

---

Une précieuse qualité du métal rouge et de ses alliages, et par laquelle ils se révèlent des métaux d'art par excellence, c'est cette faculté qu'ils ont de se patiner soit naturellement, soit artificiellement, en prenant suivant les circonstances des teintes d'une infinie diversité.

A la demande de nombreux lecteurs, nous nous sommes fréquemment occupés de ces questions, notamment dans les numéros suivants :

*La patine du cuivre, du laiton et du bronze*, Janvier 1929.

*Le brunissage du cuivre*, n° 33, 30 juin 1930.

*La coloration du cuivre et du laiton*, n° 5, 30 janvier 1933.

*La patine des toitures en cuivre*, n° 134, 15 septembre 1934.

*Le développement rapide de la patine sur le cuivre*, n° 138, 15 novembre 1934.

*La coloration du cuivre, du laiton et du bronze*, n° 142, 15 janvier 1935.

En outre, une partie importante de nos études sur l'esthétique du cuivre et de ses alliages (publiées en 1929-1930) et de celle sur la statuaire de grandes dimensions, en cuivre martelé (n° 41, 30 octobre 1935) est consacrée aux patines.

Enfin, des cas particuliers du même sujet ont fréquemment été traités dans nos rubriques « À travers la technique » et « Le Courrier de nos Lecteurs ».

Comme nous avons la preuve que sous ceux qui emploient les métaux cuivreux, continuent à s'intéresser vivement aux patines, nous avons demandé à notre excellent collaborateur M. A. Chaplet, Ingénieur Chimiste, de faire une étude d'ensemble de la question, étude que l'on trouvera ci-après.

« Cuivre et Laiton ».

---

# Les Patines Du Cuivre et de ses Alliages

*Par A. CHAPLET, Ingénieur Chimiste.*



## DÉFINITIONS.

### Ce que disent les dictionnaires.

Les mots patine, patiner, patinage, dans le sens où nous les employons ici sont relativement nouveaux dans la langue. On ne trouve en effet dans le vieux dictionnaire que le verbe patiner mais avec des sens différents.

La première définition du mot patine (dans le sens coloration d'un métal) que nous avons vue en français est celle de la fameuse Encyclopédie publiée sous la direction de Diderot. (1765) par laquelle on voit qu'il s'agit alors d'un néologisme. « Il n'y a point de mot français pour exprimer cette belle et brillante couleur de vert-de-gris que le cuivre ne prend pas toujours... les Italiens la nomment patina comme on ose ici le faire d'après eux.

L'emploi de ce mot se généralisa rapidement : dans sa *Minéralogie* (1783), le célèbre naturaliste Buffon emploie le mot : "il se forme sur l'airain une espèce de rouille verdâtre : c'est, à la vérité, du vert-de-gris, mais qui, s'étant formé très lentement, et se trouvant mêlé d'une portion d'étain, produit cet enduit que l'on appelle patine".

Le dictionnaire de la langue française de Littré mentionne outre les sens précédents de "patiner", le sens que nous donnons ici à ce verbe "Donner la couleur de la patine" et donne de ce dernier mot la définition suivante : carbonate vert de bronze qui se forme sur les statues et les médailles de l'antiquité et qui leur sert en quelque sorte de vernis, altérant les surfaces et produisant un épaissement.

La définition des éditions modernes du dictionnaire de l'Académie française laquelle ignore le verbe dérivé est évidemment inexacte : " patine, vert-de-gris noirâtre qui se forme sur les statues et les médailles de bronze de l'antiquité, et qui leur sert en quelque sorte de vernis ».

Enfin, dans leur Dictionnaire général... (1890), Hentzfeld et Darmesteter, définissent la patine «oxydation verdâtre qui s'est formée avec le temps sur les statues, les vases ou les médailles antiques de bronze», mais ils ajoutent un sens étendu : «sorte de poli que le temps donne aux statues, aux tableaux, aux ivoires...». Des définitions analogues avaient été données dans les dictionnaires divers de Larousse.

Aucune de ces définitions ne sauraient contenter le technicien : on connaît main-

tenant — depuis peu il est vrai — la nature exacte des patines, lesquelles ne sont ni des «oxydations» ni des «vert-de-gris». C'est pourquoi nous proposons de substituer aux explications précédentes une autre qui réponde mieux à nos connaissances de la nature du patinage.

### Une définition plus exacte.

Si nous considérons exclusivement les patines de surfaces métalliques, il nous faudra pour que la définition soit exacte, qu'elle élimine d'une part les colorations produites par peinture ou vernissage, d'autre part celles qui résultent d'une métallisation superficielle produite par dépôt électrolytique ou non<sup>1</sup>, enfin les colorations dues à l'apport extérieur de composés métalliques fixés sans modification chimique comme c'est le cas dans la nielle.

Tenu compte de ces exigences, nous pouvons énoncer cette définition : *la patine d'un métal est sa coloration superficielle, d'éclat non métallique, qui résulte de la présence d'un enduit relativement tenace formé par attaque du métal lui-même.* Ces termes nous permettraient d'inclure dans le patinage les traitements comportant un dépôt d'arsenic, de platine ou autres éléments ne provenant pas évidemment du métal patiné, mais produit, par décomposition d'un sel contenant la mixture à patiner, en raison de l'attaque du métal.

### Classification des patines.

C'est par centaines qu'il faut compter les procédés mis en œuvre pour le patinage du cuivre et de ses alliages : une classification est donc absolument indispensable pour ordonner toute étude d'ensemble. Mais sur quoi baser cette classification ?

Si nous nous plaçons du point de vue esthétique, c'est la COULEUR qui nous

<sup>1</sup>On ne peut considérer non plus comme des variétés de patinage la *shéradisatiun*, la coloration consistant à déposer un métal (zinc dans le premier cas, aluminium dans le second) le plus souvent en faisant agir un bain chaud (mais non liquide) de poudres du métal à déposer. Par contre la *parkérisation* et la *bonderisation* des métaux ferreux soumis à l'action d'une solution d'acide phosphorique ainsi que la *protalisation* de l'aluminium dans une solution alcaline de sels divers, sont bien des procédés de patinage. Enfin les procédés de métallisation au trempé, si nombreux tant pour le cuivrage que pour l'argenture et la dorure des alliages cupriques, se différencient du patinage par ce fait qu'ils donnent des revêtements à éclat métallique.

servira pour différencier surtout les divers genres de patinage en noir, en vert, en brun...

Si nous nous plaçons du point de vue chimie, c'est la COMPOSITION des patines qui nous intéressera surtout et nous distinguerons les patines oxydées, carbonatées, sulfatées...

Si nous tenons compte de la FORMATION des patines, nous classerons ces dernières en patines naturelles et patines artificielles, les premières résultant de l'action des intempéries, de l'air, du sol, pendant un temps prolongé; les secondes ayant été rapidement obtenues par mise en œuvre de réactifs convenables.

Enfin nous pourrions nous placer au point de vue CHROMOGENIE et cela nous amènerait à distinguer deux groupes de patines : les unes formées de couches opaques, le plus souvent assez épaisses, ayant chacune le même coloris (plus ou moins foncé d'ailleurs); les autres formées de couches translucides très minces donnant lieu à des phénomènes d'interférences et dont les couleurs, essentiellement variables, sont fonction de l'épaisseur de la patine.

Comme on ne patine le cuivre et ses alliages que pour obtenir des nuances plus agréables à l'œil, nous classerons les procédés de patinage d'après les couleurs qu'ils permettent de donner au métal. Mais comme ces colorations, et la façon de les obtenir, et leur valeur de stabilité, tout cela dépend le plus souvent de la composition, nous étudierons avant tout, de façon sommaire d'ailleurs, la composition chimique des patines.

## CHIMIE DES PATINES.

### Influence de la composition du métal.

Ce qui rend si délicate l'application des formules de patinage, ce qui fait que les praticiens qui tentent d'appliquer une recette pour la première fois échouent si souvent, c'est que la composition du métal traité joue souvent un grand rôle dans le processus de formation de la patine. Avec le cuivre rouge, la question est assez simple, mais elle se complique dans le cas des laitons et si l'on patine des bronzes, il est souvent difficile de juger à priori quels résultats on obtiendra.

Selon B. Setlig les bronzes contenant 10 % d'étain donneraient les plus belles patines, la présence de 3 % de plomb et de faibles quantités de zinc ne nuisant pas à

leur formation.

Une teneur trop forte en zinc donne souvent lieu à l'obtention de patines peu consistantes et d'aspect peu flatteur. D'ailleurs, la composition de la patine ne correspond pas directement à celle du métal : par exemple, lors même que le cuivre prédomine dans l'alliage, l'enduit des statues simplement patinées à l'air n'en contient qu'une faible proportion, les chlorures oxychlorures et oxycarbonates cupriques qui se forment étant solubles dans l'eau, et par conséquent entraînés par les pluies.

Sur cuivre rouge, on obtient en général, d'après Vernon, plus facilement la patine naturelle comme les patines artificielles, sur métal commercial contenant des traces d'arsenic que sur métal chimiquement pur.

### Constituants des patines.

L'étude de l'influence des composés de l'alliage sur la composition de la patine nous amène naturellement à examiner la nature des constituants de cette patine. Nous trouverons dans tes patines de cuivre et de ses alliages :

- des *oxydes* (patines obtenues par chauffage, patines naturelles);
- des *carbonates* (patines résultant des intempéries, patines artificielles);
- des *sulfures* (patines noires des bains sulfureux ou sulfhydriques);
- des *sulfates* (patines formées naturellement à l'air);
- des *chlorures* (patines formées sous l'action de l'eau marine);
- des *éléments simples* (dépôts d'antimoine, de platine...).

Les oxydes stables du cuivre, formes auxquelles se ramènent spontanément les autres combinaisons oxydées sont l'oxydure ( $\text{CuO}_2$ ) et l'oxyde ( $\text{CuO}$ ). Le premier, rouge est inaltérable à l'air; il peut donner un hydrate et se combiner à l'ammoniaque pour former un produit incolore bleuissant à l'air. L'oxyde, noir ou très foncé, assez hygrométrique, est soluble dans l'ammoniaque.

L'étain des bronzes ne donne dans les conditions ordinaires que du bioxyde (acide stannique :  $\text{SnO}_2$ ), blanc ou vert, formant des stannates cupriques (vert) et de plomb (blanc).

L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), est une poudre blanche dont l'hydrate se dissout dans l'ammoniaque. Quant au plomb, il peut donner par simple exposition à l'air du

sous oxyde noir ( $Pb_2O$ ) ; le minium rouge ( $Pb_2O_3$ ) se produit parfois naturellement par décomposition du carbonate; le peroxyde ( $PbO_2$ ) se forme spontanément en même temps que le carbonate sous l'action de l'air humide en présence des vapeurs ammoniacales.

Des carbonates de cuivre pouvant exister dans les patines, notons un hydrocarbonate bicuprique vert ( $CO_3Cu$ ,  $Cu O H_2O$ ) qui forme la malachite; et l'hydrocarbonate sesquieuprique bleu ( $2 CO_3Cu$ ,  $Cu H_2O_2$ ) constituant l'azurite naturelle et les «cendres bleues» artificielles.

Il existe deux sulfures de cuivre bien déterminés : le sulfure cuivreux  $Cu_2S$  ou protosulfure de cuivre, gris jaunâtre existant à l'état natif sous la forme de chalcocine; le sulfure cuivrique  $CuS$  bleu qui dans la nature forme la covelline. Mais on connaît en outre des polysulfures ainsi que les sulfures doubles de cuivre et de fer constituant les masses rougeâtres connues en minéralogie sous les noms bornite, érubescite, phillipsite.

Notons enfin que soumis à l'action d'une solution aqueuse de polysulfure d'ammonium, le métal se recouvre d'une couche brun noir intérieurement (mais bleu noir extérieurement) formée de sulfure cuivrique  $CuS$  qui change petit à petit d'aspect par suite de la conversion du sulfure cuivrique en protosulfure  $Cu_2S$  formant de petites aiguilles métalliques gris acier.

Le sulfate cuprique ordinaire, très soluble dans l'eau, ne peut évidemment former de patines, mais il existe plusieurs sulfates basiques, dont l'un, du type  $SO_4Cu$ ,  $3 Cu (OH_2)$  paraît être le constituant principal des patines vertes se formant naturellement sur les tôles en cuivre des toitures, au moins lorsque les édifices ne sont pas à proximité de la mer<sup>2</sup>.

En effet, dans ce dernier cas, la patine verte naturelle qui se forme est surtout constituée par un chlorure basique de cuivre. Outre le chlorure cuivrique,  $CuCl_2$  et son hydrate, tous deux très solubles dans l'eau, il existe en effet un chlorure cuivreux  $Cu_2Cl_2$ , insoluble et incolore, qui verdit à l'air et d'assez nombreux oxychlorures : celui pouvant exister dans les patines nous paraît être  $CuCl_2$ ,  $3 CuO$  qui sous ses formes hydratées constitue le

minéral dit atakamite et le pigment dit vert Brunswick,

### Les agents de la patine.

Ils varient à l'infini lorsqu'il s'agit des patines artificielles, mais pour les patines naturelles, la question est naturellement moins complexe, puisqu'il ne peut jamais s'agir que de l'air, de terre et d'eau.

L'état du milieu joue le plus grand rôle dans la formation des patines. Setlig a constaté ainsi que pour les statues par exemple modernes, un air humide mais pur, coagissant à de fortes variations de température et à des intempéries bien marquées, provoque un beau patinage. Dans les villes, l'air souvent chargé, de traces d'acide sulfureux, d'hydrogène sulfuré, de particules de suie et de matières goudronneuses, exerce une action défavorable et provoque la formation de patines noires à l'aspect désagréable. Les climats trop rudes à fortes gelées sont défavorables à la formation des patines : celles-ci s'écaillent pendant l'hiver, et le métal est attaqué à nouveau chaque année aux endroits ainsi non protégés. Des observations analogues sur l'influence du climat avaient été faites par les anciens qui remarquèrent en particulier que les statues conservées à Delphes différaient à leur avantage des bronzes placés dans d'autres régions. Plutarque disserte longuement sur cette « subtilité » spéciale de l'air de Delphes, qu'expliqua très, rationnellement M. de Yillenoisy : « Le climat de Delphes présente tous les caractères des climats de montagne : d'une saison à l'autre les écarts de température y sont considérables, il devient humide après avoir été très sec... »<sup>3</sup>. Ce sont là toutes conditions qui favorisent le patinage, comme l'ont constaté les techniciens modernes.

Les principaux agents capables de provoquer la décomposition des constituants du bronze sont l'oxygène, surtout en présence d'humidité, l'ozone, qui agit même à sec, le soufre sous ses combinaisons gazeuses d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux, l'ammoniacque et le gaz carbonique. L'eau n'intervient guère vraisemblablement que comme véhicule. Pour les objets enfouis dans le sol, il peut y avoir attaques par des matières organiques sous leurs diverses formes acides (humates, urates...) et par les matières minérales en dissolution dans l'eau (chlorure de

<sup>2</sup> Ces faits furent surtout mis en lumière par Freeman et Kirby dont les recherches furent exposées dans Cuivre et Laiton (n° du 15 septembre 1934).

<sup>3</sup> Revue archéologique, 1896.

sodium, nitrates, sels ammoniacaux...).

Les éléments de l'alliage s'unissent parfois isolément à l'agent minéralisateur pour former un oxyde, un sulfure, un carbonate, un mélange de ces composés. Mais le plus souvent, le processus est bien autrement complexe, les composés formés d'abord réagissant ensuite les uns sur les autres. L'étain oxydé donnera par exemple des stannates de cuivre, de plomb ou de zinc. La difficulté d'analyser le mécanisme de telles réactions est d'autant plus grande que les alliages anciens sont très complexes; cela rend possible la coexistence d'un nombre très élevé de phases. D'autre part, les transformations sont généralement très longues, et on ne peut ainsi, pour les étudier, tenter leur reproduction au laboratoire. Voici néanmoins les quelques réactions dont on a pu sûrement caractériser au cours du patinage naturel des bronzes.

Le *soufre*, surtout sous forme d'hydrogène sulfuré, très répandu partout où il y a des matières organiques en décomposition, attaque le cuivre, le plomb et la plupart des métaux en donnant des sulfures généralement noirs (à noter toutefois que le sulfure de zinc est blanc). L'*ammoniacque* peut agir de plusieurs façons : elle prépare et facilite l'hydratation, elle est un dissolvant très énergique, surtout pour le cuivre, enfin elle forme des sels doubles. C'est surtout, comme nous le verrons, ce dernier rôle qui est souvent joué dans la formation des patines.

L'*acide carbonique*, qui existe toujours en quantité relativement notable dans l'air et dans le sol, est un minéralisateur extrêmement puissant. En présence de l'humidité, il attaque le cuivre, le plomb, le fer ; aussi, presque tous les oxydes formés par attaque du métal à l'air, contiennent-ils toujours une proportion notable de carbonate. Le cuivre peut donner un carbonate bibasique hydraté bleu ( $2\text{CuO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), poudre volumineuse dont la formation provoque une rapide désagrégation du métal. Par déshydratation, on a la «malachite» verte ; quant à la malachite bleue, c'est un *sesquicarbonate*.

Les anciens, notamment Aristote et Plutarque avaient remarqué l'influence favorable exercée par les corps gras sur la formation des patines. Leur action fut définitivement mise en lumière par les essais de la Société d'Encouragement à

l'Industrie de Berlin<sup>4</sup>. Des bustes de bronze furent placés dans un jardin public pendant plusieurs années et l'on constata que les mieux patinés avaient été périodiquement graissés.

Ce fait est sans doute à rapprocher de celui signalé par M. Georges Salles, conservateur des arts asiatiques au Musée du Louvre, à propos de certaines patines spéciales ne pouvant être obtenues que peu à peu, par un long usage des objets en bronze. Il cite ce fait en exemple : l'ingénieur Karlbeck, possédant un bronze chinois resté longtemps enfoui et brisé en plusieurs morceaux, confia l'un d'eux à son boy, avec mission de le manipuler longuement chaque jour. Il obtint ainsi, peu à peu, l'aspect sombre et luisant, tout spécial, qui caractérise nombre de bronzes asiatiques anciens<sup>5</sup>. On ne peut en effet expliquer ce résultat des attouchements que par une action de la matière grasse imprégnant naturellement la peau.

## PATINES GRISES ET NOIRES.

### Principe d'obtention.

Comme l'indique l'expression patines oxydées, nom qu'on leur donne parfois, d'ailleurs à tort, elles peuvent être obtenues par oxydation, le chauffage à l'air suffisant pour produire une très légère attaque du métal et une action beaucoup plus énergique pouvant être obtenue en faisant agir un bain ammoniacal contenant du carbonate basique de cuivre. Mais on en provoque souvent la formation par d'autres moyens : mince dépôt d'antimoine d'argent ou de platine, sulfuration par action du gaz sulfureux ou de bains sulfurés.

Les patines noires de bronzes modernes ont donc des compositions très diverses. Pour ce qui concerne les patines naturelles, en particulier celles des bronzes antiques, il semble que les patines noires doivent être considérées comme dérivées des patines vertes ordinaires, surtout celles à couche sous-jacente rouge d'oxyde de cuivre : elles seraient donc à base de sels basiques cupriques. Quant aux patines noires homogènes, elles seraient formées par des oxydes et des sulfures de cuivre et de plomb. Les patines noires sont surtout fréquentes sur les bronzes au plomb, ce qui explique leur rareté sur les bronzes grecs, à l'inverse de ce qui se

<sup>4</sup> Poggendorf's Annalen 1870

<sup>5</sup> Beaux-Arts 1936

constate sur les bronzes romains. Les patines noires des bronzes japonais diffèrent totalement des précédentes, elles sont obtenues artificiellement par recuit, et constituées par une couche très mince d'oxyde.

#### Patines oxydées.

Pour opérer par chauffage, on enduit d'abord de suif les pièces à noircir, puis on les expose à la flamme d'une torche de résine. Essuyer finalement pour enlever le dépôt produit par la fumée.

On obtient des patines plus corsées et de coloration plus régulière en opérant au trempé dans un bain préparé au moment de remploi avec :

- A ► Carbonate cuprique \_\_\_\_\_ 225 g
- A ► Ammoniaque à 26 % \_\_\_\_\_ 560 cc
- B Eau à 65° C \_\_\_\_\_ 4540 cc
- C Carbonate sodique cristallisé 100 g

Ajouter la solution A au liquide B puis faire dissoudre C. On emploie la mixture chaude en remuant continuellement, la température la meilleure étant de 65°C. Le traitement concerne le laiton : sur les alliages cupriques contenant plus de 85 % de cuivre, on obtient de moins bons résultats.

On peut aussi opérer à froid, en immergeant les pièces dans un bain contenant :

- Nitrate de cuivre \_\_\_\_\_ 100 g
- Ammoniaque (d = 0,96) \_\_\_\_\_ 200 g

Selon la durée du traitement, la nuance varie du brun au noir profond. On peut si besoin l'éclaircir en plongeant dans l'acide chlorhydrique dilué.

#### Patines sulfurées.

Sur cuivre rouge, on peut obtenir un noir mat en baignant dans une solution composée de :

- Sulfure de potassium \_\_\_\_\_ 2 g
- Chlorate de sodium \_\_\_\_\_ 2 g
- Eau \_\_\_\_\_ 100 g

On obtient rapidement un beau noir, mais qui après séchage s'écaille très facilement et qu'on ne peut conserver qu'en vernissant le métal avec précaution. En employant ce bain dilué de neuf fois son volume d'eau, on obtient une action plus lente, une patine d'un noir moins profond; mais la solidité au frottement est très notablement améliorée. La solution ne donne absolument rien sur le laiton.

Sur laiton, on obtient un gris très brillant, à reflets changeants, en plongeant le métal dans un bain bouillant composé de :

- Sulfate de cuivre \_\_\_\_\_ 7 g
- Hyposulfite de soude \_\_\_\_\_ 5 g
- Carbonate de potassium \_\_\_\_\_ 2 g
- Eau \_\_\_\_\_ 100 g

L'immersion doit être courte. Dès que la teinte désirée est obtenue (en laissant plus longtemps, on aurait des gris à reflets moins jolis), on rince à l'eau et laisse sécher.

Un noir à reflets bleuâtres sera donné par action du bain préparé avec :

- Hyposulfite de soude \_\_\_\_\_ 80 g
- Acétate de plomb \_\_\_\_\_ 30 g
- Eau \_\_\_\_\_ 1500 g

L'eau doit être chaude (82°C) et le bain employé à la température de 80-85°C.

#### Patines à dépôt d'éléments non cupriques.

Les noirs *platinés* formés par un dépôt du métal précieux précipité d'une solution aqueuse de bichlorure, ont de très belles teintes; ils ne sont pas bien solides au frottement. Pour avoir un beau noir mat sur cuivre, laiton, bronze, on emploie une solution de bichlorure de platine à 3 grammes par litre d'eau. On laisse l'objet pendant environ une minute dans le bain à température ordinaire; si on le laisse plus de sept minutes, non seulement le noir n'est pas plus vif, mais la couche colorée de platine réduit tend à s'écailler. Le ton obtenu est, plutôt qu'un véritable noir, un gris très foncé, à reflets métalliques bleuâtres; on obtient une nuance plus régulière sans ces reflets en recouvrant d'une couche de vernis.

Pour jasper cuivre et laiton en noir, il suffit de projeter sur la surface métallique bien nettoyée des gouttelettes d'une solution aqueuse de bichlorure de platine à 5 %, qu'il convient de légèrement aciduler par l'acide chlorhydrique (4 à 5 gouttes par décilitre). On opère soit comme font les relieurs pour le jaspage des tranches, avec un pinceau brosse frottant sur un morceau de toile métallique placé au-dessus de la surface à décorer; soit comme pour la peinture à la «bruite», mais en employant alors un pulvérisateur à tubes de verre (le métal serait attaqué). On peut en interposant des caches de papier ou de feuilles diverses desséchées, réserver des parties non jaspées et en former des ornements de tous genres.

Les patines à l'argent sont faciles à obtenir sur cuivre, laiton, bronze, du moment qu'il s'agit d'objets de dimensions relativement grandes, tandis qu'elles ne peuvent être recommandées pour le trai-

tement des petites pièces en masse.

Préparer tout d'abord les deux solutions suivantes :

- a) Eau \_\_\_\_\_ 30 g  
Azotate de cuivre  
( nitrate de Cuivre ) \_\_\_\_\_ 30 g
- b) Eau \_\_\_\_\_ 30 g  
Azotate d'argent  
( nitrate d'argent ) \_\_\_\_\_ 30 g

Mélanger ensuite dans une petite cuve de grès pour avoir le bain de patinage :

- Eau \_\_\_\_\_ 3 parties  
Solution a \_\_\_\_\_ 2 parties  
Solution b \_\_\_\_\_ 1 partie

Badigeonner alors la pièce bien décapée, et chauffée vers 100°C avec la mixture en appliquant celle-ci bien uniformément à l'aide d'un pinceau. Passer au besoin plusieurs couches de cette solution et laisser sécher l'objet, qui, une fois sec, paraît d'abord recouvert d'une poussière verdâtre, puis prend une coloration noire uniforme. Laisser refroidir l'objet et le brosser pour enlever toute matière pulvérulente qui adhère encore. La patine est alors bien uniforme et très adhérente.

Pour accentuer le noir, on peut soit vernir ou cirer la surface, soit plonger l'objet dans un bain froid de foie de soufre (composé de 60 grammes de sulfure de potassium ) et 5 litres d'eau). A la sortie de ce bain l'objet n'est pas rincé, mais chauffé tel quel, soit à l'étuve, soit sur la plaque chauffante dont parlé plus haut.

On peut enfin, après séchage et refroidissement, vernir ou cirer : la patine est alors d'une extrême solidité<sup>6</sup>. Les patines antimoniées sont généralement plutôt grises que vraiment noires. Pour obtenir sur cuivre rouge un gris d'acier par exemple, il suffit de plonger les pièces du métal bien décapé dans un bain bouillant d'acide Chlorhydrique ordinaire (20 à 22° B.) contenant 100 grammes par litre de «beurre d'antimoine», c'est-à-dire de trichlorure d'antimoine, La coloration est presque instantanée, aussi faut-il opérer avec soin et rapidité pour obtenir des tons uniformes sur toutes les parties de chaque pièce. En prolongeant le contact pendant quelques minutes, la nuance passe du gris brillant à reflets jaunâtres, au gris blanc terne à reflets légèrement bleuâtres<sup>7</sup>.

Pour le patinage du laiton, Wolf re-

commande l'emploi d'un bain préparé avec :

- Eau \_\_\_\_\_ 1 l  
Acide chlorhydrique fort \_\_\_\_\_ 1 kg  
Limaille de fer \_\_\_\_\_ 300 g  
Sulfure d'antimoine pulvérisé 300 g

Il est bon d'employer la mixture à chaud.

Les patines arséniées donnent également des gris plutôt que des noirs. Pour le laiton et le bronze par exemple, on plonge les pièces dans le bain :

- Chlorure d'arsenic \_\_\_\_\_ 30 g  
Eau \_\_\_\_\_ 500 g

Selon durée de la baignade, on obtient des gris pâles, des gris foncés, du noir.

D'autres mixtures sont plus complexes; pour avoir un noir bleuâtre par exemple, on se sert d'un bain chaud composé de :

- Acide arsénieux \_\_\_\_\_ 350 g  
Cyanure de sodium \_\_\_\_\_ 240 g  
Pentasulfure d'antimoine \_\_\_\_\_ 7 g  
Eau \_\_\_\_\_ 5000 g

Ne pas oublier que le cyanure est un violent poison<sup>8</sup>.

## **PATINES JAUNES ET BRUNES.**

### **Patines jaune doré.**

Elles sont exclusivement appliquées au laiton, surtout en bijouterie de faux, pour donner au métal l'apparence de l'or. Plusieurs procédés permettent d'obtenir ce résultat.

a) En plongeant une lame de laiton parfaitement propre dans une solution aqueuse étendue d'acétate neutre de cuivre, on la voit, à la température ordinaire et en peu de temps prendre une belle nuance jaune d'or.

- b) On se sert d'un mélange de :  
Soude caustique \_\_\_\_\_ 50 g  
Lactose \_\_\_\_\_ 250 g  
Eau \_\_\_\_\_ 1000 g

Faire bouillir le mélange ci-dessus pendant quelques instants et y ajouter :

- Solution aqueuse saturée de sulfate cuprique \_\_\_\_\_ 40g

Dégraissier et décaper convenablement les objets à traiter et les plonger pendant quelques secondes dans le bain ainsi préparé porté à une température voisine de l'ébullition bien rincer ensuite et sécher à la sciure de bois fine.

c) Traiter dans un bain bouillant composé de :

<sup>6</sup> D'après la revue Plating 1929.

<sup>7</sup> D'après François, Formulaire à l'usage des ingénieurs (in-8, Parts, 1912)

<sup>8</sup> D'après Brass World, Septembre 1931.

Acide chlorhydrique \_\_\_\_\_ 1000 g  
 Mercure \_\_\_\_\_ 110 g  
 Zinc \_\_\_\_\_ 20 g  
 Tartre \_\_\_\_\_ 20 g

Il faut après lavage à l'eau et séchage, vernir pour que se conserve la couleur.

d) Le bain de patinage est préparé au moment de l'emploi avec :

A▷Potasse caustique \_\_\_\_\_ 168 g  
 A▷Eau \_\_\_\_\_ 1000 g  
 B▶Tartrate cristallisé sodopotassique \_\_\_\_\_ 280 g  
 B▶Eau \_\_\_\_\_ 1000 g  
 C▷Sulfate de cuivre \_\_\_\_\_ 104 g  
 C▷Eau \_\_\_\_\_ 1000 g

On mélange les solutions A et B puis on ajoute C et on baigne les pièces dans le bain tiède ou froid<sup>9</sup>.

### Bronzage par vaporisation.

Un procédé employé dans certaines usines allemandes consiste à décaper et dégraisser au préalable les pièces à bronzer au moyen d'une pâte de blanc crayeux et de carbonate de soude; on les décape ensuite dans un bain d'acide sulfurique étendu, puis on les passe à la ponce en poudre très fine. Elles sont alors soumises à l'action des vapeurs produites par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique par parties égales, chauffées entre 300 et 350°, jusqu'à ce que le ton de bronze voulu soit obtenu.

Pour permettre à ce bronzage de tenir, on frotte les pièces, après refroidissement, avec de la paraffine ou de la vaseline et on les chauffe à nouveau, jusqu'à ce que ces substances commencent à se décomposer. Il est à recommander de faire ce traitement à deux reprises, pour obtenir une belle teinte de bronze, non susceptible de s'altérer. La seule exposition à l'action des vapeurs du mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique ne donnerait qu'un ton brun rouge clair. Si l'on ajoute de l'acide acétique au mélange, on obtient une nuance beaucoup plus belle.

D'ailleurs, en faisant varier les proportions des acides qui constituent le mélange ci-dessus, on peut faire varier à volonté le ton obtenu.

Un brun verdâtre peut être obtenu en baignant les pièces décapées dans l'acide acétique fort coupé de son poids d'eau, puis les suspendant aussitôt, encore humides, dans un espace clos rempli de gaz carbonique, dont la partie inférieure contient un peu d'une solution aqueuse

saturée de sel commun. Mais la patine ainsi obtenue, très belle et très solide, n'est bien développée qu'au bout de quelques semaines : aussi la méthode est-elle pratiquement inemployée.

### Bronzage par badigeonnage.

Les plus simples des procédés de ce genre sont des variantes de la méthode consistant à provoquer une oxydation par simple chauffage. C'est ainsi que pour bronzer les cafetières, bouilloires et autres objets ménagers en dinanderie allant au feu, on les enduit d'une couche de mixture préparée en délayant dans l'alcool un mélange de 2 grammes plombagine (= graphite = variété allotropique du carbone) et 15 grammes sanguine (= oxyde de fer). On laisse sécher puis on fait chauffer au-dessus d'un feu de charbon de bois en tournant dans tous les sens pour que la surface entière soit bien également exposée à l'action de la chaleur. On laisse finalement refroidir, puis on brosse fortement et on polit finalement au brunissoir.

Parfois, on applique sur les surfaces à bronzer une mixture qui attaquera le métal avec dépôt d'élément étranger, par exemple un dépôt arsénié comme pour l'obtention des patines grises. Voici la formule d'une mixture de ce genre :

Vinaigre \_\_\_\_\_ 1000 g  
 Acide arsénieux \_\_\_\_\_ 8 g  
 Alun \_\_\_\_\_ 15 g  
 Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 30 g

On applique au pinceau sur la surface décapée, on laisse sécher, on renouvelle plusieurs fois l'opération.

Le plus souvent, les mixtures appliquées au pinceau sur les surfaces à patiner sont à base de sels divers, sel ammoniac en particulier, comme c'est le cas pour les formules ci-après:

a) On prépare la solution suivante en n'employant d'abord que la moitié de l'eau et laissant reposer quelques heures avant d'ajouter le reste du liquide :

Acétate de cuivre \_\_\_\_\_ 5 g  
 Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 5 g  
 Eau de pluie \_\_\_\_\_ 2000 g

Les pièces de laiton sont polies, dégraissées et chauffées sur feu de bois jusqu'à ce qu'il y ait grésillement quand on touche avec un bâtonnet mouillé. On étend alors le liquide au pinceau ou à l'aide d'un chiffon.

b) Un bronzage à nuance un peu verdâtre résulte de l'application de celle solu-

<sup>9</sup> B. F. Stalschmidt 612853 de 1926

tion.

Sel d'oseille _____	5 g
Sel ammoniac _____	10 g
Acide acétique _____	150 g
Eau _____	450 g

On applique une couche et on laisse sécher à l'air sans chauffer.

**c)** Formule de produit par bronzage à rehauts luisants :

Vinaigre _____	1000 g
Terre d'ombre pulvérisée _____	125 g
Plombagine _____	25 g
Sel ammoniac _____	30 g
Sel marin _____	30 g
Ammoniaque _____	30 g

On applique à la brosse, en essuyant l'excès de liquide à l'aide de pinceaux secs, on laisse sécher jusqu'au lendemain et l'on frotte alors avec une brosse à poils durs.

**d)** La mixture suivante donne un brun couleur chêne ; faire dissoudre :

Vinaigre _____	1000 gr
Sel ammoniac _____	30 g

puis ajouter :

Sanguine pulvérisée _____	125 g
---------------------------	-------

enfin :

Ammoniaque _____	30 g
------------------	------

On laisse sécher jusqu'au lendemain et on applique alors une seconde couche en ajoutant au mélange un peu de plombagine. Après passage à la brosse garnie de cire, on donne une couche d'un vernis dit «jaune orange», vernis à l'alcool et à la gomme laque coloré par du safran et du rocou<sup>10</sup>.

**e)** Formule d'un enduit contenant une matière gommeuse qui épaissit le liquide et facilite l'adhérence en couche épaisse :

Vinaigre _____	1000 g
Sulfate ferreux _____	15 g
Sel ammoniac _____	30 g
Vert minéral _____	15 g
Terre d'ombre _____	15 g
Gomme arabique _____	15 g
Graines d'Avignon _____	6 g

Faire bouillir le tout pendant un quart d'heure, filtrer et appliquer à la brosse sur le métal. On laisse sécher, puis on lave à l'eau froide et on essuie, dans la sciure de bois.

### Bronzage par immersion

Le plus simple des bains servant au bronzage est une lessive alcaline très faible. Quand on plonge le métal bien décapé

dans une solution de 1 à 2 grammes soude caustique par litre d'eau, la surface prend d'abord une nuance dorée puis passe ensuite au brun roux.

C'est avec une patine arsénisée que l'on obtient sur laiton la nuance bien connue dite "bronze Barbedienne".

Faire dissoudre, en agitant constamment, dans un flacon contenant de l'ammoniaque concentrée du sulfure d'arsenic fraîchement précipité, puis ajouter du sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à apparition d'un léger trouble. Tremper dans ce bain chauffé vers 35° C. les objets en laiton que l'on retire à plusieurs reprises pour les brosser, ce qui a pour but de faire mieux ressortir les couleurs. Si au bout de peu de temps le bain devenait inactif, ajouter un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce bain se décompose rapidement; aussi faut-il ne le préparer qu'au moment d'en faire usage.

La plupart des bains de bronzage sont des solutions aqueuses de sels cupriques associés à divers autres produits. Voici quelques formules préconisées par divers auteurs :

**a)** Un brun sur laiton est donné par la mixture composée de :

Sulfate de cuivre _____	8 g
Sel ammoniac _____	2 g
Eau _____	100 g

Employer bouillant le bain où les pièces ne devront séjourner que peu de temps.

**b)** Un brun à nuance orangée est donné, au laiton par baignade dans :

Sulfate de cuivre _____	10 g
Chlorate de potasse _____	10 g
Eau _____	1000 g

Le bain est mis en œuvre à l'ébullition.

**c)** Le bain suivant peut être employé soit à froid, soit à chaud :

Carbonate cuivre _____	50 g
Soude caustique _____	150 g
Eau _____	1000 g

A froid, il se produit d'abord une coloration jaune d'or foncé qui vire au brun clair puis finalement au brun foncé à reflets verts. A chaud l'action est plus rapide.

**d)** Employer le bain suivant en plein air à cause des exhalaisons ammoniacales :

Nitrate de cuivre _____	100 gr
Ammoniaque _____	500 gr

Ou nettoie complètement d'objet à brunir et on le met dans le bain. Il commence par brunir légèrement. Dès qu'on le voit à la teinte désirée, on le retire, on le rince à

<sup>10</sup> D'après Débouliez, Manuel du Bronzage.

l'eau claire et on le laisse sécher.

Plus on laissera cet objet dans le bain, plus il deviendra foncé.

e) Le bain suivant conviendrait en particulier pour patiner le cuivre rouge. Il est employé bouillant, dans un vase en cuivre non étamé.

Sous-acétate de cuivre \_\_\_\_ 250 gr  
 Carbonate de cuivre \_\_\_\_\_ 250gr  
 Chlorhydrate d'ammoniaque 450 gr  
 Acide acétique \_\_\_\_\_ 100 gr  
 Eau \_\_\_\_\_ 2000 gr

Le procédé serait employé à la Monnaie de Paris pour le patinage des médailles, de même que la méthode qui suit:

f) Employer un mélange de:

Vert de gris finement pulvérisé 50 gr  
 Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 50 gr  
 Eau \_\_\_\_\_ 2000 gr

L'objet à patiner est placé sur un support de bois ou de verre le séparant du fond de la marmite; ou chauffe alors pendant 15 à 20 minutes de façon à arriver à l'ébullition. On retire alors l'objet, on l'essuie avec un chiffon de toile et on le frotte avec une brosse très douce passée sur un peu de cire.

## PATINES VERTES.

### Patines vertes naturelles.

C'est un fait bien connu que le cuivre ou ses alliages, exposés à l'action de l'air humide, se recouvrent au bout d'un certain temps d'une couche de vert-de-gris : c'est là évidemment la plus commune des patines naturelles du cuivre. Mais sur les bronzes anciens, on trouve une patine verte d'un aspect différent : la nuance est très foncée. Cette patine vert sombre peut se produire aussi bien sous terre qu'à l'air libre : la présence du plomb dans les alliages paraissant devoir en provoquer la formation. Elle est constituée par un mélange en proportions variables d'hydrate et de carbonate de l'oxyde de cuivre. La couche verte ainsi composée repose sur une couche rouge adhérente au métal : il se forme d'abord de l'oxydure qui s'hydrate et se carbonate ensuite à l'air. La présence d'étain est indispensable à la formation des patines vertes qui contiennent toujours un peu de stannate vert de cuivre.

Un long séjour à la pluie fait pâlir la teinte verte : on obtient alors des patines vert clair analogues, par exemple à la teinte des plaques de cuivre qui recouvrent l'église parisienne de la Madeleine.

Les patines vertes de bronzes antiques sont à grains fins très homogènes; elles adhèrent fortement au métal ainsi protégé aussi parfaitement que par une couche d'émail vitrifié. Elles rendent le moulage facile, mais leurs nuances sombres à reflets intenses font que l'étude des fins détails devient malaisée.

Notons enfin, pour terminer notre étude des patines naturelles de couleur verte, le bizarre patinage caractérisant les «bronzes malades». Les conservateurs de musées désignent sous ce nom certains objets restés longtemps enfouis sous terre et recouverts d'une patine verte qui, si on l'enlève, ne tarde pas à se reformer, l'alliage se désagrégant peu à peu. D'après Berthelot<sup>11</sup>. L'analyse montre que la couche superficielle de ces objets est constituée en grande partie par de l'oxychlorure cuivrique (3 CuO, CuCl<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O) mélangé de sels sodiques. Dans ces conditions, il est vraisemblable que l'altération fut causée sous l'action d'eaux saumâtres chargées de sel marin, action qui peut être mise en lumière en déposant de l'eau salée sur une lame de cuivre exposée à l'air.

Quant à l'altération à l'air, après enlèvement de la patine, elle est provoquée par le chlorure sodique restant en petite quantité ; avec l'oxychlorure, ce sel donne un chlorure double cuivreux, qui s'oxyde à l'air en donnant du chlorure sodique qui réagira, de l'oxychlorure cuprique constituant la patine et du chlorure cuivrique se changeant peu à peu en oxychlorure.

La question fut reprise au cours de ces dernières années par Fink<sup>12</sup> qui mit en lumière le rôle joué par l'humidité dans la désintégration des bronzes malades ; c'est pourquoi les pièces qui dans l'air sec égyptien se conservaient très bien, sont rapidement détériorées dans nos musées. On protège les bronzes malades soit en les lavant avec une solution aqueuse de bicarbonate sodique, soit en les plaçant comme anodes dans un électrolyte formé d'une solution aqueuse de carbonate sodique à 20 grammes par litre.

### Variétés de patines vertes artificielles.

Beaucoup de procédés de patinages comportent la mise en œuvre de mixtures préparées avec des sels cupriques : acé-

<sup>11</sup> Comptes Rendus, 1891

<sup>12</sup> Journal of Industrial and Engineering Chemistry 1934

tate, nitrate, chlorure, carbonate... D'autres sont pratiqués avec des produits susceptibles de former des sels cupriques en attaquant le métal des surfaces à patiner : ammoniacque, acide acétique, huile... Une méthode imaginée il y a quelques années consiste en l'électrolyse d'un bain à base de sels magnésiens. Enfin quelques recettes seulement concernent l'emploi de sels métalliques divers à base par exemple de fer, d'argent...

De tous ces procédés, les plus souvent employés en pratique sont sans doute ceux appliqués par badigeonnage de mixtures contenant du nitrate de cuivre : ils permettent d'obtenir dès la pose la jolie teinte verte des couvertures de toits faites en cuivre rouge.

#### Patines artificielles aux sels cupriques.

La meilleure des formules de mixtures au nitrate de cuivre est à base d'une solution aqueuse saturée de ce sel :

Solution saturée cuprique \_\_\_\_ 2 kg  
Acide acétique 20% \_\_\_\_\_ 20 kg  
Chlorure d'ammonium \_\_\_\_\_ 1 kg

On peut préparer la solution saturée soit en remuant de l'eau avec un excès de nitrate cuprique, soit en neutralisant de l'acide nitrique avec des rognures de cuivre rouge : opérer alors au grand air, car il se forme des vapeurs rougeâtres dangereuses à respirer. On badigeonne le cuivre, on laisse agir pendant une journée, on rince à grande eau.

Du laiton, frotté à plusieurs reprises avec un tampon imprégné d'une solution faible de chlorure de cuivre prend une teinte mate d'un vert gris bronze.

On obtiendrait des colorations absolument semblables à celles des haches et monnaies retrouvées dans les sépultures romaines et mérovingiennes, eu plongeant les objets de laiton ou de bronze dans une solution de 80 gr de carbonate de cuivre par litre d'ammoniacque du commerce.

Les mixtures pour patinage à base de sulfate cuprique sont assez nombreuses. Voici d'après Wilson le moyen d'obtenir sur bronze la nuance dite "vert Tiffany". Les pièces de laiton sont d'abord plongées dans un bain composé de :

Sulfate de cuivre \_\_\_\_\_ 450 g  
Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 450 g  
Eau \_\_\_\_\_ 8 l

Après séchage, on plonge dans un second bain contenant :

Sulfate de cuivre \_\_\_\_\_ 80 g  
Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 120 g

Sel commun \_\_\_\_\_ 40 g  
Chlorure de zinc \_\_\_\_\_ 10 g  
Glycérine \_\_\_\_\_ 10 g  
Acide acétique \_\_\_\_\_ 15 g

Le tout dissous dans une quantité suffisante d'eau. Après lavage et séchage, on frotte à la cire<sup>13</sup>.

Enfin les acétates de cuivre sont souvent mis en œuvre, pour les statuettes de "bronze d'art", en général la variété dite verdet ou encore vert-de-gris cristallisé. Or enduit les pièces d'une solution composée de :

Eau \_\_\_\_\_ 250 g  
Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 20 g  
Vert de gris cristallisé \_\_\_\_\_ 10 g

On fait sécher devant le feu jusqu'à ce que la teinte verte commence à disparaître. Puis on répète l'opération avec un bain formé des mêmes produits qu'auparavant mais dissous cette fois dans six litres d'eau. On fait sécher et on enduit de nouveau en poursuivant jusqu'à l'obtention de la teinte désirée : on obtient de la sorte d'abord un vert olive, puis des bruns verdâtres.

#### Patines aux mixtures ammoniacales.

A la suite d'essais méthodiques faits par des techniciens anglais et américains, on a constaté qu'une feuille de cuivre exposée pendant environ 24 heures à l'aspersion par une solution aqueuse de sulfate d'ammonium acquerrait une patine vert foncé adhérente ; c'est le procédé cabra, souvent employé pour les toitures. L'immersion donne également un résultat comparable, à condition qu'elle soit intermittente, ce qui indique que la formation de la patine est intimement associée avec l'action oxydante de l'atmosphère, venant se superposer à l'attaque par le sulfate d'ammonium.

C'est donc à ce dernier procédé que l'on s'est arrêté il permet d'obtenir, en vingt-quatre heures, une patine d'un vert foncé tirant sur le bleu, mais dont la teinte rapproche davantage de la patine naturelle au fur et mesure qu'elle subit l'action des agents atmosphériques, surtout en atmosphère industrielle ou marine<sup>14</sup>.

Beaucoup de mixtures à patiner employées dans les petits ateliers de bronzes

<sup>13</sup> Rappelons que Freeman et Kirhy décrivent dans Cuivre et Laiton (n° du 15 novembre 1934) une méthode de ce genre avec nombreux détails pour la pratique d'application.

<sup>14</sup> Les détails d'application du procédé cabra furent décrits dans Cuivre et Laiton en janvier 1935

d'art sont à base de chlorure d'ammonium ou «sel ammoniac», auquel on ajoute souvent du vinaigre et de l'ammoniaque, qui forment un acétate d'ammonium. Voici par exemple la formule donnée par Bourdais :

Vinaigre \_\_\_\_\_ 100 g  
 Ammoniaque \_\_\_\_\_ 30 g  
 Chlorure de sodium \_\_\_\_\_ 30 g  
 Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 30 g

Mettez le tout dans un flacon; bouchez et agitez fortement, pour activer la dissolution des sels. Appliquez cette composition au moyen d'un pinceau sur les objets à bronzer; procédez vivement et évitez de repasser deux fois coup sur coup au même endroit. Lorsque la couleur commence à sécher, prenez un pinceau à soies longues et promenez-le doucement pour égaliser. Lorsque cette brosse deviendra humide, remplacez-la par une sèche.

Vous pouvez recommencer cette opération deux ou trois fois, selon teinte désirée, en ayant soin de laisser sécher la couche précédente avant de procéder à une nouvelle application.

#### Patine électrolytique.

Imaginé par le chimiste anglais Vernon<sup>15</sup> à la suite de très nombreux essais poursuivis avec méthode, le procédé consiste à employer les pièces à patiner comme anode dans un électrolyte composé de :

Sulfate de magnésium \_\_\_\_\_ 10 g  
 Hydrate de magnésie \_\_\_\_\_ 2 g  
 Bromure de potassium \_\_\_\_\_ 2 g  
 Eau \_\_\_\_\_ 100 g

On opère avec un courant d'environ 4 ampères par décimètre carré, pendant une quinzaine de minutes, le liquide étant chauffé vers 95° C.

Le cuivre sort du bain couvert d'une belle patine verte formée du sulfate basique  $SO_4Cu$ ,  $Cu(OH)_2$ , le composé se modifiant à la longue au cours d'une exposition aux intempéries pour donner finalement  $SO_4Cu$ ,  $3 Cu(OH)_2$ , formant essentiellement les patines naturelles des toitures de cuivre.

Le patinage électrolytique est applicable au laiton et au bronze : mais il donne alors un vert bleuâtre<sup>16</sup>.

<sup>15</sup> Journal of the Institute of Metals, 1932 et E. P. 6757.

<sup>16</sup> Rappelons qu'une méthode électrolytique différente fut décrite par Freeman et Kirby dans Cuivre et laiton (du 15 septembre 1934).

#### Patines à base d'agents divers.

On obtiendrait un très joli vert sur bronze avec une solution de sel d'argent ainsi préparée :

Acétate d'argent \_\_\_\_\_ 5 gr  
 Essence de lavande \_\_\_\_\_ 100 g

On enduit avec un pinceau doux et on met de suite à l'étuve chauffée vers 150°C.

Une publication américaine recommande l'emploi d'un bain de sel ferrique composé de :

Perchlorure de fer \_\_\_\_\_ 1 kg  
 Eau \_\_\_\_\_ 2 kg

Les pièces à patiner sont immergées dans le liquide.

On sait que les matières grasses attaquant à la longue le cuivre. C'est sur ce fait qu'est basée la méthode grâce à laquelle on pourrait obtenir sur bronze tous les tons de patinages usuels, depuis le bronze Barbedienne jusqu'au bronze antique, à condition de laisser l'objet plus ou moins longtemps en contact avec le liquide. Après avoir bien nettoyé les objets, on les enduit au pinceau d'un mélange de :

Huile de ricin \_\_\_\_\_ 100 g  
 Alcool \_\_\_\_\_ 400 g  
 Savon mou \_\_\_\_\_ 200 g  
 Eau \_\_\_\_\_ 200 g

Au bout de vingt-quatre heures, l'objet est bronzé; si l'on prolonge le contact, le ton change. On fait sécher dans la sciure de bois chaude, et il ne reste plus qu'à recouvrir d'un vernis incolore, très étendu d'alcool. Pour patiner le bronze des monuments, il suffirait d'étendre à plusieurs reprises et à des intervalles de plusieurs semaines, sur les surfaces à patiner, des couches d'huile d'os dans laquelle on a incorporé 2 % de vinaigre fort. Sous l'action de cet enduit, il se forme une fine patine d'oléo-acétate qui empêche l'adhérence des poussières et devenant peu à peu épaisse protège parfaitement : le bronze<sup>17</sup>.

#### PATINES BLEUES ET VIOLETTES.

##### Patines bleues naturelles.

Les patines bleues naturelles du bronze seraient formées par l'action de l'ammoniaque sur les produits d'une oxydation antérieure. Elles conservent fort bien les moindres détails des objets, mais sont malheureusement très fragiles et attei-

<sup>17</sup> Brühl, Dingler's polytechnische Journal, 1882

gnent, au détriment de l'alliage, une épaisseur considérable. La substance en est constituée par du stannate et du carbonate de plomb, avec du carbonate cupro-ammoniacal : le tout forme une couche généralement peu cohérente d'autant moins solide que la nuance est plus grisâtre.

Les pièces ainsi patinées ne peuvent être moulées au plâtre qu'avec beaucoup de précautions : on ne doit en aucun cas tenter de mettre à nu le métal ; ou l'objet se briserait, s'il ne reste plus de métal sous-jacent, ou l'alliage s'altère rapidement dès son exposition à l'air.

Les patines bleues sont généralement formées au cours d'un séjour souterrain de longue durée. Elles sont parfois envahies par la « crasse jaune » des archéologues, sorte de modification superficielle qui augmente la fragilité.

#### Patines bleues artificielles.

La mixture la plus souvent employée donne une patine sulfurée. Elle se compose de :

Eau \_\_\_\_\_ 5 l  
 Acétate de plomb \_\_\_\_\_ 100 g  
 Hyposulfite de soude \_\_\_\_\_ 150 g

On commence par faire dissoudre l'acétate de plomb dans l'eau presque bouillante; puis on ajoute l'hyposulfite. La solution a un aspect laiteux à cause d'un précipité d'hyposulfite de soude, mais il ne faut pas la filtrer. Pour l'emploi on chauffe à environ 95°C. Quand la mixture vient d'être faite, le précipité blanc est fin et adhère aux objets à colorer; mais, après chauffage pendant cinq à dix minutes, le précipité se rassemble au fond du récipient : c'est à ce moment qu'on obtient les meilleurs résultats. Au bout de quelque temps, le patinage n'est plus aussi rapide, et finalement il y a lieu de préparer une autre mixture. Mais on peut se servir du bain pour colorer un très grand nombre de pièces.

La pièce de laiton à colorer est tout d'abord nettoyée à la manière habituelle; elle peut être polie. On la trempe ensuite dans la mixture presque bouillante et l'on observe très attentivement. Le métal en effet commence par brunir, puis la nuance passe au bleu, et il faut alors enlever puis rincer à l'eau. En prolongeant en effet la baignade, on aurait du noir.

Selon Ebermeyer, une mixture composée de:

Foie de soufre \_\_\_\_\_ 10 g

Ammoniaque \_\_\_\_\_ 50 g  
 Eau \_\_\_\_\_ 1000 g

donne à la longue une très jolie teinte bleue au laiton. Le liquide doit être conservé en flacons bien bouchés<sup>18</sup>. Des bleus sont également obtenus sur laiton par une patine antimonée, d'application courante dans la bijouterie en faux. On obtient des tons plus ou moins corsés selon durée de l'immersion en plongeant le métal dans un bain composé selon une de ces formules :

Chlorure d'antimoine \_ 10 g / 30 g  
 Acide chlorhydrique \_ 30 g / 90 g  
 Eau \_\_\_\_\_ 100 g / 500 g

Rincer, faire sécher enduire d'une matière grasse.

Enfin, voici d'après Ebermeyer, la composition d'un bain pour patine arsénée :

Orpiment \_\_\_\_\_ 1 g  
 Carbonate sodique cristallisé \_ 4 g  
 Eau distillée \_\_\_\_\_ 100 g

Broyer finement le sulfure dans la dissolution aqueuse. Remuer les pièces à patiner et les enlever dès que se montre la nuance bleue : un contact plus prolongé affaiblissant la teinte, qui passe au lilas.

#### Patines violettes.

On en obtient par simple action des solutions salines appliquées sur le métal chaud :

a) Une laine de laiton chauffée à 150° se colore en violet, en frottant légèrement sa surface avec du coton imbibé de chlorure de cuivre;

b) Chauffer le laiton jusqu'à ce qu'on ne puisse plus le tenir à la main, et l'enduire alors rapidement et uniformément avec une houppette de coton humectée d'une solution de chlorure d'antimoine.

D'autre part, un dépôt arséné effectué dans des conditions convenables peut donner une patine violacée. On fait agir par exemple une mixture composée de :

Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 50 g  
 Arsenic \_\_\_\_\_ 15 g  
 Alun \_\_\_\_\_ 30 g  
 Vinaigre fort \_\_\_\_\_ 1000 g

Appliquez avec un chiffon fixé au bout d'un morceau de bois. Quand le métal sera bien égal de couleur, polissez eu frottant avec un chiffon de laine bien sec et recouvrez d'une couche de vernis.

<sup>18</sup> Ebermeyer, Moniteur Scientifique, 1887

## PATINES ROUGES

### Genres et nature.

Les patines rouges, peuvent avoir pour but de donner au laiton l'apparence du cuivre sans alliage de métal étranger ; elles peuvent être destinées à donner aux pièces de plus jolis tons, les rouges étant alors de coloris plus «chauds » que celui du cuivre rouge fraîchement décapé.

Les patines rouges les plus courantes sont simplement produites par une très mince pellicule transparente d'oxyde qui fonce la teinte sous-jacente : c'est la nuance "chaudron" des dinanderies de cuivre rouge simplement exposées à l'air pendant quelques semaines, et qui dans les toiles des vieux maîtres flamands font de si jolis effets de lumière. On peut également avoir un rouge orangé très frais avec l'oxydure de cuivre qui produit quand on le soumet à l'action d'un réducteur une solution aqueuse de sulfate cuprique.

Enfin, on obtient des patines rouges par sulfuration de pseudos patines rouges en fixant des particules de sanguine.

### Patines rouges par oxydation.

Elles s'appliquent en principe aussi bien au cuivre rouge qu'aux laitons et aux bronzes. La façon la plus simple de les obtenir est le chauffage, qui donne toute une gamme de tons allant du rougeâtre clair au brun rouge. .

Les petits objets sont simplement chauffés en les exposant à la flamme de l'alcool qui a l'avantage de ne pas charbonner; mais pour que la coloration soit uniforme, il faut chauffer régulièrement, ce qui est impossible ainsi quand les objets sont de moyennes ou grandes dimensions. On doit alors les chauffer dans une étuve.

Wolf recommande dans ce cas, pour obtenir de meilleurs résultats, de recouvrir les surfaces à patiner d'un enduit appliqué au pinceau et composé d'une partie de graphite et de une ou deux parties d'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) selon qu'on veut avoir des nuances plus claires ou plus foncées, délayé dans l'alcool. On porte ensuite à l'étuve et on chauffe plus ou moins longtemps à plus ou moins haute température selon l'effet à obtenir (un chauffage plus fort donne une teinte plus foncée). On peut renforcer les nuances trop pâles en renouvelant l'opération. Finalement, on nettoie avec un linge fin im-

bibé d'alcool.

Les Japonais fabriquent de la fonte de cuivre d'une belle teinte rose, due à un mince dépôt de protoxyde en coulant sous l'eau le cuivre fondu. La température est telle que le liquide prend l'état sphéroïdal et que le métal coule tranquillement au-dessous, séparé par une couche de vapeur. Or, depuis les expériences de Regnault, on sait que chauffé en présence de vapeur d'eau, le cuivre provoque la dissociation de l'eau en hydrogène avec formation de protoxyde. Un métal apprêté de la sorte pourrait rester plus de trente années à l'air sans rien perdre de son éclat<sup>19</sup>.

### Patines rouges sulfurées.

On obtient sur laiton des tons variant du brun rougeâtre au rouge en faisant agir les mixtures :

Nitrate de fer \_\_\_\_\_ 60 g-5 g-90 g  
Hyposulfite sodique 60 g-45 g-90 g  
Eau \_\_\_\_\_ 1 kg-400 g-800 g

Le métal décapé est simplement baigné dans l'un de ces liquides.

Pour teinter le laiton en légères marbrures rouges sur fond jaune chaud, on plonge les pièces décapées comme d'ordinaire dans un bain bouillant obtenu par le mélange des deux solutions ci-dessous :

A▷Eau \_\_\_\_\_ 250 g  
A▷Crème de tartre \_\_\_\_\_ 5 g  
A▷Sulfate de cuivre \_\_\_\_\_ 5 g  
B▷Eau \_\_\_\_\_ 125 g  
B▷Hyposulfite de soude \_\_\_\_\_ 15 g

Dès que les pièces sont plongées dans la mixture bouillante, bien agitée, on retire du feu et on laisse reposer, les flocons de précipité qui se déposent sur le métal provoquent la formation de marbrures. Le patinage ne réussit généralement bien qu'autant que les surfaces à marbrer sont à peu près plates et disposées horizontalement dans la cuvette où se fait l'immersion. Les marbrures sont très solides.

### Patines rouges diverses.

Pour donner au laiton l'apparence du cuivre rouge, plonger les pièces dans un bain bouillant composé de :

Sulfate cuprique \_\_\_\_\_ 80 g  
Sel ammoniac \_\_\_\_\_ 20 g  
Eau \_\_\_\_\_ 900 g

On obtient un rouge mat facile à briller en frottant à l'agate.

<sup>19</sup> Percy, Moniteur Scientifique, 1878

Soumis au même traitement, le cuivre rouge devient d'un rouge plus foncé un peu grisé.

Une coloration brun rouge du laiton peut être obtenue en enduisant le métal d'une pâte faite en broyant :

Vert de gris _____	40 g
Colcotar _____	40 g
Corne râpée _____	10 g
Vinaigre _____	50 g

Ou chauffe au feu de bois jusqu'à dessiccation de l'enduit, après quoi on baigne dans l'eau et on brosse.

C'est par un patinage approprié que l'on parvient à imiter les bronzes florentins : on sait que ces bronzes d'art véritables sont en cuivre rouge moulé (*ceci est une bêtise complète les bronzes Florentins sont des bronzes avec des métaux additifs classiques : Pb , Zn , Sn*) à cire perdue; comme un tel procédé est très coûteux, on tâche souvent à donner aux bronzes ordinaires la patine rouge caractéristique des objets de cette origine.

Pour cela, après avoir déposé superficiellement par électrolyse une couche de cuivre rouge

( *Ca c'est possible, sur le bronze effectivement : commentaire de Stuart Roussel* ) à la surface des bronzes à patiner, on gratte-bosse, on sèche à la sciure de bois puis on recouvre au pinceau d'une couche de la mixture suivante :

Bronze Lafleur / Bronze Duval

Sanguine _____	100 g/60 g
Plombagine _____	40 g/35 g

Alcool dénaturé : quantité suffisante pour avoir une pâte claire.

On laisse sécher jusqu'au lendemain et on frotte alors avec une brosse rude, puis parfois avec une brosse passée de temps à autre sur un papier noirci par de la plombagine. La couleur tombée lors du broyage peut être réemployée. Les proportions de pigment ne sont pas fixes, on fonce en ajoutant de la plombagine, on rend plus clair en augmentant la proportion de sanguine.

On obtient des bronzages plus solides en protégeant la couleur déposée par une couche d'huile siccatrice ou de vernis. Pour cela, les pièces cuivrées puis grattebossées sont recouvertes d'une bouillie très claire de plombagine délayée dans du vinaigre; ou sèche à la brosse, ou frotte au chiffon les reliefs pour les faire ressortir sur les creux plus sombres. Le lendemain, on passe au pinceau une couche de vernis florentin, à base de gomme laque et d'al-

cool, coloré par de la sanguine, de l'orseille et du sang-dragon. On peut aussi appliquer sur les pièces apprêtées au mélange sanguine-plombagine, une couche d'une simple dissolution de gomme laque dans l'alcool. Enfin, on a préparé des bronzes florentins en barbouillant tout simplement au pinceau les pièces cuivrées d'une couche d'huile d'olive séchant à la sciure de bois qu'on fait tomber ensuite et en chauffant finalement à feu doux. On obtient de la sorte une patine un peu plus terne que celles données par les procédés précédents, et convenant mieux ; pour l'imitation des vieux bronzes<sup>20</sup>.

## PATINES MULTICOLORES

### Principe de formation des patines de couleurs variées.

Un certain nombre des méthodes employées pour le patinage donnent des nuances variables en fonction de la durée du traitement : ceci provient du fait que le coloris est donné par une très mince pellicule transparente qui, selon son épaisseur, produit en décomposant la lumière blanche, toutes les couleurs du spectre solaire.

Les patines de ce genre sont généralement obtenues par immersion dans des bains contenant en suspension des composés métalliques obtenus par réduction au sein de la liqueur.

M. J. Girard a remarqué que les précipités obtenus par réduction de sels métalliques solubles sont toujours en particules très ténues. Si la réduction totale est précédée de la formation et de la destruction de composés peu stables, les particules ont des dimensions infiniment petites et restent en suspension dans le liquide. Le meilleur réducteur sera l'hyposulfite de soude; la formation de sulfures métalliques, toujours facile à 80% procédant de la destruction d'hyposulfites doubles. Comme sels réductibles, il convient de préférer les sulfates et les acétates, particulièrement à ceux du cuivre, du plomb et de l'étain. Les sels d'argent, qui parfois ont une altérabilité trop grande, ne sont sensibles qu'à une faible région du spectre (du vert à l'ultraviolet, en moyenne). Comme réducteur, l'hyposulfite de sodium fut choisi parce que, les précipités de réduction sont particulièrement ténus, lorsque leur naissance est due à la formation

<sup>20</sup> Lacombe, *Bronzage des métaux*

et à la destruction de composés intermédiaires. Or, précisément, l'hyposulfite de sodium, mis en présence d'un sulfate ou d'un acétate soluble, produit un hyposulfite double, qu'une faible élévation de température réduit à l'état de sulfure.

C'est grâce à la tension superficielle, que les divers précipités sont attirés par des lames métalliques, plongées dans le liquide; le dépôt semble être d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Pour colorer les métaux, il suffit de plonger dans l'un des bains mentionnés ci-dessus, lorsque le précipité a pris naissance, la lame à colorer parfaitement décapée au préalable. De préférence, elle sera disposée horizontalement et à la surface du liquide. Sur une lame de cuivre jaune bien décapée et parfaitement polie, plongée dans le bain hyposulfite-sulfate de cuivre, on voit apparaître une belle couleur rouge, puis, un peu plus tard, le vert, le bleu, le violet. Sur le nickel, les couleurs ainsi obtenues ont un aspect moiré. Avec l'acétate de plomb, employé à la place du sulfate de cuivre, les couleurs apparaissent moins vite. Un bain mixte à l'acétate de plomb et au sulfate cuprique donne d'excellents résultats. La réduction du sulfate d'étain donne surtout le jaune foncé, le vert pâle et le bleu.

#### Recettes-types d'application.

Voici la composition de bains convenant particulièrement au patinage du laiton :

Faire dissoudre  
 Acide tartrique \_\_\_\_\_ 20 g  
 Sel d'étain \_\_\_\_\_ 20 g  
 puis ajouter  
 Sel d'étain \_\_\_\_\_ 20 g  
 Eau \_\_\_\_\_ 125 g

Faire bouillir le mélange; laisser reposer et filtrer. Verser ensuite la partie claire à petites doses, et en remuant continuellement, dans une solution de:

Hyposulfite de soude \_\_\_\_\_ 80 g  
 Eau \_\_\_\_\_ 250 g

Faire bouillir; il se forme du sulfure d'étain avec précipitation de soufre. En plongeant alors dans le liquide les pièces à traiter, celles-ci, suivant la durée de l'immersion, se couvrent de nuances très variées, passant du jaune d'or au rouge, au cramoisi, au bleu, et enfin au brun clair.

Girard<sup>21</sup> recommande l'emploi d'un bain composé de :

Eau \_\_\_\_\_ 200 g  
 Hyposulfite de soude \_\_\_\_\_ 30 g  
 Sulfate de cuivre \_\_\_\_\_ environ 15 g

On verse alors, dans cette solution un autre liquide dont voici la composition :

Eau \_\_\_\_\_ 200 g  
 Hyposulfite de soude \_\_\_\_\_ 30 g  
 Acétate de plomb \_\_\_\_\_ de 8 à 12 g

On observera la formation d'un précipité blanc, floconneux, un peu soluble, dont il ne faudra pas s'occuper. Au bout de six heures environ, on retirera l'objet, il sera recouvert d'une patine diversement colorée en tous ses points, de vives irisations qui rappellent le spectre solaire. Si on attend douze heures, la patine deviendra plus foncée, et, sur cette teinte, il se détachera en couleurs de véritables petits spectres circulaires (anneaux de Newton) d'un effet saisissant.

Si on augmente un peu la dose d'hyposulfite, et si on ajoute 10 grammes environ de sulfate d'étain, on obtient de belles couleurs jaune foncé, orangé, brun verdâtre, etc. Enfin, d'après Ebermeyer<sup>22</sup>, on peut obtenir, selon la durée du contact, des nuances successivement jaunâtres, orangées, roses, puis bleutées, en plongeant les pièces métalliques dans un bain composé de :

Sulfate cuprique \_\_\_\_\_ 30 g  
 Sulfate double de fer  
 et d'ammonium \_\_\_\_\_ 20 g  
 Hyposulfite de soude (=soude) 40 g  
 Crème de tartre \_\_\_\_\_ 10 g  
 Eau \_\_\_\_\_ 400 g

En prolongeant l'ébullition, la teinte bleue s'efface pour faire place à un nouveau jaune qui vire finalement en un joli gris.

#### CONCLUSIONS PRATIQUES.

##### Utilité des patines.

Le patinage permet de donner au cuivre et à ses alliages une infinité de couleurs variées; il permet de donner aux différentes parties d'une même pièce des coloris divers, soit que l'on dénude les saillies par grattebrossage que l'on soumette à l'action de mixtures patinantes différentes telle ou telle partie de l'objet.

En outre, la patine, lorsqu'elle est judicieusement choisie, joue un rôle protecteur très efficace en limitant l'attaque du métal à une très mince couche superfi-

<sup>21</sup> Cosmos 1899

<sup>22</sup> Moniteur Scientifique 1888

cielle.

Enfin, les procédés rationnels de patinage artificiel permettent l'obtention rapide et économique des pièces ayant l'apparence — et l'exacte nature — des bronzes très anciens.

### Choix des procédés de patinage.

Le nombre même des formules données au cours de notre élude rend embarrassante la question du choix. Aussi pensons-nous utile de donner à ce propos quelques indications.

Pour le patinage des toitures en cuivre, auxquelles on veut donner rapidement la teinte verte ne se produisant spontanément qu'à la longue, nous recommandons le procédé «cobra».

Pour le patinage des statuettes et autres "bronzes d'art" on opère le plus souvent par badigeonnage de mixtures composites à base de vinaigre, sel ammoniac, etc.

Le patinage du laiton jaune d'or des pièces de bijouterie pacotille est souvent fait au platine pour avoir des noirs, à l'arsenic pour obtenir des gris, aux mixtures à l'hyposulfite si l'on désire des teintes bleutées ou violacées.

### Insuccès.

Répétons-le : aucune formule de mixture à patiner ne peut dans tous les cas donner sûrement un bon résultat. Outre les questions choix des réactifs (produits plus ou moins purs), les questions composition du métal jouent un grand rôle (il y a des milliers de bronzes, et qui ne réagissent naturellement pas tous de la même façon au patinage) et les contingences de l'application (température du métal) sont rarement les mêmes. Il est donc normal que tel procédé qui donne d'excellents résultats dans un cas, conduise, dans un autre cas, à des insuccès. D'où nécessité d'être prudent : il faut pratiquer en petit l'essai de toute formule nouvellement employée, avoir soin d'opérer dans les conditions de l'application en grand.

D'une façon générale, il importe d'opérer toujours sur des surfaces parfaitement décapées, c'est-à-dire débarrassées des oxydes, des sulfures, des matières grasses souillant presque toujours les pièces métalliques. Il ne manque pas de procédés commodes permettant le dérapage des alliages cupriques, dont on trouvera la description dans des ouvrages spéciaux tels, par exemple que celui de M. An. En-

gineer, *Décapage et polissage des métaux* (in-8, Paris, 1931).

### Documentation.

Outre les articles sur le patinage du cuivre publiés dans *Cuivre et Laiton* et dont nous avons donné une liste abrégée, on a publié en langue française deux ouvrages consacrés au patinage des métaux en général, l'un de Girard, *La coloration des métaux* (in-12, Paris, 1898), l'autre de Michel, *Coloration des métaux* (in-12, Paris, 1931). Les intéressés pourront se reporter à ces volumes pour complément d'information, et pour étudier par exemple les questions de préparation (décapage, etc.) que nous n'avons pu traiter ici.

A ce propos, nous sommes heureux de remercier l'auteur du volume *Coloration des métaux*, qui a bien voulu nous accorder le plus intéressant interview et nous permettre d'emprunter à son ouvrage, dont trois successives éditions attestent valeur utilité, de nombreuses formules<sup>23</sup> (23). Nos lecteurs trouveront, dans cet ouvrage, si besoin est, des centaines de formules pour préparation de mixtures à patiner, non certes toutes de valeur indéniable, mais qui permettent d'établir une complète documentation en vue d'essais comparatifs d'application. Au reste, l'auteur, qui essaya personnellement de nombreuses recettes, signale celles lui ayant donné pratiquement de bons résultats.

A. CHAPELET.

<sup>23</sup> D'une manière générale, les formules dont nous n'indiquons pas la source sont reproduites d'après la troisième édition de l'ouvrage que nous venons de citer (in-12, Paris, 1931).

