

欧盟 RoHS 指令的有害物质替代研究

李晓欣, 朱冬生

(华南理工大学化工与能源学院, 广州 510641)

Li Xiao-xin, Zhu Dong-sheng

(The School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This paper will pay attention to the RoHS directive released by EFTA, summing up the detail work done lately. Discuss the six restrictive materials' using in the industry, and substitutes for them.

Key words: Restrictive materials; Substitute; RoHS directive

1 前言

2003年2月13日, 欧盟官方公报公布了《废旧电气电子电器(WEEE)》指令(2002/96/EC)和《电气电子设备中限制使用某些有害物质》(RoHS)指令(2002/95/EC), 规定从2005年8月13日起实施WEEE的生产者责任, 从2006年7月1日起在电器中禁止使用六种有害物质。

ROHS指令限制使用的六类有害物质规定如下:

存在形式为温控器、传感器、开关和继电器、灯泡中的水银, 含汞量不超过规定值(5、8或10mg)的紧凑型 and 通用直型荧光灯、特殊用途直型荧光灯等除外; 存在于焊料、玻璃、PVC稳定剂中的铅, CRT、电子元件和荧光灯管玻璃、合金钢中铅<0.35%、合金铝中铅<0.4%、合金铜中铅<4%、服务器、存储器等焊料(2010年止)、网络基础设备用焊料、电子陶瓷的情况除外; 存在于开关、弹簧、连接器、外壳和PCB、触头、电池中的镉; 存在于金属防腐蚀涂层中的铬(六价), 吸收型冰箱制冷系统中的除外; 存在于阻燃剂, PCB、连接器、塑料外壳中的多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)。

本文针对RoHS指令中限制使用的六项有害物质, 对前期有害物质替代研究工作做一总结。

2 汞的替代研究

2.1 汞的现存状况

目前我们生活中所接触到的干电池中均含有汞、锌等有害重金属。汞还经常存在于颜料及荧光灯材料中。

2.2 对碱锰电池的无汞化通常采用的方法

1) 电极添加剂: 在电极制备时直接将添加剂加入到电极的活性材料中, 一般加入金属氧化物或氢氧化物。

2) 电解质添加剂: 电解质中加入氧化锌可以减慢锌电极自溶蚀的速度, 抑制氢气的析出。

3) 集电体的表面处理: 由于无汞电池中锌膏不含汞, 锌粉之间的接触电阻变大, 在进行大电流放电时会增加欧姆降, 降低电池的性能和缩短电池的使用寿命。目前, 国内外厂家主要是在集电体表面电镀一层金属铜。从降低成本的角度考虑, 还可选用价格低廉的锌、锡镀层来代替价格较高的铜镀层而不会降低电池的性能。

2.3 颜料及荧光灯中的汞

从颜料颜色上分析, 呈鲜红、鲜黄等颜色的颜料一般要添加如铅、镉、六价铬等重金属。国内已经开始使用如三聚磷酸铝、磷酸锌、云母氧化铁等防锈颜料, 替代传统有毒的红丹、铬黄等铅铬系防锈颜料。英国卜内门化学工业有限公司, 即ICI世界集团是全球第一间做到所有油漆产品中不添加铅和汞的油漆公司

至于荧光灯, 根据附录【紧凑型荧光灯, 每个灯的含汞量不超过5mm】, 可免除条款要求。

3 铅的替代研究

铅是一种有害的重金属元素, 进入体内会导致严重的疾病, 其对人体的危害主要表现为对神经系统的伤害。铅中毒表现为脑受损, 甚至导致死亡。

铅主要应用于钎焊行业和PVC塑料的热稳定剂行业。

3.1 焊料中铅的替代研究

3.1.1 焊料的应用与发展

焊料在工业中，尤其是电子工业中受到广泛的应用，在工业上有多种焊料可供选用。目前广泛应用的焊料都是锡/铅合金或以锡/铅为基体、加入少量其他金属的合金金属。

在电子封装工业中，使用得最广泛的焊料是共晶成分的63锡/37铅，或者是近共晶成分的60锡/40铅。经过多年的发展和改进，共晶成分的63锡/37铅焊料的物理冶金、力学性能、焊剂化学、生产工艺和可靠性都已经非常成熟，并且成本很低。电路板中的焊点可以小到将近75微米。几乎所有的电路板生产线和焊接设备都是为锡/铅焊料而设计的。

3.1.2 焊料的无铅化研究

可替代无铅焊料最基本的性能简单介绍如下：

1) 熔化温度。焊料的熔化温度不能太高，否则它的过高工作温度将会引起电路板和电子元件形成热缺陷（不应该超过200度）。焊料的熔化温度也不能太低，因为通常电子产品的工作温度在50到80度之间，电路板的最高温度可达到125度。

2) 安全性。据美国和欧洲的研究，对无铅的替代金属的安全性给出了如下的结论：Ag和Cu可以在无铅合金中少量使用；Sn和Zn是人类食谱中的必须元素，但如果用量过多也有可能有毒性，Sn由于其价格低廉、资源丰富并具有令人满意的物理性能，因此，通常被用做基体金属；Bi是一种相当温和的金属，在药品中使用了悠久的历史。

3) 其它的重要功能还有湿润性和相当的力学性能，导电率和热导率。

4) 值得注意的是合金元素必须具有足够的储量能满足日益增长的需要及对环境没有危害。它们必须有可接受的价格。但是，如果价格是唯一的决定因素，那么在电子工业中是不可能采取新的取代合金的，使用一种或多种无铅焊料将不可能有任何好处。迫于政府立法的压力，虽然这还有很长的一段路要走，最终将终止低价的含铅焊料的使用。

目前世界各国有报导的无铅焊料已经超过70种，而日本更已经有含抗氧化剂的无铅焊料进入了工业使用，一些无铅焊料甚至已经在电子封装中使用了多年。但是目前对无铅焊料的研究仍处于初级阶段，并没有找到一种成熟的，真正可以替代锡/铅焊料的产品。

96.3Sn/3.5Ag共熔体合金与目前电子工业中使用的锡/铅焊料的物理性质在很多方面很接近。在该焊料的可靠性检验结果显示，其各项指标都达到或超过了锡/铅焊料。Sn/Ag焊料被认为是适用于汽车电子设备的无铅焊料。

3.2 热稳定剂中铅的替代研究

3.2.1 热稳定剂的应用

聚氯乙烯（PVC）是目前世界五大通用塑料品种之一，其塑料制品广泛应用于工业、农业、交通运输、国防、民用建筑及人民生活等各个方面，是一种较理想的钢材、木材的替代品。PVC塑料备受青睐的主要原因是：价廉、强度高、耐腐蚀和透明性好等诸多优点。

PVC的稳定剂就是在PVC加工过程以及使用过程中能抑制制品变色、性能变坏的添加剂。因为，PVC在外在因素，如热、光、氧等因素的条件下，易发生降解和交联反应，使其加工困难、性能下降。老化和降解是PVC加热加工过程中不可避免的问题，所以在PVC的热加工过程中必须加入一定数量的热稳定剂。热稳定剂在各种塑料助剂中占的比重最大。

3.2.2 热稳定剂的无铅化研究

目前市场上所使用的热稳定剂大致可以分为以下几类：

1) 盐基性铅盐热稳定剂。这类热稳定剂是指结合有PbO的无机和有机酸铅盐。这类稳定剂是PVC最常使用的热稳定剂，现在仍在大量使用。其一般具有很强的结合氯化氢的能力，对于PVC脱氯化氢既无抑制作用，也无促进作用。

2) 金属皂类热稳定剂。

3) 有机锡类热稳定剂。表现出卓越的通用性、安全性和高效热稳定性，其中的一部分无毒品种，可用于食品包装，医药包装等方面。

4) 有机热稳定剂。通常是作为辅助稳定剂与金属盐稳定剂并用，产生协同效应。

5) 有机铈热稳定剂。在国外，有机铈化合物已经用作高分子材料的低毒、无毒、高效热稳定剂。可以部分替代有机锡和Ca—Zn液体无毒稳定剂。欧洲在使用有机铈类稳定剂方面，以辛基铈为主，占60%，丁基铈次之，占30%；

6) 稀土稳定剂：是近年来新开发的PVC热稳定剂的一类，具有无毒、价格适中、用量少、热稳定效果好等特点。

稀土化合物作为PVC的热稳定剂始于70年代。日、法、英等国做了很多有益的工作，并发表了这方面的文献和专利。他们发现这些热稳定剂的稳定性比钡皂、镉皂和它们的混合物好，耐候性和透明性显著，而且无毒。但是因这些国家稀土资源贫乏，原材料价格太贵，无法进行深入研究和推广应用。在国内，稀土化合物应用于PVC塑料热稳定剂在80年代提出。据报导，广东工业大学开发的稀土复合热稳定剂RHS-2是以硬脂酸稀土为主要原料，加少量脂酸锌、硫醇辛基脂复合而成，无毒，可替代钡/镉复合热稳定剂。

美国在热稳定剂无铅化方面走在世界的前列，近年又对饮用水中的铅含量标准做了修改，从以往的 5×10^{-6} 降至 1.5×10^{-6} ，使得PVC上水管的无铅化问题更加明确了。

4 镉的替代研究

镉在电气电子产品中，主要的功用如下所述：

- 1) **颜料、油漆：**塑胶制品的着色粉、调色剂。
- 2) **稳定剂：**塑胶制品的稳定剂。
- 3) **釉类、金属的表面涂层：**防腐、防锈等功能。
- 4) **电池：**电极添加剂。

指令附录中明确指出，镀镉（指令 91/338/EEC 所禁止的应用除外，该指令是对指令 76/769/EEC “关于限制销售和使用某些危险物质和工艺方法”的修订）可以免除条款的要求。

南孚牌电池，在生产绿色电池方面，经验十分丰富：LR20、LR14、LR6、LR03、6LR61 系列碱锰电池均为无汞、无镉、无铅绿色环保产品。

5 铬（六价）的替代研究

5.1 铬及其工业用途的简介

铬及其化合物是冶金、金属加工，电镀制铬、油漆颜料等行业常用的基本原料。微量的铬是人体必需的，但铬的不同价态对生物体有着截然不同的影响。三价铬是蛋白质的基础，为动物代谢的必要元素，而六价铬则被公认为致癌的有害物质。

钝化处理是通常称为转化处理工艺的一种，其工艺原理是将基体金属表面从活化状态变为钝化状态，从而使基体金属溶解变缓。这样形成的覆盖层可以认为是基体金属的腐蚀产物和所用钝化处理液中离子的还原产物两者的混合物。

镀锌层上最常见的附加防护措施是铬酸盐钝化处理。经铬酸盐处理形成的铬/金属混合物钝化膜比较紧密，本身又耐蚀，与基体金属又有很好的结合，同时膜层中的三价铬化合物是不溶于水的，它构成了铬酸盐的骨架，使膜层具有足够的强度，并具有良好的化学稳定性。而膜中的六价铬化合物是可溶性的，它在膜层中起着填充的作用，使得铬酸盐膜具有自愈合能力。由于铬酸盐钝化成本低廉，使用简单，而且钝化后所得膜层耐蚀性极好，可满足多种要求，因而在航空、电子和其它工业部门得到了广泛的应用，一直受到人们重视而沿用至今。

5.2 铬（六价）的替代

在寻找铬酸盐替代物这一方面，人们从无机物方面做了大量的研究工作，譬如利用钼酸盐、钨酸盐、稀土盐、锆酸盐等等，但总的来看效果均不好。随着研究的深入，人们把目光逐渐转向了有机物方面，试图能从中找到一种替代物，这一方面的工作起步较晚，研究的报道也不多，但很有前途。

有报导提出采用含有丙烯酸树脂、钼酸盐/磷酸盐的钝化液替代有毒的铬酸盐钝化液对热镀锌层进行钝化，得到了耐蚀性良好的钝化膜。并且该钝化液无毒，且处理工艺简单，成本较低廉。

随着人们环境意识的增强，政府严格限制目前仍在广泛使用的铬酸盐的使用和排放是一种必然，寻找无毒或低毒的钝化液替代品势在必行。但国内外的研究大多数只是停留在实验室阶段，应用于生产的较少。华南理工大学材料学院陈锦虹、许乔瑜老师，毕君硕士研究的丙烯酸树脂钝化经过了实验室试验和工厂（广州钢管厂）中试，都取得了较好的效果。并且还要对其钝化膜的成膜及抗蚀机理进行更为深入的研究，为完全取代铬酸盐钝化打下坚实的基础。

6 多溴联苯（PBB）和多溴二苯醚（PBDE）的替代研究

6.1 阻燃剂的应用现状

目前在工业上用量最大的阻燃剂是卤化物、磷酸酯、氧化铈、氢氧化铝和硼酸锌。

一种比较理想的阻燃剂应满足基本条件如下：

- 1) 阻燃效率高，获得单位阻燃效能所需的用量少；

- 2) 阻燃剂无毒或低毒，燃烧时所产生的有毒和腐蚀气体及烟量尽可能少；
- 3) 与被阻燃基材的相容性好，不易迁移和渗出；
- 4) 有足够高的热稳定性，在被阻燃基材加工温度下不分解，且分解温度不易过高；
- 5) 不会过多恶化被阻燃基材的加工性能和最后产品的物理—机械性能及电器性能；
- 6) 有可接受的紫外线稳定性和光稳定性；
- 7) 原料来源充分，制造工艺简单，价格低廉。

目前国内生产的溴系阻燃剂品种主要有十溴二苯醚、四溴双酚A、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、四溴双酚A双(2,3-二溴丙基)醚、六溴环十二烷、溴化石蜡等。

1986年瑞士和德国科学家在研究多溴二苯醚(PBDPO)特别是十溴二苯醚以及其阻燃剂的塑料时发现，在燃烧及高温(510—630度)热分解时，产生剧毒、致癌的PBDD和PBDF，这一问题称为Dioxin问题。

十溴二苯乙烷是九十年代美国Albemarle公司开发的一类新型溴系阻燃剂，具有含溴量高、阻燃性好、毒性低、热和光稳定性优异的特点。由于其分子中没有醚键，因此燃烧时不会产生二恶英，即产生Dioxin问题，是一种替代十溴二苯醚的优良阻燃剂。

6.2 无卤阻燃剂的应用研究

非卤阻燃剂主要有有机磷系和卤—磷系、磷—氮系、锑系、铝—镁系、硼系。

锑系阻燃剂是最重要的一类无机阻燃剂。其单独使用时阻燃作用很小，但与卤系阻燃剂并用时，可大大提高卤系阻燃剂的效能。主要品种是三氧化二锑、胶体无氧化二锑机锑酸钠。其中三氧化二锑用量最大，几乎是所有卤系阻燃剂不可缺少的解放剂。

无卤阻燃剂主要为氢氧化铝、氢氧化镁等碱性金属化合物。氢氧化铝资源丰富，价格便宜，具有无毒、不挥发、不析出、不产生腐蚀性气体、发烟量低等优点，是国际市场上消耗量最大，而且用途最广的阻燃剂。氢氧化镁阻燃剂的开发晚于氢氧化铝，同样具有无毒、无烟、无腐蚀性、安全价廉的优点，而且开始释放结晶水的温度高于氢氧化铝，对于某些需要在较高温度下加工的塑料制品而言，氢氧化镁更为合适。

低烟无卤阻燃电线电缆具有阻燃，且燃烧时烟雾浓度低，无有害、腐蚀性气体逸出的特点。在西方一些发达国家已普遍推广应用于重要场所。国外研制无卤阻燃电缆料较为先进的公司有美国碳联公司，英国的林德斯、威廉姆斯公司，意大利德潘德那塑料公司，日本德日立电线公司等。国内于八十年代末期开始着手对低烟无卤阻燃料电缆进行研制，但其材料主要依赖进口，且价格昂贵，因此阻碍了低烟无卤阻燃料电缆在国内的推广应用。

7 总结

实施欧盟环境指令不单纯是解决产品符合性的问题，更是一场争取竞争优势的竞赛，谁先符合要求，谁先得益。RoHS指令正式执行的时间为2006年7月，然而国际品牌大厂要求上游供货商配合的时程都相对早很多。国内大多厂商为OEM、ODM厂商，必须承受大厂要求的压力。国际大厂的绿色采购规范及要求期限其实已很明确，电子厂商无能幸免，所以国内厂商若现在不做，未来丧失市场机会的压力将愈来愈大。

参考文献:

1. 肖克来提。无铅焊料表面贴装焊点的高温可靠性研究，中国科学院上海冶金研究所博士学位论文，2001, 7:1-2
2. 吴宇虎。无铅焊料在焊接过程中氧化行为的表征技术研究，复旦大学硕士学位论文，2000, 12:1-14
3. 彭历。高能无汞绿色碱锰电池电极的研究——高氢超电势材料功能膜的研究，华中师范大学硕士学位论文，2001, 5:1-44
4. 刘健。在线富集FIA-AAS法同时测定环境样品中的Cr(III)和Cr(VI)的研究以及铬渣污染的控制和评价，山东大学硕士学位论文，2001, 10:1-19
5. 安宇洪。一种新型阻燃剂的合成及其应用性能的研究，北京理工大学硕士学位论文，2002, 1:1-14
6. 刘建平。聚氯乙烯用新型热稳定剂的合成及应用研究，大连理工大学硕士学位论文，2001, 3:1-42