

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 751 233 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
07.01.1999 Patentblatt 1999/01

(51) Int Cl.⁶: **C23C 8/10**

(21) Anmeldenummer: **96109446.3**

(22) Anmeldetag: **13.06.1996**

(54) **Kupferband oder -blech mit brauner Deckschicht und Verfahren zu seiner Herstellung**

Copper strip or plate with brown coating and process for the production

Bande ou plaque en cuivre pourvue d'un revêtement brun et procédé de fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **29.06.1995 DE 19523646**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.1997 Patentblatt 1997/01

(73) Patentinhaber: **KM Europa Metal
Aktiengesellschaft
D-49023 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Triquet, Christian, Dipl.-Ing.
49143 Bissendorf (DE)**
• **Denke, Wolfgang
49086 Osnabrück (DE)**
• **Hoveling, Stefan, Dipl.-Ing.
49078 Osnabrück (DE)**

• **Priggemeyer, Stefan, Dr.
49143 Wallenhorst (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 483 568 WO-A-85/01521
GB-A- 309 966 US-A- 3 398 028
US-A- 3 434 889

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 63
(C-0911), 18.Februar 1992 & JP-A-03 260074
(MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 20.November
1991,**
• **DATABASE WPI Derwent Publications Ltd.,
London, GB; AN 78-41167a XP002015273 &
JP-A-53 046 426 (FURUKAWA ELECTRIC) ,
26.April 1978**
• **APPL. PHYS.LETTERS, Bd. 44, Nr. 2, 15.Januar
1984, US, Seiten 188-189, XP002015272 I. URSU:
"early stage of copper during cw co2 laser
irradiation"**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 751 233 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einerseits ein Kupferband oder -blech mit einer rotbraunen bis dunkelbraunen Deckschicht für die Anwendung im Baubereich. Andererseits ist die Erfindung auf bevorzugte Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere auf gewalzten Bändern und Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenbekleidung, gerichtet.

Es ist bekannt, daß sich unter normalen atmosphärischen Bedingungen auf der Oberfläche von metallblankem Kupfer eine festhaftende und beständige Deckschicht aus Kupferoxid bildet. 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 verwinden 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, einerseits ein Kupferband oder -blech der eingangs genannten Art zur Verfügung zu stellen, das auf der Oberfläche eine gleichmäßige und festhaftende braune Deckschicht (Braunpatina) aufweist und das bei verringerter Löslichkeit von Kupferionen einfach zu handhaben und

zu verarbeiten ist.

Andererseits liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug zu schaffen.

Die Lösung des gegenständlichen Teils dieser Aufgabe wird in den im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 aufgeführten Merkmalen gesehen. Danach besteht die zweischichtige Deckschicht aus einer am Basismetall haftenden ersten Schicht aus Cu_2O mit einer im Bereich von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1 μm liegenden Dicke und einer darüber angeordneten zweiten Schicht aus CuO mit einer Dicke zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise mit einer Dicke zwischen 10 und 50 nm.

Die Lösung des auf ein Verfahren gerichteten Teils der Aufgabe ergibt sich aus den im Kennzeichen der Patentansprüche 3 und 4 aufgeführten Merkmalen.

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 Unterscheide 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.

Die verbesserte Haftfestigkeit der Deckschicht und die noch einheitlichere Braunfärbung der vorpatinierten Kupferoberfläche läßt sich sowohl dadurch erreichen, daß unmittelbar im Anschluß an die erste Wärmebehandlung unter einer definierten Sauerstoff enthalten-

den Mischgasatmosphäre eine zweite Wärmebehandlung unter oxidierenden Bedingungen zur Bildung einer CuO-Schicht durchgeführt wird. Hinzu kommt, daß die Cu₂O-Zwischenschicht als Haftvermittler für die CuO-Schicht dient. Die Cu₂O-Schicht schützt das Kupferblech vor lokaler Korrosion, während die CuO-Schicht für die Reduzierung der Flächenkorrosion (Kupferionenlöslichkeit) durch saures Regenwasser oder andere für Kupfer aggressive Medien verantwortlich ist.

Überraschenderweise führt auch eine chemische Nachoxidierung mit einer wässrigen Lösung aus einem alkalisch reagierenden Salz allein oder in Verbindung mit einem Salz aus der anorganische Peroxide, organische Peroxide und Chlorsauerstoffsäure umfassenden Gruppe zum gleichen Ergebnis.

Grundsätzlich sind bereits zahlreiche chemische und elektrolytische Verfahren zum Braunfärben von Kupferoberflächen bekannt. Diese führen ohne den vorherigen thermischen Voroxidationsschritt, insbesondere unter großtechnischen Fertigungsbedingungen, zu einer ungenügenden Farbsättigung der Deckschichten. Darüber hinaus läßt es sich in der Regel nicht vermeiden, daß bei einer beispielsweise durch Tauchbehandlung aufgetragenen Behandlungslösung Flecken und Schlieren auf der Oberfläche zurückbleiben.

Anhand einiger Ausführungsbeispiele soll die Erfindung im folgenden noch näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Ein kaltgewalztes und gegebenenfalls entfettetes Band aus SF-Kupfer gemäß DIN 1787 mit einer Dicke von 0,6 mm und einer Breite von 100 mm (Probe 1) wurde mittels einer rauhen Arbeitswalze gleichmäßig aufgeraut. Die mittlere Rauigkeit der Oberfläche des Kupferbands betrug 5 µm. Das Kupferband wurde dann zur Wärmebehandlung einem Laborofen zugeführt, dessen Betriebstemperatur auf etwa 480 °C eingestellt war. Zur Oberflächenoxidation des Kupferbands wurde in der Ofenkammer eine kontrollierte Gasatmosphäre aus Stickstoff mit 2 Vol.% Sauerstoffanteil eingestellt und das Kupferband bei diesen Bedingungen 5 Minuten gehalten. Nach dieser Wärmebehandlung wurde die Probe 1 in einer Kühlkammer unter Schutzgas, beispielsweise Argon, auf Raumtemperatur abgekühlt. Das wärmebehandelte Kupferband zeigte eine regelmäßige rote etwa 1 µm dicke Cu₂O-Oxidschicht, deren Kristalle eine mittlere Korngröße von 0,05 µm aufwiesen. Anschließend wurde die Probe 1 einer zweiten Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 300 °C in einer Mischgasatmosphäre mit höherem Sauerstoffgehalt als bei der ersten Wärmebehandlung, beispielsweise atmosphärische Luft, unterzogen. Durch diese zweite Wärmebehandlung wuchs auf der Oberfläche der Cu₂O-Zwischenschicht eine dünne dunkelbraune CuO-Oxidschicht mit einer Dicke von etwa 0,05 µm (50 nm) auf.

Üblicherweise sind CuO-Schichten auf Kupferober-

flächen schwarz und bestehen aus Tenorit-Kristallen. Wird allerdings durch eine gezielte zweite Wärmebehandlung oder durch eine chemische Nachoxidierung eine dünne CuO-Schicht auf einer roten Cu₂O-Zwischenschicht aufgebaut, so addieren sich die Farbwerte der beiden Oxidschichten auf die angestrebte rotbraune bis dunkelbraune Deckschicht.

Wenn die Dicke der Cu₂O-Zwischenschicht unterhalb von 0,05 µm liegt, ist der Anteil der roten Farbe zu gering, um zusammen mit der CuO-Schicht eine dunkelbraune Farbe der Deckschicht zu erhalten. Ist jedoch die Dicke der Cu₂O-Zwischenschicht (Kuprit) größer als 5 µm, verringert sich nachteiligerweise die Haftung dieser Zwischenschicht und die Verformbarkeit der Schicht ist nicht mehr gewährleistet. Insgesamt treten die besten Eigenschaften hinsichtlich Farbe, Haftung und Verformbarkeit im Dickenbereich der Zwischenschicht von 0,2 bis 0,7 µm auf.

20 Ausführungsbeispiel 2:

In Abwandlung des Ausführungsbeispiels 1 wurde eine als Probe 2 bezeichnetes Kupferblech nach der ersten Wärmebehandlung um 20 % kaltverformt und danach einer zweiten 10-minütigen Wärmebehandlung bei 350 °C zur Erzeugung einer dünnen dunkelbraunen CuO-Schicht unterzogen.

Ausführungsbeispiel 3:

30

In weiterer Abwandlung des Ausführungsbeispiels 1 wurde ein als Probe 3 bezeichnetes Kupferblech zunächst zur Ausbildung der Cu₂O-Zwischenschicht 1,5 min bei 550 °C und dann zur Ausbildung einer dünnen CuO-Schicht 10 min bei 350 °C unter oxidierenden Bedingungen einer Wärmebehandlung unterzogen. Nach diesen beiden Wärmebehandlungen wurde die Probe 3 zur Festigkeitssteigerung um etwa 10 % kaltverformt.

40

Nach diesen Behandlungsschritten wiesen sämtliche Proben eine sehr gleichmäßige Deckschicht mit einer intensiven dunkelbraunen Färbung auf. Die Braunpatina erwies sich als sehr abriebfest. Auch nach ergänzenden Biege- und Abkantoperationen zeigte sich weder eine Beschädigung der Deckschicht noch konnte eine Ablösung der Deckschicht beobachtet werden.

45

Ausführungsbeispiel 4:

50

Ein kaltgewalztes Band aus SF-Cu (Zustand walzhart) gemäß DIN 1787 mit einer Dicke von 0,63 mm und einer Breite von 1000 mm wurde in einem Durchlaufofen einer Rekristallisationsglühung mit gleichzeitiger Oberflächenoxidation unterzogen. Die Wärmebehandlung fand oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Kupferbands in einer kontrollierten Gasatmosphäre mit etwa 5 % Sauerstoff statt. Unmittelbar nach dem Glühprozeß wurde das Kupferband durch ein auf etwa 70 °C erwärmtes Oxidationsbad geführt, das aus einem Ge-

55

misch von etwa 40 g/l Natronlauge und etwa 20 g/l Kaliumperoxodisulfat besteht. Anschließend wurde das Kupferband mit Wasser gespült und mit Heißluft getrocknet. Die Verweilzeiten des Kupferbands im Durchlaufofen und im chemischen Oxidationsbad können dabei durch die zum Weichglühen notwendige Zeitdauer bestimmt werden. Das Kupferband wies nach diesen Behandlungsschritten eine gleichmäßige, rotbraune bis dunkelbraune Deckschicht auf. Rasterelektronenmikroskopisch wurde die Dicke der Cu_2O -Schicht mit 0,7 μm bestimmt, während die Dicke der CuO -Schicht etwa 0,05 μm betrug.

Zur Erhöhung der Festigkeit kann das Kupferband anschließend noch halbhart gewalzt werden. Weder hierbei noch bei ergänzenden Biege- oder Abkantoperationen zeigten sich Beschädigungen oder Ablösungen der Deckschicht.

Patentansprüche

1. Kupferband oder -blech mit einer rotbraunen bis dunkelbraunen Deckschicht für die Anwendung im Baubereich, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Deckschicht aus einer am Basismetall haftenden ersten Schicht aus Cu_2O mit einer im Bereich von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1 μm liegenden Dicke und einer darüber angeordneten zweiten Schicht aus CuO mit einer Dicke zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise mit einer Dicke zwischen 10 und 50 nm, besteht.

2. Kupferband oder -blech nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Cu_2O -Kristalle eine im Bereich von 0,005 bis 0,5 μm liegende Korngröße, vorzugsweise eine mittlere Korngröße von etwa 0,05 μm aufweisen.

3. Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere gewalzten Bändern oder Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenbekleidung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:

a) Das bandförmige Kupferhalbzeug wird bei einer im Temperaturbereich von 250 bis 750 °C liegenden Temperatur für eine Dauer von 0,1 bis 5 Minuten in einer bis zu 15 Vol.% Sauerstoff enthaltenden Mischgasatmosphäre einer ersten Wärmebehandlung zur Bildung einer Cu_2O -Schicht unterzogen.

b) Im Anschluß an die erste Wärmebehandlung nach Verfahrensschritt a) wird das bandförmige Kupferhalbzeug einer zweiten Wärmebehandlung unter oxidierenden Bedingungen zur Bildung einer CuO -Schicht unterzogen, wobei die

zweite Wärmebehandlung für eine Dauer von 1 bis 30 Minuten im Temperaturbereich von 200 bis 450 °C durchgeführt wird und wobei die Mischgasatmosphäre einen Sauerstoffgehalt zwischen 10 und 21 Vol.% aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere gewalzten Bändern oder Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenbekleidung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:

c) Das bandförmige Kupferhalbzeug wird bei einer im Temperaturbereich von 250 bis 750 °C liegenden Temperatur für eine Dauer von 0,1 bis 5 Minuten in einer Sauerstoff enthaltenden Mischgasatmosphäre wärmebehandelt, deren Sauerstoffgehalt 1 bis 21 Vol.% beträgt.

d) Im Anschluß an die Wärmebehandlung nach Verfahrensschritt c) wird das bandförmige Kupferhalbzeug mit einer wässrigen Lösung aus einem alkalisch reagierenden Salz allein oder in Verbindung mit mindestens einem Salz aus der anorganischen Peroxide, organischen Peroxide und Chlorsauerstoffsäuren umfassenden Gruppe behandelt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Oberfläche des bandförmigen Kupferhalbzeugs vor dem Verfahrensschritt a) oder c) mittels texturierter Walzen strukturiert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wärmebehandlung nach Verfahrensschritt a) oder c) bei einer Temperatur zwischen 450 und 600 °C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sauerstoffgehalt der Mischgasatmosphäre nach Verfahrensschritt a) oder c) 3 bis 10 Vol.% beträgt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wässrige Behandlungslösung einen pH-Wert größer als 8 aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert der Behandlungslösung zwischen 10 und 14 beträgt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungslösung nach Verfahrensschritt d) eine

Temperatur von 30 bis 90 °C aufweist und die Behandlung für einen Zeitraum zwischen 15 und 120 Sekunden erfolgt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das bandförmige Kupferhalbzeug in der wässrigen Lösung zusätzlich elektrolytisch behandelt wird, wobei das Kupferhalbzeug als Anode geschaltet ist. 5
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch die Anode ein elektrischer Strom mit einer Stromdichte von 1 bis 20 A/dm² fließt. 10
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das bandförmige Kupferhalbzeug nach dem Verfahrensschritt a) oder c) und/oder nach dem Verfahrensschritt b) oder d) einer mechanischen Verformung um bis zu 40 % unterzogen wird. 15 20
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verformung zwischen 5 und 7 % beträgt. 25
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verformung mittels texturierter Arbeitswalzen durchgeführt wird. 30

Claims

1. Copper strip or sheet with a reddish brown to dark brown covering layer for use in the building sector, characterised in that the covering layer consists of a first layer of Cu₂O adhering to the base metal and having a thickness lying in the range from 0.05 to 5 µm, preferably in the range from 0.1 to 1 µm, and an overlying second layer of CuO with a thickness between 1 and 100 nm, preferably with a thickness between 10 and 50 nm. 35 40
2. Copper strip or sheet according to claim 1, characterised in that the Cu₂O crystals exhibit a grain size lying in the range from 0.005 to 0.5 µm, preferably an average grain size of approximately 0.05 µm. 45
3. Method for producing a brown covering layer on a semi-product in strip form made of copper, in particular rolled strips or sheets for roof covering and façade cladding, characterised by the combination of the following steps: 50
 - a) The copper semi-product in strip form is subjected to a first heat treatment at a temperature lying in the temperature range from 250 to 750°C for 0.1 to 5 minutes in a mixed gas at- 55

mosphere containing up to 15% by volume of oxygen to form a Cu₂O layer.

b) Following the first heat treatment according to step a), the copper semi-product in strip form is subjected to a second heat treatment in oxidising conditions to form a CuO layer, the second heat treatment being carried out for a period of 1 to 30 minutes in the temperature range from 200 to 450°C and the mixed gas atmosphere exhibiting an oxygen content between 10 and 21% by volume.

4. Method for producing a brown covering layer on a semi-product in strip form made of copper, in particular rolled strips or sheets for roof covering and façade cladding, characterised by the combination of the following steps:

c) The copper semi-product in strip form is heat treated at a temperature lying in the temperature range from 250 to 750°C for 0.1 to 5 minutes in a mixed gas atmosphere containing oxygen, the oxygen content of which is 1 to 21% by volume.

d) Following the heat treatment according to step c), the copper semi-product in strip form is treated with an aqueous solution of a salt with an alkaline reaction on its own or in combination with at least one salt from the group comprising inorganic peroxides, organic peroxides and chloro-oxygen acids.

5. Method according to claim 3 or 4, characterised in that at least one surface of the copper semi-product in strip form is textured by means of textured rollers before step a) or c). 35
6. Method according to one of claims 3 to 5, characterised in that the heat treatment according to step a) or c) is carried out at a temperature between 450 and 600°C. 40
7. Method according to one of claims 3 to 6, characterised in that the oxygen content of the mixed gas atmosphere according to step a) or c) is 3 to 10% by volume.
8. Method according to at least one of claims 4 to 7, characterised in that the aqueous treatment solution has a pH value greater than 8.
9. Method according to claim 8, characterised in that the pH value of the treatment solution lies between 10 and 14.
10. Method according to at least one of claims 4 to 9, characterised in that the treatment solution according to step d) has a temperature of 30 to 90°C and

the treatment takes place for a period of between 15 and 120 seconds.

11. Method according to at least one of claims 4 to 10, characterised in that the copper semi-product in strip form is additionally treated electrolytically in the aqueous solution, whereby the copper semi-product is connected as the anode. 5
12. Method according to claim 11, characterised in that an electric current with a current density of 1 to 20 A/dm² flows through the anode. 10
13. Method according to one of claims 3 to 9, characterised in that after step a) or c) and/or after step b) or d) the copper semi-product in strip form is subjected to mechanical working by up to 40%. 15
14. Method according to claim 13, characterised in that the working is between 5 and 7%. 20
15. Method according to claim 13 or 14, characterised in that the working is carried out by means of textured working rollers. 25

Revendications

1. Ruban ou tôle de cuivre avec une couche de recouvrement brun rouge à brun foncé pour utilisation dans le domaine de la construction, caractérisé en ce que la couche de recouvrement se compose d'une première couche de Cu₂O adhérent au métal de base avec une épaisseur se situant dans l'intervalle de 0,05 à 5 µm, de préférence dans l'intervalle de 0,1 à 1 µm et d'une deuxième couche de CuO appliquée sur la première avec une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm, de préférence avec une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm. 30 35 40
2. Ruban ou tôle de cuivre selon la revendication 1, caractérisé en ce que les cristaux de Cu₂O ont une grandeur de grain se situant dans la zone de 0,005 à 0,5 µm, de préférence une grandeur de grain moyenne d'environ 0,05 µm. 45
3. Procédé de fabrication d'une couche de recouvrement brune sur un produit semi-fini en forme de ruban se composant de cuivre, en particulier des rubans ou tôles laminées pour la couverture d'un toit et le revêtement de façades, caractérisé par la combinaison des étapes du procédé suivantes : 50 55
 - a) le produit semi-fini en cuivre en forme de ruban est soumis à une température se situant

dans le domaine de 250 à 750°C pendant une durée de 0,1 à 5 minutes dans une atmosphère gazeuse mixte contenant jusqu'à 15 % en volume d'oxygène, à un premier traitement thermique pour former une couche de Cu₂O
 b) en raccordement au premier traitement thermique selon la phase de procédé a) le semi-produit en cuivre sous forme de ruban est soumis à un deuxième traitement thermique dans des conditions oxydantes pour la formation d'une couche CuO, le deuxième traitement thermique étant réalisé pendant une durée de 1 à 30 minutes dans l'intervalle de température de 200 à 450°C et l'atmosphère gazeuse mixte ayant une teneur d'oxygène comprise entre 10 et 21 % en volume.

4. Procédé pour fabriquer une couche de recouvrement brune sur un produit semi-fini sous forme de ruban se composant de cuivre, en particulier des rubans ou tôles laminées pour la couverture du toit et le revêtement des façades, caractérisé par la combinaison des étapes de procédé suivantes :

c) le produit semi-fini en cuivre sous forme de ruban est traité thermiquement à une température se situant dans l'intervalle de 250 à 750°C pendant une durée de 0,1 à 5 minutes dans une atmosphère de gaz inerte contenant de l'oxygène, dont la teneur en oxygène se monte à 1 jusqu'à 21 % en volume.
 d) en raccordement au traitement thermique selon la phase de procédé c) le semi-produit en cuivre en forme de ruban est traité avec une solution aqueuse d'un sel à réaction alcaline seul ou en combinaison avec au moins un sel du groupe comprenant des peroxydes minéraux, peroxydes organiques et acides chloroxygénés.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'au moins une surface du produit semi-fini en cuivre sous forme de ruban est structuré avant l'étape de procédé a) ou c) au moyen de cylindres texturés.
6. Procédé selon une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le traitement thermique selon les étapes de procédé a) ou c) est réalisé à une température comprise entre 450 et 600°C.
7. Procédé selon une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la teneur en oxygène de l'atmosphère gazeuse mixte se monte suivant les phases de procédés a) ou c) à 3 jusqu'à 10 % en volume.

8. Procédé selon au moins une des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la solution aqueuse de traitement a une valeur de pH supérieure à 8. 5
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la valeur du pH de la solution de traitement est comprise entre 10 et 14. 10
10. Procédé selon au moins une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que la solution de traitement selon l'étape du procédé d) comporte une température de 30 à 90°C et le traitement a lieu pendant un intervalle de temps compris entre 15 et 120 secondes. 15
11. Procédé selon au moins une des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que le semi-produit en cuivre sous forme de ruban est traité dans la solution aqueuse en plus électrolytiquement, le semi-produit en cuivre étant monté comme anode. 20 25
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que à travers l'anode s'écoule un courant électrique ayant une densité de 1 à 20 A/dm². 30
13. Procédé selon une des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que le produit semi-fini en cuivre en forme de ruban selon l'étape de procédé a) ou c) et/ou selon la phase de procédé b) ou d) est soumis à une déformation mécanique allant jusqu'à 40 %. 35
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la déformation se monte à 5 jusqu'à 7 %. 40
15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que la déformation est réalisée au moyen de cylindre de travail texturé. 45

50

55