

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF CAR PAINTS COATS*

Joanna NIEZNAŃSKA

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow

Janina ZIĘBA-PALUS, Paweł KOŚCIELNIAK

Institute of Forensic Research, Cracow

ABSTRACT: A comprehensive examination of car paints originating from 45 new and repainted cars was carried out. The morphology of paint chips was studied using various optical microscopy techniques, and the binder, pigments and fillers were identified by means of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (MK-FTIR) and X-ray microanalysis with the use of a scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). It was found that application of these analytical methods enabled us to identify car paints, and, in the case of comparative analysis, to establish the degree of similarity of the evidence material and the comparative material

KEY WORDS: Car varnish paint; Optical microscopy; MK-FTIR; SEM/EDX.

Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. XXXIX, 1999, 77–94

Received 23 February 1999; accepted 17 March 1999

INTRODUCTION

Along with the development of motorisation a continuous increase in the number of car accidents is being observed. Frequently, the perpetrators escape from the scene of the accident. One of the main traces to be examined by forensic chemists in such cases is car paint chips, collected from the scene of the accident or revealed on the clothing or other objects belonging to the accident victim. The identification of such paint chips sometimes enables the identification of the type of car that was involved in the accident – on condition, however, that the forensic scientist has access to a large data base of car paints (that have been used by various car producers over a long period of time) [3]. In cases where the car that caused the accident is known or sus-

* The current article was worked out on the ground of the Master Thesis of the first author completed at the Institute of Forensic Research, Cracow and defended at the Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow, which has been awarded the Dr Jan Robel Price in 1998 (editor's note).

pected, the paint chips found are firstly compared with fragments of the suspect's car paint, and then identified.

Physical and chemical properties of a coat of paint often allow us to determine the particular type of paint it is made up of, and to establish the degree of similarity between the evidence and the comparative materials.

The paint coat of a car body consists of a number of successively overlaid paint layers. These layers differ from each other in terms of their ingredients, i.e. resin, pigments and fillers. The number of layers making up a car's covering depends on the its type. In brand new cars and in those that have not been repainted there are only 3–6 layers. Paint coverings of renovated cars consist of a larger number of layers (sometimes even more than a dozen), including not only enamels, but also putties, painters' putties and ground undercoats [4, 6].

In identification and comparative studies of paint chips, scientists define their macroscopic properties – colour, shade and texture – and their microscopic properties relating to their morphology (the number and sequence of layers, their thickness and colour).

The next stage is a detailed analysis of the chemical content of each layer, including identification of the binder, pigments and fillers. The larger the number of layers, the greater the number of features that can be taken into account in comparisons and so the more certain the result of the identification.

The small size of car paint chips necessitates the use of sensitive analytical methods which do not require a large sample, and are non-destructive or only damage the sample to a minimal degree. Nowadays, besides various methods of optical microscopy [5], the microscopic technique of Fourier transformation IR spectrometry (MK-FTIR) [1] is also routinely used, as is scanning electron microscopy in conjunction with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) [7]. These techniques allow us to perform a chemical analysis directly on the cross-section of the examined paint fragment without the necessity of arduous separation into particular layers. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, pyrolysis gas chromatography and pyrolysis mass spectrometry are also used [2].

The subject of this paper was a comprehensive study of a number of samples of contemporarily produced car paints by means of optical and scanning electron microscopy, IR spectroscopy and X-ray microanalysis.

The study was performed in order to assess the usefulness of results obtained by these methods for forensic purposes.

MATERIALS AND METHODS

Forty five samples of paint coats from both new cars (Fiat, Lada, Citroën) and renovated cars (various makes) were examined. Samples were prepared as slices of 25, 15 and 5 μm width. They were obtained by cutting paint chips, which had previously been sunk in a mixture of bee's and histological wax, perpendicularly to the surface with the help of a microtome [7]. After the sample had been separated from the wax, it was examined by the microscopic and physicochemical methods described below.

For microscopic observations, samples of 15 μm width were placed in a drop of immersion liquid (Canadian balm) on a microscope stage. Observation of the morphology of the sample was carried out using a Nikon SMZ-U stereoscopic microscope (maximum magnification 150 x), a PZO Biolar polarising and interference microscope (magnification 250 x) and a Nikon Labophot-2 fluorescence microscope (maximum magnification 500 x). The following sets of filters were applied: G-2A in the 510–560 nm range, B-2A in the 450–490 nm range, and UV-2A in the 330–380 nm range.

For infrared spectrometric measurements samples of 5 μm width were placed on a plate of potassium bromide on a microscope stage in a beam of infrared light. The field of vision was reduced to one layer by blends. In cases where it was impossible to examine directly on the chip cross-section (because of too thin layers), a small amount of substance from each layer was separated out and put directly on a KBr window. Then the field of vision was limited to the studied fragment. Measurements were carried out using an FTS40A Fourier spectrometer with a BioRad/Digilab UMA500 microscope by transmission technique in the 400–4000 cm^{-1} range with an optical dispersion of 2 cm^{-1} .

In elemental analyses, 25 μm thick cross-sections were coated with carbon in a Bal-Tech SCD050 vacuum sputter and placed in the sample chamber of a Jeol JSM-5800 scanning electron microscope, equipped with an Oxford Instruments Link Isis 300 X-ray spectrometer. The sample surface was observed using the back-scattered electron imaging technique at magnifications of 100 1000 x, and an acceleration voltage of 20 kV. The elemental composition of each layer was determined on the basis of X-ray spectrometry reducing the field of operation of the electron beam to an area of about 0.01–0.05 μm^2 .

TABLE I. RESULTS OF A STUDY OF PAINT COATING ORIGINATING FROM A METALLIC GREEN TOYOTA CAMRY.

| MS/O | COLOUR OF LAYERS | | | | | CHEMICAL CONTENTS OF LAYERS | | | | |
|----------------|------------------|------------|------------|-------------|------------|-----------------------------|---|---------------------------------|--|--|
| | MP/P | MP/S | MF/UV | MF/N | MF/Z | BINDER | PIGMENTS AND FILLERS | ELEMENTS | | |
| Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Acryl | – | C, O | | |
| Metallic blue | Black | Blue | Black | Black | Black | Melamine, acryl, alkyd | – | C, O, Al, Cl, Ti | | |
| Metallic green | Green | Green | Black | Black | Black | Alkyd | – | C, O, Al, Cl, Ti | | |
| Ash-grey | Brown | Brown | Blue | Dark yellow | Dark red | – | Talc | C, O, Mg, Si, Ca, Ti, Fe | | |
| Light yellow | Beige | Beige | Ashen | Green | Red-orange | – | Talc, calcium carbonate, barium, sulphate | C, O, Mg, Si, S, Ca, Ba | | |
| Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Acryl | – | C, O | | |
| Metallic green | Blue | Black | Navy blue | Black | Black | Acryl | – | C, O, Al, Si, Cl, Ti | | |
| Yellow | Brown | Orange | Beige | Yellow | Red-orange | – | Titanic white, barium, sulphate, talc | C, O, Mg, Zn, Si, S, Ti, Ba, Fe | | |
| Light yellow | Beige | Beige | White | Light green | Light red | – | Talc, calcium carbonate | C, O, Mg, Si, S, Ca, Ti, Fe, Ba | | |
| Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Colourless | Acryl, melamine | – | C, O | | |
| Metallic green | Blue | Black | Navy blue | Black | Black | Acryl, melamine | – | C, O, Al, Si, Cl, K, Ti, Fe | | |
| Grey | Grey | Grey | Beige | Green | Bordeaux | Alkyd, melamine | Titanic white, barium sulphate | C, O, Al, Si, S, Ti, Ba | | |

MS – Stereoscopic microscope

MP – Polarising microscope

MF – Fluorescence microscope (UV, Z, N – filters)

O – Reflected light

P – Transmitted light

S – Polarised light

TABLE II. EXAMINATION OF PAINT COATING ORIGINATING FROM A BROWN MERCEDES.

| COLOUR OF LAYERS | | | | | | CHEMICAL COMPOSITION OF LAYERS | | |
|------------------|--------------|-------------|----------------|--------------|-----------|--------------------------------|---|---|
| MS/O | MP/P | MP/S | MF/UV | MF/N | MF/Z | BINDER | PIGMENTS AND FILLERS | ELEMENTS |
| Brown | Orange | Orange | Grey | Yellow-green | Dark red | Alkyd | Calcium carbonate | C, O, Fe, Mg, Si, S, Ca |
| White | Grey | Grey | Blue | Green | Orange | Alkyd | Talc | C, O, Mg, Si, S, Ca, Ti, Ba, Fe |
| Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | White | Light red | Alkyd | Calcium carbonate, barium sulphate | C, O, Zn, Al, Si, Pb, S, Ca, Ba, Cr, Fe |
| Tawny | Brown | Brown | Violet | Brown | Bordeaux | Alkyd | Talc, aluminium-silicates | C, O, Mg, Al, Si, Ti, Fe |
| White | Grey | Grey | Grey | Dark yellow | Dark red | Alkyd | Talc, calcium carbonate | C, O, Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, Ba, Fe |
| Tawny | Tawny | Tawny | Tawny-bordeaux | Tawny | Red | Alkyd | Calcium carbonate | C, O, Mg, Al, Si, Pb, K, Ca, Fe |
| Light green | Light green | Light green | Light green | Green | Light red | Alkyd | Titanic white, calcium carbonate | C, O, Zn, Al, Si, Pb, Ca, Ti, Fe |
| Green | Green | Green | Green | Light green | Light red | Alkyd | Titanic white, barium sulphate, calcium carbonate | C, O, Zn, Al, Si, S, Ca, Ti, Ba |
| Dark green | Light green | Light green | Light green | Yellow-green | Dark red | Alkyd | Titanic white, barium sulphate, calcium carbonate | C, O, Zn, Mg, Al, Si, Pb, Ti, Cr, Fe |
| Yellow-green | Yellow-green | Dark green | Yellow-green | Green | Dark red | Alkyd | Titanic white | C, O, Zn, Al, Si, Ti, Fe |
| Cream coloured | Yellow | Yellow | White | Light green | Orange | Alkyd | Titanic white, barium sulphate | C, O, Al, Si, S, Ti, Ba, Fe |
| White | Beige | Grey | Grey | Yellow-green | Red | Alkyd | Titanic white | C, O, Al, Si, Ti |
| Cream-coloured | Dark beige | Yellow | Navy blue | Green | Bordeaux | Alkyd, melamine | Titanic white, talc | C, O, Mg, Al, Si, Ti, Fe |

RESULTS

The microscope investigations allowed us to determine the number, colour, thickness and the sequence of layers of each analysed paint coat. For any given paint sample, depending on the microscope technique used, a different number of layers in cross-section and different colours of layers were observed. In general, the smallest number of layers was observed under a stereoscopic microscope in reflected light. A polarised light often made two layers visible within one. Using a fluorescence microscope sometimes revealed even more layers.

Observation of the morphology of samples with the use of the back-scattered electron imaging technique additionally allowed us to see very thin layers which were directly adjacent to the metal of the car body and contained zinc phosphate. These were anti-corrosion layers, invisible under both optical microscopy and infrared microscopy. Because of the presence of heavy metals in these layers, they emitted a strong signal which was easily detected by the scanning electron microscope.

The results of study of two paint coats are presented in Tables I and II – metallic green from a Toyota Camry and brown from a Mercedes. The coats come from cars that have been repainted many times, as evidenced by the great number of paint layers and their characteristic sequence.

TABLE III. A COMPARISON OF COLOURS OF PARTICULAR LAYERS OF METALLIC GREY CAR PAINT COATINGS.

| | 11. Grey Fiat | 7. Silver Lada | 9. Grey Lada | 37. Grey Mazda 626 | 41. Grey Ford Sierra |
|----------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------|
| 11. Grey Fiat | A/B | 16/24 | 15/24 | 12/24 | 9/24 |
| 7. Silver Lada | 16/24 | A/B | 14/24 | 16/24 | 13/24 |
| 9. Grey Lada | 15/24 | 14/24 | A/B | 13/24 | 11/24 |
| 37. Grey Mazda 626 | 12/24 | 16/24 | 13/24 | A/B | 10/24 |
| 41. Grey Ford Sierra | 9/24 | 13/24 | 11/24 | 10/24 | A/B |

A/B: A denotes the number of layers of the same colour in both car paint coats; B denotes the total number of compared layers. The number of the sample is included next to the make of the car.

Table III contains a comparison of the colours of particular layers observed in a cross-section cut perpendicularly to the surface of the paint coat. The considered car bodies were of the same colour (metallic silver) and the same sequence and number of layers – visible depending on the microscope used: 3 layers in polarised transmitted light and 4 layers with a fluorescence microscope, both in UV and VIS (green and blue light). In the case of samples no. 11 from a FIAT, no. 7 from a Lada and no. 37 from a Mazda sixteen out of twenty-four layers were of the same colour, whereas in the case of the re-

maintaining samples there were fewer layers of the same colour. In spite of similarities in colour of car bodies and in layer sequence, differentiating between coats did not prove to be a big problem. Likewise in the case of cars of the same make differing in terms of body colour: the number, sequence, and colour of layers were characteristic for each car. This is illustrated in Table IV.

TABLE IV. A COMPARISON OF COLOURS OF PARTICULAR LAYERS OF PAINT COATING ORIGINATING FROM LADA CARS.

| | 1 Blue Lada | 2. Blue Lada | 3. Beige Lada | 4. Beige Lada | 5. Black Lada | 6. Black Lada | 8. Ash-grey Lada |
|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| 1. Blue Lada | A/B | 8/18 | 8/18 | 4/18 | 6/18 | 9/18 | 7/18 |
| 2. Blue Lada | 8/18 | A/B | 9/18 | 8/18 | 3/18 | 6/18 | 13/18 |
| 3. Beige Lada | 8/18 | 9/18 | A/B | 7/18 | 5/18 | 7/18 | 11/18 |
| 4. Beige Lada | 4/18 | 8/18 | 7/18 | A/B | 6/18 | 2/18 | 8/18 |
| 5. Black Lada | 6/18 | 3/18 | 5/18 | 6/18 | A/B | 4/18 | 2/18 |
| 6. Black Lada | 9/18 | 6/18 | 7/18 | 2/18 | 4/18 | A/B | 7/18 |
| 8. Ash-grey Lada | 7/18 | 13/18 | 11/18 | 8/18 | 2/18 | 7/18 | A/B |

A/B: A – number of layers of the same colour; B – total number of compared layers.

The IR spectrometry method allowed us to identify the polymeric base, and the main pigments and fillers in each layer in the samples of car paint studied.

The polymeric base was made up of different resins depending on the base: alkyd, acrylic (modified with styrene), melamine and epoxide resin. In the background of the polymeric base weak bands of pigments and fillers were weakly visible in the IR spectra. They were more pronounced in the range of 400–1000 cm^{-1} . The strongest bands, originating from titanic white TiO_2 and zinc white ZnO were characterised by strong absorption even at low concentrations of these compounds in a paint sample. Bands of barite white BaSO_4 , lime CaCO_3 , talc and kaolin were also clearly visible.

Although rich spectra in the whole range of IR radiation are typical for organic pigments, their identification was impossible on the basis of the spectra of the studied paint samples, because of the very small concentrations of pigments in paint.

An example of the kind of information obtained by the IR spectrometry method is presented in Tables I and II. In both of the considered samples the presence of typical resins, pigments and fillers was established. In “metallic” layers a significant amount of aluminium added to the binder in the form of metallic flakes, was found.

TABLE V. THE ELEMENTAL COMPOSITION OF THE STUDIED PAINTS.

| Car make | Colour | Number of layers | Ba | S | Mg | Fe | Zn | P | Pb | Ca | Cr | Ni | K | Cl | Mn | Sn | Sr | Zr | Ag |
|------------------|--------------------|------------------|----|---|----|----|----|---|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|
| 1. Lada | Blue | 3 | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2. Lada | Blue | 3 | - | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | + | - | - | - | - | - |
| 3. Lada | Beige | 3 | + | + | + | + | + | + | - | - | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4. Lada | Beige | 3 | + | + | + | + | + | + | - | + | - | - | + | - | - | - | - | - | - |
| 5. Lada | Black | 3 | - | - | - | + | + | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 6. Lada | Black | 3 | - | + | - | + | + | + | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 7. Lada | Metallic silver | 4 | - | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 8. Lada | Ash-grey | 3 | + | + | + | + | + | + | - | - | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 9. Lada | Metallic grey | 4 | - | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 10. Lada | Metallic ash-grey | 6 | + | + | + | + | + | + | + | - | - | + | - | - | + | - | - | - | + |
| 11. Fiat | Metallic grey | 4 | + | + | + | - | - | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 12. Fiat | Metallic ash-grey | 4 | + | + | + | - | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 13. Fiat | Metallic navy blue | 4 | + | + | + | + | - | + | + | - | - | - | - | + | - | + | - | - | - |
| 14. Fiat | Ash-grey | 3 | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | + | - | - | - | - |
| 15. Toyota Camry | Metallic green | 12 | + | + | + | + | + | - | - | + | - | - | + | + | - | - | - | - | - |
| 16. Renault | White | 3 | + | + | - | + | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + | - | - | - |
| 17. Citroën | Brown | 6 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - | + | - | - | + | - | - | - |
| 18. Citroën | Metallic brown | 4 | + | + | + | + | + | + | + | - | + | - | - | - | - | + | - | - | - |
| 19. Citroën | Green | 3 | + | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20. Citroën | Metallic blue | 5 | + | + | + | + | - | - | + | + | + | - | - | + | - | + | - | - | - |
| 21. Citroën | Metallic green | 4 | - | - | - | + | + | + | + | - | - | - | - | + | + | + | - | - | - |
| 22. Citroën | Metallic navy blue | 4 | + | + | - | - | + | + | + | - | - | - | + | + | - | + | - | - | - |
| 23. Fiat | Ash-grey | 3 | + | + | + | + | + | + | + | - | - | + | - | + | + | + | - | - | - |
| 24. Fiat | Metallic ash-grey | 4 | + | + | + | - | + | + | - | - | - | - | - | - | + | + | - | - | - |
| 25. Fiat | Metallic silver | 4 | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | + | + | + | - | - | - |
| 26. Fiat | Metallic silver | 4 | + | + | + | - | + | + | + | - | - | + | - | + | + | + | - | - | - |

| Car make | Colour | Number of layers | Ba | S | Mg | Fe | Zn | P | Pb | Ca | Cr | Ni | K | Cl | Mn | Sn | Sr | Zr | Ag |
|----------------------|----------------|------------------|----|---|----|----|----|---|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|
| 27. Fiat 125 p | Red | 3 | - | - | - | + | + | + | + | + | + | + | - | - | + | - | - | - | - |
| 28. Fiat 126 p | Red | 8 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - | + | + | + | - | - | - | - |
| 29. Fiat 125 p | Red | 3 | + | + | + | + | + | - | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 30. Fiat 126 p | Yellow | 7 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | + | - | - | - | - |
| 31. Fiat 125 p | Navy blue | 6 | - | - | + | + | + | - | + | - | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 32. Fiat 125 p | Green | 5 | - | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 33. Fiat Punto | Metallic green | 3 | - | - | + | + | + | + | - | - | - | - | - | + | - | - | - | - | - |
| 34. Fiat 126 p | Navy b | 4 | + | + | + | - | + | + | - | - | + | - | - | - | - | - | + | - | - |
| 35. Fiat 125 p | Bordeaux | 6 | - | - | + | + | - | - | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 36. Volkswagen Jetta | Green | 4 | + | + | - | + | + | + | + | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |
| 37. Mazda 626 | Metallic grey | 4 | - | - | - | + | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + | - | - | - |
| 38. Opel Kadett | White | 5 | + | + | + | - | + | + | - | + | - | - | - | + | + | - | - | + | - |
| 39. Renault Laguna | Metallic green | 5 | + | + | + | - | - | - | + | - | - | - | - | - | - | + | - | - | - |
| 40. Lada | White | 3 | - | + | + | + | + | + | - | - | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 41. Ford Sierra | Metallic grey | 4 | + | + | - | + | + | + | - | - | - | - | - | + | - | - | - | - | - |
| 42. Mercedes | Brown | 13 | + | + | + | + | + | - | + | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |
| 43. D1 | Red | 3 | - | - | + | + | + | + | + | + | - | + | - | + | + | - | - | - | - |
| 44. D2 | Red | 3 | - | - | + | + | + | + | - | + | - | + | - | + | + | - | - | - | - |
| 45. D3-Opel | Red | 3 | - | - | + | + | + | + | + | + | - | + | - | + | + | - | - | - | - |

TABLE VI. RESULTS OF AN EXAMINATION OF PAINT CHIPS ORIGINATING FROM AN OPEL.

| COLOUR OF LAYERS | | | | | | CHEMICAL COMPOSITION OF LAYERS | | |
|--|----------|-------|--------|-------------|----------|--------------------------------|----------------------------------|---|
| MS/O | MP/P | MP/S | MF/UV | MF/N | MF/Z | BINDER | PIGMENTS AND FILLERS | ELEMENTS |
| D1 (EVIDENCE FOUND ON THE BARK OF A TREE), RED CAR PAINT | | | | | | | | |
| Red | Bordeaux | Red | Red | Red | Bordeaux | Alkyd, melamine, acryl | – | C, O, Cl, Ti, Fe |
| White | Brown | Brown | Blue | Green | Red | Alkyd | Titanic white, calcium carbonate | C, O, Mg, Al, Si, Ca, Ti |
| Grey | Brown | Brown | Yellow | Yellow | Orange | Epoxid | Titanic white, aluminosilicates | C, O, Al, Si, Pb, Ca, Ti |
| – | – | – | Grey | Dark yellow | Red | – | – | C, O, Zn, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Ni |
| D2 (EVIDENCE FOUND ON THE ROAD), RED CAR PAINT | | | | | | | | |
| Red | Bordeaux | Red | Red | Red | Bordeaux | Alkyd, melamine, acryl | – | C, O, Cl, Ti, Fe |
| White | Brown | Brown | Blue | Green | Red | Alkyd | Titanic white, calcium carbonate | C, O, Mg, Al, Si, Ca, Ti |
| Ash-Grey | Brown | Brown | Yellow | Yellow | Orange | Epoxid | Titanic white, aluminosilicates | C, O, Al, Si, Ca, Ti |
| – | – | – | Grey | Dark yellow | Red | – | – | C, O, Zn, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Ni |
| D3 (COMPARATIVE MATERIAL TAKEN FROM THE OPEL), RED CAR PAINT | | | | | | | | |
| Red | Bordeaux | Red | Red | Red | Bordeaux | Alkyd, melamine, acryl | – | C, O, Al, Si, Cl, Ti, Fe |
| White | Brown | Brown | Blue | Green | Red | Alkyd | Titanic white, calcium carbonate | C, O, Mg, Al, Si, Ca, Ti |
| Ash-Grey | Brown | Brown | Yellow | Yellow | Orange | Epoxid | Titanic white, aluminosilicates | C, O, Al, Si, Pb, S, Ca, Ti, Ba |
| – | – | – | Grey | Dark yellow | Red | – | – | C, O, Al, Si, P, Pb, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn |

In undercoat layers the kinds of resins in the paint binders were not identified due to the high concentrations of inorganic components. It should be noted that the content of chemical compounds in particular layers of the body even of different cars is often the same, so IR spectrometry cannot be the only method used for identification of paints.

Scanning electron microscopy combined with X-ray spectrometry was used to determine elemental composition. This enabled us to confirm the presence of defined pigments, recognised on IR spectra, and also to identify additional inorganic pigments.

Table V shows the results of elemental analysis obtained for all of the studied paint samples. In all, 22 elements occurred in the samples, with each layer containing the following elements: C, O, Al, Si and Ti. Thus, the identification of a particular paint layer can be carried out on the basis of a comparison of the contents of the remaining elements which make it up, since these elements are characteristic for a given layer and are not repeated. This can be illustrated by a comparison of samples 1 and 2 originating from paint coats of two Lada cars. Macroscopically, they are similar to each other, both consisting of 3 layers, the external colour being blue. However, their elemental composition is different.

In the first sample, besides C, O, Al, Si and Ti were Ba, S, Mg, Fe, Zn and P. However, in the second sample the presence of Ba was not ascertained, but Cl was found instead.

APPLICATION OF THE RESULTS OBTAINED IN FORENSIC PRACTICE

The observations made were utilised in a case concerning examination of paint samples related to a car accident. The following materials were provided for the study: paint chips disclosed on the bark of a tree growing in the vicinity of the accident site (D1), paint chips secured during inspection (D2) and fragments of car paint taken from an Opel (D3), whose driver was suspected of causing the accident. The question was whether the evidence material and the comparative material were the same, i.e., whether D1, D2 and D3, could have come from the same car body. All of the received paint samples were investigated using optical microscopy, IR spectrometry and SEM/EDX methods. The obtained results are presented in Table VI.

A preliminary analysis of the results allowed us to establish that the materials came from a brand new car with its original paint coating. Thus, possible differences relating to car renovation could be excluded immediately. For it should be noted that in renovated cars, there may be different arrangements of paint layers in different parts of the car body and analysed samples might not be representative of the whole paint coat. However, in the

reported case the comparison of layer arrangement, their colour, and chemical composition of the examined paint samples led to the conclusion that all of the paint chips could have originated from the same car. Insignificant differences in the elemental composition (the lack of Pb in sample D2) probably resulted from a certain lack of homogeneity of the sample.

CONCLUSIONS

On the basis of the examinations performed it can be stated that:

- among car paint coats there is great variability in terms of morphology and chemical composition;
- the number of layers, their colours and arrangement within a given sample differ depending on the microscopic technique applied for the observations, but are characteristic for the paint coating represented by the sample. When comparing multi-layer car paint chips, establishing a match in terms of morphology and chemical composition allows us to conclude, with a high probability, that they originate from the same paint coat and so from the same car body;
- in the case of repainted cars, the site of collection of the comparative sample is very important when assessing its similarity to the evidence sample, because of the presence of additional layers added on in the course of renovations;
- the qualitative elemental composition of each layer is characteristic;
- comprehensive examinations of car paint chips by optical microscopy, scanning electron microscopy, infrared spectrometry and X-ray microanalysis provide excellent results in forensic analysis. Combination of these methods enables an expert to find out what kind of paint is being examined, and, in the case of the comparative analysis the degree of similarity between the evidence and comparative materials.

References:

1. Bartick E. G., Tungol M. W., Infrared microscopy and its forensic applications, [in:] Forensic science handbook, Saferstein R. [ed.], vol. III, Regents/Prentice Hall Inc., New Jersey 1988, p. 196.
2. Burke P., Curry C. J., Dawies L. M. [et al.], A comparison of pyrolysis gas chromatography and infrared spectroscopy for the analysis of paint resins, *Forensic Science International* 1985, vol. 28, pp. 201–219.
3. Suzuki E. M., Infrared spectra of US automobile original topcoats (1974–1989), *Journal of Forensic Sciences* 1996, vol. 41, pp. 393–406.
4. Tendaj B., Powłoki ochronne i ochronno-dekoracyjne, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1988.

5. Thornton J. I., Crim D., Forensic paint examination 1982, [in:] Forensic science handbook, Saferstein R. [ed.], vol. III, Regents/Prentice Hall Inc., New Jersey 1988, pp. 530–560.
6. Wyroby lakierowe dla motoryzacji, Zjednoczenie Przemysłu Tworzyw i Farb „Plastofarb”, Warszawa 1990.
7. Zięba-Palus J., Identyfikacja odłamków powłoki lakierowej, *Z Zagadnień Nauk Sądowych* 1995, z. XXXII, s. 114–118.

BADANIA FIZYKOCHEMICZNE SAMOCHODOWYCH POWŁOK LAKIEROWYCH*

Joanna NIEZNAŃSKA, Janina ZIĘBA-PALUS, Paweł KOŚCIELNIAK

WSTĘP

Wraz z rozwojem motoryzacji obserwowany jest ciągły wzrost liczby wypadków komunikacyjnych. Często sprawcy tych wypadków uciekają z miejsca zdarzenia. Wówczas jednym z podstawowych śladów badanych przez kryminalistykę są odłamki powłok lakierowych pojazdów mechanicznych, zabezpieczone na miejscu zdarzenia lub ujawnione na odzieży i przedmiotach należących do ofiar wypadku. Identyfikacja tych odłamków pozwala niekiedy typować pojazd uczestniczący w zdarzeniu, pod warunkiem jednak, że kryminalistyk dysponuje obszerną bazą danych o lakierach stosowanych przez różnych producentów samochodów na przestrzeni lat [3]. W przypadku, gdy znany jest pojazd, który spowodował wypadek, znalezione odpryski lakieru są w pierwszej kolejności porównywane z materiałem pobranym z powłoki lakierowej samochodu podejrzanego, a następnie identyfikowane. Cechy fizyczne i fizykochemiczne powłoki pozwalają bowiem często wyznaczyć rodzaj lakieru tworzącego tę powłokę i określić stopień podobieństwa materiału dowodowego i porównawczego.

Powłoka lakierowa na karoserii pojazdu jest zbudowana z kilku kolejno nakładanych na siebie warstw farby. Warstwy te różnią się rodzajem tworzących je składników, a więc spoiwem, pigmentami, wypełniaczami. Liczba warstw w powłoce lakierowej zależy od jej rodzaju. W fabrycznie nowych lub nie przemalowanych pojazdach występuje zazwyczaj 3–6 warstw.

Powłoki lakierowe samochodów poddawanych renowacji składają się z większej liczby warstw (nawet z kilkunastu), przy czym tworzą je zarówno emalie, jak i kity, szpachlówki czy farby podkładowe [4, 6].

W badaniach identyfikacyjno-porównawczych odłamków lakierowych określa się ich właściwości makroskopowe, a więc barwę, odcień, teksturę, oraz mikroskopowe, dotyczące ich budowy morfologicznej (liczba i układ warstw, ich grubość oraz barwa). Następnym krokiem jest szczegółowa analiza składu chemicznego poszczególnych warstw obejmująca identyfikację spoiwa, pigmentów i wypełniaczy. Im więcej warstw tworzy powłokę, tym więcej jest cech, które bierze się pod uwagę przy porównaniach i tym pewniejszy wynik przeprowadzonej identyfikacji.

Z uwagi na niewielkie rozmiary odłamków lakierowych badania prowadzi się metodami czułymi, nie wymagającymi dużej próbki, nieniszczącymi lub jedynie

* Niniejszy artykuł został opracowany na podstawie pracy magisterskiej pierwszego z autorów, wykonanej w Instytucie Ekspertyz Sądowych i obronionej na Wydziale Chemii UJ oraz nagrodzonej przez Kapitułę Nagrody im. Dra Jana Zygmunta Robla w 1998 r. (przyp. red.).

w minimalnym stopniu ją uszkadzającymi. Obecnie do tego celu stosuje się, obok różnych metod mikroskopii optycznej [5] także mikroskopową technikę spektrometrii w podczerwieni (MK-FTIR) [1] oraz mikroskopię skaningową w połączeniu z mikroanalizą rentgenowską (SEM/EDX) [7]. Umożliwiają one wykonanie analizy wprost na przekroju poprzecznym badanego odłamka bez konieczności żmudnego rozdzielania go na poszczególne warstwy. Zastosowanie znalazła też fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii, a także metody pirolitycznej chromatografii gazowej i pirolitycznej spektrometrii masowej [2].

Przedmiotem niniejszej pracy była kompleksowa analiza identyfikacyjna współcześnie produkowanych lakierów samochodowych metodami mikroskopii optycznej i skaningowej, spektrometrii w podczerwieni i mikroanalizy rentgenowskiej. Badania wykonano w celu dokonania oceny informacji uzyskanych tymi metodami pod kątem ich przydatności dla wnioskowania kryminalistycznego.

MATERIAŁ I METODY

Badaniom poddano czterdzieści pięć próbek powłok lakierowych pochodzących zarówno z samochodów nowych (Fiat, Łada, Citroën), jak i z samochodów poddawanych procesom renowacyjnym (różne marki). Próbki do badań przygotowywano w postaci plastrów o grubości 25, 15 i 5 μm . Otrzymywano je przez krojenie w kierunku prostopadłym do powierzchni [7] za pomocą mikrotomu odłamka lakieru zatopionego uprzednio w mieszaninie wosku pszczelego i histologicznego. Po oczyszczeniu preparatu z wosku poddawano go niżej opisanym badaniom mikroskopowym i fizykochemicznym.

Przy badaniach mikroskopowych próbki o grubości 15 μm umieszczano w kropli cieczy immersyjnej (balsamu kanadyjskiego) na szkiełku mikroskopowym. Obserwacje budowy morfologicznej próbek prowadzono przy użyciu mikroskopu stereoskopowego SMZ-U firmy Nikon (maksymalne powiększenie 150 x), mikroskopu polaryzacyjno-interferencyjnego Biolar firmy PZO (powiększenie 250 x) i mikroskopu fluorescencyjnego Labophot-2 firmy Nikon (maksymalne powiększenie 500 x). Stosowano bloki filtrów: G-2A w zakresie 510–560 nm; B-2A w zakresie 450–490 nm; UV-2A w zakresie 330–380 nm.

W badaniach spektrometrycznych w podczerwieni próbkę o grubości 5 μm umieszczano na stoliku mikroskopu na płytce z bromku potasu w wiązce promieni podczerwonych. Pole widzenia ograniczano blendami do jednej warstwy. Gdy przeprowadzenie badań bezpośrednio na przekroju poprzecznym odłamka lakieru nie było możliwe (ze względu na zbyt cienkie warstwy), z poszczególnych warstw wyodrębniano drobiny substancji i nakładano je wprost na okienko KBr, a następnie ograniczano pole widzenia do badanej drobinie. Pomiary wykonywano przy użyciu spektrometru fourierowskiego FTS 40A z mikroskopem UMA 500 firmy Bio-Rad/Digilab techniką transmisyjną w zakresie 400–4000 cm^{-1} i z dyspersją optyczną 2 cm^{-1} .

W badaniach składu pierwiastkowego próbkę o grubości 25 μm przed rozpoczęciem analizy napyłano węglem w napyłarce próżniowej SCD 050 firmy Baltech i umieszczano w komorze mikroskopu elektronowego JSM 5800 firmy Jeol z mikrospektrometrem rentgenowskim Link Isis 300 firmy Oxford Instruments. Obserwacje powierzchni próbek prowadzono techniką elektronów wstecznie rozproszonych przy

powiększeniu 100–1000 x i napięciu przyspieszającym 20 keV. Skład pierwiastkowy każdej warstwy oznaczano na podstawie widm promieniowania rentgenowskiego, ograniczając pole oddziaływania wiązki elektronów do powierzchni około 0,01–0,05 mm².

WYNIKI

Badania mikroskopowe pozwoliły określić liczbę, kolor, grubość i układ warstw w każdej analizowanej powłoce lakierowej. Dla danej próbki lakieru obserwowano w zależności od zastosowanej techniki mikroskopowej różną liczbę warstw na przekroju poprzecznym i różne ich barwy. Na ogół przy użyciu mikroskopu stereoskopowego najmniejsza liczba warstw była widoczna podczas obserwacji w świetle odbitym. Zastosowanie światła spolaryzowanego uwidaczniało często dwie warstwy w obrębie jednej. Wykorzystanie mikroskopu fluorescencyjnego pozwalało czasem zobaczyć jeszcze większą liczbę warstw.

Obserwacja morfologii próbek techniką elektronów wstecznie rozproszonych umożliwiła dodatkowo zaobserwowanie bardzo cienkich warstw przylegających bezpośrednio do metalu, a zawierających fosforan cynku. Były to powłoki antykorozyjne, niewidoczne ani przy zastosowaniu technik mikroskopii optycznej, ani też mikroskopii w podczerwieni. Warstwy te, ze względu na obecność w nich ciężkich metali, emitują natomiast mocny sygnał rejestrowany przez mikroskop elektronowy.

W tabelach I i II zestawiono wyniki badań otrzymane dla dwóch przykładowych powłok lakierowych, a mianowicie zielonej typu metalik z samochodu Toyota Camry oraz brązowej z samochodu Mercedes. Są to powłoki pochodzące z pojazdów wielokrotnie przemalowywanych, czego dowodem jest duża liczba warstw, z których są one zbudowane, a także ich charakterystyczny układ. Tabela III zawiera porównanie zabarwienia poszczególnych warstw widocznych na przekroju poprzecznym przez powłoki lakierowe samochodów. Posiadają one taki sam kolor nadwozia (srebrny metalik) i taki sam układ warstw widoczny przy użyciu różnych mikroskopów: trzy warstwy przy obserwacji w świetle spolaryzowanym przechodzącym, a cztery przy obserwacji pod mikroskopem fluorescencyjnym (zarówno w świetle UV, jak i zielonym oraz niebieskim). W przypadku próbek lakieru nr 11 z samochodu Fiat i nr 7 z samochodu Łada oraz nr 37 z samochodu Mazda szesnaście spośród dwudziestu czterech warstw było tej samej barwy, zaś w przypadku pozostałych samochodów było ich mniej. Przykładowo próbki nr 11 i 9 oraz nr 7 i 9 miały odpowiednio piętnaście i czternaście warstw o tym samym kolorze. Pomimo podobieństwa w kolorze nadwozia i w układzie warstw odróżnienie tych powłok nie było więc dużym problemem. Również w przypadku samochodów tej samej marki różniących się kolorem nadwozia, układ warstw oraz ich zabarwienie było charakterystyczne dla każdego pojazdu. Ilustruje to tabela IV.

Metoda spektrometrii w podczerwieni umożliwiła zidentyfikowanie osnowy polimerowej, głównych pigmentów i wypełniaczy w poszczególnych warstwach badanych próbek powłok lakierowych. Osnowę polimerową w zależności od warstwy tworzyły żywice: alkidowa, akrylowa (modyfikowana styrenem), melaminowa i epoksydowa. Na tle osnowy polimerowej słabo widoczne były pasma pigmentów i wypełniaczy. Ujawniły się one głównie w obszarze 400–1000 cm⁻¹. Najmocniejsze pasma po-

chodzące od bieli tytanowej TiO_2 i cynkowej ZnO charakteryzowały się dużą absorpcją nawet przy niskim stężeniu tych związków w próbce lakieru. Widoczne były również wyraźnie pasma bieli barytowej BaSO_4 , kredy CaCO_3 , talku oraz kaolinu. Mimo iż pigmenty organiczne mają bardzo bogate widma w podczerwieni w całym analizowanym zakresie promieniowania, niemożliwe było ich zidentyfikowanie na podstawie widm badanych lakierów z uwagi na bardzo małe stężenie pigmentów w lakierze.

Przykład informacji osiąganych metodą spektrometrii w podczerwieni przedstawiono w tabelach I oraz II. W obu badanych próbkach stwierdzono obecność typowych żywic, pigmentów i wypełniaczy. W warstwach metalicznych znaleziono znaczną zawartość glinu dodanego w postaci płatków metalicznych do spoiwa. W warstwach podkładowych z uwagi na duże stężenie składników nieorganicznych nie udało się zidentyfikować żywic tworzących spoiwo lakiernicze. Zauważyć należy, że zawartość związków chemicznych w poszczególnych warstwach powłoki nawet różnych samochodów jest często taka sama, zatem spektrometria w podczerwieni nie może być jedyną metodą stosowaną w identyfikacji lakieru.

Zastosowanie mikroskopii skaningowej w połączeniu z mikroanalizą rentgenowską posłużyło do oznaczenia składu pierwiastkowego. Pozwoliło to potwierdzić występowanie określonego pigmentu rozpoznanego na widmie IR lakieru, a także zidentyfikować inne pigmenty nieorganiczne.

Tabela V przedstawia wyniki badań składu pierwiastkowego wszystkich analizowanych próbek lakierów. Występują w nich łącznie 22 pierwiastki, przy czym w każdej powłoce obecne są C, O, Al, Si, Ti. Podstawę identyfikacji danej powłoki lakierniczej może zatem stanowić porównanie zawartości pozostałych pierwiastków wchodzących w jej skład, ponieważ stanowią one charakterystyczny i niepowtarzalny dla danej powłoki zestaw. Przykładem może być porównanie próbek nr 1 i 2 pochodzących z powłoki lakierniczej samochodów marki Łada. Makroskopowo są one do siebie podobne i stanowią fragmenty trójwarstwowej powłoki lakierniczej o zewnętrznej niebieskiej. Jednak ich skład pierwiastkowy jest różny. W pierwszej z nich obok C, O, Al, Si i Ti występuje też Ba, S, Mg, Fe, Zn i P. W drugiej z próbek nie stwierdzono obecności Ba, lecz dodatkowo występował Cl.

ZASTOSOWANIE WYNIKÓW BADAŃ W PRAKTYCE EKSPERTOWSKIEJ

Poczynione obserwacje wykorzystano praktycznie w jednej ze spraw dotyczącej badania śladów lakieru w związku z zaistniałym wypadkiem komunikacyjnym. Do badań dostarczono odłamki powłoki lakierniczej ujawnione na korze drzewa rosnącego w pobliżu miejsca zdarzenia (D1), a zabezpieczone podczas oględzin (D2) oraz fragmenty powłoki lakierniczej pobrane z nadwozia samochodu marki Opel (D3), którego kierowca podejrzany był o spowodowanie wypadku. Należało ustalić, czy materiał dowodowy i porównawczy mogły stanowić jedną całość, tzn. czy odłamki D1, D2 i D3 mogły pochodzić z jednej karoserii samochodu. Otrzymane próbki powłok lakierniczych zbadano metodami mikroskopii optycznej, spektrometrii w podczerwieni oraz SEM/EDX. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli VI.

Wstępna analiza wyników doprowadziła do wniosku, iż mamy do czynienia z samochodem nowym, z oryginalną powłoką lakierniczą. Można więc było wykluczyć już na wstępie ewentualne różnice w budowie odłamków lakierniczych wynikające z dokonanych prac renowacyjnych. Należy bowiem zauważyć, że w przypadku samochodów

poddawanych reperacjom, w różnych częściach nadwozia może występować inny układ poszczególnych warstw w powłoce lakierowej i analizowane próbki nie będą reprezentatywne dla całej powłoki lakierowej nadwozia.

Porównanie układu poszczególnych warstw, ich barwy oraz składu chemicznego w badanych fragmentach powłok lakierowych prowadziło do wniosku, że odłamki te mogą pochodzić z tego samego samochodu. Niewielkie różnice w składzie pierwiastkowym (brak ołowiu w próbce D2) wynikały prawdopodobnie z pewnej niejednorodności próbki.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- wśród samochodowych powłok lakierowych istnieje bardzo duże zróżnicowanie pod względem budowy morfologicznej i składu chemicznego;
- liczba, barwa i układ warstw danej próbki są różne i zależne od zastosowanej techniki obserwacji mikroskopowej, lecz charakterystyczne dla powłoki lakierowej, którą ta próbka reprezentuje. Gdy porównywane odłamki lakieru są wielowarstwowe, stwierdzenie zgodności ich budowy morfologicznej i składu chemicznego pozwala na wnioskowanie z dużym prawdopodobieństwem o ich przynależności do tej samej powłoki, a więc i karoserii samochodowej;
- w przypadku samochodów przemalowywanych miejsce pobrania próbki porównawczej ma istotne znaczenie przy ocenie jej podobieństwa z próbką dowodową, ze względu na obecność dodatkowych warstw związanych z pracami renowacyjnymi;
- jakościowy skład pierwiastkowy każdej powłoki lakierowej jest dla niej charakterystyczny;
- kompleksowe badania odłamków lakieru metodami mikroskopii optycznej, mikroskopii skaningowej oraz spektrometrii w podczerwieni i mikroanalizy rentgenowskiej dają doskonałe wyniki w analizie kryminalistycznej. Połączenie tych metod umożliwia odpowiedź na pytanie, z jakim lakierem mamy do czynienia, zaś w przypadku analizy porównawczej – jaki jest stopień podobieństwa materiału dowodowego i porównawczego.