УДК 343.983

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗМЕНЕННЫХ ИЛИ УНИЧТОЖЕННЫХ МАРКИРОВОЧНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

РАЙГОРОДСКИЙ Владимир Михайлович, *Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова*

Работа посвящена оптимизации процесса восстановления измененных или уничтоженных маркировочных обозначений на медных сплавах, таких как латунь марки ЛЦ38Мц2С2, бронза оловянная марки Бр0Ф8-03, медь марки М1. По результатам работы установлены оптимальные режимы проведения процесса восстановления, подобраны травители и электролиты, позволяющие получить качественные и воспроизводимые результаты восстановления маркировочных обозначений.

Введение. Медь и ее сплавы являются распространенными объектами материаловедческих исследований, поскольку эти материалы часто используются при изготовлении как промышленного оборудования, так и бытовых изделий. В частности, бескислородная медь в виде кабельной продукции используется в электротехнике и электронной промышленности, бронза и латунь применяются для изготовления втулок и подшипников скольжения, запорной и прочей арматуры.

Изделия из меди и ее сплавов могут быть объектами криминалистических исследований и судебной экспертизы по восстановлению измененных или уничтоженных маркировочных обозначений. Экспертные исследования, где объектами являются отдельные детали или изделия из медных сплавов, могут назначаться при расследовании таких категорий уголовных дел, как кража, мошенничество, подделка клейм и пр.

Несмотря на широкое применение медных сплавов, информация по рецептуре травителей и электролитов для восстановления маркировочных обозначений на изделиях из меди крайне ограничена, отсутствуют четкие рекомендации и практические указания проведения данного процесса, а те, что существуют, носят крайне разрозненный и противоречивый характер. Отсутствуют также рекомендации по электролитическому травлению данных материалов.

В большинстве литературных источников в качестве травителей рекомендуют использовать 20–30%-е растворы азотной кислоты [2, 8, 11]. При повышенном содержании цинка в сплаве предлагают добавлять в травитель несколько капель соляной кислоты. Эксперименты по травлению медных сплавов, проведенные нами ранее, показали, что указанные растворы могут вообще не приводить к травлению материала либо это растворение происходит с образованием темных пленок окислов, которые не позволяют зафиксировать восстановленные обозначения. Добавление в травитель соляной кислоты не помогает избежать указанных недостатков.

В данной работе поставлена цель поиска оптимальных составов травителей и электролитов для наиболее распространенных медных сплавов: меди марки М1, латуни цинковой и бронзы оловянной, отработки методики химического и электролитического травления для них.

Материалы исследований. Определение химического состава исследуемых образцов проводили методом рентгенофлюоресцентного анализа. Определение марки исследуемых образцов проводили сравнением результатов анализа с компонентным составом различных марок медных сплавов, указанным в соответствующих ГОСТах [4–6]. На основании этого сравнения были установлены марки исследуемых образцов, а именно: латунь марки ЛЦ38Мц2С2; бронза оловянная марки Бр0Ф8-03; медь марки М1.

В табл. 1, 2 приведены составы используемых сплавов.

Определение химического состава третьего образца показало, что содержание меди в нем составляет 99,91 %, дополнительных легирующих компонентов и примесей обнаружено не

Таблица 1

Химический состав сплава ЛЦ40С, %

Cu	Zn	Pb	Sb	Fe	Si	Mn	Ni	Al	Sb	Sn
57.0–61.0 (61.75)	35.0–42.2 (37.99)	0.8–2.0	до 0.05	до 0.8 (–)	до 0.3	до 0.5	до 1.0 (–)	до 0,5	до 0,05	до 0.5 (–)

Примечание. В скобках приведены результаты определения химического состава исследуемых образцов

Таблица 2

Химический состав сплава БрОФ8-0.3, %

Cu	Sn	Fe	Si	Ni	P	Al	Pb	Zn	Sb	Bi
90.85–92.15 (91.22)	7.5–8.5 (8.45)	до 0.02 (–)	до 0.002	0.1–0.2 (–)	0.26–0.35 (–)	до 0.002	до 0.02	до 0,03	до 0,002	до 0.002

В скобках приведены результаты определения химического состава исследуемых образцов (Общая сумма примесей данной марки бронзы составляет не более 0.1%)

было. Сравнение указанных результатов с химическим составом сплавов, содержащимся в ГОСТ 859-2001, позволило установить, что указанный образец представляет собой медь марки М1, относящейся к литым и деформированным сплавам.

На исследуемых образцах вручную ударом молотка по клейму наносили трех и четырехзначные обозначения, которые затем удаляли с помощью наждачного круга. Толщину удаляемого слоя металла выбирали исходя из условий полного исчезновения всех штрихов обозначения.

Подготовка к процессу восстановления заключалась в шлифовании поверхности наждачной бумагой средней зернистости (50–100 мкм), а затем мелкозернистой (20–40 мкм). Шлифование проводили поперек трасс, оставленных наждачным кругом, до тех пор, пока на образце не оставались единичные наиболее глубокие трассы, расстояние между которыми намного превышало толщину выявляемых штрихов.

Удаление всех без исключения трасс не производили, поскольку при этом значительно уменьшается толщина деформированного приповерхностного слоя, хранящего информацию об уничтоженном изображении (информативного слоя). Условием того, какие трассы могут быть оставлены на образце, является расстояние между ними, которое должно быть намного больше толщины выявляемых штрихов. В этом случае они не будут ухудшать визуальный контроль выявляемых обозначений.

Последующее полирование пастой ГОИ или алмазными пастами поверхности перед процессом восстановления, которое рекомендуется в большинстве литературных источников [2, 11], также не проводили, поскольку это может создать значительные изменения механических свойств в приповерхностных слоях. В то же время в результате химического или электрохимического травления создается достаточно развитая поверхность, имеющая заметные неровности рельефа, что сводит к нулю усилия при полировании объекта.

Восстановление знаков проводили путем обработки маркировочной площадки ватным тампоном, смоченным в травящем растворе. В работе [9] показано, что данный метод является наиболее универсальным и применим для большинства исследуемых объектов. Электрохимический метод осуществляли аналогично путем контакта участка, на котором проводили восстановление, с ватным тампоном, смоченным в электролите. Анодом в данном случае являлся исследуемый материал, а катодом – пинцет, зажимаемый ватный тампон и равномерно двигаемый вдоль поверхности. К пинцету прикладывали отрицательный потенциал. Источником постоянного напряжения служил лабораторный блок питания HY-1500, позволяющий стабилизировать напряжение до 15 В и ток – до 2 А. Электрохимическое травление осуществляли при максимальном напряжении и токе.

Для восстановления маркировочных обозначений были опробованы травящие растворы и электролиты на основе следующих веществ:

водных растворов азотной кислоты, а также смеси водных растворов азотной и соляной кислот в различных соотношениях;

растворы едкого натра, смеси растворов хлорамина-Т и лимонной кислоты;

растворы хромового ангидрида, в т.ч. в смеси с соляной кислотой и хлористым никелем;

растворы хромового ангидрида с азотной и серной кислотами;

растворы хлорного железа с соляной кислотой и этиловым спиртом;

растворы хлорной меди с аммиаком;

смеси растворов азотной и уксусной кислот;

смеси растворов двухлористой меди с соляной кислотой;

смеси растворов соляной серной и азотной кислот;

растворы уксусной кислоты с перекисью водорода;

растворы серной кислоты с перманганатом калия.

В итоге было опробовано более 30 растворов, для каждого из которых проводили как химическое, так и электролитическое травление всех исследуемых образцов. Меньшая часть составов травителей и электролитов были взяты из экспертной литературы [2, 8, 11], большая – из справочников по металлографическому травлению металлов и сплавов [1, 3, 7]. Для большинства заимствованных травителей и электролитов в процессе экспериментов проводили варьирование их исходного состава, а

также включение в исходный состав дополнительных компонентов.

Результаты исследований. Анализ результатов восстановления маркировочных обозначений показал, что для цинковой латуни и меди М1 наиболее оптимальными являются 50–60%-е водные растворы азотной кислоты (рис. 1). Результаты химического и электрохимического травления при этом были одинаково качественными. При восстановлении знаков на цинковой латуни по краям площадки хотя и образовывалась пленка розового цвета (рис. 2), однако она не мешала наблюдению восстановленных обозначений и не ухудшала их контраст. Использование тех же травителей для восстановления знаков на бронзе оловянной приводило к появлению пленки окислов, незначительно ухудшающей контраст выявленных знаков.

Рис. 1. Результат восстановления маркировочных обозначений на меди М1, полученный электролитическим травлением в 50%-м растворе азотной кислоты

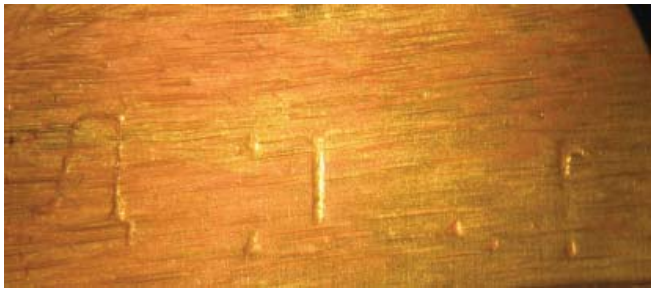


Рис. 2. Результат восстановления маркировочных обозначений на цинковой латуни ЛЦ40С, полученный химическим травлением в 50%-м растворе азотной кислоты

Хорошие результаты восстановления были также получены для травящих растворов и электролитов на основе смеси азотной и уксусной кислот (азотная кислота – 20 мл, уксусная кислота – 30 мл). Для цинковой латуни и бронзы оловянной в этом случае образовывались окислы зеленого цвета, для электролитического травления они без труда смывались водой и не мешали наблюдению и фиксации восстановленных обозначений (рис. 3). Аналогичные результаты, полученные только для химического травления, наблюдались при травлении в смеси соляной, серной и азотной кислот (соляная кислота – 10 мл, серная кислота – 5 мл, азотная кислота – 10 мл), рис. 4. Электролитическое растворение в данном растворе приводило к образованию толстых пленок окислов, плохо или совсем не растворимых в воде (рис. 5).

Рис. 3. Результат восстановления маркировочных обозначений на бронзе оловянной БрОФ8-0.3, полученный в ходе электролитического травления в растворе на основе азотной и уксусной кислот (азотная кислота – 20 мл, уксусная кислота – 30 мл) и последующей обработкой дистиллированной водой

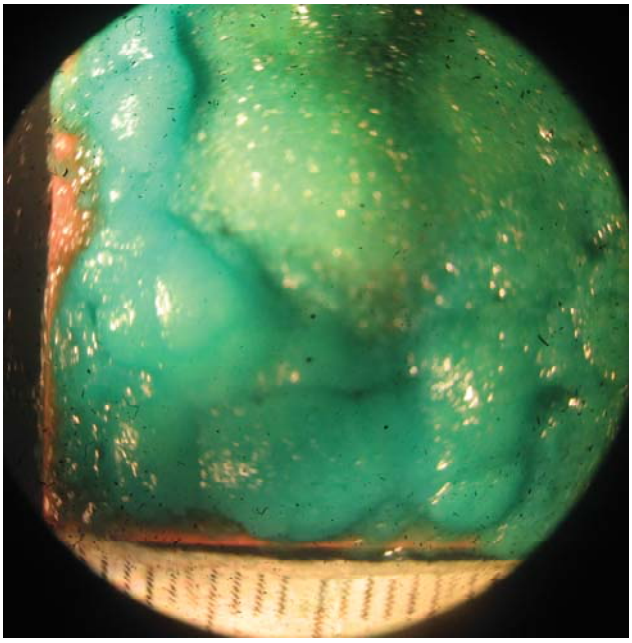
а

б

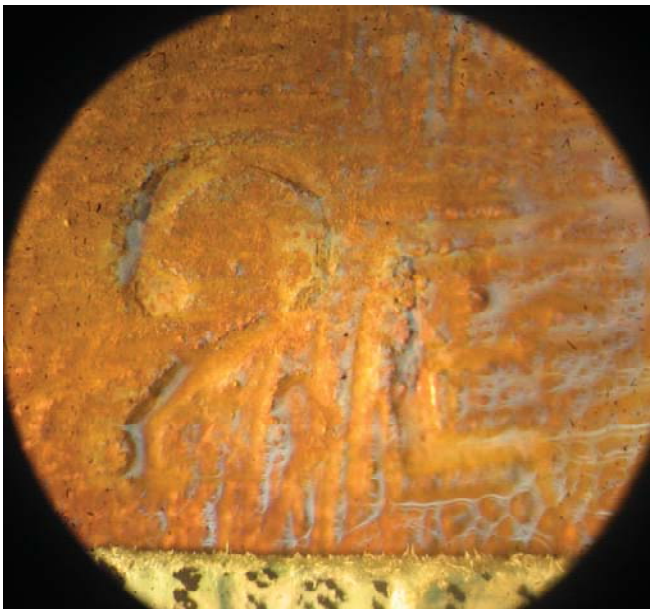
Рис. 4. Результаты восстановления маркировочных обозначений на цинковой латуни ЛЦ40С, полученные в ходе химического травления в смеси соляной, серной и азотной кислот (соляная кислота – 10 мл, серная кислота – 5 мл, азотная кислота – 10 мл); а – непосредственно после восстановления; б – после удаления окисной пленки ватным тампоном, смоченным дистиллированной водой

Использование травителей и электролитов на основе водных растворов соляной кислоты, а также водных растворов серной кислоты с перманганатом калия (серная кислота – 15 мл, перманганат калия – 0,5г, вода дистиллированная – 100 мл) приводило к образованию значительных по толщине темных пленок окислов плохо или совсем не растворимых в воде для всех трех исследуемых сплавов (рис. 6). Их наличие значительно ухудшало контраст и мешало наблюде-

нию и фиксации восстановленных маркировочных обозначений.



а



б

Рис. 5. Результаты восстановления маркировочных обозначений на меди М1, полученные в ходе электролитического растворения в смеси соляной, серной и азотной кислот (соляная кислота – 10 мл, серная кислота – 5 мл, азотная кислота – 10 мл); а – непосредственно после восстановления; б – после удаления окисной пленки ватным тампоном, смоченным дистиллированной водой

Ранее нами было показано [9], что результаты травления во многом определяются составом исходных сплавов, в частности, наличием легирующих компонентов или примесей в них. В данном случае образование характерных пленок окислов имеет, вероятно, ту же причину, связанную с относительно высоким содержанием цинка в латуни цинковой, и олова – в бронзе оловянной.

При использовании травителей и электролитов на основе раствора хлорамина-Т и лимонной кислоты, хромового ангидрида, хлорного железа, соляной кислоты и этилового спирта, раствора двухлористой меди и соляной кислоты, уксусной кислоты и перекиси водорода, раствора серной кислоты, перекиси водорода, дистиллированной воды процесса восстановления практически не наблюдалось либо этот процесс проходил крайне медленно для всех трех исследуемых сплавов. В некоторых случаях, например, при использовании травителей и электролитов на основе 40%-го водного раствора хромового ангидрида маркировочная площадка освобождалась от пленок окислов, изначально присутствующих на образце меди М1; для цинковой латуни наблюдалось образование пленок зеленоватого цвета на отдельных участках маркировочной площадки. Это указывает на то, что процесс травления наблюдается, но протекает он крайне медленно (в частности, при травлении более 1 ч восстановления знаков не происходило). По этой причине указанные составы не могут быть рекомендованы для восстановления маркировочных обозначений на медных сплавах.

Рис. 6. Результат восстановления маркировочных обозначений на цинковой латуни ЛЦ40С, полученный в ходе химического травления в водном растворе серной кислоты с перманганатом калия (серная кислота – 15 мл, перманганат калия – 0,5 г, дистиллированная вода – 100 мл)

Результаты электрохимического травления показали, что наилучшие результаты для меди М1 и цинковой латуни были получены при использовании смеси растворов уксусной и азотной кислот (азотная кислота – 20 мл, уксусная кислота – 30 мл), раствора соляной, серной и азотной кислот (соляная кислота – 10 мл, серная кислота – 5 мл, азотная кислота – 10 мл), 30–50%-х водных растворов азотной кислоты.

Сравнение результатов химического и электрохимического методов восстановления показывает, что в целом результаты, полученные обоими методами, аналогичны, но восстановление знаков, производимое электрохимическим методом, происходит быстрее. Исключение составляют реактивы на основе азотной и уксусной кислот, соляной, серной и азотной кислот, химическое травление в которых проходило

более интенсивно по сравнению с электрохимическим методом. В то же время использование этих растворов зачастую приводило к образованию окисных пленок. При электролитическом травлении в растворе соляной, серной и азотной кислот на образцах латуни цинковой и меди М1 эти пленки выглядели в виде рельефного вспученного наслоения зеленого цвета, для бронзы оловянной – в виде совокупности отдельных кристаллов голубого цвета, занимающих большую часть поверхности маркировочной площадки.

Характерной особенностью восстановления маркировочных обозначений на бронзах оловянных химическим методом было то, что практически для всех используемых травителей после прекращения процесса травления происходило образование на поверхности пленок темного (от серого вплоть до черного) цвета, которые практически не смывались водой и затрудняли наблюдение и фиксацию выявленных обозначений. Для электрохимического травления это было менее характерно; образование пленок окислов в большинстве случаев происходило лишь по истечении продолжительного времени (порядка 30 мин) и на отдельных небольших участках маркировочной площадки.

Заключение. По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что для всех исследованных сплавов оптимальным является метод электрохимического травления. При этом время восстановления минимально, а качество восстановленных обозначений в большинстве случаев максимально. Электролитами при этом могут служить растворы азотной и уксусной кислоты (азотная кислота – 20 мл, уксусная кислота – 30 мл) либо 50%-й водный раствор азотной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринова Л.В., Демина Э.Л.* Металлографическое травление металлов и сплавов. – М., 1986.

2. *Борисов А.П., Скобелева Г.А.* Выявление удаленных знаков на металлических и некоторых неметаллических предметах: Практическое руководство. – М., 1960.

3. *Беккерт М., Клемм Х.* Способы металлографического травления.– М., 1988.

4. ГОСТ 17711-93. Сплавы медно-цинковые (латуни) литейные. Марки. – Режим доступа: http://vsegost.ru.

5. ГОСТ 5017-2006. Бронзы оловянные обработанные давлением. Марки. – Режим доступа: http://vsegost.ru.

6. ГОСТ 859-2001. Медь. Марки. – Режим доступа: http://vsegost.ru.

7. Металлографические реактивы: справочное изд. / под ред. В.С. Коваленко. – 3-е изд., перераб. и доп. – М., 1981.

8. *Райгородский В.М., Хрусталев В.Н., Ермолаев С.А.* Экспертиза восстановления измененных и уничтоженных маркировочных обозначений: учеб. пособие. – Саратов: СЮИ МВД РФ, 1999.

9. *Райгородский В.М.* Возможности и особенности проведения экспертизы восстановления измененных или уничтоженных маркировочных обозначений на различных материалах // Аграрный научный журнал. – 2017. – № 1. – С. 48–53.

10. *Райгородский В.М.* Оптимизация процесса восстановления измененных или уничтоженных маркировочных обозначений на изделиях из алюминиевых сплавов // Аграрный научный журнал. – 2017. – № 8. – С. 51–56.

11. *Устинов С.Н., Струков В.М.* Восстановление уничтоженных рельефных изображений на металлах, полимерах и дереве// Экспертная практика. – 1989. – № 27.

Райгородский Владимир Михайлович, *канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Инженерная физика, электрооборудование и электротехнологии», Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова, Россия.*

410056, г. Саратов, ул. Советская, 60.

Тел.: (8452) 74-96-51.

Ключевые слова: *маркировочные обозначения; восстановление маркировочных обозначений; химическое травление; электролитическое растворение; медные сплавы; бронза; латунь.*

OPTIMIZATION OF THE RECOVERY PROCESS OF ALTERED OR DESTROYED IDENTIFICATION NUMBERS ON PRODUCTS OF COPPER ALLOYS

Raigorodskiy Vladimir Mikhailovich, *Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the chair "Engineering Physics, Electrical Equipment and Electrical Technologies", Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov. Russia.*

Keywords: markings; restoration of markings; chemical etching; electrolytic dissolution; copper alloys; bronze; brass.

The work is devoted to optimization of the recovery process is altered or destroyed identification numbers for copper alloys such as brass brand LTs38MTs2S2, tin bronze brand Br0F8-03, copper grade M1. The results of the work determined the optimal modes of carrying out the recovery process, the selected etchants and electrolytes. They allow obtaining high quality and reproducible results of markings recovery.