



Application Note AN-PAN-1068

Online-Elementanalyse von Kupfer, Zinn und Zink in Weißbronzebädern mittels XRF

Die galvanische Weißbronzierung ist ein Galvanisierungsverfahren für dekorative und funktionale Schichten. Bei dem Verfahren wird eine Schicht aus Weißbronze – einer Legierung aus Kupfer (Cu), Zinn (Sn) und Zink (Zn) – auf ein Basismetall aufgebracht. Weißbronze wird häufig aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit und Korrosions- und Verschleißbeständigkeit verwendet [1].

Präzise chemische Analysetechniken sind für die Gewährleistung der Qualität des Weißbronzebads von entscheidender Bedeutung, da sie wertvolle Erkenntnisse über die Konzentrationen verschiedener

Chemikalien liefern, die den Beschichtungsprozess beeinflussen. Traditionell werden diese Analysen in Laboren durchgeführt, wobei oft spezielle Geräte und Reagenzien zum Einsatz kommen. Dieser Ansatz bringt jedoch mehrere Nachteile mit sich, darunter lange Bearbeitungszeiten, erhebliche finanzielle Kosten und die Notwendigkeit spezieller Laboreinrichtungen. Diese Einschränkungen verzögern die Möglichkeit, Echtzeitdaten zu erhalten, die für eine genaue chemische Dosierung des Beschichtungsbad unerlässlich sind.

Um diese Herausforderungen zu bewältigen, bietet

Metrohm den 2060 XRF Process Analyzer an. Dieser Prozessanalysator nutzt Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, RFA), um eine kontinuierliche Überwachung der chemischen Konzentrationen im Beschichtungsbad zu

ermöglichen und Echtzeitdaten bereitzustellen, die eine präzise Dosierung der Chemikalien ermöglichen.

EINFÜHRUNG

Die Beschichtung mit einzelnen Metallen ist gängige Praxis in der Oberflächenbearbeitung. Allerdings lassen sich die Eigenschaften einer Oberfläche damit nur begrenzt verbessern. Im Gegensatz dazu ermöglicht die gemeinsame Abscheidung von zwei oder mehr Metallen als Legierungsbeschichtung Verbesserungen, die auf bestimmte Anwendungen zugeschnitten sind [2].

Weißbronze ist eine Art **Trimetallegierung**, d. h. sie besteht aus drei verschiedenen Metallelementen [3]. Genauer gesagt handelt es sich um eine Legierung aus Cu, Sn und Zn (auch bekannt als CTZ), die sorgfältig entwickelt wurde, um eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit und eine glänzende, gleichmäßige Oberfläche zu gewährleisten.

Der in der Oberflächentechnik verwendete Elektrolyt zur Weissbronzierung verbessert sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften verschiedener Metallprodukte erheblich. Bei sorgfältiger Anwendung auf Oberflächen verbessert Bronze die Korrosionsbeständigkeit und sorgt gleichzeitig für eine optisch ansprechende, silbrig-weiße Oberfläche [1]. Dieses Verfahren wird häufig bei der Herstellung von Schmuck und Dekorationsartikeln eingesetzt, da es die Haltbarkeit und Attraktivität von Metallprodukten erhöht [1].

Eine der größten Herausforderungen bei der Pflege

eines Weißbronzebades ist die Sicherstellung des richtigen Verhältnisses von Sn, Cu und Zn [1]. Ein Ungleichgewicht in der Konzentration dieser Elemente kann zu ungleichmäßigen Beschichtungsergebnissen führen, die die ästhetischen und funktionellen Eigenschaften der überzogenen Schicht beeinträchtigen.

Cyanidverbindungen werden oft als Elektrolytbestandteil für die Weißbronzebeschichtung eingesetzt. Vor allem wegen ihrer Fähigkeit, stabile Komplexe mit Kupfer zu bilden [4]. Sie sorgen für eine effiziente Metallabscheidung und eine glatte, gleichmäßige Beschichtung. Dieser Cyanid-Kupfer-Komplex trägt dazu bei, die Abscheidungsrate zu kontrollieren und die Gesamtqualität der fertigen Schicht zu verbessern.

Kleine Schwankungen in der Metallkonzentration können die Leistung des Elektrolyten erheblich beeinträchtigen. Dies führt zu Problemen wie stumpfen Ablagerungen, brüchigen Beschichtungen oder schlechter Adhäsion. Diese Schwankungen können durch Unregelmäßigkeiten bei der Badbefüllung, bei den Verbrauchsdaten oder durch Verunreinigungen entstehen. Daher ist eine kontinuierliche Überwachung für einen stabilen Betrieb unerlässlich.

Herkömmliche Überwachungsmethoden sind wegen

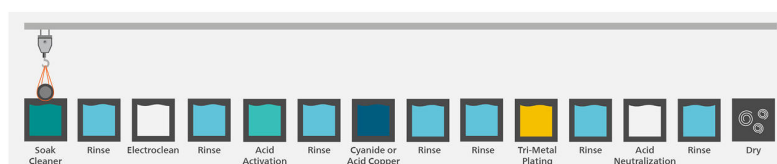


Abbildung 1. Abbildung eines typischen Prozessablaufs zur Weißbronzierung mit einer Kupfer-Zinn-Zink-Legierung (CTZ). Auszug aus [1].

APPLIKATION

Der Weißbronzeelektrolyt wurde mit einem **XRF-Spektrometer mit Wolframquelle** vermessen. Dieses System gewährleistet eine hohe Genauigkeit bei der Elementanalytik von Sn, Cu und Zn durch die Verwendung einer charakteristischen Röntgenanregung. **Abbildung 2** zeigt die erzeugten Spektren mit deutlichen Peaks, die Sn, Cu und Zn in dem Elektrolyt entsprechen.

Während der **2060 XRF Process Analyzer (Abbildung 3)** eine Echtzeitüberwachung der Metallkonzentrationen in galvanischen Bädern

ermöglicht, können auch ergänzende Techniken wie Titration eingesetzt werden, um weitere kritische Badparameter - wie pH-Wert und Cyanidgehalt - zu überwachen. Die Möglichkeit der Methodenkombination verbessert nicht nur die Prozesskontrolle, sondern bietet auch eine umfassende, auf dem Markt einzigartige Lösung, die es den Betreibern ermöglicht, sowohl die Qualität der Beschichtung als auch die Sicherheit des Bedieners mit einem einzigen, integrierten analytischen Ansatz zu gewährleisten.

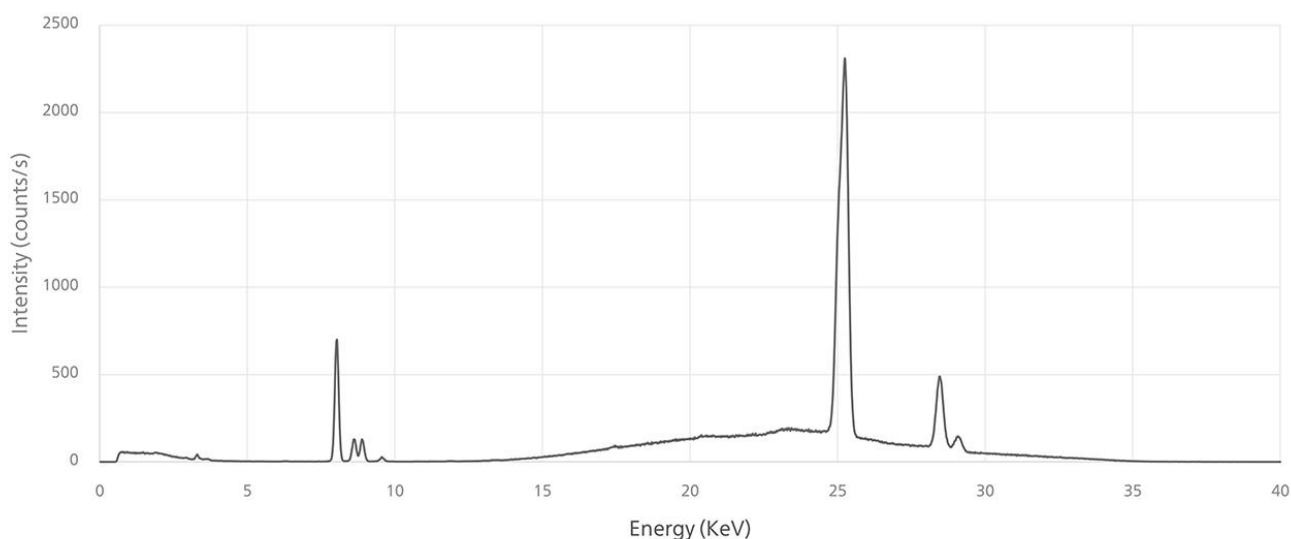


Abbildung 2. Spektrum, das während der XRF-Messung einer Weißbronze-Badprobe erzeugt wurde. Die Peaks um 25 und 28 KeV weisen auf das Vorhandensein von Zinn hin. Die Peaks um 9 KeV zeigen das Vorhandensein von Kupfer und Zink, die ihre K α - und K β -Linien zeigen. Bei dem breiten Peak um 1-4 KeV handelt es sich wahrscheinlich um Kalium.

Tabelle 1. Messbereich, Standardabweichung und relative Standardabweichung von Sn, Cu und Zn in Weißbronzebadproben, gemessen mit dem 2060 XRF Process Analyzer.

Parameter	Messbereich (g/L)	Standardabweichung (g/L)	Relative Standardabweichung (%)
Zinn	21–40	0,351	0,87
Kupfer	6–15	0,025	0,33
Zink	0,6–2,5	0,004	0,58

ANMERKUNGEN

Während XRF eine schnelle und genaue Analyse des Gesamtmetallgehalts ermöglicht, bietet die Voltammetrie (VA) den zusätzlichen Vorteil, freie Cu^{2+} , Zn^{2+} und Sn^{2+} -Ionen unterscheiden zu können, anstatt nur ihre Gesamtkonzentrationen zu messen. Die Unterscheidung ist besonders wichtig für die Überwachung des $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ -Gleichgewichts, das für die Badstabilität und die Beschichtungsleistung entscheidend ist. Darüber hinaus wird sichergestellt, dass die Verfügbarkeit von Metallionen optimale Abscheidungsraten und Badeffizienz unterstützt.



Abbildung 3. 2060 XRF Process Analyzer zur Analyse des CTZ-Gehalts in Weißbronzebädern.

FAZIT

Der 2060 XRF Process Analyzer von Metrohm Process Analytics stellt eine schnelle und zuverlässige Online-Lösung für die Echtzeitüberwachung der Sn-, Cu- und Zn-Konzentrationen in Weißbronze-Beschichtungsbädern dar. Dank seiner Schnelligkeit, Benutzerfreundlichkeit und chemikalien- sowie zerstörungsfreien Anwendung ist es ein ideales

Werkzeug zur Optimierung und Kontrolle des Galvanisierungsprozesses. Der Einsatz der Röntgenfluoreszenz erlaubt kontinuierliche Echtzeiteinblicke in die Badchemie, trägt zur Aufrechterhaltung der Abscheidequalität bei und senkt die Betriebskosten.

ÄHNLICHE APPLICATION NOTES

AN-PAN-1064 Überwachung organischer Additive in galvanischen Bädern mit Inline-Raman-Spektroskopie

AN-T-223 Analyse von Galvanikbädern

AN-T-024 Metallgehalte von alkalihaltigen Galvanisierbädern für Cadmium, Kupfer, Blei oder Zink

VORTEILE DER ONLINE-PROZESSANALYSE

- **Verbesserte Badkontrolle** – Echtzeitdaten ermöglichen eine präzise Chemikaliendosierung, optimieren die Badbedingungen und gewährleisten eine gleichbleibende Beschichtungsqualität.
- **Minimierter Abfall** – Durch die genaue Dosierung der Chemikalien wird das Risiko einer Über- oder Unterdosierung verringert, wodurch der Chemikalienabfall und damit die Umweltbelastung minimiert werden.
- **Verbesserte Prozesseffizienz** – Durch die Echtzeitüberwachung sind proaktive Anpassungen der Badbedingungen möglich, wodurch Beschichtungsfehler und Prozessausfallzeiten vermieden werden.
- **Reduzierte Arbeitskosten** – Die Notwendigkeit manueller und zeitaufwändiger Laboranalysen entfällt.



REFERENZEN

1. White Bronze, Copper-Tin-Zinc Tri-metal: Expanding Applications and New Developments in a Changing Landscape | Products Finishing.
<https://www.pfonline.com/articles/white-bronze-copper-tin-zinc-tri-metal-expanding-applications-and-new-developments-in-a-changing-landscape> (accessed 2025-02-11).
2. Replacing Nickel with Tri-Metal in Electronics Plating.
<https://www.pfonline.com/articles/replacing-nickel-with-tri-metal-in-electronics-plating> (accessed 2025-02-12).
3. White Bronze Decorative Electroplating Chemistry | Technic Inc.
<https://www.technic.com/applications/decorative/plating-chemistry/white-bronze-decorative-electroplating-chemistry> (accessed 2025-02-12).
4. Zanella, C.; Xing, S.; Deflorian, F. Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical and Morphological Characteristics of Cu–Sn Coatings from a Methanesulfonic Acid Electrolyte. *Surface and Coatings Technology* 2013, 236, 394–399.
[DOI:10.1016/j.surfcoat.2013.10.020](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.020)
5. Quality, N. R. C. (US) S. on G. for M. F. D.-W. Guidelines for Cyanide. In *Guidelines for Chemical Warfare Agents in Military Field Drinking Water*; National Academies Press (US), 1995.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



2060 XRF Process Analyzer

Der **2060 XRF Process Analyzer** ist ein zerstörungsfreier Online-Prozessanalysator, der die energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Technologie (EDXRF) nutzt. Dieses Analysengerät gewährleistet eine präzise und echtzeitnahe Überwachung flüssiger Probenströme in industriellen Prozessen.

Durch Anschlussmöglichkeiten für bis zu 20 Probennahmestellen vereinfacht der **2060 XRF Process Analyzer** die reibungslose Online-XRF-Analyse. Als Teil der **2060-Plattform** verbindet er mehrere Analysetechniken nahtlos in einer einheitlichen Plattform. Erleben Sie die leistungsstarke Kombination aus XRF und Titration oder Photometrie für so umfassende Prozesseinblicke wie nie zuvor.