

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere auf gewalzten Bändern und Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenbekleidung.

Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bildet sich auf der Oberfläche von metallblankem Kupfer eine festhaftende und beständige Deckschicht aus Kupferoxid. Der zunächst sehr dünne Oxidfilm stabilisiert die Oberfläche des Kupfermaterials bereits merklich gegenüber den Einwirkungen der Atmosphäre. Die langsame Weiterbildung der Oxidschicht infolge der Reaktion des Kupfers mit Feuchtigkeit und Luftsauerstoff läßt im Idealfall allmählich eine gleichmäßige Braunfärbung (Braunpatina) entstehen, wobei die Oberfläche des Kupfers zunehmend den metallischen Glanz verliert. Die braune Deckschicht wird im Laufe der Zeit immer dunkler und geht dann in ein Anthrazit-Braun über. Dies ist der an senkrechten Gebäudeflächen, wie einer Außenwandbekleidung, üblicherweise eintretende Endzustand. Bei geneigten Dachflächen ändert sich die Deckschicht unter Reaktion mit den in der Atmosphäre enthaltenen Stoffen, wie Schwefeldioxid, Kohlendioxid und Chloriden zu basischen Kupferverbindungen farblich weiter, bis das kupfertypische Patinagrün erreicht ist.

Die Ausbildung der braunen Deckschicht kann sich jedoch unter gewissen atmosphärischen Bedingungen stellenweise erheblich verzögern aber auch beschleunigen, so daß in der Regel relativ lange gewartet werden muß, bis eine gleichmäßige Verfärbung der Kupferoberfläche erreicht ist. Abweichungen von einer einheitlichen Farbtonung sind insbesondere im Anfangsstadium der Bewitterung zu beobachten. Auf der Kupferoberfläche bilden sich vielfach zunächst ungleichmäßig dunkle Flecken und/oder Streifen aus. Im weiteren Verlauf der Bewitterung durch atmosphärische Einflüsse verschwinden diese Farbunterschiede jedoch zusehens.

Ein Verfahren zur Herstellung gleichmäßiger Schichten aus Kupfer-(I)-Oxid auf der Oberfläche von Kupferdraht oder -band ist beispielsweise in Chemical Abstracts, Band 83, Nr. 2, Juli 1975, Seite 258, Zusammenfassung Nr. 32184t erwähnt. Bei diesem bekannten Verfahren wird die Kupferoxidschicht durch eine oxidierende Wärmebehandlung bei einer im Temperaturbereich von 300 bis 1000 °C liegenden Temperatur gebildet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem auf der Oberfläche von aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug in großtechnischem Maßstab eine gleichmäßige und festhaftende braune Deckschicht (Braunpatina) erzeugt werden kann, die auch bei der insbe-

sondere im Baubereich notwendigen Weiterverarbeitung nicht beschädigt wird oder abplatzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Kombination folgender Verfahrensschritte gelöst:

- Die Oberfläche des Kupferhalbzeugs wird zunächst durch eine mechanische Behandlung aufgeraut
- Das Kupferhalbzeug wird anschließend bei einer im Temperaturbereich von 150 bis 650 °C liegenden Temperatur für die Dauer von 0,1 bis 30 Minuten in einer kontrollierten oxidierenden Atmosphäre wärmebehandelt.
- Das Kupferhalbzeug wird im Anschluß an die Wärmebehandlung mit einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes aus der Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit umfassenden Gruppe allein oder im Gemisch mit Kupfersulfat behandelt.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Mit Hilfe der Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es in überraschend einfacher Weise, eine werksseitige Vorbewitterung (Braunpatinierung) der Oberfläche von aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug zu erzielen, ohne daß auf die von der Langzeiteinwirkung atmosphärischer Einflüsse abhängige dunkelbraune Verfärbung der Kupferoberfläche gewartet werden muß. Dieser Vorteil kommt insbesondere dem ästhetischen Empfinden nach einer gleichmäßigen Einfärbung der Kupferoberfläche entgegen, beispielsweise bei einer aus Kupferprofilelementen zusammengesetzten Dachabdeckung oder Fassadenbekleidung. Ein wesentlicher Vorteil ist auch darin zu sehen, daß dem Klempner bei eventuell notwendig werdenden Reparaturarbeiten entsprechende mit einer Braunpatina versehene Kupferbänder oder -bleche zur Verfügung gestellt werden können. Dieses vorpatinierte Material ermöglicht dann eine übergangslose Einfügung in bereits seit längerer Zeit den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzten Fassadenbekleidungen, ohne daß Unterschiede bezüglich der Farbtonung der braunen Deckschichten auf den einzelnen Fassadenelementen sichtbar werden.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten vorpatinierten Bänder oder Bleche aus Kupfer Deckschichten aufweisen, die sowohl eine hervorragende Haftfestigkeit aufweisen als auch beim Biegen oder Abkanten vorformungsfest bleiben, d. h. keine Ablösung zeigen. Sogar die bei der Montage von Dachabdeckungen und Fassadenbekleidungen häufig unvermeidlichen Fingerspuren bleiben auf der vorpatinierten Oberfläche weitgehend unauffällig.

Eine noch bessere Haftfestigkeit der Deckschicht und eine insbesondere noch einheitlichere Braunfärbung der vorpatinierten Kupferoberfläche läßt sich dadurch erreichen, daß unmittelbar im Anschluß an die Wärmebehandlung eine chemische Nachoxidierung mit einer wässrigen Lösung mindestens eines Metallsalzes aus der Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit umfassenden Gruppe allein oder im Gemisch mit Kupfersulfat durchgeführt wird.

Grundsätzlich sind bereits zahlreiche chemische und elektrolytische Verfahren zum Braunfärben von Kupferoberflächen bekannt. Diese führen ohne vorherige thermische Oxidation jedoch häufig, insbesondere im großtechnischen Maßstab, zu einer ungenügenden Farbsättigung der Deckschichten. Ferner läßt es sich sonst nicht vermeiden, daß insbesondere bei einer durch Tauchbehandlung aufgetragenen Behandlungslösung Flecken und Schlieren auf der Oberfläche zurückbleiben.

Anhand eines Ausführungsbeispiels wird die Erfindung im folgenden noch näher erläutert.

Ein kaltgewalztes und gegebenenfalls entfettetes Band aus SF-Kupfer gemäß DIN 1787 mit einer Dicke von 0,6 mm und einer Breite von 1 000 mm wurde mittels einer Schleifvorrichtung gleichmäßig aufgeraut. Zur Oberflächenbehandlung wurden Schleifbänder mit den Körnungen Nr. 180 und Nr. 320 verwendet. Das Kupferband wurde dann zur Wärmebehandlung einem gasbeheizten Durchlaufofen zugeführt. Zur Oberflächenoxidation des im Temperaturbereich von 150 bis 350 °C, vorzugsweise bei etwa 275 °C im Durchlauf wärmebehandelten Kupferbands wurde im Ofen eine kontrollierte Gasatmosphäre mit etwa 25 Vol.% Sauerstoffanteil eingestellt. Nach einer kurzen Abkühlungsstrecke wurde das voroxidierte Kupferband dann bei einer Arbeitstemperatur von etwa 80 °C in ein Bad getaucht, das eine wässrige Lösung aus einem Gemisch von 50 g/l Kaliumchlorat und 100 g/l Kupfersulfat-Pentahydrat enthielt. Die Einwirkungs-dauer der Behandlungslösung betrug etwa 2 bis 3 Minuten. Anschließend wurde das Kupferband mit Wasser gespült und mit Heißluft getrocknet. Nach diesen Behandlungsschritten wies das Kupferband eine sehr gleichmäßige Deckschicht mit einer intensiven dunkelbraunen Färbung auf. Die Braunpatina erwies sich als sehr abriebfest. Nach ergänzenden Biege- und Abkantoperationen zeigten sich weder Beschädigungen noch Ablösungen der Deckschicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere auf gewalzten Bändern und Blechen für die Dachabdek-

kung und Fassadenbekleidung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:

- Die Oberfläche des Kupferhalbzeugs wird zunächst durch eine mechanische Behandlung aufgeraut
- Das Kupferhalbzeug wird anschließend bei einer im Temperaturbereich von 150 bis 650 °C liegenden Temperatur für die Dauer von 0,1 bis 30 Minuten in einer kontrollierten oxidierenden Atmosphäre wärmebehandelt.
- Das Kupferhalbzeug wird im Anschluß an die Wärmebehandlung mit einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes aus der Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit umfassenden Gruppe allein oder im Gemisch mit Kupfersulfat behandelt.

2. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mechanische Behandlung durch Schleifen oder Bürsten vorgenommen wird.

3. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Oberfläche des Kupferhalbzeugs eine wässrige Lösung aus 20 bis 70 g/l Kaliumchlorat und 50 bis 150 g/l Kupfersulfat-Pentahydrat aufgebracht wird.

4. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupferhalbzeug bei einer im Temperaturbereich von 20 bis 90 °C liegenden Temperatur für eine Dauer von etwa 1 bis 10 Minuten in die wässrige Lösung eingetaucht wird.

Claims

1. Process for the production of brown covering layers on semi-product in strip form made of copper, in particular on rolled strips and sheets for roof covering and façade cladding, characterised by the combination of the following process steps:

- the surface of the copper semi-product is first roughened by a mechanical treatment;
- the copper semi-product is then heat-treated in a controlled oxidising atmosphere at a temperature lying in the temperature range from 150 to 650 °C for a period from 0.1 to 30 minutes;
- following the heat treatment, the copper semi-product is treated with an aqueous



Eine noch bessere Haftfestigkeit der Deckschicht und eine insbesondere noch einheitlichere Braunfärbung der vorpatinierten Kupferoberfläche läßt sich dadurch erreichen, daß unmittelbar im Anschluß an die Wärmebehandlung eine chemische Nachoxidierung mit einer wässrigen Lösung mindestens eines Metallsalzes aus der Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit umfassenden Gruppe allein oder im Gemisch mit Kupfersulfat durchgeführt wird.

Grundsätzlich sind bereits zahlreiche chemische und elektrolytische Verfahren zum Braunfärben von Kupferoberflächen bekannt. Diese führen ohne vorherige thermische Oxidation jedoch häufig, insbesondere im großtechnischen Maßstab, zu einer ungenügenden Farbsättigung der Deckschichten. Ferner läßt es sich sonst nicht vermeiden, daß insbesondere bei einer durch Tauchbehandlung aufgetragenen Behandlungslösung Flecken und Schlieren auf der Oberfläche zurückbleiben.

Anhand eines Ausführungsbeispiels wird die Erfindung im folgenden noch näher erläutert.

Ein kaltgewalztes und gegebenenfalls entfettetes Band aus SF-Kupfer gemäß DIN 1787 mit einer Dicke von 0,6 mm und einer Breite von 1 000 mm wurde mittels einer Schleifvorrichtung gleichmäßig aufgeraut. Zur Oberflächenbehandlung wurden Schleifbänder mit den Körnungen Nr. 180 und Nr. 320 verwendet. Das Kupferband wurde dann zur Wärmebehandlung einem gasbeheizten Durchlaufofen zugeführt. Zur Oberflächenoxidation des im Temperaturbereich von 150 bis 350 °C, vorzugsweise bei etwa 275 °C im Durchlauf wärmebehandelten Kupferbands wurde im Ofen eine kontrollierte Gasatmosphäre mit etwa 25 Vol.% Sauerstoffanteil eingestellt. Nach einer kurzen Abkühlungsstrecke wurde das voroxidierte Kupferband dann bei einer Arbeitstemperatur von etwa 80 °C in ein Bad getaucht, das eine wässrige Lösung aus einem Gemisch von 50 g/l Kaliumchlorat und 100 g/l Kupfersulfat-Pentahydrat enthielt. Die Einwirkungs-dauer der Behandlungslösung betrug etwa 2 bis 3 Minuten. Anschließend wurde das Kupferband mit Wasser gespült und mit Heißluft getrocknet. Nach diesen Behandlungsschritten wies das Kupferband eine sehr gleichmäßige Deckschicht mit einer intensiven dunkelbraunen Färbung auf. Die Braunpatina erwies sich als sehr abriebfest. Nach ergänzenden Biege- und Abkantoperationen zeigten sich weder Beschädigungen noch Ablösungen der Deckschicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere auf gewalzten Bändern und Blechen für die Dachabdek-

kung und Fassadenbekleidung, **gekennzeichnet** durch die Kombination folgender Verfahrensschritte:

- Die Oberfläche des Kupferhalbzeugs wird zunächst durch eine mechanische Behandlung aufgeraut
- Das Kupferhalbzeug wird anschließend bei einer im Temperaturbereich von 150 bis 650 °C liegenden Temperatur für die Dauer von 0,1 bis 30 Minuten in einer kontrollierten oxidierenden Atmosphäre wärmebehandelt.
- Das Kupferhalbzeug wird im Anschluß an die Wärmebehandlung mit einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes aus der Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit umfassenden Gruppe allein oder im Gemisch mit Kupfersulfat behandelt.

2. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mechanische Behandlung durch Schleifen oder Bürsten vorgenommen wird.
3. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Oberfläche des Kupferhalbzeugs eine wässrige Lösung aus 20 bis 70 g/l Kaliumchlorat und 50 bis 150 g/l Kupfersulfat-Pentahydrat aufgebracht wird.
4. Verfahren zur Herstellung von braunen Deckschichten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kupferhalbzeug bei einer im Temperaturbereich von 20 bis 90 °C liegenden Temperatur für eine Dauer von etwa 1 bis 10 Minuten in die wässrige Lösung eingetaucht wird.

Claims

1. Process for the production of brown covering layers on semi-product in strip form made of copper, in particular on rolled strips and sheets for roof covering and façade cladding, characterised by the combination of the following process steps:
 - the surface of the copper semi-product is first roughened by a mechanical treatment;
 - the copper semi-product is then heat-treated in a controlled oxidising atmosphere at a temperature lying in the temperature range from 150 to 650 °C for a period from 0.1 to 30 minutes;
 - following the heat treatment, the copper semi-product is treated with an aqueous



solution of a metal salt from the group comprising potassium chlorate, potassium permanganate and sodium hypochlorite on its own or in a mixture with copper sulphate.

2. Process for the production of brown covering layers according to claim 1, characterised in that the mechanical treatment is effected by sanding or brushing.

5

10

3. Process for the production of brown covering layers according to claim 1, characterised in that an aqueous solution of 20 to 70 g/l potassium chlorate and 50 to 150 g/l copper sulphate pentahydrate is applied to the surface of the copper semi-product.

15

4. Process for the production of brown covering layers according to one of claims 1 to 3, characterised in that the copper semi-product is immersed in the aqueous solution at a temperature lying in the temperature range from 20 to 90°C for a period from approximately 1 to 10 minutes.

20

25

Revendications

1. Procédé de production de couches brunes sur des demi-produits en bande en cuivre, notamment sur des bandes et tôles laminées pour la couverture de toits et le revêtement de façade, caractérisé par la combinaison des étapes suivantes de procédé,

30

- on rend d'abord rugueuse par un traitement mécanique la surface du demi-produit en cuivre,

35

- on traite thermiquement ensuite le demi-produit en cuivre à une température comprise dans un intervalle de température de 150° à 650°C pendant une durée de 0,1 à 30 minutes dans une atmosphère oxydante contrôlée,

40

- on traite ensuite le demi-produit de cuivre après le traitement thermique avec une solution aqueuse d'un sel métallique du groupe comprenant le chlorate de potassium, le permanganate de potassium et l'hypochlorate de sodium individuellement ou en mélange avec le sulfate de cuivre.

45

50

2. Procédé de production de couches de couvertures brunes selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise le traitement mécanique par ponçage ou brossage.

55

3. Procédé de production de couches de couverture brunes selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose à la surface du demi-produit de cuivre une solution aqueuse de 20 à 70 g/l de chlorate de potassium et 50 à 150 g/l de pentahydrate de sulfate de cuivre.

4. Procédé de production de couches de couverture brunes selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on plonge dans la solution aqueuse le demi-produit de cuivre à une température située dans l'intervalle de température de 20 à 90°C pendant une durée de 1 à 10 minutes.