

П. І. Грицишин, провідний науковий співробітник Львівського НДІСЕ, кандидат технічних наук, доцент,
О. Ю. Щукін, завідувач лабораторії Львівського НДІСЕ,
Д. А. Радкевич, старший науковий співробітник Львівського НДІСЕ

ДО ПИТАННЯ КРИМІНАЛІСТИЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЛЬЄФНИХ ЗНАКІВ АВТОМОБІЛІВ, ЯКІ ПОШКОДЖЕНІ КОРОЗІЄЮ

З огляду на основні положення теорії корозії та узагальнений досвід експертної практики Львівського НДІСЕ, сформовано підхід до створення алгоритму проведення криміналістичного дослідження рельєфних знаків автомобілів для забезпечення максимально можливого їхнього збереження.

Исходя из основных положений теории коррозии и обобщения экспертной практики Львовского НИИСЭ, сформирован подход к созданию алгоритма проведения криминалистического исследования рельефных знаков автомобилей для обеспечения максимально возможного их сохранения.

У практиці криміналістичного дослідження ідентифікаційних номерів автомобілів підставою для виникнення більшості спірних питань є поява інтенсивного корозійного пошкодження зон їхнього розміщення на автомобілі. У деяких випадках інтенсивність корозійних виявів є такою, що приводить як до часткового, так і до повного знищення рельєфного знака. Існуючі методи ідентифікації знака в такому разі (травлення, механічне знімання продуктів корозії тощо) приводять, як правило, до повної втрати об'єкта дослідження і не дають при цьому змоги здійснити подальші дослідження більш точними методами встановлення достовірності його значення. У свою чергу це погіршує об'єктивність криміналістичних висновків.

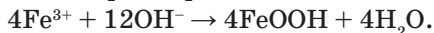
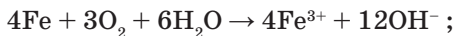
Дослідження процесів корозії на поверхні металу в зоні знака, установлення динаміки їхнього проходження на підставі узагальнених критеріїв оцінювання цих процесів можуть надати змогу експертам-криміналістам уже на попередньому етапі досліджень установити можливість чи неможливість застосування неруйнуючих методів визначення та ідентифікації знаків і відповідно зберегти об'єкт досліджень. Перше, що треба з'ясувати при детальному дослідженні зони розміщення рельєфного знака, це встановити характер корозійних процесів, яким піддавалася ця зона.

Найбільш важливим для практики досліджень корозійних реакцій з утворенням твердих продуктів корозії є загальновідома реакція заліза із киснем повітря в присутності конденсованої води, або так зване ржавіння заліза:



Процес ржавіння можна описати так: окис заліза, який утворився, хоч і важко розчинний, однак якась його частина все ж таки розчиняється. При цьому утворюються катіони Fe^{3+} , які реагують із гідроксильними іонами OH^- . Унаслідок розчинення й осадження заліза утворюється пористий (рихлий) шар іржі, який слабо гальмує подальший процес перебігу реакції.

Отже, сумарну реакцію можна розкласти на дві стадії:



Слід також відмітити, що залізна іржа, крім окислів і гідроокисів, може залежно від умов середовища перебування та знаходження включати й інші сполуки. Наприклад, у промисловій атмосфері, де повсюдно перебуває сірчана кислота, – можуть бути основні сульфати заліза, а поблизу моря – хлориди. Урахування цих деталей корозійного процесу може мати немаловажне значення для оцінювання стійкості металу до впливу вологого повітря, оскільки в деяких випадках модифікації цих продуктів корозії позитивно впливають на швидкість перебігу корозії як захисні шари. Що правда, у випадках із нелегованими сталями (які, наприклад, використовують для виготовлення кузовів і номерних панелей автомобілів) шар іржі сам по собі не є захисним. Винятком є атмосферостійкі сталі, леговані міддю й хромом у кількостях від декількох десятих до одного відсотку¹. На таких сталевих об'єктах за декілька років формується зазвичай рівномірний і настільки щільний шар іржі, що подальше ржавіння протікає незначно, майже непомітно. Тому наведене рівняння сумарної реакції може розглядатися тільки як базове для оцінювання корозійного процесу металеві поверхні.

Детальний механізм стадій процесу корозії заліза і його сплавів ураховує процес кисневої корозії металу в нейтральних розчинах, за якого проходить утворення із Fe^{2+} іонів Fe^{3+} , а вже потім $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та іржі FeOOH . При цьому важливим є також урахування впливу вже попередньо утворених шарів іржі на подальший перебіг процесу корозії. При достатній електродній провідності окислів заліза електронна реакція відновлення кисню відбувається на поверхні як металевого заліза, так й іржі чи на стінках пор товстих шарів іржі:



У подальшому в достатньо товстих шарах іржі на поверхні заліза може утворюватися й магнетит Fe_3O_4 , який перебуває в термодинамічній рівновазі із металевим залізом.

¹ Див.: Кеше Г. Коррозия металлов: физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше ; пер. с нем. Я. М. Колотыркина ; под ред. В. В. Лосева. — М. : Металлургия, 1984. — 400 с.

Якщо іржа осаджується в порах уже існуючого шару, то пори мали б поступово закриватися й мимоволі гальмувати процес корозії. Однак цей ефект практично завжди порушується, і тільки в деяких випадках через дуже тривалий час іржа може утворювати щільний захисний шар.

Дослідження процесу ржавіння заліза у вологому повітрі, яке називають атмосферною корозією, властивою для транспортних засобів, показують, що процеси «вологої» корозії викликані розчинами електrolітів і пояснюються електрохімічним механізмом корозії. Атмосферна корозія припиняється тоді, коли метал висихає. Крім того, початкова стадія атмосферної корозії значною мірою визначається властивостями тієї окисної плівки, яка утворилася на металі ще при зберіганні в сухому повітрі. Одна з передумов застоування металевих конструкцій у повсякденній практиці полягає в тому, що ця утворена в «сухих» умовах тонка окисна плівка має зберігати первинну товщину.

З появою на поверхні крапель рідини термодинамічна рушійна сила окислювання металу змінюється мало, оскільки розходження в енергіях Гіббса окислів у початковій плівці й окислів і гідрокислів в іржі незначні¹. Таким чином, електrolітичний механізм «вологої» кисневої корозії тільки каталізує зазвичай повільну реакцію металу з киснем, оскільки при реакціях металів із сухими газами утворюються щільні окисні плівки, тоді як реакції окислювання в розчинах електrolітів унаслідок складних взаємодій процесів розчинення й повторного випадання осадів приводять до утворення пористих шарів².

У вологому повітрі під відкритим небом залізо, нелегована сталь і низьколеговані сталі нестійкі проти атмосферної корозії, і тому їх захищають лакофарбовими або іншими антикорозійними покриттями. Поверхня металу перед нанесенням покриття має бути очищена, оскільки лакофарбові покриття схильні до набрякання, тобто є водонепроникними. Гігроскопічне забруднення може розповсюджуватися під цими покриттями, що приводить до підплівкової корозії, механізм якої описано вище. Для боротьби із цим явищем застосовується пігментування лакофарбового покриття речовинами, що гальмують корозію.

Для атмосферної корозії металів істотне значення має вміст SO_2 в повітрі над індустриальними й житловими районами. Було висловлено припущення, що подібно до кисню SO_2 має діяти як окислювач. Можливо, однак, що корозія зумовлена більше впливом сірчаної кислоти, яка утворюється при реакції SO_2 з O_2 та H_2O , що

¹ Див.: Кеше Г. Указ. праця.

² Див.: Михайловский Ю. Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты / Ю. Н. Михайловский // Итоги науки и техники (коррозия и защита от коррозии). — М.: ВИНТИ, 1974. — Т. 3. — С. 153–205.

каталізується окислом заліза. Унаслідок цього в іржі з'являється FeSO_4 , що являє собою гігроскопічне забруднення, водний розчин якого має кислу реакцію в результаті гідролізу. Через подібне підкислення сульфат заліза каталізує іржавіння, вступаючи в подальші реакції. Відповідно до цього вважають, що одна молекула SO_2 , яка бере участь у процесі, приводить до окислювання великої кількості (порядку 15–150) атомів заліза. Припущення, що сульфат заліза сприяє утворенню кислого електроліту, що розчиняє окисли й тим самим відкриває пори, пояснюється, наприклад, результатами модельних дослідів, наведеними на рис. 1. Як видно з графіка, у повітрі, що містить SO_2 , шар іржі навіть при тривалому витриманні не стає щільним і не набуває захисних властивостей, у той час як у разі відсутності забруднень на поверхні сталі корозія в чистій воді порівняно швидко згасає¹.

Втрата маси, г/м²

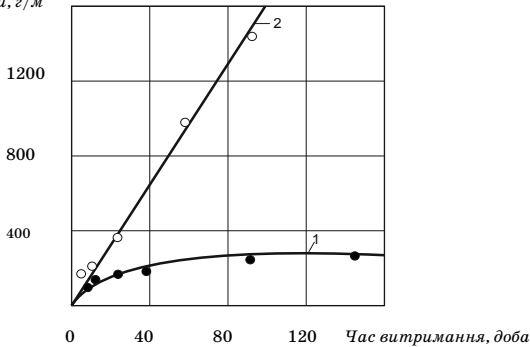


Рис. 1. Зменшення маси сталевих листів залежно від часу витримання: 1 – над водою у вологому повітрі та 2 – в індустріальній атмосфері з умістом SO_2 при 20 °/40 °С

У механізмі відновлення кисню особливу роль відіграє, очевидно, магнетит. Було показано², що окис заліза у вигляді звичайної іржі при контакті з металевим залізом і розчином сульфату заліза легко відновлюється до магнетиту, який у свою чергу легко окисляється киснем. Подібну модель корозії заліза зображено на рис. 2.

На поверхні заліза знаходиться тонкий шар магнетиту Fe_3O_4 , пори якого заповнені розчином FeSO_4 . У цьому розчині залізо розчиняється у вигляді іонів Fe^{2+} , які частково окисляються до Fe^{3+} з утворенням твердої фази Fe_3O_4 . Над магнетитом знаходиться товстий шар сухого пористого $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ або Fe_2O_3 . Катодна реакція процесу корозії полягає насамперед у переході електронів через напівпровід-

¹ Див.: Кеше Г. Указ. праця.

² Див.: Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов/ Ю. Р. Эванс. — М. : Машгиз, 1962. — 856 с.

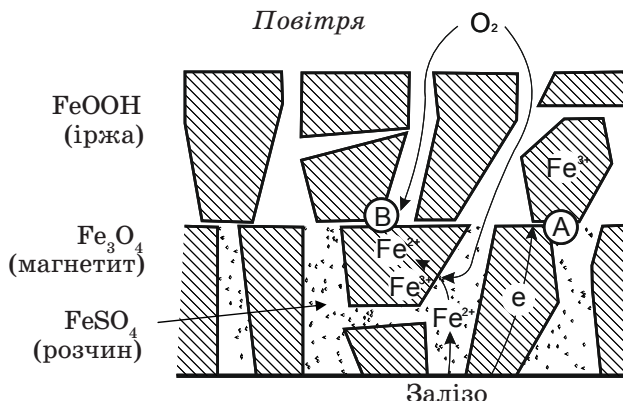


Рис. 2. Евансовська модель корозії заліза у вологому повітрі, що містить SO_2

ний магнетит до місць контакту (А) між частками Fe_3O_4 і FeOOH , де ці електрони відновлюють FeOOH до Fe_3O_4 . На інших ділянках (В) з достатнім доступом повітря кисень окисляє Fe_3O_4 до FeOOH . Важлива особливість цього механізму полягає в тому, що при ньому не потрібно, аби розчинений кисень дифундував через рідину в порах до поверхні заліза. При такому механізмі утворюються свого роду гальванічні короткозамкнені елементи, причому в часі може відбуватися просторовий поділ відповідних локальних електродів. Наслідком цього є виникнення високих локальних концентрацій кислої розчину FeSO_4 і поява «сульфатних гнізд»¹.

Досліджуючи стан металу в зоні розміщення ідентифікаційного знака автомобіля, за описаними ознаками, можна початково оцінити процеси корозії, які відбувалися, і сформулювати подальший алгоритм проведення досліджень та прийняти рішення щодо застосування руйнуючих чи неруйнуючих методів ідентифікації знака.

З експертної практики нами узагальнено, що головними факторами пошкодження зони нанесення рельєфного номерного знака автомобіля є час його експлуатації, кліматичні умови (індустріальне середовище, прибережні морські зони), місце й особливості розміщення знака на автомобілі. Види корозії зон розміщення номерних знаків автомобілів, що зустрічаються в експертній практиці, ми класифікуємо з погляду на характер корозійних руйнувань – це полегшує пошук, причини, що викликали корозію, і обрання відповідних попереджуючих дій щодо можливого знищення об'єкта дослідження. Виділяють такі види корозії: суцільну, контактну, щільну, виразкову, міжкристалічну, вибірккову, корозію під напругою, утомну ерозію та ін.

¹ Див.: Кеше Г. Указ. праця.

Суцільна корозія протікає на всій поверхні металу в зоні знака. Вона може бути рівномірною й нерівномірною. Перша йде з однаковою швидкістю по всій поверхні металу. Так, наприклад, кородують сталеві листи, що роками лежать на площах складів. При цьому технологічна окалина (поверхневі окисли) відділяється й виникає тонкий і рівномірний шар нових продуктів корозії – червоно-коричневих окислів заліза. Друга ж протікає на різних ділянках поверхні металу з неоднаковою швидкістю. Рис. 3 схематично ілюструє обидва варіанти суцільної корозії.

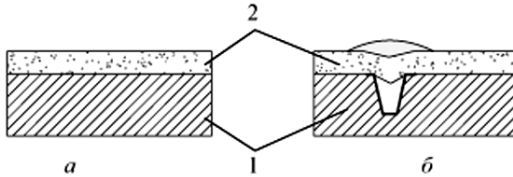


Рис. 3. Суцільна корозія: а – рівномірна; б – нерівномірна; 1 – метал; 2 – шар продуктів корозії

Контактна корозія виникає внаслідок контакту між двома або декількома різними металами, що перебувають у середовищі атмосферної вологи.

Щілинна корозія протікає в щілинах, тріщинах або інших місцях поверхні металу, що контактують із невеликими об'ємами нерухливого електроліту. Така корозія може проходити, наприклад, у місці накладних листів, якщо між ними існує вузька щілина, чи під шайбою болтового кріплення в автомобілі. Особливим випадком щілинної корозії є так звана нитковидна корозія, що виникає на поверхнях зони нанесення знака, які мають захисні покриття та піддаються впливу атмосфери. Пори в захисному покритті виконують роль щілин. Нитковидна корозія поширюється по поверхні й має вигляд ниток характерної будови. Приклад такої корозії подано на рис. 4.

Виразкова корозія виникає в деяких певних місцях поверхні металу зони номерного знака, причому, розвиваючись на невеликих ділянках, вона призводить до значних руйнувань металу в глибину через утворення так званих корозійних виразок. Вона часто спостерігається навіть у високолегованих сталей, занурених у розчин, що містять агресивні іони хлору, наприклад у морську воду. Виразкову корозію схематично подано на рис. 5. Спорідненим видом такої корозії є точкова корозія (піттинг). Її характерна риса – дуже малий розмір корозійних пошкоджень при значній їхній глибині.

Міжкристалічна корозія розвивається уздовж границь зерен металів або сплавів. Її причина – підвищена швидкість розчинення границь зерен, унаслідок чого порушується структура металу.

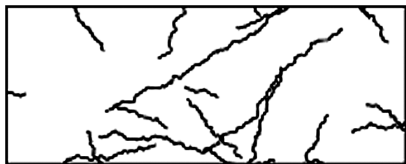


Рис. 4. Схема нитковидної корозії на поверхні металу

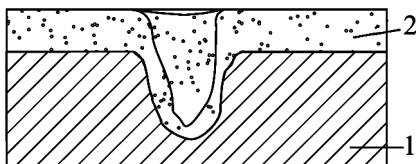


Рис. 5. Схема виразкової корозії:
1 – метал; 2 – шар продуктів корозії

При цьому значно погіршуються механічні властивості металів, хоча їхній зовнішній вигляд залишається незмінним. Окремими випадками міжкристалічної корозії хромонікелевих сталей є корозія в біля шовної зони й ножова корозія. У першому випадку корозія поширюється у вузькій смужці металу на невеликій відстані від зварного шва, у той час як ножова корозія зустрічається винятково в стабілізованих (тобто тих, які мають легуючі добавки титану або ніобію) хромонікелевих сталях, протікає в смугі металу, що безпосередньо прилягає до зварного шва, і залишає після себе слід, подібний до ножового розрізу.

Сутність *вибіркової корозії* полягає в розчиненні одного із структурних компонентів сплаву, що веде до послаблення його механічних властивостей. Вибірковій корозії піддаються сірі чавуни, латунь, алюмінієва бронза й деякі інші багатофазні сплави.

Причиною *корозії під напругою* є спільна дія статичних напружень розтягу та корозійного середовища. Особливим випадком корозії під напругою є корозійне розтріскування. Корозійне втомне руйнування матеріалів протікає при взаємодії змінних механічних напружень і корозійного середовища.

Ерозія є наслідком одночасного механічного пошкодження зони розміщення знака й корозійного впливу середовища. Руйнування при цьому має характерний вигляд слідів кінських копит, їхньою причиною є турбулентний рух води з великим вмістом повітря.

Також з експертної практики нами узагальнено, що спосіб нанесення маркувальних позначень на поверхні зони нанесення знака не впливає суттєво на виникнення та інтенсивність корозійного пошкодження металу зони.

Виходячи із основних положень теорії корозії та узагальнень досвіду експертної практики є необхідним в подальшому створити алгоритм проведення криміналістичних досліджень рельєфних знаків для забезпечення максимально можливого збереження об'єкта досліджень.