

## ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВОГО ПРИПОЯ ОТ МЕДИ

**Б. М. НЕМЕНЁНОК**, д-р техн. наук, **В. А. ШЕЙНЕРТ**,  
**Г. А. РУМЯНЦЕВА**, канд. техн. наук, **И. Г. РАКОВ**  
Белорусский национальный технический университет

*В статье приведены составы оловосодержащих сплавов и олова высшей и первой категории качества. Представлена информация об основных примесях в олове, оловянных баббитах и оловянно-свинцовых припоях. Приведена технология удаления меди из припоя ПОСБ1М для получения оловянно-свинцового припоя ПОСБ1 методом фильтрации.*

***Ключевые слова:** оловянные аноды, оловосодержащие сплавы, примеси, фильтрация, припой*

## EFFECTIVE TIN-LEAD COPPER CLEANING TECHNOLOGY

**B. M. NEMENENOK**, Dr. of Engineering Sciences, **V. A. SCHEINERT**,  
**G. A. RUMIANTSAVA**, Ph. D. in Technical Sciences, **I. G. RAKOV**  
Belarusian National Technical University

*The article gives compositions of tin alloys and tin of the highest and first quality categories. The main impurities in tin, tin babbitt and tin-lead solders are presented. The technique of removing copper from POSM 61M solder for producing POSM 61solder by filtration is described.*

*Keywords: tin anodes, tin-containing alloys, impurities, filtration, solder*

В качестве припоев в основном используют сплавы системы Sn-Pb с небольшим количеством сурьмы (до 2 %), которую вводят для улучшения растекания припоя. Химический состав некоторых оловянно-свинцовых припоев согласно ГОСТ 21930-76 приведен в таблице 1.

Вредной примесью для припоев является медь, образующая с оловом иглообразные кристаллы фазы  $Cu_6Sn_5$ , которые ухудшают качество пайки, образуют на луженой поверхности изделий перемычки, неровности иглообразной формы и рыхлоты. Примеси алю-

миния и цинка увеличивают вязкость припоев и ухудшают их растекание по поверхности изделий.

Таблица 1 – Химический состав некоторых оловянно-свинцовых припоев

Марка припоя	Легирующие элементы, %		
	Sn	Pb	Sb
ПОС90	89–91	11–9	–
ПОС61	59–61	41–39	–
ПОС40	39–41	61–59	–
ПОС10	9–10	81–90	–
ПОССу61-0,5	59–61	41–39	0,05–0,5
ПОССу30-0,5	29–31	71–69	0,05–0,5
ПОССу30-2	29–31	71–69	1,5–2,0

Примечание: содержание примесей (не более), % – Cu 0,05; Bi 0,1; As 0,05; Fe 0,02; Ni 0,02

В результате выработки ресурса работы узлов, механизмов и морального старения техники образуются оловосодержащие отходы, существенно различающиеся по химическому составу. В процессе получения белой жести используются оловянные аноды массой 48,6 кг, получаемые литьем в кокиль (рисунок 1, а), которые при нанесении оловянного покрытия растворяются до «огарков» с массой 12–22 кг (рисунок 1, б).

Образующиеся «огарки» используются в составе шихты при получении новых анодов. При этом состав шихты, как правило, состоит из 50 % «огарков» и 50 % слитков 01пч. Такой вариант использования остатков оловянных отходов не приводит к образованию низкосортных оловосодержащих материалов, так как количество образующегося шлака не превышает 0,3 %, а максимальный угар – 0,5 %.

Высокая стоимость олова марки 01пч стимулирует поиск альтернативных вариантов его замены, однако высокая степень чистоты используемого олова не позволяет успешно заменять его продуктами переработки оловосодержащих отходов.

ГОСТ 860-75 предусматривает выпуск шести марок олова высшей и первой категории качества (таблица 2). В олове высшей категории качества ограничено содержание примесей алюминия и цин-

ка, а также допускается более низкое содержание серы, чем в соответствующих марках олова первой категории качества [1].

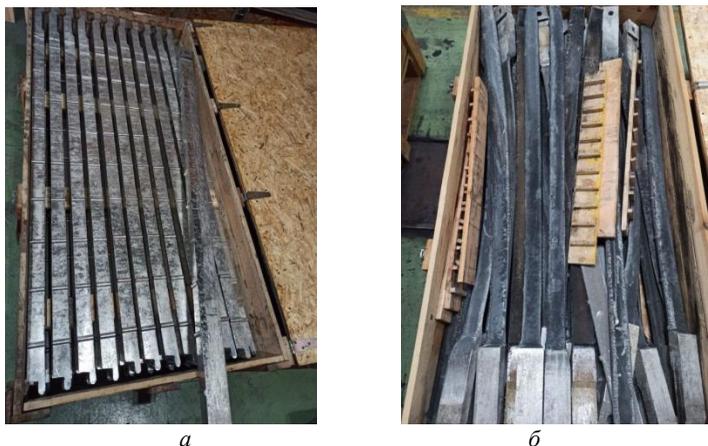


Рисунок 1 – Оловянные аноды для получения белой жести (а) и «огарки» анодов (б)

Таблица 2 – Химический состав олова

Марка	Sn, % не менее	Примеси, % не более								
		Al	Fe	Cu	Pb	Bi	Sb	S	Zn	Сумма примесей
Высшая категория качества										
ОВЧ-000 <sup>1</sup>	99,999	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	–	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-2</sup>
01пч	99,915	0,01	0,009	0,01	0,025	0,01	0,015	0,008	0,002	0,085
01	99,900	0,01	0,009	0,01	0,04	0,015	0,015	0,008	0,002	0,1
02	99,565	0,015	0,02	0,03	0,025	0,05	0,05	0,02	–	0,435
Первая категория качества										
01пч	99,915	0,01	0,009	0,01	0,025	0,01	0,015	0,01	–	0,085
01	99,900	0,01	0,009	0,01	0,04	0,015	0,015	0,01	–	0,10
02	99,565	0,015	0,02	0,03	0,25	0,05	0,05	0,02	–	0,435
03	98,49	0,03	0,02	0,1	1,0	0,06	0,3	0,02	–	1,51
04	96,43	0,05	0,02	0,1	3,0	0,10	0,3	0,02	–	3,57

<sup>1</sup> В олове марки ОВЧ-000 кроме указанных примесей ограничено содержание примесей Au, Ge, Co, Ni, In, Ag.

Поэтому наиболее реальным является получение олова более низких марок, которые могут использоваться при производстве оловянных бронз или оловянно-свинцовых припоев. В последнем случае наиболее остро стоит проблема удаления меди при получении припоя марки ПОС61. При металлургической переработке оловянно-свинцовой изгари была отработана технология получения припоя ПОС61М, который отличается от ПОС61 содержанием 1,2–2 % меди и имеет более ограниченную область применения [2]. Для получения припоя марки ПОС61 необходимо решить задачу по удалению из припоя ПОС61М примесей меди и никеля методом фильтрации.

Растворимость меди в олове очень мала и составляет при эвтектической температуре 227 °С 0,01 % (ат.) или 0,006 % (по массе). Растворимость железа в жидком олове при температуре 232 °С составляет 0,0022 % (ат.). Поэтому удаление данных примесных элементов из расплава возможно в виде интерметаллидов.

В качестве базовой использовали установку для очистки припоя, разработанную промышленностью радиоэлектронных материалов СССР. Установка предназначалась для очистки бывшего в употреблении припоя ПОС61 от вредных примесей (Fe, Cu, Ni), накапливающихся в составе припоя в процессе эксплуатации ванн, путем отфильтровывания интерметаллидов олова с вышеуказанными металлами на микропористом керамическом фильтре.

Недостаток установки состоял в том, что при максимально достигаемом газовом давлении фильтрации в 1 атм., диаметре открытых пор фильтра 30–50 мкм и его толщине 15 мм, не удавалось получить содержание меди и железа ниже 0,2 %.

По условиям работы установок «пайки волной» предельное содержание меди допускается не выше 0,1–0,15 %, поэтому припой, очищенный на такой установке, не мог в полной мере использоваться повторно для пайки электронных плат.

С целью устранения недостатков базовой установки ее модернизировали. Мероприятия по модернизации установки разделили на 2 группы – конструктивные и технологические. К первой группе отнесли изменения, касающиеся конструкции фильтра. В базовой установке использовали фильтр толщиной 15 мм, спеченный из зерен электрокорунда № 5 (50 мкм). Недостатки такого фильтра за-

ключались в значительной неоднородности шихтовой массы, что приводило к разбросу диаметра пор, несмотря на давление прессования до 10 МПа (до 12 т на фильтр). Это подтверждалось микроскопическим анализом изломов готовых изделий, в которых обнаруживались каналы размером до 100 мкм наряду с наличием закрытых пор. В результате фильтрации припоя через такой материал возникали местные гидродинамические свищи, через которые с большой скоростью проходила основная масса расплава, увлекая за собой мелкие кристаллы интерметаллидов. Частично этот недостаток можно устранить понижением давления фильтрования, но это приводит к увеличению (в 2–3 раза) продолжительности процесса и дополнительным потерям припоя за счет шлакообразования.

Недостаток базового фильтра пытались устранить путем создания композиционного фильтра, основной (опорной частью) которого стал материал из титанового порошка фракцией 0,20–0,25 мм, спеченный в вакууме. Такой фильтр имел практически 100 % открытую пористость и равномерное гидродинамическое сопротивление по всему сечению. Верхний тонкопористый фильтрующий слой выполняли из мулитовой ваты с толщиной волокна 5–10 мкм, спрессованной в тонкий слой под давлением 2 МПа. Сверху, со стороны ванны припоя, такой фильтр прижимался сеткой из нержавеющей стали с ячейкой 3 мм.

Испытания композиционного фильтра показали улучшение показателя очистки сплава на 0,05 % по меди, при этом опорный титановый диск не менялся в течение 15–20 процессов фильтрации. Замене подлежал только слой дешевой мулитовой ваты, который переустанавливали «на горячую» практически после каждого фильтрования.

Несмотря на положительные результаты очистки с помощью композиционного фильтра оставалась необходимость снижения остаточного содержания меди до 0,10 %. С этой целью был реализован комплекс технологических мероприятий, включающий снижение температуры в камере выдержки до эвтектической точки (183 °С) и замешивание в ванну кристаллической затравки. Выдержка расплава при эвтектической температуре преследовала две цели: дополнительное стимулирование выпадения соединений Cu и Sn за счет увеличения температурного интервала от перитектических линий по диаграмме состояния и доведение фильтра

(очищенного припоя) до эвтектики, что соответствовало марке ПОС61, необходимого для условий производства. Следует отметить, что вторичный припой, выводимый из производственного процесса на радиопредприятиях, часто не соответствовал эвтектическому составу.

Замешивание кристаллической затравки способствовало более полному выделению интерметаллидов в виде укрупненных кристаллов и конгломератов. Затравка представляла собой сплав 45 % Sn и 55 % Cu, что приблизительно соответствовало фазе «η» по диаграмме Cu-Sn при 415 °С. Затравку плавил при 500 °С из чистых компонентов и разливали по технологии закалки из жидкого состояния. Слитки размалывали до фракции 50 мкм и полученный порошок добавляли в расплав вторичного припоя в количестве 0,2–0,3 % от массы расплава.

Апробация модернизированной технологии с выдержкой ванны вторичного припоя в процессе фильтрации до 5 ч при давлении 0,95–0,75 атм. позволила получить припой с содержанием меди, близким к допустимому. Для установления параметров фильтрации припоя, обеспечивающих содержание меди не более 0,1 %, оценивали влияние количества циклов фильтрации, температуры фильтруемого расплава и времени нахождения расплава над фильтром.

Исследования показали, что эффективный период глубокой очистки припоя находится в интервале 8–15 циклов фильтрации от начала эксплуатации фильтра (рисунок 2).

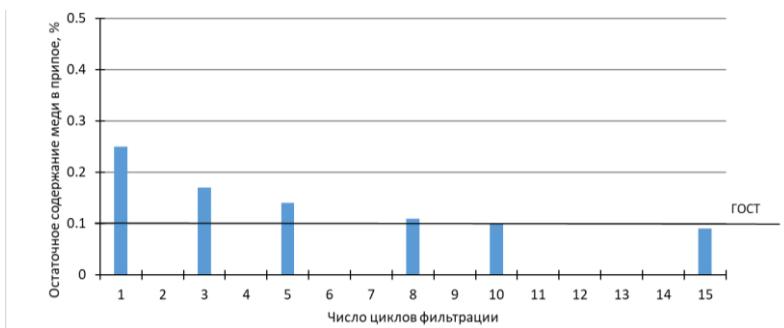


Рисунок 2 – Зависимость остаточного содержания меди в припое ПОС61 от числа циклов фильтрации при среднем диаметре пор фильтра 25 мкм

В период 1–8 циклов происходит предварительная очистка припоя от примеси меди с получением ее концентрации, близкой к 0,1 %. После 15 циклов фильтрации фильтр выходит из строя, что связано с уменьшением эффективного сечения пор в объеме керамического фильтра за счет осаждения кристаллов интерметаллидов и постепенным снижением его пропускной способности при фиксированном разрежении 7–5 кПа в камере сбора фильтрата. Количество фильтр-остатка при этом возрастало до 5 % от массы исходной загрузки припоя. Это происходило вследствие выделения первичных кристаллов твердого раствора и интерметаллидов, которые образовывали пористый каркас в виде шубы над фильтром, что создавало квазифильтр и позволяло увеличить фильтрующий объем и дополнительно повысить его способность к задержанию примесных частиц.

Для выбора оптимального времени выдержки расплава над фильтром исследовали период с 1 ч до 5 ч (рисунок 3).

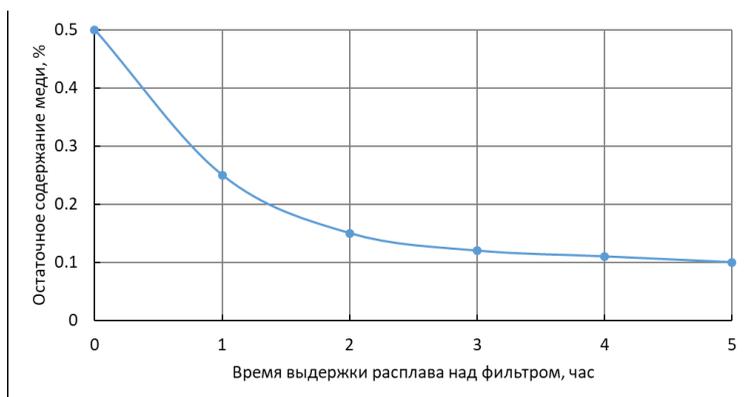


Рисунок 3 – Зависимость остаточного содержания меди в фильтрате от времени выдержки расплава над фильтром

Эффективное время выдержки расплава над фильтром находится в пределах 4–5 часов и описывается гиперболической зависимостью. Дальнейшее увеличение длительности выдержки характеризуется линейной зависимостью и не дает снижения концентрации меди в припое.

Для выбора оптимальной температуры расплава над фильтром анализировали диапазон температур 250–185 °С (рисунок 4). В интервале температур 250–195 °С сохраняется линейная зависимость уменьшения остаточного содержания меди в припое от снижения температуры расплава.

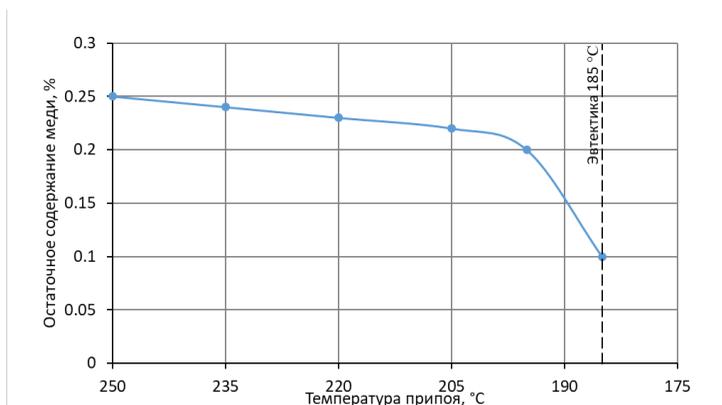


Рисунок 4 – Зависимость остаточного содержания меди от температуры ванны припоя при выдержке над фильтром в течение 5 ч при 10 циклах фильтрации

При эксплуатации ванн лужения или пайке «волной» состав припоя смещается с эвтектической точки на 1–3 % в сторону увеличения свинца по причине ликвационных процессов и восполнения убыли без корректировки химического состава, что приводит в дальнейшем к изъятию припоя из технологической цепочки.

Выстаивание припоя в установке для очистки от примесей при температуре, близкой к эвтектике, приводит к выпадению первичных кристаллов свинца и осаждению их над фильтром в виде пористого слоя. Этот слой фактически является аналогом зернистого фильтра с гидродинамическим упаковыванием, создающим дополнительный фильтрующий объем, часто в 2 раза превышающий объем керамического фильтра. Это позволяет значительно увеличить степень улавливания медьсодержащих кристаллов за счет эффекта самофильтрации через слой собственных кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом. Первичные кристаллы свинца в несколько раз крупнее медьсодержащих включений, что приводит к

их более эффективному задерживанию при фильтрации. Такой режим фильтрации позволяет приводить химсостав припоя к эвтектическому, что важно для технологии пайки электроники, путем потери части более дешевого свинца вместо добавки дорогого олова.

На рисунке 5 показана партия слитков припоя ПОС61 и оловянной лигатуры, полученных в результате реализации разработанной технологии рециклинга оловянно-свинцовой изгары.



Рисунок 5 – Партия слитков припоя ПОС61(*а*) и оловянной лигатуры (*б*), полученных рециклингом оловянно-свинцовой изгары

В результате проделанных операций удалось эффективно использовать базовый керамический фильтр при сроке службы до 10 операций по фильтрации (~ 400 кг исходного припоя) при горячем удалении с поверхности фильтр-остатка. Таким образом, модернизация технологии фильтрования припоя позволила получить вторичный эвтектический припой, соответствующий марке ПОС61 с остаточным содержанием меди не более 0,10 %, а железа и никеля менее 0,1 %, при некотором увеличении потерь с фильтр-остатком (на 2–3 %).

Реализация эффективной технологии фильтрации оловосодержащих сплавов позволяет на выходе получать материалы, полностью соответствующие требованиям стандартов по содержанию примесей. При этом в качестве фильтрата получают как готовые составы припоев, так и компоненты, используемые в дальнейшем в составе шихты при выплавке оловосодержащих сплавов.

## Список литературы

1. **Производство** отливок из сплавов цветных металлов / А. В. Курдюмов [и др.]. – М.: МИСИС, 1996. – 504 с.
2. **Комплексная** переработка оловянно-свинцовой изгари в припой и лигатуры / Б. М. Немененок [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2020. – № 1. – С. 93–95.

## References

1. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnyh metallov: uchbnik* [Production of casting from non-ferrous metal alloys] / A. V. Kurdyumov [et al.]. – Moscow. MISIS Publ., 1996. – 504 p.
2. *Kompleksnaja pererabotka olovjanno-svincovoj izgari v pripoi i ligatury* [Complex Processing of Tin-Lead Dross into Solders and Ligatures] / B. M. Nemenenok [et al.] // *Lit'e I metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2020. – No 1. – P. 93–98.

*Поступила 10.10.2024*

*Received 10.10.2024*