



**TURUN
YLIOPISTO**

Rikkipitoisten kemikaalien vuorovaikutus kuparipintojen kanssa

Materiaalitekniikka

TkK-tutkielma

Laatija:

Katriina Mc Cormick

26.5.2026

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Kandiditutkielma

Oppiaine: Materiaalitekniikka

Tekijä: Katriina Mc Cormick

Otsikko: Rikkipitoisten kemikaalien vuorovaikutus kuparipintojen kanssa

Ohjaajat: DI Severi Ojanen, FT Emilia Palo

Sivumäärä: 11 sivua

Päivämäärä: 15.5.2026

Tutkielma käsittelee miten kuparin prosessoinnista jääneet rikkipitoiset kemikaalijäämät vaikuttavat kuparin hapettumiseen. Tutkielmassa syvennytään kuparin hapettumiseen ja kuinka eri olosuhteet, kuten lämpötila ja ilmanpaine siihen vaikuttavat.

Valssaamalla kupari käy läpi monivaiheisen valmistusprosessin, josta erityisesti peittauksella on suuri merkitys lopputuotteen pinnan laatuun. Kuparin peittämiseen tyypillisesti käytetään rikkihappoa, josta epähuolellisella pesulla voi jäädä rikkijäämiä kuparin pintaan. Nämä rikkijäämät muodostavat nanosaarekkeitä kuparin pinnalle epätasaisuuskohtiin, jotka yhdessä muodostavat galvaanisen parin kiihdyttäen kuparin korrosoitumista. Tämä vaikuttaa myös pinnanlaatuun, tehden pinnasta huokoisempaa edelleen edesauttaen korrosoitumista.

Peittauksessa toinen suuri kuparin pinnanlaatuun vaikuttava riski liittyy saostumiseen. Metallisen kuparin liuotessa rikkihappoon, kasvaa peittausliuoksen kuparin konsentraatio. Tämän kasvaessa liian korkeaksi, alkaa liuenneet kupari-ionit saostumaan takaisin metallikuparin pintaan aiheuttaen pinnan epätasaisuutta ja tummumista.

Tyypillisesti kupari hapettuu ja tummuu hitaasti, mutta rikille altistuessaan kupari tummenee hyvin nopeasti. Kuparin ja rikin reagoidessa keskenään, ne muodostavat tummaa kuparisulfidia, joka on paljaalla silmällä havaittavissa hyvin nopeasti.

Kemikaalijäämät myös vaikuttavat pitkällä aikavälillä muodostuvan patinan väriin. Tavallinen karbonaattipohjainen malakiitti on tasaisen vaaleanvihreä väriltään, mutta mikäli kupari on altistunut sulfideille missään elinkaarensa vaiheissa, muodostuu sulfaattipohjaista patinaa, joita on useampaa laatua ja vihreän sävyä. Sulfaattipohjainen patina ei luonnossa muodostu tasaisen vihreäksi, vaan riippuen mineraalikonsentraatiosta ja patinan kerrospaksuudesta, väri voi vaihdella tumman vihreästä vaaleaan vihreään.

Avainsanat: Kupari, hapettuminen, patina, rikkihappo, peittäminen

Sisällysluettelo

1	Johdanto	4
2	Kuparin ja rikin vuorovaikutus pinnoissa	5
2.1	Kuparin hapettuminen	5
2.2	Rikkipitoisten kemikaalien reaktiotuotteet kuparin pinnassa	7
2.3	Visuaalinen vaikutus	8
3	Valssattujen tuotteiden valmistusprosessit	12
3.1	Valssaamon prosessit	12
3.2	Peittausprosessi	13
3.3	Rikkihapon käyttö	14
4	Yhteenveto	15
	Lähteet	16

1 Johdanto

Kuparia on alettu jo hyödyntämään vähintään 10 000 vuotta sitten[1], ja edelleen sen merkitys teollisuudesta on kasvusuhdanteinen. Sillä on erinomainen sähkön- ja lämmönkestävyys sekä se kestää korroosiota erityisen hyvin[1]. Nykyisin kuparia käytetään pääasiallisesti sähkönjohtimina, putkistoina ja akkuteknologiassa[1]. Lisäksi kuparia käytetään arkkitehtisina elementteinä. Hapettumisen syventyessä kupari alkaa muuttamaan väriä vaiheittain ensin tummemmaksi, ja myöhemmin vihreäksi[2]. Kuparin värin muutoksiin vaikuttavat pinnalla olevat epäpuhtaudet, ilmansaasteet ja -kosteus ja aika[2].

Kuparin pinnalle jääneitä epäpuhtauksia voi jäädä jo valmistusprosessin alkupäästä eli valssaamolta, jossa kupari käy monivaiheisen prosessin läpi. Valssaamalla kupari kuuma- ja kylmävalssataan, hehkutetaan, pestään, peitataan ja lopussa leikataan. Prosessin aikana käytetään erilaisia kemikaaleja, kuten rikkihappoa, joista voi jäädä epäpuhtauksia kuparin pintaan.

Tutkielman tarkoitus on selvittää miten valssaamon olosuhteista jääneet rikkipitoiset kemikaalijäämät vaikuttavat kuparin hapettumisreaktioihin ja visuaalisiin muutoksiin. Tutkielmassa syvennyttään kuparin hapettumisen mekanismeihin, rikin ja kuparin välisiin pintareaktioihin ja kuparin patinoitumiseen. Patinaa on useampaa laatua ja tutkielmassa käydään läpi patinan laatuun vaikuttavat tekijät ja miten rikkijäämät vaikuttavat tähän. Lisäksi tutkielmassa käydään läpi valssaamon prosessit ja missä rikkipitoisia kemikaaleja käytetään ja miten niitä voi jäädä kuparin pinnalle.

Tutkielmassa on käytetty tekoälyä lähteiden etsimiseen ja havainnollistavien kuvien luomiseen.

2 Kuparin ja rikin vuorovaikutus pinnoissa

2.1 Kuparin hapettuminen

Kupari määritellään jalometalliksi, joten sille on ominaista heikko hapettuminen muuten kuin pitkän ajan kuluessa tai käytettäessä vahvoja hapettimia. Sillä on yksi valenssielektroni, joten luovuttamalla yhden elektronin, siitä muodostuu kupari-ioni (Cu^+). Tässä tapauksessa kuparin hapetusluku on I, mutta kupari voi esiintyä myös hapetusluvulla II (Cu^{2+}). Kupari hapettuu alla olevien kaavojen mukaisesti riippuen, onko hapetusluku I tai II:



Kupari hapettuu ajan myötä reagoimalla ympärillä olevan hapen kanssa korrosoituen muodostamalla kuparioksidikerroksen kuparin pintaan. Happimolekyylit absorboituvat dissosiatiiivisesti puhtaan kuparin pinnalle hajoamalla yksittäisiksi happiatomeiksi ja sitoutumalla kuparin pinnalle[3]. Hapettunut kupari voidaan pääsääntöisesti rajata kahteen reaktiotuotteeseen: kupari(II)oksidi (CuO) eli kuprioksidi, sekä kupari(I)oksidi (Cu_2O) eli kuparioksiduuli. Hapettumisen laatuun vaikuttaa moni tekijä, kuten lämpötila ja ulkoinen paine [4] ja pinnan kiderakenteiden suuntautuminen[3].

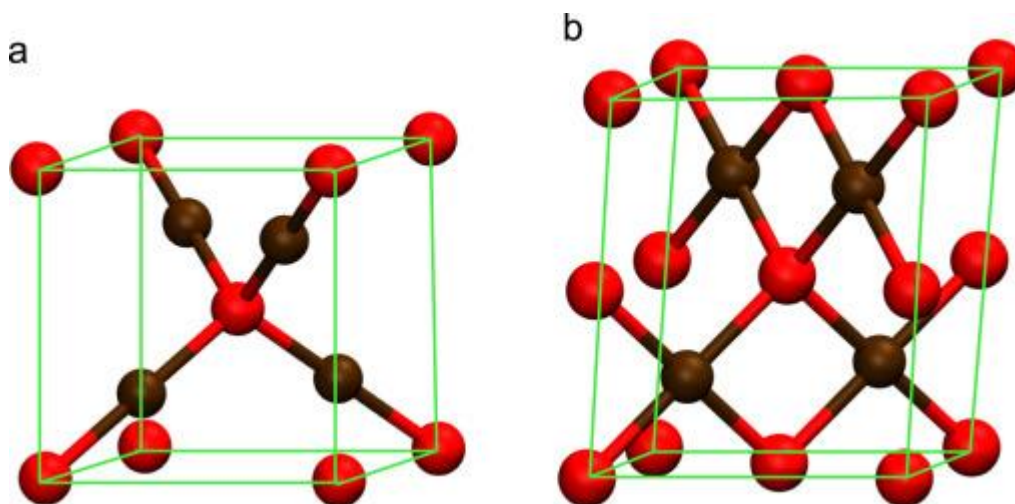
Hapettumien muodostuminen alkaa pinnasta, jatkaen kiteytymistään syvemmälle kuparin pinnasta. Matalammissa lämpötiloissa kuparioksiduulin (Cu_2O) osuus on huomattavasti suurempi, sekä pääasiallisesti kupari hapettuu vain kuparioksiduuliksi[4]. Kuparioksiduulin tiedetään olevan ensisijainen hapettuneen kuparin muoto, joten sen ominaisuuksia ja käyttömahdollisuuksia on tutkittu enemmän kuprioksidiin verrattuna[3]. Kuparioksiduulin muodostuminen on rajoittunut pintareaktioihin, ja sen takia sitä muodostuu vain ohut kerros[4]. Kuprioksidia (CuO) muodostuu joko pitkän aikajakson aikana kuparioksiduulin päälle, tai hyvin korkeissa lämpötiloissa ($> 800^\circ\text{C}$). Hapettuminen tapahtuu siis vaiheissa $\text{Cu} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO}$ [4].

Ympäristön happipotentiaali vaikuttaa myös kuparin hapettumiseen. Tiedetään, että tyhjiössä puhdas kuparipinta ei rekonstruktoidu[3]. Tämän lisäksi, jos ilmanpaine on riittävän matala, kupari ei hapetu. Keskimääräisessä ilmanpaineessa (1 ATM) kupari hapettuu kuparioksiduuliksi. Mikäli on poikkeuksellisen korkea ilmanpaine, kuparioksidi muuttuu kuprioksidiksi[3].

Kuparioksidin muodostuminen tapahtuu, kun happimolekyylit O_2 laskeutuvat kuparin pintaan ja tapahtuu seuraava reaktio:



Kuparin hapettuminen etenee epätasaisesti. O-atomit kasaantuvat erityisesti pintaenergiallisesti suotuisiin kohtiin, kuten dislokaatioihin tai muihin pinnan epätäydellisiin kohtiin[5]. Kun happiatomit ovat absorboituneet kuparin pintaan, oksidit muodostavat Cu_2O -nukleaatioytimet[5]. Ytimet jatkavat nukleoitumista ja kasvavat nanoklustereiksi[5]. Nanoklusterit voivat kasvaa kahteen suuntaan: horisontaalisesti ja vertikaalisesti[5]. Horisontaalisesti kasvaessa oksidisaarekke kasvaa pinnalla, kun happiatomit diffundoituvat[5]. Vertikaalista kasvua tapahtuu, kun kupariatomit diffundoituvat oksidin läpi[5].



Kuva 1: Kuutiollinen atomimalli (a) kuparioksiduulista ja (b) kuprioksidista. Punaiset pallot ovat happiatomeja, ruskeat kupariatomeja [2]

Kuparioksiduuli kiteytyy kuutiolliseen hilarakenteeseen, jotka ovat (111), (110) ja (100), joilla on suuri merkitys kuparin pinnan reaktiivisuuteen. Näistä (111) on kaikista stabiilein hila, koska sillä on kaikista matalin pintaenergia ja atomit ovat pakkautuneet kaikista tiiviimmin[3]. Kaikista reaktiivisin rakenne on (110) -pinnalla, joten sen hapettuminen on nopeinta[3].

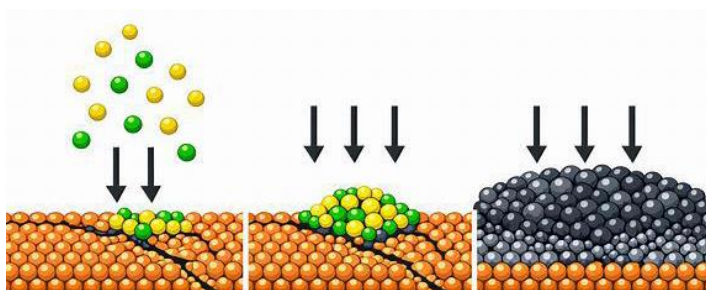
Kuparin pintarakenteita voidaan muuttaa lämpökäsittelyllä, eli hehkuttamisella. Tällä on mahdollista saada termodynaamisesti stabiilimpi rakenne, sillä hehkutuksen aikana kuparin pinta kiteytyy uudelleen. Valmiiksi stabiili (111) -pinta yleensä korostuu entisestään kiteen morfologiassa saavuttaen Wulff-rakenteen mukaisen tasapainon, eli pienimmän mahdollisen pintaenergian[5]. Vähemmän stabiilit pinnat (100) ja (110) muodostavat uusia vakaampia faaseja: (100) -pintaan muodostuu osittaisia (111) -faaseja ja (110) -pintaan muodostuu (100) ja (111) -faaseja[3].

2.2 Rikkipitoisten kemikaalien reaktiotuotteet kuparin pinnassa

Rikki (S) on pelkistynvä aine, joten sitä voidaan käyttää kuparin hapettamiseen. Kupari ja rikki reagoivat alla olevien kaavojen mukaisesti muodostaen kuparisulfidia (Cu_2S) tai kuparimonosulfidia (CuS):



Vahvana hapettimena rikkipitoiset yhdisteet kuten sulfidit ja rikkivety reagoivat kuparin kanssa voimakkaammin kuin pelkkä happi[6]. Tämä johtaa erilaisten sulfidikerrosten muodostumiseen kuparin pinnalle, mitkä vaikuttavat kuparin korroosiokäyttäytymiseen[6]. Sulfidikerrokset tyypillisesti kasvavat kuparin pintaan epätasaisesti alkaen nukleaatiopisteistä[7]. Nämä sulfidien nukleaatiopisteet keskittyvät epäpuhtauksiin, mikroskooppisiin naarmuihin tai muihin epätasaisiin kohtiin[8]. Näihin kohtiin muodostuu nanosaarekkeitä, jotka jatkavat kasvamistaan muodostaen epätasaisen kalvon kuparin pintaan[8], kuten kuvassa 2 havainnollistetaan. Kuvassa keltaiset ja vihreät pallot kuvaavat rikkiä keskittymässä oranssina kuvatun kuparin epätasaisuuskohtiin muodostaen mustaa kuparisulfidia.



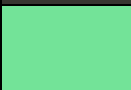
Kuva 2: Kuparisulfidin muodostuminen vaiheittain. Kuva generoitu tekoälyllä (Copilot)

Kuparisulfidin muodostuminen kuparin pinnalle rikkijäämistä on hyvin epätasaista ja epästabiilia. Sulfidikerros ja kupari toimivat galvaanisena parina yhdessä kosteuden kanssa kiihdyttäen korroosiotumista[7]. Kuparisulfidin kupari on ionisoitunut, joten sillä on suurempi sähkökemiallinen potentiaali ja se on jalompi kuin puhdas kupari[9]. Galvaanisessa parissa kuparisulfidi toimii katodina, ja kupari anodina[9]. Katodin pinnalla tapahtuu pelkistysreaktioita, mikä johtaa anodin eli kuparin hapettumiseen[9]. Kupari luovuttaa kupari-ioneja eli alkaa syöpymään kuparisulfidin muodostamien saarekkeiden kohdilta, ja liuenneet kupari-ionit voivat saostua sulfidipinnan päälle kasvattaen

kuparisulfidisaarekkeitä. Merkittävä tekijä galvaanisessa korroosiossa on myös metallien pinta-alojen suhde[9]. Pahimmassa tapauksessa kun kuparisulfidi peittää suuren osan puhdasta kuparin pintaa, korrosoituminen keskittyy pienille alueille johtaen pistesyöpymiseen[9].

2.3 Visuaalinen vaikutus

Kupari tunnetaan kauniin punaruskeasta tai patinoituneesta vihreästä väristään. Tyypillisesti kuparin patinoitumisen vaiheet hapettumisen edetessä seuraavanlaisesti:

Vaihe	Yhdiste	Väri	Väri	Kesto
1.	Kupari (Cu)	Punaruskea		heti
2.	Kuparioksiduuli (Cu ₂ O)	Tummanruskea		1 viikko
3.	Kuprioksidi (CuO)	Musta		5 kk - 5 vuotta
4.	Kupari(II)karbonaatti eli malakiitti (Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂)	Vaalean vihreä		10-30 vuotta

Kuva 3: Kuparin patinoitumisen vaiheet karbonaattipohjaiseksi patinaksi

Kuparin hapettumisen ensimmäisessä vaiheessa pintaan muodostuu tummanruskeaa kuparioksiduulia. Tämä reaktio voi tapahtua jopa viikossa tavallisessa ympäristössä[6]. Tiivis oksidipinta suojaa kuparia syöpymiseltä, joten on hyvin tärkeää, että pinnalle ei ole jäänyt epäpuhtauksia. Ajan myötä kuparioksidi jatkaa tummenemistaan, kun kuparioksiduuli hapettuu mustaksi kuprioksidiksi[3], kuten kuvasta 3 nähdään. Tämä vaihe kestää normaalissa ulkoilmassa muutamista kuukausista muutamaa vuoteen. Korkea ilmanpaine, -kosteus ja lämpötila ja ympäristön korkea saastepitoisuus kiihdyttävät tätä prosessia. Vihreä patina muodostuu pitkän ajan (10–30 vuoden aikana) myötä normaalissa ympäristössä kuparin pintaan[6]. Tässä tapahtuu monivaiheinen korroosioprosessi, jossa kuparioksidi reagoi ympäristön saasteiden kanssa[6]. Kuparin korrosoitumisnopeus eri ympäristöissä määräytyy seuraavanlaisesti[6]:

Alue	Nopeus [$\mu\text{m}/\text{vuosi}$]
Maaseutu	$\sim 0,5$
Kaupunkiseutu	$\sim 1-2$
Teollisuusympäristö	$< 2,5$
Meriympäristö	~ 1

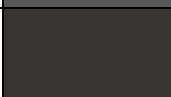
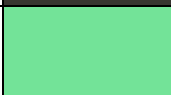
Kuva 4: Kuparin korrosoitumisnopeus eri ympäristöissä[6]

Oksidikerroksen paksuus määrittää siis oksidin laadun ja näin myös värin. Kupari muuttuessaan tummanruskeaksi, oksidikerroksen paksuus on alle yhden μm verran, kun kuprioksidi vaatii jo $1-3 \mu\text{m}$ paksun oksidipinnan mustan värin havaitsemiseksi[6]. Vihreä patina voi muodostua vain kuprioksidin päälle koostuen Cu(II) -karbonaateista ja -sulfaateista ja vaatii jo $12 \pm 2 \mu\text{m}$ paksuisen kerroksen, jotta vihreän värin voi havaita[2].

Vihreä patina pääsääntöisesti voidaan luokitella neljäksi eri yhdisteeksi: brokantiitti ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), malakiitti ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ja antleriitti ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$)[2].

Muodostuvan patinan yhdiste riippuu ympäristötekijöistä kuten ilmansaasteiden laadusta ja kosteudesta[2]. Brokantiittia esiintyy kaupunki- ja teollisuusalueilla, erityisesti korkeilla SO_2 -pitoisilla alueilla[2]. Malakiittia muodostuu matalammilla SO_2 -pitoisilla alueilla, kunhan ilman CO_2 -pitoisuus on korkea[2]. Antleriittia muodostuu erityisesti meriympäristössä, jossa on hyvin kostea ja hapan ympäristö[2]. Posnjakite on kuparisulfaattipatinan muodostumisen ensimmäinen vaihe, josta muodostuu myöhemmin brokantiittia tai antleriittia[2].

Rikkijäämät muuttavat kuitenkin kuparin tyypillistä hapettumisen polkua. Rikkijäämien aiheuttamien kuparisulfidien muodostuminen kuparin pintaan aiheuttaa mustia tai tummanruskeita sulfidikerroksia[2]. Koska kupari reagoi rikin kanssa huomattavasti nopeammin kuin hapen kanssa, kuparin värimuutokset tapahtuvat epätasaisesti, sillä nukleatiopisteiden muodostuminen keskittyy epäpuhtaus- ja epätasaisuuskohtin[7]. Kuparisulfidi on väriltään mustaa, ja se muodostaa mustia laikkuja kuparin pintaan, joiden pinta-ala riippuu epäpuhtauksien määrästä[9].

Vaihe	Yhdiste	Väri	Väri	Kesto
1.	Kupari (Cu)	Punaruskea		Ennen
2.	Kuparisulfidi (Cu ₂ S)	Tummanharmaa		0-2 h
3.	Hapettunut kupari ja kuparisulfidi (CuO + Cu ₂ S)	Musta		> 36 h
4.	Kupari(II)sulfaattiyhdiste posnjakite (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·H ₂ O)	Vaalean vihreä		2 vko - 6 kk
4.	Kupari(II)sulfaattiyhdiste brokantiitti (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆)	Tumman vihreä		6 kk - 10 vuotta
5.	Kupari(II)sulfaattiyhdiste antleriitti (Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄)	Kirkkaan vihreä		3-10 vuotta

Kuva 5: Kuparin patinoitumisen vaiheet sulfaattipohjaiseksi patinaksi

Kuparin toimiessa galvaanisena parina kuparisulfidin kanssa, tämä kiihdyttää myös sulfidikohtien ympäröivän kuparin hapettumista, joten myös ympäröivä kupari tummuu mustaksi poikkeuksellisen nopeasti, ja tummanruskea väri vaihe jää kokonaan pois. Kuparisulfidi on väriltään tummanharmaata, ja se näkyy heti pinnalla[6]. Koska kuparisulfidi aiheuttaa ympärillä olevan kuparin poikkeuksellisen nopean hapettumisen, hapettunut pinta näyttää jo mustalta myös heti[6]. Sulfidijäämät aiheuttavat sen, että vihreä patina ei muodostu hiilidioksidipohjaisesta malakiitista, vaan sulfidipohjaisista brokantiitista tai antleriitista[6]. Toisin kuin vaaleanvihreä malakiitti, sulfidipohjaiset patinat ovat väriltään tummempia vihreitä sävyjä pois lukien posnjakite, joka on välivaihe ennen brokantiitin ja antleriitin muodostumista[2].

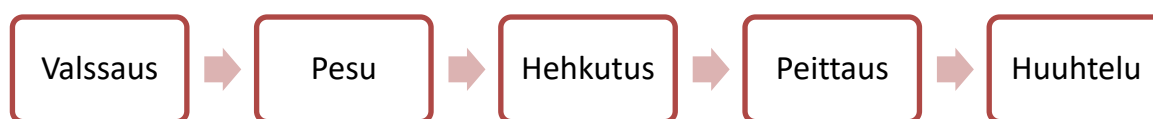
Sulfidipohjaiset patinat usein voivat koostua sekä brokantiitista ja antleriitista, sekä myös muista sulfaattipohjaisista kupariyhdisteistä[2]. Kuvasta 5 nähdään sulfaattipohjaisten patinoiden sävyeroja: brokantiitti on tummanvihreää väriltään, antleriitti on kirkkaan vihreä sekä posnjakite on vaalean vihreä. Toisin kuin karbonaattipohjainen malakiitti on tasalaatuisen vihreä väriltään, on sulfaattipohjaiset patinat spektri eri vihreän sävyjä, jotka riippuvat patinan kerrospaksuudesta ja mineraalikonsentraatioista[2]. Ensimmäisenä näkyvä posnjakite näkyy jo ohuella kerroksella (0,5–2 µm)[2]. Posnjakiten kiteet ovat luonteeltaan hyvin ohuita ja läpikuultavia, eli sen valon sironta on heikkoa[2]. Tämä aiheuttaa sille ominaisen vaalean värin. Patina syntyy nopeasti, kun Cu₂S hapettuu SO₄²⁻[2]. Posnjakiteestä sulfidikerroksen lisää hapettuessa alkaa muodostua joko brokantiittia, jonka tumman vihreä väri näkyy kerroksen ollessa 2–5 µm paksu tai antleriittia, jonka kirkkaan vihreä värin

voi havaita kerroksen ollessa 3–10 μm paksu[2]. Antleriitti vaatii pidempää ionien diffuusiota kosteissa olosuhteissa, minkä takia sillä on paksumpi kerros ennen kuin värin voi havaita[2].

3 Valssattujen tuotteiden valmistusprosessit

3.1 Valssaamon prosessit

Kuparin valmistusvaiheessa materiaali käy läpi monivaiheisen prosessin [kaava 1]. Valssaamalla prosessi alkaa valssauksella, joka on metallin muokkausprosessi, jossa metallikappale muovataan pysyvästi kuljettamalla se kahden tai useamman pyörivän telan välisen raon läpi. Nämä telat aiheuttavat puristusjännityksiä, jotka vähentävät materiaalin paksuutta ja lisäävät sen pituutta [10].



Kuva 6: Valssaamon prosessikaavio

Valssausta on kahdentyyppistä: kuuma- ja kylmävalssausta. Kuumavalssi suoritetaan ensimmäisenä, ja sen tarkoitus on vähentää kappaleen paksuutta merkittävästi. Kuumavalssauksen määritelmän mukaan metallin lämpötila ylittää uudelleenkiteytymisen lämpötilan, ja tämän aikana tapahtuu dynaamista uudelleenkiteytymistä, joten muokkauslujittumisia ei juurikaan tapahdu [10].

Kylmävalssauksen aikana kuparin lämpötila on uudelleenkiteytymistä alhaisempi, joten kuparin aiemmin muodostamat kiteet muokkaantuvat. Raekokojen pienentyessä tapahtuu muokkauslujittumista, sillä dislokaatiot pääsevät liikkumaan aiempaa vähemmän [10].

Kylmävalssauksen aikana käytetään öljyä valssien voiteluun, työtehon parantamiseksi. Voitelun avulla voidaan vähentää valssausvoimaa, ja kasvattaa työkalujen käyttöikää [11]. Valssauksen jälkeen kupari pestään pesukoneessa alkalisen pesuaineen ja mekaanisen harjan kanssa poistaen valssauksesta jääneen öljyn ja muun lian.

Hehkutus eli lämpökäsittely tehdään vielä, jotta voidaan kumota kylmävalssauksen aiheuttama muokkauslujittaminen. Hehkutuksessa kupari kuumennetaan 200–600 °C asteeseen, jossa kupari kiteytyy uudelleen. Tämän aikana kuparin muokattavuus paranee, kun raekoko kasvaa ja kupari muuttuu sitkeämmäksi. Hehkutuksen aikana pinnan kiteet muovautuvat stabiilimmaksi, tehden pinnasta vähemmän reaktiivisen. On tärkeää, että hehkutuksessa ei käytetä liian kuumaa lämpötilaa tai kestoa, sillä liian korkea lämpötila tai pitkä hehkutusaika voi aiheuttaa kuparin liiallista pehmenemistä raekokojen kasvaessa liian suuriksi. Hehkutuksen jälkeen kupari käy vielä läpi peittauskäsittelyn, jonka jälkeen kupari huuhdellaan vedellä peittausliuoksesta.

3.2 Peittausprosessi

Peittausprosessissa poistetaan metallin pinnalta hapettunut oksidikerros, sekä epäpuhtauksia ja kontaminaatioita upottamalla materiaali happokylpyyn, eli peittausliuokseen. Käytetty happo reagoi materiaalin pinnan kanssa poistaen uloimman kerroksen materiaalin pinnasta, paljastaen alta puhtaan uuden pinnan. Tämä on hyvin olennainen prosessi metallin jalostamisessa, sillä pinnalla olevat epäpuhtaudet edesauttavat metallien korrosoitumista. Peittausprosessi vaatii hienovaraisuutta, sillä liian happamien liuosten väärinkäyttö voi myös johtaa materiaalin korrosoitumiseen[12]. Vuosien saatossa on tutkittu keinoja suojella materiaalia korrosoitumiselta, ja peittausmenetelmien vaikutuksia siihen ja korroosion negatiivisia vaikutuksia onkin raporttien mukaan onnistuttu vähentämään yli 20 %[12]. Useimmiten peittausliuoksena käytetään kloorivety- tai rikkihappoa. Peittausliuoksiin lisätään myös korroosion inhibiittoreita hillitsemään hapon äkillistä vaikutusta materiaalille, jotta voidaan paremmin kontrolloida[12].

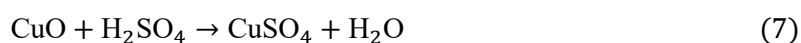
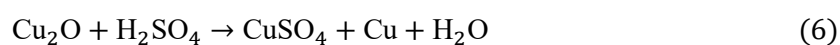
Koska peittauksen aikana jonkin verran menetetään materiaalia, on optimoitava peittausprosessi ja asetettava prosessille oikeat parametrit peittausliuoksen, inhibiittorien konsentraation sekä peittausajan suhteen[12]. Liian pitkä peittausaika, lämpötila tai hapon vahvuus johtavat materiaalin syöpymiseen, mikä tekee materiaalin pinnasta karheamman ja alttiimman korroosiolle[12]. Peittauksen aikana liuokseen kertyy jonkin verran peitattavasta materiaalista ioneja[12]. Pitoisuuden kasvaessa peittaus muuttuu epätasaiseksi ja materiaalin riski uudelleen saostumiselle kasvaa. Kun materiaali saostuu uudelleen peittauksessa, liuokseen kertyneet ionit palaavat takaisin materiaalin pinnalle muodostaen epätasaisen tumman pinnan.

Oksidien ja epäpuhtauksien poistuessa materiaalin pinnalta, alta paljastuu uusi puhdas pinta, joka on taas reaktiivinen ja altis hapettumiselle[12]. Pieni oksidikerros materiaalilla toimii passiivikerroksena, joka suojelee materiaalia korroosion lisääntymiseltä[12]. Peittaus poistaa tämän passiivikerroksen, jonka jälkeen pinta voi tummua nopeasti, ellei materiaalia jatkokäsitellä passivoimalla tai huuhtelulla peittauksen jälkeen[12]. Huonosti tehty peittaus siis voi jättää epäpuhtauksia pinnalle, karhentaa materiaalin pintaa tai aiheuttaa uudelleensaostumista[13]. Tämä kaikki lisää materiaalin korroosioherkkyyttä ja voi aiheuttaa katodisoitumista ja pistekorroosiota[12].

Peittauksen jälkeen huuhtelu on hyvin kriittinen vaihe korroosion estämiseksi. Peittausliuos itsessään on syövyttävää, joten materiaali pitää huuhdella huolellisesti, ettei pinnalle jää happojäämiä tai materiaalista liuenneita ioneja. Mikäli huuhtelun jälkeen pinnalle jää vielä epäpuhtauksia, ne voivat materiaalin pinnalla muodostaa galvaanisia mikropareja aiheuttaen taas pistekorroosiota[9]. Pinnalle jääneet epäpuhtaudet myös voivat estää passivointikalvon muodostumista edesauttaen korrosoitumista[9].

3.3 Rikkihapon käyttö

Kuparin peittausliuoksena käytetään yleisimmin rikkihappoa. Toisin kuin teräksen peittaukseen käytetty vetykloridi (HCl), rikkihappo (CuSO₄) muodostaa stabiilin peittausprosessin eikä jätä haitallisia ioneja kuparin pintaan[14]. Vetykloridia ei suositella käytettäväksi kuparin peittaukseen, sillä siitä muodostuvat pienet kloridi-ionit tarttuvat huokoisen kuparin pintaan aiheuttaen voimakasta pistekorroosiota. Rikkihappo poistaa tasaisesti kuparin oksidikerroksen paljastaen puhtaan kuparipinnan, johon muodostuu suojaava passiivikerros parantaen kuparin pitkäaikaista korroosionkestoa. Kuparioksidi ja kuprioksidi reagoivat rikkihapon kanssa alla olevien kaavojen mukaisesti muodostaen kuparisulfaattia, vettä ja kuparioksidin tapauksessa myös kuparia.



Kuten yllä olevista kaavoista nähdään, kuparioksidit liukenevat rikkihappoon muodostaen kuparia, kuparisulfaattia sekä vettä[15]. Kuparin pinnalla olevat lämpökäsittelyn, valssauksen ja säilytyksen aikana muodostuneet oksidit poistuvat. Koska puhdas kupari liukenee hyvin hitaasti rikkihappoon, on peittausprosessi hyvin hallittavissa[15]. Peittauksen aikana rikkihappoon kuitenkin liukenee jonkin verran kuparia, mikä kiihdyttää metallikuparin liukenemista[16]. Kuparin liialliseen liukenemiseen liittyy myös saostumisen kasvava riski[13]. Kuparipitoisuuden ylittäessä kriittisen rajan, kupari-ionit hajoaa takaisin metalliseksi kupariksi, eli saostuu takaisin kuparin pintaan[13]. Kuparin konsentraation kriittinen raja rikkihappoliuoksessa on 100 mg/L[17]. Tämä näkyy kuparin epätasaisena ruskeana värjäytymänä[13]. Lisäksi pinnalle saostunut pinta on hyvin epätasaista ja karheaa, mikä myös edesauttaa kuparin korrooitumista. [15]

Rikkihappoa pystytään hyvin pitkälti uudelleenkäyttämään regeneroimalla, eli palauttamaan käyttökelpoiseksi talteenottamalla pois liuenneet metallit kuten kupari[18]. Regeneroinnilla kuitenkin ei voida saada 100% liuenneista metalleista talteen, joten saman rikkihapon pitkäaikainen käyttö nostaa myös saostumisen riskiä[18].

4 Yhteenveto

Kuparilla on hyvin merkittävä rooli teollisuudessa jo 11 000 vuoden ajan. Kupari jalometallina hapettuu hyvin heikosti, minkä takia sillä on erinomainen korroosionkestävyys. Hapettua kupari vaatii hyvin pitkän ajanjakson, vahvan hapettimen. Hapettunut kupari voidaan pääsääntöisesti jakaa kahteen reaktiotuotteeseen: kuparioksidi (Cu_2O) ja kuprioksidi (CuO), joista kuparioksidi on hapettuneen kuparin ensisijainen muoto. Hapettumisen laatuun vaikuttaa aika, lämpötila, ulkoinen ilmanpaine sekä pinnan kiderakenteiden suuntautuminen. Normaalisti kuparin hapettuu järjestyksessä $\text{Cu} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO}$, mutta kuprioksidia voi muodostua suoraan kuparin pinnalle poikkeuksellisissa olosuhteissa.

Koska rikki toimii vahvana hapettimena, se reagoi kuparin kanssa paljon voimakkaammin kuin happi. Tämä vaikuttaa vahvasti kuparin korroosioikäyttyymiseen, kun rikkikemikaalit muodostavat epätasaisen ja huokoisen kuparisulfidikerroksen kuparin pinnalle. Kuparisulfidi toimii galvaanisena parina kuparin kanssa, mikä kiihdyttää kuparin korrosoitumista. Pienet rikkijäämät kuparin pinnalla muodostavat siis useita galvaanisia nanosaarekkeitä, mikä aiheuttaa pistekorroosiota.

Kuparisulfidi muodostuu hyvin nopeasti ja on väriltään tumman harmaa. Rikkijäämät siis muuttavat kuparin väriä myös hyvin nopeasti, ja epähuolellinen huuhtelu voi muuttaa kuparin väriä nopeammin, kuin sen pitäisi muuttua. Patinoituessa kuparin pintaan muodostuu joko karbonaatti- tai sulfaattipohjaista patinaa. Karbonaattipohjainen patina eli malakiitti on tasaisen vaaleanvihreä väriykseltään, kun sulfaattipohjaiset patinat voivat olla sekoitus hyvin vaaleanvihreästä niin tummaan vihreään riippuen mineraalikonsentraatiosta ja patinakerroksen paksuudesta.

Rikkijäämiä kuparin pinnalle jää ensisijaisesti peittausprosessista, jossa peittausliuoksena käytetään rikkihappoa. Kuparimetalli liukenee rikkihappoon hyvin hitaasti, jonka takia rikkihappo on hyvä kemikaali kuparin peittaukseen. Kuitenkin peittauksen aikana kuparia liukenee jonkin verran peittausliuokseen, ja noussut kuparikonsentraatio kiihdyttää kuparimetallin liukenemistä. Kun kuparin konsentraatio nousee liian korkeaksi liuoksessa, alkaa kupari saostumaan takaisin kuparimetallin pintaan. Tämä myös vaikuttaa kuparin hapettumiseen ja visuaalisuuteen. Saostunut kupari on väriltään tumman ruskeaa, ja uusi epätasainen karkea pinta kiihdyttää kuparin korrosoitumista.

Kuparin epähaluttuihin värin muutoksiin vaikuttavat siis pinnalle jääneet epäpuhtaudet kuten rikki, lämpötila tai peittauksen aikana tapahtunut saostuminen. Prosessin jälkeen väriin vaikuttavat tekijät ovat lämpötila, ilmansaasteet, ja -kosteus.

Lähteet

- [1] C. Gattinoni ja A. Michaelides, "Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides", *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, nro 3, s. 424–447, marras 2015, doi: 10.1016/j.surfrep.2015.07.001.
- [2] C. Leygraf, T. Chang, G. Herting, ja I. Odnevall Wallinder, "The origin and evolution of copper patina colour", *Corros. Sci.*, vol. 157, s. 337–346, elo 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.05.025.
- [3] C. Gattinoni ja A. Michaelides, "Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides", *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, nro 3, s. 424–447, marras 2015, doi: 10.1016/j.surfrep.2015.07.001.
- [4] X.-Y. Cui, F. Shen, Z.-X. Zhang, G.-G. Chang, ja L.-L. Ke, "Contact oxidation corrosion analysis via a mechano-chemical coupled model", *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 306, s. 110829, marras 2025, doi: 10.1016/j.ijmecsci.2025.110829.
- [5] Z. Qu, X. Wang, X. Shen, ja H. Zhou, "Study of the Cu(111) Surface by Scanning Tunneling Microscopy: The Morphology Evolution, Reconstructions, Superstructures and Line Defects", *Nanomaterials*, vol. 12, nro 23, s. 4278, tammi 2022, doi: 10.3390/nano12234278.
- [6] "Appendix E: The Atmospheric Corrosion Chemistry of Copper", teoksessa *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, s. 290–301. doi: 10.1002/9781118762134.app5.
- [7] N. Savjani ym., "Tribology of Copper Metal Matrix Composites Reinforced with Fluorinated Graphene Oxide Nanosheets: Implications for Solid Lubricants in Mechanical Switches", *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 6, nro 10, s. 8202–8213, touko 2023, doi: 10.1021/acsanm.3c00399.
- [8] A. Baghdasaryan ja T. Bürgi, "Copper nanoclusters: designed synthesis, structural diversity, and multiplatform applications", *Nanoscale*, vol. 13, nro 13, s. 6283–6340, huhti 2021, doi: 10.1039/D0NR08489A.
- [9] K. U. Gamagedara ja D. Roy, "Tribo-Electrochemical Considerations for Assessing Galvanic Corrosion Characteristics of Metals in Chemical Mechanical Planarization", *Electrochem*, vol. 6, nro 2, s. 15, kesä 2025, doi: 10.3390/electrochem6020015.
- [10] O. Ikumapayi, E. Akinlabi, P. Onu, ja A. Olatunji, "Rolling operation in metal forming: Process and principles – A brief study", *Mater. Today Proc.*, vol. 26, s. 1644–1649, kesä 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.343.
- [11] V. Q. Chan, R. L. Shatalov, V. H. Pham, ja X. H. Huynh, "Investigating the Effectiveness of Roll Lubricants in Cold Rolling of Copper Bands in Industrial Two-High Rolling Mill 175 × 300", *Metallurgist*, vol. 66, nro 5, s. 663–671, syys 2022, doi: 10.1007/s11015-022-01374-3.
- [12] C. A. Crişan, E. C. Timiş, ja H. Vermeşan, "PickT: A Decision-Making Tool for the Optimal Pickling Process Operation", *Materials*, vol. 16, nro 16, s. 5567, tammi 2023, doi: 10.3390/ma16165567.

- [13] M. Mokmeli, B. Wassink, ja D. Dreisinger, "Equilibrium cuprous concentrations in copper sulfate–sulfuric acid solutions containing 50–110 g/L Cu⁺ 2 and 10–200 g/L H₂SO₄ at 50–95 °C", *Hydrometallurgy*, vol. 121–124, s. 100–106, kesä 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.03.010.
- [14] I. Park, K. Yoo, R. D. Alorro, M. Kim, ja S. Kim, "Leaching of Copper from Cuprous Oxide in Aerated Sulfuric Acid", *Mater. Trans.*, vol. 58, nro 10, s. 1500–1504, 2017, doi: 10.2320/matertrans.M2017147.
- [15] H. Cui, Z. Lin, K. Zhu, G. Cheng, X. Wu, ja R. Zheng, "Effect of surface corrosion on the zeta potential of copper in acidic solutions", *Surf. Interfaces*, vol. 54, s. 105291, marras 2024, doi: 10.1016/j.surfin.2024.105291.
- [16] K. Yoo, Y. Park, S. Choi, ja I. Park, "Improvement of Copper Metal Leaching in Sulfuric Acid Solution by Simultaneous Use of Oxygen and Cupric Ions", *Metals*, vol. 10, nro 6, s. 721, kesä 2020, doi: 10.3390/met10060721.
- [17] E. Karakaya, M. S. Aras, M. Erdoğan, S. Ç. Karagül, M. K. Ersoy, ja İ. Karakaya, "An Electrochemical Procedure for Copper Removal from Regenerated Pickling Solutions of Steel Plants", teoksessa *Energy Technology 2018*, Z. Sun, C. Wang, D. P. Guillen, N. R. Neelameggham, L. Zhang, J. A. Howarter, T. Wang, E. Olivetti, M. Zhang, D. Verhulst, X. Guan, A. Anderson, S. Ikhmayies, Y. R. Smith, A. Pandey, S. Pisupati, ja H. Lu, Toim., Cham: Springer International Publishing, 2018, s. 275–281. doi: 10.1007/978-3-319-72362-4_24.
- [18] A. Merkel, L. Čopák, L. Dvořák, D. Golubenko, ja L. Šeda, "Recovery of Spent Sulphuric Acid by Diffusion Dialysis Using a Spiral Wound Module", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, nro 21, s. 11819, loka 2021, doi: 10.3390/ijms222111819.