



Version Française

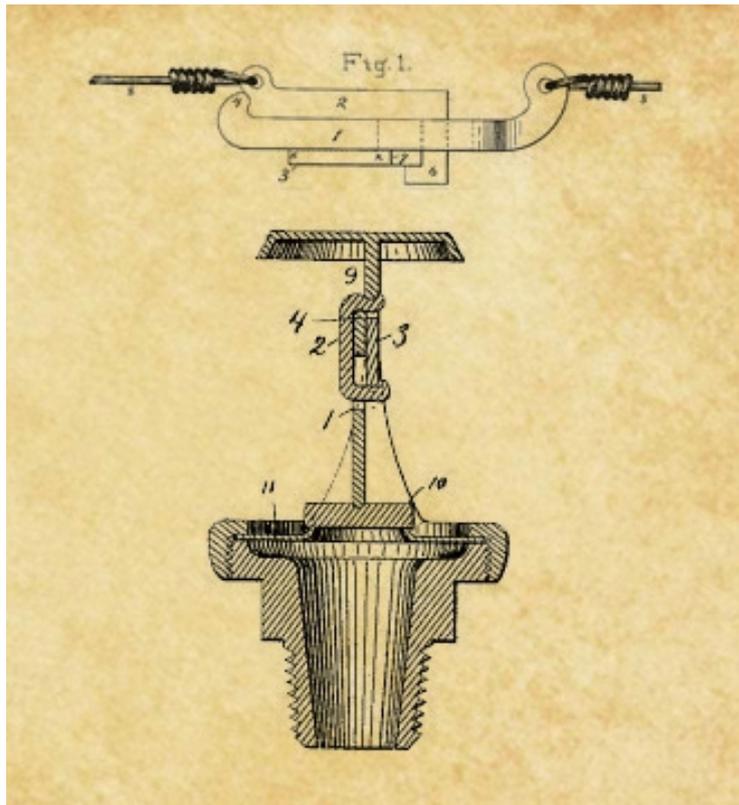


Jacques Jumeau

Histoire des techniques liées au chauffage,

Chapitre 3

Introduction historique des alliages fusibles



L'histoire des alliages fusibles à basse température est une succession d'étapes, échelonnées durant deux millénaires, au gré des découvertes successives des métaux et des expérimentations.



Tuyau romain en plomb soudé, fait de bandes soudées (Musée de l'Arles et de la Provence antique)
(extraite de <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10214375>)

La limite de 183°C : Les alliages binaires plomb et étain

La plus ancienne pièce connue en alliage de plomb et d'étain semble être un vase égyptien trouvé à Abydos, daté des environs de 1400 avant Jésus Christ.

Durant l'empire romain, le plomb était utilisé pour la réalisation des tuyaux d'adduction d'eau. Fondant à la température de 325°C, il en était facilement fondu en feuilles. Comme il ne se soude pas à lui-même, c'était un mélange de plomb et d'étain qui était utilisé pour souder ensemble les feuilles roulées pour en faire des tuyaux. Bien qu'ils n'aient pas disposé d'appareils de mesure de température, les romains avaient remarqué qu'en ajoutant au plomb un certain pourcentage d'étain (fondant à 235°C) importé des Cornouailles, le mélange fondait à une température inférieure à celle du plomb. Dans son Histoire Naturelle, Pline l'ancien, dans le courant du premier siècle, en donna la formule pour souder les tubes en plomb : deux parties de plomb pour une partie d'étain. (Intervalle de fusion de l'alliage 66.7-33.3 : 185-250°C).

Des alliages comportant 4 parties de plomb et une partie d'étain (intervalle de fusion pour l'alliage 80-20 : 183-275°C) et 5 parties de plomb et une partie d'étain (intervalle de fusion de l'alliage 83.3-16.7 : 225-290°C) sont ensuite donnés pour une température de 81.3.3/4 selon l'échelle d'Isaac Newton en 1701.

Encore au milieu du 18^{ème} siècle, cette anomalie dans les alliages intriguait toujours et restait inexplicite « Une chose qui est encore assez singulière ; c'est que deux métaux quelconques mêlés ensemble se fondent à un moindre feu que s'ils étaient séparés ». (Dissertation sur la nature et la propagation du feu, par la Marquise Du Châtelet, 1744)

Au 18^{ème} siècle, les ferblantiers utilisaient une soudure à 50% de plomb et 50% d'étain (intervalle de fusion 183-216°C). Pour les potiers d'étain ce n'était pas encore suffisant car trop proche de la température de fusion de l'étain. Il est vraisemblable que ce furent donc les potiers d'étain des Cornouailles, qui trouvèrent l'alliage binaire avec le plus bas point de fusion comportant 63% d'étain et 37% de plomb (3 parties de plomb pour 5 parties d'étain). Au début du 18^{ème} siècle cet alliage eutectique fondant à 183°C était couramment utilisé pour l'étamage des instruments de cuisine en cuivre. Il est toujours utilisé comme alliage de soudure dans l'industrie.

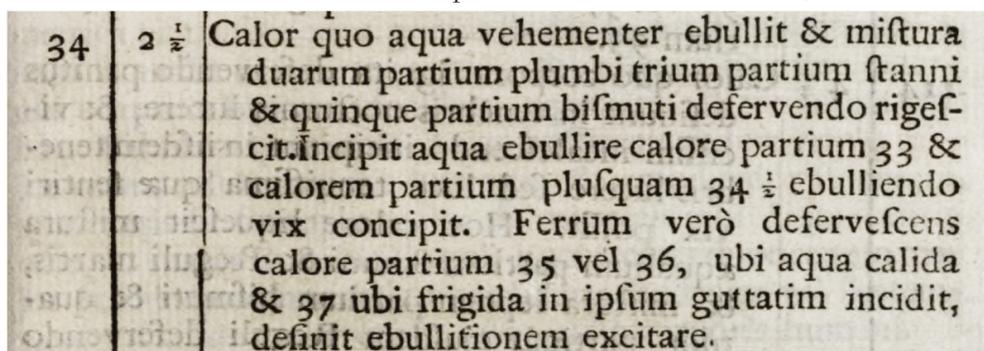
La limite de 96°C : Le Bismuth

Il semble que les anciens égyptiens aient utilisé l'oxyde de bismuth comme composant de fards et de cosmétiques « Le Blanc d'Égypte ». Basile Valentin, en 1413, le signala pour la première fois dans les termes suivants : « L'antimoine est le bâtard du plomb, de même que le wismuth, ou marcassite, est le bâtard de l'étain. » Dans un traité d'Agricola datant du commencement du 16^{ème} siècle (1529) il est décrit comme étant bien connu en Allemagne et considéré comme un métal

particulier. D'autres le considéraient comme une espèce de plomb.

Le Bismuth fut ensuite amplement décrit en 1676 dans la « Pharmacopée royale galénique et chymique », de Moyse Charas, mais son extraction et sa purification à partir des minerais d'étain ou de cuivre était complexe.

Les mineurs de l'époque considéraient le bismuth comme de l'argent pas encore complètement transmuté et nommaient son minerai « Argenti tectum » (M. Hellot. Mémoires de l'Académie, 1737, p. 231) En 1701, les premiers alliages ternaires plomb étain bismuth, fondants à basse température furent décrits par Isaac Newton dans son article « Scalum graduum Caloris » (Philosophical transactions, 1701, 270, P824 à 829) pour servir de point de référence pour les étalonnages de thermomètres. Dans cet article en latin, il décrit en particulier un alliage composé de 2 parties de plomb (20%), 3 parties d'étain (30%) et 5 parties de Bismuth (50%). Cet alliage est celui qu'il considérait comme ayant le plus bas point de fusion. Il en donna sa température (graduée 34 1/2 dans son échelle) comme étant légèrement supérieure à celle de l'ébullition de l'eau. (Un alliage de cette composition réalisé avec des métaux purs actuels se caractérise par une température de liquidus à 123°C et de solidus à 96°C). Il explora d'autres alliages ternaires du même type, et aussi les alliages binaires étain bismuth. A cette époque, les fondeurs de minerai d'étain de la province de Cornouailles se servaient du bismuth pour rendre leur étain brillant, dur et sonore.



1701 description d'un alliage comportant 2 parties de plomb, 3 parties d'étain et cinq parties de bismuth par Isaac Newton dans « Scalum graduum Caloris »

Etudiés de manière empirique à partir de la deuxième moitié du 18^{ème} siècle, la composition de ces alliages varia au fur et à mesure de l'élaboration de métaux de plus en plus purs.

Dans la deuxième moitié du 18^{ème} siècle, les potiers d'étain utilisaient de nombreuses variantes de soudure, plus ou moins secrètes, composées de plomb, d'étain et de bismuth (article soudure de l'Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, 1775)

En 1753, le scientifique Français Claude Geoffroy Le Jeune se consacra à l'étude du Bismuth, qu'il décrit comme un nouveau métal et non plus comme un semi-métal proche du plomb comme il était considéré précédemment. Il décéda malheureusement avant de terminer ses travaux.

Durant sa vie, le pharmacien allemand Valentin Rose the Elder (1736-1771), étudia différentes compositions d'alliages bismuth, plomb étain à bas point de fusion de composition variable, qui ne furent publiés qu'à titre posthume en 1772. Il laissa son nom à l'un d'entre eux. En 1775, le chimiste français Jean d'Arcet fournit à l'Académie des Sciences un rapport de ses expériences sur des alliages fusibles de plomb, de bismuth et d'étain, qui avaient la particularité de fondre dans l'eau bouillante. Ils différaient en cela des alliages précédents dont les points de fusions (liquidus) étaient toujours supérieurs à 100°C et dont seule la solidification (solidus) était inférieure à l'ébullition de l'eau. Il décrit un ensemble de plus de dix variations de composition qui furent dès lors connus sous le nom " d'Alliages de D'Arcet ou Darcet". Ce n'est qu'en 1898 que le chimiste français Georges Charpy, révéla qu'il n'existait qu'un seul point eutectique, à 96°C, pour ces alliages ternaires, pour une combinaison en poids de 52% de Bismuth, 32% de plomb, and 16% d'étain. (« Sur la constitution des alliages eutectiques, G. Charpy »). De nombreuses variations de composition proches de cet eutectique donnaient des points de fusion s'en

Introduction historique des alliages fusibles

rapprochant de quelques degrés, avec une zone pâteuse plus ou moins étendue, et ne pouvaient donc pas être considérés comme des alliages eutectiques.

La première application de l'un de ces alliages fondant à 98°C, composé de trois parties d'étain, de huit parties de bismuth et de cinq parties de plomb, furent des injections anatomiques, et la fabrication de plaques d'impression stéréotypées.

Certains de ces alliages ternaires de bismuth, étain et plomb, ont pris le nom de leurs inventeurs :

- L'alliage de Rose (50% de bismuth, 25-28% de plomb et 22-25% d'étain, avec un point de fusion compris entre 94°C et 98°C),
- L'alliage de Newton, avec un point de fusion à 95°C, comportant 50% de bismuth, 31% de plomb et 19% d'étain (NB : Cette composition ne correspond pas à sa description de 1701).
- L'alliage de Lichtenberg, fondant à 92°C, contient 50% de bismuth, 30% de plomb et 20% d'étain.
- Le métal de Malotte, fondant à 95°C, (203°F), contient 46% de bismuth, 20% de plomb et 34 % d'étain.
- L'alliage de Homberg, fondant à 121 ° C, contient 3 parties de plomb, 3 d'étain et 3 de bismuth.

En 1802 les britanniques Richard Trevithick et Andrew Vivian inventèrent la première machine à vapeur à haute pression ouvrant la voie aux locomotives, dont la première roula en février 1804. Dans ce véhicule, un bouchon fusible en plomb situé dans la fond de la chaudière servait de sécurité de température, et sa fusion était supposée envoyer un jet de vapeur, éteignant le foyer situé en dessous. Un deuxième bouchon, en alliage fusible, et situé en partie supérieure ou se trouvait la vapeur devait fondre lorsque la température de celle-ci devenait trop élevée. Bien que rapidement considérés comme peu fiables, et utilisables uniquement comme organe de sécurité auxiliaire, les bouchons et rondelles fusibles devinrent rapidement obligatoires sur les machines à vapeur : dès le 29 octobre 1813, un décret du gouvernement Français obligea les fabricants de machines à vapeur, en plus des soupapes de sécurité, à appliquer, sur la chaudière, un bouchon fusible fondant à une température inférieure à la température maximale autorisée.

Dès 1821 il est proposé de les rendre obligatoires sur les marmites à pression de type « marmite de Papin,» (Annales de l'industrie nationale et étrangère, ou Mercure technologique, 1821, p14)

Peu après, le décret du 28 octobre 1823 imposa en France l'utilisation de deux bouchons fusibles de différentes tailles sur les chaudières à haute pression (plus de 2 kg / cm²), l'un à 10°C, l'autre à 20°C en dessous de la limite maximale de la chaudière. En 1828, les rondelles en métal fusible, montées depuis plusieurs années sur les soupapes de sureté des locomotives à vapeur doivent fondre à une température supérieure de 20°C à celui du timbre de la chaudière : l'alliage à 100°C est alors donné comme composé de 8 parties de Bismuth, 5 parties de Plomb et 3 parties d'étain. (Manuel du constructeur de machines à vapeur, par Janvier, 1828). En 1830, le bulletin des lois édicte encore « Il sera en outre adapté à la partie supérieure de chaque chaudière, et près d'une des soupapes de sûreté, une rondelle métallique fusible à la température de 127°C. »

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

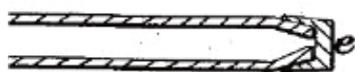
1701 description d'un alliage comportant 2 parties de plomb, 3 parties d'étain et cinq parties de bismuth par Isaac Newton dans « Scalum graduum caloris »

Introduction historique des alliages fusibles

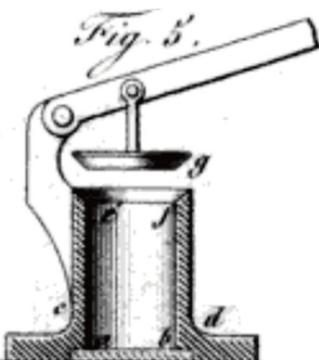
Différentes tables furent établies pour la réalisation des alliages fusibles pour les chaudières. Cette élaboration d'alliages fusibles à diverses températures ne tenait aucun compte de la notion d'eutectique, et fut fatale à cette application sur les chaudières : la partie la plus fusible de ces alliages (l'eutectique) fondait et disparaissant progressivement et ne laissant dans la rondelle fusible que le surplus fondant à une température nettement plus élevée. Les ordonnances du 22 et 23 Mai 1843 supprimèrent l'obligation des rondelles et bouchons fusibles dans les appareils de sûreté des chaudières à vapeur.

Bismuth	Plomb	Etain	Tension de la vapeur en atmosphère	Températures correspondantes en degrés centigrades
Parties	Parties	Parties	Atmosphères	Degrés
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

Alliages fusibles des machines à vapeur (Grand dictionnaire universel, volume 15, Larousse, 1875)



1701 description d'un alliage comportant 2 parties de plomb, 3 parties d'étain et cinq parties de bismuth par Isaac Newton dans « Scalum graduum caloris »



1701 description d'un alliage comportant 2 parties de plomb, 3 parties d'étain et cinq parties de bismuth par Isaac Newton dans « Scalum graduum caloris »

Cependant les alliages fusibles à basse température de type alliage de Darcet, trouvèrent au milieu du 19^{ème} siècle de très nombreuses applications dans l'industrie, parmi lesquelles des moules métalliques pour la galvanoplastie, qui fondus après usage ne laissaient que la couche externe en cuivre, réalisant de la sorte des objets creux, aussi permirent le cintrage de tubes qu'il suffisait de remplir avec ces alliages avant de les cintrer, mais aussi une machine de type « machine à combustion interne » censée remplacer les machines à vapeur pour pomper l'eau, inventée en 1839 par Antoine Galy-Cazalat (souvent repris sous le nom de Galli par ses laudateurs), professeur de physique au collège Royal de Versailles, dans laquelle l'alliage fusible, chauffé, servait de bouchon liquide mobile et dont le déplacement dans une spirale produisait un mouvement.

La limite de 72°C : Le Cadmium

En 1817 Friedrich Stromeyer avait été le premier à produire du cadmium. Mais il fallut attendre plus de 30 ans pour qu'apparaissent des alliages quaternaires plomb, étain, bismuth et cadmium. L'ajout de cadmium permit de baisser de 20 à 25°C la température de fusion, et de descendre jusqu'à 72°C.

L'arrivée des systèmes de détection d'incendie entre 1860 et 1890 (alarme ou sprinklers) a donné lieu au développement de toutes les liaisons fusibles de détection d'incendie actuelles.

L'alliage inventé et breveté aux USA en 1860 par le dentiste américain Barnabas Wood, qui fut nommé ultérieurement en son honneur « Alliage de Wood », fut d'abord utilisé en dentisterie. Il fut ensuite le premier métal utilisé pour les bouchons d'arrosage automatique des sprinklers. Il contient 50% de bismuth,

Introduction historique des alliages fusibles

27,6% de plomb, 13,4% d'étain et 10% de cadmium. Sa découverte fut largement commentée en Europe. ("Sur un nouvel alliage très fusible," Répertoire chim. appl., 1860, 2, 313-314 et "Wood's leichtflüssiges Metall," Dingler's Polytech. J., 1860, 158, 271-272.). Il fondait à 70-72°C, (158-160°F) et cette température fut alors adoptée comme température de fonctionnement des bouchons de sprinkler aux Etats-Unis et dans la plupart des autres pays. Cet alliage fut longtemps donné aux USA comme alliage à 155°F (68°C). La même année, le chimiste Berlinois Friedrich Julius Alexander Lipowitz, faisant référence à la découverte de Wood, inventa un alliage proche : comportant 50% de bismuth, 27% de plomb, 13% d'étain, 10% de cadmium, très ductile, fondant entre 70-74°C. Le point de fusion de l'alliage de Lipowitz qu'il indique être à 60°, n'est situé qu'à 70°, mais la confusion est peut-être due au fait qu'il tenta aussi d'introduire du mercure dans cet alliage, ce qui fit baisser son point de fusion à 60°C. (Polytechnisches Journal. 158 p 376,1860).

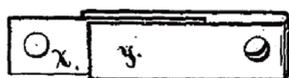
Quelques années plus tard, Frederick Guthrie, dans les articles qu'il écrivit dans la revue Philosophical Magazine entre 1875 et 1884 sur les alliages eutectiques, décrit entre autres l'alliage à 47,4% de bismuth, 19,4% de plomb, 20% d'étain et 13,2% de cadmium. Il créa en 1875, sur une racine grecque, le terme « eutectique ». (N.B. : Les compositions et températures de fusion de ces différents alliages sont clairement décrites dans l'Encyclopédie Chimique de Fremy, éditée en 1888, et peuvent varier selon les sources, les noms des inventeurs étant souvent associés à plusieurs compositions d'alliages).

Les premiers maillons fusibles mécaniques apparurent vers 1882, et servaient à commander l'ouverture de vannes envoyant l'eau dans les conduites d'incendie. Très rapidement, le fluage sous contrainte permanente en température des alliages fusibles montra les limites de charge possibles, et dès 1883 apparurent les mécanismes démultipliés, qui en limitant ces contraintes mirent fin aux déclenchements inopinés

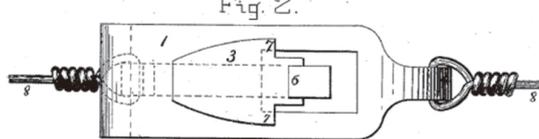
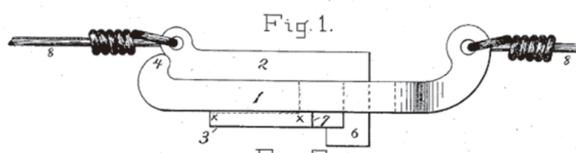
Vers 1880, le développement des appareils électriques et des réseaux de distribution fit apparaître une nouvelle famille d'appareils utilisant les alliages fusibles : les déclencheurs électriques, dans lesquels la fusion de l'alliage fermait un circuit électrique d'alarme, soit alimenté par piles soit alimenté par le réseau.

Ce n'est qu'en 1912 que la température de fusion de l'eutectique plomb cadmium, étain, bismuth fut confirmée à 70°C comme étant la plus faible possible avec ces composants, mais l'habitude était prise de le nommer alliage à 72°C.

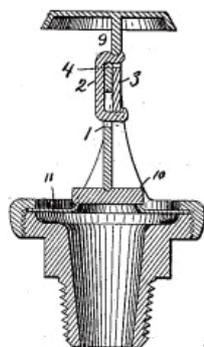
(1912 Parravano et Sirovich, Alliages quaternaires de plomb, cadmium, étain, Bismuth, Gazette de Chimie. Italie, 42, I, p. 630)



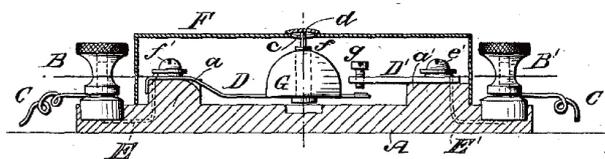
1882 Maillon fusible simple sur un câble de Frederick Grinnel (Brevet US N°269.199)



1890 Fusible démultiplié assemblé sur un câble (Brevet US de Frédéric Grinnel N°432403)



1890 Tête de sprinkler utilisant un mécanisme fusible démultiplié et un alliage de Wood. (Brevet US de Frédéric Grinnel N°432403)



1884 Avertisseur d'alarme incendie fermant un contact électrique, utilisant une pastille en alliage fusible (d) (Brevet US Ross N°298121)

La limite de 47°C : l'Indium.

Il a été découvert par spectroscopie, en 1863, dans une blende de Freiberg, par Reich et Richter, qui le caractérisèrent par une raie bleu indigo, d'où le nom d'indium qu'ils lui donnèrent. Il est apparenté au zinc et au cadmium et est extrait de leurs minerais. Dans de nombreux alliages fusibles, une quantité d'Indium de 10 à 20% abaisse notablement le point de fusion.

Le début de sa production en 1867 permit donc de réduire encore les points de fusion : alliage eutectique de Simon Quellen Field (dit alliage de Field), comportant 32,5% de bismuth, 51% d'indium, et 16,5% d'étain fondant à 62°C (144°F)

L'indium permit aussi de réaliser des alliages fondants à la véritable température de 68°C (155°F), toujours très utilisés en Angleterre et son ancien empire.

La limite inférieure des points de fusion possibles avec des alliages quinquénaires utilisant de l'indium fut atteinte en 1935, lorsque le scientifique américain Sidney J. French, décrivit un alliage eutectique fondant à 47°C composé de 8.3% étain, 44.7% de Bismuth, 22.6% de plomb, 5.3% de Cadmium, 19.1% d'Indium (A New Low-Melting Alloy," Ind.Eng. Chem., 1935, 27, 1464-1465, Le génie Civil, du 8 Aout 1936)

Les alliages liquides à la température ambiante : Le Gallium

En 1875 le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran découvre le Gallium. Ce métal, liquide à 30°C et bouillant à 2200°C, sera ajouté aux alliages d'étain et d'indium pour produire des alliages dont le point de fusion peut être largement inférieur à 20°C. Le gallium pur ou des alliages le comportant ne furent pas utilisés dans les maillons fusibles, mais dès 1920 en remplacement du mercure dans les thermomètres permettant de monter à températures élevées, et dans quelques thermostats. Son prix très élevé ne permet son usage que dans des applications de laboratoire.

L'apparition de la notion d'eutectique (1875-1898)

La caractérisation des différences entre alliages eutectiques et non eutectiques n'apparut qu'au cours des dernières années du 19^{ème} siècle, avec les travaux de Georges Charpy. On se rendit alors compte, que dans le refroidissement d'un alliage non eutectique fondu, commençaient d'abord à se refroidir et à durcir les métaux dont la température de solidification était la plus haute, laissant alors sous la forme liquide au milieu du creuset, un alliage dont la composition finissait par atteindre une valeur où elle se figeait. La composition de cet alliage au centre était alors celle de l'eutectique. Et elle était nettement plus basse que celle des métaux le constituant. Furent alors mieux compris les mécanismes intervenant dans les zones pâteuses des alliages non eutectiques, qui avaient provoqué la disparition des rondelles alliages fusibles dans les systèmes de sécurité des machines à vapeur. En effet, au bout d'un certain temps, la composition de l'alliage des rondelles se modifiait : la partie la plus fusible (La partie eutectique de l'alliage) ne tardait pas à s'écouler et la rondelle ne fondait plus que bien au-delà du degré primitif. (Bismuth, étain, plomb par A. Bouchonnet, 1920)

La rondelle fusible ayant disparu des obligations normatives des chaudières de chemin de fer au milieu du 19^{ème} siècle, des constructeurs de chaudières industrielles, n'utilisant plus que des alliages eutectiques, les montèrent cependant au moins jusqu'en 1925 (Catalogue de la société industrielle de Creil de 1925). Les alliages fusibles furent encore longtemps utilisés sur des systèmes d'alarme de chaudières, et les marmites à pression de type « cocotte-minute » employèrent des bouchons en alliages eutectiques jusqu'en 1929, lorsqu'ils furent remplacés par des soupapes (Catalogue des Ateliers de Boulogne de 1929). Les alliages fusibles continuèrent à être utilisés dans les organes de sécurités, soupapes et thermostats de chauffe-eau et chaudières jusqu'aux années 1980. (Catalogue 1934 Chaffoteaux et Maury réunis Tank)

Mais les alliages à 70°C/72°C, dont la composition était très proche de l'eutectique, qui ne comportaient qu'une zone pâteuse de 1 ou 2°C continuent à être amplement utilisés, en particulier dans les systèmes de détection d'incendie.

L'arrivée des normes concernant les systèmes de protection incendie.

De nombreuses publications scientifiques parurent sur les alliages fusibles. La

Introduction historique des alliages fusibles

plus ancienne issue par un organisme de normalisation semble être « The Use of Bismuth in Fusible Alloys », (l'utilisation du bismuth dans les alliages fusibles, éditée par l'organisme américain « Bureau of Standards » dans sa circulaire No.388 en 1930).

En Novembre 1968 fut éditée aux USA la première norme (UL-33) relative aux mailons fusibles destinés aux systèmes de protection incendie « Fusible Links for Fire-Protection Service ». En France, ce ne fut qu'en Décembre 1990 que fut publiée la norme NF S 61-937 où sont repris des maillons fusibles.

En 2005 fut éditée pour la première fois la norme ASTM B774, (Standard Specification for Low Melting Point Alloys), mise à jour en 2014, qui tente de normaliser les alliages fusibles, mais donne de très larges tolérances pour leur composition.

Les alliages binaires de plomb et d'étain, dans les applications en soudure, furent normalisés en 1990 par la norme EN ISO 9453.

Polémiques sur la mesure de température de liquidus et de solidus des alliages eutectiques et non eutectiques.

Cette mesure de température, compliquée par le fait de l'apparition d'une zone pâteuse lorsque les compositions des alliages ne sont pas exactement celles des eutectiques, a fait l'objet de très nombreuses publications scientifiques depuis 1701, et qui ont souvent donné des résultats très différents. La pureté des métaux utilisés, les appareils de mesure de température et leur précision, l'emplacement du point de mesure, les phénomènes de surfusion et de recristallisation, la variation de la résistance mécanique des alliages dans le temps, les différents dispositifs de mesure de la viscosité des alliages, les écarts thermiques entre le centre et les bords des creusets, les traitements thermiques de recuit, etc. ont tous participé aux différences de point de fusion données par les scientifiques, y compris encore de nos jours.

L'arrivée des contraintes environnementales Rohs

En 2002 fut publiée la directive européenne RoHS (Restriction of Hazardous Substances) visant à limiter l'utilisation de dix substances dangereuses dont le plomb et le cadmium, deux principaux composants des alliages fusibles à basse température. La réalisation d'alliages fusibles à basse température conforme à cette norme obligea à remplacer ces deux composants par de l'indium, sans toutefois permettre la réalisation de produits entièrement équivalents. Les alliages Rohs basse température sont nettement plus coûteux, et leur résistance mécanique est en moyenne divisée par deux par rapport aux précédents.