

Получение марочного припоя из оловянно-свинцовой изгариШейнерт В. А.¹, Фатеев А. В.², Немененок Б. М.¹, Кавко О. Н.²¹ Белорусский национальный технический университет, ² ОАО «Белцветмет»

Отсутствие собственной сырьевой базы для производства цветных металлов и сплавов требует более полного использования образующихся отходов. К одному из таких видов отходов относится оловянно-свинцовая изгарь, содержащая в своем составе около 55 % металлической составляющей, а также оксиды олова и свинца. Наиболее ценным элементом в изгари является олово, стоимость которого значительно выше многих цветных металлов.

В результате исследования различных вариантов металлургической переработки изгари была отработана технология получения припоя ПОСб1М, который отличается от ПОСб1 содержанием 1,2-2,0 % меди и имеет более ограниченную область применения. Для получения припоя марки ПОСб1 необходимо решить задачу по удалению из чернового припоя примесей меди, железа и никеля методом фильтрации.

В качестве базовой использовали установку для очистки припоя с индексом ГМЗ.300.001ПС, разработанную в 1984 году промышленностью радиоэлектронных материалов СССР. В ней использован принцип очистки бывшего в употреблении припоя ПОСб1 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 состоит в том, что при максимально достигаемым газовым давлением фильтрации в 1 атм, диаметре открытых пор фильтра 30-50 мкм и его толщине 15 мм, не удавалось понизить 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 заключаются в значительной неоднородности шихтовой массы, что приводит к разбросу диаметра пор несмотря на давление прессования до 100 кг/см² (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, увлекаемая 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 попытались устранить путем создания составного композиционного фильтра, основой (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 20 кг/см². 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 течении 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 вплоть до эвтектической точки (183 °С) и замешивание в ванну кристаллической затравки. Выдержка расплава при эвтектической температуре преследовала две цели: дополнительное стимулирование выпадения соединения Cu и Sn за счет увеличения температурного интервала от перитектических линий по диаграмме состояния и доведения фильтрата (очищенного припоя) до эвтектики, что соответствовала марке ПОСб1, необходимого для условий производства. Следует отметить, что вторичный припой, выводимый из производственного процесса на радиопредприятиях, часто не соответствует эвтектическому составу.

Замешивание кристаллической затравки способствовало более полному выделению интерметаллидов в виде более крупных 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 полученных порошков добавляли в расплав вторичного припоя в количестве 0,2-0,3 от массы расплава.

Апробация модернизированной технологии при увеличенных до 5 часов выдержках ванны вторичного припоя с замешанной затравкой и последующим фильтрованием при давлениях 0,95-0,75 атм позволили понизить остаточное содержание меди в фильтрате до 0,1 %. Количество фильтр-остатка при этом возросло до 5 % от массы исходной загрузки припоя. Это произошло вследствие выделения первичных кристаллов твердого раствора и интерметаллидов, которые образовали пористый каркас в виде шубы над фильтром, что создавало квазифильтр образующийся из самого расплава и позволяло значительно увеличить фильтрующий объём и дополнительно повысить его способность к задержанию примесных частиц. 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 на установке ГГМЗ.300.00ГПС позволила получить вторичный эвтектический припой, соответствующий марке ПОСб1 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 %).