

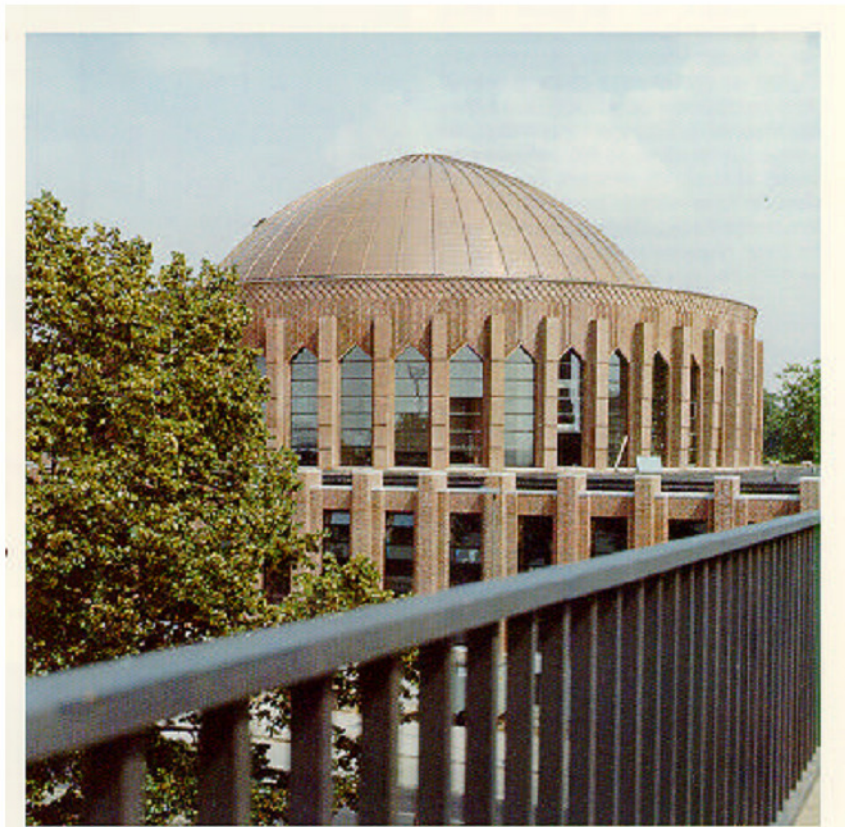
# Verhalten von Kupferoberflächen an der Atmosphäre

Dr. Helmut Protzer und Dipl.-Ing. Fritz Röbber

Der Gedanke an Kupferdächer ruft die Vorstellung des typischen grünen Farbtones hervor, der diese Dächer auszeichnet und auch großen Flächen eine besondere optische Leichtigkeit verleiht. In zweiter Linie denkt man an den ebenso typischen roten Farbton des blanken Kupfers. Zwischen diesen beiden Farben liegt ein weites Spektrum im Verlauf der Ausbildung der Patina, das hier in seiner technischen und optischen Wirkung beschrieben werden soll.

Die Jahrhunderte überdauernde Beständigkeit des Kupfers ist bekannt und an zahlreichen historischen Gebäuden sichtbar. Diese Beständigkeit beruht auf der Eigenschaft, unter Einfluß der atmosphärischen Bewitterung eine festhaftende und beständige Schutzschicht zu bilden, die Patina. Sie schützt das Kupfer auch unter den heutigen härteren Umweltbedingungen genauso wirksam, wie in den Jahrhunderten zuvor. Seit etwa 1930 werden systematische Untersuchungen auf diesem Sektor durchgeführt, die dieses bestätigen. Die chemische Zusammensetzung der Patina ist abhängig von dem am Bewitterungsort herrschenden atmosphärischen Bedingungen. Sie besteht in durch Industrie und Großstadt belasteter Luft im wesentlichen aus basischem Kupfersulfat. In Meeresnähe enthält sie deutliche Anteile an basischem Kupferchlorid, in vorwiegend ländlichen Gegenden und im Gebirge häufig basisches Kupferkarbonat, wobei zu vermuten ist, daß es derartig unbelastete Gebiete ohne  $\text{SO}_2$ -Anteile in der Luft wohl kaum noch gibt [1-5].

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung ist die Schutzwirkung dieser Deckschichten, durch die die ohnehin, aufgrund des hohen elektrochemischen Normalpotentials,



schon geringe Korrosionsgeschwindigkeit des blanken Kupfers erheblich verlangsamt wird. Die Patina-Schutzschicht ist in sich selbst stabil, bei Beschädigungen bildet sie sich erneut.

## Ablauf der Schichtbildung

Auf der zunächst metallischen blanken Oberfläche entsteht unter Einwirkung von Luftinhaltsstoffen und Feuchte im Laufe der Zeit eine festhaftende und beständige Schutzschicht (zum Ablauf der farblichen Entwicklung s. Bild 1.). Die zunächst noch dünnen (etwa 2-4  $\mu\text{m}$ ) und kaum sichtbaren Anlaufschichten aus Kupfer (1)-Oxid bilden sich innerhalb weniger Stunden und stabilisieren die Oberfläche bereits merklich gegen die wechselnden Einwirkungen der Atmosphäre (Witterung) [6]. Diese Einwirkungen verursachen das allmähliche und sich mit wachsender Dicke und Dichte immer mehr verlangsamende Anwachsen der Oxidschicht. Die Kupferoberfläche verliert dabei ihren

metallischen Glanz und wird gleichmäßig braun (Bild 2.).

Wesentlich für die Oxidationsgeschwindigkeit ist die Häufigkeit und Dauer von Wasserfilmen auf der Kupferoberfläche. Flachgeneigte Flächen haben eine viel schnellere Oxidation zur Folge als steile oder senkrechte Flächen mit schnell ablaufenden Niederschlägen, wie zum Beispiel Außenwandbekleidungen.

## Braune Patina

Über einen längeren Zeitraum ändert sich dann optisch nicht viel. Nach und nach tritt eine allmähliche Farbvertiefung bis braunschwarz oder Anthrazit auf. Chemisch bilden sich in diesem Zeitraum immer dichtere und dickere Oxidschichten. Auf den Oberflächen findet unter dem Einfluß der Luftverunreinigungen, vor allem des  $\text{SO}_2$ , eine langsame chemische Umwandlung der Kupferoxidschichten in basische Sulfate statt.

An senkrechten oder geschützt liegenden Kupferoberflächen entwickelt sich die Oxidschicht farblich nicht mehr weiter, der Anthrazitbraune Farbton ist hier im allgemeinen der optische Endzustand (Bild 3.). Diese für den Wandbereich typische braune Patina führt dann gelegentlich zu dem Fehlschluß, Kupfer würde umweltbedingt heute Oberhaupt nicht mehr grün.

#### Grüne Patina

Auf geneigten Dachflächen verändert sich die Schutzschicht nach einer gewissen farblichen Stagnation weiter (Bild 4.). Bei trockenem Wetter wird zunächst ein leichter Grünschimmer auf dem dunklen Grund sichtbar, im weiteren Verlauf entsteht mit zunehmender Intensität das kupfertypische Patina-Grün (Bild 5.). Ursache für diese Weiterentwicklung ist die intensive Einwirkung von Niederschlagwasser auf geneigte Flächen und die damit verbundene verstärkte Bildung basischer Kupferverbindungen. Die wechselnden atmosphärischen Bedingungen sowie unterschiedliche Gebäudegeometrien lassen eine exakte Bestimmung des Zeitablaufes nicht zu. In Industrie-, See- oder Stadtatmosphäre bei nicht zu steil geneigten Flächen kann mit einer Dauer von 8 bis 15 Jahren gerechnet werden. In ländlichen Gegenden oder bei sehr steilen Dachflächen ist ein längerer Zeitraum möglich.



Bild 3

Die Schutzwirkung der Patina wird von der Farbe und der regional unterschiedlichen Zusammensetzung nicht erkennbar beeinflusst. Die Sorte oder der Festigkeitszustand des Kupfers hat keinen meßbaren Einfluß auf die Patina. Die Patina wird in der Umgangssprache gelegentlich als "Grünspan" bezeichnet. Diese Bezeichnung ist falsch! Grünspan entsteht durch chemische Reaktionen

von Kupfer mit Essigsäure und ist, im Gegensatz zur Patina, wasserlöslich.

#### Abtragsraten

Wie anfangs dargestellt, beruht die Beständigkeit des Kupfers im wesentlichen auf der Schutzwirkung der Oxidschichten, die sich an der Atmosphäre bilden. Der Aufbau dieser Oxidschichten ist zunächst mit einem gewissen Abtrag des metall-



Bild 4.

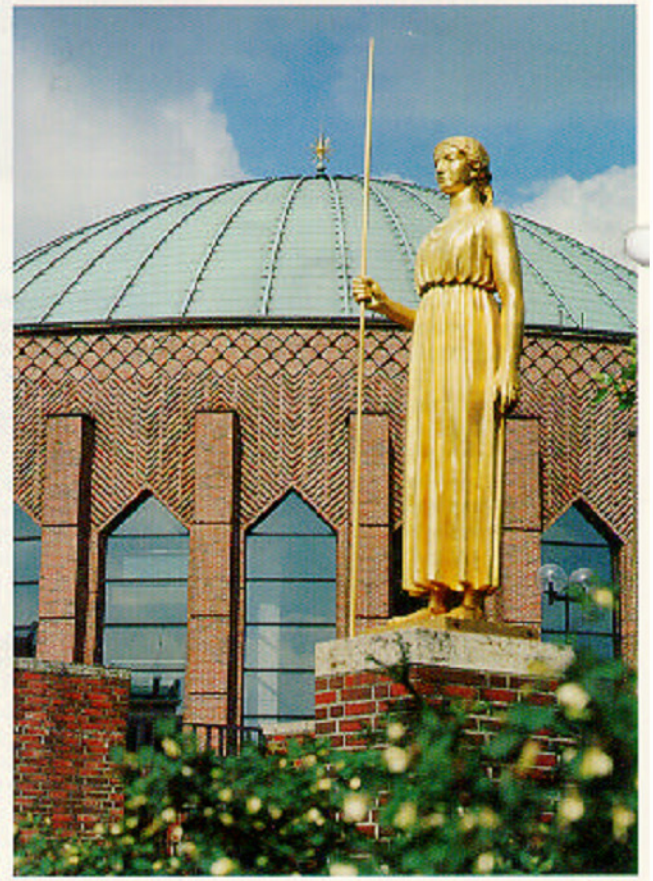


Bild 5.



Bild 6.

ischen Kupfers verbunden. Dieser Abtrag verringert sich kontinuierlich, bis die Patinaschicht ihre endgültige Dicke erreicht hat und einen weiteren Angriff atmosphärischer Einflüsse auf die Kupferoberfläche praktisch unterbindet.

Damit ist ein stationärer (stabiler) Zustand erreicht, der die außerordentliche Beständigkeit des Kupfers auch bei aggressiver atmosphärischer Beanspruchung kennzeichnet. Regen, Wind, Schnee und chemische Luftinhaltsstoffe bewirken eine langsame Verwitterung der Patinaoberfläche, dieser Verlust

wird durch Neubildung von Oxiden fortlaufend wieder ausgeglichen. Die geringe Abtragsrate dieser fertig ausgebildeten Kupfer-Patina ist abhängig von wechselnden äußeren Einflüssen, ein Mittelwert von ca. 1  $\mu/a$ , bezogen auf die technische Lebensdauer des Kupfers von über hundert Jahren wird in der Praxis allgemein zugrundegelegt.

#### Mögliche farbliche Abweichungen

Der Ablauf der Patinabildung (Bild 6. bis 8.) ist eine Reaktion des Kupfers mit der Umwelt und ist damit auch deren wechselnden Einflüssen unterworfen. Deshalb kann es,

insbesondere im Anfangsstadium der Bewitterung, zu farblichen Abweichungen vom beschriebenen Ablauf kommen. Zum Beispiel können sich auf der Kupferoberfläche in sehr kurzer Zeit dunkle bis schwarze Flecken ausbilden; teilweise ganze Abschnitte der Kupferdeckung übergangslos dunkel einfärben, ohne daß die Braunphasen durchlaufen werden. Wenn sich diese Erscheinung zeigt, dann immer nur bei neuverlegten Kupferbahnen, nicht aber bei bereits einige Tage oder Wochen der Witterung ausgesetzten Flächen.

#### Ursache der farblichen Abweichungen

Die KM-kabelmetal AG ist dem Phänomen der Oxidation frischer Kupferoberflächen an der Atmosphäre in einer Reihe von Freibewitterungsversuchen mit Kupfertafeln unterschiedlicher Herkunft und Qualität an verschiedenen Bewitterungsorten nachgegangen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind folgende: Ausschlaggebend für die Gleichmäßigkeit und Geschwindigkeit der Oxidation und die weitere Entwicklung der Färbung sind die Witterungsbedingungen, die beim ersten Kontakt des Kupfers mit der Atmosphäre herrschen. Kupfer ist im frischen, metallblanken Zustand geradezu ein Indikator für die Umwelteinflüsse. Bei Einwirkung von kondensierendem Nebel und Sprühregen können die aggressiven Luftinhaltsstoffe offenbar relativ konzentriert einwirken; die Kupferoberfläche reagiert mit heftiger Bildung von Kupferoxiden, was je nach Stärke des Angriffs mehr oder weniger intensive und ungleichmäßige Dunkelfärbungen zur Folge hat.

Die Bilder 9 und 10 geben Beispiele für solche Verhältnisse. Bild 11 zeigt



Bild 7.



Bild 8.



Bild 9.

eine Versuchstafel aus SF-CU nach 7-tägiger Freibewitterung (45° nach SW geneigt) in einem von nennenswerten Emittenten kupferaggressiver Stoffe freien Wohngebiet. Die Kupferoberfläche war am ersten Tage der Bewitterung leichtem Sprühregen ausgesetzt, wobei starke Fleckenbildung auftrat. Im späteren Verlauf des Versuchs herrschte mäßiger Dauerregen, danach trockene Witterung. Die in Bild 12. wiedergegebene Kupfertafel aus gleicher Fertigung ist nur knapp einen Tag lang am gleichen Versuchsort zu einem anderen Zeitpunkt bewittert worden. Es herrschte gleich zu Anfang dichter Nebel bei Temperaturen um 8 °C. Auf der Kupferoberfläche bildeten sich durch Nebelkondensation viele kleine



Bild 10.

Wassertropfen. Schon nach 3 Stunden hatte sich das Raster aus mehrfarbigen und grauschwarzen Flecken gebildet. In diesen und ähnlichen Fällen konnten im Niederschlag pH-Werte um 4 und Gehalte an Schwefelverbindungen von 10 bis 20 mg/l nachgewiesen werden. Es ist bekannt, daß vor allem Schwefeldioxid in der Anfangsphase der Schichtbildung einen katalytischen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxidation des Kupfers ausübt [7].

#### Farbliche Angleichung

Die dunklen Partien können bei weiterer Bewitterung den helleren noch eine Weile vorausziehen, nach und nach verschwinden diese Farbunterschiede jedoch.

Günstig für eine von Anfang an gleichmäßige Farbausbildung des Kupfers ist eine, möglichst trockene Witterung während der ersten Bewitterungstage. Hierdurch wird die gleichmäßige Weiterbildung des primären Oxidfilms begünstigt, so daß derart anoxidierte Oberflächen nicht oder nur sehr viel schwächer auf die beschriebenen aggressiven Witterungsbedingungen reagieren.

Bild 13. zeigt eine Kupfertafel, welche anfänglich mehrere Tage einer trockenen Witterung und danach leichtem Sprühen ausgesetzt war. Eine ungleichmäßige Verfärbung ist nicht aufgetreten. Für den unbefangenen Beobachter entsteht der Eindruck, es müsse sich um ver-



Bild 11.

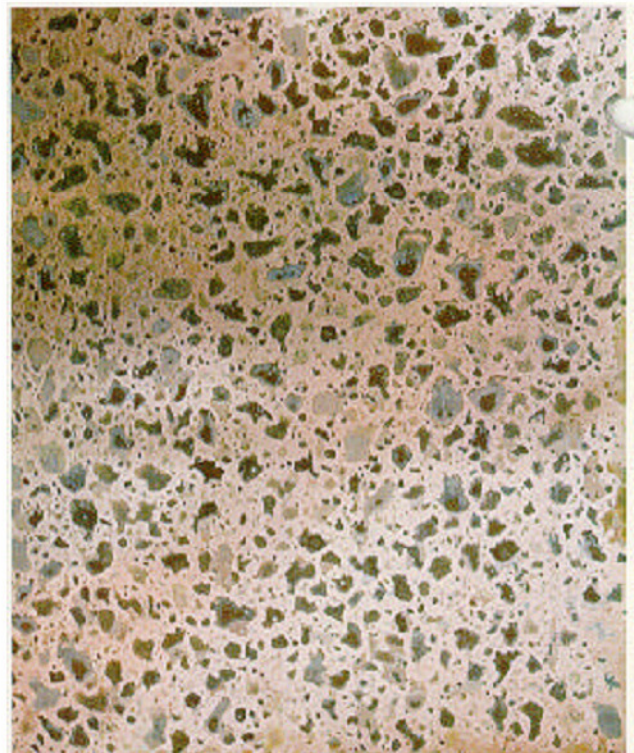


Bild 12.

schiedene Kupfersorten handeln, die sich offensichtlich so unterschiedlich verhalten. Die Untersuchungen ließen jedoch erkennen, daß im Vergleich zu den atmosphärischen Einflüssen Unterschiede in Herkunft, Zusammensetzung und Festigkeit des Kupfers von ganz untergeordneter Bedeutung für Gleichmäßigkeit und Geschwindigkeit der Oxidation sind. Im weiteren Verlauf der Bewitterung trat in allen Fällen eine mehr oder wenig schnelle Angleichung der Färbung ein. Bei den anfangs stark fleckigen Kupfertafeln war der dazu erforderliche Zeitraum erwartungs gemäß größer als bei den weniger gefleckten. In Bild 14. ist eine Versuchstafel nach 16monatiger Bewitterung wiedergegeben, welche zu Anfang ähnlich wie die in Bild 12. stark fleckig war. Die Flecken sind auch bei sorgfältiger visueller Betrachtung in dem gleichmäßigen Dunkelbraun nicht mehr zu erkennen. Die geschilderten Versuchsergebnisse decken sich mit einer Vielzahl einschlägiger Untersuchungen und Langzeitbeobachtungen an Bauobjekten mit anfänglich ungleichmäßig verfärbten Kupferbauteilen.

#### **Einfluß von Walzölrückständen**

Einen weiteren Einfluß auf Farbunterschiede der Kupferoberfläche im Anfangsstadium der Oxidationsschichtbildung können erhöhte Walzöl- oder Walzemulsionsrückstände haben. Die Oxidation wird hierdurch geringfügig verzögert, weil die intensive und gleichmäßige Benetzbarkeit durch Niederschläge anfangs verringert ist. Gelegentlich wird auch eine vorübergehende leichte Verfärbung der Oberfläche nach gelb oder blau-grün beobachtet. Nach dem Abwintern der Ölrückstände setzt jedoch in diesen Bereichen ebenfalls die normale Oxidbildung ein, so daß schließlich die erwartete Oberflächenfärbung entsteht. Walzöle und Walzemulsionen werden verfahrensbedingt bei der Herstellung von Kupfertafeln und -bändern verwendet und lassen sich nicht völlig entfernen. Eine vollständige Entfettung ist auch gar nicht erwünscht, weil der hauchdünne Ölfilm für die Kupferoberfläche während der Lagerung und Weiterverarbeitung einen gewissen Anlaufschutz darstellt und außerdem die handwerkliche Bearbeitung erleichtert.

#### **Blau-Grün-Färbungen**

An Kupfer-Winkel- oder -Traufblechen, die in Balkon- oder Terrassen beläge reichen, aber auch an Kupfer-Balkonentwässerungen, bilden sich gelegentlich kristalline blau-grüne Produkte, vor allem im Anschlußbereich zwischen Belag und Kupfer (Bild 15.). Diese Produkte bestehen vorwiegend aus Karbonaten des Kupfers, Kaliums und Natriums, mit unterschiedlichem



Bild 13.



Bild 14.

Silikatgehalt. Sie sind ungiftig. Verursacher sind Ausschwemmungen aus frischem Mörtel, Putz und Betonplatten während des Abbindeprozesses, eventuell auch aus Kiesschüttungen. Alkalische Reinigungsmittel können ebenso beteiligt sein. Mit dem Nachlassen alkalischer Ausschwemmungen entstehen auch keine neuen blaugrünen Oxidationsprodukte mehr auf der Kupferoberfläche. Da sie andererseits auch nicht von selbst verschwinden, wird das Abbürsten mit einer Edelstahl- oder Messingdrahtbürste und das Nachspülen mit Wasser empfohlen. Die Verfärbungen treten aus den geschilderten Gründen danach nicht wieder auf. Um Verfärbungen von vornherein zu vermeiden, sind derartige Blechanschlüsse im Einbindungsbereich bis mindestens 20 mm über die fertige Oberfläche mit einem geeigneten Schutzanstrich zu versehen [8].

#### **Flecken durch Handschweiß**

Auf noch blanken Kupferbauteilen ist, vor allem wenn bei warmer Witterung gearbeitet wurde, oft jeder Handgriff in Form dunkler Flecken abzulesen. Ursache ist ein Angriff durch den

aggressiven Handschweiß.

Im Verlauf der atmosphärischen Flächenoxidation verschwinden diese unschönen Flecken, was allerdings an geschützt liegenden Flächen, wie Dachrinnenuntersichten, relativ lange dauern kann.

#### **Verfärbungen beim Löten**

##### **Hartlöten**

Beim vorwiegend für Rinnenverbindungen angewendeten Hartlöten treten Verfärbungen durch Verzunderung (Wärmeoxidation) auf. Auch diese werden mit der Zeit durch die atmosphärische Oxidation überdeckt. Man kann aber auch nach dem Löten diese Oxide mit einer Edelstahl-Drahtbürste oder einem Reinigungsvlies relativ leicht entfernen.

##### **Weichlöten**

Hier kommt es gelegentlich nach einiger Zeit zu grünen, scharf begrenzten Verfärbungen durch nicht ordnungsgemäß entfernte Flußmittelreste. Diese müssen stets gleich nach dem Lötvorgang mit einem feuchten Lappen oder Schwamm entfernt werden.



Bild 15.

Wurde dies versäumt, ist die Entfernung der dann entstehenden grünen Verfärbung nur mechanisch mit Edelstahl-Drahtbürste oder Reinigungsvlies möglich.

## Schlußbetrachtung

In allen Fällen, in denen bisher die unterschiedliche Einfärbung der Kupferoberfläche im Anfangsstadium der Bewitterung beobachtet wurde - sei sie durch aggressive atmosphärische Belastungen oder durch Walzemulsionsreste hervorgerufen - hat sich im Laufe der Zeit auch an anfänglich ungleichmäßig verfärbten Bauteilen eine weitgehend gleichmäßige braune Oxidschicht gebildet.

Es handelt sich bei diesen Verfärbungen um eine vorübergehende Erscheinung, ein Schaden an der Kupferdeckung ist keinesfalls zu befürchten.

Es kann hier nur die Tugend des Wartens empfohlen werden; es handelt sich bei Kupfer eben um eine natürliche Oberfläche, die sich mit der Umwelt ins Gleichgewicht setzt.

Lediglich bei der Blau-Grün-Verfärbung durch alkalische Anschwemmungen oder durch Flußmittel beim Weichlöten muß durch Reinigung der in diesen Fällen vorliegende Verarbeitungsfehler behoben werden.

Das Resultat ist letztendlich immer die schöne, braune oder leuchtendgrüne Patina, die nur Kupfer bildet und die den unverwechselbaren Reiz und die außerordentliche Haltbarkeit des Werkstoffs ausmacht. Diese Patinafläche wird für viele Jahrzehnte dem Gebäude die gewünschte gestalterische Aussage geben - die anfänglichen Farbunterschiede sind dann lange vergessen. Sie erfordert keine Unterhaltungs- und keinen Reinigungsaufwand, der Regen ist Pflege genug.

## Patinierungsverfahren

### Tecu-Patina

Nach einem neuentwickelten Verfahren können unter der Produktbezeichnung Tecu-Patina Kupfertafeln geliefert werden, die werkseitig grünpatiniert sind. Diese Patina besteht aus Verbindungen, die hinsichtlich Farbton und Beständigkeit der an der Atmosphäre entstehenden grünen Patina vergleichbar sind. Sie lassen sich mit den gewohnten Handwerkstechniken für Kupfer, wie Kanten, Falzen und Biegen verarbeiten.

### Andere Verfahren

Die z. B. im DKI-Fachbuch "Chemische Färbungen von Kupfer und Kupferlegierungen" angegebenen Verfahren sind für den Einsatz im Außenbereich wegen baustellenbedingter Schwierigkeiten und fehlender Witterungsbeständigkeit nicht geeignet. Sie sind für den Innenausbau oder kleinteilige Gegenstände und Ziergeräte aus Kupfer gedacht.

### Literatur

- [1] W. H. J. Vemon, L. Whitby: J. Inst. Met. 42 (1929) 181-202
- [2] W. H. J. Vemon, L. Whitby: J. Inst. Met. 44 (1930) 389-408
- [3] H. J. Meyer: Werkstoffe und Korrosion 15 (1964) 653-660
- [4] R. Grauer: Werkstoffe und Korrosion 31 (1980) 837-850
- [5] R. Ericsson, T. Sydberger: Werkstoffe und Korrosion 28 (1977) 755-757
- [6] O. Kubaschewski, B. E. Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys, London, 1953
- [7] K. Barton, E. Beranek: Werkstoffe und Korrosion 10 (1959) 377-383
- [8] ZVSHK: Fachregeln des Klempner-Handwerks 1991
- [9] M. Haselbach: Oberflächenverhalten von Kupferbauteilen an der Atmosphäre, IKZ 4/ 1973.

