταν καθαρότητας κοντά στο 100% και άρα η αβεβαιότητά τους θεωρήθηκε αμελητέα.

Για όλα τα ποσοτικά αποτελέσματα που ακολουθούν στους πίνακες των εικόνων 5.28 – 5.31, οι σχετικές τιμές των παραπάνω αβεβαιοτήτων έχουν εκφραστεί σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68%, δηλαδή 1σ, ενώ η συνολική αβεβαιότητα προκύπτει από την τετραγωνική άθροιση αυτών.

Στοιχείο Εταιρεία A	C (%)	Σχετική αβεβαιότητα επαναληψιμότητας (%)	Σχετική αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής (%)	Σχετική αβεβαιότητα ζύγισης (%)	Συνολική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης
Cr	24.4	8.79	7.66	0.00035	2.84
Co	64.9	8.54	7.44	0.00035	7.35
Mn	0.33	18.85	15.91	0.00035	0.07
W	4.59	9.02	7.61	0.00035	0.54
Au	0.22	48.40	38.67	0.00035	0.14
Ni	2.88	13.12	11.39	0.00035	0.51

Εικόνα 5.28: Αβεβαιότητα δείγματος εταιρείας A

Στοιχείο Εταιρεία B	C (%)	Σχετική αβεβαιότητα επαναληψιμότητας (%)	Σχετική αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής (%)	Σχετική αβεβαιότητα ζύγισης (%)	Συνολική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης
Cr	25.2	5.87	5.21	0.00035	1.98
Co	62.1	6.42	5.69	0.00035	5.33
Mn	0.37	9.27	8.26	0.00035	0.05
W	4.20	7.81	6.95	0.00035	0.44
Au	0.07	9.90	8.49	0.00035	0.01
Ni	2.79	9.63	8.49	0.00035	0.27

Εικόνα 5.29: Αβεβαιότητα δείγματος εταιρείας B

Στοιχείο εταιρεία Β χρησιμοποιημένου υλικού	C (%)	Σχετική αβεβαιότητα επαναληψιμότητας (%)	Σχετική αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής (%)	Σχετική αβεβαιότητα ζύγισης (%)	Συνολική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης
Cr	23.7	6.47	5.47	0.00035	2.02
Co	66.6	6.81	5.73	0.00035	5.93
Mn	0.34	8.88	7.71	0.00035	0.04
W	4.65	7.61	6.37	0.00035	0.46
Au	0.07	23.78	16.69	0.00035	0.02
Ni	2.88	7.85	6.81	0.00035	0.31

Εικόνα 5.30: Αβεβαιότητα δείγματος από χρησιμοποιημένο υλικό εταιρείας Β

Στοιχείο Εταιρεία Γ	C (%)	Σχετική αβεβαιότητα επαναληψιμότητας (%)	Σχετική αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής (%)	Σχετική αβεβαιότητα ζύγισης (%)	Συνολική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης
Cr	23.2	12.55	10.87	0.00035	3.84
Co	65.4	12.28	10.72	0.00035	10.7
Mn	0.39	13.96	12.06	0.00035	0.07
W	6.91	18.44	16.82	0.00035	1.73
Au	0.07	30.55	30.07	0.00035	0.04
Ni	2.88	9.63	8.49	0.00035	0.38

Εικόνα 5.31: Αβεβαιότητα δείγματος εταιρείας Γ

5.3.4 Υπολογισμός LLD

Στις τεχνικές φασματοσκοπίας, ένα πολύ χρήσιμο στατιστικό εργαλείο είναι το κατώτερο όριο ανίχνευσης (Lower Limit of Detection - LLD). Η εκτίμηση του LLD βοηθά στην τεκμηρίωση της ανίχνευσης μιας φωτοκορυφής ή την δυνατότητα ανίχνευσής της ανάλογα με την εκάστοτε τεχνική. Στην παρούσα Δ.Ε. ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης αφορά στην ελάχιστη δυνατή επιφάνεια που είναι δυνατό να αποδοθεί ως φωτοκορυφή, και ως εκ τούτου η χαμηλότερη δυνατή συγκέντρωση ενός στοιχείου που μπορεί να ανιχνευθεί.

Ο υπολογισμός του κατώτατου ορίου θα γίνει σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (3σ) και η σχέση που χρησιμοποιούμε (5.9) συνδέει την επιφάνεια υποστρώματος μίας φωτοκορυφής με το ρυθμό εκπομπής της συγκέντρωσης του στοιχείου που αντιστοιχεί στην φωτοκορυφή [37].

$$LLD(\%) = \frac{3}{m} \times \sqrt{\frac{R}{t}} \quad (5.9)$$

όπου

- ▶ t η διάρκεια λήψης του φάσματος σε δευτερόλεπτα όπως δίνεται από το λογισμικό bAXIL
- ▶ $R(cps) = \frac{A_v(counts)}{t(sec)}$ με A_v την επιφάνεια υποστρώματος και cps τα counts per second. Για τις 4 θέσεις των δειγμάτων λαμβάνουμε ως επιφάνεια υποστρώματος τον μέσο όρο των τεσσάρων τιμών υποστρώματος που υπολογίζονται για κάθε στοιχείο κατά την ποιοτική ανάλυση με το πρόγραμμα bAXIL.
- ▶ $m(cps/\%) = \frac{A_p(counts)}{t(s) \times C(\%)}$ που είναι ο ρυθμός εκπομπής συγκέντρωσης του στοιχείου που αντιστοιχεί στην φωτοκορυφή. Ως επιφάνεια φωτοκορυφής για τις 4 θέσεις δειγμάτων, λαμβάνουμε τον σταθμισμένο μέσο όρο των τεσσάρων επιφανειών που υπολογίζονται για κάθε στοιχείο κατά την ποιοτική ανάλυση με το πρόγραμμα bAXIL.

Στους παρακάτω πίνακες στις εικόνες 5.32-5.35 καταγράφονται οι παράμετροι που υπολογίστηκαν και το κατώτερο όριο ανίχνευσης του κάθε στοιχείου για τα τέσσερα δείγματα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας:

Στοιχείο	C (%)	t (sec)	A_v (cnts)	m (cps/%)	A_k (cnts)	R (cps)	LLD (%)
Cr	24.4	1000	458.5	3.13	76245.25	0.46	0.021
Co	64.9	1000	465.25	4.06	263321.8	0.47	0.016
Mn	0.33	1000	502.5	5.03	1657.25	0.50	0.013
W	4.59	1000	335.75	2.47	11619	0.34	0.022
Ni	2.88	1000	422.25	0.88	2543.75	0.42	0.070
Au	0.22	1000	203	5.35	754.75	0.20	0.008

Εικόνα 5.32: Κατώτερο όριο ανίχνευσης στοιχείων του δείγματος εταιρείας A

Στοιχείο	C (%)	t (sec)	A _υ (cnts)	m (cps/%)	A _κ (cnts)	R (cps)	LLD (%)
Cr	25.2	1000	733	3.27	82353.5	0.73	0.025
Co	62.1	1000	1318.25	4.69	291325	1.32	0.023
Mn	0.37	1000	479.25	5.25	1911.75	0.48	0.013
W	4.20	1000	318	3.01	12620.75	0.31	0.018
Ni	2.79	1000	483.5	1.01	2817.25	0.48	0.065
Au	0.07	1000	282.75	6.55	462.75	0.28	0.008

Εικόνα 5.33: Κατώτερο όριο ανίχνευσης στοιχείων του δείγματος εταιρείας Β

Στοιχείο	C (%)	t (sec)	A _υ (cnts)	m (cps/%)	A _κ (cnts)	R (cps)	LLD (%)
Cr	23.7	1000	411.5	2.94	69518.5	0.41	0.021
Co	66.6	1000	408.5	3.72	247901	0.41	0.016
Mn	0.34	1000	440.5	4.57	1556.5	0.44	0.013
W	4.65	1000	317	2.26	10523	0.38	0.026
Ni	2.88	1000	380.75	0.79	2302.75	0.32	0.068
Au	0.07	1000	180.25	8.11	572.25	0.18	0.005

Εικόνα 5.34: Κατώτερο όριο ανίχνευσης στοιχείων του δείγματος από χρησιμοποιημένο υλικό εταιρείας Β

Στοιχείο	C (%)	t (sec)	A _υ (cnts)	m (cps/%)	A _κ (cnts)	R (cps)	LLD (%)
Cr	23.2	1000	756	2.81	65216.5	0.76	0.029
Co	65.4	1000	1960.25	3.69	241010.3	1.96	0.036
Mn	0.39	1000	527.25	4.35	1688.25	0.53	0.016
W	6.91	1000	281.25	1.84	12703	0.28	0.027
Ni	2.88	1000	656.75	0.98	2830.25	0.66	0.079
Au	0.07	1000	284.5	12.7	896.75	0.29	0.004

Εικόνα 5.35: Κατώτερο όριο ανίχνευσης στοιχείων του δείγματος εταιρείας Γ

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ανάλυση XRF στη διάταξη του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας παρουσιάζει χαμηλά όρια ανίχνευσης στην περιοχική ενεργειών που χρησιμοποιήθηκε που δίνουν τη δυνατότητα ανίχνευσης και χαμηλών συγκεντρώσεων όπως αυτή του Au.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Αντικείμενο αυτής της Διπλωματικής Εργασίας ήταν η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οδοντοτεχνικών μεταλλικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην τεχνική 3-διάστατης εκτύπωσης με πυροσυσσωμάτωση με δέσμη laser (SLS), με ανάλυση φθορισμού ακίνων-X (XRF) στη διάταξη του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας (ΕΠΤ). Στόχος των αναλύσεων αυτών ήταν η διερεύνηση σχετικά με την καταλληλότητα της τεχνικής XRF και του διαθέσιμου εξοπλισμού στο ΕΠΤ για τέτοιου είδους αναλύσεις, ο εντοπισμός τυχόν διαφοροποιήσεων στη σύσταση των υλικών που χρησιμοποιούνται από τις εταιρείες και αν ανιχνεύονται επικίνδυνα στοιχεία (π.χ. Υδράργυρος).

6.1 Σύνοψη της Διπλωματικής Εργασίας

Αρχικά έγινε μια σύντομη παρουσίαση των μεθόδων παραγωγής οδοντικών εμφυτευμάτων στο κεφάλαιο 2. Οι τεχνικές που αναφέρθηκαν είναι η χύτευση, η σμίλευση και η τρισδιάστατη εκτύπωση. Η τεχνική η οποία ενδιαφέρει την παρούσα ΔΕ αποτελεί υποπερίπτωση της τρισδιάστατης εκτύπωσης, ονομάζεται τεχνική πυροσυσσωμάτωσης με δέσμη Laser και παρουσιάζεται γιατί τα υλικά από τα οποία παρασκευάστηκαν τα δείγματα της παρούσας ΔΕ χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο 3-διάστατης εκτύπωσης με laser έχουν συγκεκριμένες μηχανικές και θερμοηλεκτρικές του ιδιότητες που προκύπτουν από τη συστασή τους.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται τα φαινόμενα που αφορούν στην ακτινοβολία-X, στον Φθορισμό ακτίνων-X, στην τεχνική ανάλυσης με XRF και στον απαραίτητο εξοπλισμό.

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται αναλυτικά η διάταξη παραγωγής ακτίνων-X και ανάλυσης με Φθορισμό ακτίνων-X (XRF) που διαθέτει το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας (ΕΠΤ) στο οποίο έγιναν τα πειράματα και οι αναλύσεις των δειγμάτων της παρούσας ΔΕ. Το κεφάλαιο κλείνει με μια σύντομη περιγραφή του λογισμικού bAXIL που χρησιμοποιεί-

ται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων XRF που συλλέγονται κατά την ακτινοβολήση των δειγμάτων στην διάταξη αυτή.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRF που έγιναν στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ. Καταρχήν παρουσιάζονται τα διαθέσιμα μεταλλικά υλικά από 3 εταιρείες οδοντοτεχνικών υλικών και επεξεργασιών που δραστηριοποιούνται στην Ελλάδα και τα δείγματα σε μορφή pellets που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της ΔΕ. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα σενάρια ακτινοβολήσης με ακτίνες-X των δειγμάτων αυτών και τα φάσματα που λήφθηκαν σε συγκριτικά καταρχήν γραφήματα. Σημειώνεται ότι έγινε περιστροφή των δειγμάτων σε 4 θέσεις για να αληφθούν υπόψη τυχόν ανομοιογένεια των δειγμάτων. Το υπόλοιπο κομμάτι του κεφαλαίου 5 αφορά στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων XRF που συλλέχθηκαν με το πρόγραμμα bAXIL. Κατά πρώτον γίνεται η ποιοτική ανάλυσή τους που περιλαμβάνει τον εντοπισμό των φωτοκορυφών, την απόδοσή τους σε χαρακτηριστικές ενέργειες στοιχείων, την επιλογή του υποστρώματος και των παραμέτρων προσαρμογής (fitting). Στη συνέχεια με χρήση του προγράμματος bAXIL Fundamental Parameters (FP) έγινε η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων αυτών με τη χρήση αντίστοιχων φασμάτων προτύπων δειγμάτων από γνωστής σύστασης οξείδια μετάλλων (Fe_2O_3 , ZnO , $SrCO_3$). Έτσι προέκυψε η σύσταση των διαθέσιμων υλικών που αποτελούνται από Co, Cr, W, Ni, Mn, Au και εκτιμήθηκαν οι συγκεντρώσεις τους οι οποίες προέκυψαν σε παρόμοια επίπεδα με αναρτημένες τιμές εταιρείας του εξωτερικού. Διαφοροποίηση φαίνεται στη συγκέντρωση του Ni που παρουσιάζεται αυξημένη στα δείγματα της ΔΕ και στην ανίχνευση μικρής συγκέντρωσης Au στα δείγματα της ΔΕ, στοιχείο που δεν αναφέρεται στη σύσταση της εταιρείας του εξωτερικού στο διαδίκτυο. Για να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα από τα διαθέσιμα δείγματα της ΔΕ εκτιμήθηκε η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων και το κατώτερο όριο ανίχνευσης. Συγκεκριμένα για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων λήφθηκε υπόψη:

- ▶ η αβεβαιότητα επαναληψιμότητας
- ▶ η αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής
- ▶ η αβεβαιότητα λόγω ζύγισης

ενώ θεωρήθηκε αμελητέα η αβεβαιότητα λόγω καθαρότητας των πρότυπων δειγμάτων. Στον πίνακα της εικόνας 6.1 καταγράφονται οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν (μέσες τιμές) για κάθε στοιχείο ανά εταιρεία με τις αβεβαιότητες που τις συνοδεύουν και τα κατώτερα όρια ανίχνευσης.

Στοιχείο	Εταιρεία Α		Εταιρεία Β χρησιμοποιημένο υλικό		Εταιρεία Β		Εταιρεία Γ	
	Συγκέντρωση (%)	LLD(%)	Συγκέντρωση (%)	LLD(%)	Συγκέντρωση (%)	LLD(%)	Συγκέντρωση (%)	LLD(%)
Co	64.9 ± 7.35	0.014	66.6 ± 5.93	0.020	62.1 ± 5.33	0.019	65.4 ± 10.66	0.031
Cr	24.4 ± 2.84	0.017	23.7 ± 2.02	0.020	25.2 ± 1.98	0.021	23.2 ± 3.84	0.025
Mn	0.33 ± 0.07	0.011	0.34 ± 0.04	0.021	0.37 ± 0.05	0.011	0.39 ± 0.07	0.014
W	4.59 ± 0.54	0.019	4.65 ± 0.46	0.018	4.20 ± 0.44	0.015	6.91 ± 1.73	0.023
Ni	2.88 ± 0.51	0.059	2.88 ± 0.31	0.019	2.79 ± 0.27	0.056	2.88 ± 0.38	0.067
Au	0.22 ± 0.14	0.007	0.07 ± 0.02	0.013	0.07 ± 0.01	0.006	0.07 ± 0.04	0.003

Εικόνα 6.1: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης δειγμάτων οδοντοτεχνικών υλικών

6.2 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας που αφορούσε την ανάλυση μεταλλικών οδοντοτεχνικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην 3-διάστατη εκτύπωση πυροσυσσωμάτωσης με δέσμη Laser στη χώρα μας μπορούν να αναφερθούν τα κυριότερα συμπεράσματα:

- ▶ Η τεχνική ανάλυσης με Φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF) είναι κατάλληλη και αξιόπιστη μέθοδος για την ανάλυση σε σύντομο χρονικό διάστημα δειγμάτων των υλικών αυτών και τα αποτελέσματα που πρέκυψαν συμφωνούν με τα διαθέσιμα από εταιρεία του εξωτερικού στο διαδίκτυο. Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει πληθώρα έγκυρων πληροφοριών για αυτά τα υλικά.
- ▶ Για την ανάλυση τα υλικά αυτά θα πρέπει να συμπιεστούν με συνδεδειγμένο υλικό περίπου 15% (αυξημένο σε σχέση με το 3% των συνηθών δειγμάτων στο ΕΠΤ) σε υδραυλική πρέσσα για να πάρουν τη μορφή pellets.
- ▶ Η ποιοτική ανάλυση των διαθέσιμων δειγμάτων έδειξε ότι τα υλικά αυτά αποτελούνται από συγκεκριμένα κύρια στοιχεία Co, Cr, W και μικρότερες ποσότητες από Ni, Mn.
- ▶ Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Co, Cr, W, Mn συμφωνούν με αυτές της εταιρείας του εξωτερικού, ενώ η συγκέντρωση (2.5%) του Ni στα δείγματα της παρούσας ΔΕ είναι αυξημένη σε σχέση με <1% που δίνεται από την εταιρεία του εξωτερικού.
- ▶ Οι αναλύσεις και των 4 διαθέσιμων δειγμάτων στην παρούσα ΔΕ κατέληξαν στην ανίχνευση χαμηλής συγκέντρωσης Au, η οποία όμως δικαιολογείται από ακόμα χαμηλότερο όριο ανίχνευσης στην αντίστοιχη περιοχή. Ο Au είναι το μόνο στοιχείο που

ανιχνεύθηκε χωρίς να αναφέρεται στις ενδεικτικές πληροφορίες που η εταιρεία του εξωτερικού παρέχει.

- ▶ Δεν ανιχνεύθηκαν τυχόν επικίνδυνα για την υγεία υλικά (πχ. Hg) ή υλικά που δεν ενδείκνυνται για χρήση σε οδοντιατρικές εφαρμογές (πχ. Fe).
- ▶ Οι αναλύσεις των δειγμάτων σε διαφορετικές θέσεις (περιστροφή δείγματος) δεν έδειξαν σημαντικές διαφοροποιήσεις, παρόλα αυτά καλό είναι να γίνονται και να λαμβάνονται υπόψη στην εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας για να εντοπίζονται τυχόν περιπτώσεις ανομοιογενών δειγμάτων. Η μέθοδος παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη του υλικού με βορικά άλατα για την οποία υπάρχει διαθέσιμος εξοπλισμός στο ΕΠΤ και παρέχει μεγάλη ομοιογένεια στο δείγμα, δεν είναι κατάλληλη να χρησιμοποιηθεί για καθαρά μέταλλα παρά μόνο για οξειδία μετάλλων για αυτό και δεν χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα ΔΕ.

Από την έρευνα για την παρούσα ΔΕ προέκυψε ότι τα οδοντοτεχνικά υλικά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον και είναι πεδίο στο οποίο υπάρχει εξέλιξη, έρευνα, επενδύσεις και ανταγωνισμός για καινοτομία και υψηλής ποιότητας προϊόντα. Από την άλλη η μέθοδος XRF φάνηκε ότι μπορεί να ανταποκριθεί σε αναλύσεις εξειδικευμένων υλικών, παρέχοντας άμεσο αποτέλεσμα, χωρίς σημαντικές διαφοροποιήσεις και απαιτήσεις επιπλέον εξοπλισμού σε σχέση με την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων.

Προτάσεις μελλοντικής έρευνας σε αυτή την κατεύθυνση είναι :

- ▶ Προφανώς ανάλυση περισσότερων δειγμάτων από τις ίδιες (επαναληψιμότητα) και κυρίως από άλλες εταιρείες στον ελληνικό χώρο ή του εξωτερικού θα προσφέρει περισσότερη γνώση πάνω σε αυτά τα υλικά και τις διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες ανάλογα με τη σύσταση και τις τυχόν προσμίξεις.
- ▶ Είναι χρήσιμο να επισημανθεί σε αυτό το σημείο ότι παρόλη την ευγενή διάθεση που έδειξαν οι εταιρείες και τη δωρεάν παροχή υλικού, χωρίς το οποίο δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η παρούσα ΔΕ, και για αυτό οφείλονται ευχαριστίες, δεν υπήρχε διαθέσιμη ποσότητα για αντιδείγμα λόγω της αξίας του υλικού ή ακόμα και ίσως λόγω φόβου για αθέμιτο ανταγωνισμό. Με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας ΔΕ ίσως αυτό αλλάξει
- ▶ Επέκταση των αναλύσεων με XRF και σε άλλα οδοντοτεχνικά υλικά
- ▶ Επέκταση των αναλύσεων με XRF και σε άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται στις 3-διάστατες εκτυπώσεις σε άλλους τομείς της ιατρικής, της βιομηχανίας ή της ηλεκτρονικής.

Βιβλιογραφία

- [1] Xue Yan and P Gu. A review of rapid prototyping technologies and systems. *Computer-Aided Design*, 28(4):307–318, 1996.
- [2] Alida Mazzoli. Selective laser sintering in biomedical engineering. *Medical biological engineering computing*, 51, 12 2012.
- [3] Tsanka Dikova. Properties of co-cr dental alloys fabricated using additive technologies. In Leszek A. Dobrzański, editor, *Biomaterials in Regenerative Medicine*, chapter 5. IntechOpen, Rijeka, 2017.
- [4] Lucien Reclaru and Lavinia Ardelean. Current Alternatives for Processing CoCr Dental Alloys. 01 2018.
- [5] Bartłomiej Konieczny, Agata Szczesio-Włodarczyk, Jerzy Sokolowski, and Kinga Bociog. Challenges of co–cr alloy additive manufacturing methods in dentistry—the current state of knowledge (systematic review). *Materials*, 13(16), 2020.
- [6] Xu Song, Wei Zhai, Rui Huang, Jin Fu, Ming Wang Fu, and Feng Li. Metal-based 3d-printed micro parts structures. In Francisca G. Caballero, editor, *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, pages 448–461. Elsevier, Oxford, 2022.
- [7] Mukesh Agarwala, David Bourell, Joseph Beaman, Harris Marcus, and Joel Barlow. Direct selective laser sintering of metals. *Rapid Prototyping Journal*, 1:26–36, 03 1995.
- [8] S. Kumar. 10.05 - selective laser sintering/melting. In Saleem Hashmi, Gilmar Ferreira Batalha, Chester J. Van Tyne, and Bekir Yilbas, editors, *Comprehensive Materials Processing*, pages 93–134. Elsevier, Oxford, 2014.
- [9] Youssef Al Jabbari. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of co-cr dental alloys: A review of the literature. *The journal of advanced prosthodontics*, 6:138–145, 04 2014.
- [10] Theodoros Koutsoukis. Selective laser melting technique of co-cr dental alloys: A review of structure and properties and comparative analysis with other available techniques. *Journal of Prosthodontics*, 24:303–312, 06 2015.
- [11] Jens Als Nielsen. *Elements of Modern X-Ray Physics*, volume 55. 01 2002.
- [12] Ron Jenkins. *X Ray Fluorescence Spectrometry*, pages 753–766. 04 2008.

- [13] Batuhan Cakir. Effects of Radiation Dose on the Body: A Literature Review. PhD thesis, 05 2016.
- [14] Francisco Andrade, Steven Ray, and Gary Hieftje. Handbook of spectroscopy edited by gunter gauglitz and tuan vo-dinh. J. Anal. At. Spectrom., 19:13N–14N, 01 2004.
- [15] Karol Nass. Radiation damage in protein crystallography at X-ray free-electron lasers. Acta Crystallographica Section D, 75(2):211–218, Feb 2019.
- [16] P. Brouwer. Theory of XRF : getting acquainted with the principles. PANalytical B.V., 2006.
- [17] K. Buchtela. Radiochemical methods|gamma-ray spectrometry . In Paul Worsfold, Colin Poole, Alan Townshend, and Manuel Miró, editors, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), pages 15–22. Academic Press, Oxford, third edition edition, 2019.
- [18] X-Ray Spectra, chapter 4, pages 53–73. John Wiley Sons, Ltd, 1999.
- [19] Radioisotope X Ray Fluorescence Spectrometry. Number 115 in Technical Reports Series. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 1970.
- [20] Total Reflection X Ray Fluorescence Analysis. Number 51 in Training Course Series (CD-ROM). INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2011.
- [21] <https://radiologykey.com/based-on-x-rays>
- [22] Φασουλιώτης, Δ., Φυσική IV (Συγχρονη Φυσική). Αλληλεπιδράσεις σωματιδίων με την Υλη, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ, 2017
- [23] <https://revisezone.com/Html/Physics/Radioactivity>
- [24] <https://physicsopenlab.org/2016/02/24/diy-xrf-spectrometry>
- [25] Τσιπολίτης Γ., Ανιχνευτές Φ.Υ.Ε, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2012
- [26] Βαλμαντώνης, Ν., Αναβάθμιση των τεχνικών ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση (NAA) και φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF) που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα, Διπλωματική Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2009.
- [27] Ρούνη, Παναγιώτα, Ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας με χρήση μεθόδων πυρηνικής τεχνολογίας, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2008.

[28] www.mirion.com

[29] <https://www.britannica.com/technology/radiation-measurement/Silicon-detectors>

[30] bAXIL v1.6 User's Manual, 2016

[31] Παναγιωτοπούλου, Α. Σύγκριση μεθόδων παρασκευής περιβαλλοντικών δειγμάτων για ανάλυση με φθορισμό ακτινών-χ (XRF), Διπλωματική Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2017.

[32] Καζανη, Β. Μετρήσεις συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων με φθορισμό ακτίνων Χ. Μεταπτυχιακή Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2019.

[33] Βλασσόπουλος, Ε. Αναβάθμιση και βαθμονομηση της διαταξης Φθορισμού Ακτινών Χ (XRF) κατου ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανάλυση δειγμάτων περιβαλλοντικής σημασίας, Διπλωματική Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2013.

[34] Γκάρτζου Ε. Νέα Υλικά για Τεχνολογία Τρισδιάστατης Εκτύπωσης (3D Printing), Μεταπτυχιακή Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2016.

[35] Flay, Nadia Leach, Richard. (2012). Application of the optical transfer function in X-ray computed tomography – a review.

[36] Gilmore, G., Hemingway, J.D. (1995). Practical gamma-ray spectrometry. United Kingdom: John Wiley and Sons.

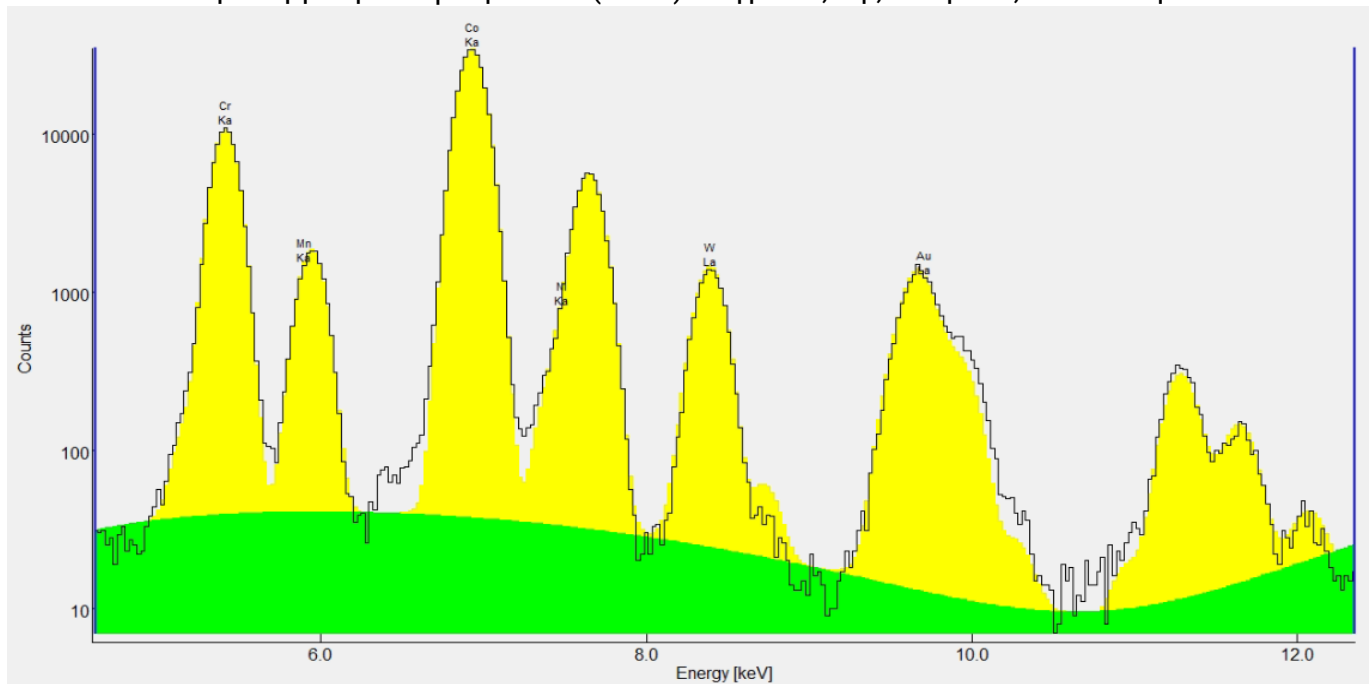
[37] Dixit, R. M. "Characterisation of high purity rare-earth oxides by x-ray fluorescence methods." Bulletin of Materials Science 3.3 (1981)

[38] <https://scheftner.dental/cocr-powder.html>

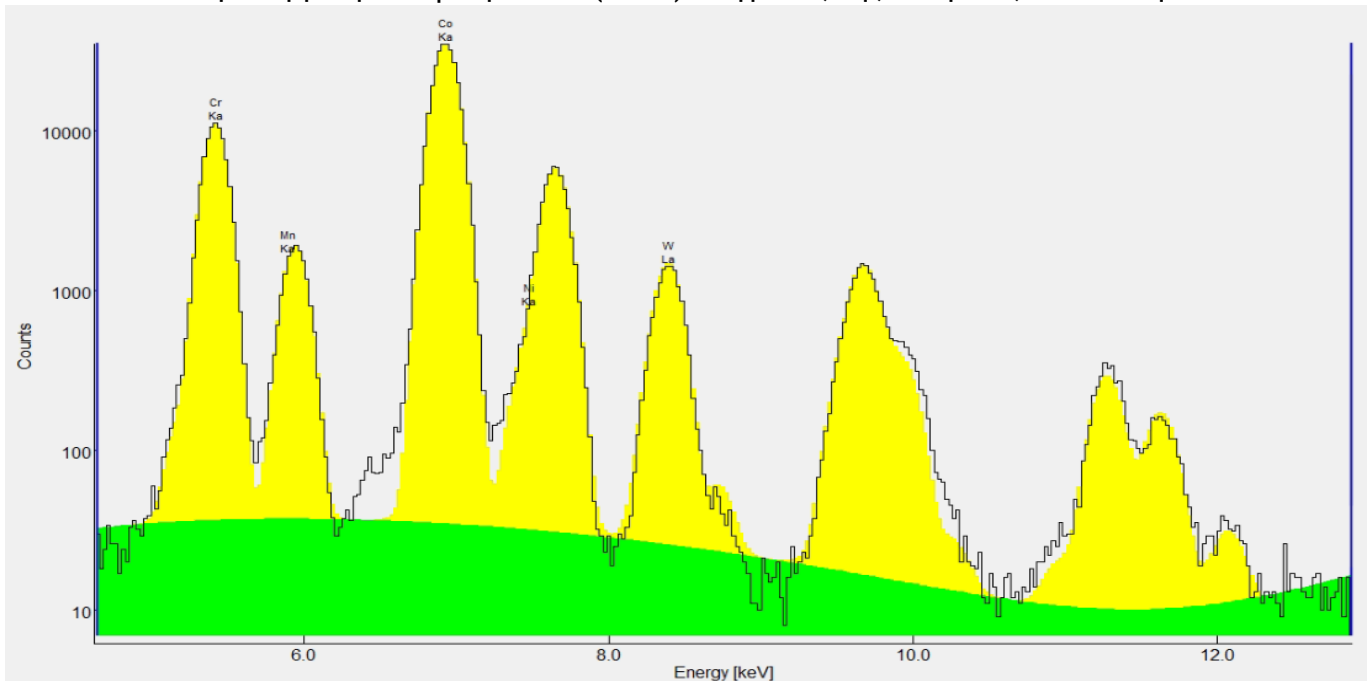
Παράρτημα Α

Προσαρμοσμένα Φάσματα ΧRF

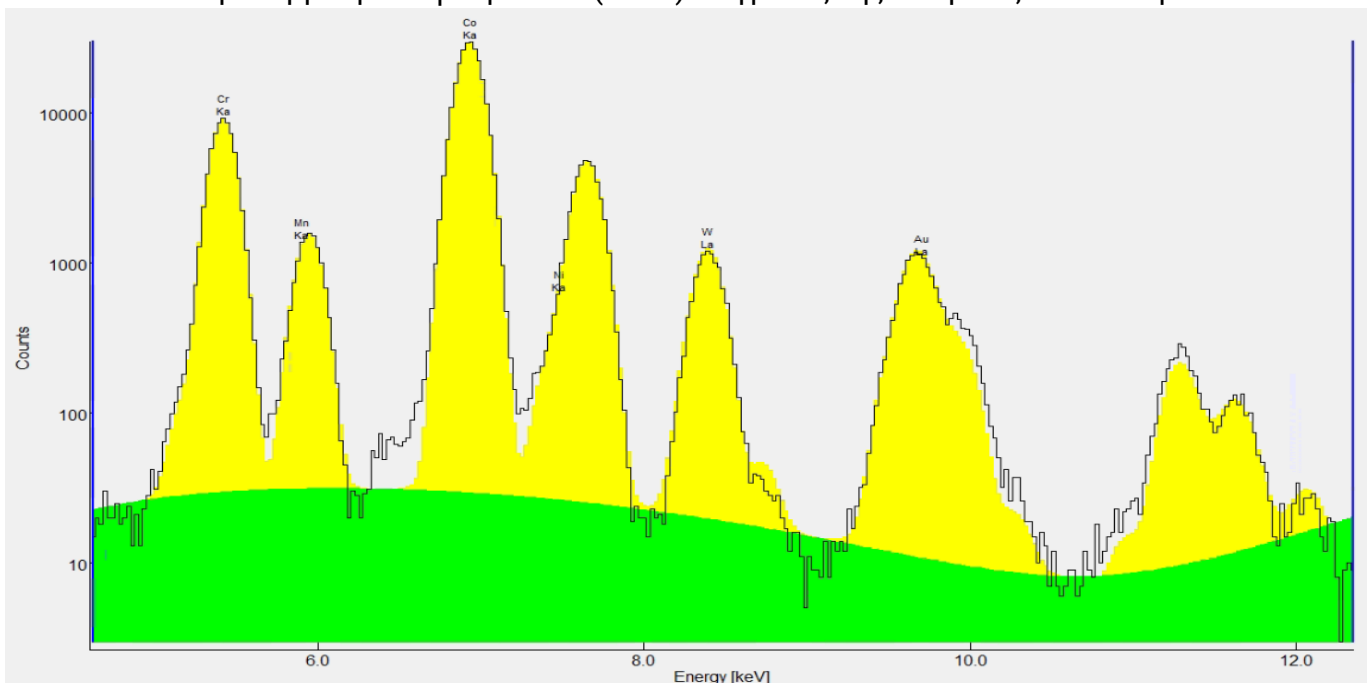
Εικόνα Α .1: Προσαρμοσμένο φάσμα ΧRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Α σε θέση Α



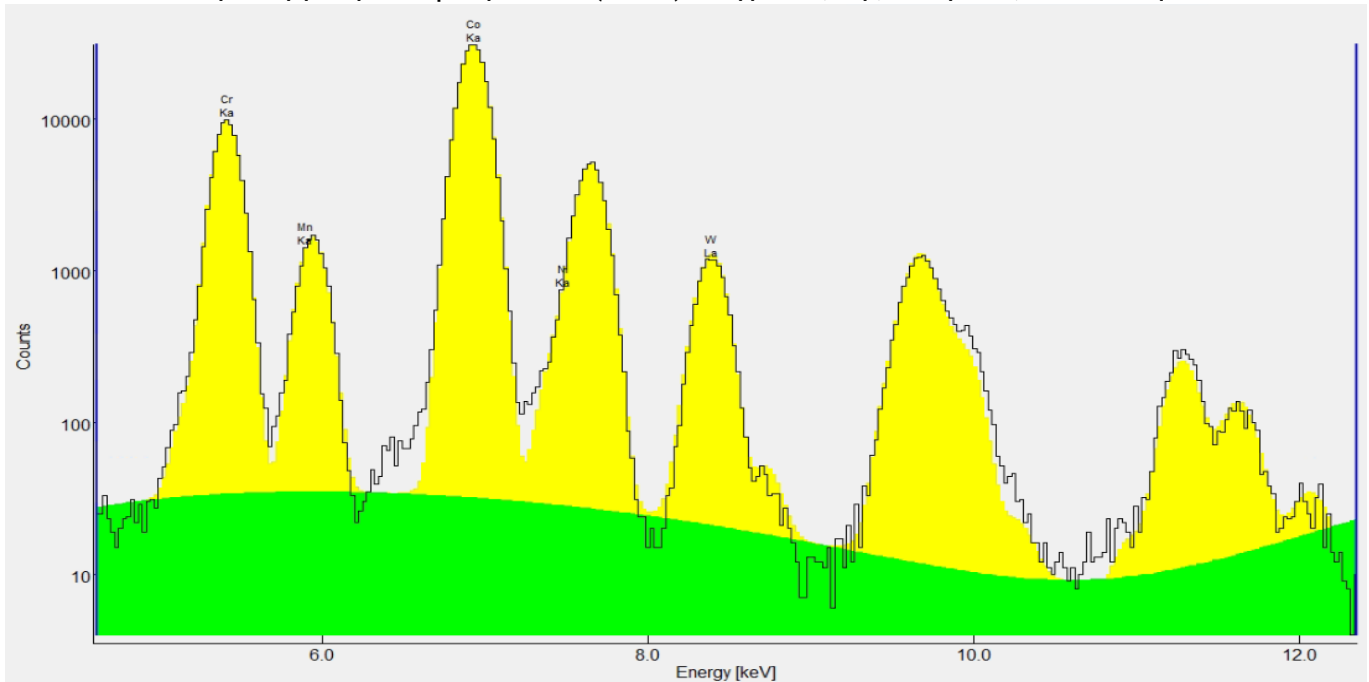
Εικόνα Α .2: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Α σε θέση Β



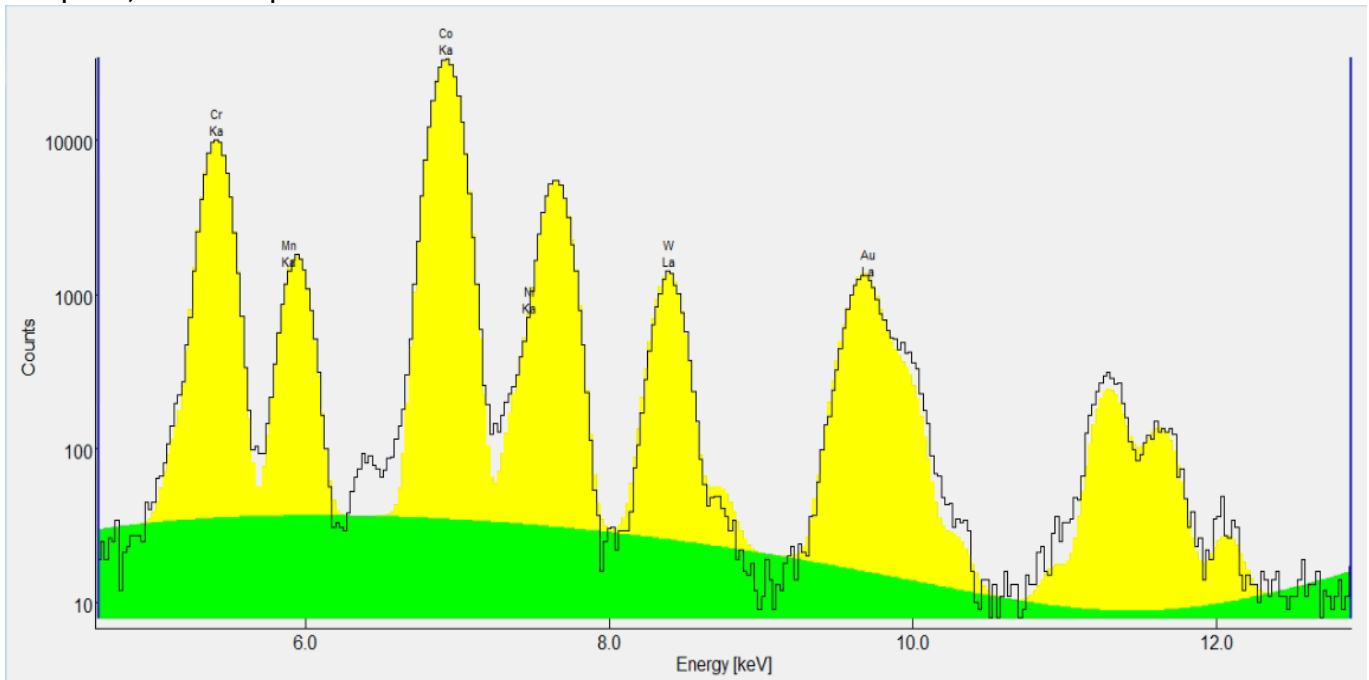
Εικόνα Α .3: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Α σε θέση Γ



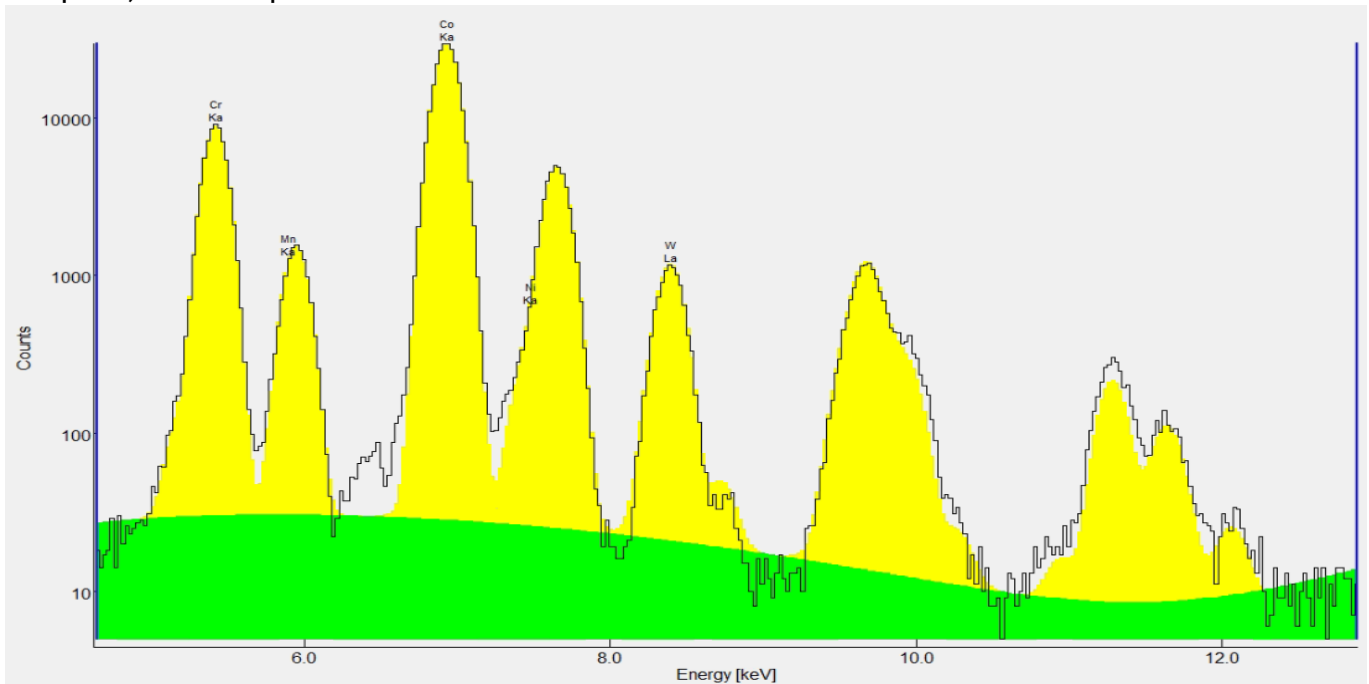
Εικόνα Α .4: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Α σε θέση Δ



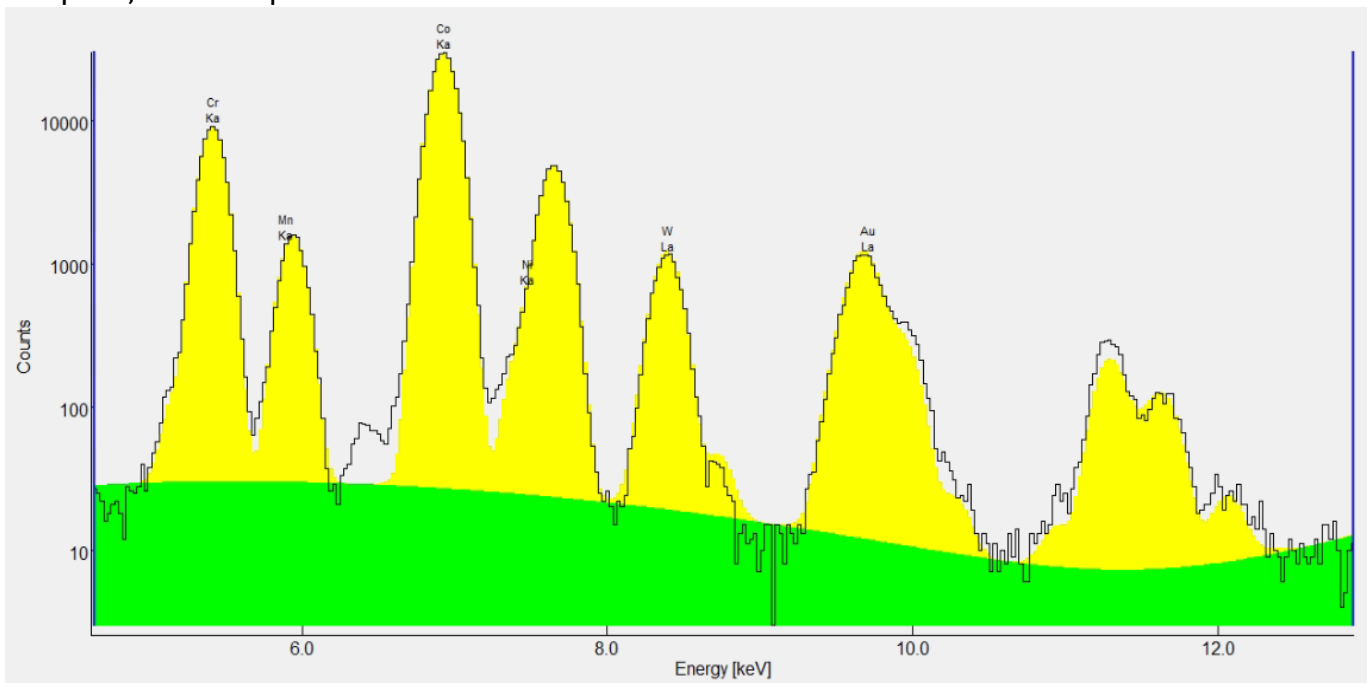
Εικόνα Α .5: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού της εταιρείας Β σε θέση Α



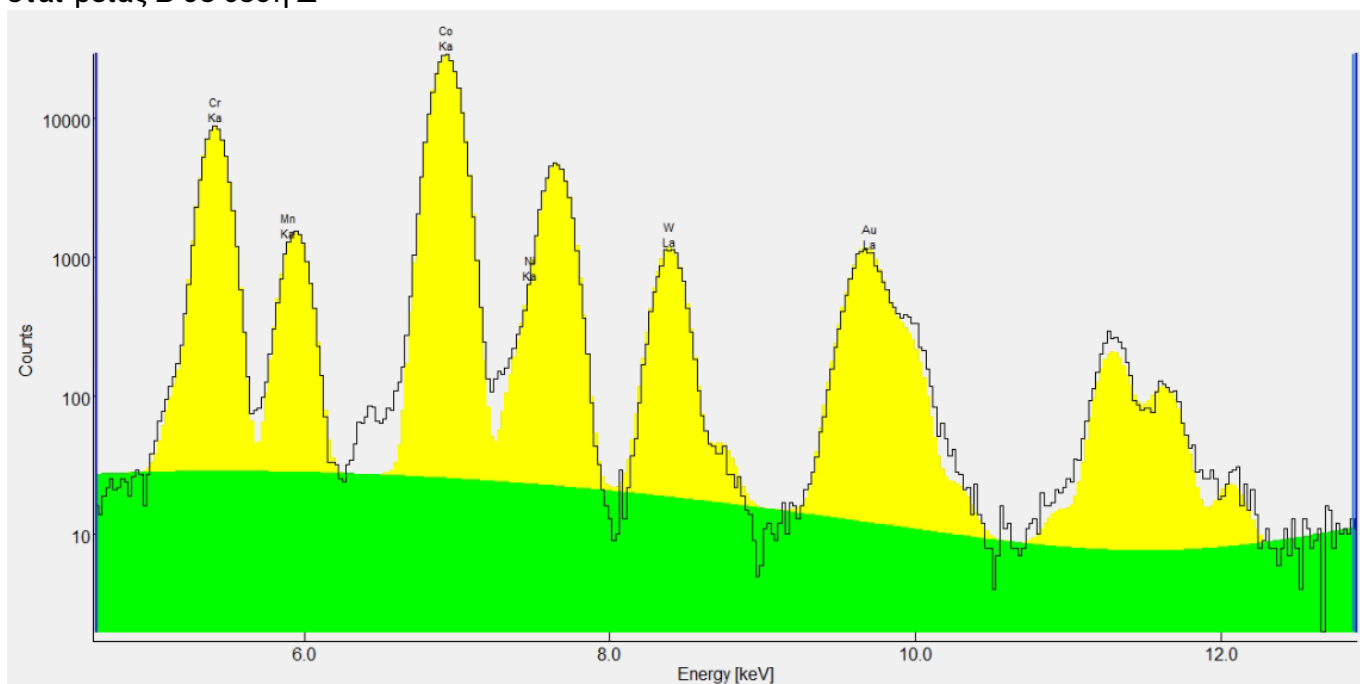
Εικόνα Α .6: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού της εταιρείας Β σε θέση Β



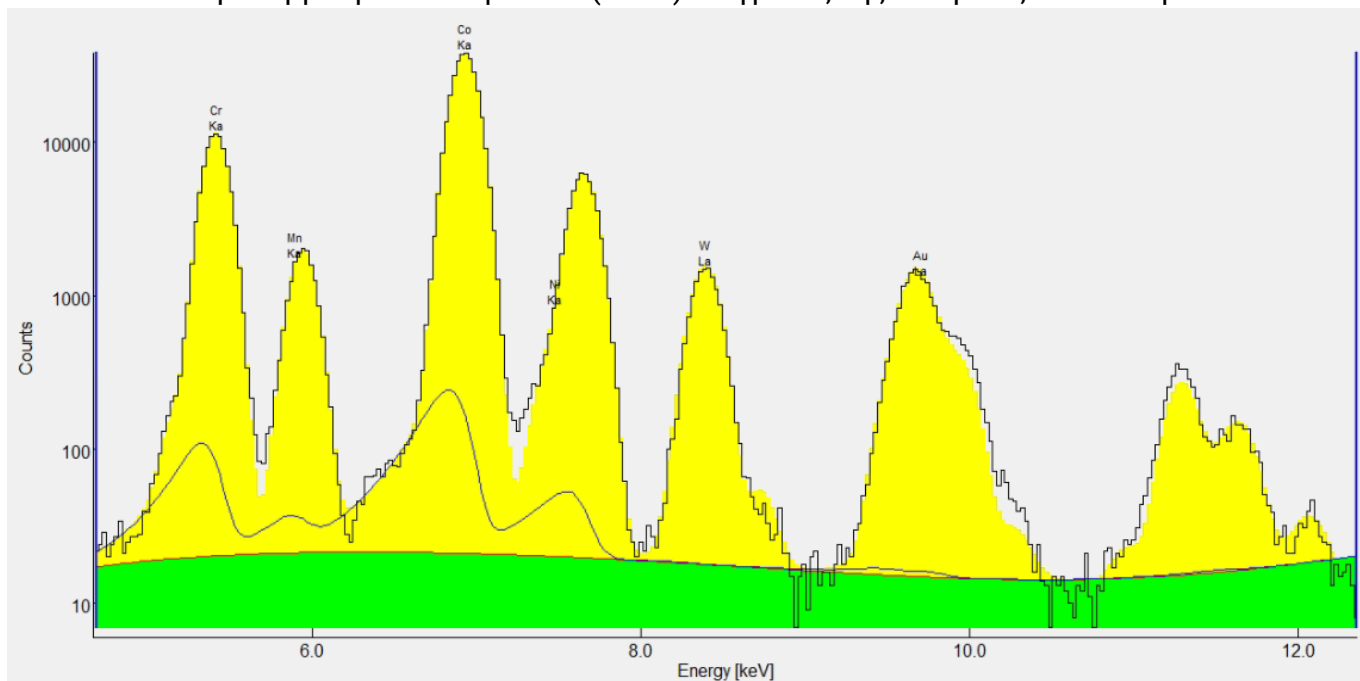
Εικόνα Α .7: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού της εταιρείας Β σε θέση Γ



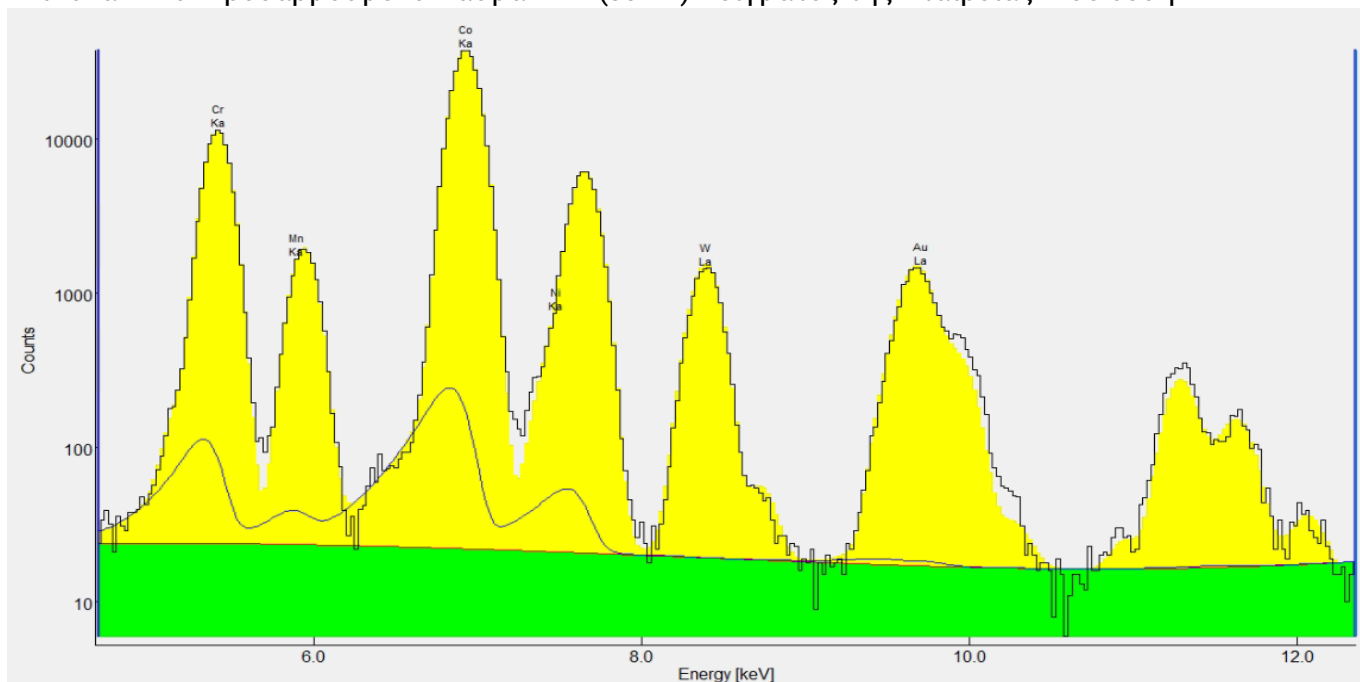
Εικόνα Α .8: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού της εται-ρείας Β σε θέση Δ



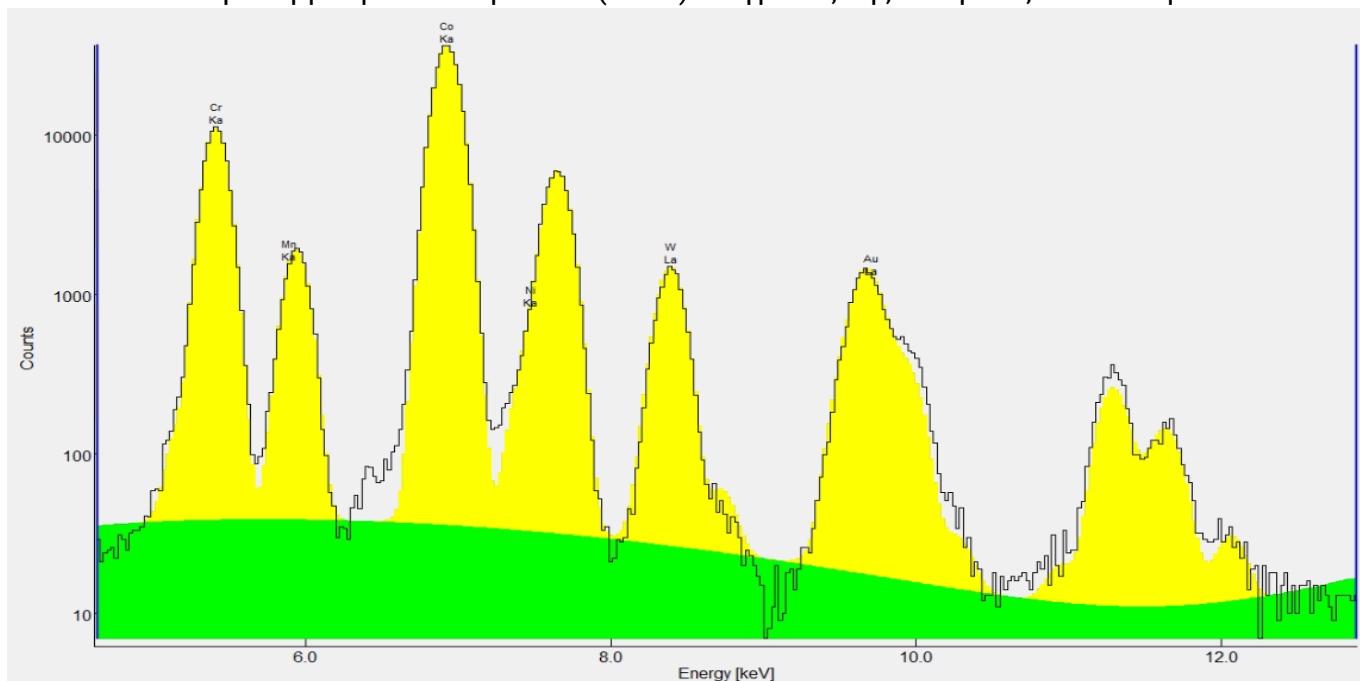
Εικόνα Α .9: Προσαρμοσμένο Φάσμα XRF (35KV) Δείγματος της Εταιρείας Β σε θέση Α



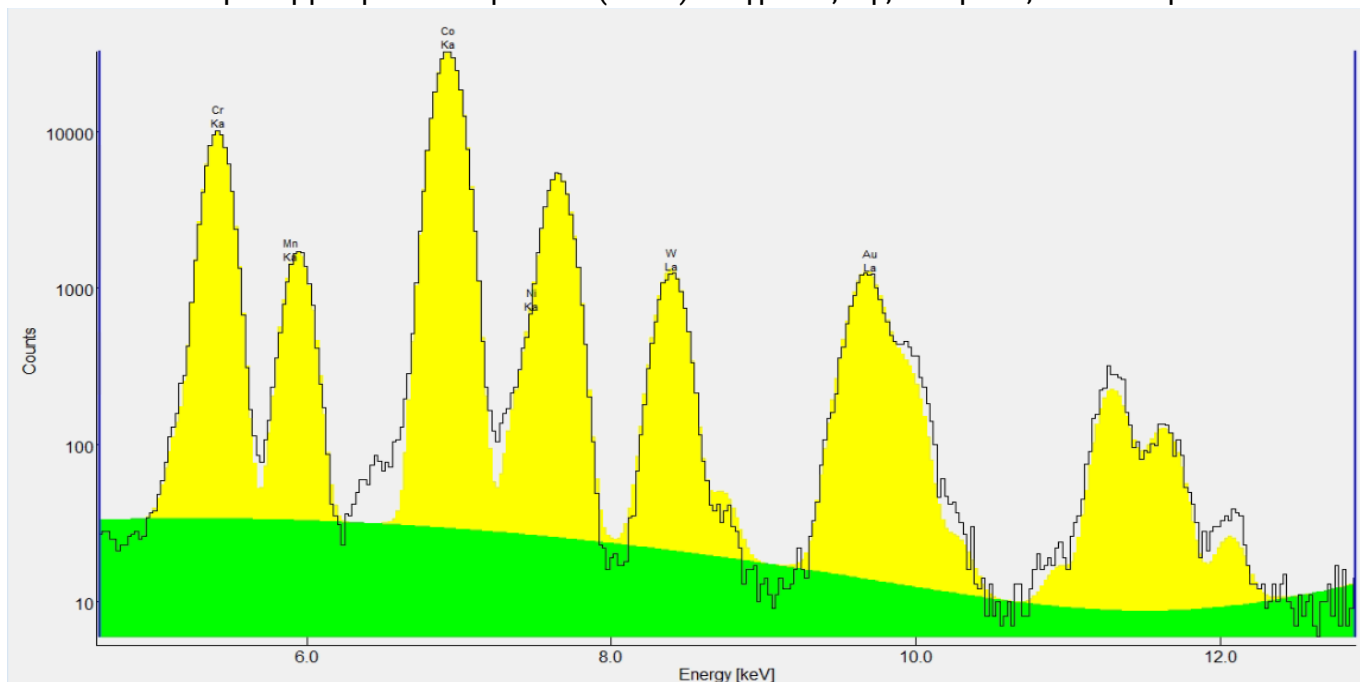
Εικόνα Α .10: Προσαρμοσμένο Φάσμα XRF (35KV) Δείγματος της Εταιρείας Β σε θέση Β



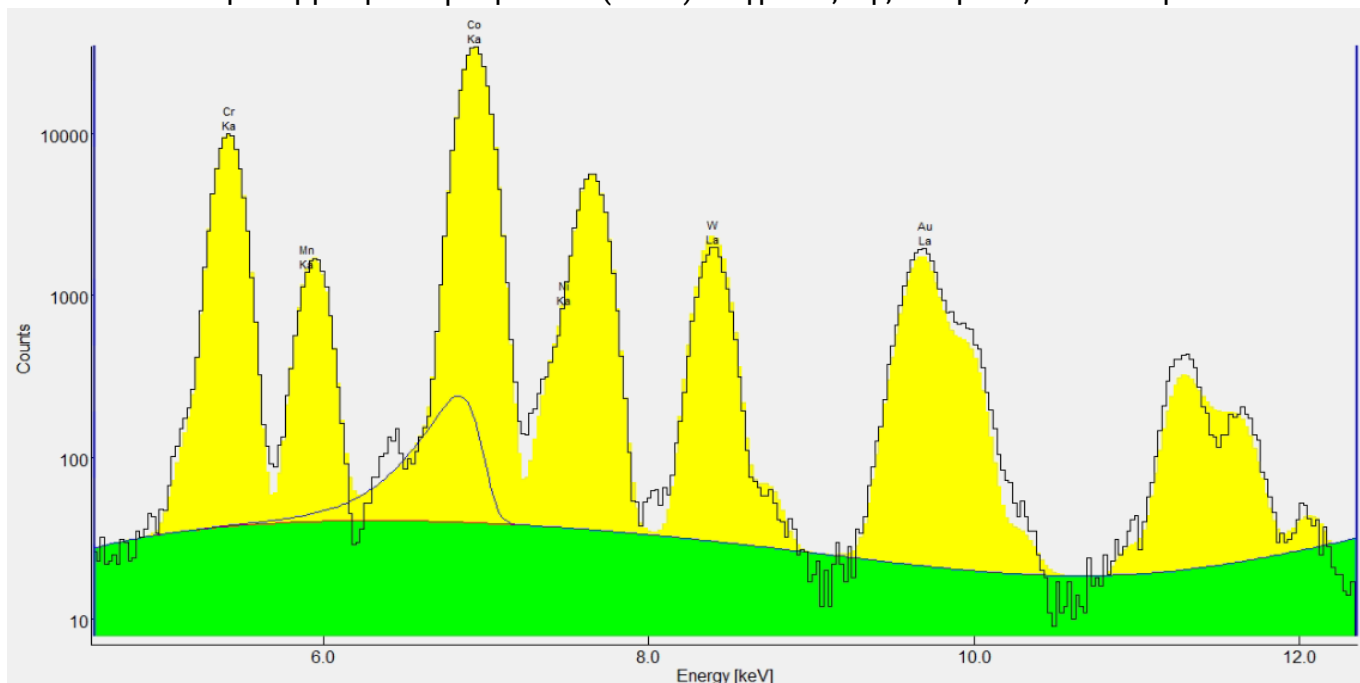
Εικόνα Α .11: Προσαρμοσμένο Φάσμα XRF (35KV) Δείγματος της Εταιρείας Β σε θέση Γ



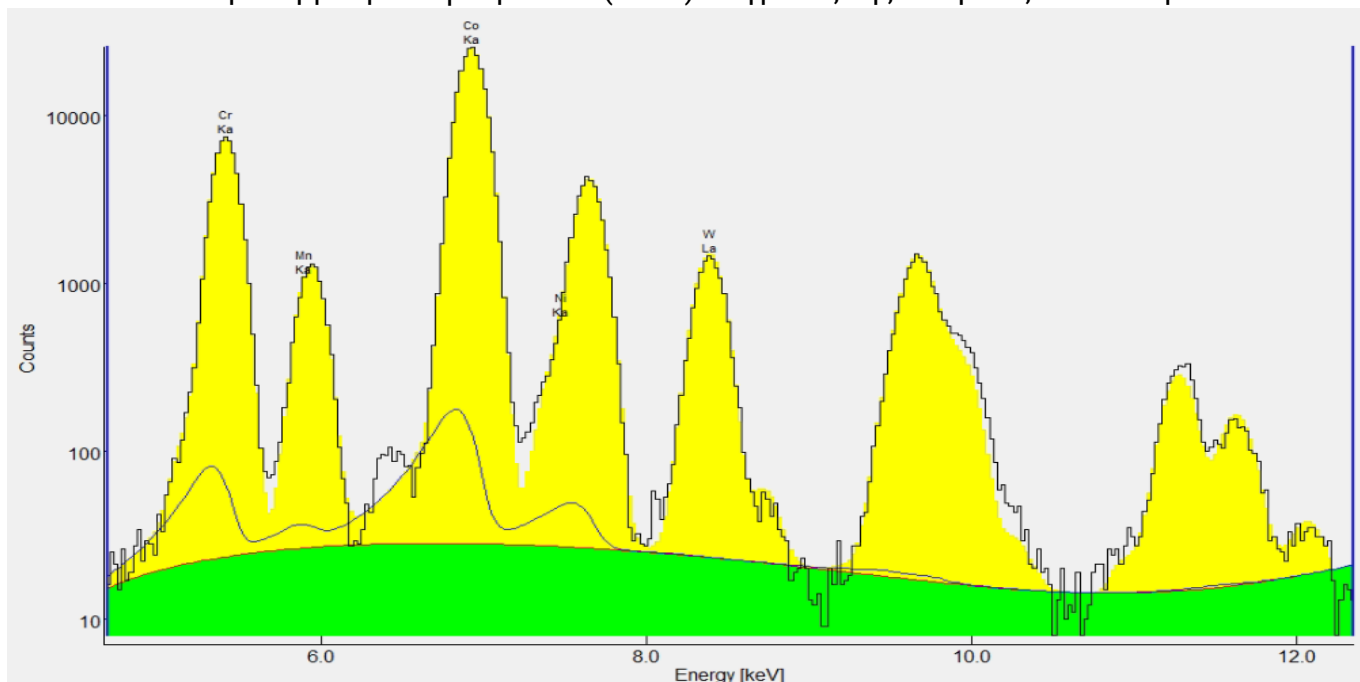
Εικόνα Α .12: Προσαρμοσμένο Φάσμα ΧRF (35KV) Δείγματος της Εταιρείας Β σε θέση Δ



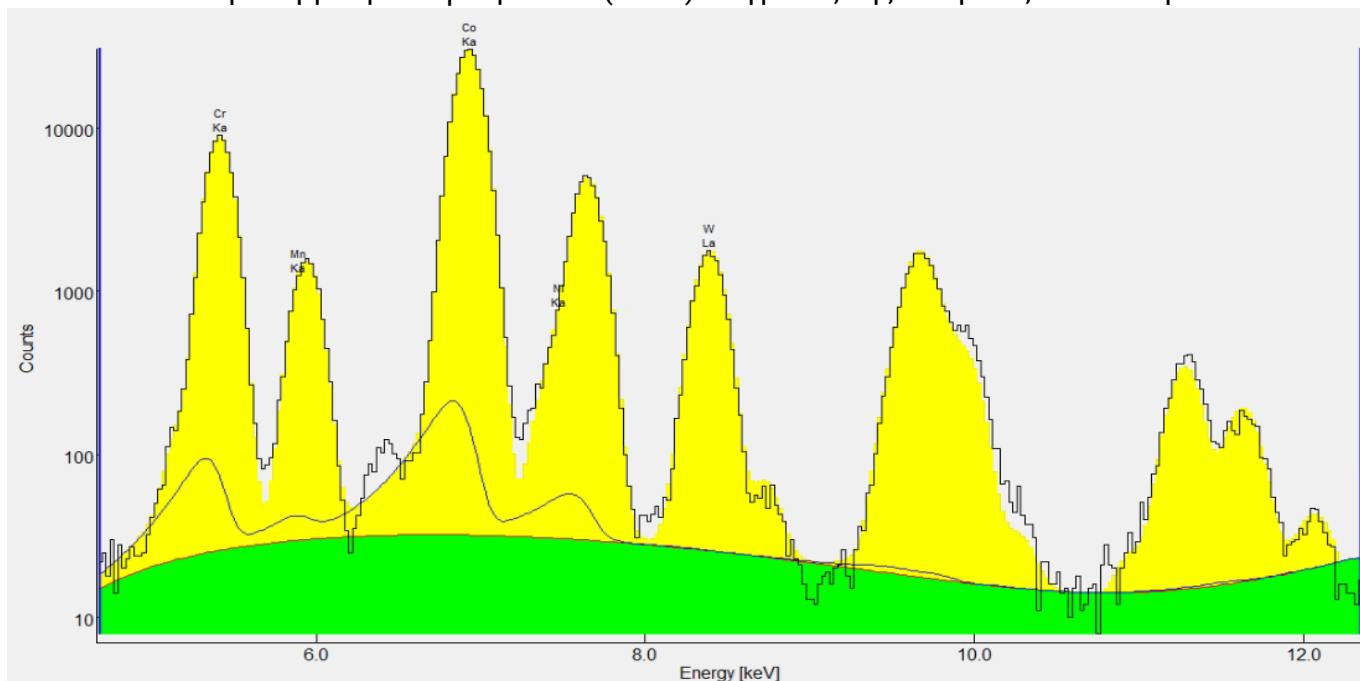
Εικόνα Α .13: Προσαρμοσμένο φάσμα ΧRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Γ σε θέση Α



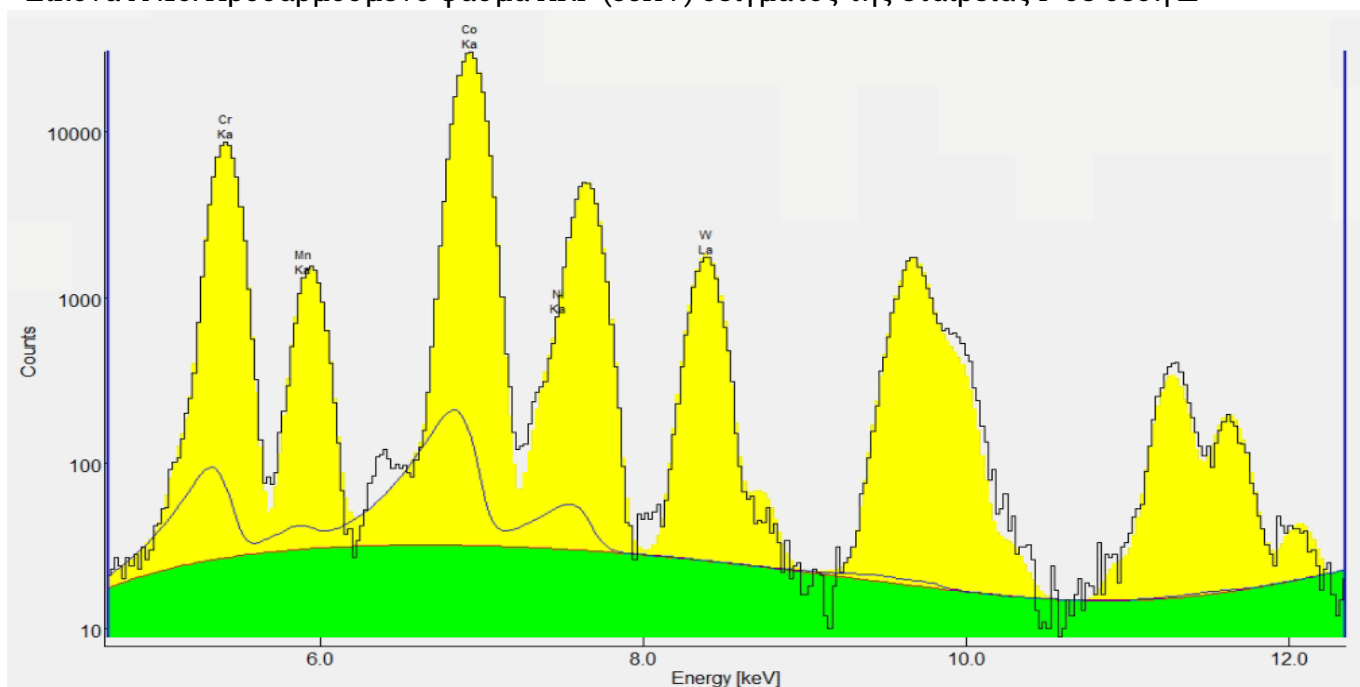
Εικόνα Α .14: Προσαρμοσμένο φάσμα ΧRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Γ σε θέση Β



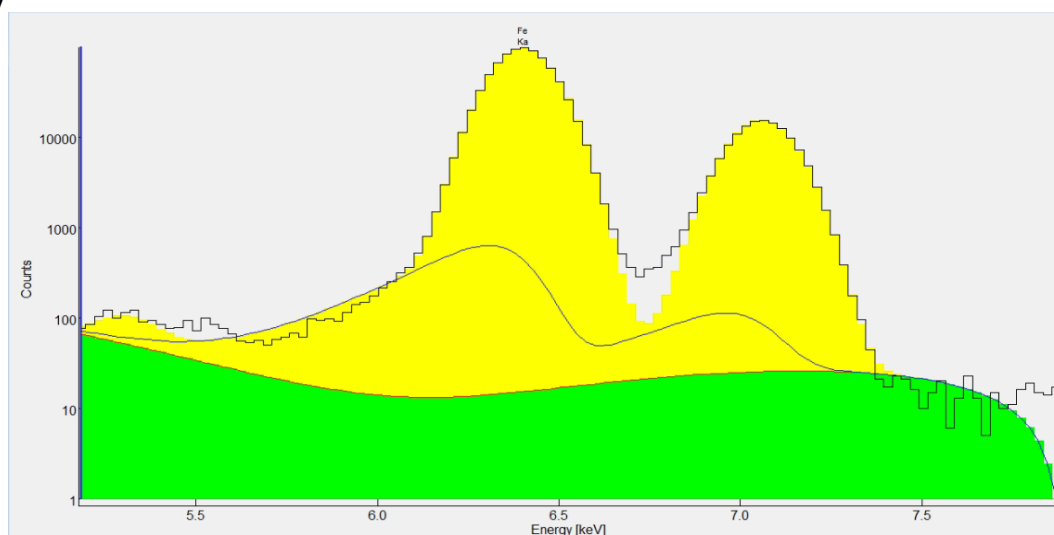
Εικόνα Α .15: Προσαρμοσμένο φάσμα ΧRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Γ σε θέση Γ



Εικόνα Α .16: Προσαρμοσμένο φάσμα XRF (35KV) δείγματος της εταιρείας Γ σε θέση Δ



Εικόνα Α .17: Προσαρμοσμένο Φάσμα XRF Προτύπου FEO υπό Σενάριο Ακτινοβόλησης 35KV



Παράρτημα Β

Reports Αναλύσεων του Λογισμικού

Εικόνα Β .1: Report Ποιοτικής Ανάλυσης Δείγματος Εταιρείας Β σε θέση Α (σενάριο 15KV)

```
bAxil version 1.3  21-09-2022 18:11
File: DentalpureA-15-300?Fit.xml

Fit
Chi Square: 8.14  Iterations: 4

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 104, Last chn = 261
First chn [keV] = 2.488, Last chn [keV]= 6.314

Calibration
Zero [eV]: -46.291 ± 3.806
Gain [eV/ch]: 24.368 ± 0.017
Noise [eV]: 116.606 ± 4.542
Fano: 0.144 ± 0.009

Continuum
Linear continuum with 3 parameters

Analytical Lines
El Line  Area  Std
Ar Ka    479 ± 28
Ar Kb    49 ± 17
Cr Ka    202592 ± 449
Cr Kb    34325 ± 192

X-ray line groups
Label    Area  Std
Ar-Ka    485 ± 28
Ar-Kb    49 ± 17
Cr-Ka    203575 ± 451
Cr-Kb    34461 ± 193
```

Εικόνα Β.2: Report Ποιοτικής Ανάλυσης Blank (σενάριο 35KV)

bAxil version 1.3 12-10-2022 20:17

File: kblank1p6_oct22_35kV.axml

Fit

Chi Square: 0.801 Iterations: 4

Fitting region

ROI boundaries: (User defined fitting region)

First chn = 111, Last chn = 659

First chn [keV] = 2.680, Last chn [keV]= 15.944

Calibration

Zero [eV]: -6.611 ± 34.904

Gain [eV/ch]: 24.204 ± 0.109

Noise [eV]: 137.508 ± 17.750

Fano: 0.116 ± 0.010

Continuum

Filter-type continuum with 12 iterations

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Fe Ka	258 ± 24	
Cu Ka	226 ± 23	
Cu Kb	53 ± 19	
Zn Ka	205 ± 23	
Zn Kb	91 ± 19	
Au	98 ± 32	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Fe-Ka	259 ± 24	
Cu-Ka	226 ± 23	
Cu-Kb	53 ± 19	
Zn-Ka	205 ± 23	
Zn-Kb	92 ± 19	
Au-L1	110 ± 36	
Sum Peaks	211 ± 137	

Εικόνα Β.3: Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Α (σενάριο 35KV) σε θέση Α

bAxil version 1.3 21-09-2022 18:56
File: Dental_unknownA_35_280?Temp?Fe?mixed?Au.xml

Fit

Chi Square: 5.56 Iterations: 5

Fitting region

ROI boundaries: (User defined fitting region)

First chn = 191, Last chn = 511

First chn [keV] = 4.615, Last chn [keV]= 12.350

Calibration

Zero [eV]: -1.136 ± 1.032

Gain [eV/ch]: 24.170 ± 0.004

Noise [eV]: 121.246 ± 2.510

Fano: 0.127 ± 0.004

Continuum

Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	80863 ± 287	
Cr Kb	12746 ± 219	
Mn Ka	1565 ± 193	
Co Ka	279277 ± 530	
Co Kb	46339 ± 228	
Ni Kb	2807 ± 110	
W	6060 ± 175	
W La	12420 ± 110	
Au	727 ± 96	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	81256 ± 288	
Cr-Kb	12797 ± 220	
Mn-Ka	1572 ± 193	
Co-Ka	280049 ± 531	
Co-Kb	46439 ± 228	
Ni-K	2813 ± 111	
W -L1	6238 ± 180	
W -L2	15754 ± 238	
W -L3	15543 ± 138	
Au-L1	822 ± 109	
Au-L2	323 ± 60	
Au-L3	-2201 ± 288	
Sum Peaks	-141 ± 34	

Εικόνα Β.4: Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Α (σενάριο 35KV) σε θέση Β

Fit
 Chi Square: 5.08 Iterations: 5

Fitting region
 ROI boundaries: (User defined fitting region)
 First chn = 192, Last chn = 533
 First chn [keV] = 4.640, Last chn [keV]= 12.881

Calibration
 Zero [eV]: 0.822 ± 0.975
 Gain [eV/ch]: 24.164 ± 0.003
 Noise [eV]: 123.737 ± 2.401
 Fano: 0.122 ± 0.004

Continuum
 Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	82627 ± 290	
Cr Kb	12587 ± 220	
Mn Ka	2121 ± 195	
Co Ka	284414 ± 534	
Co Kb	47789 ± 231	
Ni Kb	2845 ± 110	
W	5255 ± 142	
W La	12584 ± 111	
Au	1277 ± 95	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	83028 ± 291	
Cr-Kb	12637 ± 221	
Mn-Ka	2129 ± 196	
Co-Ka	285201 ± 536	
Co-Kb	47891 ± 232	
Ni-K	2851 ± 110	
W -L1	5409 ± 146	
W -L2	14604 ± 155	
W -L3	15747 ± 139	
Au-L1	1283 ± 95	
Sum Peaks	-17 ± 26	

Εικόνα Β.5: Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Α (σενάριο 35KV) σε θέση Γ

bAxil version 1.3 09-10-2022 18:20

File: DentalUnknownC_35_280.xml

Fit

Chi Square: 5.03 Iterations: 5

Fitting region

ROI boundaries: (User defined fitting region)

First chn = 191, Last chn = 511

First chn [keV] = 4.615, Last chn [keV]= 12.35

Calibration

Zero [eV]: -2.007 ± 1.096

Gain [eV/ch]: 24.175 ± 0.004

Noise [eV]: 124.308 ± 2.618

Fano: 0.121 ± 0.005

Continuum

Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	68273 ± 263	
Cr Kb	10676 ± 200	
Mn Ka	1464 ± 176	
Co Ka	236672 ± 487	
Co Kb	39435 ± 210	
Ni Kb	2175 ± 99	
W La	10547 ± 101	
Au La	460 ± 56	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	68605 ± 265	
Cr-Kb	10718 ± 201	
Mn-Ka	1470 ± 177	
Co-Ka	237326 ± 489	
Co-Kb	39520 ± 210	
Ni-K	2180 ± 99	
W -L1	4729 ± 135	
W -L2	11523 ± 154	
W -L3	13199 ± 127	
Au-L	1003 ± 123	
Sum Peaks	-171 ± 25	

Εικόνα Β.6: Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Α (σενάριο 35KV) σε θέση Δ

```

bAxil version 1.3 09-10-2022 18:25
File: DentalUnknownD_35_280.xml

Fit
Chi Square: 5.18 Iterations: 5

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 191, Last chn = 511
First chn [keV] = 4.616, Last chn [keV]= 12.352

Calibration
Zero [eV]: -1.356 ± 1.060
Gain [eV/ch]: 24.175 ± 0.004
Noise [eV]: 123.840 ± 2.589
Fano: 0.125 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines
El Line Area Std
Cr Ka 73218 ± 273
Cr Kb 11362 ± 208
Mn Ka 1479 ± 183
Co Ka 252924 ± 504
Co Kb 41898 ± 216
Ni Kb 2348 ± 102
W 4623 ± 137
W La 10865 ± 103
Au 555 ± 88

X-ray line groups
Label Area Std
Cr-Ka 73574 ± 274
Cr-Kb 11407 ± 209
Mn-Ka 1485 ± 184
Co-Ka 253624 ± 505
Co-Kb 41988 ± 217
Ni-K 2354 ± 102
W -L1 4759 ± 141
W -L2 13107 ± 148
W -L3 13596 ± 129
Au-L1 628 ± 100
Au-L2 215 ± 55
Sum Peaks -194 ± 27
    
```

Εικόνα Β .7: Report ποιοτικής ανάλυσης Δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού εταιρείας Β (σενάριο 35KV) σε θέση Α

```

bAxil version 1.3  21-10-2022 19:30
File: Dental_used2A_35_280?Temp?Fe?mixed?noAu.xml

Fit
Chi Square: 5.82  Iterations: 5

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 192, Last chn = 533
First chn [keV] = 4.639, Last chn [keV]= 12.882

Calibration
Zero [eV]:      -3.162 ± 1.038
Gain [eV/ch]:   24.176 ± 0.004
Noise [eV]:     125.184 ± 2.498
Fano:           0.121 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines
El Line   Area   Std
Cr Ka     75866 ± 278
Cr Kb     11996 ± 213
Mn Ka     1661 ± 188
Co Ka     272471 ± 523
Co Kb     45846 ± 226
Ni Kb     2481 ± 107
W         5346 ± 136
W La     11687 ± 107
Au La     539 ± 59

X-ray line groups
Label     Area   Std
Cr-Ka     76235 ± 279
Cr-Kb     12043 ± 214
Mn-Ka     1668 ± 189
Co-Ka     273224 ± 524
Co-Kb     45944 ± 227
Ni-K      2486 ± 107
W -L1     5503 ± 140
W -L2     13070 ± 163
W -L3     14624 ± 134
Au-L      1176 ± 128
Sum Peaks      1 ± 26
    
```

Εικόνα Β .8: Report ποιοτικής ανάλυσης Δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού εταιρείας Β (σενάριο 35KV) σε θέση Β

```

bAxil version 1.3  21-10-2022 19:06
File: Dental_used2B_35_280.xml

Fit
Chi Square: 4.8  Iterations: 5

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 192, Last chn = 533
First chn [keV] = 4.640, Last chn [keV]= 12.884

Calibration
Zero [eV]:      -1.356 ± 1.096
Gain [eV/ch]:   24.174 ± 0.004
Noise [eV]:     126.153 ± 2.606
Fano:           0.119 ± 0.005

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines
El Line      Area  Std
Cr Ka        67233 ± 262
Cr Kb        10491 ± 199
Mn Ka         1352 ± 176
Co Ka        240779 ± 492
Co Kb         40367 ± 212
Ni Kb         2235 ± 100
W            4463 ± 130
W La         10051 ± 99
Au           795 ± 93

X-ray line groups
Label      Area  Std
Cr-Ka      67559 ± 263
Cr-Kb      10532 ± 200
Mn-Ka       1357 ± 176
Co-Ka      241445 ± 493
Co-Kb       40454 ± 213
Ni-K        2240 ± 100
W -L1       4594 ± 134
W -L2       12081 ± 142
W -L3       12578 ± 124
Au-L1        799 ± 94
Au-L2        319 ± 55
Sum Peaks   -3 ± 22
    
```


Εικόνα Β .9: Report ποιοτικής ανάλυσης Δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού εταιρείας Β (σενάριο 35KV)σε θέση Γ

bAxil version 1.3 21-10-2022 19:24
File: Dental_used2C_35_280.xml

Fit

Chi Square: 5.34 Iterations: 5

Fitting region

ROI boundaries: (User defined fitting region)

First chn = 192, Last chn = 533

First chn [keV] = 4.640, Last chn [keV]= 12.883

Calibration

Zero [eV]: -1.638 ± 1.092

Gain [eV/ch]: 24.175 ± 0.004

Noise [eV]: 123.539 ± 2.633

Fano: 0.124 ± 0.005

Continuum

Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	69352 ± 265	
Cr Kb	10706 ± 202	
Mn Ka	1679 ± 179	
Co Ka	244108 ± 495	
Co Kb	40654 ± 213	
Ni Kb	2416 ± 102	
W	4871 ± 130	
W La	10350 ± 101	
Au La	558 ± 58	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	69689 ± 267	
Cr-Kb	10748 ± 203	
Mn-Ka	1686 ± 180	
Co-Ka	244783 ± 496	
Co-Kb	40742 ± 214	
Ni-K	2422 ± 102	
W -L1	5014 ± 133	
W -L2	11695 ± 155	
W -L3	12952 ± 126	
Au-L	1217 ± 125	
Sum Peaks	13 ± 24	

Εικόνα Β .10: Report ποιοτικής ανάλυσης Δείγματος χρησιμοποιημένου υλικού εταιρείας Β (σενάριο 35KV) σε θέση Δ

bAxil version 1.3 21-10-2022 19:15		
File: Dental_used2D_35_280.xml		
Fit		
Chi Square: 5.64 Iterations: 5		
Fitting region		
ROI boundaries: (User defined fitting region)		
First chn = 192, Last chn = 533		
First chn [keV] = 4.639, Last chn [keV]= 12.886		
Calibration		
Zero [eV]:	-4.352 ± 1.115	
Gain [eV/ch]:	24.184 ± 0.004	
Noise [eV]:	120.938 ± 2.733	
Fano:	0.129 ± 0.005	
Continuum		
Linear continuum with 4 parameters		
Analytical Lines		
El Line	Area	Std
Cr Ka	65623 ± 258	
Cr Kb	10281 ± 197	
Mn Ka	1534 ± 174	
Co Ka	234236 ± 485	
Co Kb	39470 ± 210	
Ni Kb	2083 ± 98	
W	4559 ± 126	
W La	10004 ± 99	
Au La	433 ± 55	
X-ray line groups		
Label	Area	Std
Cr-Ka	65942 ± 260	
Cr-Kb	10322 ± 198	
Mn-Ka	1540 ± 174	
Co-Ka	234884 ± 486	
Co-Kb	39555 ± 210	
Ni-K	2088 ± 98	
W -L1	4693 ± 130	
W -L2	11348 ± 151	
W -L3	12519 ± 124	
Au-L	945 ± 120	
Sum Peaks	-11 ± 21	

Εικόνα Β .11: Report Ποιοτικής Ανάλυσης Δείγματος Εταιρείας Β (σενάριο 35KV) σε θέση Α

```

bAxil version 1.3  21-10-2022 19:39
File: DentalpureA-35-280?Temp?Fe?mixed?noAu.xml

Fit
Chi Square: 4.13  Iterations: 4

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 194, Last chn = 511
First chn [keV] = 4.686, Last chn [keV]= 12.350

Calibration
Zero [eV]:      -3.973 ± 0.981
Gain [eV/ch]:   24.177 ± 0.003
Noise [eV]:     123.688 ± 2.394
Fano:           0.120 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines
El Line   Area   Std
Cr Ka     85417 ± 293
Cr Kb     13486 ± 225
Mn Ka      1890 ± 199
Co Ka     303640 ± 550
Co Kb     50872 ± 238
Ni Kb     2898 ± 112
W         5731 ± 145
W La     13376 ± 114
Au La     498 ± 63

X-ray line groups
Label     Area   Std
Cr-Ka     85832 ± 295
Cr-Kb     13540 ± 225
Mn-Ka     1898 ± 200
Co-Ka     304480 ± 551
Co-Kb     50982 ± 238
Ni-K      2905 ± 113
W -L1     5899 ± 149
W -L2     14404 ± 172
W -L3     16738 ± 142
Au-L      1086 ± 137
Sum Peaks -113 ± 31

```

Εικόνα Β .12: Report Ποιοτικής Ανάλυσης Δείγματος Εταιρείας Β (σενάριο 35KV) σε θέση Β

bAxil version 1.3 21-10-2022 19:45
File: DentalPureB_280_35.xml

Fit
Chi Square: 4.1 Iterations: 4

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 194, Last chn = 511
First chn [keV] = 4.687, Last chn [keV]= 12.352

Calibration
Zero [eV]: -3.892 ± 0.983
Gain [eV/ch]: 24.180 ± 0.004
Noise [eV]: 123.523 ± 2.408
Fano: 0.121 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	85629 ± 294	
Cr Kb	13253 ± 225	
Mn Ka	2029 ± 201	
Co Ka	303926 ± 550	
Co Kb	50858 ± 238	
Ni Kb	2963 ± 113	
W	5738 ± 147	
W La	13241 ± 114	
Au La	504 ± 63	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	86045 ± 295	
Cr-Kb	13305 ± 226	
Mn-Ka	2037 ± 202	
Co-Ka	304766 ± 552	
Co-Kb	50967 ± 238	
Ni-K	2970 ± 113	
W -L1	5907 ± 151	
W -L2	14543 ± 173	
W -L3	16569 ± 142	
Au-L	1098 ± 138	
Sum Peaks	-62 ± 32	

Εικόνα Β.13: Report Ποιοτικής Ανάλυσης Δείγματος Εταιρείας (σενάριο 35KV) σε θέση Γ

```

bAxil version 1.3  21-10-2022 19:54
File: DentalPureC_280_35.xml

Fit
Chi Square: 5.52  Iterations: 5

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 192, Last chn = 533
First chn [keV] = 4.639, Last chn [keV]= 12.884

Calibration
Zero [eV]:      -3.127 ± 0.996
Gain [eV/ch]:   24.178 ± 0.004
Noise [eV]:     122.598 ± 2.459
Fano:           0.125 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines
El Line      Area  Std
Cr Ka       83057 ± 291
Cr Kb       12629 ± 220
Mn Ka        2057 ± 195
Co Ka       293485 ± 543
Co Kb       48947 ± 234
Ni Kb        2894 ± 112
W           5756 ± 141
W La        12640 ± 112
Au La        410 ± 60

X-ray line groups
Label      Area  Std
Cr-Ka     83461 ± 292
Cr-Kb     12679 ± 221
Mn-Ka      2065 ± 196
Co-Ka     294296 ± 544
Co-Kb     49052 ± 235
Ni-K       2901 ± 112
W -L1     5925 ± 145
W -L2     14120 ± 169
W -L3     15818 ± 140
Au-L       893 ± 130
Sum Peaks  -14 ± 26
    
```

Εικόνα Β .14: Report Ποιοτικής Ανάλυσης Δείγματος Εταιρείας Β (σενάριο 35KV) σε θέση Δ

```

bAxil version 1.3  21-10-2022 19:56
File: DentalPureD_280_35.xml

Fit
Chi Square: 5.2  Iterations: 5

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 192, Last chn = 533
First chn [keV] = 4.639, Last chn [keV]= 12.885

Calibration
Zero [eV]:      -3.204 ± 1.052
Gain [eV/ch]:   24.180 ± 0.004
Noise [eV]:     123.328 ± 2.556
Fano:           0.125 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines
El Line      Area  Std
Cr Ka       75311 ± 277
Cr Kb       11487 ± 209
Mn Ka        1671 ± 184
Co Ka       264249 ± 515
Co Kb       44266 ± 222
Ni Kb        2514 ± 105
W           5093 ± 132
W La        11226 ± 105
Au La        439 ± 57

X-ray line groups
Label      Area  Std
Cr-Ka     75677 ± 278
Cr-Kb     11533 ± 209
Mn-Ka      1678 ± 185
Co-Ka    264980 ± 516
Co-Kb     44362 ± 223
Ni-K       2519 ± 105
W -L1     5243 ± 136
W -L2    12328 ± 158
W -L3    14048 ± 131
Au-L       956 ± 125
Sum Peaks      6 ± 24

```

Εικόνα Β .15: Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Γ (σενάριο 35KV) σε θέση Α

bAxil version 1.3 01-10-2022 21:04
File: Dental?Pure3A?35?280.xml

Fit
Chi Square: 8.31 Iterations: 5

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 190, Last chn = 511
First chn [keV] = 4.589, Last chn [keV]= 12.354

Calibration
Zero [eV]: -6.557 ± 0.984
Gain [eV/ch]: 24.189 ± 0.003
Noise [eV]: 120.926 ± 2.456
Fano: 0.125 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	75155 ± 277	
Cr Kb	11131 ± 210	
Mn Ka	1960 ± 187	
Co Ka	275622 ± 525	
Co Kb	46371 ± 229	
Ni Ka	2831 ± 101	
W La	19832 ± 108	
Au La	1655 ± 62	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	75520 ± 278	
Cr-Kb	11175 ± 211	
Mn-Ka	1968 ± 187	
Co-Ka	276384 ± 526	
Co-Kb	46471 ± 229	
Ni-Ka	2837 ± 101	
W -L	45800 ± 248	
Au-L	3607 ± 136	
Sum Peaks	-235 ± 32	

Εικόνα Β .16: Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Γ (σενάριο 35KV) σε θέση Β

bAxil version 1.3 09-10-2022 17:19
File: DentalPure3B_35_280.xml

Fit
Chi Square: 3.68 Iterations: 4

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 194, Last chn = 511
First chn [keV] = 4.687, Last chn [keV]= 12.349

Calibration
Zero [eV]: -1.566 ± 1.122
Gain [eV/ch]: 24.170 ± 0.004
Noise [eV]: 114.258 ± 2.936
Fano: 0.134 ± 0.005

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	55146 ± 236	
Cr Kb	8418 ± 183	
Mn Ka	1482 ± 164	
Co Ka	203364 ± 451	
Co Kb	34207 ± 196	
Ni Kb	2394 ± 100	
W	5549 ± 147	
W La	12834 ± 112	
Au	819 ± 98	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	55414 ± 237	
Cr-Kb	8451 ± 183	
Mn-Ka	1488 ± 165	
Co-Ka	203926 ± 452	
Co-Kb	34280 ± 197	
Ni-K	2399 ± 100	
W -L1	5712 ± 151	
W -L2	14772 ± 158	
W -L3	16061 ± 140	
Au-L1	823 ± 98	
Sum Peaks	-112 ± 33	

Εικόνα Β.17: : Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Γ (σενάριο 35KV) σε θέση Γ

bAxil version 1.3 09-10-2022 17:32
File: DentalPure3C_35_280.xml

Fit
Chi Square: 4.2 Iterations: 4

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 194, Last chn = 511
First chn [keV] = 4.687, Last chn [keV]= 12.349

Calibration
Zero [eV]: -2.533 ± 1.021
Gain [eV/ch]: 24.171 ± 0.004
Noise [eV]: 117.331 ± 2.656
Fano: 0.130 ± 0.004

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Analytical Lines

El Line	Area	Std
Cr Ka	65907 ± 258	
Cr Kb	10384 ± 201	
Mn Ka	1536 ± 179	
Co Ka	244251 ± 494	
Co Kb	40712 ± 214	
Ni Kb	3017 ± 110	
W	6382 ± 158	
W La	15238 ± 122	
Au	1070 ± 106	

X-ray line groups

Label	Area	Std
Cr-Ka	66227 ± 259	
Cr-Kb	10425 ± 201	
Mn-Ka	1542 ± 180	
Co-Ka	244926 ± 495	
Co-Kb	40800 ± 215	
Ni-K	3024 ± 111	
W -L1	6570 ± 163	
W -L2	17925 ± 172	
W -L3	19069 ± 152	
Au-L1	1075 ± 107	
Sum Peaks	-147 ± 34	

Εικόνα Β .18: Report ποιοτικής ανάλυσης δείγματος εταιρείας Γ (σενάριο 35KV) σε θέση Δ

bAxil version 1.3 06-10-2022 16:52		
File: DentalPure3D_35_280.xml		
Fit		
Chi Square: 4.28 Iterations: 4		
Fitting region		
ROI boundaries: (User defined fitting region)		
First chn = 194, Last chn = 511		
First chn [keV] = 4.687, Last chn [keV]= 12.349		
Calibration		
Zero [eV]:	-1.158 ± 1.031	
Gain [eV/ch]:	24.168 ± 0.004	
Noise [eV]:	120.589 ± 2.610	
Fano:	0.124 ± 0.004	
Continuum		
Linear continuum with 4 parameters		
Analytical Lines		
El Line	Area	Std
Cr Ka	64653 ± 256	
Cr Kb	9745 ± 196	
Mn Ka	1874 ± 176	
Co Ka	240818 ± 490	
Co Kb	40249 ± 213	
Ni Kb	2864 ± 109	
W	6416 ± 158	
W La	15381 ± 122	
Au	1085 ± 106	
X-ray line groups		
Label	Area	Std
Cr-Ka	64967 ± 257	
Cr-Kb	9784 ± 197	
Mn-Ka	1882 ± 177	
Co-Ka	241483 ± 492	
Co-Kb	40335 ± 213	
Ni-K	2870 ± 109	
W -L1	6605 ± 162	
W -L2	17310 ± 170	
W -L3	19247 ± 153	
Au-L1	1091 ± 106	
Sum Peaks	-96 ± 35	

Εικόνα Β.19: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV)εταιρείας Α σε θέση Α με αρχείο Blank

```

Unknown sample
File: Dental_unknownA_35_280_Temp_Fe_mixed_Au.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      80863 ± 287
Cr-Kb     5.947      12746 ± 219
Mn-Ka     5.895      1565 ± 193
Co-Ka     6.925      279277 ± 530
Co-Kb     7.649      46339 ± 228
Ni-Kb     7.567      2807 ± 110
W -       10.156     6060 ± 175
W -La     8.391      12420 ± 110
Au-       11.786     727 ± 96

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.89E+02 ± 2.11E+00 * 1.80E-04      1.144      0.597
Mn-Ka     5.59E+00 ± 8.36E-01 * 1.80E-04      1.029      0.607
Co-Ka     9.97E+02 ± 2.16E+00 * 1.80E-04      1.401      0.000
Ni-Kb     1.00E+01 ± 8.60E-01 * 1.80E-04      1.142      0.000
W -       2.16E+01 ± 1.50E+00 * 1.80E-04      1.000      0.000
W -La     4.44E+01 ± 7.40E-01 * 1.80E-04      0.918      0.000
Au-       2.60E+00 ± 4.39E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mn 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 20.1 %
Mn 0.25 %
Co 56.4 %
Ni 2.61 %
W 0 %
W 4.11 %
Au 0 %

```

Εικόνα Β .20: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) εταιρείας Α σε θέση Α

```

Unknown sample
File: Dental_unknownA_35_280_Temp_Fe_mixed_Au.xml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      80863 ± 287
Cr-Kb     5.947      12746 ± 219
Mn-Ka     5.895      1565 ± 193
Co-Ka     6.925      279277 ± 530
Co-Kb     7.649      46339 ± 228
Ni-Kb     7.567      2807 ± 110
W -       10.156     6060 ± 175
W -La     8.391      12420 ± 110
Au-       11.786     727 ± 96

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka    2.89E+02 ± 2.11E+00 * 1.80E-04      1.226      0.580
Mn-Ka    5.59E+00 ± 8.36E-01 * 1.80E-04      1.096      0.591
Co-Ka    9.97E+02 ± 2.16E+00 * 1.80E-04      1.382      0.000
Ni-Kb    1.00E+01 ± 8.60E-01 * 1.80E-04      1.126      0.000
W -      2.16E+01 ± 1.50E+00 * 1.80E-04      1.000      0.000
W -La    4.44E+01 ± 7.40E-01 * 1.80E-04      0.900      0.000
Au-      2.60E+00 ± 4.39E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.6 %
Mn 0.266 %
Co 55.1 %
Ni 2.55 %
W 0 %
W 3.98 %
Au 0 %

```

Εικόνα Β .21: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) εταιρείας Α σε θέση Β

```

Unknown sample
File: DentalUnknownB_35_280.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      82627 ± 290
Cr-Kb     5.947      12587 ± 220
Mn-Ka     5.895      2121 ± 195
Co-Ka     6.925      284414 ± 534
Co-Kb     7.649      47789 ± 231
Ni-Kb     7.567      2845 ± 110
W -       10.156     5255 ± 142
W -La     8.391      12584 ± 111
Au-       12.010     1277 ± 95

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.95E+02 ± 1.88E+00 * 1.80E-04      1.143      0.595
Mn-Ka     7.57E+00 ± 9.50E-01 * 1.80E-04      1.029      0.604
Co-Ka     1.02E+03 ± 2.89E+00 * 1.80E-04      1.403      0.000
Ni-Kb     1.02E+01 ± 9.99E-01 * 1.80E-04      1.144      0.000
W -       1.88E+01 ± 8.59E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000
W -La     4.49E+01 ± 7.41E-01 * 1.80E-04      0.918      0.000
Au-       4.56E+00 ± 5.04E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mn 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 20.2 %
Mn 0.332 %
Co 56.3 %
Ni 2.59 %
W 0 %
W 4.07 %
Au 0 %

```

Εικόνα Β .22: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV)εταιρείας Α σε θέση Γ

```

File: DentalUnknownC_35_280.xml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      68273 ± 263
Cr-Kb     5.947      10676 ± 200
Mn-Ka     5.895      1464 ± 176
Co-Ka     6.925      236672 ± 487
Co-Kb     7.649      39435 ± 210
Ni-Kb     7.567      2175 ± 99
W -La     8.391      10547 ± 101
Au-La     9.704      460 ± 56

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.44E+02 ± 1.12E+00 * 1.80E-04      1.261      0.519
Mn-Ka     5.23E+00 ± 9.64E-01 * 1.80E-04      1.133      0.528
Co-Ka     8.45E+02 ± 2.47E+00 * 1.80E-04      1.488      0.000
Ni-Kb     7.77E+00 ± 7.96E-01 * 1.80E-04      1.214      0.000
W -La     3.77E+01 ± 7.05E-01 * 1.80E-04      0.910      0.000
Au-La     1.64E+00 ± 2.43E-01 * 1.80E-04      0.672      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mn 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 20.5 %
Mn 0.281 %
Co 52.8 %
Ni 2.23 %
W 3.59 %
Au 0.0749 %

```

Εικόνα Β .23: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV)εταιρείας Α σε θέση Δ

```

Unknown sample
File: DentalUnknownD_35_280.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      73218 ± 273
Cr-Kb     5.947      11362 ± 208
Mn-Ka     5.895      1479 ± 183
Co-Ka     6.925      252924 ± 504
Co-Kb     7.649      41898 ± 216
Ni-Kb     7.567      2348 ± 102
W -       10.156     4623 ± 137
W -La     8.391      10865 ± 103
Au-       11.786     555 ± 88

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.61E+02 ± 1.52E+00 * 1.80E-04      1.143      0.596
Mn-Ka     5.28E+00 ± 1.18E+00 * 1.80E-04      1.029      0.606
Co-Ka     9.03E+02 ± 2.40E+00 * 1.80E-04      1.402      0.000
Ni-Kb     8.39E+00 ± 8.61E-01 * 1.80E-04      1.143      0.000
W -       1.65E+01 ± 1.04E+00 * 1.80E-04      1.000      0.000
W -La     3.88E+01 ± 5.94E-01 * 1.80E-04      0.918      0.000
Au-       1.98E+00 ± 5.40E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mn 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 20.2 %
Mn 0.261 %
Co 56.6 %
Ni 2.42 %
W 0 %
W 3.97 %
Au 0 %

```

Εικόνα Β.24: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV)εταιρείας Α σε θέση Δ

```

Unknown sample
File: Dental_used2A_35_280_Temp_Fe_mixed_noAu.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      75866 ± 278
Cr-Kb     5.947      11996 ± 213
Mn-Ka     5.895      1661 ± 188
Co-Ka     6.925      272471 ± 523
Co-Kb     7.649      45846 ± 226
Ni-Kb     7.567      2481 ± 107
W -       10.156     5346 ± 136
W -La     8.391      11687 ± 107
Au-La     9.704      539 ± 59

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.71E+02 ± 1.80E+00 * 1.80E-04      1.341      0.518
Mn-Ka     5.93E+00 ± 6.71E-01 * 1.80E-04      1.198      0.527
Co-Ka     9.73E+02 ± 2.75E+00 * 1.80E-04      1.452      0.000
Ni-Kb     8.86E+00 ± 1.02E+00 * 1.80E-04      1.185      0.000
W -La     4.17E+01 ± 8.33E-01 * 1.80E-04      0.894      0.000
Au-La     1.92E+00 ± 3.05E-01 * 1.80E-04      0.660      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.3 %
Mn 0.297 %
Co 52.1 %
Ni 2.19 %
W 3.44 %
Au 0.0757 %

```


Εικόνα Β.25: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) χρησιμοποιημένου υλικού εταιρείας B σε θέση B

```

Unknown sample
File: Dental_used2B_35_280.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      67233 ± 262
Cr-Kb     5.947      10491 ± 199
Mn-Ka     5.895      1352 ± 176
Co-Ka     6.925      240779 ± 492
Co-Kb     7.649      40367 ± 212
Ni-Kb     7.567      2235 ± 100
W -       10.156     4463 ± 130
W -La     8.391      10051 ± 99
Au-       12.010     795 ± 93

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.40E+02 ± 1.54E+00 * 1.80E-04      1.335      0.521
Mn-Ka     4.83E+00 ± 9.80E-01 * 1.80E-04      1.193      0.530
Co-Ka     8.60E+02 ± 2.50E+00 * 1.80E-04      1.449      0.000
Ni-Kb     7.98E+00 ± 9.57E-01 * 1.80E-04      1.182      0.000
W -La     3.59E+01 ± 5.93E-01 * 1.80E-04      0.894      0.000
Au-       2.84E+00 ± 5.52E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.3 %
Mn 0.273 %
Co 52.2 %
Ni 2.23 %
W 3.36 %
Au 0 %

```

Εικόνα Β.26: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) χρησιμοποιημένου υλικού εταιρείας Β σε θέση Γ

```

Unknown sample
File: Dental_used2C_35_280.xml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka    5.412     69352 ± 265
Cr-Kb    5.947     10706 ± 202
Mn-Ka    5.895     1679 ± 179
Co-Ka    6.925     244108 ± 495
Co-Kb    7.649     40654 ± 213
Ni-Kb    7.567     2416 ± 102
W -      10.156    4871 ± 130
W -La    8.391     10350 ± 101
Au-La    9.704     558 ± 58

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka    2.48E+02 ± 1.28E+00 * 1.80E-04      1.338      0.514
Mn-Ka    6.00E+00 ± 1.01E+00 * 1.80E-04      1.196      0.524
Co-Ka    8.72E+02 ± 3.06E+00 * 1.80E-04      1.457      0.000
Ni-Kb    8.63E+00 ± 8.80E-01 * 1.80E-04      1.188      0.000
W -La    3.70E+01 ± 5.47E-01 * 1.80E-04      0.893      0.000
Au-La    1.99E+00 ± 3.09E-01 * 1.80E-04      0.659      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.5 %
Mn 0.332 %
Co 51.8 %
Ni 2.36 %
W 3.36 %
Au 0.0866 %

```

Εικόνα Β.27: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος(σενάριο 35KV) χρησιμοποιημένου υλικού εταιρείας Β σε θέση Δ

```

Unknown sample
File: Dental_used2D_35_280.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      65623 ± 258
Cr-Kb     5.947      10281 ± 197
Mn-Ka     5.895      1534 ± 174
Co-Ka     6.925      234236 ± 485
Co-Kb     7.649      39470 ± 210
Ni-Kb     7.567      2083 ± 98
W -       10.156     4559 ± 126
W -La     8.391      10004 ± 99
Au-La     9.704      433 ± 55

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.34E+02 ± 1.53E+00 * 1.80E-04      1.339      0.505
Mn-Ka     5.48E+00 ± 9.28E-01 * 1.80E-04      1.196      0.514
Co-Kb     1.41E+02 ± 1.31E+00 * 1.80E-04      1.383      0.000
Ni-Kb     7.44E+00 ± 9.37E-01 * 1.80E-04      1.197      0.000
W -La     3.57E+01 ± 7.00E-01 * 1.80E-04      0.892      0.000
Au-La     1.55E+00 ± 2.91E-01 * 1.80E-04      0.658      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 22 %
Mn 0.327 %
Co 51.4 %
Ni 2.2 %
W 3.47 %
Au 0.0719 %

```

Εικόνα Β .28: Report Ποσοτικής Ανάλυσης Δείγματος (σενάριο 35KV) Εταιρείας Β σε θέση Α

```

Unknown sample
File: DentalpureA-35-280_Temp_Fe_mixed_noAu.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      85417 ± 293
Cr-Kb     5.947      13486 ± 225
Mn-Ka     5.895      1890 ± 199
Co-Ka     6.925      303640 ± 550
Co-Kb     7.649      50872 ± 238
Ni-Kb     7.567      2898 ± 112
W -       10.156     5731 ± 145
W -La     8.391      13376 ± 114
Au-La     9.704      498 ± 63

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     3.05E+02 ± 1.17E+00 * 1.80E-04      1.342      0.515
Mn-Ka     6.75E+00 ± 1.08E+00 * 1.80E-04      1.199      0.524
Co-Ka     1.08E+03 ± 2.27E+00 * 1.80E-04      1.456      0.000
Ni-Kb     1.03E+01 ± 1.06E+00 * 1.80E-04      1.188      0.000
W -La     4.78E+01 ± 8.45E-01 * 1.80E-04      0.893      0.000
Au-La     1.78E+00 ± 3.79E-01 * 1.80E-04      0.659      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.4 %
Mn 0.302 %
Co 51.9 %
Ni 2.28 %
W 3.5 %
Au 0.0623 %

```

Εικόνα Β .29: Report Ποσοτικής Ανάλυσης Δείγματος (σενάριο 35KV) Εταιρείας Β σε θέση Β

```

Unknown sample
File: DentalPureB_280_35.xml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      85629 ± 294
Cr-Kb     5.947      13253 ± 225
Mn-Ka     5.895       2029 ± 201
Co-Ka     6.925     303926 ± 550
Co-Kb     7.649      50858 ± 238
Ni-Kb     7.567       2963 ± 113
W -       10.156     5738 ± 147
W -La     8.391     13241 ± 114
Au-La     9.704       504 ± 63

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     3.06E+02 ± 1.40E+00 * 1.80E-04      1.341      0.515
Mn-Ka     7.25E+00 ± 9.16E-01 * 1.80E-04      1.198      0.524
Co-Ka     1.09E+03 ± 2.37E+00 * 1.80E-04      1.456      0.000
Ni-Kb     1.06E+01 ± 1.17E+00 * 1.80E-04      1.188      0.000
W -La     4.73E+01 ± 7.41E-01 * 1.80E-04      0.893      0.000
Au-La     1.80E+00 ± 3.72E-01 * 1.80E-04      0.659      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.4 %
Mn 0.323 %
Co 51.8 %
Ni 2.33 %
W 3.46 %
Au 0.063 %

```

Εικόνα Β .30: Report Ποσοτικής Ανάλυσης Δείγματος (σενάριο 35KV) Εταιρείας Β σε θέση Γ

```

Unknown sample
File: DentalPureC_280_35.xml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      83057 ± 291
Cr-Kb     5.947      12629 ± 220
Mn-Ka     5.895      2057 ± 195
Co-Ka     6.925      293485 ± 543
Co-Kb     7.649      48947 ± 234
Ni-Kb     7.567      2894 ± 112
W -       10.156     5756 ± 141
W -La     8.391      12640 ± 112
Au-La     9.704      410 ± 60

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.97E+02 ± 1.83E+00 * 1.80E-04      1.339      0.515
Mn-Ka     7.35E+00 ± 1.13E+00 * 1.80E-04      1.196      0.524
Co-Ka     1.05E+03 ± 2.90E+00 * 1.80E-04      1.456      0.000
Ni-Kb     1.03E+01 ± 1.06E+00 * 1.80E-04      1.188      0.000
W -La     4.51E+01 ± 7.78E-01 * 1.80E-04      0.893      0.000
Au-La     1.46E+00 ± 3.48E-01 * 1.80E-04      0.659      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.4 %
Mn 0.338 %
Co 51.8 %
Ni 2.35 %
W 3.42 %
Au 0.053 %

```

Εικόνα Β .31: Report Ποσοτικής Ανάλυσης Δείγματος (σενάριο 35KV) εταιρείας Β σε θέση Δ

```

Unknown sample
File: DentalPureD_280_35.xml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      75311 ± 277
Cr-Kb     5.947      11487 ± 209
Mn-Ka     5.895      1671 ± 184
Co-Ka     6.925      264249 ± 515
Co-Kb     7.649      44266 ± 222
Ni-Kb     7.567      2514 ± 105
W -       10.156     5093 ± 132
W -La     8.391      11226 ± 105
Au-La     9.704      439 ± 57

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     2.69E+02 ± 1.69E+00 * 1.80E-04      1.337      0.514
Mn-Ka     5.97E+00 ± 1.12E+00 * 1.80E-04      1.195      0.523
Co-Ka     9.44E+02 ± 2.22E+00 * 1.80E-04      1.457      0.000
Ni-Kb     8.98E+00 ± 9.01E-01 * 1.80E-04      1.189      0.000
W -La     4.01E+01 ± 6.39E-01 * 1.80E-04      0.893      0.000
Au-La     1.57E+00 ± 3.03E-01 * 1.80E-04      0.659      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mo 3.5 %
O 7.94 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 21.6 %
Mn 0.305 %
Co 51.8 %
Ni 2.27 %
W 3.37 %
Au 0.063 %

```

Εικόνα Β .32: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) εταιρείας Α σε θέση Α

```

Unknown sample
File: DentalPure3B_35_280.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      55146 ± 236
Cr-Kb     5.947      8418 ± 183
Mn-Ka     5.895      1482 ± 164
Co-Ka     6.925      203364 ± 451
Co-Kb     7.649      34207 ± 196
Ni-Kb     7.567      2394 ± 100
W -       10.156     5549 ± 147
W -La     8.391      12834 ± 112
Au-       12.010     819 ± 98

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka     1.97E+02 ± 8.43E-01 * 1.80E-04      1.149      0.617
Mn-Ka     5.29E+00 ± 6.78E-01 * 1.80E-04      1.034      0.627
Co-Ka     7.26E+02 ± 1.93E+00 * 1.80E-04      1.381      0.000
Ni-Kb     8.55E+00 ± 7.71E-01 * 1.80E-04      1.127      0.000
W -       1.98E+01 ± 9.46E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000
W -La     4.58E+01 ± 6.42E-01 * 1.80E-04      0.922      0.000
Au-       2.92E+00 ± 5.18E-01 * 1.80E-04      1.000      0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mn 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 19.1 %
Mn 0.33 %
Co 56.9 %
Ni 3.09 %
W 0 %
W 5.98 %
Au 0 %

```


Εικόνα Β .33: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) εταιρείας Α σε θέση Β

Unknown sample						
File: DentalPure3B_35_280.axml						
Method: standard FP						
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES						
Analytical lines:						
Line	E keV	Area				
Cr-Ka	5.412	55146 ± 236				
Cr-Kb	5.947	8418 ± 183				
Mn-Ka	5.895	1482 ± 164				
Co-Ka	6.925	203364 ± 451				
Co-Kb	7.649	34207 ± 196				
Ni-Kb	7.567	2394 ± 100				
W -	10.156	5549 ± 147				
W -La	8.391	12834 ± 112				
Au-	12.010	819 ± 98				
Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl	
Cr-Ka	1.97E+02 ± 8.43E-01 *	1.80E-04		1.149	0.617	
Mn-Ka	5.29E+00 ± 6.78E-01 *	1.80E-04		1.034	0.627	
Co-Ka	7.26E+02 ± 1.93E+00 *	1.80E-04		1.381	0.000	
Ni-Kb	8.55E+00 ± 7.71E-01 *	1.80E-04		1.127	0.000	
W -	1.98E+01 ± 9.46E-01 *	1.80E-04		1.000	0.000	
W -La	4.58E+01 ± 6.42E-01 *	1.80E-04		0.922	0.000	
Au-	2.92E+00 ± 5.18E-01 *	1.80E-04		1.000	0.000	
Known Composition						
C 7.14 %						
H 1 %						
Mn 3.5 %						
O 7.93 %						
Si 1 %						
Calculated composition						
Cr 19.1 %						
Mn 0.33 %						
Co 56.9 %						
Ni 3.09 %						
W 0 %						
W 5.98 %						
Au 0 %						

Εικόνα Β .34: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) εταιρείας Α σε θέση Γ

```

Unknown sample
File: DentalPure3C_35_280.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka     5.412      65907 ± 258
Cr-Kb     5.947      10384 ± 201
Mn-Ka     5.895      1536 ± 179
Co-Ka     6.925      244251 ± 494
Co-Kb     7.649      40712 ± 214
Ni-Kb     7.567      3017 ± 110
W -       10.156     6382 ± 158
W -La     8.391      15238 ± 122
Au-       12.010     1070 ± 106

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.F1
Cr-Ka     2.35E+02 ± 1.34E+00 * 1.80E-04      1.150     0.619
Mn-Ka     5.49E+00 ± 7.96E-01 * 1.80E-04      1.035     0.630
Co-Ka     8.72E+02 ± 2.18E+00 * 1.80E-04      1.378     0.000
Ni-Kb     1.08E+01 ± 8.61E-01 * 1.80E-04      1.125     0.000
W -       2.28E+01 ± 1.36E+00 * 1.80E-04      1.000     0.000
W -La     5.44E+01 ± 7.67E-01 * 1.80E-04      0.922     0.000
Au-       3.82E+00 ± 6.76E-01 * 1.80E-04      1.000     0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mn 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 19 %
Mn 0.285 %
Co 56.9 %
Ni 3.24 %
W 0 %
W 5.93 %
Au 0 %

```

Εικόνα Β .35: Report ποσοτικής ανάλυσης δείγματος (σενάριο 35KV) εταιρείας Α σε θέση Δ

```

Unknown sample
File: DentalPure3D_35_280.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E keV      Area
Cr-Ka    5.412      64653 ± 256
Cr-Kb    5.947      9745 ± 196
Mn-Ka    5.895      1874 ± 176
Co-Ka    6.925      240818 ± 490
Co-Kb    7.649      40249 ± 213
Ni-Kb    7.567      2864 ± 109
W -      10.156     6416 ± 158
W -La    8.391      15381 ± 122
Au-      12.010     1085 ± 106

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Cr-Ka    2.31E+02 ± 9.14E-01 * 1.80E-04      1.150     0.619
Mn-Ka    6.69E+00 ± 9.00E-01 * 1.80E-04      1.035     0.630
Co-Ka    8.60E+02 ± 1.75E+00 * 1.80E-04      1.379     0.000
Ni-Kb    1.02E+01 ± 9.72E-01 * 1.80E-04      1.125     0.000
W -      2.29E+01 ± 1.33E+00 * 1.80E-04      1.000     0.000
W -La    5.49E+01 ± 7.57E-01 * 1.80E-04      0.922     0.000
Au-      3.87E+00 ± 6.50E-01 * 1.80E-04      1.000     0.000

Known Composition
C 7.14 %
H 1 %
Mn 3.5 %
O 7.93 %
Si 1 %

Calculated composition
Cr 19 %
Mn 0.353 %
Co 57 %
Ni 3.12 %
W 0 %
W 6.08 %
Au 0 %

```