

# 利用 ATR 谱及 SEM 图像鉴别刹车气管的断裂方式

王元凤<sup>1</sup>, 王连明<sup>2</sup>, 李 冰<sup>1</sup>

1 中国政法大学证据科学教育部重点实验室, 北京 100040

2 北京市公安局公安交通管理局, 北京 100037

**摘 要** 分别采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)及扫描电镜法(SEM)对一起交通事故中涉及的刹车气管进行了断端成分分析及微观形态检验,以此对体式显微镜检验结果进行补充。仪器分析结果显示,刹车气管断裂处的橡胶存在老化现象,刹车气管外侧橡胶层存在脆性断裂,内侧橡胶层存在原始空洞,多种原因共同导致了断裂的发生。实验结果表明,通过采集涉案物品的 ATR 谱与 SEM 图像,可以快速、准确并客观地反映事实真相,从而对传统的交通痕迹检验形成有效的补充。

**关键词** 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法;扫描电镜法;交通事故鉴定;证据科学

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-0928-04

## 引 言

随着汽车工业的飞速发展,车辆已经悄然渗透到人们的工作及日常生活中。在为人类生活提供便利的同时,一起起触目惊心的交通事故也成为不容忽视的社会问题<sup>[1]</sup>。传统的交通痕迹检验一直在交通事故检验鉴定过程中扮演着重要的角色<sup>[2-4]</sup>。相对于交通事故鉴定过程中其他种类的科学证据,如DNA检测、酒精检测以及重现事故现场的3D技术等<sup>[5-7]</sup>,交通痕迹检验结论主要依赖于富有经验的痕迹鉴定专家所提供的分析意见。然而,随着整个社会“科学证据”意识的逐步上升,越来越多的法官、律师、当事人对这种以主观判断为基础的证据产生质疑。这为日益成熟的现代仪器分析技术介入传统形式的证据领域提供了契机<sup>[8-12]</sup>。

将傅里叶变换衰减全反射红外光谱法与扫描电镜/能谱法联合使用,能够实现对微小样品的有机结构、元素组成以及微观形态的综合分析。这种检测成本低、分析范围广的分析方法已经被成功地应用于交通事故中的各种微量物证检验,如油漆、橡胶、塑料、纤维以及玻璃等<sup>[13,14]</sup>。然而,这种现代的化学分析技术与传统的痕迹检验方法一直处于相对独立的状态。

在一起交通事故中,刹车气管的断裂方式(外力切割还是自然老化)成为了争议的焦点。本文采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法以及扫描电镜法对涉案的刹车气管进行了理化检验。通过比较刹车气管断端以及完好端的聚合物成分

以及空洞、裂纹等微观痕迹的形态,寻找其断裂的真实原因,为交通痕迹检验提供了有力的科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 案情简介

2009年5月19日23时15分,在北京市平谷区京平高速夏各庄治超站附近,刘某驾驶“时代”牌重型自卸货车内乘陈某、李某、高某由东向西行驶,车辆右侧与隔离墩接触后发生侧翻,车辆所载货物又与路灯杆接触,车辆、隔离墩及路灯杆损坏,刘某及乘车人李某、高某三人受伤,陈某当场死亡。现场勘察发现重型自卸货车左前轮的刹车气管呈断裂状态,造成刹车气管断裂的原因(是外力切割还是自然老化)成为案件调查的关键。

### 1.2 仪器设备及测试条件

使用 ZEISS 体式显微镜对样品进行外观检验。ATR 谱利用 Nicolet 公司的 6700 型红外光谱仪及 Smart performer 单次反射 ATR 附件进行测量。光谱采集参数:光谱分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 64,光谱测量范围  $4\ 000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ,扫描速度  $2\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,增益 2。SEM 图像使用 FEI 公司的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜进行采集。电镜采集参数:工作电压  $25\text{ kV}$ ,束斑 6。所有测试均是在室温下进行的。

### 1.3 样品制备

本实验中的分析对象为来自实际案件中一根刹车气管。经观察,该刹车气管长约  $52\text{ cm}$ ,中部胶体表面呈单向条

收稿日期: 2010-07-07, 修订日期: 2010-11-22

基金项目: 教育部科学技术重点研究项目(21109002)和中国政法大学证据科学研究院(证据科学教育部重点实验室)科研项目培育项目资助

作者简介: 王元凤,女,1979年生,中国政法大学证据科学研究院讲师 e-mail: yuanfengw@cupl.edu.cn

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

纹状, 条纹分布均匀且完整, 表面未见明显裂纹(见图1), 可判断为汽车左前轮上的刹车气管。该刹车气管中部胶体弹性适度, 一端根部发生断裂, 并形成两个断端(见图2), 分别为断端1和断端2。从断端横切面可以看到刹车气管为外侧橡胶层、中间斜交结构的帘线层以及内侧橡胶层共同构成橡胶-帘线复合材料。断端1与断端2的端口基本吻合, 但部分表皮有缺损。



Fig 1 Image of the brake hose

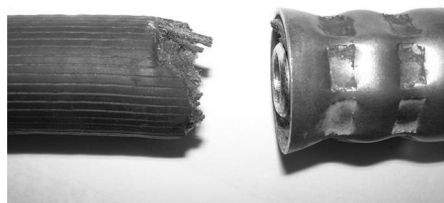


Fig 2 Image of the broken part from the brake hose

由于怀疑刹车管断端处的橡胶与金属之间的断裂是橡胶老化的原因而导致的, 因此我们对刹车气管的完好端进行了切割模拟试验, 并将断端(样品1)的橡胶与的完好端(样品2)的橡胶进行成分比对分析, 将断端的微观形态特征与完好端的微观形态特征进行比对分析。其中, 橡胶成分使用红外光谱进行分析, 橡胶的微观形态特征使用体式显微镜及扫描电子显微镜进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外谱图及分析

图3中的a和b分别为样品1与样品2的ATR谱。由图1可见,  $2919$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  分别为  $-\text{CH}_2$  及  $\text{C}-\text{H}$  的反对称和对称伸缩振动。结合  $2236\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}\equiv\text{N}$  典型吸收可以判断出样品1与样品2的主要成分为丁腈橡胶。此外, 二者均在  $1722\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{C}=\text{O}$  伸缩振动, 它主要来源于样品中的改性成分。相对于样品2的ATR谱而言, 样品1在  $1597\text{ cm}^{-1}$  处出现典型吸收, 这意味着断端的橡胶成分已经由于化学变化而产生新的化学键。由此可以判断, 断端处的橡胶老化反应是客观存在的。

### 2.2 微观形态检验

#### 2.2.1 显微镜检验结果

使用体式显微镜对样品1的微观形态特征进行了观测。

结果表明, 断端1处外径约  $1.5\text{ cm}$ , 内径约  $1\text{ cm}$ 。纵向观测可以发现, 该断端处约有  $1/4$  的外弧为齐端, 两端切口有延伸, 符合脆性断裂特征; 对应部位帘线层中的纤维独立且清晰可见[见图4(a)], 符合高聚物蠕变特征; 其余约  $3/4$  的外弧呈不规则起伏状, 符合扩散性撕裂特征; 对应部位帘线层中的纤维呈团状收缩[见图4(b)], 符合非晶态高聚物屈服后的微小体积收缩特征。断端2处外径约  $1.5\text{ cm}$ , 内径约  $1\text{ cm}$ 。该断端处部分外侧橡胶层和帘线层缺损。约有  $1/8$  内弧部位的橡胶层出现径向裂纹; 与该段内弧相对的内弧部位未见裂纹, 但是该部位的内侧橡胶与轴向金属之间出现明显分离(见图5)。

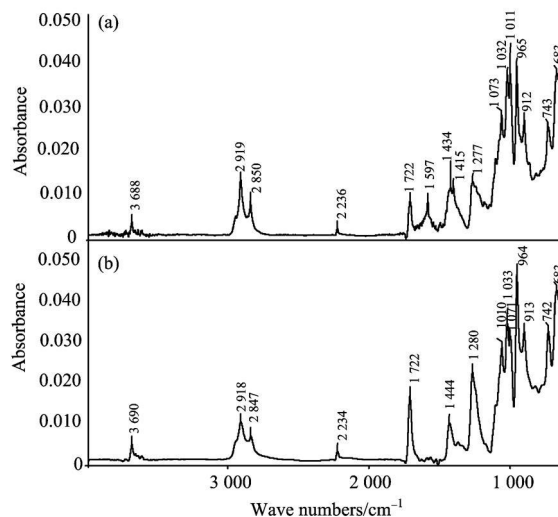


Fig 3 ATR spectra of sample 1 (a) and sample 2 (b)

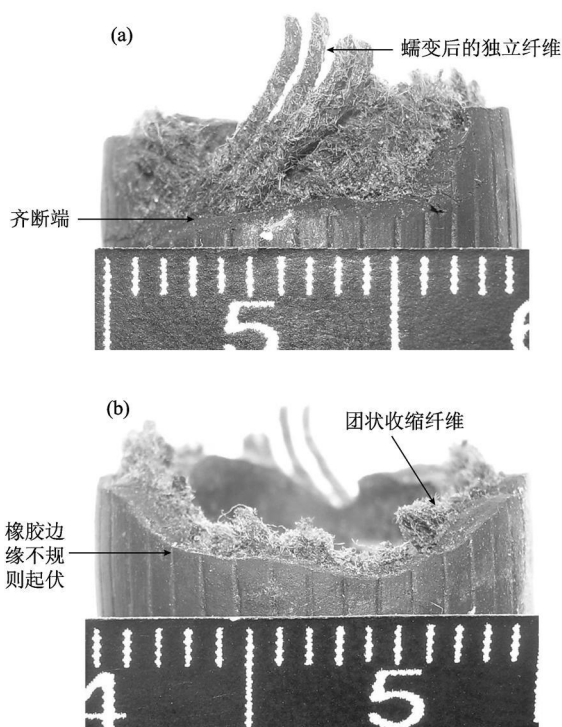


Fig 4 Front and the rear of the broken part 1 from the brake hose



Fig 5 Broken part 2 from the brake hose

导致上述结果的原因在于, 在高强度挤压作用下, 刹车气管根部的外侧橡胶以金属边缘为中心进行弓向拉伸。橡胶的形变超出帘线层中纤维的弹性形变, 刹车气管内侧对应部位的纤维先于橡胶断裂。由于该部位应力作用时间较长, 所以帘线层中的纤维呈现独立的条状。纤维断裂瞬间, 外侧橡胶与金属边缘之间形成挤压, 作用于外侧橡胶上的应力急剧上升, 应变速率过大, 橡胶材料的脆韧转变点向高温移动, 在金属边缘的切割作用下橡胶发生脆性断裂, 并最终形成齐端。

### 2.2.2 扫描电镜检验结果

使用扫描电子显微镜对样品 1 的横切面进行了检测, 结果表明样品 1 的横切面呈凹凸不平状; 橡胶层与帘线层之间的连接略有松散; 内侧橡胶层局部存在明显裂纹, 长约 0.5 ~ 1 mm 不等; 裂纹平行分布于帘线根部及轴向金属之间; 局部裂纹可见径向扩散状(见图 6)。

使用手术刀对样品 2 上的对应部位进行切割, 并使用扫描电子显微镜对样品 2 的微观形态进行了观察。相对于样品 1 而言, 样品 2 切割后形成的新断端平滑而完整, 橡胶与帘线层之间连接紧密, 橡胶层上分布有直径为微米级的空洞, 内侧橡胶层上的空洞数量多于外侧橡胶层(见图 7)。

通过上述分析结果可以发现, 刹车气管中内侧橡胶存在原始瑕疵, 即直径为微米级的空洞。局部的应力集中容易出现在这些几何不连续部位。当存在应力集中的小体积内的应力首先达到断裂强度值时, 橡胶材料在这些位置发生破坏, 出现径向扩散状裂纹, 并最终导致宏观断裂。

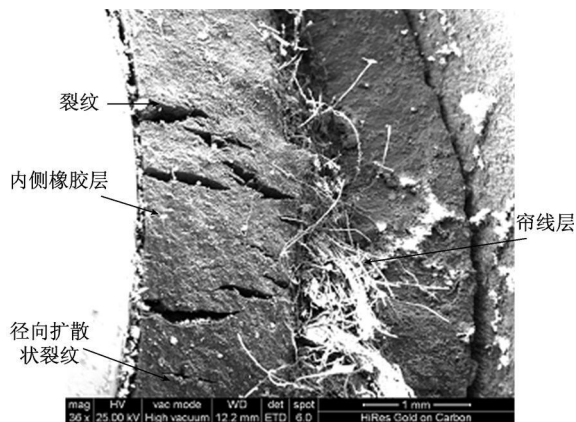


Fig 6 SEM image of sample 1

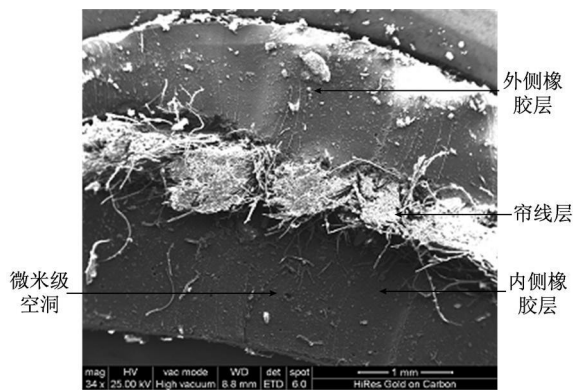


Fig 7 SEM image of sample 2

## 3 结 论

红外光谱分析结果表明, 刹车气管的断裂处存在橡胶老化现象。使用体式显微镜及扫描电镜对样品的断裂处以及完好端的对应部位进行微观形态比对分析, 结果表明, 刹车气管外侧橡胶层存在脆性断裂, 内侧橡胶层存在原始空洞。上述原因综合导致了刹车气管的断裂。

该案例有力地证明了通过采集交通事故中相关样品的 ATR 谱及 SEM 图像, 可以从化学成分以及微观形态特征两个方面对传统的痕迹检验进行有效地补充, 深入地探索事实真相, 为法庭审判提供科学证据。

## References

- [1] <http://hdl.handle.net/1911/20249>.
- [2] QIN Wen-hua(秦文华). Examination of Trace Evidence from Traffic Accident(道路交通事故痕迹物证勘验). Chongqing: Chongqing Publishing House(重庆: 重庆出版社), 1996.
- [3] TIAN Wen-yi(田文艺). Scene Investigation, Trace Examination and Evidence Application of Traffic Accident Case(道路交通事故现场取证、痕迹鉴定与证据运用). Beijing: The Chinese People's Public Security University Publishing Company(北京: 中国人民公安大学出版社), 2010.
- [4] NIU Xue-jun(牛学军). Scene Investigation of Traffic Accident(道路交通事故现场勘察). Beijing: The Chinese People's Public Security University Publishing Company(北京: 中国人民公安大学出版社), 2007.
- [5] Buck Ursula, Naether Silvio, Braun Marcel, et al. Forensic Science International, 2007, 170(1): 20.

- [ 6 ] Borjas Lisbeth, Zabala William, Pardo Tatiana, et al. Forensic Science International: Genetics Supplement Series, 2009, 2(1): 208.
- [ 7 ] Holmgren Per, Holmgren Anita, Ahlner Johan. Forensic Science International, 2005, 151(1): 11.
- [ 8 ] ZHOU Xue-zhi, WANG Jing-han(周学之, 王景翰). Physics Chem. Material Evidence Assay(1st. ed. 2002)(理化物证检验学, 2002年第1版). Beijing: The Chinese People's Public Security University Publishing Company(北京: 中国人民公安大学出版社), 2002.
- [ 9 ] WANG Jian, SUN Su-qin, LUO Guo-an, et al(王 俭, 孙素琴, 罗国安, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2000, 28(9): 1107.
- [ 10 ] WANG Jian, SUN Su-qin, LUO Guo-an, et al(王 俭, 孙素琴, 罗国安, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(6): 925.
- [ 11 ] Dirwono Warnadi, Parka Jin Sook, Agustina Camacho M R, et al. Forensic Science International, 2010, 199(1): 6.
- [ 12 ] Wang Jian, Luo Guoan, Sun Suqin, et al. Journal of Forensic Sciences, 2001, 46: 1093.
- [ 13 ] Houck Max M. Trace Evidence Analysis. Burlington: Elsevier Academic Press, 2002.
- [ 14 ] Caddy Brian. Forensic Examination of Glass and Paint. London: Taylor & Francis, 2001.

## Exploration of the Broken Parts of a Brake Hose by ATR-FTIR and SEM

WANG Yuan-feng<sup>1</sup>, WANG Lian-ming<sup>2</sup>, LI Bing<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Evidence Science, China University of Political Science and Law, Beijing 100040, China

2. Beijing Traffic Management Bureau, Beijing 100037, China

**Abstract** ATR-FTIR and SEM were respectively utilized to analyze the chemical components and to observe the micromorphology of a broken brake hose from a traffic case, which could be a supplementary for the traditional microscopic examination. The instrumental analysis results indicated that the rubber from the brake hose had already aged; the rubber from external side had experienced brittle fracture and there were original hollows in the rubber from internal side. The breaking of the brake hose resulted from all these reasons. The experimental results also demonstrated that the fact could be reflected efficiently, accurately and objectively by the application of ATR-FTIR and SEM to the physical evidence from a case. Therefore, it could be an effective complement for traditional traffic trace examination.

**Keywords** Attenuated total reflection/fourier-transform infrared spectroscopy; Scanning electron microscopy; Traffic accident examination; Evidence science

( Received Jul. 7, 2010; accepted Nov. 22, 2010 )