



中文版本

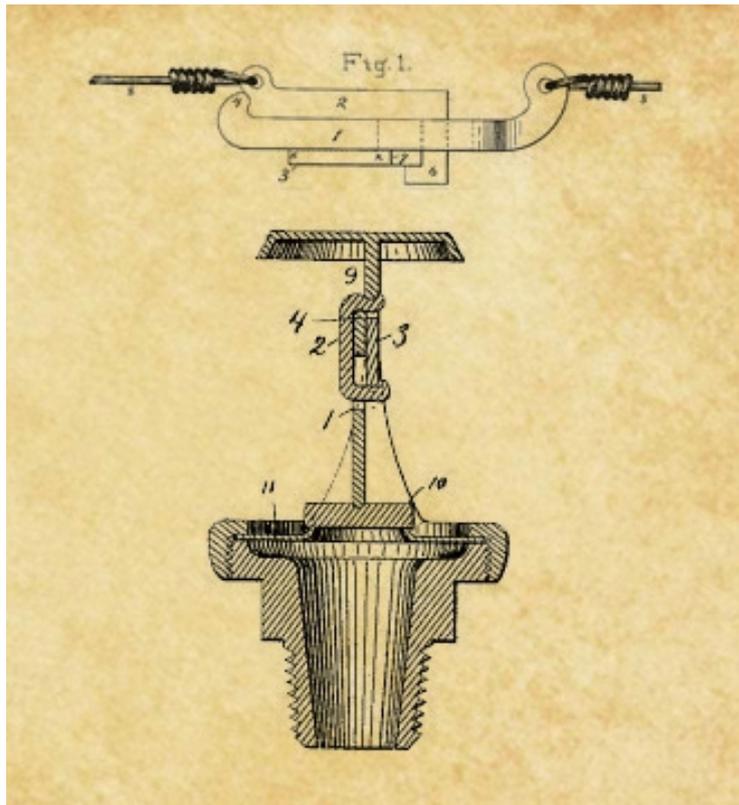


朱茂雅克

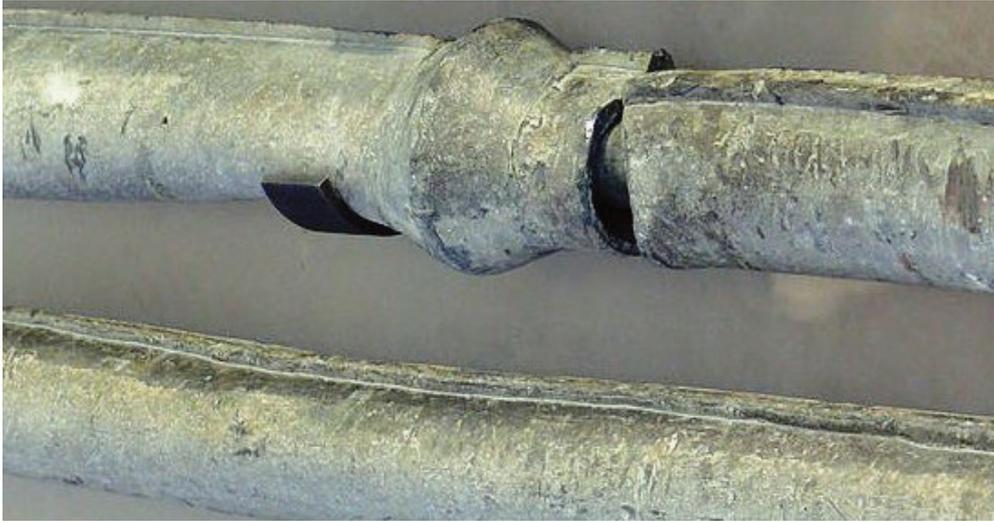
与加热相关的技术历史

第3章

易熔合金的历史



根据相继发现的金属和实验，低温易熔合金的历史是一个连续的阶段，延续了两千多年。



罗马水管，通过焊接铅条制成（阿尔勒和普罗旺斯博物馆古董）
(extraite de <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10214375>)

183°C的限制：铅和锡的二元合金

最早为人知的铅和锡合金制品似乎是在公元前 1400 年左右在阿比杜斯发现的埃及花瓶。

在罗马帝国时期，铅被用于建造水管。在 325°C 熔化，它很容易熔化成条状。因为它不是自焊接的，它是铅和锡的混合物，用于将轧制在一起的带材焊接成水管。虽然他们没有温度测量装置，但罗马人注意到，通过增加从康沃尔进口的一定比例的锡（熔点在 235°C）到铅里，混合物在低于铅的温度下熔化。在他的博物学当中，Pliny the Elder，在第一世纪期间，给出了焊接铅管的配方：两份铅用于一份锡。（合金的熔化范围 66.7-33.3: 185-250°C）。

合金含 4 份铅和 1 份锡（80-20 合金的熔化范围：183-275°C）以及 5 份铅和 1 份锡（合金熔化范围 83.3-16.7: 225-290°C）然后根据 1701 的 Isaac Newton 比例给出 81.3.3 / 4 的温度。

然而在 18 世纪中期，合金中的这种异常现象总是引起人们的兴趣并且仍然无法解释“有一件事仍然相当奇特；这是因为任何两种金属混合在一起，在较低的火焰下均会融化，而不是被分离。”（1744 年，由 Marquise Du Chatelet 撰写的关于火的性质和蔓延的专题论文）。

在第 18 世纪，铁匠使用一种带 50% 铅和 50% 锡（熔点范围 183-216°C）的焊料。对于锡制陶工来说，它仍然不够，因为太接近锡的熔化温度。很可能是康沃尔锡制陶工发现了熔点最低的二元合金，由 63% 锡和 37% 铅（3 份铅和 5 份锡）制成。在 18 世纪初，这种在 183°C 熔化的共晶合金通常用于镀锡铜厨具。如今在工业中仍被用作一种焊接合金。

96°C的限制：铋

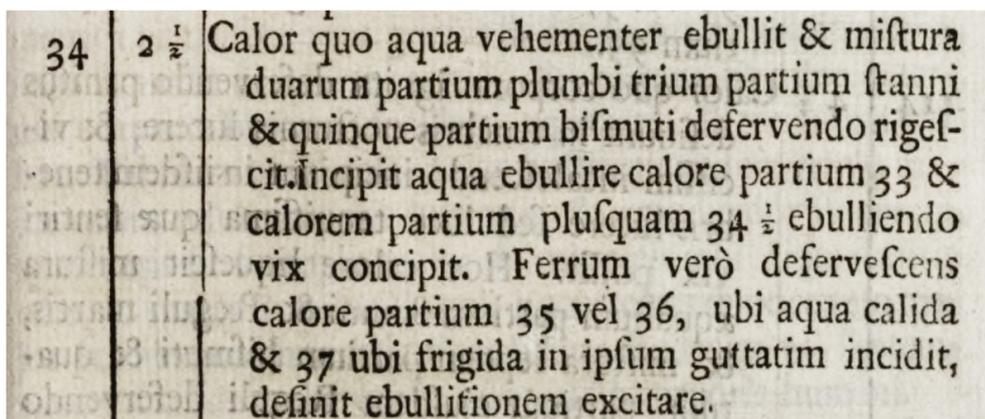
似乎古埃及人使用氧化铋作为化妆和美容品“白色的埃及”的一种组成部分。在 1413 年，巴兹瓦伦丁第一次用以下的术语记录了它：用以下术语第一次记录了它：“铋是铅的代用品，就如就像铋，或者白铁矿，是锡的代用品”。在 16 世纪初（1529 年）开始阿格里科拉的一篇论文中，里面有描述了德国著名的并被认为是一种特殊的金属。其他人认为它是一

易熔合金的历史

种铅。

铋后来于 1676 年在莫伊塞·查拉斯的《皇家加利西亚和皇家药典》中被广泛描述，但将其从锡或铜矿石中提取和纯化是一个复杂的过程。

当时的矿工把铋看成是还没完全转化的银，并将其命名为“阿根廷银”（赫罗特先生，法国学院回忆录，1737，第 231 页）。在 1701 年，首个使用铋锡和铅的低温三元合金被艾萨克·牛顿在他的文章《Scalum graduum Caloris》（Philosophical



1701 年由艾萨克·牛顿在《Scalum graduum caloris》中描述了由 2 份铅、3 份锡和 5 份铋组成的合金

Transactions, 1701, 270, P824-82) 中描述了，作为温度计校准的参考点。在拉丁文的这篇文章中，他特别描述了一种由 2 份铅（20%），3 份锡（30%）和 5 份铋（50%）组成的合金。这种合金是他认为具有最低熔点的合金。他给出了它的温度（刻度为 $34 \frac{1}{2}$ ）略高于沸水。（用现有纯金属制成的该成份的合金的特征在于液相温度为 123°C ，固相线为 96°C ）。他研究了其他相同类型的三元合金，以及锡铋二元合金。当时，康沃尔省的锡矿创始人使用铋来令他们的锡变得有光泽、坚硬和铿锵。

从第 18 世纪下半叶开始进行实证研究，这些合金的成分随着越来越纯的金属的发展而变化。

在第 18 世纪下半叶，锡制陶工使用了许多不同类型的焊接，或多或少有秘密，由铅、锡和铋组成（百科全书的“焊接”文章，或 1775 年的 Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers).

1753 年，法国科学家 Claude Geoffroy The Young 全身心投入研究铋，他将其描述为一种新金属，并且不再像以前所认为的那样接近铅的一种半金属。在完成他的这项工作之前，他不幸去世了。在他的一生中，德国药剂师 Valentin Rose the Elder (1736-1771)，研究了带有可变成分的低熔点的不同成分的铋、铅、锡合金，这些成分仅在 1772 年被追授。他将自己的名字留给了它们中的一个。1775 年，法国化学家 Jean d'Arcet 向科学院提供了一份他自己对铅、铋和锡的易熔合金的实验报告，该合金具有在沸水中熔化的特殊性。它们与以前的合金不同，以前的合金的熔点（液相线）总是高于 100°C ，并且只有凝固（固相线）低于沸水。他描述了一组十多种的成分变化，后来被称为 D'Arcet 或 Darcet's 合金。直到 1898 年，法国化学家 Georges Charpy 才发现用于这些三元合金的在 96°C 时只有一个共晶点，以重量计算组合物为 52% 铋，32% 铅和 16% 锡。（“共晶合金的构成，G. Charpy”）。接近该共晶的许多成分变化使得熔点接近几度，带有或多或少外延的糊状区域，因此不能被视为共晶合金。

首先应用的这些合金中的其中一种，在 98°C 熔化，由三份锡、八份铋和五份铅组成，进行解剖注射，并制造铅版的印板。

易熔合金的历史

其中的一些铋、锡和铅的三元合金，以其发明者的名字命名：

- Rose 的合金（50% 铋，25-28% 铅和 22-25% 锡，熔点在 94°C 至 98°C 之间）；
- 牛顿合金，熔点为 95°C，含有 50% 的铋，31% 的铅和 19% 的锡（注意：该组合物与 1701 的描述不相符）。
- Lichtenberg 合金，在 92°C 熔化，含有 50% 的铋、30% 的铅和 20% 的锡。
- Malotte 的金属在 95°C（203°F）熔化，含有 46% 的铋、20% 的铅和 34% 的锡。
- Homberg 合金在 121°C 熔化，含有 3 份铅、3 份锡和 3 份铋。

1802 年，英国人 Richard Trevithick 和 Andrew Vivian 发明了第一台高压蒸汽机为机车开路，其第一台于 1804 年 2 月开始使用。在这辆车中，锅炉底部有一个铅保险丝插头作为温度安全装置，其熔化有望发出一股蒸汽，熄灭下面的灶台。第二个插头，由低温可熔合金制成，位于锅炉的顶部，与蒸汽接触，当它的温度变得太高时，有望被熔化。虽然很快地被认为是不可靠的并且只能作为辅助安全装置使用，但是保险丝插头和可熔垫圈很快地变成是在蒸汽发动机上强制性要求的：自 1813 年 10 月 29 日，法国政府的一项法令强制要求蒸汽机制造商，除安全阀之外，在温度低于允许的最高温度的锅炉上熔化时要应用易熔插头。

早在 1821 年，人们就建议将它们也强制用于“Papin's pot”类型的压力锅（1821 年，第 14 页，国家和外国工业年鉴，或技术录）。

其后，1823 年 10 月 28 日在法国法令强制规定在高压锅炉（超过 2 公斤 / cm²）的要使用两个不同尺寸的易熔插头，一个在 10°C，另一个在

	PLOMB.	ÉTAIN.	BISMUTH.	DEGRÉS de fusion.
ALLIAGES.	1 partie.	3 parties.	5 parties.	Fond à 100°
	1	4	5	120
		1	1	152
	2	2	1	170
		3	1	168
		8		200
L'étain seul fond à.				228
Le bismuth				245
Le plomb				320
Le zinc				333

用于蒸汽机的易熔合金成份
(1828, Traité des machines à vapeur et de leur application à la navigation, Thomas Tredgold)

铋	铅	锡	大气中的蒸汽压力	相对应的温度 (摄氏度)
份数	份数	份数	大气	度数
8	6,44	3	1	100
8	8	3,80	1 1/2	112,2
8	8	7,5	2	122
8	9,69	8	2 1/2	129
8	12,64	8	3	135
8	13,30	8	3 1/2	140,7
8	15	8	4 1/2	145,2
8	16	9	5	150
8	16	19	5 1/2	154
8	25,15	24	6	158
8	27,33	24	6 1/2	164
8	28,66	24	7	168
8	29,41	24	7 1/2	170
8	35,24	24	8	173

用于蒸汽机的易熔合金 (1875大辞典, 第15卷, Larousse)

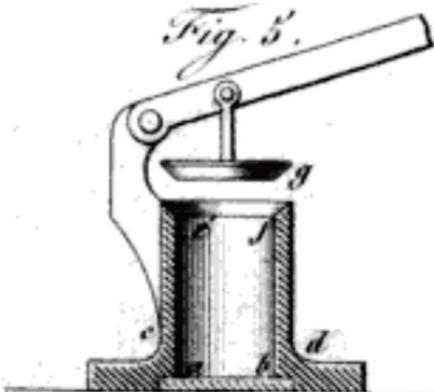
易熔合金的历史

20°C，在下面的锅炉最高限值。1828年，可熔合金垫片的熔化温度，在蒸汽机车的安全阀上已经使用了几十年，必须在比锅炉压模高 20°C 的温度下熔化。然后给出的 100°C 合金，是由 8 份铋、5 份铅和 3 份锡组成。（蒸汽工程师手册，Janvier，1828 年）。1830 年，法律公告进一步规定“它将进一步适用于每个锅炉的上部，并靠近其中的一个安全阀，一个在 127°C 熔化的金属垫圈”为实现锅炉用的易熔合金而建立了不同的表格。

在不同的温度下对易熔合金的加工没有考虑到共晶的概念，并且在锅炉上的这种应用是致命的：这些合金中最易熔的部分（共晶）逐渐熔化并



1847 蒸汽机车锅炉上的易熔插头。Cap “e” 融化并释放蒸汽（美国专利# N° 5022, Alfred Stillman）



1832 年机车保险丝插头 (b)，与 Edward Hall 先生的关闭阀相结合（Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale 公告）

消失，并留在垫片中的多余的金属在明显的更高温度下熔化。强制使用这些易熔合金垫片和插头，以保证蒸汽锅炉的安全。于 1843 年 5 月 22 日和 23 日的政府法令中被废弃。

然而，在 19 世纪中期，Darcet 的低温易熔合金被广泛地应用于工业中，包括用于电镀的金属模具，其在使用后仅留下红铜的外层，从而实现空心物体，也能易于弯曲填充了这些合金的管，但是还有一台名为“内燃”的机器，有望取代蒸汽引擎来抽水，Antoine Galy-Cazalat 于 1839 年发明（通常其称赞者都是用 Galli 的名字命名），凡尔赛皇家学院的物理学教授，加热了易熔合金作为可移动的液体塞，其螺旋位移产生了一个动作。

72°C 的限制：镉

1817 年，Friedrich Stromeyer 是第一个生产镉的。但是直到不超过 30 年前，才出现了铅、锡、铋和镉四元合金。添加镉会使熔化温度降低 20°C -25°C，并降至 72°C。

1860 年至 1890 年间防火探测系统的到来（警报或喷淋装置）带动了所有现有防火探测熔断扣的发展。

这种合金于 1860 年由美国牙医 Barnabas Wood 在美国发明并获得专利，后来以他的名义“Wood Alloy”命名，首次用于牙科。它是第一种用于自动喷淋装置的金属。它含有 50% 的铋，27.6% 的铅，13.4% 的锡和 10% 的镉。他的发现在欧洲被广泛地评论（Appl. Chem. Rep., 1860, 2, 313-314 “一种高新合金,” 和 Wood's Leichtflüssiges Metall, "Dingler's Polytech, J., 1860, 158, 271-272.）。它在 70-72°C (158-160 °F) 熔化，然后在美国和大多数其他国家用作喷淋装置的操作温度。这种合金长时间给予美国作为 155 °F 合金 (68°C)。

同年，柏林化学家 Friedrich Julius Alexander Lipowitz 提到了 Wood 的发现，发明了一种接近的合金：含 50% 的铋，27% 的铅，13% 的锡，10% 的镉，非常韧，70-74°C 之间熔化。Lipowitz 合金，其自说是 60°C，仅为 70°C，但这种混淆可能会因为它也试图将汞引入到这种合金，而使得它的熔点降低到 60°C。（Polytechnisches Journal, 158, 376, 1860）。

几年后，Frederick Guthrie，在 1875 年至 1884 年间在“哲学杂志”上撰写的关于共晶合金的文章中，描述了在其他的合金中含有 47.4% 的铋，

易熔合金的历史

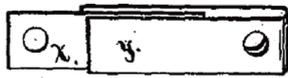
19.4%的铅, 20%的锡和 13.2%的镉。他于 1875 年在希腊的词根里创建了“共晶”一词。(注: 这些各种合金的成份和熔化温度

在 1888 年出版的, Fremy 的“Encyclopedie Chimique”中有清楚的描述, 并且可以根据来源而变化, 发明人的姓名通常与几种合金的组合物有关)。

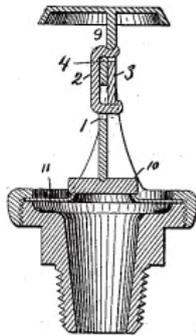
第一个易熔保险扣是在 1882 年左右出现, 用于控制打开将水输送到消防管道的阀门。非常地快, 在永久应力和可熔合金温度下的蠕变显示出可能的载荷极限, 并且早在 1883 年已出现了倍减机制。

大约在 1880 年, 电器和配电网的发展带来了使用易熔合金的新系列设备: 火灾探测电气开关, 其中合金的熔化关闭了报警电路, 并且由电池供电是通过网络提供的。

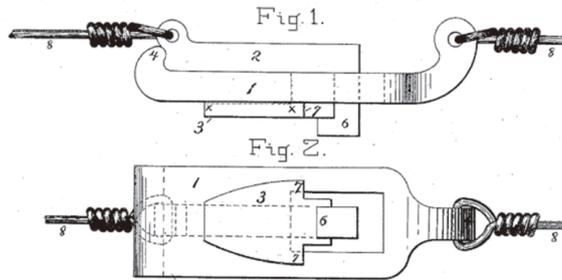
直到 1912 年, 由铅镉、锡、铋制成的共晶合金的熔化温度被确认在 70°C 时含有这些成份是尽可能最低的, 但习惯是将合金命名为 72°C。(Parravano 和 Sirovich, 铅、镉、铋和锡, Gazz. Chim. Ital., 42, I, p. 630; 1912)



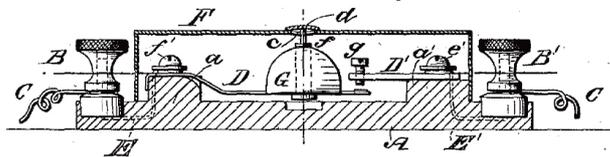
1882 用在一个电缆上简单的保险扣, 是 Frederick Grinnel 发明的 (US 专利 #269.199)



1890: 洒水喷头所使用的部分是将 Wood 易熔合金和一个杠杆力点机械装置焊接在一起的 (Frederick Grinnel 的专利号 432403)



1890 被安装在一个电缆上的分频保险扣 (Frederick Grinnel 的专利 N° 432403)



1884 火警报警器使用易熔合金垫片来关闭一个电气触点 (d)(US 专利 .Ross 号码 298121)

47°C的限制: 钢

它是通过光谱学被发现的, 在 1863 年, 在弗赖贝格的一个闪锌矿里, 被 Reich 和 Richter 发现, 他们以一条靛蓝线来显示其特征, 因此他们给它取名为钢。它与锌和镉有关, 并且是从它们的矿物质里提取出来的。在很多易熔合金里, 10% 到 20% 的钢含量, 会显著地降低熔点。

在 1867 年开始生产, 从而使其可以进一步降低其熔点: Simon Quellen Field 的共晶合金 (被称为 Field 合金), 由 32.5% 的铋、51% 的钢和 16.5% 的锡组成, 在 62°C (144 °F) 熔化。

钢也可以使得合金在一个真实值 155 °F (68°C) 里熔解, 它仍然被英国和之前的帝国广泛地使用。

这些五百年钢基合金的可能熔点的下限是在 1935 年达到的, 那时候美国科学家 Sidney J. French 描述一个在 47°C 溶解的共晶合金, 此合金是由 8.3% 锡, 44.7% 铋, 22.6% 铅, 5.3% 镉, 19.1% 钢组成 (一种新的低熔点合金, Ind. Eng Chem, 1935, 27, 1464-1465, 土木工程, 1936 年 8 月 8 日)

易熔合金的历史

室温下的液态合金：镓

在 1875 年法国化学家 Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran 发现了镓。这种金属，在 30°C 是液态，在 2200°C 是沸腾的，将会被增加到锡和钢合金来制造出合金，这种合金的熔点可以远低于 20°C。纯净的镓或含有镓的合金过去不会被使用在保险扣里，但是早在 1920 年在高温温度计和在一些温控器里用来取代水银。它非常高的价钱，仅允许它被使用在实验室应用上。

共晶合金概念的出现 (1875-1898)

共晶合金和非共晶合金之间的差异特征描述，直到 19 世纪的最后几年才出现，在 Georges Charpy 的作品里。然后人们意识到，在一个被熔化的非共晶合金的冷却过程中，凝固温度最高的金属首先开始冷却和硬化，留下液体在坩埚的中央，它是一种合金，其成分最终达到它的冻结温度。这种在中央的合金成分就是稍后共晶体的成分。它肯定低于构成金属的成分。非晶体合金的糊化区，已经使得易熔合金垫圈在蒸汽机安全系统里消失，然后，这糊化区涉及的机制被更好地理解：片刻后，垫圈和塞子的合金成分发生了变化：最易熔的部分（合金的共晶部分）开始熔化，和在垫圈和塞子里的剩余金属正熔化，远超过原始的程度。（铋，锡，铅通过 A. Bouchonnet, 1920）

自从保险丝垫圈从铁路锅炉的规范的义务里在 19 世纪中消失，只使用共晶合金的工业锅炉制造商，至少直到 1925 年才安装它们。（1925 年克里尔工业协会目录）。易熔合金仍然在锅炉警报系统里被长时间使用，和厨房压力锅使用共晶合金塞子一直到 1929 年，那个时候它们被阀所取代。（1929 年 Ateliers de Boulogne 的目录）易熔合金继续被用在安全装置，阀，和水加热器和锅炉的温控器里直到 20 世纪 80 年代。（1934 年 Chaffoteaux et Maury Réunis Tank 的目录）

但在 70°C / 72°C 的合金，其成分是非常接近仅有一个 1 或 2°C 糊化区的共晶，它仍被广泛使用，尤其在火警探测系统里。

关于防火系统标准的出台

关于易熔合金的许多科学出版物被发表。标准组织提出的最老的问题似乎是“铋在易熔合金里的使用”“铋在易熔合金里的使用，标准局”印刷物 No.388, 1930

在 1968 年的 11 月，关于防火系统的热熔扣的第一个标准被发布于美国“用于防火的热熔扣”。在法国，直到 1990 年 12 月，NF S 61-937 标准被发布，其中描述了保险扣。

在 2005 年，ASTM B774 标准（低熔点合金的标准规范）第一次被发布，2014 年被更新。这标准试图使易熔合金标准化，但对于它们的组成提供了非常广泛的公差。

锡和铅的二元合金，在焊接应用里，在 1990 年被标准 EN ISO 9453 所标准化。

共晶和非晶合金的液相和固相温度的测量的争论

这个温度测量，当合金的成分不完全是共晶的成分时，会被一个糊化区的出现而变得复杂，而它自从 1707 年以来一直是大量出版物的主题，并且经常产生不同的结果。所使用的金属的纯度，温度测量装置和它们的准确度，测量点的位置，超熔合和再结晶的现象，合金的机械强度随时间的变化，合金黏度的各种测试装置，坩埚中心和边缘之前的热差异，退火

易熔合金的历史

和热处理等等，所有这些都参与过科学家提出的熔点差异，甚至包括现在。

Rohs 环境约束的出台

在 2002 年，Rohs（有害物质禁用指令）欧洲指令被发布来限制 10 种危险物质的使用，包括铅和镉，低温易熔合金的两种主要成分。根据这个标准生产低温易熔合金需要用铟来代替这两种成分，然而不允许生产完全等同的产品。低温 Rohs 合金是明显地更昂贵，和它们的机械强度和之前的相比较平均减少了一半。