

DIN EN 13603



ICS 25.220.40; 77.150.30

Einsprüche bis 2020-03-31
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 13603:2013-08

Entwurf

**Kupfer und Kupferlegierungen –
Prüfverfahren zur Beurteilung von Schutzüberzügen aus Zinn auf
gezogenen Runddrähten aus Kupfer für die Anwendung in der
Elektrotechnik;
Deutsche und Englische Fassung prEN 13603:2020**

Copper and copper alloys –

Test methods for assessing protective tin coatings on drawn round copper wire for electrical purposes;

German and English version prEN 13603:2020

Cuivre et alliages de cuivre –

Méthodes d'évaluation des revêtements en étain sur les fils ronds étirés en cuivre pour usages électriques;

Version allemande et anglaise prEN 13603:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-01-31 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an fnne@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Nichteisenmetalle (FNNE), 10772 Berlin, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 48 Seiten

DIN-Normenausschuss Nichteisenmetalle (FNNE)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13603:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 133 „Kupfer und Kupferlegierungen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NA 066-02-04 AA „Strangpress- und Zieherzeugnisse“ im DIN-Normenausschuss Nichteisenmetalle (FNNE) verantwortlich.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 2177 siehe DIN EN ISO 2177

Änderungen

Gegenüber DIN EN 13603:2013-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aufnahme der Röntgenfluoreszenzanalyse (en: X ray Fluorescence, XRF) zur Messung der Dicke der Zinnschicht;
- b) redaktionelle Überarbeitung der Norm.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 2177, *Metallische Überzüge — Schichtdickenmessung — Coulometrisches Verfahren durch anodisches Ablösen*

Kupfer und Kupferlegierungen — Prüfverfahren zur Beurteilung von Schutzüberzügen aus Zinn auf gezogenen Runddrähten aus Kupfer für die Anwendung in der Elektrotechnik

Cuivre et alliages de cuivre — Méthodes d'évaluation des revêtements en étain sur les fils ronds étirés en cuivre pour usages électriques

Copper and copper alloys — Test methods for assessing protective tin coatings on drawn round copper wire for electrical purposes

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Dicke des unlegierten Zinnüberzuges.....	5
4.1 Kurzbeschreibung des auf der elektrolytischen Auflösung des Zinnüberzuges basierenden Verfahrens	5
4.1.1 Allgemeines.....	5
4.1.2 Reagenzien und Materialien	5
4.1.3 Messgerät.....	6
4.1.4 Probenvorbereitung.....	7
4.1.5 Arbeitsablauf zur Bestimmung der Dicke des unlegierten Zinnüberzuges	7
4.1.6 Angabe der Ergebnisse	11
4.2 Kurzbeschreibung des auf XRF-basierenden Verfahrens	11
4.2.1 Allgemeines.....	11
4.2.2 Geräte mit Messflecken größer als der Drahtdurchmesser — Überlappungsverfahren.....	12
4.2.3 Geräte mit Messflecken kleiner als der Drahtdurchmesser — Verfahren mit vollflächigem Messfleck.....	13
4.2.4 Probenvorbereitung.....	13
4.2.5 Faktoren, die die Messgenauigkeit beeinflussen.....	13
5 Gleichmäßigkeit des Zinnüberzuges.....	18
5.1 Prinzip	18
5.2 Prüflösung	18
5.3 Referenzlösung	19
5.4 Probenvorbereitung.....	19
5.5 Reinigung der Probe.....	19
5.6 Eintauchen zur Prüfung	20
5.7 Bestimmung.....	20
5.7.1 Allgemeines.....	20
5.7.2 Vergleich mit Nessler-Zylindern	20
5.7.3 Kalorimetrisches Verfahren	20
6 Haftung des Zinnüberzuges	20
6.1 Prinzip	20
6.2 Stammlösung	20
6.3 Prüflösung	21
6.4 Probenvorbereitung.....	21
6.5 Reinigung der Probe.....	21
6.6 Eintauchen zur Prüfung	21
6.7 Untersuchung	22
7 Prüfbericht	22
Literaturhinweise	23

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13603:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 133 „Kupfer und Kupferlegierungen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 13603:2013 ersetzen.

Im Vergleich mit der vorherigen Ausgabe wurden die folgenden technischen Änderungen vorgenommen:

- Aufnahme der Röntgenfluoreszenzanalyse (en: X-ray Fluorescence, XRF) zur Messung der Dicke der Zinnschicht.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Verfahren zur Beurteilung eines Zinnüberzuges auf gezogenem Runddraht aus Kupfer zur Herstellung von elektrischen Leitern fest, z. B. nach EN 13602.

Dieses Dokument enthält Prüfverfahren zur Bestimmung der folgenden Eigenschaften:

- a) Dicke des unlegierten Zinnüberzuges;
- b) Gleichmäßigkeit des Zinnüberzuges;
- c) Haftung des Zinnüberzuges.

WARNUNG — Dieses Dokument kann die Benutzung von Stoffen, Verfahren und Geräten beinhalten, von denen Gefährdungen ausgehen können. Dieses Dokument beabsichtigt nicht, auf alle Sicherheitsprobleme einzugehen, die mit deren Gebrauch zusammenhängen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, entsprechende Sicherheits- und Gesundheitsvorkehrungen zu treffen und vorschriftsmäßige Einschränkungen vor dem Gebrauch zu bestimmen. Darüber hinaus behandelt dieses Dokument nicht die Aspekte in Bezug auf den Schutz von Personen gegen Röntgenstrahlung. Um Informationen bezüglich dieses Aspekts zu erhalten, ist der Verweis auf nationale und internationale Normen sowie die lokalen Bestimmungen, falls diese vorhanden sind, ausreichend.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 610, *Zinn und Zinnlegierungen — Zinn in Masseln*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

3.1 unlegierter Zinnüberzug

Schicht aus reinem Zinn auf der Oberfläche von verzinnem Draht

3.2 legierter Zinnüberzug

Diffusionsschicht aus Kupfer und Zinn, die an der Grenzfläche zwischen Kupferdraht und Zinnüberzug während der Verzinnung und den anschließenden Zieh- und Glühprozessen entsteht

3.3 Gesamtzinnüberzug

Summe der Dicken aus unlegiertem und legiertem Zinnüberzug

3.4

Messfläche

Flächeninhalt der Oberfläche, an der eine Einzelmessung durchgeführt wird

3.5

Röntgenfluoreszenz

XRF

(en: X-Ray Fluorescence)

sekundäre Strahlung, die dann auftritt, wenn ein Röntgenstrahl mit hoher Intensität auf einen Werkstoff auftrifft, der in der Bahn des einfallenden Strahls angeordnet ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Die sekundären Emissionen haben die Wellenlängen und energetischen Merkmal dieses Werkstoffs.

4 Dicke des unlegierten Zinnüberzuges

ANMERKUNG Dieses Dokument verweist auf zwei verschiedene Verfahren zur Messung der Dicke von Zinnüberzügen von Kupferdraht; das erste basiert auf der elektrolytischen Auflösung der Zinnschicht. Das zweite Verfahren basiert auf der direkten Messung der Zinnschicht auf den Drähten durch die Reflexion eines Röntgenstrahls auf ihrer Oberfläche.

4.1 Kurzbeschreibung des auf der elektrolytischen Auflösung des Zinnüberzugs basierenden Verfahrens

4.1.1 Allgemeines

Anodische Auflösung einer genau definierten Fläche des unlegierten Überzuges durch einen geeigneten Elektrolyten gefolgt von der Anzeige der offensichtlich vollständigen Auflösung des unlegierten Überzuges durch schnellen Wechsel der Zellspannung. Berechnung der Dicke des unlegierten Überzuges aus der geflossenen Strommenge (in Coulomb) aus:

- a) dem Zeitintervall zwischen dem Start der Prüfung und dem ersten schnellen Wechsel der Zellspannung, falls die Prüfung mit konstanter Stromdichte durchgeführt wurde; oder
- b) der Gesamtstrommenge, die zur Auflösung des unlegierten Überzugs benötigt wurde.

4.1.2 Reagenzien und Materialien

4.1.2.1 Elektrolyt, entweder Salzsäure oder ein vom Gerätehersteller empfohlener Elektrolyt.

Bei Verwendung von Salzsäure als Elektrolyt müssen 170 ml Salzsäure (HCl), $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$ auf 1 000 ml mit deionisiertem Wasser verdünnt werden.

ANMERKUNG Der unlegierte Zinnüberzug löst sich anodisch mit einem Wirkungsgrad von fast 100 % auf; zur Ermittlung des Elektrolytwirkungsgrads siehe 4.5.6.

WARNUNG — Salzsäure verursacht Verätzungen und reizt die Atemwege. Das Einatmen des Dampfes ist zu vermeiden, der Kontakt mit Augen und Haut zu verhindern.

Dieser Elektrolyt löst Zinnüberzüge bei sehr kleinen Zellspannungen auf, ohne dass ein anodischer Angriff des freigelegten Substrats am Ende der Prüfung erfolgt.

4.1.2.2 Zinn, Zinnsorte in Übereinstimmung mit EN 610

4.1.3 Messgerät

Geeignete Geräte dürfen aus leicht verfügbaren Komponenten zusammengesetzt werden. Alternativ dazu dürfen werkseigene Geräte benutzt werden.

4.1.3.1 Direkt ablesbare Geräte

Handelsübliche Geräte mit direkter Ablesbarkeit für den Gebrauch mit vom Hersteller empfohlenem Elektrolyten.

Die Berechnung der Dicke des Zinnüberzuges aus der Stromdichte erfolgt über einen Mikroprozessor. Das Gerät muss eine Vorrichtung haben, die den vollständigen Abtrag des unlegierten Zinnüberzuges anzeigt.

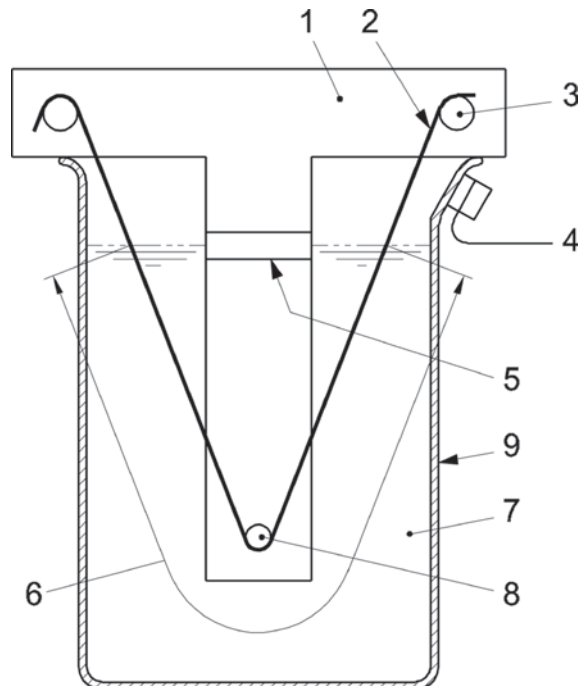
4.1.3.2 Andere Geräte

Geräte, außer den handelsüblichen direkt ablesbaren, registrieren die Strommenge, in Coulomb, die zur Auflösung des unlegierten Überzuges über die Messfläche benötigt wurden, üblicherweise in beliebigen Einheiten. Daraus kann die Dicke unter Benutzung von Faktoren berechnet oder aus Tabellen bestimmt werden.

4.1.3.3 Elektrolysezelle

Die Elektrolysezelle besteht aus einem Behälter für den Elektrolyten, einer Kathode und einer Anode, der Probe. Ist der Behälter metallisch, wie z. B. aus nichtrostendem Stahl, kann er die Kathode darstellen. Falls der Behälter aus einem isolierenden Werkstoff besteht, wird eine separate Kathode benötigt.

Weiterhin werden eine Vorrichtung zur Einstellung der entsprechenden Messlänge der Probe und ein Rührmechanismus benötigt. In Abhängigkeit des Drahtdurchmessers darf die Probe aus einem Stück Draht oder, um bei kleinem Durchmesser eine ausreichend große Oberfläche zu erhalten, einer Haltevorrichtung, wie schematisch in Bild 1 gezeigt, bestehen. Ein magnetisches oder gleichwertiges Rührwerk muss zur Erzeugung der Badbewegung benutzt werden.



Legende

- 1 T-Bügel, zur Halterung der Probe, hergestellt aus Nylon oder einem anderen Kunststoff, nicht leitend
- 2 Probe
- 3 Probenanschluss (Anode)
- 4 Kathodenanschluss
- 5 Elektrolytniveau
- 6 Länge der Probe L
- 7 Elektrolyt
- 8 nichtmetallischer Stift
- 9 Kathode (nichtrostender Stahl oder Blei), Behälter (Becher)

Bild 1 — Alternatives Verfahren zur Abstützung von feinem Draht oder Draht, der nicht starr genug ist

4.1.4 Probenvorbereitung

Es muss ein geeigneter Probenabschnitt ausgewählt werden, der die entsprechende Prüffläche bietet, die dem Elektrolyten ausgesetzt wird. Falls erforderlich, muss die Messfläche mit einem geeigneten organischen Lösemittel gereinigt werden (siehe 5.5).

Die Reinigung sollte sorgfältig durchgeführt werden, um den Abtrag von Metall während der Reinigung zu vermeiden.

4.1.5 Arbeitsablauf zur Bestimmung der Dicke des unlegierten Zinnüberzuges

4.1.5.1 Allgemeines

Bei Benutzung eines handelsüblichen Gerätes müssen die Anweisungen des Herstellers zur Bedienung des Gerätes, die Angaben zum Elektrolyten und, falls erforderlich, die Angaben zur Kalibrierung beachtet werden. Die Faktoren in 4.1.5.4 müssen berücksichtigt werden. Die Funktionsfähigkeit des Gerätes muss mit Referenzproben aus reinem Zinndraht überprüft werden. Die verwendete Zinnsorte muss EN 610 entsprechen. Die Prüfung muss in Übereinstimmung mit 4.1.5.6 durchgeführt werden.

Wenn die Anzeige des Gerätes oder die Berechnung von K einen elektrolytischen Wirkungsgrad von größer oder gleich 98 % ergibt, darf das Gerät ohne weiteren Abgleich benutzt werden. Anderenfalls muss die Ursache der Abweichung ermittelt werden. Handelsübliche Geräte müssen den Angaben des Herstellers entsprechend kalibriert werden.

4.1.5.2 Bestimmung des Flächeninhaltes der Messfläche

Zur Bestimmung des Flächeninhaltes der Messfläche muss die Länge L der Probe in Millimeter auf 1 %, der Durchmesser d des Prüfstücks für Draht mit einem Durchmesser (Nennmaß) $< 0,6$ mm auf 1 % und für Draht mit einem Durchmesser (Nennmaß) $\geq 0,6$ mm auf 0,5 % bestimmt werden. Der Flächeninhalt der Messfläche A , in Quadratzentimeter, ergibt sich durch die Gleichung (1):

$$A = \frac{d \times L \times \pi}{100} \quad (1)$$

ANMERKUNG Eine genau definierte Fläche bei der Abtragung ist für die Messgenauigkeit notwendig. Die Hauptfehlerursache ist auf den Meniskus und das Stromfeld an der Elektrolytoberfläche zurückzuführen.

4.1.5.3 Elektrolyse (Auflösung des unlegierten Zinnüberzuges)

Der Elektrolyt (4.1.2.1) und die Probe müssen so in die Zelle eingebracht werden, dass eine definierte Fläche dem Elektrolyten ausgesetzt ist. Es muss vermieden werden, dass Gasblasen auf der Messfläche entstehen, daher muss das Rührwerk benutzt werden. Die elektrischen Zuleitungen sind anzuschließen und das Rührwerk einzuschalten. Die Elektrolyse muss bis zur kompletten Auflösung des unlegierten Zinnüberzuges durchgeführt werden. Dies wird durch einen schnellen Wechsel des Anodenpotentials bzw. der Zellspannung oder die automatische Endabschaltung angezeigt.

Nach Beendigung der Prüfung muss die Probe aus der Zelle herausgenommen, mit Wasser abgespritzt und daraufhin untersucht werden, ob der unlegierte Zinnüberzug über die Messfläche vollständig entfernt wurde (siehe 4.1.5.4.9).

4.1.5.4 Faktoren, die die Messgenauigkeit beeinflussen

4.1.5.4.1 Dicke des Überzuges

Eine optimale Genauigkeit wird bei Überzugsdicken im Bereich von 0,2 µm bis 50 µm erreicht.

4.1.5.4.2 Schwankungen der Stromstärke

Bei Geräten, die mit konstanter Stromstärke-Zeit-Technik arbeiten, verursachen Schwankungen der Stromstärke Fehler. Bei Geräten, die auf Basis eines Stromstärke-Zeit-Integrators arbeiten, können zu große Schwankungen der Stromstärke den Wirkungsgrad des Anodenstroms beeinflussen oder den Endpunkt der Messung beeinflussen, wodurch ein Fehler verursacht wird.

4.1.5.4.3 Schwankungen der Messfläche

Die Genauigkeit der Dickenbestimmung wird durch die Genauigkeit des Flächeninhaltes der Messfläche begrenzt. Schwankungen der Messfläche, die auf das Elektrolytniveau (zu starke Badbewegung) zurückzuführen sind, können zu Messfehlern führen. In manchen Fällen kann es von Vorteil sein, die abgetragene Länge nach Beendigung der Elektrolyse zu messen und daraus die Fläche erneut zu berechnen.

4.1.5.4.4 Badbewegung

Die Badbewegung (d. h. die Stärke der Rührbewegung) muss ausreichend sein, um Gasblasen, die sich während der Prüfung bilden und an der Probe oder der Kathode haften können, zu entfernen. Eine zu starke Badbewegung muss vermieden werden, da sonst die Länge der eingetauchten Probe geändert wird.

4.1.5.4.5 Beschaffenheit der Probenoberfläche

Öl, Fett, Lack, Korrosionsprodukte, Flecken oder andere chemische Oberflächenbehandlungen usw. können den Verlauf der Prüfung beeinflussen.

4.1.5.4.6 Sauberkeit der Zellen

Bei einigen Elektrolyten kann sich auf der Kathode Metall ablagern. Diese Ablagerungen können die Zellspannung beeinflussen. Daher ist es notwendig, die Kathoden sauber zu halten.

4.1.5.4.7 Sauberkeit der elektrischen Anschlüsse

Im Falle von Messgeräten, die nicht mit konstanter Stromstärke arbeiten, werden bei nicht sauberen elektrischen Anschlüssen die Stromstärke/Spannungs-Beziehung beeinflusst und falsche Endpunkte erreicht.

4.1.5.4.8 Kalibrierstandards

Messungen mit Kalibrierstandards unterliegen dem zusätzlichen Fehler des Kalibrierstandards.

4.1.5.4.9 Ungleichmäßige Auflösung

Wenn die Auflösungsrate über die Messfläche nicht gleichmäßig erfolgt, kann ein Endpunkt frühzeitig erreicht werden, woraus sich ein zu niedriges Ergebnis ergibt. Nach der Prüfung muss die Oberfläche darauf untersucht werden, ob der Überzug vollständig aufgelöst wurde (siehe 4.1.5.3).

Die Anwesenheit anderer Stoffe im Überzug, die Rauigkeit der Überzugsoberfläche und die Anwesenheit von Poren im Überzug können Spannungsschwankungen verursachen. Solche Schwankungen können den Endpunkt beeinflussen.

4.1.5.4.10 Elektrolytwirkungsgrad

Die Bestimmung der Zinndicke durch dieses Verfahren hängt vom Wirkungsgrad K des Elektrolyten ab. Der Wert von K muss mindestens 98 % betragen. Der Wert von K sollte in periodischen Abständen bestimmt werden (siehe 4.1.5.6).

4.1.5.5 Messunsicherheit

Das Messgerät und der Arbeitsablauf müssen derart ausgelegt sein, dass die Dicke des Überzuges unter den nachfolgenden Bedingungen mit einer Abweichung von höchstens 5,0 % gemessen werden kann:

- der elektrische Strom muss in einem Bereich von 10 mA regulierbar sein;
- die Zeit muss in einem Bereich von 1 s regulierbar sein;
- der Flächeninhalt der Messfläche muss mit der in 4.5.2 geforderten Genauigkeit bestimmt werden;
- der Elektrolytwirkungsgrad K muss $> 98 \%$ sein (siehe 4.1.5.6).

4.1.5.6 Bestimmung des Elektrolytwirkungsgrades

Für den Fall, dass der Hersteller des Messgerätes bestimmte Elektrolyte zur Messung der Zinndicke auf Kupferdraht empfiehlt, muss die Kontrolle des Elektrolytwirkungsgrades nach den Vorschriften des Herstellers vorgenommen werden. Für andere Fälle muss der Wert von K nach folgendem Verfahren periodisch bestimmt werden:

- a) eine geeignete Prüfanode muss angefertigt werden, bestehend aus einem 0,5 mm bis 2,00 mm dicken Draht geeigneter Länge, der mit reinem, unlegiertem Zinn (4.1.2.2) mit einer Dicke von mindestens 4 µm überzogen ist;
- b) die Prüfanode muss genau gewogen und die Masse muss dokumentiert werden;
- c) die Prüfanode muss entweder mit der vom Gerätehersteller empfohlenen Länge in die Zelle mit dem Elektrolyten eingetaucht werden oder so weit, wie bei Routinebestimmungen zur Messung der Zinndicke;
- d) die Stromstärke muss entweder der Empfehlung des Geräteherstellers oder bei Routinebestimmungen zur Messung der Zinndicke dem üblichen Wert entsprechen;
- e) die Dauer der Prüfung muss ausreichend sein, um einen merklichen Abtrag des Zinns sicherzustellen, aber nicht so lange, dass der Zinnüberzug vollständig abgetragen wird;
- f) die Dauer der Prüfung, in Sekunden, und der Strom, in Ampere, müssen dokumentiert werden;
- g) die Anode muss entfernt, gewaschen, abgespült und ohne Abwischen getrocknet werden;
- h) die Anode muss mit gleicher Genauigkeit wie zuvor wieder gewogen werden;
- i) der Elektrolytwirkungsgrad K muss wie folgt berechnet werden:

$$K = \frac{m}{E \times I \times t} \quad (2)$$

Dabei ist

- m der Masseverlust der Anode, in Milligramm (mg);
- E das elektrochemische Äquivalent = 0,615 2 mg Sn/Coulomb;
- I die Stromstärke, in Ampere (A);
- t die Versuchsdauer, in Sekunden (s).

Um die Genauigkeit der Wägung zu erhalten, sollte das Verhältnis der Gesamtmasse der Anode zur Masse des aufgelösten Zinns 1 000 : 1 betragen.

ANMERKUNG Der Wert 0,615 2 für das elektrochemische Äquivalent ist davon abgeleitet, dass 96 485 Coulomb 59,35 g Sn²⁺ bei einem 100 %igen Wirkungsgrad abtragen.

Falls der bestimmte Wert von K kleiner als 98 % ist, muss der Elektrolyt verworfen werden.

4.1.6 Angabe der Ergebnisse

Die Dicke des unlegierten Zinnüberzuges tk , in Mikrometer, wird durch Gleichung (3) berechnet:

$$tk = 100 \times K \times \frac{Q \times E}{A \times \rho} \text{ oder } 100 \times K \times \frac{I \times t \times E}{A \times \rho} \quad (3)$$

Dabei ist

- K der Stromwirkungsgrad des Auflösungs Vorganges. Im Falle eines 100 %igen Wirkungsgrades muss 100 angenommen werden (siehe 4.1.5.6);
- E das elektrochemische Äquivalent = 0,615 2 mg Sn/Coulomb;
- A Inhalt der Fläche, in Quadratcentimeter (cm^2), von welcher der Überzug aufgelöst wurde, d. h. der Inhalt der Messfläche;
- ρ die Dichte des unlegierten Zinnüberzuges, in Gramm je Kubikcentimeter (g/cm^3), sie muss für Zinn 7,29 g/cm^3 sein;
- Q Strommenge, in Coulomb, die während des Auflösungs Vorganges des unlegierten Zinnüberzuges benötigt wurde; wird kein Integrator benutzt, ist Q nach Gleichung (4) zu berechnen.

$$Q = I \times t \quad (4)$$

Dabei ist

- I die Stromstärke, in Ampere (A);
- t die Prüfdauer, in Sekunden (s).

Formel (3) darf durch die vereinfachte Gleichung (5) ersetzt werden.

$$tk = 0,00844 \times K \times \frac{Q}{A} \text{ d.h. } tk = 0,844 \times \frac{Q}{A} \quad (5)$$

4.2 Kurzbeschreibung des auf XRF-basierenden Verfahrens

4.2.1 Allgemeines

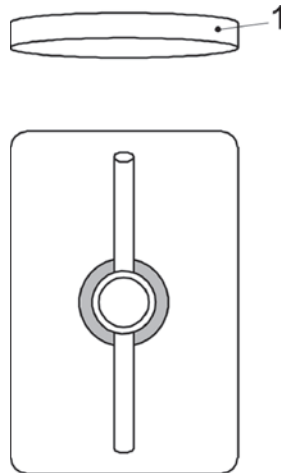
Die vorgeschlagenen Messverfahren, bei denen das energiedispersive XRF-Verfahren zum Einsatz kommt, basieren auf der Verfügbarkeit des zertifizierten Referenzmaterials (ZRM). Seine Struktur und Zusammensetzung sollten gleich oder ähnlich derjenigen der gemessenen Probe sein. Nur die Verwendung von ZRM garantiert richtige (rückverfolgbare) und reproduzierbare Messergebnisse. Die vorgeschlagenen Verfahren erfordern eine Unterscheidung der Typen des ZRM:

- Überlappungsverfahren: ZRM als ein Draht oder mehrere Drähte mit dem gleichen Durchmesser und einer geeigneten Dicke des Überzuges;
- Verfahren mit vollflächigem Messfleck: ZRM als ein Draht oder mehrere Drähte mit dem gleichen Durchmesser und einer geeigneten Dicke des Überzuges;

oder ZRM als flächig überzogene Metallbleche oder Sn-Folien auf der Oberfläche von Werkstoffen auf Cu-Basis.

4.2.2 Geräte mit Messflecken größer als der Drahtdurchmesser — Überlappungsverfahren

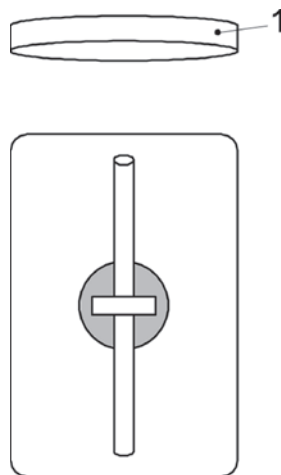
Vorausgesetzt, dass Grundnormen für die Kalibrierung in Form von Drähten mit gleichem Durchmesser zur Verfügung stehen, kann ein elegantes und zeitsparendes Verfahren angewendet werden. Bei diesem als Überlappungsverfahren bezeichneten Vorgehen muss der Messfleck größer als der Drahtdurchmesser sein. Die so ermittelten Daten beinhalten Informationen aus allen Bereichen des Drahts einschließlich der Randbereiche und sind unempfindlich gegenüber der jeweiligen Geometrie der Oberfläche (siehe unten).



Legende

1 Detektor

Bild 2 — Anordnung der Drahtprobe, des Detektors und des Messflecks bei einer Rundform



Legende

1 Detektor

Bild 3 — Anordnung der Drahtprobe, des Detektors und des Messflecks bei asymmetrischen Messflecken

Für die Anwendung des Überlappungsverfahrens sind präzise und spezielle Grundnormen erforderlich.

Bei Messflecken mit radial-symmetrischen Formen muss der Messfleck so angeordnet werden, dass der Draht symmetrisch zu seiner Achse bestrahlt wird (Bild 2). Bei asymmetrischen Messflecken, z. B. solche mit rechteckiger Geometrie, wie etwa Schlitze, muss die Probe rechtwinklig zum Messfleck angeordnet werden (Bild 3). Der Draht ist so anzuordnen, dass er vollständig von der Messfläche bedeckt ist. Es wird empfohlen,

die Probe so anzuordnen, dass der Detektor in der gleichen Richtung wie die lange Achse des Drahts und nicht rechtwinklig dazu ausgerichtet ist, um die nichtlinearen Absorptionseffekte zu minimieren, d. h. der Draht sollte auf der Symmetrieachse des Messaufbaus angeordnet sein.

Das XRF-Spektrometer muss mit einem Bezugsnorm mit angemessenen Eigenschaften kalibriert werden. Da der Messfleck größer ist als die Probe, ist die Intensität für eine gegebene Dicke oder Konzentration geringer, als von der Größe des Messflecks zu erwarten ist. Da die üblichen Analyseansätze bei handelsüblichen XRF-Spektrometern auf Modellen mit ebenen und unendlichen Oberflächengeometrien basieren, sollte die eingesetzte Analysesoftware in der Lage sein, diese Intensitätsdiskrepanz zu berücksichtigen.

4.2.3 Geräte mit Messflecken kleiner als der Drahtdurchmesser — Verfahren mit vollflächigem Messfleck

In diesem Fall ist der Messfleck des XRF-Geräts sehr viel kleiner als der Drahtdurchmesser, d. h. um den Faktor 4 oder 5, und wird direkt oben auf der gekrümmten Oberfläche nach den in 4.2.5 beschriebenen Regeln aufgebracht. Es wird in diesem Fall angenommen, dass das XRF-Gerät in einem Standardmodus und innerhalb der Grenzen des zugrunde liegenden Analysemodells arbeitet. Die Kalibrierung kann mittels ZRM mit einem Draht oder mehreren Drähten mit demselben Durchmesser und geeigneter Dicke des Überzuges oder ZRM als flächig überzogene Metallbleche oder Sn-Folien auf der Oberfläche von Werkstoffen auf Cu-Basis erfolgen.

4.2.4 Probenvorbereitung

Die Drähte sollten oben auf einem Loch in einem Probehalter montiert sein, der als Strahlungsfänger von Fluoreszenz oder gestreuten Röntgenstrahlen unterhalb des Drahts dient (siehe Bild 2 und Bild 3).

4.2.5 Faktoren, die die Messgenauigkeit beeinflussen

Folgende Faktoren beeinflussen neben den Unsicherheiten aus dem XRF-Verfahren oder der Kalibrierung die Messgenauigkeit:

- Geometrie (d. h. der Drahtdurchmesser);
- Größe des Messflecks des XRF-Geräts.

Die Geometrie, Größe oder Oberflächenkrümmung kleiner Proben wie Drähte haben einen Einfluss auf die Qualität der XRF-Messungen, wenn Proben oder deren geometrische Eigenschaften und der Messfleck des Geräts vergleichbare Größen aufweisen. Der Einfluss der gekrümmten Oberfläche auf die XRF-Messungen bei dünnem Draht ist in Bild 5 dargestellt. Hierbei bedeckt der Messfleck beinahe den gesamten Durchmesser eines dünnen überzogenen Drahts. Daher wird auch das Fluoreszenzlicht des Rands mit einer größeren effektiven Dicke der zu messenden Oberflächenschicht emittiert und erkannt.