ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53293— 2009

Пожарная опасность веществ и материалов

МАТЕРИАЛЫ, ВЕЩЕСТВА И СРЕДСТВА ОГНЕЗАЩИТЫ

Идентификация методами термического анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН ФГУ ВНИИПО МЧС России

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 274 «Пожарная безопасность»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 февраля 2009 г. № 69-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Июнь 2011 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2009
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2011

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Методы идентификации 2
5 Подготовка к испытаниям и их проведение 3
6 Обработка результатов испытаний 5
7 Установление идентичности образцов 6
Приложение А (обязательное) Протоколы результатов термического анализа образцов 9
Приложение Б (обязательное) Требования к приборам, применяемым для проведения идентификации 13
Приложение В (рекомендуемое) Схемы определения характеристик термического анализа 14
Библиография 18

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Пожарная опасность веществ и материалов

МАТЕРИАЛЫ, ВЕЩЕСТВА И СРЕДСТВА ОГНЕЗАЩИТЫ

Идентификация методами термического анализа

Fire hazard of substances and materials. Materials, substance and fire protective means.
Identification by thermal analysis methods

Дата введения — 2009—05—01
с правом досрочного применения

1 Область применения

Настоящий стандарт является нормативным документом по пожарной безопасности в области стандартизации и распространяется на вещества, материалы, применяемые в строительстве, энергетике, текстильные материалы (далее по тексту — вещества (материалы)), а также на средства огнезащиты.

Стандарт устанавливает порядок и методы проведения термического анализа и последующей аналитической идентификации веществ (материалов) и средств огнезащиты в целях выявления соответствия определенным требованиям.

Стандарт предназначен для применения при испытаниях веществ (материалов) на пожарную опасность, определении огнезащитных свойств составов и пропиток, установлении соответствия и инспекционном контроле продукции, изготавливаемой предприятиями, юридическими и физическими лицами независимо от форм собственности и ведомственной подчиненности, а также продукции, произведенной за рубежом и ввезенной в Российскую Федерацию.

Стандарт может быть использован при экспертизе пожаров и других видах экспертной оценки.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 9.715—86 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры

ГОСТ 9980.2—86 Материалы лакокрасочные. Отбор проб для испытаний

ГОСТ 18276.0—88 Покрытия и изделия ковровые машинного способа производства. Метод отбора проб

ГОСТ 29127—91 (ИСО 7111—87) Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре

ГОСТ Р ИСО 5725—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **идентификация продукции:** Установление соответствия конкретной продукции образцу и (или) ее описанию.

[ГОСТ Р 51293—99, раздел 2]

3.2 **аналитическая идентификация:** Отнесение объекта аналитического контроля или его компонентов к конкретному веществу, материалу, классу веществ или материалов.

[ГОСТ Р 52361—2005, раздел 2, пункт 39]

3.3 **аналитический контроль:** По ГОСТ Р 52361.

3.4 **проба вещества (материала):** Часть вещества (материала) объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и/или исследования его структуры, и/или определения свойств, отражающая его химический состав и/или структуру, и/или свойства.

[ГОСТ Р 52361—2005, раздел 2, пункт 8]

3.5 **кривая нагревания:** Запись температуры вещества (образца), помещенного в среду, нагреваемую с регулируемой скоростью, в зависимости от времени.

3.6 **термический анализ;** ТА: Группа методов анализа вещества (материала), объединяющая термогравиметрию, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию и ряд других методов.

3.7 **термогравиметрия;** ТГ: Метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью.

3.8 **термогравиметрия по производной:** Метод, позволяющий получить первую или вторую производную термогравиметрической кривой по времени или температуре.

3.9 **дифференциально-термический анализ;** ДТА: Метод, позволяющий регистрировать разность температур исследуемого вещества и вещества, используемого в качестве эталона, в зависимости от температуры или времени.

3.10 **дифференциально-сканирующая калориметрия;** ДСК: Метод, позволяющий регистрировать энергию, необходимую для выравнивания температур исследуемого вещества и вещества, используемого в качестве эталона, в зависимости от температуры или времени.

3.11 **степень превращения ω:** Количество прореагировавшего вещества; применительно к ТГ — величина, связанная с начальным m_0, конечным $m_к$ значениями массы образца и его массой в данный момент времени m_τ соотношением

$$\omega = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0 - m_к}.$$

Примечание — ω — безразмерная величина, меняется от 0 до 1.

3.12 **экстраполированная точка начала или окончания процесса:** Точка пересечения касательной, проведенной в точке наибольшего наклона, с экстраполированной базовой линией.

3.13 **температура начала разложения:** По ГОСТ 29127.

3.14 **значимые идентификационные характеристики термического анализа (критерии идентификации):** Характеристики термоаналитических кривых, по которым устанавливается идентичность веществ (материалов) и средств огнезащиты.

3.15 **качественные идентификационные характеристики термического анализа:** Характеристики ТА-кривых, которые дополняют информацию о процессе разложения.

3.16 **холостой опыт:** Проведение процедуры анализа вещества, материала объекта аналитического контроля без аналитической пробы или с холостой пробой.

[ГОСТ 52361—2005, раздел 2, пункт 31]

4 Методы идентификации

4.1 Идентификация проводится с использованием:

- технической документации;
- визуального метода;
- инструментального метода.

4.2 Идентификация с использованием технической документации проводится на основании представленных сопроводительных документов. Сопроводительные документы должны содержать наименование вещества (материала), данные об изготовителе, показатели назначения и другие основные показатели, принадлежность к определенной партии и иные характеристики.

4.3 Визуальный метод основан на восприятии внешнего вида объекта с помощью зрения. Внешний вид является комплексным показателем, который включает в себя форму, цвет (окраску), состояние поверхности, целостность.

4.4 В качестве инструментального метода идентификации используется термический анализ, включающий в себя методы:

- термогравиметрический (ТГ);
- термогравиметрический по производной (ДТГ);
- дифференциально-термический анализ (ДТА) или дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК).

4.5 Идентификация с применением методов термического анализа проводится в два этапа:

- первый этап — получение идентификационных термоаналитических характеристик в результате проведения испытаний с использованием статистических методов обработки и вычисления средних величин и дисперсий;
- второй этап — установление идентичности (тождественности) испытываемого объекта идентификатору* на основе сравнения дисперсий и средних величин значимых характеристик термического анализа с использованием статистических критериев: Фишера (F) и t-критерия.

5. Подготовка к испытаниям и их проведение

5.1 Образцы для проведения испытаний отбираются согласно соответствующим стандартам или техническим условиям (например, для лакокрасочных материалов — по ГОСТ 9980.2, для ковровых покрытий и изделий — по ГОСТ 18276.0).

Примечание — Погрешность отбора проб вещества (материала) или средства огнезащиты включает в себя (по ГОСТ Р 52361): погрешность, обусловленную неоднородностью объекта идентификации; погрешность результатов сопутствующих измерений; погрешность, обусловленную изменением состава и/или структуры, и/или свойств пробы в процессе отбора проб и др.

5.2 Приготовление навесок из образцов объектов непосредственно для испытаний проводится с учетом физических свойств веществ (материалов): теплопроводности, теплоемкости, плотности упаковки частиц образца, размеров включенных частиц и т. п.

Примечания

1 Если образец представляет собой гетерогенную смесь разнородных материалов, компоненты которых распределены во всем объеме случайно, то приготовление навески для испытаний проводят, исходя из опыта сохранения представительности, которая в процессе получения идентификационных характеристик оценивается статистически по нескольким параллельным испытаниям.

2 При приготовлении навески образца указанных выше материалов проводят усреднение пробы, т. е. зернистость и объем ее уменьшают размельчением и последующим делением общего объема пробы на части.

3 Для материалов, состоящих из нескольких частей, например ковровых покрытий или многослойных материалов, используют метод стратификации, т. е. разделение продуктов на однородные части и последующее испытание каждой с проведением параллельных испытаний по ГОСТ Р 52361.

5.3 Масса, форма и размер навески образцов для испытаний выбираются в зависимости от типа используемого прибора, при этом указанные характеристики образцов фиксируются в протоколе в соответствии с приложением А.

5.4 Рекомендуемые характеристики навесок для некоторых видов веществ (материалов):

- однородные композиционные вещества (материалы) и огнезащитные составы — масса от 1 до 20 мг, толщина от 0,2 до 2 мм, форма — пластина, диск, кольцо;
- ворс ковровых покрытий, нити, волокна — масса от 1 до 20 мг, при этом рекомендуется использование специальных капсул и других приспособлений для удерживания навесок образцов от расползания;

---

* Идентификатор — объект, впервые прошедший термоаналитические испытания и получивший идентификационные характеристики (опорное значение по ГОСТ Р ИСО 5725, часть 1, пункт 3.5).

- вспучивающиеся огнезащитные покрытия — в форме диска (пластины, кольца) толщиной от 0,2 до 1 мм и массой от 3 до 20 мг, при этом необходимо учитывать увеличение объема образца во время испытаний и не допускать перелива образца из тигля;

- древесина сосны, обработанная пропиточным составом, — в форме пластины, диска, мелкой стружки, слой с поверхности толщиной от 0,5 до 1 мм.

5.5 Перед испытаниями проводят калибровку прибора на стандартных образцах, прилагаемых к данному типу приборов, в соответствии со стандартами [1—6].

Примечание — Требования к приборам термического анализа — в соответствии с приложением Б.

5.6 Стандартные образцы выбираются для каждого метода термического анализа с учетом рекомендаций ГОСТ 9.715, ИСО 11357 [1] и ИСО 11358 [2].

5.7 Погрешность результатов калибровки должна соответствовать параметрам, указанным в инструкции для конкретного типа прибора термического анализа.

5.8 Перед испытаниями должны быть изучены возможные источники систематических погрешностей и учтено их влияние (например, дрейф базисной линии во времени при проведении холостого опыта).

Для этого проводят предварительные испытания и определяют их оптимальные условия: скорость нагревания, массу и форму навески, с учетом приведенных выше рекомендаций. При этом в параллельных испытаниях следует учесть факторы, влияющие на характер термоаналитических кривых (например, вспучивание, расслоение или резкое изменение размеров навески образца в процессе нагревания и т. п.).

5.9 Нагревание образца проводится в динамической окислительной (воздух) или инертной (для коксующихся материалов и средств огнезащиты на органической основе) атмосфере газа. В необходимых случаях, когда требуется повысить сходимость данных, используется переменная динамическая инертная атмосфера газа (азот, аргон) со сменой ее при определенной температуре на окислительную. Смена атмосферы в процессе нагревания проводится также в целях определения коксового и зольного остатков вещества.

Примечания

1 Испытания образцов веществ (материалов), разлагающихся с высокими скоростями потери массы (например, полипропилен, полистирол, полиэтилен и т. п.), проводятся в инертной атмосфере.

2 Температура смены атмосферы определяется для каждого материала индивидуально.

3 Скорость газа во время испытаний от 50 до 100 $см^3$/мин.

4 Требования к газу по ГОСТ 29127 (например, азот особой чистоты — по ГОСТ 9293 с изм. 1, 2, 3).

5.10 Количество проводимых параллельных испытаний и используемые методы термического анализа определяются с учетом специфики исследуемого объекта (состава, однородности и т. п.).

5.11 Рекомендуемое количество параллельных испытаний *n* от трех до пяти, но не менее трех.

Примечание — В особых случаях допускается проведение двух параллельных испытаний. Особым случаем считают многократные параллельные испытания одних и тех же или однотипных образцов, для которых методически определены форма, масса навески, погрешность, зависящие от структуры образца и других параметров.

5.12 Рекомендуемые основные условия проведения весовых испытаний:

- начальная температура – от 25 °С до 30 °С или температура окружающей среды;

- скорость нагревания – 5, 10, 20 °С/мин;

- атмосфера – инертный газ или воздух с расходом от 50 до 150 мл/мин (рекомендуемая температура переключения газа для полимерных материалов от 500 °С до 650 °С, для огнезащитных красок и термостойких материалов от 750 °С до 850 °С);

- конечная температура — по окончании процесса деструкции (для большинства объектов идентификации не превышает диапазон от 900 °С до 1000 °С).

Примечание — Для получения качественных идентификационных характеристик допускается проведение испытаний в атмосфере воздуха.

5.13 Характеристики термического анализа

5.13.1 Все характеристики ТА, полученные в результате испытаний, разделяют на значимые и качественные.

5.13.2 Значимые идентификационные характеристики ТА:

а) значения температуры, °С, при фиксированных потерях массы (например, 5, 10, 20, 30, 50 %), которые определяются по ТГ-кривым, приведенным на рисунке В.1 (приложение В), для веществ (материалов) и огнезащитных покрытий на полимерной основе.

При определении значений температуры диапазон суммарной потери массы материала разбивается не менее чем на четыре значения. Например, для материалов с потерей массы, не превышающей 10 %, фиксируются температуры при 1, 2, 3, 4, 5 %.

б) потеря массы Δm, %, при фиксированных значениях температуры (например 100, 150, 200, 250, 300 °С и т. д.), определяемая по ТГ-кривым, приведенным на рисунке В.2 (приложение В);

в) значения температуры при максимумах скорости потери массы, определяемые по ДТГ-кривым (см. рисунок В.3 приложения В);

г) скорость потери массы, %/мин, или амплитуда максимумов (ДТГ-максимум), определяемые по ДТГ-кривым, приведенным на рисунке В.3 (приложение В);

д) коксовый остаток, %, который определяется по окончании процесса пиролиза в инертной атмосфере или при фиксированной температуре по ТГ-кривым, приведенным на рисунке В.4 (приложение В);

е) зольный остаток, %, который определяется по окончании процесса термоокисления при фиксированной температуре по ТГ-кривым, приведенным на рисунке В.4 (приложение В);

ж) значения температуры плавления и соответствующие им тепловые эффекты, Дж/г, определяемые по ДСК (ДТА)-кривым (см. рисунок В.5 приложения В).

5.13.3 Качественные характеристики ТА:

а) интервалы температур, внутри которых происходят процессы деструкции по ТГ- и ДТГ-кривым, или тепловых эффектов по ДТА (ДСК)-кривым;

б) экстраполированные значения температуры начала и окончания протекания термоаналитических эффектов (см. рисунок В.3 приложения В);

в) тепловые эффекты в абсолютных единицах, Дж/г, по ДСК-кривым или в относительных единицах, °С·мин/мг, по ДТА-кривым.

6 Обработка результатов испытаний

6.1 В результате термоаналитических испытаний получают соответствующие графические зависимости, которые обрабатываются по схемам, приведенным на рисунках В.1—В.6 (см. приложение В). При этом характеристики ТА, определяемые по а), б) и г) 5.13.2 рекомендуется приводить к безразмерному виду с использованием степени превращения ω, которая изменяется в пределах $0 \le \omega \le 1$ (см. рисунок В.6 приложения В), и скорости превращения (см. рисунок А 2.1 приложения А)

$$\dot{\omega} = \frac{d\omega}{d\tau}. \qquad (1)$$

Обработка графических зависимостей проводится с использованием соответствующего программного обеспечения приборов термического анализа.

6.2 В результате обработки графических зависимостей для каждой нормированной точки и нескольких параллельных испытаний определяют:

- среднее арифметическое $\overline{X}$ по формуле

$$\overline{X} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n)}{n}, \qquad (2)$$

где $x_1, x_2, x_3 \ldots x_n$ — оценка значимой характеристики термического анализа;

- отклонения d от среднего арифметического значения по формулам:

$$d_1 = x_1 - \overline{X},\ d_2 = x_2 - \overline{X},\ d_3 = x_3 - \overline{X} \ldots d_n = x_n - \overline{X}; \quad (3)$$

- квадраты этих отклонений по формулам:

$$d_1^2 = (x_1 - \overline{X})^2,\ d_2^2 = (x_2 - \overline{X})^2 \ldots d_n^2 = (x_n - \overline{X})^2; \quad (4)$$

- среднеквадратическое отклонение повторяемости (сходимости) результатов измерений S для каждой точки по формуле

$$S = \sqrt{\frac{(d_1^2 + d_2^2 + d_3^3 + \ldots + d_n^2}{(n-1)}}. \quad (5)$$

6.3 Результаты обработки заносят в протокол испытаний, в котором указывают дату и время испытаний, приводят информацию о материале, заказчике (производителе) и другие сведения в соответствии с приложением А.

7. Установление идентичности образцов

7.1 Идентификация двух испытанных объектов (идентификатора и поступившего повторно на испытания объекта) проводится на основе сравнения следующих критериев идентификации:

- количества ДТГ-максимумов на соответствующих кривых;
- всех значимых характеристик, определенных в разделе 6.

7.2 В этих целях повторно поступивший материал проходит испытания и проводится обработка результатов согласно разделам 5, 6 настоящего стандарта.

7.3 Результаты испытаний сравниваются с аналогичными результатами, полученными для идентификатора. Сравнению подлежат характеристики ТА, полученные на приборах одного класса и при одинаковых условиях эксперимента: массе, форме и размере образцов; форме, размере и материале тигля; виде газа динамической атмосферы и расходе газа; скорости нагревания и др.

7.4 Сравнение результатов проводится по следующей схеме:

7.4.1 Вычисляются дисперсии σ для каждой значимой точки по формуле

$$\sigma = S^2. \quad (6)$$

7.4.2 Выясняется причастность сравниваемых дисперсий одной и той же генеральной совокупности (проверка нуль-гипотезы, т. е. $\sigma_1 = \sigma_2$) на основании сравнения критериев Фишера (F-критерий) — экспериментального $F_{эксп}$ и теоретического $F_{теор}$ с использованием следующего неравенства:

$$F_{эксп} < F_{теор}, \quad (7)$$

где $F_{эксп} = \dfrac{S_1^2(f_1)}{S_2^2(f_2)}$;

S_1^2, S_2^2 — дисперсии нормированных точек идентификатора и идентифицируемого (повторно поступившего на испытания) материала; при этом в числитель всегда ставится большая дисперсия, т. е. $S_1^2 > S_2^2 \left(\dfrac{S_1^2}{S_2^2} > 1\right)$;

$F_{теор}$ выбирается по таблице 1 в зависимости от уровня значимости $\alpha = 1 - P$ и числа степеней свободы f_1 и f_2 ($f_1 = n_1 - 1$ для числителя и $f_2 = n_2 - 1$ для знаменателя);

P — доверительная вероятность (рекомендуется принимать равной 0,95 в соответствии с таблицей 1).

Таблица 1 — F-критерий в зависимости от числа степеней свободы f_1 и f_2 (при вероятности 0,95)

f_2	$f_1 = 1$	$f_1 = 2$	$f_1 = 3$	$f_1 = 4$	$f_1 = 5$	$f_1 = 6$
1	161	200	216	225	230	234
2	8,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,34
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28

7.5 Если для каждой значимой характеристики неравенство (7) выполняется, то нуль-гипотеза подтверждается. В этом случае случайные ошибки обеих серий испытаний близки по величине и не вызваны влиянием на них состава материалов. В противном случае ($F_{эксп} > F_{теор}$) делается вывод о том, что материалы не идентичны, проводятся уточняющие расчеты или дополнительные испытания для выявления причин обнаруженных отклонений.

7.6 В случае выполнения неравенства (7) для каждой значимой характеристики проводится сравнение двух средних с помощью t-критериев ($t_{эксп}$ и $t_{теор}$) в следующем порядке:

- для каждой значимой точки определяется усредненная дисперсия по формуле

$$S^2_{ср} = \frac{[(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2]}{(n_1 + n_2 - 1)}, \quad (8)$$

где n_1 — количество испытаний идентификатора;

n_2 — количество испытаний сравниваемого материала;

- вычисляется $t_{эксп}$ по формуле

$$t_{эксп} = \frac{(\overline{X}_1 - \overline{X}_2)}{\sqrt{S^2_{ср}}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (9)$$

7.6.1 Если найденное значение $t_{эксп}$ по абсолютной величине окажется меньше $t_{теор}$:

$$t_{эксп} < t_{теор}, \quad (10)$$

где $t_{теор}$ определяется по таблице 2 при заданных уровне значимости ($\alpha = 1 - P = 0,05$) и числе степеней свободы объединенной выборки ($f = n_1 + n_2 - 2$), то нуль-гипотеза принимается и сравнение средних для каждой нормированной характеристики не дает значимого расхождения.

7.6.2 Если при соответствующих значениях α и f (см. таблицу 2) найденное значение $t_{эксп}$ по абсолютной величине окажется больше $t_{теор}$ ($t_{эксп} > t_{теор}$), то нуль-гипотеза отвергается и значения средних для каждой характеристики ТА имеют значимые расхождения. Выясняются причины полученных расхождений.

Таблица 2 — t-критерий в зависимости от вероятности и числа степеней свободы

Число степеней свободы f	Вероятность P			
	0,90	0,95	0,98	0,99
2	2,92	4,30	6,97	9,93
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25

7.7 Сравниваемые образцы материалов считаются идентичными по результатам термического анализа на основании следующих заключений:

- совпадает количество основных (значимых) ДТГ-максимумов;
- значимые характеристики ТА удовлетворяют неравенствам (7) и (10) (см. 7.4—7.6).

7.8 На основании проведенных испытаний составляется протокол в соответствии с приложением А.

7.9 Протокол испытаний должен содержать:

а) параметры проведения съемки, которые включают в себя:

- тип используемого прибора;
- тип устройства для измерения температуры;
- массу образца;
- форму и размер образца;
- скорость нагревания;
- вид и расход газа используемой динамической атмосферы;
- тип тигля и дополнительного контейнера для образца;
- для автоматизированных приборов — скорость съема информации;

б) информацию об образце материала (ГОСТ, ТУ и т. п.);

в) номер аттестата на термоаналитическое оборудование и срок его действия;

г) результаты расчетов характеристик в соответствии с разделом 6.

7.10 Отчет о проведении идентификации должен содержать результаты и выводы по использованным методам идентификации (см. 4.2—4.4).

7.11. При положительном результате испытаний в выводах указывается, что материалы являются идентичными.

7.12 При отрицательном результате испытаний и невыполнении требования 7.6.1 в отчете приводятся соответствующие выводы, на основе которых проводятся корректирующие мероприятия.

7.13 Отчет заверяется подписями исполнителей, выполнивших работу по идентификации.

Приложение А
(обязательное)

Протоколы результатов термического анализа образцов

Образец протокола А.1

ПРОТОКОЛ № _____ от «___» _____20___ г
результатов термического анализа материалов

А.1.1 Изготовитель _____
А.1.2 Наименование материала (ТУ, ГОСТ) _____
А.1.3 Дата поступления образца на испытания _____
А.1.4 Дата проведения испытаний _____
А.1.5 Аппаратура термического анализа _____
А.1.6 Аттестат № _____ действителен до «_____» _____ 20___г
А.1.7 Условия проведения испытаний: таблица А.1.1

Таблица А.1.1

Условия испытаний	Используемый метод (модуль)	
	ТГ	ДСК (ДТА)
Термопара (материал, диаметр провода)		
Тигель (материал, объем)		
Масса образца, мг		
Форма образца		
Атмосфера		
Расход газа, мл/мин		
Скорость нагрева, °С/мин		
Конечная температура нагрева, °С		

А.1.8 Результаты испытаний: таблица А.1.2, рисунок А.1.1 (наименование файлов данных)

Таблица А.1.2

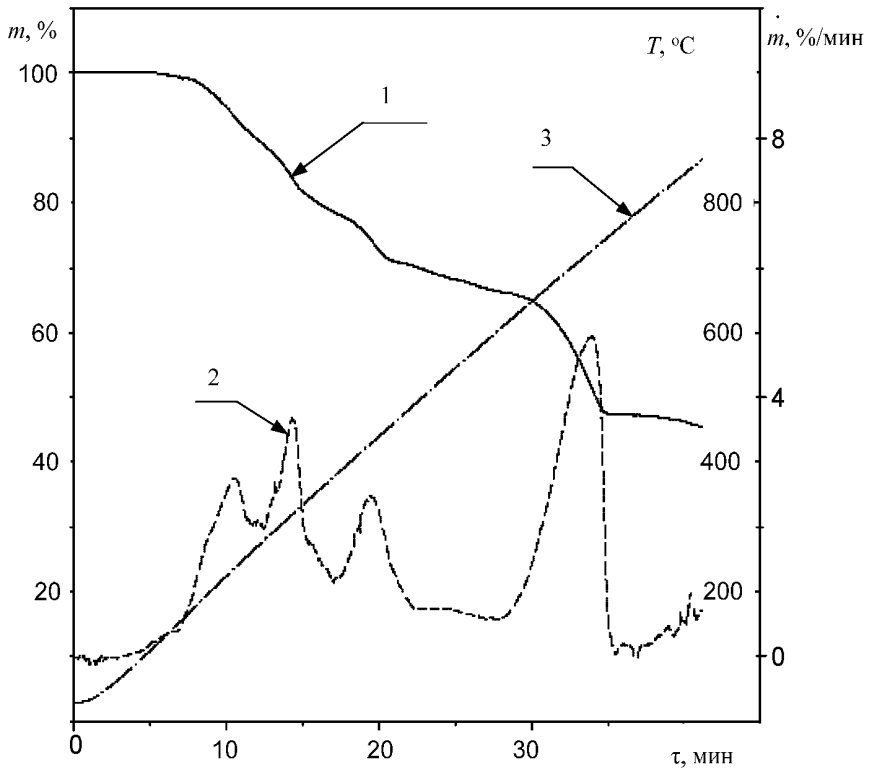
Потеря массы Δm, %, при температуре, °С						Коксовый остаток, %, при T, °С	Зольный остаток, %, при T, °С
$\Delta m_{ср}$	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}		
S							

Температура, °С, при потере массы	$T_{5\,\%}$	$T_{10\,\%}$	$T_{20\,\%}$	$T_{50\,\%}$
$T_{ср}$				
S				

Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max}, °С/максимальная скорость потери массы A_{max}, %/мин$^{-1}$)						
Интервал, °С						
$T_{max\ ср}/A_{max\ ср}$						
S/S						

Температуры максимумов ДСК (ДТА)-пиков, °С						
$T_{max\ ср}$						
S						

Исполнитель /Ф.И.О./
Начальник /Ф.И.О./



1 — ТГ-кривая (потеря массы); *2* — ДТГ-кривая (скорость потери массы);
3 — температура (скорость нагревания — 20 °С/мин)

Рисунок А.1.1 — Характерные термоаналитические кривые образца материала

Образец протокола А.2

ПРОТОКОЛ № ____ от «___» _____20___ г
результатов термического анализа материалов

А.2.1 Изготовитель _____
А.2.2 Наименование материала (ТУ, ГОСТ) _____
А.2.3 Дата поступления образца на испытания _____
А.2.4 Дата проведения испытаний _____
А.2.5 Аппаратура термического анализа _____
А.2.6 Аттестат № _____ действителен до "_____" _____ 20___ г
А.2.7 Условия проведения испытаний: таблица А.2.1

Таблица А.2.1

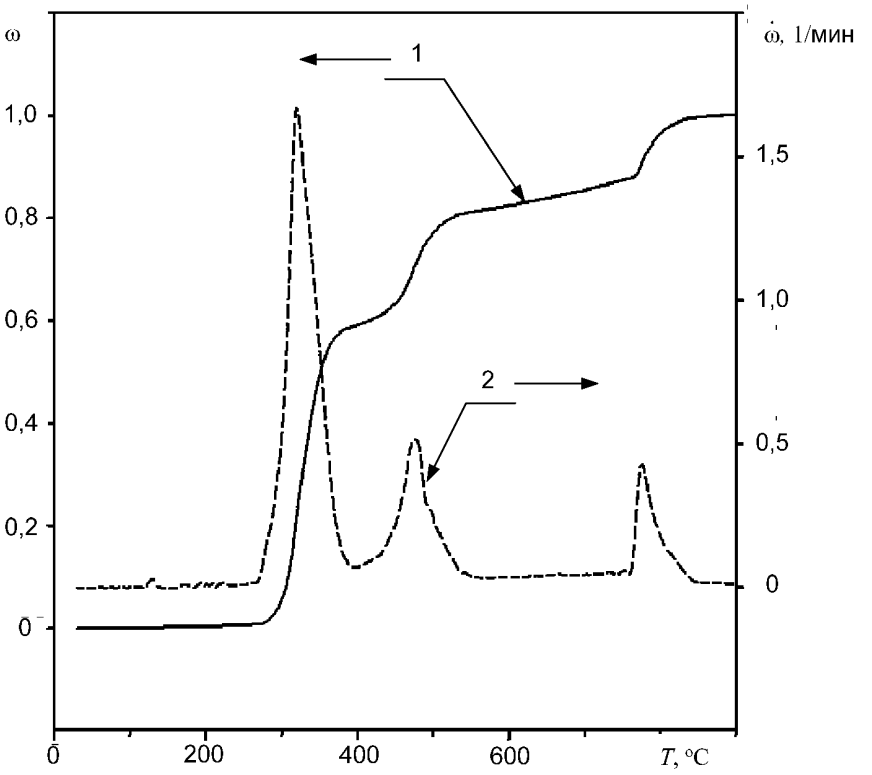
Условия испытаний	Используемый метод (модуль)
Термопара (материал, диаметр провода)	
Тигель (материал, объем)	
Масса образца, мг	
Форма образца	
Атмосфера	
Расход газа, мл/мин	
Скорость нагрева, °С/мин	
Конечная температура нагрева, °С	

А.2.8 Результаты испытаний: таблица А.2.2, рисунок А.2.1 (наименование файлов данных)

Таблица А.2.2

Степень превращения ω при температуре, °С						
T	100	200	300	400	500	600
$\omega_{ср}$						
S						
Температура, °С, при степени превращения ω	$\omega_{0,05}$	$\omega_{0,10}$	$\omega_{0,20}$	$\omega_{0,30}$	$\omega_{0,40}$	$\omega_{0,50}$
$T_{max\ ср}$, °С						
S						
Характеристика максимумов скорости превращения						
T_{max}, °С/$\dot{\omega}_{max}$,1/мин						
S						

Исполнитель: /Ф.И.О./
Начальник: /Ф.И.О./



1 — степень превращения ω; *2* — скорость превращения $\dot{\omega}$

Рисунок А.2.1 — Характерные термоаналитические кривые образца материала

Приложение Б
(обязательное)

Требования к приборам, применяемым для проведения идентификации

Б.1 Для проведения идентификации методами термического анализа применяют приборы, внесенные в Госреестр средств измерений и имеющие Сертификат об утверждении типа средств измерений, а также действующее Свидетельство о поверке.

Б.2 Для идентификации применяют автоматизированные приборы термического анализа, имеющие соответствующее программное обеспечение для обработки результатов, следующих типов:

- модульные, в которых каждому методу соответствует один прибор (например, только ТГ или только ДТА);
- совмещенные, в которых разные методы (ТГ, ДТА или ДСК) реализуются одним прибором;
- с горизонтальным или вертикальным размещением реакционных камер и механизмов весов;
- одно- или двухчашечные.

Б.3 Программное обеспечение должно позволять получать автоматическое представление измеряемого сигнала (ТГ, ДТА или ДСК) в виде зависимости «сигнал — температура» или «сигнал — время».

Б.4 Требования к термовесовым устройствам:

- взвешивание образца должно проводиться с точностью ±0,1 мг или выше;
- температурный диапазон нагревания — не менее 1000 °С;
- погрешность измерения температуры — не более 2 °С;
- скорость нагревания — от 5 °С/мин до 20 °С/мин;
- возможность осуществлять контроль атмосферы на входе в реакционную камеру и на выходе из нее;
- возможность устанавливать расход продувочного газа с регулировкой ±10 %.

Б.5 Требования к дифференциальным сканирующим калориметрам:

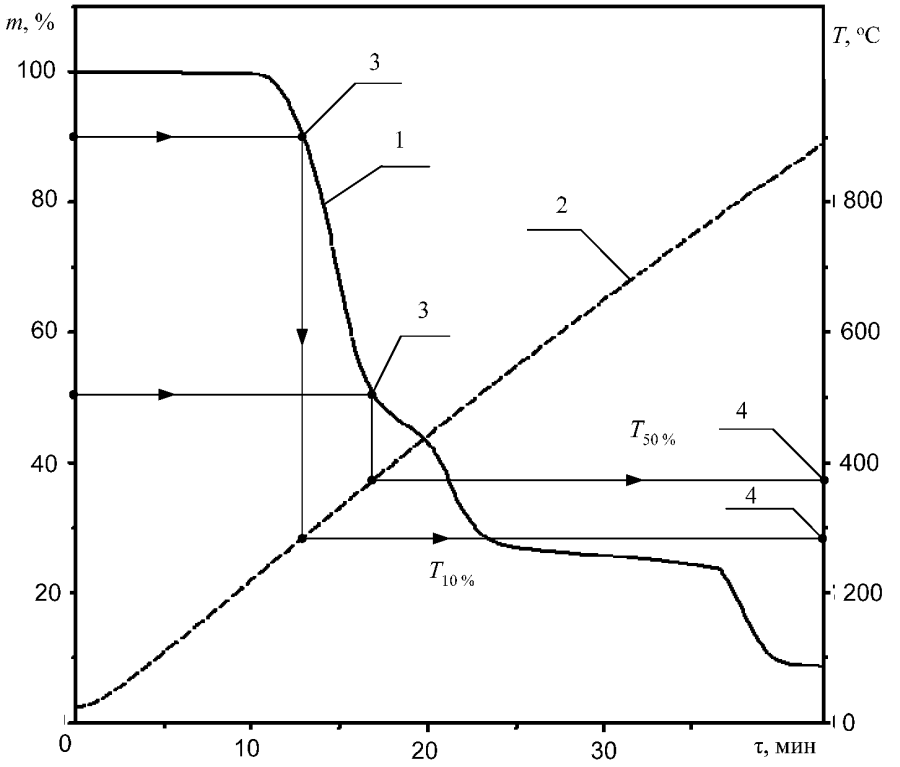
- обеспечение возможности работать с постоянными скоростями нагрева в диапазоне от 1 °С/мин до 20 °С/мин;
- погрешность измерения температуры не более 1 °С;
- чувствительность не хуже 10 мкВт;
- динамическая атмосфера с возможностью устанавливать скорость потока продувочного газа с регулировкой ± 10 %;
- температурный диапазон нагревания не менее 500 °С.

Б.6 Требования к дифференциально-термическим анализаторам:

- обеспечение возможности работать с постоянными скоростями нагревания в диапазоне от 5 °С/мин до 20 °С/мин;
- погрешность измерения температуры – не более 2,5 °С;
- чувствительность не хуже 0,1 мВ;
- динамическая атмосфера с возможностью устанавливать скорость потока продувочного газа с регулировкой ± 10 %;
- температурный диапазон нагревания не менее 1000 °С.

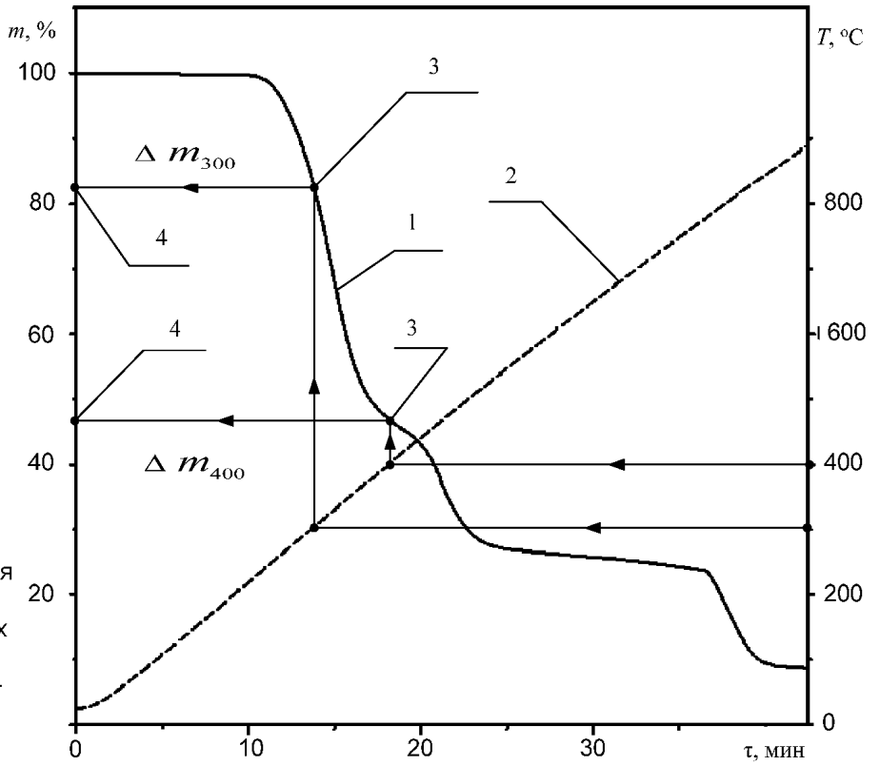
Приложение В
(рекомендуемое)

Схемы определения характеристик термического анализа



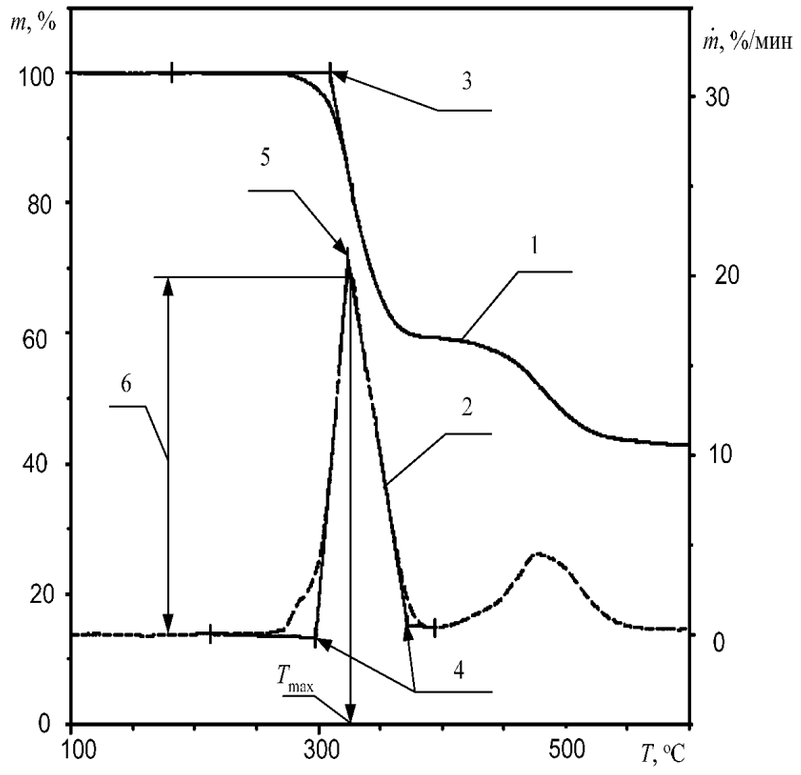
1 — ТГ-кривая (потеря массы); *2* — температура; *3* — характерные точки ТГ-кривой; *4* — температура при потере 10 % и 50 % массы

Рисунок В.1 — Схема определения характерных значений температуры при фиксированных значениях потери массы (в координатах «потеря массы — время»)



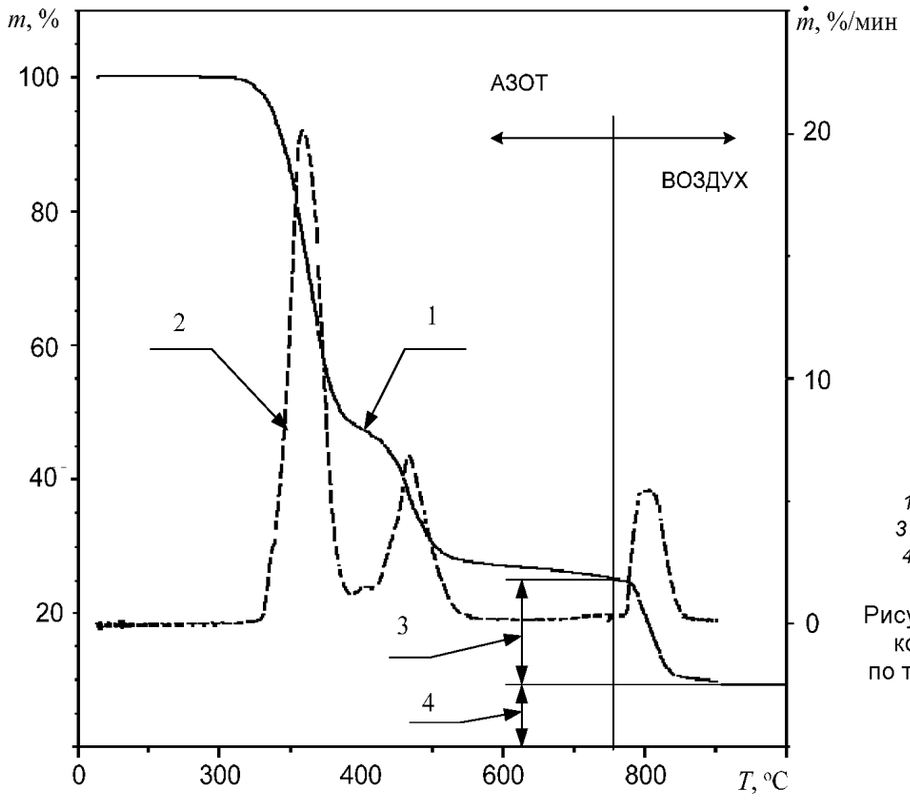
1 — ТГ-кривая (потеря массы); *2* — температура; *3* — характерные точки ТГ-кривой; *4* — потеря массы при 300 °С и 400 °С

Рисунок В.2 — Схема определения характерных значений потери массы при фиксированных значениях температуры (в координатах «потеря массы — время»)



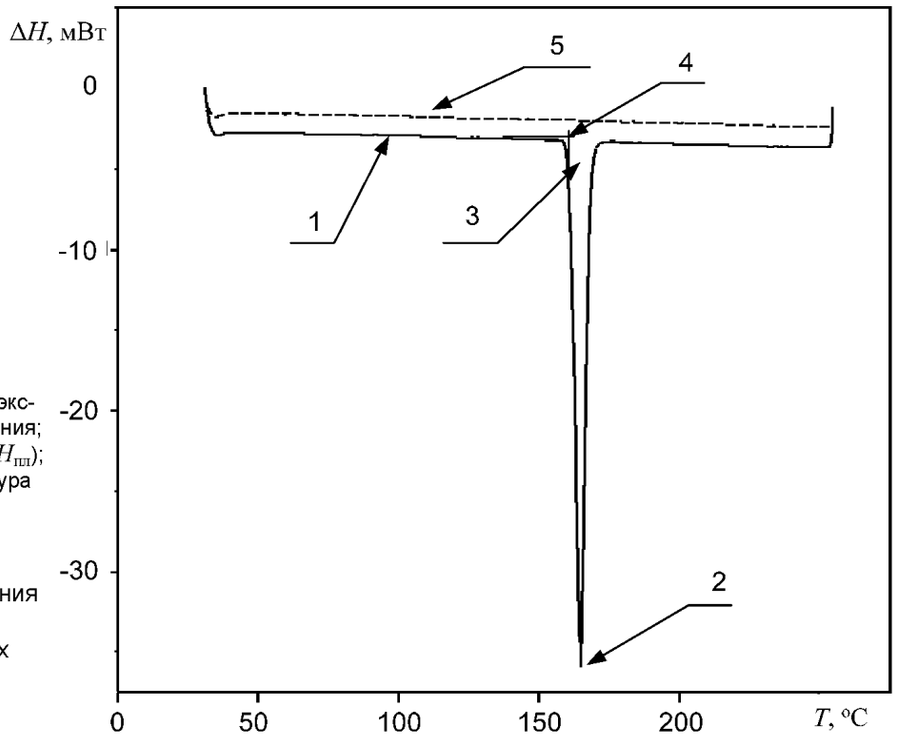
1 — ТГ-кривая; *2* — ДТГ-кривая; *3* — экстраполированная температура начала процесса по ТГ-кривой; *4* — экстраполированные температуры начала и окончания процесса по ДТГ-кривой; *5* — экстраполированная температура максимума по ДТГ-кривой; *6* — амплитуда скорости потери массы по ДТГ-кривой

Рисунок В.3 — Схема определения экстраполированных температур (3, 4, 5) по ТГ(1) и ДТГ(2)-кривым



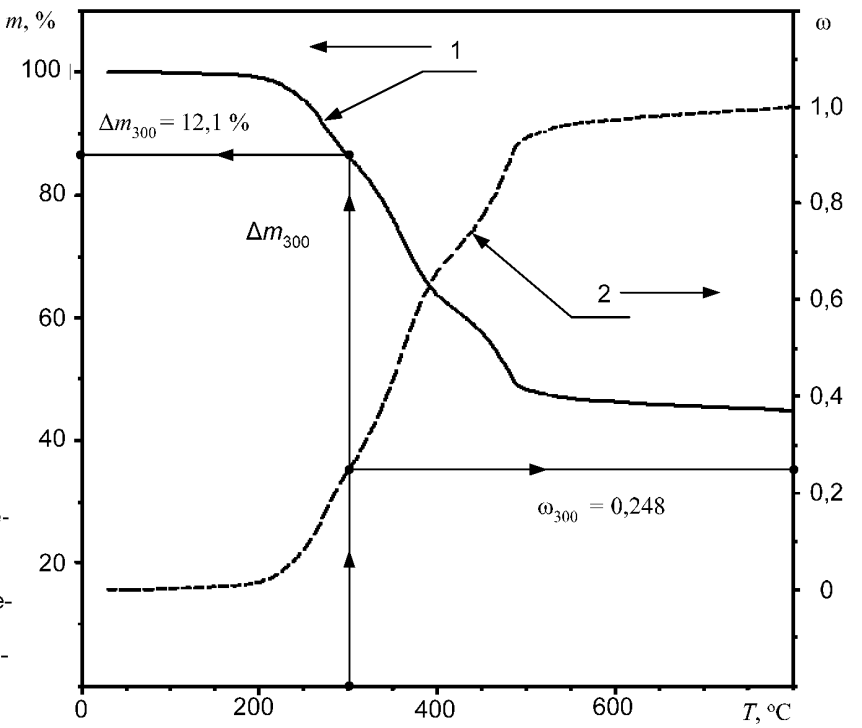
1 — ТГ-кривая; *2* — ДТГ-кривая;
3 — коксовый остаток при 750 °С;
4 — зольный остаток при 900 °С

Рисунок В.4 — Схема определения коксового и зольного остатков по термогравиметрической кривой (в координатах «сигнал — температура»)



1 — ДСК-кривая; *2* — температура экстремума теплового эффекта плавления;
3 — тепловой эффект плавления ($\Delta H_{пл}$);
4 — экстраполированная температура начала плавления ($T_{пл}$);
5 — нулевая линия

Рисунок В.5 — Схема определения характеристик плавления по ДСК-кривой (в координатах «сигнал – температура»)



1 — по термогравиметрической кривой $m = f(T)$; *2* — по кривой степени превращения $\omega = f(T)$

Рисунок В.6 — Схема определения идентификационных характеристик при фиксированной температуре T = 300 °С

Библиография

[1] ИСО 11357:1997 «Пластмассы. Дифференциально-сканирующая калориметрия ДСК» (ISO 11357:1997 «Plastics. Differential Scaning Calorimetry (DSC)»)

[2] ИСО 11358:1997 «Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Оновные принципы» (ISO 11358:1997 «Plastics. Thermogravimetry (TG) of Polymers. General Principles»)

[3] АСТМ Е 967—97 «Температурная калибровка дифференциальных сканирующих калориметров и дифференциальных термических анализаторов» (ASTM E 967—97 «Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers»)

[4] АСТМ Е 968—99 «Калибровка по тепловому потоку в дифференциальном сканирующем калориметре» (ASTM E 968—99 «Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters»)

[5] АСТМ Е1131—98 «Стандартный метод композиционного анализа с применением термического анализа» (ASTM E 1131—98 «Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry»)

[6] АСТМ Е 1582—93 «Стандартный метод калибровки температуры в термогравиметрии» (ASTM E 1582—93 «Standard Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry»)

УДК 543.2/519.24/678:658/691.1 ОКС 13.220.40 ОК ВЭД L 7523040

Ключевые слова: вещества, материалы, средства огнезащиты, идентификация, термический анализ

Допечатная подготовка издания, в том числе работы по издательскому редактированию, осуществлена ФГУ ВНИИПО МЧС России

Официальная публикация стандарта осуществлена ФГУП «Стандартинформ» в полном соответствии с электронной версией, представленной ФГУ ВНИИПО МЧС России

Ответственный за выпуск *В.А. Иванов*
Редактор *Н.В. Бородина*
Корректор *Н.В. Бородина*
Технический редактор *Л.А. Буланова*
Компьютерная верстка *Л.А. Булановой*

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Подписано в печать 14.06.2011. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 1,90. Тираж 60 экз. Зак. 491.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru