

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Юридический институт
Кафедра «Уголовный процесс, криминалистика и судебная экспертиза»

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ
УГЛЕРОДА В СТАЛЯХ И ЧУГУНАХ
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ» (НИУ) – 40.05.03. 2015. 535. ВКР

Руководитель работы
доцент кафедры
_____ Александр Николаевич
Войтюк
_____ 2020г.

Автор работы
Студент группы Ю-535
_____ Деана Фаувазовна
Фейсаль
_____ 2020г.

Нормоконтролер
канд. юрид. наук., доцент
кафедры
_____ Юлия Аскарровна
Морозова
_____ 2020г.

Челябинск
2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	2
1 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ	
1.1 Судебная экспертиза металлов и сплавов и изделий из них как составная часть КЭМВИ.....	5
1.2 Химический состав и классификация сплавов на основе железа.....	18
1.3 Содержание углерода как основная характеристика сталей и чугунов.....	28
2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА	
2.1 Углерод его свойства и значение.....	36
2.2 Методы определения общего содержания углерода.....	44
2.3 Кулонометрический метод.....	50
2.4 Метод инфракрасной спектроскопии.....	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	65
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	71
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	74

ВВЕДЕНИЕ

В окружающей среде присутствуют различные вещества, материалы, а также изделия. А при совершении какого-либо преступления, вне зависимости от заинтересованности субъекта, могут происходить как внешние изменения, так и изменения внутренней структуры. Исследование этих моментов позволяет получать более качественную информацию розыскного и следственного характера.

Изучение таких веществ, их физической, химической структуры относится к деятельности отдела криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий (КЭМВИ). Отмечается повышенный уровень сложности такого рода криминалистических исследований. Данный вид экспертиз может быть назначен при различных правонарушениях, например, кража машины, производство некачественного товара и другое. Результаты данной экспертизы предназначены для различных криминалистических исследований, например, выявление взаимосвязи конкретных видов металлов с определенными событиями, характеристик данных металлов, их возможных изменений и так далее, различных диагностических задач, например, определение химического состава объекта из металла, идентификационных, например, изучение родовой принадлежности сравниваемых объектов из металла.

Ввиду вышесказанного очень важно наличие высокоточного оборудования для проведения криминалистических исследований.

Предварительное исследование объекта помогает в различных действиях следственного характера, а также в получении дополнительных сведений, например, диагностического характера. Осуществляется данная процедура различными методами, такими как химическое, микроскопическое исследование.

Характерной чертой данных методов является незначительность временных затрат, необходимых для проведения исследования, а также более простая в использовании приборная база.

Различные вещества, которые являются объектами данного вида криминалистических экспертиз, имеют достаточно специфичный характер. В связи с этим на сегодняшний день отсутствует, какая-либо единая методика их исследования. И многие стандартные методики, применимые, например, в промышленности или иных научных исследованиях, не могут применяться к данным объектам.

Многие изымаемые объекты имеет достаточно хрупкую структуру. В связи с этим, экспертами предусмотрены особые процедуры обращения с такими объектами.

Особенностью углерода является возможность оказывать влияние на отдельные физические и химические характеристики вещества. Например, твердость, пластичность, износостойкость. Так, еще в 1868 году Д.К. Черновым была отмечена взаимосвязь углерода с характеристиками элемента, которые его содержат.

Кроме того, сплавы металлов с углеродом являются важными конструкционными материалами в технике. Углерод был известен еще в древние времена и уже в том период подвергался изучению различных исследователей.

Последующие упоминания об углероде относятся к семнадцатому – восемнадцатому векам. В этом период проводились одни из первых опытов по выявлению углерода.

Исследование методов содержания углерода в сталях и чугунах является актуальной современной проблемой.

Объектом исследования являются методы количественного содержания углерода в чугунах и сталях.

Предметом исследования выступают закрепленные на законодательном уровне нормативные документы, содержащие требования к методам определения содержания углерода в чугунах и сталях.

Целью выпускной квалификационной работы является глубокое изучение методов определения содержания углерода в сталях и чугунах:

- исследование химического состава сплавов на основе железа;
- анализ классификаций сплавов на основе железа;
- выявление особенностей судебной экспертизы металлов, сплавов и изделий из них;
- установление и изучение основных методов определения содержания углерода.

Методологическую основу работы составляют: анализ, синтез, а также исторический, сравнительно-правовой и формально-юридический методы.

Теоретической и методологической основой исследования послужили работы российских ученых, посвященные проблемам качества и функционирования продовольственных рынков в России.

Структурно работа состоит из: введение, две главы, включающих в себя семь параграфов, заключение, библиографический список. В первой главе рассматриваются общие положения о судебной экспертизе металлов и сплавов, различные характеристики сталей и чугунов. Вторая глава данной работы посвящена детальному анализу отдельно каждого метода определения содержания углерода.

Методы определения содержания углерода в сталях и чугунах были изучены различными исследователями. Особый научный вклад был внесен следующими авторами: К.Е. Демин, И.Н. Сорокотягин, И.В. Александров, А.В. Григорьев, Г.Г. Бочаров. Была изучена учебная и монографическая литература по данной теме.

1 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

1.1 Судебная экспертиза металлов и сплавов и изделий из них как составная часть КЭМВИ

Предметом криминалистической экспертизы металлов, сплавов и изделий из них всегда являются практические данные, обстоятельства уголовного либо гражданского дела, констатируемые благодаря экспертным исследованиям вещественных доказательств. Ими могут выступать предметы из металла (сплава), объекты с металлическими покрытиями, их фрагменты, а так же объекты со следами металлизации. Исследование осуществляется на основании положений криминалистики применением общетехнических отраслей знания (металловедения и товароведения металлов, сплавов и металлических изделий) и особых научных исследований. Объектами криминалистической экспертизы металлов, сплавов и изделий из них зависимо от обстоятельств дела могут являться изделия из металла как кустарного, так и промышленного производства. Ими могут выступать полуфабрикаты (также их части и микрочастицы, следы металлизации).

Задачи криминалистической экспертизы металлов, сплавов и изделий из них определяются в каждом конкретном случае ситуационно, то есть зависимо от обстоятельств дела.

Стандартными определенными с позиций запросов оперативных сотрудников в масштабах оперативно-розыскной деятельности (ОРД) либо следователей в рамках любых расследования, считаются такие задачи как:

Обнаружение – определение наличия или отсутствия искомых объектов (к примеру, следов металлизации, микрочастиц металлов и сплавов, частей изделий из металлов и сплавов);

Диагностика – определение природы, назначения, наименования, области их применения, происхождения, условий существования, причин

изменения свойств или иных классификационных свойств объектов – металлов, сплавов и изделий из них – элементов вещной обстановки, а также обстоятельств слеодообразования и других;¹

Идентификация – определение тождества элемента вещной обстановки – конкретной массы металла или сплава, либо металлического изделия, общей родовой (групповой) принадлежности искомого и проверяемого объектов.

В конкретных случаях в рамках криминалистической экспертизы сплавов и изделий из них могут решаться данные задачи:

а) диагностические:

– определение родовой, групповой принадлежности объектов из металла (определение качественных и количественных признаков морфологии, химического состава, структуры, технологии изготовления и пр.);

– определение явлений причинно-временных и функциональных связей на основе исследования объектов из металлов;

б) идентификационные:

– определение общей родовой принадлежности сравниваемых объектов из металла;

– определение общей групповой принадлежности сравниваемых объектов из металла;

– определение производственных источников происхождения сравниваемых объектов из металла;

– определение конкретно-определенных множеств изделий из металлов;

– определение принадлежности частей (в том числе микрочастиц) единому объекту;

¹ Долгова А.И. Криминалистика: Учебник для вузов / А.И. Долгова. М.: Норма: НИЦ Инфра-М, 2017. С.35 .

– определение факта контактного взаимодействия объектов из металлов.

Приведенные задачи во множестве уголовных дел положительно находят решение экспертами. Но наиболее проблемные вопросы, к примеру об абсолютной давности события (времени изготовления или эксплуатации изделия, времени окисления, и так же идентификации изделия по его частям, микрочастицам и следам металлизации, находят решение в отдельных вариантах.¹

При установлении контактного взаимодействия, единого целого по его частям, источника возникновения изделий из металлов иногда требуется участие в исследованиях помимо специалистов криминалистической экспертизы металлов, также иных экспертов и прочих видов экспертиз, примерно таких как трасологи, судебных медиков, эксперты по ЛКП и т. д.

Криминалистические исследования металлов, сплавов и изделий из них характеризуются использованием всевозможных методов. В качестве основных характеристик объектов из металлов и сплавов, возможно обозначить: конструкцию, структуру, морфологию, химический, либо фазовый состав, совокупность физических и механических свойств материала, из которого они выполнены, а также непосредственно сама технология изготовления. Согласно вышесказанному происходит выработка методов и методик, которые находят свое применение при экспертном исследовании изделий из металлов и сплавов.

В большинстве случаев изделия из металлов и сплавов являются элементами вещной обстановки мест происшествий как:

– орудия преступления (например, холодное оружие — ножи, кастеты и прочее огнестрельное оружие, снаряды для него — пули, картечь, дробь и пр.) и их элементы (например, корпуса взрывных устройств);

¹ Яблоков Н.П. Криминалистика в вопросах и ответах/ Н.П. Яблоков. М: Норма, Инфра-М, 2017.С. 288 .

- орудия взлома (могут быть инструментами, созданными в рамках промышленного производства, либо созданные специально);
- части взламываемых преград (замки, металлические двери, сейфы и пр.);
- объекты преступного посягательства (к примеру, ювелирные изделия, предметы антиквариата, а в последующие годы
 - самые многообразные изделия из цветных и черных металлов и пр.);
- носители, содержащие информацию о механизме совершения конкретного преступления, а также факты нахождения подозреваемого лица на месте происшествия (в качестве примера можно обозначить: металлические стружки, опилки, частицы окалины, которые могут находиться на месте взлома, а также на телесных покровах подозреваемого и его одежде).

Все вышесказанное описывает их значение в криминалистике.

Полагаем, стоит отметить, что течение следственных действий не затрудняет в случае обнаружения крупных металлических изделий, которые нельзя отнести к микрообъектам.

В случае, когда соответствующий объект находится в скрытом состоянии в воде, тайнике, под землей и тд., поиск данного объекта облегчают различные характеристики свойства металлов. Кроме того, в выше обозначенных нередко используются различные типы металлоискателей, с помощью которых представляется возможным найти изделия на разном удалении, как из цветных, так и из черных металлов. Также при поиске изделий из магнитных материалов помимо вышеперечисленного допустимо использовать магнитные подъемники.¹

Считаем необходимым обозначить важность правильного обращения с металлическими объектами, поскольку в противном случае может быть

¹ Эксархопуло А.А. Криминалистика в схемах/ А. А. Эксархопуло. М.: Издательство Юрайт, 2020. С. 22 .

поставлено под сомнение исследование и материала соответствующего изделия, и находящихся на его поверхности разнообразных видов загрязнений, например, наслоение материалов взломанных преград на рабочих поверхностях предполагаемого орудия взлома. Кроме того может быть поставлено под вопрос проведение некоторых типов криминалистических экспертиз, например, дактилоскопическая, трасологическая, баллистическая.

Ввиду вышесказанного различные запирающие устройства, в том числе и замки, должны, изъяты только лишь в обнаруженном состоянии. Существует ряд ограничений:

- нельзя проверять изделие на месте происшествия;
- нельзя сравнивать следы и возможное орудие взлома.

В целях сохранности следов во время изъятия пуль, дроби, картечи находится под запретом обращение плоскогубцами, щипцами и иными предметами. При всем при этом любой из соответствующих предметов должен быть упакован в отдельную бумагу или ткань.

Одним из способов, применяемых в криминалистике, является визуальный осмотр. Данный способ находит свое применение при поиске металлических опилок. В качестве вспомогательного предмета можно обозначить дактилоскопическую магнитную кисть. Стоит помнить, что конец нити в обязательном порядке должен быть покрыт бумагой, либо полиэтиленом.¹

Кроме того, в поиске выше обозначенного объекта может помочь портативный пылесос и особая липкая лента. Последние допускаются к применению во всех случаях, кроме нахождения изымаемого изделия в форме порошка.

Отдельно можно выделить процедуру сбора пробы. Используемым инструментом является шпатель. Далее собранные пробы должны быть

¹ Приказ МВД России «Вопросы организации производства судебных экспертиз в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации». 2005. № 191.

отправлены в закрытые сосуды, либо полиэтиленовые пакеты с последующим запаиванием последних.

Хочется обратить внимание на процедуру изъятия порошковых металлов. Данные объекты в большинстве случаев изымают предметом – носителем этих металлов и упаковываются в полиэтиленовые пакеты. На наш взгляд, данный метод обладает одной особенностью, это то, что благодаря процедуре существует лишь небольшая вероятность, что изымаемое вещество попадет на части одежды, либо непосредственно в дыхательные пути. Так же, отметим, что должно приниматься к сведению информация о радиоактивности и токсичности изымаемого порошкового объекта.

Общеизвестным фактом является токсичность паров металлической ртути. В связи с этим процедура изъятия металлов в виде порошка применима и для металлической ртути.

Образованию различных видов коррозии может провоцировать влага на соответствующем объекте. В этой связи, если в изъятном объекте присутствует влага, то он должен быть просушен перед упаковкой.

В определенных случаях, при изъятии соответствующих объектов мы можем наблюдать различные микрочастицы и наслоение металлов. В данном случае особую важную роль играет своевременная и полная упаковка объекта, поскольку это обеспечивает сохранность всех частиц, которые должны быть исследованы. Чтобы это обеспечить соблюдается следующая хронология действий: накладывание, например, полиэтиленовой пленки (ее можно заметить белой бумагой), фиксация краев пленки, например, скотчем и упаковка в новый полиэтиленовый пакет.

Дополнительный раз хочется обратить внимание, на то, что коррозия может провоцировать массу изменений в металлическом объекте, иными словами может быть изменена, например, его природа, что приведет к дальнейшей непригодности для исследования экспертами. Защитить от коррозии в данном случае может герметичная упаковка.

Для выявления микроморфологических и макро – показателей объектов может использоваться метод оптической микроскопии и метод растровой электронной микроскопии (далее – РЭМ). При помощи данных методов становится возможным выявить характерные черты поверхности объекта, образование которых произошло во время их эксплуатации.¹

РЭМ обладает большим увеличением и высоким уровнем глубины резкости, что позволяет решать задачи, например, о механизмах разрушения электроламп и металлических объектов.

При возникновении необходимости исследовать взаимодействия при контакте металла и сплава в большинстве случаев подлежат применению метод локального рентгеноспектрального анализа (далее – ЛРСА) и РЭМ.

Следующий вид методов именуют – неразрушающие (например, ультразвуковая интроскопия). Данный метод рекомендован к применению при наличии дефекта внутреннего строения.

Понятия «внутреннее строение» и «структура» изделия из металла, сплава характеризуются их природой, морфологическими особенностями, топографией микровключений. Особое место в этом занимает количественная металлография. Ее главным преимуществом является возможность выявления количества сосуществующих фаз, а также размерные характеристики зерен каждой фазы.

Наиболее значимое значение при осуществлении исследований придается установлению кристаллической структуры твердого раствора. Последующее изучение фаз данной структуры основывается на рентгеновском фазовом анализе.

Природные факторы, а также высокоинтенсивные температуры могут способствовать образованию на соответствующих объектах пленки. Так, например, под воздействием факторов окружающей среды может возникнуть оксидная пленка. Однако, на наш взгляд, метод рентгена не всегда может

¹ Долгова А.И. Криминалистика: Учебник для вузов / А.И. Долгова. М.: Норма: НИЦ Инфра-М, 2017. С. 65 .

дать полный детальный анализ природы данных пленок. Полагаем, в таком случае применению подлежат методы РЭМ.

Состав элементов изделий из металлов или их частей может быть определен при помощи различных методов количественного или качественного анализа. Отметим методы атомного спектрального анализа, которые, в свою очередь, можно разделить на атомный абсорбционный анализ (далее – ААА), эмиссионный спектральный анализ (далее – ЭСА), и лазерный микроспектральный анализ (далее – ЛМА). ЭСА обладает высокой степенью чувствительности, при проведении анализа исследуется небольшой объем соответствующего вещества путем сжигания в электрической дуге. С помощью данного анализа можно получить детальную информацию о составе соответствующего металла, например, выявить наслоения металлов, следы драгоценных металлов на ткани и иное.

Методы ААА и ЛМА обеспечивают сравнительное исследование соответствующих объектов при минимальном повреждении пробы. Данными способами исследуются объекты по элементному составу, примеси технологического характера, методы также помогают получить информацию о способах производства и источнике происхождения.

Также химический состав можно определить рентгеновским флуоресцентным анализом. На наш взгляд, его существенным плюсом является то, что необязательно часть изделия сжигать в дуге. Этот метод можно обозначить как неразрушимый. Другим методом, обладающим аналогичными свойствами является метод локального рентгеноспектрального анализа (далее – ЛРСА). Его основной задачей является определение химического состава соответствующих изделий. На наш взгляд, данный метод очень эффективен при изучении металлов и сплавов.

Отличительной чертой ЛРСА является возможность установления химического состава наслоений размером от нескольких квадратных миллиметров до нескольких квадратных микрон с чувствительностью до

0,10-0,01%. Метод ЛРСА является эффективным методом исследования микрочастиц металлов и сплавов.

В настоящее время, судебные учреждения стали использовать инструментальный метод исследования, который применяется к металлам и сплавам, такой как, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, который гарантирует анализ, изотопного состава анализ от следовых содержаний с точностью до доли процента.

Существуют классические методы химического анализа, с помощью которых можно изучить качественный и количественный состав металла, либо сплава, например, метод титриметрического анализа и электрохимические методы, например, кондуктометрия. Однако стоит учитывать, что данные методы обладают меньшими способностями, чем инструментальные и должны применяться лишь при невозможности использования инструментального метода.

Метод металлографии занимает важную роль в установления фазового состава материала соответствующего изделия. Это вызвано тем, что данный метод позволяет под оптическим микроскопом рассматривать зерна различных фазовых составляющих. Кроме того, данный метод позволяет получать массу иной немаловажной информации, например, информацию о расположении зерен разных фаз в объеме соответствующего материала. Также данный метод играет важную роль при осуществлении сравнительного идентификационного исследования, поскольку дает возможность определить характер расположения примесей и различных включений в материале основной фазы.¹

Также можно выделить обширную группу методов, используемых в целях изучения механических свойств изделий из металлов и сплавов, например, измерение микротвердости.

¹ Мишин А.В. Судебная экспертиза: учебно – методическое пособие / А.В. Мишин. Казань, 2017. С.521.

В качестве объектов исследования являются пули, дробь, как промышленного, так и кустарного производства, частицы металла, изымаемые из трупа, разных преград; ювелирные изделия, драгоценные сплавы, поддельные ювелирные изделия из разных сплавов и др. объекты. Также нередко представляются разные предметы, на которых нужно обнаружить следы металлизации (к примеру: на весах – следы драгоценных металлов и т. п.).

Данные объекты должны быть упакованы, например, в картонную коробку. Стоит иметь ввиду, что запрещается совместное упаковывание образца, который находится на исследовании и сравнительного. Участки предметов, одежды, где предполагается металлизация, необходимо поймать полоской бумаги или полимерной пленки, укрепив их нитью или липкой пленкой, что нужно для хранения наслоений металла.¹

Предварительное исследование объекта может помочь в получении дополнительных диагностических сведений, например, находятся ли какие – либо металлические частицы на исследуемом объекте, а также полученная информация может помочь в различных следственных действиях, а именно в поиске искомого объекта.²

На наш взгляд основными признаками предварительного исследования являются: короткие временные сроки исследования, приборная база легкая в применении.

В первую очередь применяют исходные методы:

- визуальный осмотр невооруженным глазом при помощи лупы, при естественном и направленном искусственном освещении;
- установление механических свойств найденных частиц; установление магнитных свойств исследуемых объектов;

¹ Белкина Р.С. Современное развитие криминалистики и судебной экспертизы / Р.С. Белкина. М: Проспект, 2018. С.140 .

² Загидулин Р.В. Возможности применения методов магнитного контроля стальных изделий и металлоконструкций в экспертной практике /. М. : ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2018. С.128 .

- микроскопическое исследование;
- химическое исследование.

Визуальный метод применяется, если нужно выявить металлические частицы на искомом объекте. Выявляют такие частицы чаще всего по характерному блеску или цвету, например, белые, желтые и многообразными отливами, а также коричневые, либо черные в случае подверглись коррозии.

Препаровальные иглы – также один из способов воздействия на изъятые частицы для изучения их механических свойств. Полагаем важным отметить, что характерными признаками металлических частиц являются: упругость и твердость.

Магнит является средством, с помощью которого можно изучить наличие или отсутствие магнитных свойств у изделия. В качестве примера приведем никель и его сплавы. Для данных объектов характерно самопроизвольное намагничивание. Именно за счет этого свойства данные объекты притягиваются к магниту.¹

На наш взгляд, немаловажное значение имеет микроскопическое исследование металлических частиц. На основе вышесказанного учитываются следующие характеристики: частицы, образованные при электро и газосварке отличаются шарообразной, либо каплевидной формой.

Иные частицы, образовавшиеся при распиливании подходящего объекта ножовкой по металлу, то образовавшаяся стружка имеет формой закрученной в спираль ленты (спираль может быть конической либо цилиндрической). При использовании напильника с парной насечкой образуются опилки глыбообразной формы. А при применении напильника с одинарной насечкой, опилки характеризуются преимущественно формой цилиндра.

¹ Федоров А.Н. Необходимость анализа конструкции разрушенного изделия в металловедческой экспертизе / А.Н. Федоров//, 2017.С.53 .

Химическое исследование даёт возможность разделять и отличать металлы и сплавы. Полагаем, основным критерием назначения данного метода – это множество похожих металлических частиц.

Черный металл и сплав может быть определен при помощи использовании десяти процентного раствора аммония в соляной кислоте. Указанный раствор должен быть подкислен азотной кислотой. Так же можно отметить, что наиболее характерным признаком черного металла является наличие роданида железа, проявляющегося в виде темно – красного окрашивания.

При исследовании цветных металлов и использовании азотной кислоты реакция происходит при концентрации не менее шестидесяти семи процентов раствора. Однако, если исследуется медный сплав, то при обработке объекта аммиаком при реакции возникает синий оттенок.

Для алюминия и его сплавов используют раствор едкой щелочи с концентрацией двадцать, либо тридцать процентов. При возникновении реакции металл растворяется, и выделяются пузырьки газа. Примечателен тот факт, что подобная реакция может быть только с алюминием и его сплавами, с другими металлами нет.¹

Для определения магниевых сплавов используется раствор сернокислотного железа, подкисленный серной кислотой (трехпроцентный). При возникновении реакции должно происходить кипение с выделением газа, с последующим осадком желто – бурого цвета, иными слова образуются соли железа.

Для определения серебряных сплавов пользуются реактивом из двуххромовокислого калия, серной кислоты и воды. При возникновении реакции раствор должен окраситься алый оттенок.

¹ Литвинов В.С. Физика металлов. Рекристаллизация металлов и сплавов: учебное пособие для вузов / В. С. Литвинов. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.65 .

Примечательно, что в отличие от других металлов, у золота у его сплавов не наблюдается никаких реакций, и это является основной характеристикой при определении металла.

Таким образом, можем сделать следующий вывод, судебная экспертиза металлов, сплавов и изделий из них направлена на решение массы задач, как диагностических, например, определение химического состава объекта из металла, так и идентификационных, например, изучение родовой принадлежности сравниваемых объектов из металла.

При реализации данного криминалистического исследования применяются различные методы, в основе которых лежит, например, структура, морфология, химический состав исследуемых изделий и другое.

Также можно выделить методы предварительного исследования соответствующих объектов (например, химическое, микроскопическое исследование, визуальный осмотр и другое). Характерной чертой данных методов является незначительность временных затрат, необходимых для проведения исследования, а также более простая в использовании приборная база.

1.2 Химический состав и классификация сплавов на основе железа

Металл можно охарактеризовать как простое вещество, для которого характерны жаропрочность, пластичность, ковкость, блеск и непрозрачность, прочность, высокая электро и теплопроводимость, а также стойкость к различным видам коррозии.

Преимущественная часть элементов из периодической системы Д.И. Менделеева являются металлами. Но, несмотря на это, на сегодняшний день единая классификация металлов отсутствует. Однако, в таких областях как,

например, машиностроение и металловедение созданы собственные классификации.¹

При проведении криминалистической экспертизы, а именно диагностического исследования применению подлежат иные классификации металлов, в зависимости от их химических и физических свойств.

Чаще всего металл подразделяют по следующим категориям:

- редкоземельные, например, прометий, тулий, самарий;
- магнитные, например, железо, никель, кобальт.
- легкие, например, барий, цезий, калий;
- радиоактивные, например, радий, уран, актиний.
- тугоплавкие, например, тантал, хром, вольфрам;
- тяжелые, например, ртуть, кобальт, олово;
- рассеянные, например, индий, галлий, таллий;
- драгоценные, например, серебро, золото, родий.

В промышленной сфере выделяют две группы металлов, это – черные, которые основываются на железе, и цветные, а именно все иные металлы.

Редкие металлы характеризуются ограниченностью производства и использования. К этой группе можно относиться часть тугоплавких, радиоактивных, легких (например, рубидий), рассеянных и редкоземельных металлов.

Сплавы можно охарактеризовать как смешение двух и более элементов. Преобладающая часть последних является металлами. Если металл является частью состава соответствующего сплава, то металл представляет собой основу. Также сплавы могут обладать особыми свойствами, если в их состав будут добавлены неметаллы. Иными словами последние можно назвать легирующие или модифицирующие добавки.

Изделия из драгоценных металлов (например, кольца, монеты, зубные коронки) стали, иных сплавов, их заготовок (например, нож, кинжал, деталь

¹Плошкин В. В. Материаловедение: учебник для среднего профессионального образования / В.В. Плошкин. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.46 .

от взрывчатого устройства, сейф) также подвергаются пристальному исследованию, медные, либо алюминиевые проволоки и провода и так далее.

Можем выделить наиболее часто используемые основания, по которым классифицируют металлы:

- в зависимости от вида изготовления (например, литые и порошковые);
- количество компонентов (например, тройные);
- состав изделия (например, гомогенные и гетерогенные сплавы);
- способ получения соответствующего изделия (например, порошковый сплав);
- характер металла, его основы (например, основой редких металлов являются радиоактивные элементы, а для цветных – цветные металлы);
- основные характеризующие свойства металла (например, твердые, легкоплавкие);
- назначение (например, инструментальные).

Сплав железа стоит рассматривать как соединение, в состав которого входят основной металл и дополнительные примеси. Металлам, в основе которых лежит вышеописанный материал, дали название черные металлы.

Рассмотрим каждый вид данного металла более детально.

Основными признаками стали являются:

- структура;
- сфера использования (например, строительная);
- количество вредных примесей;
- химический состав (основываясь на данном признаке, определяют название стали);
- вид производства.

Также выделяют и другие классификации стали по следующим параметрам: ¹

- методика изготовления (например, электротехническая сталь);
- качество изделия (например, высококачественная сталь, данный показатель оценивает содержание в изделии вредных примесей.);
- степень раскисления (например, полустойкая);
- прочность (например, повышенная и высокая прочность);²

Углеродистая сталь – это сталь, которая ввиду особой методики выплавки содержит определенное количество примесей, но не содержит специальных добавок легирующих элементов.

Отметим, что данный вид стали может включать в себя, например, кремний до одного процента. И примесь в таком процентном соотношении не может изменить исходные механические свойства стали.

Виды стали классифицируют по количественному содержанию углерода в нем:

- низкоуглеродные;
- среднеуглеродные;
- высокоуглеродные.

Следующая классификация сталей – по назначению:

- конструкционная сталь (находит свое применение, например, при производстве машинных механизмов и деталей);
- инструментальная сталь (находит свое применение, например, при создании штампов, и обладают наиболее высокими показателями твердости и теплостойкости).

Специальные стали.

¹ Кириллов Б.А. Коррозия и защита металлов / Б.А. Кириллов. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.52 .

² Лившиц В.Б. Технология металлов и сплавов. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.146 .

Легированная сталь отличается от стандартной стали лишь составом, а именно состав первой специальными легирующими элементами (например, молибден, кремний).

Легированную сталь делят на подвиды:

- легированные;
- высоколегированная
- низколегированные.

В состав чугуна входит сплав железа, углерода и иные элементы также с углеродом в составе от 2,14 до 6,67 процентов.

Можно выделить следующие основания классификации чугуна:

- структура;
- назначение (по данному основанию чугун также можно разделить на следующие подгруппы:

- 1) переклещенные и предназначенные для выплавки стали ;
 - 2) литейные (используются в большей части для фасонного литья);
 - 3) специальные, иными словами коррозионностойкие;
- процесс производства(например , конвертерный и мартеновский)
 - химический состав (например, нелегированные и легированные).

Вышеобозначенный список оснований не является исчерпывающим.

Также отдельными авторами чугун подразделяют от вида и формы содержания углерода:

- белый чугун (его особенностью является содержание углерода в связанном состоянии, например, в виде отдельных карбидов);¹
- половинчатый отбеленный чугун (данный вид предполагает наличие сердцевины со структурой графитизированного чугуна, а верхний слой отливки характеризуется одинаковой структурой с белым чугуном);

¹Дрещинский В.А. Основы научных исследований: учебник для среднего профессионального образования / В.А. Дрещинский. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.54 .

– графитизированный чугун (данный вид содержит свободный графит, а также при сравнении с белым чугуном, графитизированный на изломе выделяется достаточно темным окрасом).

Можно выделить дополнительную классификацию графитизированного чугуна по характеру их металлической основы:

- перлитный;
- ферритоперлитный;
- ферритный;

Чугун может содержать в своем составе графит в различных формах, например, пластинки, округлые включения или лепестки. По этому параметру также можно разделить чугун на отдельные виды, например, чугун с шаровидным графитом.¹

Исходя из положений ГОСТ 1412-85 выделяются следующие марки чугуна: СЧ10; СЧ15; СЧ20; СЧ25; СЧ30; СЧ35.

А согласно ГОСТ 28394-89 марки чугуна ЧВГ30, ЧВГ35, ЧВГ40, ЧВГ45 применяются для изготовления отливок. В качестве практического примера их использования можно обозначить корпус газовой турбины, различные детали внутреннего сгорания и другие.

На наш взгляд, в отдельную группу можно выделить антифрикционный чугун. Его форма может приобретать различные графитовые включения.

Перлит – одна из структурных составляющих железоуглеродистых сплавов сталей и чугунов. Содержит не больше 0,8% углерода. Перлит представляет собой составляющий элемент легированных, а также углеродистых сталей, чугунов. В его составе находится до 0,8 процента углерода. А структура представляет собой пластину. Это связано с тем, что каждое из зерен данного элемента представляется в виде параллельных пластинок.

Можно выделить основные фазы перлита:

¹ Литвинов В.С. Физика металлов. Рекристаллизация металлов и сплавов: учебное пособие для вузов / В. С. Литвинов. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.25 .

- феррит (данная фаза представляет собой железо с низким содержанием углерода, а именно не более 0,03 процента в составе);
- цементит (химическое соединение Fe_3C , сохраняющее по массе 6,67%С).

Примечателен тот факт, что в ходе металлографического исследования феррит и цементит могут менять свою изначальную форму на округлую. Данные изменения могут проходить при длительном воздействии на них высоких температур.

Следующим материалом, который хотели бы рассмотреть является феррит. По – мнению исследователей – это чистый материал. Данный материал содержит небольшое количество углерода и других примесей. Ферриты сложные оксиды железа с более основными оксидами прочих металлов.¹

Примечательно, что отдельные авторы под данным материалом рассматривают все виды ферритмагнетиков, не учитывая в данном случае химические составы.

Феррит может быть структурным элементом перлита.

Изучение цементита, по мнению многих исследователей, является одной из актуальных задач металловедения. Цементит или иными словами карбид железа рассматривается в виде упрочняющей фазы низколегированных, углеродистых сталей, которые наделены структурой перлита.

Цементит – химическое соединение железа с углеродом. Цементит. При обычном охлаждении в металлической изложнице, т.е. при значительных переохлаждениях процесс затвердевания протекает по метастабильной диаграмме. Углерод в этом случае находится в связанном состоянии в виде карбида железа Fe_3C , называемого цементитом

¹ Кутьин А.Б. Фрактографическое исследование и его роль в экспертизе изделий из металлов и сплавов / А.Б. Кутьин/ 2017. С. 238.

Цементит содержит 6,67% С, обладает сложной орторомбической решеткой. В решетке цементита реализуются связи как ковалентные, так и металлического типа. Это подтверждается высокой твердостью (-10000 МПа) и хрупкостью, характерными для промежуточных фаз. Температура плавления цементита точно не установлена и принимается равной=1600°C.

Изучение его морфологии и структурных особенностей – является важной и актуальной задачей современного физического металловедения.

Количество цементита в сталях зависит от содержания в них углерода. При температурах ниже 7270 С в структуре этих сталей содержится только феррит и цементит. Растворимость углерода в феррите весьма невелика. Так при 7270 С она составляет 0,0218 %, но уже при 6500 она падает до 0,010 %, а при 4000 С составляет менее 0,001 %. В случае если пренебречь теми атомами углерода, какие могут находиться в дефектах кристаллической решетки феррита, то в сталях при комнатной температуре абсолютно весь углерод будет сосредоточен в цементите. Обилие цементита в разных сталях может существенно различаться, так как оно зависит от содержания углерода. Так в малоуглеродистых сталях, в том числе сталь 05кп (она содержит около 05 % С или сталь 08 (она содержит около 0,08 % С) его количество составляет итого 1-3 %. Но в стали 70, содержащей около 0,7 % С, его количество достигает 10 %. В высокоуглеродистых сталях цементита ещё больше. Так в стали У13 (около 1,3 % С) содержится уже 20 % цементита, а в сплаве железа с 2,0 % С, который согласно равновесной диаграмме Fe-C ещё относится к сталям, в структуре наблюдается около 30 % цементита.¹

В белых чугунах количество цементита ещё больше. Так в эвтектическом чугуне. В ней углерод присутствует в виде графита. Из статистических данных известно, что в XXI веке в мире в течение года изготавливают от 1,3 до 1,5 миллиардов тонн железных сплавов.

¹ Мартынова Т. В. Химия: учебник и практикум для вузов / Т. В. Мартынова. М.: Издательство Юрайт, 2020. С 136.

Исключительно в России за год выплавляется больше 50 миллионов тонн стали. Конечно, внушительную часть составляют низкоуглеродистые, свариваемые стали, в которых содержание цементита невелико. Но для рельс, рельсовых скреплений, арматуры и многих прочих изделий применяются стали, содержащие заметное количество цементита. Возможно грубо оценить, что только в России за год создается больше одного миллиона тонн цементита.¹

Так как стальные изделия могут служить десятки лет, а кроме них имеются изделия из белого чугуна, то количество цементита в России превышает десятка миллионов тонн. Так что изучение особенностей структуры цементита имеет смысл. При этом возможно изучать различные его аспекты: морфологию выделяющихся или уже существующих кристаллов, химический состав карбида, точный тип кристаллической решетки цементита и недостатки в ней. Все эти аспекты важны и требуют обсуждения. Несмотря на кажущуюся несложность его химического состава, и типа кристаллической структуры, цементит скрывает внутри себя много загадок, требующих повышенного внимания при его изучении.

Предварительно рассмотрим химический состав цементита в сталях. Отметим, что общеизвестная формула цементита, Fe_3C , практически редко когда в точности реализуется на практике. Она соответствует составу цементита только в модельных сплавах чистого железа и углерода, а в промышленных сталях может заметно отличаться от этого состава.

Аустенит также представляет собой структурный элемент легированной, углеродистой стали, чугуна. Его образование происходит при температурной обработке сплава. Отметим, что для присутствия аустенита в углеродистой стали, вероятно, лишь при температуре от 723 градусов по Цельсию. Его формой представляются полиэдрические зерна, которые могут увеличиваться в размере при высокой температуре. Впрочем, что при низкой

¹ Кутьин А.Б. Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М. : ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2017. С 365.

температуре можно наблюдать и пластинчатую форму. Область существования аустенита на диаграмме состояния железо – углерод обладает сложной формой. Для чистого железа область существования аустенита соответствует интервалу температур от 910°C (температура аллотропического превращения α -железа в γ -железо) до 1400°C (температура аллотропического превращения γ -железа в δ -железо). По мере увеличения содержания углерода температура превращения (начала образования аустенита) снижается и достигает минимума (723°C) при концентрации углерода 0,8%. Максимальное содержание углерода в аустените составляет 1,7% и соответствует температуре 1130°C . При помощи рентгеноструктурного способа была подтверждена информация о том, что данный материал – это твердый раствор.¹

Ледебурит – механическая смесь, состоящая из аустенита и цементита при температуре больше 727°C (в данном случае ледебурит образуется из эвтектики, содержащей 4,3% C) и из перлита и цементита – при температуре ниже 727°C . При 727°C происходит эвтектоидный распад аустенита, содержащего 0,8% C, с образованием перлита. Следовательно ледебурит при температуре ниже 727°C состоит из перлита и цементита. Фазами в системе Fe—Fe₃C являются: жидкий раствор углерода в железе; аустенит; цементит; феррит 0, 0,8 или 8. Ледебурит и перлит представляются двухфазными гетерогенными структурами, другие – однофазными гомогенными. При всем при этом в температурном промежутке $0 - 727^{\circ}\text{C}$ в промежутке концентраций 0,02 – 6,67% C все сплавы состоят из двух фаз – феррита и цементита.

Таким образом, можем сделать следующий вывод. Преимущественная часть элементов из периодической системы Д.И. Менделеева являются металлами. Но, несмотря на это, на сегодняшний день единая классификация металлов отсутствует. Однако в отдельных областях создаются собственные классификации. Например, машиностроение.

¹ Лившиц В.Б. Технология металлов и сплавов. М.: Издательство Юрайт, 2020. С. 89.

Наиболее распространенной является классификация металлов по их химическим и физическим свойствам. Например, тяжелые, редкоземельные, магнитные металлы. Существует еще категория редких металлов, ограниченного производства.

На наш взгляд, можно выделить наиболее часто используемые основания, по которым классифицируют металлы:

- в зависимости от вида изготовления (например, литые и порошковые);
- количество компонентов (например, тройные);
- состав изделия (например, гомогенные и гетерогенные сплавы);
- способ получения соответствующего изделия (например, порошковый сплав);
- характер металла, его основы (например, основой редких металлов являются радиоактивные элементы, а для цветных – цветные металлы);
- основные характеризующие свойства металла (например, твердые, легкоплавкие);
- назначение (например, инструментальные).

1.3 Содержание углерода как составная характеристика сталей и чугуна

Традиционно углерод относят к неметаллическим элементам. Полагаем, что данный элемент является важным компонентом сплава железа, поскольку обеспечивает сплав твердостью и прочностью, соответственно пластичность и мягкость находятся на достаточно низком уровне.¹

Углерод считается неметаллическим элементом. В окружающей среде данный элемент может находиться в полиморфном состоянии, например, в графите или алмазе.

¹ Кутьин А.Б. Фрактографическое исследование и его роль в экспертизе изделий из металлов и сплавов / А.Б. Кутьин/ 2017. С. 238.

Температура плавления – 3500°C. В природе углерод может находиться в двух полиморфных вариациях: алмаз, а также графит.

Как уже упоминалась нами в первом параграфе настоящего исследования, сплав железа относится к группе черных сплавов. Многие исследователи занимались изучением железоуглеродистых сплавов, например, Байков, Гудцов.¹

Сплавы железа с углеродом являются главными элементами так именуемых чёрных сплавов сталей и чугунов, которые служат важными конструкционными материалами в технике. Исследованием железоуглеродистых сплавов занимались многие ученые, например, Осмонд, Байков. Подобные учёные: Ледебур, Аустен, Осмонд, Ле-Шателье, Гудцов, Байков.

В 1868 году Д.К. Чернов первым отметил полиморфизм железа, иными словами обнаружил взаимосвязь критических точек стали и содержания в данном элементе углерода. Учение данного автора впоследствии стало основой существующего металловедения.

Для анализа любого сплава первоначально необходимо выявить его базовый компонент и его примеси. После чего можно оценить характеристику, структуру элемента. И чугун и сталь, содержат в себе углерод в различном процентном соотношении, а также различные примеси, например, сера, кремний.

Углерод обеспечивает железо твердостью, прочностью, но одновременно с этим мы можем наблюдать снижение показателей вязкости, пластичности.

Свойства стали также находятся во взаимосвязи с химическим составом элемента. Углерод в свою очередь способствует твердости, вязкости элемента. Однако, стоит иметь в виду, если концентрация углерода в стали превышено, то это может дать обратный эффект, иными словами

¹ Прикладной химический анализ : практ. руководство / под ред. Т. Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна, М. В. Попика. М. : Изд-во МГУ, 2017. С.149 .

материал станет достаточно хрупким. Признается наиболее качественной сталью, если она получена отжигом. При данном способе происходит образование цементита. А стойкость может быть достигнута во время закалки соответствующего материала.

Полагаем, что применение твердых материалов не должно связываться с длительной динамической нагрузкой. Поскольку, как отмечалось ранее, уровень хрупкости может быть увеличен из – за повышения твердости материала.¹

Углеродистая сталь в определенных состояниях может приобретать ферритно – перлитную структуру. Обычно это происходит при горячекатании.

Полагаем, что углерод оказывает существенное влияние на характеристики стали, в том числе и на ее свариваемость. Например, общий количественный состав цементита также находится во взаимосвязи с количеством углерода, при повышенном количестве первого, происходит увеличение твердости материала, но одновременно с этим уменьшается его пластичность.

Наиболее сильное влияние углерод оказывает на механические свойства материала. Закаленная сталь обладает наибольшей твердостью. При этом концентрация углерода должна быть не более двух десятых процента.

Более детально рассмотрим стали с повышенным состоянием углерода. К таковым можно отнести материала с содержанием углерода более одной четвертой процента. Если не будет соблюдаться особая технология, то могут возникать холодные трещины, одновременно с этим снижается технология прочности.

Помимо вышесказанного углерод оказывает существенное влияние на снижение способности к изменению в различных состояниях, как в холодном, так и горячем виде.

¹ Даринцева А.Б. Коррозия и защита металлов / А.Б. Даринцева. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.69 .

Если количество углерода не превышает 0,22 процента, то пластичность и прочность углеродистой стали сохраняется. Одновременно с ростом углерода в данном материале идет увеличение и цементита, именно этот фактор приводит к ухудшению отдельных свойств изделия, например, на литейные свойства.

Углерод является главным элементом, определяющим свойства, стали. Чем больше углерода в стали, тем она прочнее и тверже. Но при повышении содержания углерода уменьшается пластичность и ударная вязкость, ухудшается ковкость и свариваемость стали. Влияние углерода на свойства сталей, как правило, определяется свойствами цементита (закон аддитивности) и объединено с изменением содержания основных структурных составляющих феррита и цементита. Следовательно, при увеличении содержания углерода до 1, 2% увеличиваются прочность, твердость, порог хладноломкости (0, 1%С повышает температуру порога хладноломкости для 20°C), предел текучести, величина электрического сопротивления и коэрцитивная сила. При всем при этом снижаются плотность, теплопроводность, вязкость, пластичность, величины относительных удлинения и сужения, и размер остаточной индукции. Значительную роль играет то, что изменение физических свойств приводит к ухудшению целого ряда технологических, таких как деформируемость при штамповке, свариваемость и др. Так хорошей свариваемостью отличаются низкоуглеродистые стали. Сварка средне- и особенно высокоуглеродистых сталей требует применения подогрева, замедляющего охлаждения и других технологических операций, предупреждающих образование трещин.¹

С увеличением концентрации углерода в структуре стали увеличивается содержание цементита структура доэвтектоидной стали ($c < 0,8\%$) состоит из феррита и перлита, заэвтектоидной ($c > 0,8\%$) - из перлита и цементита. Феррит имеет низкую прочность, пластичен, цементит отличается

¹ Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа /Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. М. : Мир : БиномЛаборатория знаний, 2018.С. 246.

высокой твердостью, но хрупок, поэтому с повышением содержания углерода в стали увеличиваются ее твердость, прочность, уменьшаются вязкость и пластичность. Однако увеличение прочности происходит лишь до тех пор, пока содержание углерода не достигнет 0,8...1%. После этого в структуре стали по границам зерен перлита появляется сетка хрупкого цементита, которая легко разрушается при нагрузках. Чтобы получить зернистый перлит, устранив сетку цементита, заэвтектоидные стали подвергают отжигу.

С увеличением содержания углерода ухудшаются свариваемость стали и дееспособность деформироваться в горячем и особенно в холодном состоянии. Неплохо обрабатываются резанием среднеуглеродистые стали (содержание с 0,3...0,4%) . Низкоуглеродистые при механической отделке дают плохую поверхность. Высокоуглеродистые стали располагают повышенную твердость и снижают стойкость инструмента. При содержании в сплаве углерода в процентном соотношении более двух, такой сплав является чугуном. ¹

Можно выделить две формы содержания углерода в чугуне:

- графит;
- химическое соединение Fe₃C (или другими словами связанный углерод).

Вторую форму чугунов называют белые, они обладают очень хрупкой структурой. В связи с этим данный вид чугуна не используется в промышленности.

На наш взгляд, признаком чугуна является способность пребывать углерода в нем как в форме химического соединения, так и в форме графита.

Согласно ГОСТ 3443 – 77 чугун можно разделить в соответствии со следующими основаниями:

¹ Мартынова Т. В. Химия: учебник и практикум для вузов / Т. В. Мартынова. М.: Издательство Юрайт, 2020. С. 68 .

– форма углерода (углерод может находиться в связанном состоянии или химическом соединении, либо в графите);

– форма выделения углерода:

1) белый чугун (обладает хрупкой структурой, не используется в промышленности, существует в рамках химического соединения);

2) ковкий чугун (создается при помощи белого чугуна)

3) отбеленный чугун;

4) половинчатый чугун (в данном виде чугуна основная масса чугуна представляется в форме цементита);

5) высокопрочный чугун (в данном виде графит обладает круглой формой);

6) серый чугун (данный вид отличается наличием у основной массы углерода вида пластинчатого графита).

Если большая часть углерода представляется в форме графита, то такой чугун признается графитным. На механические свойства данного вида чугуна существенное влияние оказывает форма графитного включения.

Отдельные авторы разделяют чугуны в соответствии с формой графита:

– серые;

– высокопрочные;

– ковкие.

Серые чугуны имеют пластинчатую форму графита. Графит такой формы, являясь по существу трещиной или надрезом внутри металла, особенно сильно ослабляет чугун при приложении растягивающей нагрузки, поэтому прочностные характеристики его не высоки. Серый чугун маркируется буквами СЧ и двузначной цифрой, показывающей минимальное значение предела прочности на растяжении.

Углероду присуще полимерное строение, это обуславливает его состояние в твердой форме. Также углерод единственный элемент общепринятой системы Менделеева, наделенный возможностью создавать

объемные полиэдрические структуры при помощи фуллерена и химического синтеза. Поликумулен, карбин – это линейные полимеры углерода.

Чугунам, углеродистой стали присуще различные несовершенства строения. В связи с этим, данные элементы наделены существенной гетерогенностью химического состава.

При сравнении различных форм углерода и фуллеренов, можно отметить, что последние не выявлены как структурная часть углеродистых сплавов. В противовес вышесказанному существует огромное множество различных данных свидетельствующих об обратном.¹

Полагаем наиболее важные из них:

– при многочисленных исследованиях зафиксировано существенное изменение вязкости расплава при определенной концентрации углерода в элементе и нагреве расплава; наблюдается возникновение пленки на расплаве и ее исчезновение при уменьшении градуса нагрева;

– несмотря на множество проведенных исследований, нельзя в полной мере утверждать, что мы обладаем достаточными знаниями о цементите. Интересен тот факт, что для него не используются правила валентности, помимо этого отсутствует единая информация при какой температуре можно расплавить цементит. Так же много вопросов вызывают аспекты распада цементита.

Отдельного внимания заслуживает аспект о фазах углерода. Поскольку при некоторых исследованиях было выявлено наличие у углерода нестандартных фаз.

Отдельными исследователями было высказано предположение, что при содержании углерода в закаленной стали, углерод может находиться, например, в виде атмосфер Коттрелла, карбиде ϵ -Fe₃C.

¹ Конюхова В.Ю. Физическая и коллоидная химия / В.Ю. Конюхова. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.65 .

Таким образом, может сделать следующий вывод. Углерод является неметаллическим элементом. Данный элемент является важным компонентом сплава железа, поскольку обеспечивает сплав твердостью и прочностью, соответственно пластичность и мягкость находятся на достаточно низком уровне. В окружающей среде данный элемент может находиться в полиморфном состоянии, например, в графите или алмазе.

Углерод обеспечивает железо твердостью, прочностью, но одновременно с этим мы можем наблюдать снижение показателей вязкости, пластичности.

Свойства стали также находятся во взаимосвязи с химическим составом элемента. Углерод в свою очередь способствует твердости, вязкости элемента. Однако, стоит иметь в виду, если концентрация углерода в стали превышено, то это может дать обратный эффект, иными словами материал станет достаточно хрупким.

Полагаем, что применение твердых материалов не должно связываться с длительной динамической нагрузкой. Поскольку, как отмечалось ранее, уровень хрупкости может быть увеличен из – за повышения твердости материала.

Углерод в чугуне может находиться в форме графита и в связанном состоянии в форме химического соединения. Чугуны второй формы называются белыми, они обладают очень хрупкой структурой и не используются в промышленности. На наш взгляд, признаком чугуна является способность пребывать углерода в нем как в форме химического соединения, так и в форме графита.

Углероду присуще полимерное строение, это обуславливает его состояние в твердой форме. Также углерод единственный элемент общепринятой системы Менделеева наделенный возможностью создавать объемные полиэдрические структуры при помощи самоорганизации и химического синтеза.

2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА

2.1 Углерод его свойства и значение

Углерод является элементом периодической системы Менделеева. Данный элемент был известен еще в древнейшие времена, однако, информация о его первооткрывателе отсутствует.

Во Флоренции в конце семнадцатого века проводили различные исследования, путем которых был выявлен углерод. Например, при нагревании нескольких маленьких алмазов, они сгорали в воздухе. И уже в первом половине восемнадцатого века во Франции учеными был сделан вывод, что в момент горения алмазов выделялся углерод.¹

А в конце восемнадцатого века С.А. Теннант сделал вывод об одинаковой природе угля, графита. Так, например, если взять одинаковое по весу количество алмазов, угля, количество выделившегося углерода также будет равным.

Также углерод в виде оксида данного элемента является составной частью атмосферы Земли. Углерод можно выделяется среди других элементов разнообразием методов соединения его атомов с атомами иных элементов.

Выделяют следующие виды свободного углерода:

- карбин;
- графит;
- алмаз.

Рассмотрим подробнее каждый из вышеперечисленных видов.

¹ Конюхова В.Ю. Физическая и коллоидная химия / В.Ю. Конюхова. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.65 .

Алмаз представляет собой кристаллическое вещество с прозрачной структурой. Данное вещество также характеризуется кристаллической решеткой, которая образуется в результате особых химических связей.

Можно ответить высокий уровень твердости алмаза и одновременно с этим низкую проводимость электрического тока.

Общеизвестно, что алмазы встречаются не часто. Добывают их обычно в Якутии и Африке. Наиболее известные и крупные из них – «Орлов» и «Куллинан», первый расположен в Москве, а второй в Южной Африке.

В конце двадцатого века в СССР было запущено производство в промышленных масштабах алмазов из графита, которые носят синтетический характер. Этот процесс происходил при высоких температурах (до трех тысяч градусов по Цельсию) и давлении. В результате на предприятии создавалась алмазная пыль и некрупных размеров кристаллы. В качестве температуры, при которой происходит преобразование алмаза в графит – от тысячи градусов по Цельсию.

Алмазы находят свое применение в обработке разного вида твердого материала (например, при гравировке стеклянной поверхности). При этом, стоит иметь в виду, если произвести огранку и шлифовку данного вещества, то оно превратится в бриллиант.¹

Графит представляет собой кристаллическое вещество, серого, черного окраса, жирного по структуре и присутствует металлический блеск. Его в свою очередь добывают на Алтае, в Германии, Сибири.

Атомы углерода в кристаллах графита находятся в состоянии sp^2 -гибридизации: каждый из них образует три ковалентные σ -связи с соседними атомами. Углы между направлениями связей равны 120° . В результате образуется сетка, составленная из правильных шестиугольников. Расстояние между соседними ядрами атомов углерода внутри слоя составляет 0,142 нм.

¹ Федоров А.Н. Влияние термического воздействия на механизм разрушения / А.Н. Федоров, 2017. С.98 .

Четвёртый электрон внешнего слоя каждого атома углерода в графите занимает р-орбиталь, не участвующую в гибридизации.

Негибридные электронные облака атомов углерода ориентированы перпендикулярно плоскости слоя, и перекрываясь друг с другом, образуют делокализованные π -связи. Соседние слои в кристалле графита находятся друг от друга на расстоянии 0,335 нм и слабо связаны между собой, в основном силами Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, графит обладает низкой механической прочностью. Если сравнивать алмаз с графитом, то последний характеризуется хорошей проводимостью тока.

При нагревании данного вещества до температуры трех тысяч семисот градусов по Цельсию, с указанным объектом не происходит изменений, он плавится. Графит является термодинамически устойчивым материалом.

При создании искусственного графита используется каменный уголь, который нагревают до трех тысяч градусов по Цельсию и ограничивают при этом подачу воздуха.

Графит может находить свое применение при производстве различных огнеупорных объектов, труб, канцелярской продукции (карандашей, красок), а также электродов.

Карбин представляет собой порошок черной цветовой гаммы с мелкими кристаллическими частицами. Он характеризуется кристаллической структурой, с тройными, одинарными связями атомов углерода.

Данное вещество было открыто лишь во второй половине двадцатого века российскими исследователями. Была установлена возможность его существования в различных формах, в том числе и возможность существования атомов в нем с двойными связями. А некоторыми годами позже, данное вещество было найдено в метеорите.

Также свойством карбина является полупроводниковость, которое растет при воздействии световых лучей. Также особенность данного

вещества является возможность изменения своих свойств в зависимости от расположения цепей углеродных атомов.

При температурах более двух тысяч трехсот градусов и нагревании карбин может переходить в графит.

Отдельными исследователями высказывалось мнение, что кокс, древесный уголь и сажа обладают практически идентичным составом с чистым углеродом. Однако некоторым временем позже это было опровергнуто, и выявлено наличие у них мелких кристаллических частиц, с атомами связанными аналогично графиту.¹

Под углем рассматривают мелко измельченный графит, который образуется при изоляции воздуха, путем термического разложения. Его состав находится в прямой взаимосвязи с веществом, из которого были изготовлены.

Основные виды угля:

- сажа (может образовываться при сжигании, например, ацетилена, ходит свое применение при производстве обувного крема);
- кокс (образуется из каменного угля, и может применяться как восстановитель при процедуре выплавки из руд металла);
- древесный уголь (образование происходит из дерева, может применяться в кузнечном деле).

Можем выделить активные угли, которые создаются из дерева, твердого топлива, например, антрацит, торф. Создается данный вид угля также при помощи термической обработки с изоляцией воздуха, с последующим удалением смолы и влаги. Большой состав данного угля состоит из углерода.

Для придания активному углю пористой структуры возможно применение химического реагента. Данный вид угля может применяться как в медицине (сорбирующее вещество), так и в как наполнитель противогаза.

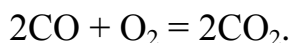
¹ Мартынова Т. В. Химия: учебник и практикум для вузов / Т. В. Мартынова. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.368.

Углерод образует два оксида - оксид углерода (II) CO и оксид углерода (IV) CO₂.

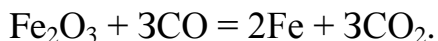
Оксид углерода (II) CO - бесцветный, не имеющий запаха газ, малорастворимый в воде. Его называют угарным газом, так как он очень ядовит. Попадая при дыхании в кровь, быстро соединяется с гемоглобином, образуя прочное соединение карбоксигемоглобин, лишая тем самым возможности гемоглобин переносить кислород.

При вдыхании воздуха, содержащего 0,1% CO, человек может внезапно потерять сознание и умереть. Угарный газ образуется при неполном сгорании топлива, вот почему так опасно преждевременное закрывание дымоходов.

Оксид углерода (II) относят, как вы уже знаете, к несолеобразующим оксидам, так как, будучи оксидом неметалла, он должен реагировать со щелочами и основными оксидами с образованием соли и воды, однако этого не наблюдается.



Оксид углерода (II) способен отнимать кислород у оксидов металлов, т.е. восстанавливать металлы из их оксидов.



Именно это свойство оксида углерода (II) используют в металлургии при выплавке чугуна.¹

Оксид углерода (IV) CO₂ - широко известный под названием углекислый газ - бесцветный, не имеющий запаха газ. Он примерно в полтора раза тяжелее воздуха. При обычных условиях в 1 объеме воды растворяется 1 объем углекислого газа.

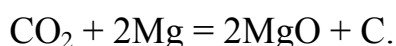
При давлении примерно 60 атм углекислый газ превращается в бесцветную жидкость. При испарении жидкого углекислого газа часть его превращается в твердую снегообразную массу, которую в промышленности прессуют, - это известный вам «сухой лед», который применяют для

¹ Кудряшева Н. С. Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для среднего профессионального образования / Н.С. Кудряшева. М.: Издательство Юрайт, 2020. С. 39 .

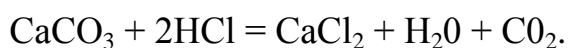
хранения пищевых продуктов. Вы уже знаете, что твердый углекислый газ имеет молекулярную решетку, способен к возгонке.

Углекислый газ CO_2 - это типичный кислотный оксид: взаимодействует со щелочами (например, вызывает помутнение известковой воды), с основными оксидами и водой.

Он не горит и не поддерживает горения и потому применяется для тушения пожаров. Однако магний продолжает гореть в углекислом газе с образованием оксида и выделением углерода в виде сажи.



Углекислый газ получают, действуя на соли угольной кислоты - карбонаты растворами соляной, азотной и даже уксусной кислот. В лаборатории углекислый газ получают при действии на мел или мрамор соляной кислоты.



В промышленности углекислый газ получают обжигом известняка:



Углекислый газ, кроме уже названной области применения, используют также для изготовления шипучих напитков и для получения соды.¹

При растворении оксида углерода (IV) в воде образуется угольная кислота H_2CO_3 , которая очень нестойкая и легко разлагается на исходные компоненты - углекислый газ и воду.

Как двухосновная кислота, угольная кислота образует два ряда солей: средние -- карбонаты, например CaCO_3 , и кислые -- гидрокарбонаты, например $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Из карбонатов в воде растворимы только соли калия, натрия и аммония. Кислые соли, как правило, растворимы в воде.

При избытке углекислого газа в присутствии воды карбонаты могут превращаться в гидрокарбонаты. Так, если через известковую воду

¹ Кудряшева Н. С. Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для среднего профессионального образования / Н.С. Кудряшева. М.: Издательство Юрайт, 2020. С. 39

пропускать углекислый газ, то она сначала помутнеет из-за выпавшего в осадок нерастворимого в воде карбоната кальция, однако при дальнейшем пропускании углекислого газа помутнение исчезает в результате образования растворимого гидрокарбоната кальция:



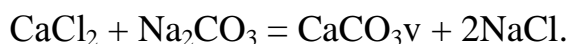
Именно наличием этой соли и объясняется временная жесткость воды. Почему временная? Потому, что при нагревании растворимый гидрокарбонат кальция снова превращается в нерастворимый карбонат:



Эта реакция приводит к образованию накипи на стенках котлов, труб парового отопления и домашних чайников, а в природе в результате этой реакции формируются в пещерах свисающие вниз причудливые сталактиты, навстречу которым снизу вырастают сталагмиты.

Другие соли кальция и магния, в частности хлориды и сульфаты, придают воде постоянную жесткость. Кипячением постоянную жесткость воды устранить нельзя. Приходится использовать другой карбонат - соду.

Na_2CO_3 , которая переводит эти ионы Ca^{2+} в осадок, например:



Соду можно использовать и для устранения временной жесткости воды.

Карбонаты и гидрокарбонаты можно обнаружить с помощью растворов кислот: при действии на них кислот наблюдается характерное «вскипание» из-за выделяющегося углекислого газа.

Эта реакция является качественной реакцией на соли угольной кислоты.

Таким образом, может сделать следующий вывод. Углерод является элементом периодической системы Менделеева. Данный элемент был известен еще в древнейшие времена, однако, информация о его первооткрывателе отсутствует. Углерод можно выделяется среди других

элементов разнообразием методов соединения его атомов с атомами иных элементов.

Выделяют следующие виды свободного углерода:

- карбин;
- графит;
- алмаз.

Алмаз представляет собой кристаллическое вещество с прозрачной структурой. Обладает высокими показателями твердости. Данное вещество также характеризуется кристаллической решеткой, которая образуется в результате особых химических связей. Самые крупные алмазы находятся в Москве и Южной Африке. При температуре от тысячи градусов по Цельсию происходит преобразование алмаза в графит.¹

Графит представляет собой кристаллическое вещество, серого, черного окраса, жирного по структуре и присутствует металлический блеск. Его в свою очередь добывают на Алтае, в Германии, Сибири. Он обладает низкой механической прочностью. Если сравнивать алмаз с графитом, то последний характеризуется хорошей проводимостью тока. При нагревании данного вещества до температуры трех тысяч семисот градусов по Цельсию, с указанным объекте не происходит изменений, не плавится. Графит является термодинамически устойчивым материалом.

Карбин представляет собой порошок черной цветовой гаммы с мелкими кристаллическими частицами. Он характеризуется кристаллической структурой, с тройными, одинарными связями атомов углерода. Также свойством карбина является полупроводниковость, которое растет при воздействии световых лучей. Также особенность данного вещества является возможность изменения своих свойств в зависимости от расположения цепей углеродных атомов. А при температурах более двух тысяч трехсот градусов и нагревании карбин может переходить в графит.

¹ Александрова Э. А. Аналитическая химия / Э. А. Александрова. М.: Издательство Юрайт, 2020, С.54.

2.2 Методы определения общего содержания углерода

Чаще всего количественное содержание углерода изучается в черных сплавах (например, сталь, чугун). Однако существует необходимость определения количества этого вещества и в различных чистых металлах (например, хром, титан).

Количество углерода в выше обозначенных элементах достаточно сильно варьируется. Он может находиться в процентном соотношении от двух – трех процентов (например, ферромарганец), до нескольких тысячных долей процента (например, никель).

Как уже отмечалось нами ранее, углерод оказывает существенное влияние на различные характеристики железных сплавов. Углерод может находиться в них и в связанном и свободном виде.

Учитывая количественный состав углерода, исследователями была создана классификация углеродистых сталей, которые находятся в прямой зависимости от количественного содержания углерода.¹

Стоит отметить, что для некоторых видов стали характерна интеркристаллитная коррозия. В этом случае при изготовлении такого изделия должен использоваться феррохром с содержанием углерода не более трех сотых процента.

Полагаем, что ввиду вышесказанного на заводах по изготовлению металлов должен осуществляться более качественный контроль за составом, изготавливаемого металла. На наш взгляд, тщательный контроль должен быть и на иных заводах (например, машиностроительный) в целях избегания различных браков из – за путаницы различных марок сплавов, которая может произойти, например, при перевозке груза.

Выделяют следующие формы углерода в железных сплавах и других сплавах на основе металла:

¹ «ГОСТ 12344 – 2003» от 1 сентября 2004 № 24 (в ред. от 01.12.1995). Стали легированные и высоколегированные. Методы определения углерода. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.

- свободный (может находиться, например, в форме графита);
- газообразный вид;
- твердый раствор.

Для того, чтобы выявить в каком именно состоянии в данный момент углерод, применяют различные кислоты, воздействуя ими на вещество. Так, например, свободный углерод не претерпевает практически никаких изменений при попытках воздействовать на него, например, кислотой азота. При этом другой вид углерода, связанный, при аналогичных условиях разлагается достаточно быстро. А чтобы достичь полного разложения могут применяться более концентрированные вещества.

Полагаем, что стоит отметить важность знания общего количества углерода на практике. Поскольку, имея эти данные мы можем с помощью математических действий вычислить количество, например, связанного углерода.

Сталь, которая была подвергнута графипизации путем отжига гари, характеризуется наличием свободного углерода.

Выделяют следующие методы определения общего количества углерода в соответствующем сплаве:¹

- волюмометрический метод (сплав помещается в особую печь(электрическую, трубчатую), разогретую до одной тысячи трехсот градусов по Цельсию и сжигается в атмосфере кислорода).

Металлическое железо, содержащееся в навеске, окисляется процессе сжигания преимущественно в закись-окись (магнитный окисел) FeaCU, а частично в окись Fe2 O3.

Одновременно с углеродом окисляется также и содержащаяся в пробе связанная сера (сульфиды железа, марганца и другие .) до двуокиси серы.



¹ Лифиц И. М. Стандартизация, метрология и подтверждение соответствия: учебник / И.М. Лифиц. М.: Издательство Юрайт, 2020. С.36.

В присутствии окиси железа происходит каталитическое окисление части двуокиси серы в трехокись:

Поскольку оба окисла серы SO_2 и SO_3 будут поглощаться едкой щелочью одновременно с углекислым газом, вследствие чего результаты определения содержания углерода окажутся неправильными, их предварительно отделяют, поглощая в сосуде (газовой промывалке), содержащем раствор хромового ангидрида CrO_3 (т. е. хромовой кислоты H_2CrO_7) и серную кислоту. При этом SO_2 окисляется хромовой кислотой в SO_3 .

В целях нейтрализации углекислоты в кислороде, применяют едкую щелочь. Чтобы ускорить процесс окисления углерода, понижают температуру плавления, а также применяют различные добавки, в большинстве случаев из чистых металлов и соли.

– газообъемный метод, его можно охарактеризовать как метод, обладающий достаточно точными показателями. При этом он достаточно быстрый, срок его проведения чаще всего не более шести минут. В основе этого метода также лежит сжигание навески сплава в токе кислорода. Данный процесс осуществляется в условиях вакуума с применением микробюретки (микроэвдиометра). Образовавшаяся при этом углекислота вместе с парами воды замораживается при -180°C в среде жидкого воздуха. После этого углекислоту испаряют для отделения от воды при -50°C в среде жидкого метана в капиллярный сосуд, из которого предварительно откачан практически весь воздух (остаточное давление 0,1 мм рт. ст.). После вторичного замораживания углекислого газа ему дают испариться в газовую микробюретку, где непосредственно при атмосферном давлении измеряют объем полученной чистой CO_2 , по которому и находят содержание углерода в анализируемой пробе. Точность метода около $\pm 0,002\%$

На наш взгляд, данный метод слишком трудный и низко приспособленный для постоянного проведения соответствующих анализов.

– абсорбционно-весовой метод, он является практически аналогичным газообъемному методу. Отличием от последнего является поглощение углекислого газа в особых взвешенных сосудах с едкой щелочью или натронной известью.

Температурный режим для сжигания навески и соответствующие реакции, протекающие при этом методе, остаются теми же, что и при газообъемном методе. Скорость пропускания кислорода должна быть около 150 мл в минуту. Общая продолжительность определения углерода весовым методом составляет 35 – 45 мин в зависимости от состава сплава (к примеру, для высокохромистых сплавов требуется большая продолжительность процесса сжигания и более высокая температура — до 1300° С и выше).

– Абсорбционно – весовой метод с мокрым способом окисления. Основным отличием данного метода является растворение навески соответствующего сплава в аппарате Корлейса в смеси специальных кислот (например, серная кислота).

Образующуюся при этом двуокись углерода ($3C + 4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 3CO_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$), предварительно тщательно освобожденную от влаги (см. выше), поглощают одним из указанных выше поглотителей и заканчивают определение содержания углерода весовым способом. Этот метод дает возможность применять большие навески (3—5 г), что имеет значение для получения более точных результатов при определении углерода в сплавах, неоднородных по его содержанию (к примеру, в серых чугунах и некоторых ферросплавах). Определение углерода этим методом длится 3,5—4 ч, поэтому он должен найти применение лишь в отдельных случаях.

– объемные методы (например, баритовый метод), они также основываются на вышеописанных методах и функционируют через сжигание навески углерода.

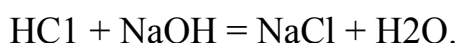
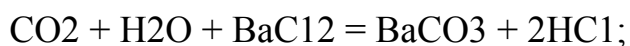
Объемный баритовый метод применяют для определения содержания углерода в пределах от сотых до десятых долей процента (0,01—0,20%). Этот

метод обладает повышенной точностью ($\pm 0,002 \sim 0,003\%$) и определение длится 10—15 мин, в зависимости от химического состава образца.

Примечательно, что данный метод лучше всего подходит при выявлении содержания маленьких количеств углерода.

Титрованный раствор едкого барита должен храниться в склянке, изолированной от воздуха (CO_2). Дистиллированная вода также должна быть свободна от углекислоты. Наличие паров воды в системе (установке) при сжигании навески сплава данным случае не мешает определению углерода.

Имеется также объемный метод определения содержания углерода, по которому CO_2 поглощают раствором BaCl_2 , содержащим известный объем титрованного раствора NaOH . В процессе поглощения CO_2 высвобождается эквивалентное количество HCl , которая реагирует с едкой щелочью:



Непрореагировавший остаток едкой щелочи титруют потом соляной кислотой, на основании чего вычисляют содержание углерода.

При объемном определении содержания углерода поглощают CO_2 и раствором едкой щелочи, избыток которой оттитровывают соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Титр раствора едкого бария на углерод устанавливают в тех же условиях по стандартному образцу результат титрования необходимо вносить поправку на «холостой» опыт.

Одна и та же порция электролита в поглотительном сосуде Как видно использована для 40 – 50 определений углерода.

Для определения содержания углерода в сплавах, в том числе небольших его концентраций, перспективным является метод газовой хроматографии.

Подводя итог вышесказанному, можем сделать следующий вывод. Количественное содержание углерода определяется как различных чистых

металлах, так и черных сплавах. Его количественный состав может варьироваться от пары процентов до нескольких тысячных долей процента.

Кроме того, углерод оказывает существенное влияние на различные характеристики железных сплавов (например, при неверной концентрации углерода может приводить к интеркристаллитной коррозии). Углерод может находиться в них и в связанном и свободном виде.

Выделяют следующие виды углерода в железных сплавах и других сплавах на основе металла: свободный, газообразный вид, твердый раствор. Чтобы выявить вид углерода, на него осуществляют воздействие различными концентрированными кислотами.

Методы определения общего количества углерода в соответствующем сплаве:

- волюмометрический метод (сплав помещается в печь (электрическую, трубчатую), разогретую до одной тысячи трехсот градусов по Цельсию и сжигается в атмосфере кислорода).

- газообъемный метод, его можно охарактеризовать как метод, обладающий достаточно точными показателями. При этом он достаточно быстрый, срок его проведения чаще всего не более шести минут. На наш взгляд, данный метод слишком трудный и низко приспособленный для постоянного проведения соответствующих анализов.

- абсорбционно-весовой метод с мокрым способом окисления. Основным отличием данного метода является растворение навески соответствующего сплава в аппарате Корлейса в смеси специальных кислот (например, серная кислота).

- объемные методы (например, баритовый метод), они также основываются на вышеописанных методах и функционируют через сжигание навески углерода. Примечательно, что данный метод лучше всего подходит при выявлении содержания маленьких количеств углерода.

2.3 Кулонометрический метод

Кулонометрия – это метод анализа, измеряющий объем электричества, которое потребовалось для окисления (превращение) соответствующего вещества при электролизе его раствора. Для проведения данного метода используют электролитическую ячейку, заполняемую раствором вещества, которое необходимо определить.

Отличительной чертой данного метода является возможность определения соответствующего вещества, которые могут исчезнуть в атмосфере при электрохимической реакции. Кроме того, по оценкам различных исследователей метод является достаточно точным. Это может быть особенно актуально при контроле качества веществ, когда необходимо выявить микропримеси.¹

Кулонометрия включает группу методов, основанных на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического окисления или восстановления вещества на рабочем электроде. В основу кулонометрии положен открытый в 1834 г. закон, устанавливающий зависимость между количеством электричества в процессе окисления или восстановления на электроде и массой образовавшегося продукта.

Согласно закону Фарадея, масса выделившегося на электроде вещества пропорциональна суммарному количеству затраченного электричества:

$$g = n \cdot M = Q \cdot M / n \cdot F,$$

где n – число молей вещества; M – молекулярная или атомная масса продукта электрохимической реакции; Q – количество электричества в кулонах; p – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

F – число Фарадея.

Выделяют следующие виды кулонометрий:

- прямая;
- кулонометрическое титрование.

¹ Кулаичев А.П. Методы и средства комплексного анализа данных: Учебное пособие / А.П. Кулаичев. — М.: Форум, НИЦ ИНФРА-М, 2017. С.65.

В качестве основы прямой кулонометрии применяется уравнение, а также выявляется количество электричества, которое прошло через раствор при осуществлении электрохимической реакции. При помощи вышеописанных действий существенно облегчается расчет содержания искомого вещества.

При прямой кулонометрии можно использовать как восстановление, протекающее на катоде, так и анодный процесс окисления. Катодное восстановление ионов металлов до элементного состояния возможно, если потенциал их выделения меньше, чем потенциал выделения водорода на данном электроде, что связано с приближением величины выхода по току к 100 %. Анодное окисление используют для определения анионов (Cl^- , Br^- , I^- и др.) и катионов металлов, предварительно восстановленных на электроде до свободного состояния.¹

Простейшая установка для кулонометрии состоит из электролитической ячейки с анализируемым раствором, куда помещены электроды, кулонометра, источника постоянного тока, реостата и измерительных приборов – вольтметра, микроамперметра. В качестве материала катода в электролитической ячейке чаще всего используют ртуть, обладающую высоким перенапряжением выделения водорода, или платину. Кулонометр – прибор, позволяющий определять количество электричества, прошедшее через всю систему.²

Прямая кулонометрия – очень точный и чувствительный метод анализа, однако из-за его трудоемкости и длительности чаще используют кулонометрическое титрование. От обычного титрования этот метод отличается тем, что титрант образуется в электролитической ячейке из добавленного в нее вещества. Этот процесс называется генерацией титранта.

¹ Харитонов Ю.Я. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учебник для вузов /. — М.: Высш. шк., 2017. С.136.

² Гиндуллина Т. М. Электрохимические методы анализа : учеб.-метод. пособие к выполнению лабор. работ по дисциплине «Физико химические методы анализа» / Т. М. Гиндуллина, 2018.С. 56.

Например, из добавленного в ячейку KI при электрохимической реакции генерируется титрант I_2 , который вступает во взаимодействие с определяемым веществом. Так можно анализировать даже электрохимически неактивные вещества, а также проводить реакции с использованием неустойчивых в обычных условиях реагентов, например Cu^+ -ионов, которые можно генерировать прямо в ячейке с помощью электрохимической реакции.¹

В зависимости от реакции, а также от наличия соответствующей аппаратуры кулонометрические измерения можно проводить при постоянной силе тока (амперостатически, гальваностатически) или при постоянном потенциале электрода, на котором происходит процесс (потенциостатически). Для поддержания постоянной силы тока используют амперостаты (гальваностаты) с ручным или автоматическим управлением. Постоянная сила тока I позволяет использовать в качестве измеряемого параметра время, затраченное на проведение электрохимической реакции до точки эквивалентности. Зная время кулонометрического титрования t и силу тока I , по уравнению $Q=It$ рассчитывают количество электричества.

Кулонометрический анализ заключается в определении количества электричества, расходуемого в ходе электрохимической реакции. Количество электричества Q равно произведению силы тока I на время его прохождения через раствор t : $Q = It$.

Единицей количества электричества является кулон (Кл), равный количеству электричества, протекающего через поперечное сечение проводника в течение 1 секунды при силе тока 1 А. Электрохимический эквивалент — это масса вещества, выделившегося на одном электроде (или растворившегося, с другого электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т. е. 1 Кл.

¹ ГОСТ 22720.3 – 77» от 29 августа 1977 № 2341 (в ред. от 02.03.1998). Редкие металлы и сплавы на их основе. Метод определения углерода// СПС КонсультантПлюс.

В кулонометрическом методе анализа нередко определяемое вещество подвергается электрохимическому превращению на электродах — окислению или восстановлению — на что затрачивается определенное количество электричества. Измерение этого количества дает возможность вычислить содержание данного вещества в растворе.

Кулонометрическим методом анализа можно пользоваться для непосредственного определения ряда элементов, а также для их количественного разделения. Такое электрическое разделение можно проводить не только при постоянной силе тока, но и при заданном потенциале. Последним способом пользуются в тех случаях, когда на электроде возможно одновременное выделение нескольких элементов. Пользуясь законом Фарадея, определяют количество прореагировавшего у электрода вещества (P) по равенству.¹

Кулонометрический метод определения углерода основан на сжигании навески стали в токе кислорода в присутствии плавня при температуре 1300-1400°C, поглощении образовавшейся двуокиси углерода поглотительным раствором с определенным начальным значением рН и последующем измерении (на установке для кулонометрического титрования) количества электричества, затраченного для восстановления исходного значения рН, которое пропорционально массовой доле углерода в навеске пробы.

Допускается использование установок любого типа, в том числе в комплекте с автоматическими весами (корректором массы), обеспечивающих точность результатов анализа, предусмотренную настоящим стандартом. При использовании автоматических весов погрешность измерения массы навески не должна превышать $\pm 0,001$ г. Аппаратура, применяемая для анализа: Лодочки фарфоровые по ГОСТ 9147-80 или по другой нормативно-технической документации,

¹ ГОСТ 22720.3 – 77» от 29 августа 1977 № 2341 (в ред. от 02.03.1998). Редкие металлы и сплавы на их основе. Метод определения углерода// СПС КонсультантПлюс.

предварительно прокаленные в токе кислорода при рабочей температуре. При определении углерода менее 0,05% лодочки прокаливают непосредственно перед проведением анализа, охлаждают до комнатной температуры и хранят в эксикаторе. Трубчатая печь сопротивления, обеспечивающая температуру до 1400 °С. Допускается применение индукционных печей. Крючок из жаропрочной низкоуглеродистой стали длиной 300-600 мм, диаметром 3-5 мм.

Реактивы и растворы: Поглотительный и вспомогательный растворы в соответствии с типом применяемой кулонометрической установки. Плавни: железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610-79 ос. ч. или по другой нормативно-технической документации, олово по ГОСТ 860-75 или по другой нормативно-технической документации, окись меди по ГОСТ 16539-79 или по другой нормативно-технической документации, медь металлическая по ГОСТ 546-79 или по другой нормативно-технической документации. Допускается применение других плавней.

Массовая доля углерода в плавне не должна превышать соответствующей величины допускаемых расхождений между результатами параллельных определений. Эфиры: серноокислый (медицинский) или диэтиловый эфир. Допускается применение других летучих органических растворителей: ацетон по ГОСТ 2603-79, хлороформ и др. Марганец диоксид по ГОСТ 4470-79.

Подготовка к анализу происходит таким образом: перед проведением анализа установку приводят в рабочее состояние в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Перед началом работы, а также после замены муллитокремнеземистых трубок сжигают две-три произвольные навески стали с массовой долей углерода 1%. При определении углерода в материалах с высокой массовой долей серы (автоматная сталь), для устранения влияния двуокиси серы применяют двуокись марганца или гидроперит, которые помещают в фильтр-поглотитель. Градуировку прибора проводят по стандартным образцам углеродистых сталей. Контроль

правильности результатов анализа устанавливают по стандартным образцам сталей, соответствующих по химическому составу и определяемым концентрациям анализируемым материалам. С целью контроля правильности результатов анализа с каждой партией проб анализируют стандартные образцы сталей не реже двух раз в смену. Среднее арифметическое значение результатов анализа стандартного образца не должно отличаться от его аттестованного значения более чем на 0,6 или на 0,5 абсолютного допускаемого расхождения, установленного для соответствующего интервала концентраций при выполнении анализа из двух (трех) параллельных навесок. При анализе легированных сталей навеску стали массой 0,25-0,5 г (в зависимости от массовой доли углерода в стали и ее химического состава) помещают в прокаленную фарфоровую лодочку и прибавляют 0,5-1 г меди или железа, или другого плавня.

При анализе высоколегированных сталей применяют 1,5 г смеси плавней, состоящих из олова и железа или окиси меди и железа, взятых в обоих случаях в соотношении 1:2. При массовой доле углерода в стали менее 0,20% навеску рекомендуется предварительно промыть эфиром или другим летучим органическим растворителем и высушить на воздухе. Лодочку с навеской металла и плавня помещают в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки, которую быстро закрывают металлическим затвором: нажимают на клавишу "сброс", при этом показания индикаторного цифрового табло устанавливаются на "нуль". В процессе сжигания навески металла на цифровом табло идет непрерывный отсчет. Анализ считают законченным, если показание табло не изменяется в течение одной минуты или изменяется на величину холостого счета прибора. Параллельно, через все стадии анализа, проводят анализ контрольного опыта. Для этого в прокаленную фарфоровую лодочку помещают соответствующий плавень и сжигают его при рабочей температуре в течение времени, затрачиваемого на сжигание навески анализируемого

материала. Продолжительность измерения (сжигания навески металла) 1,5-3 мин в зависимости от химического состава анализируемого материала.

$$C = \frac{m_1(a - a_1)}{m},$$

где m - масса навески, при которой отградуирован прибор, г-
показание цифрового табло прибора, полученное в результате сжигания навески анализируемого материала, %;- среднее арифметическое значение показаний прибора, полученное в результате сжигания плавня, % (контрольного опыта); m_1 - масса анализируемой навески, г.
При использовании приборов с автоматическими весами (корректором массы) массовую долю углерода в процентах вычисляют по формуле:

$$C = a - a_1.$$

Абсолютные расхождения крайних результатов трех или двух параллельных определений (при доверительной вероятности $\alpha=0,95$) не должны превышать величины допусковых расхождений для соответствующего интервала концентраций, приведенных в Приложении 1.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух (трех) параллельных определений за вычетом среднего арифметического двух (трех) параллельных результатов контрольного опыта. За окончательный результат принимают результат, удовлетворяющий требованиям п.2.6.2.

Подводя итог вышесказанному, можем сделать следующий вывод. Кулонометрия - это метод анализа, измеряющий объем электричества, которое потребовалось для окисления (превращение) соответствующего вещества при электролизе его раствора. Для проведения данного метода используют электролитическую ячейку, заполняемую раствором вещества, которое необходимо определить.

Отличительной чертой данного метода является возможность определения соответствующего вещества, которые могут исчезнуть в атмосфере при электрохимической реакции. Кроме того, по оценкам различных исследователей метод является достаточно точным. Это может быть особенно актуально при контроле качества веществ, когда необходимо выявить микропримеси.

Выделяют следующие виды кулонометрий:

- прямая (в качестве основы прямой кулонометрии применяется уравнение, а также выявляется количество электричества, которое прошло через раствор при осуществлении электрохимической реакции. При помощи вышеописанных действий существенно облегчается расчет содержания искомого вещества);
- кулонометрическое титрование.

2.4 Метод инфракрасной спектроскопии

Спектроскопия – наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Спектроскопия применяет полный диапазон электромагнитного излучения, в том числе в себя гамма - лучи, рентгеновские лучи, инфракрасные лучи, видимые и ультрафиолетовые лучи, микроволновое излучение, а также радиочастоты. Метод абсорбционной спектроскопии базируется на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Выделяют следующие виды спектроскопий:

- молекулярная (изучение свойств молекул);
- атомная (изучения свойств атомов).

Инфракрасная спектроскопия - раздел спектроскопии, которая содержит в себя получение и изучение инфракрасных спектров. Инфракрасная спектроскопия занимается, основным образом, изучением молекулярных спектров испускания, поглощения и отражения, таким

образом, в инфракрасной области находится большая часть колебательных и вращательных спектров молекул.

Инфракрасную спектроскопию сравнивают с получением отпечатков пальцев, иными словами подразумевают аналогичную идентификационную характеристику. Любое вещество, при наличии у него известного спектра будет выявлено. При помощи данного метода возможно узнать состояние воды в определенном минерале, структуру и другое.¹

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет установить состояние воды в минерале, характер изоморфных примесей, степень структурной упорядоченности, отнесение минералов к конкретному структурному типу и др. ИК-спектроскопия имеет первостепенное значение в структурной органической химии, так как прочность химической связи двух атомов, непосредственно связанная с частотой колебаний атомов в ИК-спектрах, зависит от их природы и от того окружения, в котором они находятся в составе молекулы. Поэтому ИК-спектры так же, как и электронные спектры являются физической константой молекулы, ее «отпечатками пальцев». ИК-спектры возникают в результате возбуждения колебаний атомов и целых группировок в молекуле в результате поглощения тепловых квантов энергии, расположенных от 760 нм (граница ИК-спектров с видимой областью) до 200 см (граница с вращательными спектрами). Область от 200 до 10 см относится к длинноволновой ИК-спектроскопии (ДИК), в которой проявляются вращательные движения молекул.

Метод ИК-спектроскопии, основанный на поглощении веществом теплового излучения в области 600...4000 см⁻¹ (2,5...16,7 мкм), является универсальным аналитическим методом.

Объекты исследования ИК-спектроскопии могут быть разнообразными, например: жидкими, твердыми, газообразными, и так же могут быть как органическими, так и неорганическими.

¹ Григорьев А.В. Применение рентгенофлуоресцентных спектрометров спектроскан для решения задач судебной экспертизы / А.В. Григорьев// 2018.С. 35.

ИК- спектроскопии можно использовать для определения примесей, но только в том случае, если они достаточно сильно поглощают в области, умеренно прозрачной для действующего вещества. Толстые пленки вещества и высокая концентрация дают возможность определять следы примесей (0,1 %), особенно при использовании техники дифференциальной спектроскопии.

Однако метод ИК-спектроскопии имеет свои ограничения, к примеру в ИК-области бесцветны лишь одноатомные газы и неполярные молекулы (N₂, He, O₂, Ne, H₂), а такой общераспространенный растворитель, как вода, неприменим, так как очень сильно поглощает в ИК-области и растворяет окна кювет, сделанные из кристаллов солей.

Общим свойством всех веществ является способность избирательно поглощать электромагнитное излучение в широком интервале частот, начиная с радиоволн и заканчивая лучами. Оптические спектры простираются от далекой инфракрасной области, граничащей с микроволновой, до рентгеновских лучей.

Инфракрасный анализ обширно внедряется с целью аналитического и структурного изучения абсолютно всех веществ, кроме металлов. Плюсом методов колебательной спектроскопии, по сравнению, например, с рентгеновским анализом, считается то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии – газе, жидкости, растворах, кристаллах либо аморфной фазе, в то время как иные методы изучения для этих целей не пригодны.¹

Суть метода инфракрасной спектроскопии определения углерода основан на сжигании навески пробы в токе кислорода при температуре 1350–1700 °С и определении количества образовавшегося диоксида углерода путем измерения поглощенной инфракрасной радиации. Для проведения анализа применяется автоматический анализатор, основанный на абсорбции

¹ Григорьев А.В. Применение рентгенофлуоресцентных спектрометров спектроскоп для решения задач судебной экспертизы / А.В. Григорьев// 2018. С. 35.

инфракрасной радиации, любого типа. Обработка результатов начинается с определения массовой доли углерода в процентах, и определяют по цифровому табло анализатора.¹

Данный метод имеет следующую характеристику определения углерода методом ИК-спектроскопии: Проба, помещенная в устройство сжигания, сгорает в токе кислорода. Образовавшиеся диоксиды углерода транспортируются на детекторы аналитического блока. Детектор вырабатывает электрический сигнал, пропорциональный количеству диоксида. Сигнал поступает в компьютер, регистрируется и происходит расчет процентного содержания определяемого компонента с учетом массы пробы.

Далее на экране монитора отображается сигнал детектора в функции времени (ось абсцисс – время в секундах, ось ординат – амплитуда в mV), параметры сигнала, номер и масса пробы, дата проведения анализа и процентное содержание определяемого компонента. Результаты анализа заносятся в протокол, который хранится в памяти компьютера.

Аппаратура, применяемая для анализа: экспресс-анализатор, весы, электропечь сопротивления камерная лабораторная, настольный сверлильный станок, крюк из нержавеющей стали с изолирующей ручкой длиной 300-600 мм и диаметром 20-22 мм.

Расходные применяемые для анализа: лодочки фарфоровые, трубки фарфоровые огнеупорные муллитокремнеземистые длиной 750-800 мм внутренним диаметром 21-22мм, кислород ГОСТ 5583-78 ,спирт этиловый ректифицированный ГОСТ 18300-87,магния перхлорат ТУ 6-09-3880-75, минеральная вата.

¹ Гиндуллина Т. М. Электрохимические методы анализа : учеб.-метод. пособие к выполнению лабор. работ по дисциплине «Физико химические методы анализа» / Т. М. Гиндуллина, 2018. С.146.

Стандартные образцы: стандартные образцы состава стали; стандартные образцы состава чугуна.

Подготовка к анализу происходит следующим образом: лодочку фарфоровую предварительно прокаливают при температуре не ниже 900°C в течение суток в электропечи сопротивления камерной лабораторной СНОЛ 1,6.2,5.1/11-И2. Порядок работы с электропечью в соответствии с требованиями разделов 2,3 ИЕВУ 681118.001 ПС. Если прокаливание проводят в токе кислорода, то достаточно 3-4 часов. Прокаленные лодочки сохраняют в эксикаторе. Шлиф крышки эксикатора не покрывают смазывающим веществом. При необходимости или при содержании углерода менее 0.05% лодочки нужно прокалить непосредственно перед проведением анализа в токе кислорода при температуре 1100°C, охладить до комнатной температуры и хранить в эксикаторе.¹

Далее подготавливаем фильтр: внешний сетчатый фильтр предназначен для основной очистки кислородно-газовой смеси от механических примесей, образующихся при сгорании анализируемой пробы. По мере загрязнения фильтр подлежит очистке механическим способом с помощью кисти. Возможна смывка моющими средствами с последующей промывкой водой и сушкой. Фильтр на передней панели аналитического блока предназначен для очистки кислородно-газовой смеси от паров воды. Этот фильтр заполняется минеральной ватой и перхлоратом магния. Минеральную вату набивают неплотным слоем, чтобы не увеличивать сопротивление газовому потоку. Замену производят по мере загрязнения. Замену перхлората магния производят по мере его затвердевания - после сжигания 150-400 проб. Устанавливают фарфоровую трубку в печь. (Замену фарфоровой трубки производят по мере выхода из строя). Проверяют целостность резиновых

¹ Гиндуллина Т. М. Электрохимические методы анализа : учеб.-метод. пособие к выполнению лабор. работ по дисциплине «Физико химические методы анализа» / Т. М. Гиндуллина, 2018. С.146.

уплотнений на фарфоровой трубке устройства сжигания. Включают с помощью органов управления на передней панели анализатор. Установить температуру 1200-1380°C в зависимости от марки металла анализируемой пробы. Устройство сжигания анализатора выходит на режим в течение 40 минут, т.к. при использовании карбидокремниевых нагревателей резкий подъем температуры в пусковой период из-за чрезмерной ваттной нагрузки приводит к нарушению рабочей части нагревательного элемента. Устанавливают давление в 2,5-3 бара на регуляторе давления кислородного баллона. Манометр на передней панели аналитического блока должен показывать давление в 1.0 бар. Поток газа через анализатор должен составлять (120-160±10) л/час. Этот поток регулируется с помощью электроники. Закрывают входной затвор на фарфоровой трубке заглушкой (ладонью). При герметичности газового тракта на экране монитора должно фиксироваться уменьшение потока газа на датчик до величины менее 3-4 л/час. Если система не герметична - проверить герметичность блока детектора. Для этого необходимо отсоединить от внешнего фильтра выходную трубку и вновь включить кнопку «ПУСК». Если газовый тракт анализатора герметичен, то на экране монитора наблюдается уменьшение потока газа на датчик до величины менее 3-4 л/час. В этом случае герметичность отсутствует либо в фарфоровой трубке, либо во внешнем фильтре. Если газовый тракт аналитического блока негерметичен, проверить уплотнения стеклянной трубки. Если герметичность аналитического блока восстановить не удастся, необходимо обратиться за консультацией на предприятие-изготовитель. Произвести настройку весов. Далее происходит настройка программы для этого нужно: вызвать окно настройки программы. Установить максимальное время проведения анализа, по истечении которого анализ будет полностью остановлен (до 900 сек.), устанавливает предприятие – изготовитель. Время ожидания установления, за которое компьютер проверит стабильность показаний детекторов, устанавливает предприятие-изготовитель (10-20 сек).. Время продувки

газового тракта устанавливает предприятие - изготовитель (20-30 сек.). Установить порог успокоения размаха сигнала, который определяется порогом амплитуды сигнала с детекторов в mV для проверки стабильности детекторов (10-50 mV). Этот параметр устанавливает предприятие - изготовитель. Установить порог останова, который определяется величиной в % от максимального значения амплитуды пика и составляет обычно 1-10%. По достижении пиком этой величины останавливается обсчет пика и рассчитывается концентрация углерода в анализируемой пробе. Следует уменьшать значение порога останова для высоких пиковых значений и увеличивать – для низких пиковых значений. Установить уровень порога обнаружения амплитуды, характеризуемый минимальной амплитудой сигнала при которой аналитическая программа будет обнаруживать пик сигнала. Этот параметр устанавливает предприятие – изготовитель.

Методическими рекомендациями является то что, перед началом работы, а также после замены трубки фарфоровой или муллитокремнеземистой дважды производят продувку газового тракта анализатора нажатием кнопки ПУСК и последующим нажатием кнопки СТОП после появления окна ИЗМЕРЕНИЕ. Далее выбираем навеску пробы массой 0.40 г для чугуна легированного и 0.45-0.50 г для стали и чугуна нелегированного (в зависимости от массовой доли углерода в пробе и ее химического состава). При определении высоких концентраций углерода (до 5%) массу пробы выбирать в диапазоне 0.35-0.45 г. При определении низких концентраций углерода навеску пробы увеличивают до 0,8-1.0 г. При анализе стали с массовой долей углерода менее 0,05% стружку пробы при необходимости промыть эфиром, спиртом или ацетоном, высушить и отобрать навеску. При высоких содержаниях углерода предпочтительно учитывать показания SHigh, а при низких – S Low в главном окне программы. При высоких содержаниях в пробе углерода и низких –и наоборот анализ углерода и серы производить отдельно. При анализе металлов с большим содержанием легирующих элементов использовать

плавень. Нужно обратить особое внимание на то, чтобы для каждого диапазона концентраций и в зависимости от марки анализируемого металла навески проб подобрали дифференцированно.

Порядок проведения анализа: загружаем программное обеспечение. Проводим калибровку анализатора путем сжигания 2-3 навесок стандартного образца состава металла. Взвешиваем пробу стандартного образца состава металла. Нажатием клавиши PRINT весов скопировать значение измеренной массы пробы стандартного образца состава металла в окно МАССА в главном окне программы. Это значение массы будет использовано для расчета концентрации углерода и серы анализируемой пробы. Значение массы пробы в окне МАССА можно редактировать или заносить значение, измеренное на других весах. Установить лодочку с навеской пробы в отверстие фарфоровой трубки. Запускаем процесс анализа нажатием кнопки Пуск. Над кнопкой ПУСК появятся окна режимов работы анализатора:- ПРОДУВКА – продувка газового тракта анализатора (20-30 сек.);- ОЖИДАНИЕ – проверка компьютером стабильности показаний детекторов (от 10 сек.). Проверка стабильности показаний проводится автоматически;- ИЗМЕРЕНИЕ. При появлении этого окна установить лодочку с пробой в наиболее нагретую зону фарфоровой трубки с помощью специального металлического крючка. При сгорании пробы на экране графически отображается сигнал с выхода детектора. Окончание анализа фиксировать в автоматическом или ручном режимах.- РЕЗУЛЬТАТ. Окно появляется в автоматическом режиме окончания анализа или при нажатии кнопки СТОП в ручном режиме. Результат анализа записывается в протокол. Можно завершить анализ нажатием кнопки СБРОС, но при этом результат анализа не сохраняется. Убрать лодочку со сгоревшей пробой из печи. Рассмотреть содержимое лодочки. Если проба сгорела не полностью, повторить анализ с новой навеской пробы. Активизировать поочередно строки протокола с помощью указателя мыши. Появится вспомогательное меню. Нажатием кнопки КАЛИБРОВКА перенести результаты анализов

стандартного образца состава металла в протокол настроек программы. В протокол настроек программы можно заносить несколько результатов анализов (строк). При вычислении калибровочных коэффициентов результаты параллельных анализов пробы усредняются. Вычислить калибровочные коэффициенты нажатием кнопок Калибровка. Сохранить с именем полную программу настройки. Очистить таблицу. Закрыть окно настройки. Анализ каждой серии проб завершать нажатием кнопки ЗАКОНЧИТЬ СЕРИЮ. Появится окно с усредненными данными по каждой серии анализов. Сохраняем с именем результаты анализа и обрабатываем результаты. ПО завершении анализа результаты автоматически сохраняются и записываются в протокол. Каждая строка протокола содержит информацию о проведенном анализе пробы.

Итак, можем сделать следующий вывод. С помощью спектроскопии мы можем получить наибольший объем информации об исследуемом веществе, достигается это при помощи электромагнитного воздействия.

Выделяют следующие виды спектроскопий:

- молекулярная (изучение свойств молекул);
- атомная (изучения свойств атомов).

Инфракрасную спектроскопию сравнивают с получением отпечатков пальцев, иными словами подразумевают аналогичную идентификационную характеристику. Любое вещество, при наличии у него известного спектра будет выявлено. При помощи данного метода возможно узнать состояние воды в определенном минерале, структуру и другое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение количественного содержания углерода в металлах – важнейший вопрос современной промышленности, поскольку данный элемент может обладать существенным влиянием на химические, механические, физические свойства металлов, в том числе, сталей и чугунов. На сегодняшний день, исследование методов содержания углерода в сталях и чугунах является актуальной современной проблемой.

Судебная экспертиза металлов, сплавов и изделий из них направлена на решение массы задач, как диагностических, например, определение химического состава объекта из металла, так и идентификационных, например, изучение родовой принадлежности сравниваемых объектов из металла.

При реализации данного криминалистического исследования применяются различные методы, в основе которых лежит, например, структура, морфология, химический состав исследуемых изделий и другое.

Также можно выделить методы предварительного исследования соответствующих объектов (например, химическое, микроскопическое исследование, визуальный осмотр и другое). Характерной чертой данных методов является незначительность временных затрат, необходимых для проведения исследования, а также более простая в использовании приборная база.

Углерод является неметаллическим элементом. Данный элемент является важным компонентом сплава железа, поскольку обеспечивает сплав твердостью и прочностью, соответственно пластичность и мягкость находятся на достаточно низком уровне. В окружающей среде данный элемент может находиться в полиморфном состоянии, например, в графите или алмазе.

Углерод обеспечивает железо твердостью, прочностью, но одновременно с этим мы можем наблюдать снижение показателей вязкости, пластичности.

Свойства стали также находятся во взаимосвязи с химическим составом элемента. Углерод в свою очередь способствует твердости, вязкости элемента. Однако, стоит иметь ввиду, если концентрация углерода в стали превышено, то это может дать обратный эффект, иными словами материал станет достаточно хрупким.

Полагаем, что применение твердых материалов не должно связываться с длительной динамической нагрузкой. Поскольку, как отмечалось ранее, уровень хрупкости может быть увеличен из-за повышения твердости материала.

Углерод в чугуне может находиться в форме графита и в связанном состоянии в форме химического соединения. Чугуны второй формы называются белыми, они обладают очень хрупкой структурой и не используются в промышленности. На наш взгляд, признаком чугуна является способность пребывать углерода в нем как в форме химического соединения, так и в форме графита.

Углероду присуще полимерное строение, это обуславливает его состояние в твердой форме. Также углерод единственный элемент общепринятой системы Менделеева, наделенный возможностью создавать объемные полиэдрические структуры при помощи самоорганизации и химического синтеза.

Выделяют следующие виды свободного углерода:

- карбин;
- графит;
- алмаз.

Алмаз представляет собой кристаллическое вещество с прозрачной структурой. Обладает высокими показателями твердости. Данное вещество также характеризуется кристаллической решеткой, которая образуется в

результате особых химических связей. Самые крупные алмазы находятся в Москве и Южной Африке. При температуре от тысячи градусов по Цельсию происходит преобразование алмаза в графит.

Графит представляет собой кристаллическое вещество, серого, черного окраса, жирного по структуре и присутствует металлический блеск. Его в свою очередь добывают на Алтае, в Германии, Сибири. Он обладает низкой механической прочностью. Если сравнивать алмаз с графитом, то последний характеризуется хорошей проводимостью тока. При нагревании данного вещества до температуры трех тысяч семисот градусов по Цельсию, с указанным объекте не происходит изменений, не плавится. Графит является термодинамически устойчивым материалом.

Карбин представляет собой порошок черной цветовой гаммы с мелкими кристаллическими частицами. Он характеризуется кристаллической структурой, с тройными, одинарными связями атомов углерода. Также свойством карбина является полупроводниковость, которое растет при воздействии световых лучей. Также особенность данного вещества является возможность изменения своих свойств в зависимости от расположения цепей углеродных атомов.

Количественное содержание углерода определяется как различных чистых металлах, так и черных сплавах. Его количественный состав может варьироваться от пары процентов до нескольких тысячных долей процента.

Выделяют следующие виды углерода в железных сплавах и других сплавах на основе металла: свободный, газообразный вид, твердый раствор. Чтобы выявить вид углерода, на него осуществляют воздействие различными концентрированными кислотами.

Методы определения общего количества углерода в соответствующем сплаве:

– волюмометрический метод (сплав помещается в особую печь(электрическую, трубчатую), разогретую до одной тысячи трехсот градусов по Цельсию и сжигается в атмосфере кислорода).

– газообъемный метод, его можно охарактеризовать как метод, обладающий достаточно точными показателями. При этом он достаточно быстрый, срок его проведения чаще всего не более шести минут. На наш взгляд, данный метод слишком трудный и низко приспособленный для постоянного проведения соответствующих анализов.

– абсорбционно-весовой метод с мокрым способом окисления. Основным отличием данного метода является растворение навески соответствующего сплава в аппарате Корлейса в смеси специальных кислот (например, серная кислота).

– объемные методы (например, баритовый метод), они также основываются на вышеописанных методах и функционируют через сжигание навески углерода. Примечательно, что данный метод лучше всего подходит при выявлении содержания маленьких количеств углерода.

Кулонометрия - это метод анализа, измеряющий объем электричества, которое потребовалось для окисления (превращение) соответствующего вещества при электролизе его раствора. Для проведения данного метода используют электролитическую ячейку, заполняемую раствором вещества, которое необходимо определить.

Отличительной чертой данного метода является возможность определения соответствующего вещества, которые могут исчезнуть в атмосфере при электрохимической реакции. Кроме того, по оценкам различных исследователей метод является достаточно точным. Это может быть особенно актуально при контроле качества веществ, когда необходимо выявить микропримеси.

Выделяют следующие виды кулонометрий:

– прямая (в качестве основы прямой кулонометрии применяется уравнение, а также выявляется количество электричества, которое прошло через раствор при осуществлении электрохимической реакции. При помощи вышеописанных действий существенно облегчается расчет содержания искомого вещества);

- кулонометрическое титрование.

С помощью спектроскопии мы можем получить наибольший объем информации об исследуемом веществе, достигается это при помощи электромагнитного воздействия.

Выделяют следующие виды спектроскопий:

- молекулярная (изучение свойств молекул);
- атомная (изучения свойств атомов).

Инфракрасную спектроскопию сравнивают с получением отпечатков пальцев, иными словами подразумевают аналогичную идентификационную характеристику. Любое вещество, при наличии у него известного спектра будет выявлено. При помощи данного метода, возможно узнать состояние воды в определенном минерале, структуру и другое.

Судебная экспертиза металлов, сплавов и изделий из них направлена на решение массы задач, как диагностических, например, определение химического состава объекта из металла, так и идентификационных, например, изучение родовой принадлежности сравниваемых объектов из металла.

При реализации данного криминалистического исследования применяются различные методы, в основе которых лежит, например, структура, морфология, химический состав исследуемых изделий и другое.

Также можно выделить методы предварительного исследования соответствующих объектов (например, химическое, микроскопическое исследование, визуальный осмотр и другое). Характерной чертой данных методов является незначительность временных затрат, необходимых для проведения исследования, а также более простая в использовании приборная база.

В настоящее время судебно – криминалистические организации Российской Федерации не имеют возможности определять содержание углерода в различных сплавах. В первую очередь это касается сталей и чугунов. Полагаем, вышесказанное имеет важное значение, поскольку

содержание углерода в сплавах является достаточно существенным. От его процентного содержания в конкретном элементе зависит в том числе и классификация сталей и чугунов.

Таким образом, основной проблемой заявленной темы является отсутствие соответствующего оборудования в экспертно – криминалистических подразделениях, позволяющего классифицировать стали и чугуны. Так, например, особую сложность в свете заявленной проблемы представляет собой проведение кулонометрического метода. В связи с этим, экспертам приходится обращаться в сторонние организации, лаборатории, например, Челябинский металлургический комбинат. Заводская лаборатория может выдать справку о содержании углерода в представленных объектах, а также при помощи полученных данных может классифицировать объекты.

Однако, стоит иметь в виду, что выдаваемые справки не приравниваются к экспертному заключению. И в качестве доказательства по судебному делу, они также могут использоваться по усмотрению следствия. Отметим, что лица со сторонних организаций, которые выдают справки, крайне неохотно соглашаются быть фигурантами по уголовному делу. Данная проблема в отдельных случаях может быть решена включением соответствующего лица в состав лиц, проводящих экспертизу на оборудовании сторонней организации. При этом исследование может быть поставлено под сомнение, так как в большинстве случаев отсутствует информация о поверке, сертификации оборудования.

Полагаем, решением данной проблемы будет оснащение экспертно – криминалистических подразделений специальным оборудованием в рамках проведения экспертизы исследования металлов, сплавов и изделий из них для определения содержания углерода в объектах из стали и чугуна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

РАЗДЕЛ I НОРМАТИВНЫЕ ПРАВОВЫЕ АКТЫ И ИНЫЕ
ОФИЦИАЛЬНЫЕ АКТЫ

1. Приказ МВД России «Вопросы организации производства судебных экспертиз в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации» от 29 июня 2005 № 511 (в ред. 27.06.2019)// Российская газета. 2005. № 191.

2. «ГОСТ 27069 – 86» от 30 октября 1986 № 3338 (в ред. от 01.12.1995). Ферросплавы, хром и марганец металлические. Методы определения углерода. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999.

3. «ГОСТ 22720.3 – 77» от 29 августа 1977 № 2341 (в ред. от 02.03.1998). Редкие металлы и сплавы на их основе. Метод определения углерода// СПС КонсультантПлюс.

4. «ГОСТ 12344 – 2003» от 1 сентября 2004 № 24 (в ред. от 01.12.1995). Стали легированные и высоколегированные. Методы определения углерода. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.

РАЗДЕЛ II ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Александров, И.В. Криминалистика. Тактика и методика. Учебное пособие / И.В. Александров. М: Юрайт, 2017. 354 с.

2. Александрова, Э. А. Аналитическая химия / Э. А. Александрова. М.: Издательство Юрайт, 2020. 344 с.

3. Аналитическая химия : в 3т. Т. 1 : Методы идентификации и определения веществ / А. А. Беллюстин, М. И. Булатов, А. И. Дробышев и др. ; под ред. Л. Н. Москвина. М. : Издательский центр «Академия», 2013. 215 с.

4. Арзамасов, Б.Н. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. 648 с.

5. Белкина, Р.С. Современное развитие криминалистики и судебной экспертизы / Р.С. Белкина. М: Проспект, 2018. 1040 с.
6. Бочаров, Г.Г. Исследование металлических изделий / Г.Г. Бочаров// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2017. 65 с.
7. Бочаров, Г.Г. Исследование металлического покрытия декоративных элементов кузовов автомобилей / Г.Г. Бочаров// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2018. 89 с.
8. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа /Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. М. : Мир : БиномЛаборатория знаний, 2018.463 с.
9. Гиндуллина Т. М. Электрохимические методы анализа : учеб.-метод. пособие к выполнению лабор. работ по дисциплине «Физико химические методы анализа» / Т. М. Гиндуллина, Е. А. Мамаева, А. А. Бакибаев и др. Томск : Изд. ТПУ, 2018.163 с.
10. Горчаков, Р.К. Примеры из экспертной практики по исследованию напряженно-деформированного состояния изделий из ферромагнитных материалов / Р.К. Горчаков// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2017. 123 с.
11. Григорьев, А.В. Применение рентгенофлуоресцентных спектрометров спектроскан для решения задач судебной экспертизы / А.В. Григорьев// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов, 2018. 65 с.
12. Даринцева, А.Б. Коррозия и защита металлов / А.Б. Даринцева. М.: Издательство Юрайт, 2020. 89 с.
13. Даринцева, А.Б. Электрохимия/ А. Б. Даринцева. М.: Издательство Юрайт, 2020. 111 с.
14. Демин К.Е. Криминалистическая техника/ К. Е. Дёмин. М.:

Издательство Юрайт, 2020. 380 с.

15. Долгова, А.И. Криминалистика: Учебник для вузов / А.И. Долгова. М.: Норма: НИЦ Инфра-М, 2017. 111 с.

16. Драпкин, Л.Я. Криминалистика / Л.Я. Драпкин. М.: Юрайт, 2017. 161 с.

17. Дрещинский, В.А. Основы научных исследований: учебник для среднего профессионального образования / В.А. Дрещинский. М.: Издательство Юрайт, 2020. 274 с.

18. Дьяков, А.А. Применение металлографического исследования для выявления причин разрушения деталей транспортных средств / А.А. Дьяков// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2020. 111 с.

19. Загидулин, Р.В. Возможности применения методов магнитного контроля стальных изделий и металлоконструкций в экспертной практике / Р.В. Загидулин// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М. : ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2018. 648 с.

20. Кайргалиев, Д.В. Особенности металлографического исследования вещественных доказательств / Д.В. Кайргалиев// Актуальные проблемы права и правоприменительной деятельности на современном этапе. Краснодар: Изд. Дом – Юг, 2017. 463 с.

21. Кириллов, Б.А. Коррозия и защита металлов / Б.А. Кириллов. М.: Издательство Юрайт, 2020. 89 с.

22. Конюхова, В.Ю. Физическая и коллоидная химия / В.Ю. Конюхова. М.: Издательство Юрайт, 2020. 259 с.

23. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для среднего профессионального образования / Н.С. Кудряшева. М.: Издательство Юрайт, 2020. 379 с.

24. Кулаичев, А.П. Методы и средства комплексного анализа данных: Учебное пособие / А.П. Кулаичев. — М.: Форум, НИЦ ИНФРА-М, 2017. 512 с.

25. Кутьин, А.Б. Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М. : ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2017. 1008 с.
26. Кутьин, А.Б. Дефекты стали / А.Б. Кутьин// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М. : ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2018. 648 с.
27. Латышенко, К.П. Технические измерения и приборы/ К. П. Латышенко. М.: Издательство Юрайт, 2020. 292 с.
28. Лившиц, В.Б. Технология металлов и сплавов. М.: Издательство Юрайт, 2020. 310 с.
29. Лившиц, В.Б. Технология металлов и сплавов. М.: Издательство Юрайт, 2020. 310 с.
30. Литвинов, В.С. Физика металлов. Рекристаллизация металлов и сплавов: учебное пособие для вузов / В. С. Литвинов. М.: Издательство Юрайт, 2020. 85 с.
31. Лифиц, И. М. Стандартизация, метрология и подтверждение соответствия: учебник и практикум для среднего профессионального образования / И.М. Лифиц. М.: Издательство Юрайт, 2020. 362 с.
32. Лобачева, Г.К. Криминалистическое исследование материальных носителей оперативной, розыскной и доказательственной информации при проведении судебных экспертиз / Г.К. Лобачева // Альманах-2017. Волгоград: Волгогр. гос. ун-т, 2017. 114 с.
33. Мартынова, Т. В. Химия: учебник и практикум для вузов / Т. В. Мартынова. М.: Издательство Юрайт, 2020. 368 с.
34. Мишин, А.В. Судебная экспертиза: учебно – методическое пособие / А.В. Мишин. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. 521с.
35. Нехорошев, С.В. Методическое обеспечение деятельности лабораторий судебной химии в системе судебно-экспертных учреждений России / С.В. Нехорошев// Вестник Югорского гос. ун-та. 2018. 292 с.
36. Основы аналитической химии : в 2 т. Т. 1 /Т. А. Большова, Г. Д.

Брыкина, А. В. Гармаш и др. ; под ред. Ю. А. Золотова. М. : Академия, 2018. 315 с.

37. Основы аналитической химии : в 2 т. Т.2 /Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, А. Г. Борзенко и др. ; под ред. Ю. А. Золотова. М. : Академия, 2019. 236 с.

38. Отто М. Современные методы аналитической химии : в 2 т. Т.1 /М. Отто. М. : Техносфера, 2018. 322 с.

39. Петрухин, О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Уч. пос. / О.М. Петрухин. — М.: Альянс, 2019. 400 с.

40. Плошкин, В. В. Материаловедение: учебник для среднего профессионального образования / В.В. Плошкин. М.: Издательство Юрайт, 2020. 463 с.

41. Прикладной химический анализ : практ. руководство / под ред. Т. Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна, М. В. Попика. М. : Изд-во МГУ, 2017. 198 с.

42. Семьина, Е.П. К вопросу об установлении принадлежности частей металлических объектов единому целому в условиях отсутствия/ Е.П. Семьина // Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2017. 211 с.

43. Сорокотягин, И. Н. Судебная экспертиза /И. Н. Сорокотягин. М.: Издательство Юрайт, 2020. 288 с.

44. Федоров, А.Н. Влияние термического воздействия на механизм разрушения / А.Н. Федоров// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2017. 232 с.

45. Федоров, А.Н. Необходимость анализа конструкции разрушенного изделия в металловедческой экспертизе / А.Н. Федоров// Актуальные вопросы экспертного исследования изделий из металлов и сплавов. М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2017. 252 с.

46. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2-х т. Т. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы

анализа: Учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. — М.: Высш. шк., 2017. 559 с.

47. Эксархопуло, А.А. Криминалистика в схемах/ А. А. Эксархопуло. М.: Издательство Юрайт, 2020. 422 с.

48. Яблоков, Н.П. Криминалистика в вопросах и ответах/ Н.П. Яблоков. М: Норма, Инфра-М, 2017. 288 с.

Массовая доля углерода, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
От 0,001 до 0,002	0,0008	0,0007
Св. 0,002 «0,005»	0,0010	0,0008
«0,005 «0,01»	0,0020	0,0017
«0,01 «0,02»	0,004	0,003
«0,02 «0,05»	0,006	0,005
«0,05 «0,10»	0,010	0,008
«0,10 «0,2»	0,015	0,012
«0,2 «0,5»	0,020	0,017
«0,5 «1,0»	0,030	0,025
«1,0 «2,0»	0,050	0,04