

חומרים חלופיים להגבלת השימוש בחומרים מסוכנים

עפ"י הוראת האיחוד האירופי (חלק שני)

עובד ע"י מהנדס זהר שטרן

האיחוד האירופי מתכוון להפעיל הוראה (דירקטיבה) להגבלת השימוש בחומרים מסוכנים שלפיה יידרשו יצרני ציוד חשמלי ואלקטרוני, הנמכר בתחומי האיחוד האירופי, להפסיק את השימוש ב-6 חומרים מסוכנים בתהליכי הייצור של מוצריהם

נתכי נתרן/אשלגן ריאקטיביים מאוד ועלולים להתפוצץ במגע עם מים. כאשר שני מגעי מיתוג נפגשים - שטח המגע ביניהם קטן מאוד מכיוון שהמישטחים, בדרך כלל, אינם שטוחים ואינם מקבילים לגמרי. כתוצאה מכך עלולה להיווצר התנגדות גבוהה במגע, מה שגורם להתחממות מקומית. ההתנגדות עולה עם הטמפרטורה. ההתחממות יכולה להביא לחמצון של המישטח ולעלייה נוספת בהתנגדות של המגע. במתגי כספית - הכספית הנוזלית יוצרת מגע על שטח גדול יחסית, ולכן ההתנגדות שלהם נמוכה.

רוב היצרנים משווקים כיום מוצרים ללא שמץ של כספית, להוציא מספר סוגי סוללות מיוחדות

כיום ניתן להשיג תחליפים מתאימים לכל הסוגים של מתגי הכספית והחיישנים, אך ביצועי התחליפים שונים מביצועי הכספית ולהבדלים יכולה להיות חשיבות לגבי יישומים מסוימים. לדוגמה: מתגי הטיה אנכית מכספית מאפשרים מיתוג ללא ריטוטים, עם ניתוק מהיר גם כאשר מטלטלים אותם באיטיות; התנגדות המגע של מתגי כספית יכולה להיות נמוכה מזו של סוגי מתגים אחרים. סוללות היו בעבר צרכן עיקרי של כספית. עד לשנת 1980 היה שימוש נפוץ בסוללות של תחמוצת כספית, אך השימוש בהן נפסק.

נתכי גליום (Ga) ונתכי נתרן/אשלגן נמצאים במצב נוזלי בטמפרטורת החדר. נתכי הגליום מרטיבים את כל המישטחים.

במאמו הראשון סקרנו את החלופות לעופרת ולקדמיום. כאן נעסוק בכספית, כרום ומעכבי בעירה על בסיס ברומ

כספית - Hg

אחד השימושים העיקריים בכספית הוא בסוגים מסוימים של נורות. מספר יצרנים החלו לשווק נורות מסוגים חדשים, שאינן מכילות כספית. למרות זאת, הכספית, הנמצאת בכמויות קטנות בשפופרות של נורות הפלורוסצנט המוכרות לנו, חיונית לאמינות פעולתן. ומכיוון שאין עדיין תחליף לכספית ביישומים האלה - נורות הפלורוסצנט פטורות מההוראה.

הכמות המירבית של כספית המותרת לשימוש על פי הדירקטיבה נחשבת על ידי אחת הוועדות הטכניות האירופאיות (EELC) (מקור 8) לנמוכה מדי עבור יישומים מסוימים. כאשר כמות הכספית בנורות הפלורוסצנטיות נמוכה מדי - מתקצר אורך חייה של הנורה.

הכספית משמשת גם במיגוון רחב של מתגים, כולל מתגי הטיה אנכית ותרמוסטטים. הכספית היא המתכת היחידה אשר נמצאת במצב נוזלי בטמפרטורת החדר. היא איננה "מרטיבה" מישטחי זכוכית, קרמיקה או חומרים פלסטיים וגם לא מתחמצנת בטמפרטורת החדר.

מאת, Advancing Microelectronics; Vol 29, No 3 מאי/יוני 2002

הכותב - Paul D. Goodman הוא יועץ מומחה בחברת ERA Technology Ltd (בריטניה) מהנדס זהר שטרן הוא מידען במרכז המידע של המוסד לבטיחות ולגיהות החלק הראשון התפרסם ב'בטיחות', גליון 282



עד לאחרונה השתמשו בכמויות קטנות של כספית בסוללות אלקליות, אך רוב היצרנים משווקים כיום מוצרים ללא שמץ של כספית, להוציא מספר סוגי סוללות מיוחדות.

כרום שש-ערכי - Cr(VI)

כרום קיים ב-3 מצבים יציבים: כמתכת; ככרום תלת-ערכי (Cr(III)) - שאיננו רעיל ומהווה יסוד חיוני בתזונה; וככרום שש-ערכי (Cr(VI)) שהוא חומר מסרטן בשאיפה וייתכן שגם בבליעה. הכרום השש-ערכי (Cr(VI)) הוא היחיד שיאסר לשימוש על פי הוראת ה-RoHS.

כרום בציפוי אלקטרוליטי

ניתן לצפות חלקים מסוימים של ציוד חשמלי בכרום בתהליך אלקטרוליטי. הכרום מועדף ע"י המשתמשים והיצרנים בגלל המראה המבריק והדקורטיבי שלו וגם הודות לעמידותו הטובה. השימוש במתכת הכרום (Cr) לציפוי אמנם מקובל בציוד חשמלי, אך בדרך כלל מצפים את החלקים בתמיסה המכילה כרום שש-ערכי (בד"כ חומצת כרום). אחד התחליפים האפשריים הוא ציפוי כרום מאמבט המכיל כרום שלוש-ערכי, אך המראה החיצוני של ציפוי הכרום הזה שונה וגם העמידות שלו בשחיקה נחותה יותר. לכן, השימוש בכרום שלוש-ערכי לציפוי איננו נפוץ. אפשר גם לצפות את הציוד החשמלי במתכות אחרות, דומות לכרום, כמו ניקל ונתכי קובלט (כמו Co/W).

ציפוי המרה

תמיסות על בסיס כרום שש-ערכי (Cr(VI)) משמשות גם ליצירת ציפויים עמידים בפני קורוזיה על מתכות, ולשיפור הדבקת ציפויי צבע על מתכות. התמיסות הללו מוכרות כ"ציפויי המרה", מכיוון שהן ממירות מישטח מתכתי במשהו שונה. הכרום השש-ערכי הוא אחד ממעכבי הקורוזיה הטובים ביותר המוכרים, והוא יעיל למשך תקופות ארוכות גם כשיכבה דקה מאוד ושקופה. ציפויי ההמרה משמשים לרוב על אלומיניום, פלדה ומוצרים מגולוונים, ולעתים גם על נחושת ומתכות אחרות. בעזרת ה-Cr(VI). ניתן לטפל בחלקי מתכת בציוד חשמלי כמו שילדות פלדה וגופי קירור מאלומיניום. הטיפול משאיר שיכבה דקה מאוד של ציפוי לא מסיס במים, המכיל כרום שש-ערכי. צורתו הכימית המדויקת של הציפוי איננה ידועה בברור, אך בדרך כלל, זוהי תחמוצת מעורבת של המתכת הבסיסית ושל Cr(VI). עדיין לא קיים ציפוי המרה מסוים אשר יכול להחליף את תרכובת הכרום (מקור 9).



מלאנים המכילים כרום שימשו, עד לשנים האחרונות, לשיפור העמידות בפני קורוזיה של צבעי יסוד למתכת. כיום מייצרים צבעים עמידים ללא החומר המסוכן

תחליפים לכרום בציפוי האלקטרוליטי של חלקי חומרים פלסטיים. לאחרונה הציגו ספקים אחדים של חומרים כימיים תהליכים נטולי כרום לציפוי פריטים של חומרים פלסטיים אחדים.

ככלל, ניתן למצוא ציפוי המרה נטול כרום לרוב המתכות, כאשר התוצאה הסופית היא מישטח של מתכת צבועה. אך הביצועים של התחליפים להגנה על מתכת חשופה עדיין נחותים מהחומר אשר, לפי הציפוי, יאסר לשימוש.

מעכבי בעירה על בסיס כרום - PBDE ו-PBB

PBB (PolyBrominated Biphenyl) - בי-פניל רב-ברומי, הוא חומר המשמש כמעכב בעירה. הייצור של מעכב בעירה זה נפסק בשנת 2000, אך רכיבים ישנים יותר, נגדים וקבלי טנטלום לדוגמה, יכולים להכיל PBB. **PBDE (PolyBrominated Diphenyl Ether)** הוא אתר די-פנילי רב-ברומי, הכולל מוצרים אחדים שההבדלים ביניהם קשורים למספר אטומי הברום שבתרכובת. במקור, היו 4 מוצרים עם מספר שונה של אטומי ברום - ארבעה (tetra-); חמישה (penta-); שמונה (octa-) ועשרה (deca-). הייצור של התרכובת המכילה 4 אטומי ברום (tetra-) נפסק; התרכובת המכילה 5 אטומי ברום (penta-) הקיימת בקצף פוליאוריטן לא מצויה, בדרך כלל, בציוד חשמלי או אלקטרוני. אך תרכובות המכילות שמונה (octa-) ועשרה (deca-) אטומי ברום נמצאות בשימוש נרחב.

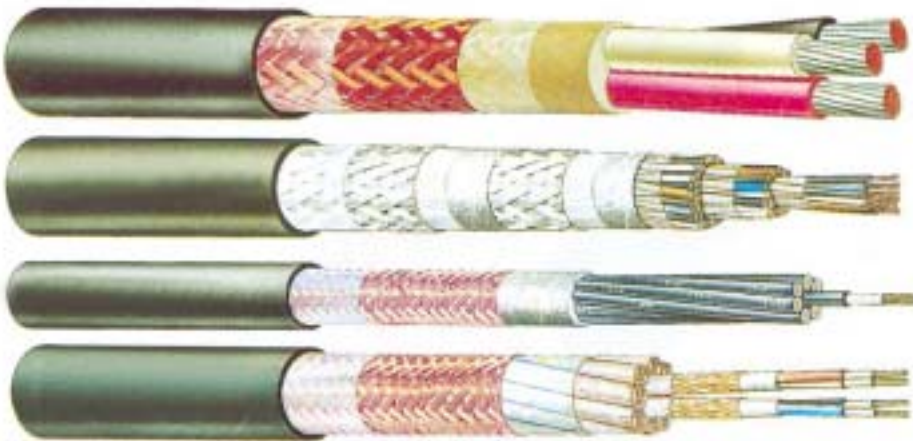
PBB ו-PBDE שלוש-ערכי וחמש-ערכי הם חומרים מסוכנים. לגבי PBDE עם 8 ו-10 אטומי ברום - אין ודאות שהחומרים אכן מסוכנים (מקור 10).

הכרום מועדף ע"י המשתמשים והיצרנים בגלל המראה המבריק והדקורטיבי שלו וגם הודות לעמידותו

חומר פלסטי ממותן (מצופה מתכת)

קיימת טכנולוגיה המאפשרת לצפות במתכות חומרים פלסטיים כגון: ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) וחלקים מחומרים פלסטיים נוספים. הציפוי במתכות - בדרך כלל נחושת או ניקל - נעשה באלקטרוליזה. המישטח המצופה מתכת יכול לעבור לאחר-מכן ציפוי אלקטרוליטי עם מיגוון רחב של מתכות כדי להשיג הדבקה טובה של המתכת לפני השטח - כרוך אחד משלבי התהליך בצריבת החומר הפלסטי בחומצה כרומית (המכילה Cr(VI)). עד לאחרונה לא היו

נתונים שהתקבלו לפני מספר שנים, המצביעים על כך שחומרים ממשפחה זו יכולים להיות מסוכנים, מתייחסים לחומרים לא טהורים שהכילו PBDE ארבעה-ברומי (tetra-) וחמישה-ברומי (penta-). הקבוצה האירופית של יצרני



לאחרונה הציגו ספקים אחדים של חומרים כימיים תהליכים נטולי כרום לציפוי פריטים של חומרים פלסטיים אחדים

משימוש בתרכובות האלה.

שימושים עיקריים

השימוש ב-PBDE עם 8 ו-10 אטומי ברום בציוד חשמלי פחת בעשור האחרון, מכיוון שיצרני חומרים פלסטיים עברו לשימוש במעכבי בעירה חלופיים. למרות זאת, עדיין משתמשים בהם ביישומים רבים מכיוון שהם מעכבי בעירה זולים ויעילים מאוד.

המצב לגבי ה-PBB וה-PBDE, בכל מה שנוגע לדיקטיבה RoHS החדשה, רחוק מלהיות ברור. הוראת WEEE מסבכת עוד יותר את העניין: למרות שמעכבי בעירה ברומיים אחדים מותרים לשימוש - קובעת הוראת WEEE שפסולת של פריטי חומרים פלסטיים אשר מכילים מעכב בעירה ברומי, תופרד מפסולת רגילה ותסולק בנפרד. הדרישה הזאת תגדיל את עלויות המיחזור כך שצרכנים ויצרנים יירתעו

מעכבי בעירה ברומיים טוענת שאין לאסור שימוש בתרכובות בעלות 8 ו-10 אטומי ברום, מכיוון שאין הוכחה חד-משמעית להשפעות המזיקות שלהן או לכך שהן מתפרקות לחומרים מסוכנים לאחר סילוקן. ואמנם, האיחוד האירופי הצהיר בזמנו שתבצע הערכת סיכונים, אך מאז כבר עבר זמן רב וייתכן שהערכת הסיכונים כלל לא תבצע. לעת עתה ייאסר השימוש בכל תרכובות ה-PBDE.

טבלה 3. סיכום התחליפים ל-6 החומרים המסוכנים

החומר	יישום	תחליף	הערות
עופרת	מתכות הלחמה ציפויי מעגלים מודפסים ציפויי עופרת על רכיבים	נתכי בדיל OSP *Ni/Au וכו' בדיל, Pd/Ni	תכונות שונות, טמפרטורת היתוך גבוהה יותר התחליפים טובים מהלחמה באוויר חם (HASL) היווצרות זיפים של אלקטרודות-מגע מבדיל. נתכי פלדיום/ניקל עלולים להיות יקרים
	מתכות הלחמה עם נקודת היתוך גבוהה זכוכית	נתכי זהב	מתכות הלחמה עם תכולת עופרת גבוהה פטורות מהגבלות RoHS פטורה מהגבלות RoHS
קדמיום	ציפוי אלקטרוליטי	מגוון	התחליפים נחותים. רוב היישומים לציפוי קדמיום אינם כלולים ברשימת ה-RoHS
	סוללות ניקל-קדמיום	הידריד ניקל מתכתי או יוני ליתיום	לא ברור אם הסוללות ייכללו ברשימת ה-RoHS
כספית	נורות מתגים סוללות	ברוב המקרים אין תחליף מתגים מכניים או מעגלי מצב מוצק (solid state) מגוון	פטור מוגבל מה-RoHS מאפייני המיתוג אינם זהים כספית הוצאה משימוש ברוב המקרים
כרום שש-ערכי	ציפוי אלקטרוליטי	כרום שלוש-ערכי, ניקל וכו'	אין תחליף לעמידות בפני שחיקה חזקה לתחליפים יש מראה חיצוני שונה
	ציפויי המרה	מגוון, ייחודי לכל יישום	תחליפים מתאימים למתכת צבועה. בדרך כלל אין תחליפים להגנת מתכת חשופה
	ציפויי מוצרים פלסטיים	מיגוון מוצרים חדשים ("פטנטים")	התחליפים שהוצגו לאחרונה הם עבור מספר חומרים פלסטיים מסוימים
בי-פנילים רב-ברומיים ואתרים די-פניליים (PBDE ו-PBB)	מעכבי בעירה	מאות אחדות של תחליפים אפשריים	התחליפים יקרים יותר. משפיעים על התכונות הפיזיקליות של החומר הפלסטי או שתיפקודם כמעכבי בעירה נחות יותר. סיכוני הבריאות עדיין לא נחקרו ביסודיות

Organic Soldeavabiltily Preservatives - OSP *

רכיבים אשר יכולים לעמוד בטמפרטורות גבוהות יותר ועם פינים המתאימים להלחמה עם התחליפים ללא העופרת).
● עד היום - התחליפים הטובים ביותר ליישומים מסוימים נחותים מהמוצרים

ברוס (חלקם גם ללא זרחן), כולל HIPS (High Impact Polystyrene); ואפוקסי מרובד. האפוקסי המרובד ללא הברוס הוא יקר יותר.
חומרים חליפיים רבים למעכבי הבעירה שהוגדרו "מסוכנים" לא נחקרו עדיין ביסודיות ויתירה מאת: חלק מהתחליפים, על-בסיס זרחן, מסווגים כמסוכנים.

השימושים העיקריים של PBDE האלה כמעכבי בעירה בחומרים פלסטיים של ציוד חשמלי - הם בחומרים HIPS (PolyStyrene High Impact), ABS, בבידוד ובמחברים של חוטים וכבלים. הרכיבים שבהם ניתן למצוא PBDE כוללים, בין השאר, גם חלקים יצוקים מ-ABS; סוגים מסוימים של מעגלים מודפסים: אפוקסיים ופנוליים; מחברים אקריליים ומחברים של PBT (PolyButylene Terephthalat); חלקים מפוליפרופילן; מארזי טלוויזיה מפוליסטרין עמיד בנגיפה - HIPS (High Impact Polystyrene); מכסי מחשבים; בידוד לכבלים ופיתילים, מפוליאיתלן ומ-PVC.

פסולת של פריטי חומרים פלסטיים אשר מכילים מעכב בעירה ברומי, תופרד מפסולת רגילה ותסולק בנפרד

מסקנות

● 6 חומרים הוגדרו כ"מסוכנים" והם ייאסרו לשימוש בציוד חשמלי ואלקטרוני על ידי דירקטיבה RoHS. מספר מקרים פטורים מהאיסור ועדיין קיימים חילוקי דעות לגבי הנוסח הסופי של החקיקה.
● למרבית היישומים כבר קיימים כיום תחליפים. התחליפים, כמעט תמיד, שונים במובנים מסוימים מהחומר שנאסר לשימוש. ברוב המקרים לא קיים תחליף מידי לחומרים המסוכנים. יש צורך בבדיקה יסודית של כל תחליף אפשרי, ובד"כ תידרשנה פשרות לגבי הביצועים או העלות. התחליפים המתאימים ביותר מופיעים בטבלה 3.

● הוראת RoHS תיצור טירחה רבה ליצרני הציוד החשמלי והאלקטרוני. הם יאלצו לאתר היכן משתמשים בחומרים המסוכנים, לזהות תחליפים מתאימים ולהתאים את תהליכי הייצור לחומרים החדשים. עיקר המאמץ יתרכז כנראה בהחלפת מתכות הלחמה המכילות עופרת. היצרנים יידרשו לבחון מספר רב של מתכות הלחמה ומשחות הלחמה חדשות, כדי לזהות את המוצרים הטובים ביותר עבור המעגלים המודפסים שלהם, ולהתאים את "פרופילי הטמפרטורה" (reflow profiles) של התהליך כדי לשמור על אמינות מוצריהם. ספקי החומרים הכימיים כבר עושים מאמצים רבים כדי לפתח תחליפים למוצרים המבוססים על כרום שש-ערכי, והם - ללא ספק - מתכוונים להפיל את העלויות הכרוכות במאמציהם על גורמים אחרים בשרשרת השיווק, הרחק, ככל האפשר, מכיסם.

● כבר כיום ניתן להשיג מחברים ללא קדמיום ומתגים ללא כספית, למרות שיש הבדל במאפיינים של הרכיבים החדשים בהשוואה למוצרים האמורים להיפסל. קיימים גם פריטים מחומרים פלסטיים עם מעכבי בעירה חלופיים, אך תכונות העיבוד שלהם אינן זהות לאלה הכוללים PBDE. הפריטים החדשים גם יכולים להיות יקרים יותר.

תחליפים

מציאת מעכב בעירה חלופי היא עניין מסובך. מעכבי הבעירה פועלים בדרכים שונות. קיימים מאות מעכבי בעירה שונים, שכל אחד מהם מתאים ליישומים מסוימים.

כל חומר מעכב את הבעירה בצורה שונה, ולכן יכולה להידרש כמות גדולה בהרבה של התחליף ל-PBDE כדי להשיג את אותה רמה של בטיחות-אש

מעכבי בעירה ברומיים יעילים במיוחד מכיוון שהם יכולים לפעול כ"ציידי רדיקלים חופשיים" ולכבות שריפות על ידי התערבות בתגובות הכימיות המתרחשות בשריפה בתוך חומרי המבנה הפלסטיים; סוגים אחרים של מעכבי בעירה, כמו אלומינה תלת-מימית, סופגים חום ויוצרים אדי מים. התכונות האלה מביאות להורדת טמפרטורת הלהבה, אך כדי שהתהליך יהיה יעיל נחוצים ריכוזים גבוהים של המעכב (מעל 50% אלומינה תלת-מימית). כל חומר מעכב את הבעירה בצורה שונה, ולכן יכולה להידרש כמות גדולה בהרבה של התחליף ל-PBDE כדי להשיג את אותה רמה של בטיחות-אש. ריכוזים גבוהים יותר של מעכבי שריפה מסוימים בחומר הפלסטי יכולים לגרוע מהתכונות הפיזיקליות והחשמליות של הרכיבים הפלסטיים וגם להגדיל את העלויות. לכן, לפני קבלת החלטה על שינוי במעכב הבעירה - יש צורך להעריך את רמת בטיחות האש והתכונות הפיזיקליות של כל אחד מהתחליפים. כיום ניתן להשיג פריטים מחומרים פלסטיים חדשים עם מעכבי בעירה ללא

המכילים את החומרים "המסוכנים" לדוגמה: ציפויי המרה המכילים כרום שש-ערכי למתכות חשופות.
גם לדירקטיבה WEEE תהיה השפעה על סוג החומרים שבהם ישתמשו בייצור ציוד חשמלי. לדוגמה: למרות שדירקטיבה RoHS מאפשרת שימוש בעופרת, ביישומים מסוימים - על פי דירקטיבה WEEE יהיה צורך לסלק את כל העופרת שתגיע למיחזור. הביסמות המשמש כתחליף לעופרת מקשה על חלק מהממחזרים כאשר המוצר המכיל אותה הופך לפסולת, והקושי הזה יוסיף לעלויות סיום מחזור החיים של המוצרים.

מקורות:

- (1) הצעה להוראה של הפרלמנט האירופי ושל המועצה של הקהילה האירופאית, לגבי פסולת של ציוד חשמלי ואלקטרוני; הצעה לדירקטיבה של הפרלמנט האירופי והמועצה, לגבי הגבלת השימוש בחומרים מסוכנים אחדים בציוד חשמלי ואלקטרוני. ועדה של הקהילות האירופיות, בריסל 13.6.2000; (COD) 2000/0158 ו-(COD) 2000/0159.
- (2) דו"ח ENDS 1183. 21.3.2001.
- (3) 'מדע והנדסת חומרים'. מ. אבטו וג. סלדוראי, 27-141, 95-2000.
- (4) 'ייצור אלקטרוני'. מ. הוס וט. אדמס, עמ' 14-15, אפריל 2001.
- (5) 'SMT ואריזה עולמיים'. ז. ס. הואנג, (3) 10-13, 2001.
- (6) 'הליכי דיון על היבטים סביבתיים של טכנולוגיה אלקטרוניקה'. יישומים באלקטרוניקה. א. וו. ברומן, ד. א. שריו, ו-מ. ל. קלינגברג. פנינגטון, ניו-ג'רסי ארה"ב; Electrochem. Soc, 1997, עמ' 219-35 של VII + 296 עמ' 68; כינוס סן אנטוניו, טקסס, ארה"ב 7-8 לאוקטובר 1996; ISBN: 1-56677-171-4
- (7) 'תורת היונים במצב מוצק'. ר.מ.דל, 134, 139-158, 2000.
- (8) עמדה מפורטת של ועדת ORGALIME (EELC-Electrical and Electronic Liaison Committee) בשיתוף עם הוועדות האירופיות המיגזריות, 5.9.2000.
- (9) גימור מתכות. א. איכניגר, 36 (3) 95, 1997.
- (10) הערות על הצעות הוועדות האירופיות על פסולת ציוד חשמלי ואלקטרוני. הקבוצה האירופית של תעשיית מעכבי הבעירה הברומיים, אוקטובר 2000.