

第 10 章

有毒有害元素的替代技术

10.1 背景及政策

10.2 有毒有害元素替代材料的研究和应用进展

9.1 背景及政策

制造业产品中使用有毒有害物质的情况相当普遍；

涉及衣、食、住、行各个方面，
给自然生态环境、人类健康带来严重威胁

西方国家认识较早--- 技术、法律、贸易壁垒
中国正在迎头赶上---

2006-2020国家中长期科学技术发展规划；
“十一五”国家科技支撑重大项目；

电子电器行业增长最快，该领域有毒有害物质替代技术发展最有代表性

2003.2.13 欧盟出台了两个相关文件

《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》
(The **r**estriction **o**f the use of certain **h**azardous
substances in the electrical and electronic equipment,
ROHS)

《关于报废电子电器设备指令》
(**w**aste **e**lectrical and **e**lectronic **e**quipment, **WEEE**)

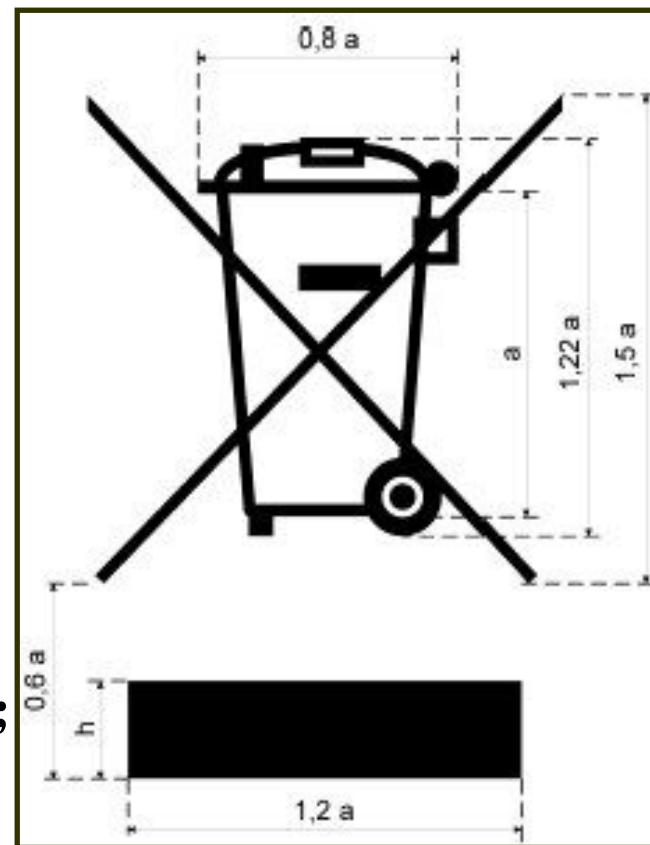
WEEE指令**核心为3R**

再利用、循环使用、回收利用；

设计电压交流电 $<1000V$ 直流 $<1500V$
(除国防武器类)；

2005.8.13之后生产商(进口商)
必须承担进入欧盟的**回收、处理任务**；

产品上必须有**专门标示**：



ROHS指令与WEEE一脉相承，但技术性限制更为明确；
2006.7.1后进入欧盟市场的电子产品不得含有6种物质：

受限物质	可能存在形式	危害
铅	焊料、CRT玻璃、铅酸电池、PVC稳定剂、润滑剂	神经毒性、精神障碍、脑变炎、儿童永久损伤
汞	温控器、传感器、荧光灯管、染料、电池、金属蚀刻	中枢神经中毒、肾衰竭
镉	电镀、光敏器件、涂料	毒性肺水肿、呼吸困难、骨软化
六价铬	防腐涂层、电镀处理、陶瓷釉、染料	剧毒及腐蚀性、遗传基因缺陷
多溴联苯 多溴二苯醚	阻燃剂、印刷电路板、电缆电线、连接件、塑胶件	神经毒性、致癌及胎儿畸形

10.2 有毒有害元素替代材料的研究和应用进展

10.2.1 无铅焊料

长期以来电子封装领域焊料以锡铅合金 (**63Sn37Pb**)为主

优点：铜基底润湿性好、
熔点低、
性价比高、
力学性能好

问题：铅的巨大毒害作用

焊料无铅化最早始于美国；

1991年参议院提交了限铅（**0.1%**）提案，遭到强烈抵制；

直到**2006.7.1**欧盟开始执行**ROHS**指令

无铅焊料以锡**Sn**为主体（含量低于**0.1%**）：

添加**Ag, Cu, Zn, Sb, In**等其他合金元素；

应该具有以下特征：

- 1) 无毒性；
- 2) 与铅锡焊料相近熔点**187℃**和小的融程（**<30℃**）；
- 3) 润湿性能（润湿时间**<1s @ 245℃**，）
- 4) 抗氧化性能
- 5) 物理性能--- 导电、导热、膨胀系数
- 6) 机械强度--- 蠕变应力**>3.5MPa**, 延伸率**>10%**
和耐热疲劳性---铅锡焊料的**85%**

目前主要的无铅焊料可分为：

高温焊料：220~230 °C

Sn-Sb：包共晶合金系，熔点最高，

Sn-Ag：综合性能最好，成本偏高；元件耐热要求高

Sn-Cu：成本低，但是润湿性和抗氧化性较差

中温焊料：197 °C

Sn-Zn：成本低，但是润湿性和抗氧化性较差

低温焊料：139 、 117°C

Sn-Bi：熔点过低，耐热性能不足抵抗电器运行发热

Sn-In：同上

目前大量的研究表明，从熔化温度、润湿性、机械性能、成本考虑，目前尚未有铅锡焊料的理想替代物

10.2.2 无毒塑料稳定剂

聚氯乙烯（**PVC**），产量仅次于聚丙烯（**PP**）聚乙烯（**PE**）

枝化点、双键、引发剂残基等结构缺陷

--- 受热、剪切、高能射线辐照下发生降解，

--- 使得塑料颜色加深、力学性能下降、影响寿命和使用

加入稳定剂促进**PVC**的塑化、熔融和提高相关性能

稳定剂机理：

- 1) 吸收中和降解出的**HCl**；
- 2) 置换**烯丙基氯**或**叔丁基氯**原子，减少**降解位点**；
- 3) 与**多烯**加成，防止生成**大共轭体系**；
- 4) 捕获加热、剪切、氧化过程产生的**自由基**；

铅盐化合物:

三碱式硫酸铅, 三盐, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

二碱式亚磷酸铅, 二盐, $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

二碱式硬脂酸铅, $2\text{PbO} \cdot [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Pb}$

铅盐具有很强的结合HCl的能力, 形成 PbCl_2 , 抑制降解

优点: 热稳定性好、价格低廉、电绝缘性、耐候性

--- 在稳定剂应用领域一直起主导作用

缺点: 制品颜色不透明、润滑性差、**严重的毒性**

金属皂类稳定剂---另外一大类热稳定剂

高级脂肪酸（硬脂酸、月桂酸）金属盐的总称

(Cd, Ba, Ca, Zn)

热稳定性一般, 但是透明性、**润滑性**比铅盐好

--- 经常与铅盐配合使用

最常用的**镉皂盐**受到禁用

铅盐化合物:

三碱式硫酸铅, 三盐, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

二碱式亚磷酸铅, 二盐, $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

二碱式硬脂酸铅, $2\text{PbO} \cdot [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Pb}$

铅盐具有很强的结合HCl的能力, 形成 PbCl_2 , 抑制降解

优点: 热稳定性好、价格低廉、电绝缘性、耐候性

--- 在稳定剂应用领域一直起主导作用

缺点: 制品颜色不透明、润滑性差、**严重的毒性**

金属皂类稳定剂---另外一大类热稳定剂

高级脂肪酸 (硬脂酸、月桂酸) 金属盐的总称

(Cd, Ba, Ca, Zn)

热稳定性一般, 但是透明性、**润滑性** 比铅盐好

--- 经常**与铅盐配合**使用

最常用的**镉皂盐**受到禁用

铅盐化合物:

三碱式硫酸铅, 三盐, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

二碱式亚磷酸铅, 二盐, $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

二碱式硬脂酸铅, $2\text{PbO} \cdot [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Pb}$

铅盐具有很强的结合HCl的能力, 形成 PbCl_2 , 抑制降解

优点: 热稳定性好、价格低廉、电绝缘性、耐候性

--- 在稳定剂应用领域一直起主导作用

缺点: 制品颜色不透明、润滑性差、**严重的毒性**

金属皂类稳定剂---另外一大类热稳定剂

高级脂肪酸 (硬脂酸、月桂酸) 金属盐的总称

(Cd, Ba, Ca, Zn)

热稳定性一般, 但是透明性、**润滑性** 比铅盐好

--- 经常**与铅盐配合**使用

最常用的**镉皂盐**受到禁用

由于Pb，Cd的毒害作用---

欧盟于2003年8月起禁止在PVC中使用铅盐、镉等18类材料
2015年起全面禁用铅盐稳定剂；

目前的无毒热稳定剂主要有：

1) 有机锡类：锡和碳元素直接结合所形成的金属有机化合物

R_nSnY_{4-n} ：R为甲基、丁基、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯
Y为脂肪酸或硫醇根；

如：二月桂酸二丁基锡；二巯基乙酸辛酯二丁基锡

热稳定性好、耐候性、透明性好、综合性能优良；

不足：成本过高，在PVC加工过程中产生异味

美国的有机锡类产品已经占总量的28%；

2) Ca / Zn 复合稳定剂：金属皂的一个分支 高活性锌皂和低活性钙皂复合使用

锌化合物能够吸收HCl，生成Zn-Cl络合物
通过Ca/Zn复合，钙皂可以抑制ZnCl₂的生成，

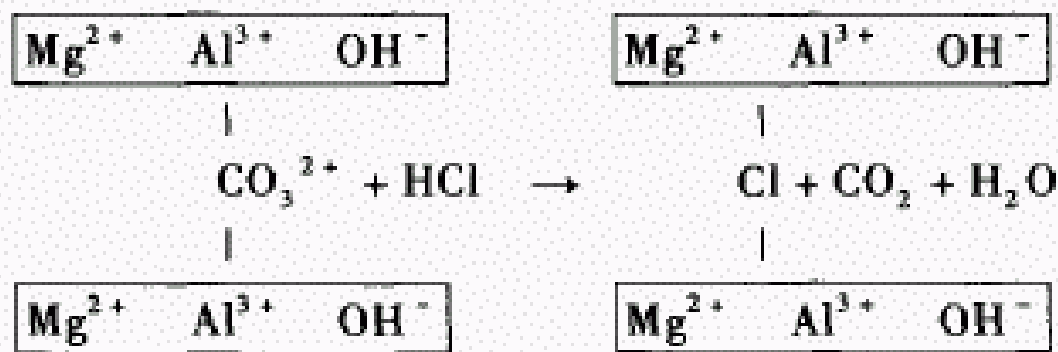
钙锌缔合作用较弱，通常加入一些辅助稳定剂
如环氧类增稠剂、亚磷酸酯等

3) 稀土类稳定剂

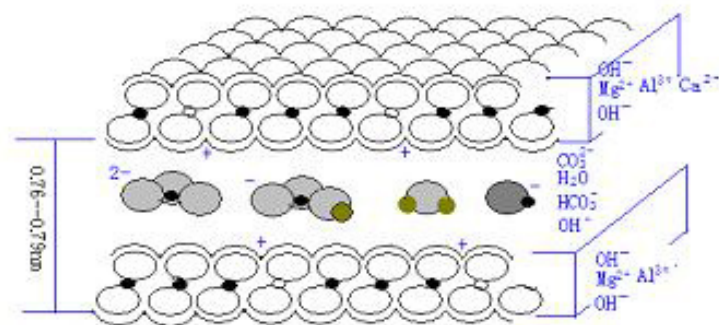
基于我国稀土资源优势，独具特色的一类稳定剂
金属镧、铈、镨的氧化物、氯化物、有机酸盐等

单一或混合体系，无毒、热稳定性优异、耐候性好

4) 水滑石类----Layered Double Hydroxide, LDHs,
层状双羟基复合金属氧化物，阴离子层柱状化合物
典型的化学组成： $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



水滑石吸收 HCl 气体示意图



热稳定性源自水滑石与PVC降解过程产生HCl的反应能力
热稳定性效果比常规金属皂类及混合物要好。
透明性好、绝缘性、耐候性好、无毒，极具开发前景。

我国目前的热稳定剂行业还有很大差距：

1. 品种少，结构不合理；
有机锡类国外有上千种，国内只有40~50种
2. 生产规模小，产品质量差
3. 热稳定剂开发力度不够

10.2.3 汞、铬等的替代材料

Hg—水银

金属态、有机汞—甲基汞；危害和毒理研究广泛而深入

同时，汞被广泛应用于工业—照明，电池，冶金，仪表

照明工业中，主要的电光源中，汞是必需元素

- 荧光灯、节能灯、汞灯中；汞被作为发光元素
- 高压钠灯、卤素灯中汞作为缓冲气体、改善光源

估计世界有**50亿**只汞灯在使用，含有汞总量为**100t**；

1) 准分子光源

电介质周围的放电空间填充合适的放电气体（氙气）
交变电场---172nm的紫外线---
激发荧光粉---（无汞）荧光

2) 锌替代汞光源

金属锌或其卤化物代替汞，放电光源的填充物质
锌的电离电位、平均激发电位与汞的十分接近
较为理想的汞替代品，
但是锌光源在可见区域辐射只有汞的1/4

3) 微波硫灯

铬及其化合物是冶金、金属加工、电镀、油漆颜料等行业常见原料；

六价铬--- 电镀行业应用最广泛的镀种
良好的硬度、耐磨性、耐腐蚀和装饰性

目前最严重、最难处理的电镀工艺污染源

美国环保局（**EPA**）将六价铬定为**17**种高危险毒性物质

三价铬电镀技术

无铬镀层-Ni