

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

ОКС 13.220.40
ОКВЭД L 7523040

Дата введения 2010-01-01
с правом досрочного применения*

* См. ярлык "Примечания"

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. N 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. N 69-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

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 Покрyтия 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.

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 : Количество прореагировавшего вещества; применительно к ТГ - величина, связанная с начальным , конечным значениями массы образца и его массой в данный момент времени соотношением

$$\omega = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_K} .$$

Примечание - - 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 () и -критерия.

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

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;

- 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 /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 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, %, 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 $0 \leq \omega \leq 1$ (см. рисунок В.6 приложения В), и скорости превращения (см. рисунок А 2.1 приложения А)

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

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 \bar{X} по формуле

$$\bar{X} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n} \quad (2)$$

где $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ - оценка значимой характеристики термического анализа;

- отклонения s от среднего арифметического значения по формулам:

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

- квадраты этих отклонений по формулам:

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

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

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

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, размеру 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 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 и теоретического с использованием следующего неравенства:

$$F_{\text{эксп}} < F_{\text{теор}}, \quad (7)$$

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

, - дисперсии нормированных точек идентификатора и идентифицируемого (повторно поступившего на испытания) материала; при этом в числитель всегда ставится большая

дисперсия, т.е.
$$S_1^2 > S_2^2 \left(\frac{S_1^2}{S_2^2} > 1 \right);$$

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

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

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

	1	2	3	4	5	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 ($F_{\text{эксп}} > F_{\text{теор}}$) 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 -критериев (и) в следующем порядке:

- для каждой значимой точки определяется усредненная дисперсия по формуле

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

где n_1 - количество испытаний идентификатора;

n_2 - количество испытаний сравниваемого материала;

$t_{\text{эксп}}$ - вычисляется по формуле

$$t_{\text{эксп}} = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}}{\sqrt{S_{\text{ср}}^2}} \quad (9)$$

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

$$t_{\text{эксп}} < t_{\text{теор}}, \quad (10)$$

где $t_{\text{теор}}$ 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 n_1 и n_2 (см. таблицу 2) найденное значение $t_{\text{эксп}}$ по абсолютной величине окажется больше $t_{\text{теор}}$ ($t_{\text{эксп}} > t_{\text{теор}}$), 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	Вероятность			
	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 Сравнимые 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

Приложение А
(обязательное)

Образец протокола А.1

ПРОТОКОЛ N _____ 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 N _____ 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

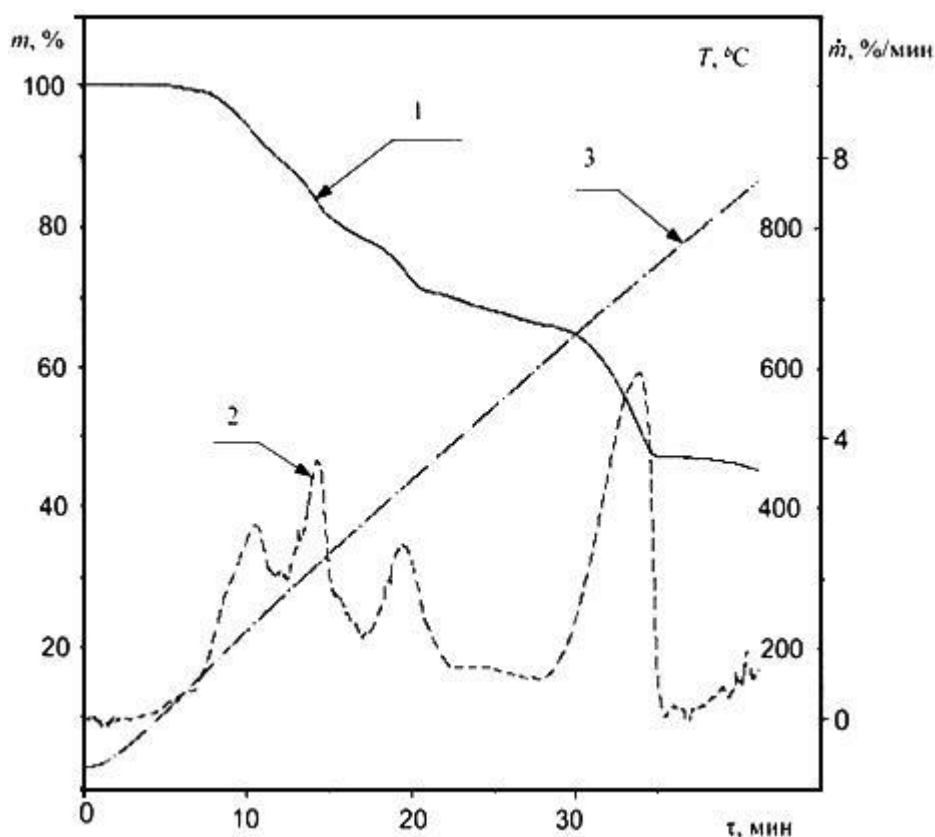
Потеря массы _____, %, при температуре, °С						Коксовый остаток, %, при _____, °С	Зольный остаток, %, при _____, °С
	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}		
Температура, °С, при потере массы							
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале							

(температура максимума , °С/максимальная скорость потери массы , %/мин)						
Интервал, °С						
$T_{\text{max ср}} / A_{\text{max ср}}$						
Температуры максимумов ДСК (ДТА)-пиков, °С						
$T_{\text{max ср}}$						

Исполнитель
Начальник

/Ф.И.О./
/Ф.И.О./

Рисунок А.1.1 - Характерные термоаналитические кривые образца материала



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 N ___ от "___" _____ 20__ г

результатов термического анализа материалов

A.2.1 Изготовитель _____

A.2.2 Наименование материала (ТУ, ГОСТ) _____

A.2.3 Дата поступления образца на испытания _____

A.2.4 Дата проведения испытаний _____

A.2.5 Аппаратура термического анализа _____

A.2.6 Аттестат N _____ действителен до " _____ " _____ 20__ г

A.2.7 Условия проведения испытаний: таблица A.2.1

Таблица A.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	

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

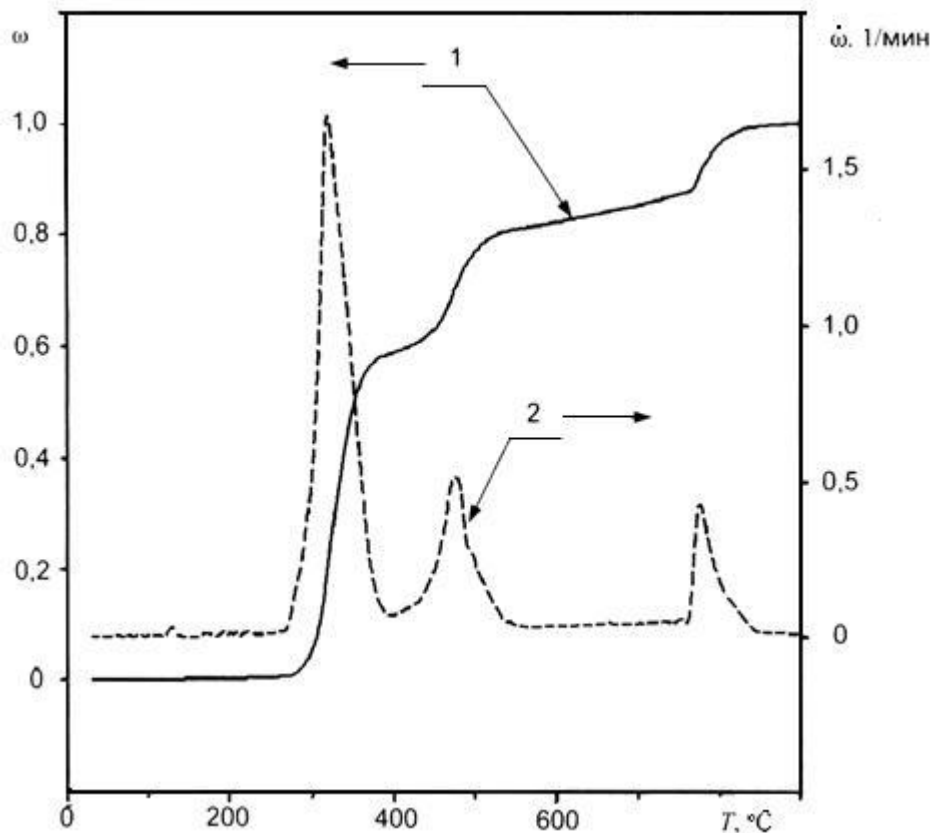
Таблица A.2.2

	Степень превращения при температуре, °С					
	100	200	300	400	500	600
Температура, °С, при степени превращения						
$T_{\text{max ср}}$, °С						
Характеристика максимумов скорости превращения						
, °С/ , 1/мин						

Исполнитель:

/Ф.И.О./

Рисунок А.2.1 - Характерные термоаналитические кривые образца материала



1 - степень превращения ; 2 - скорость превращения

Рисунок А.2.1 - Характерные термоаналитические кривые образца материала

Приложение Б (обязательное). Требования к приборам, применяемым для проведения идентификации

Приложение Б (обязательное)

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 $\pm 0,1$ 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 $\pm 10\%$.

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 $\pm 10\%$;
- температурный диапазон нагревания не менее 500 °С.

Б.6 Требования к дифференциально-термическим анализаторам:

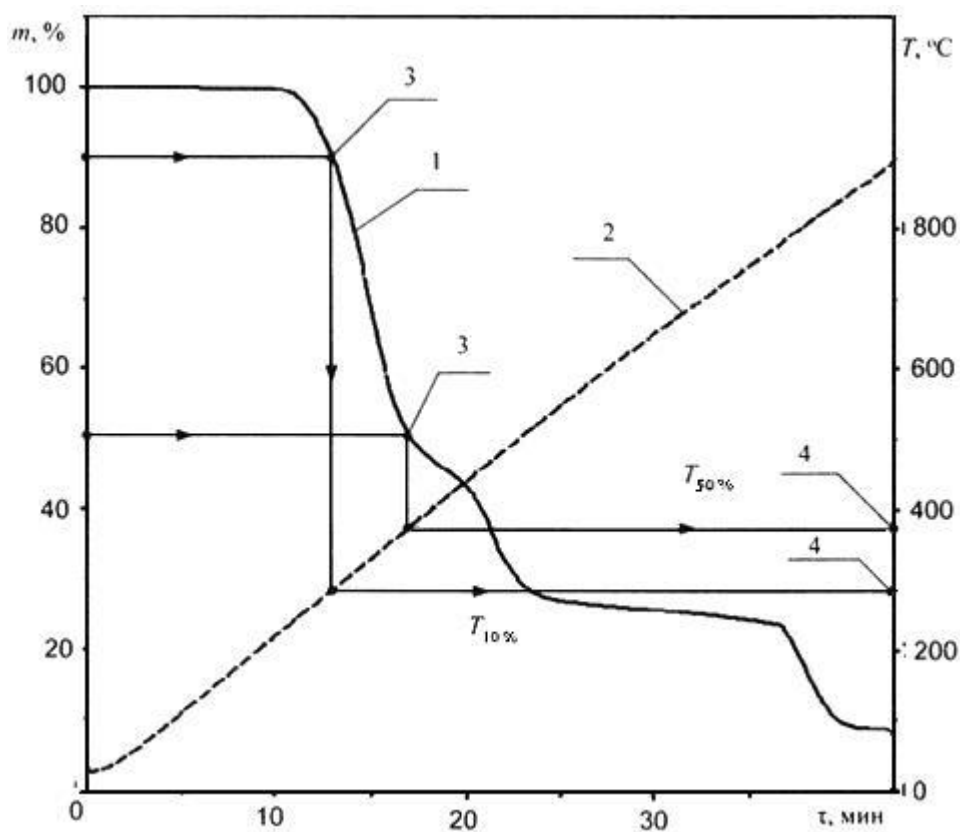
- обеспечение возможности работать с постоянными скоростями нагревания в диапазоне от 5 °С/мин до 20 °С/мин;
- погрешность измерения температуры - не более 2,5 °С;
- чувствительность не хуже 0,1 мВ;

- динамическая атмосфера с возможностью устанавливать скорость потока продувочного газа с регулировкой $\pm 10\%$;
- температурный диапазон нагрева не менее $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Приложение В (рекомендуемое). Схемы определения характеристик термического анализа

Приложение В
(рекомендуемое)

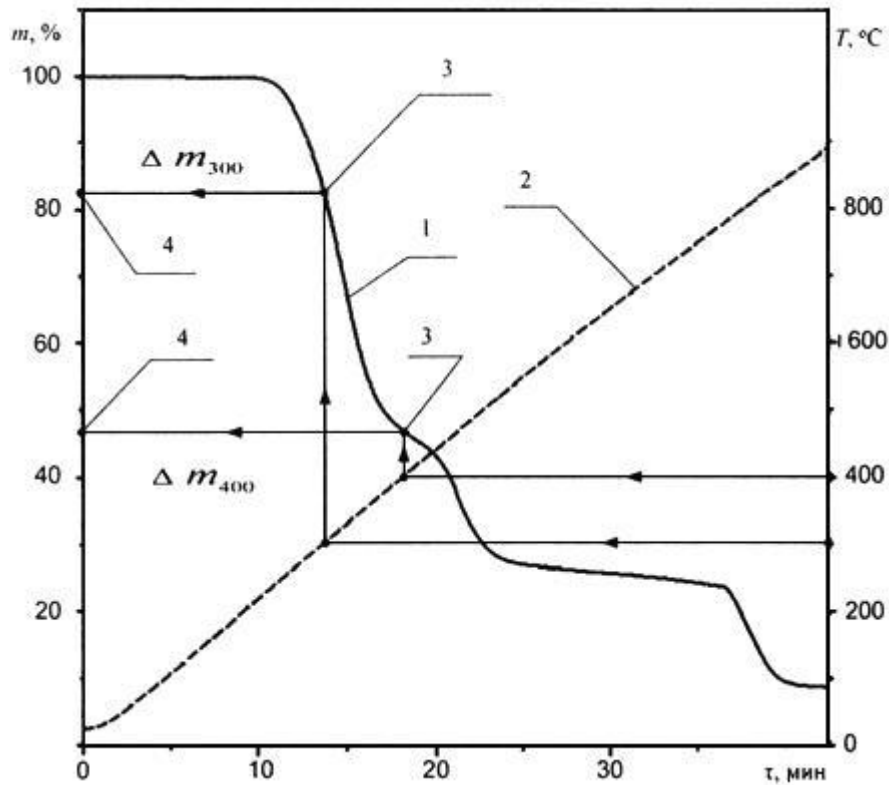
Рисунок В.1 - Схема определения характерных значений температуры при фиксированных значениях потери массы (в координатах "потеря массы - время")



1 - ТГ-кривая (потеря массы); 2 - температура; 3 - характерные точки ТГ-кривой; 4 - 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")

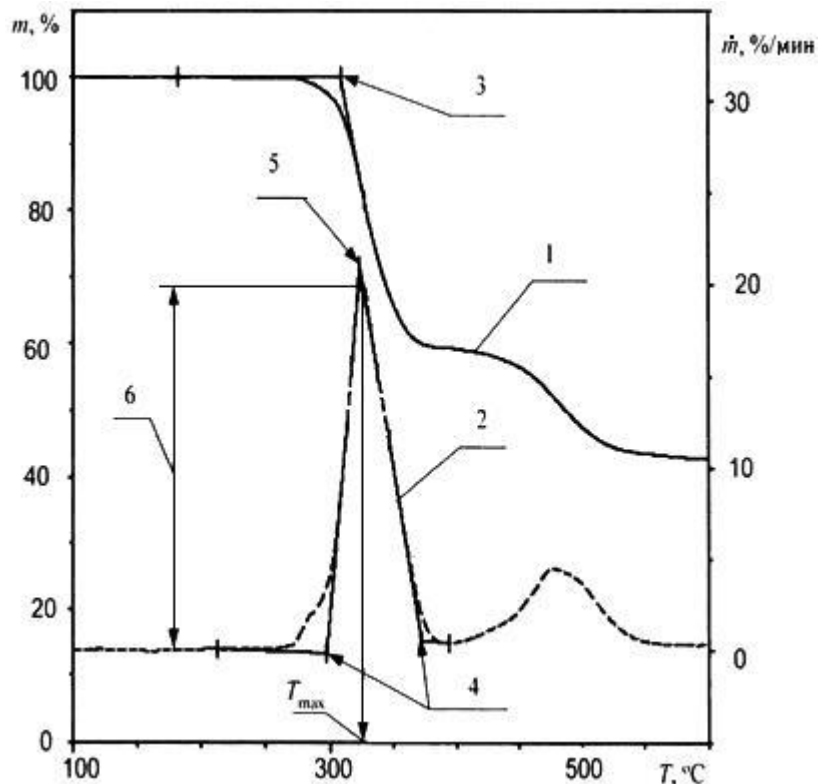
Рисунок В.2 - Схема определения характерных значений потери массы при фиксированных значениях температуры (в координатах "потеря массы - время")



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")

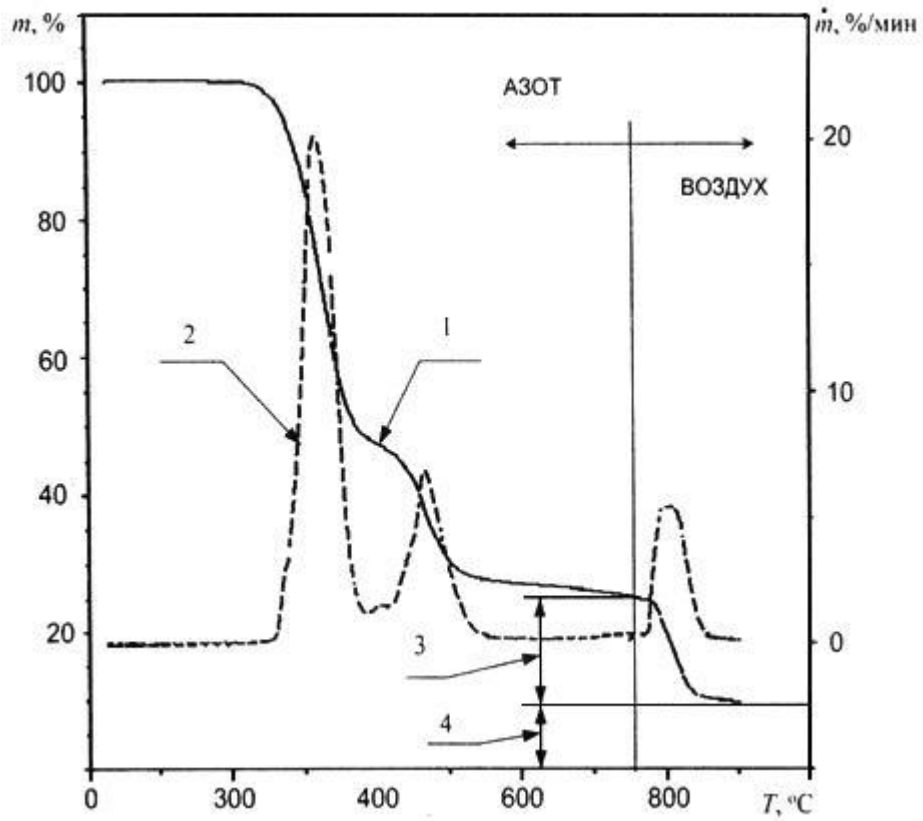
Рисунок В.3 - Схема определения экстраполированных температур (3, 4, 5) по ТГ(1) и ДТГ(2)-кривым



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

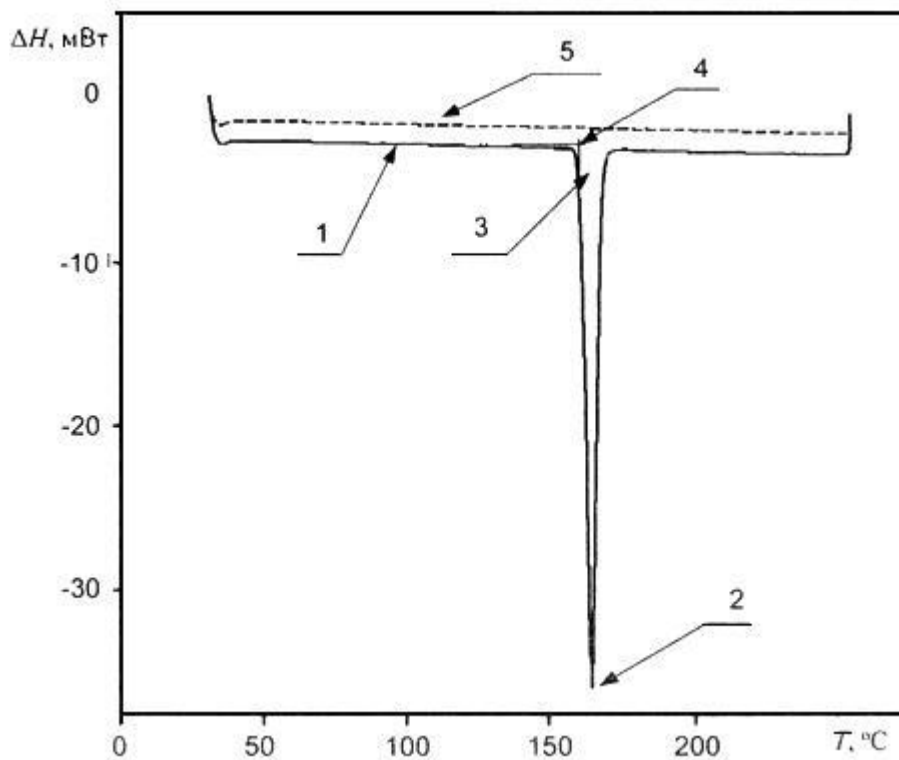
Рисунок В.4 - Схема определения коксового и зольного остатков по термогравиметрической кривой (в координатах "сигнал - температура")



1 - ТГ-кривая; 2 - ДТГ-кривая; 3 - коксовый остаток при 750 $^{\circ}\text{C}$; 4 - зольный остаток при 900 $^{\circ}\text{C}$

Рисунок В.4 - Схема определения коксового и зольного остатков по термогравиметрической кривой (в координатах "сигнал - температура")

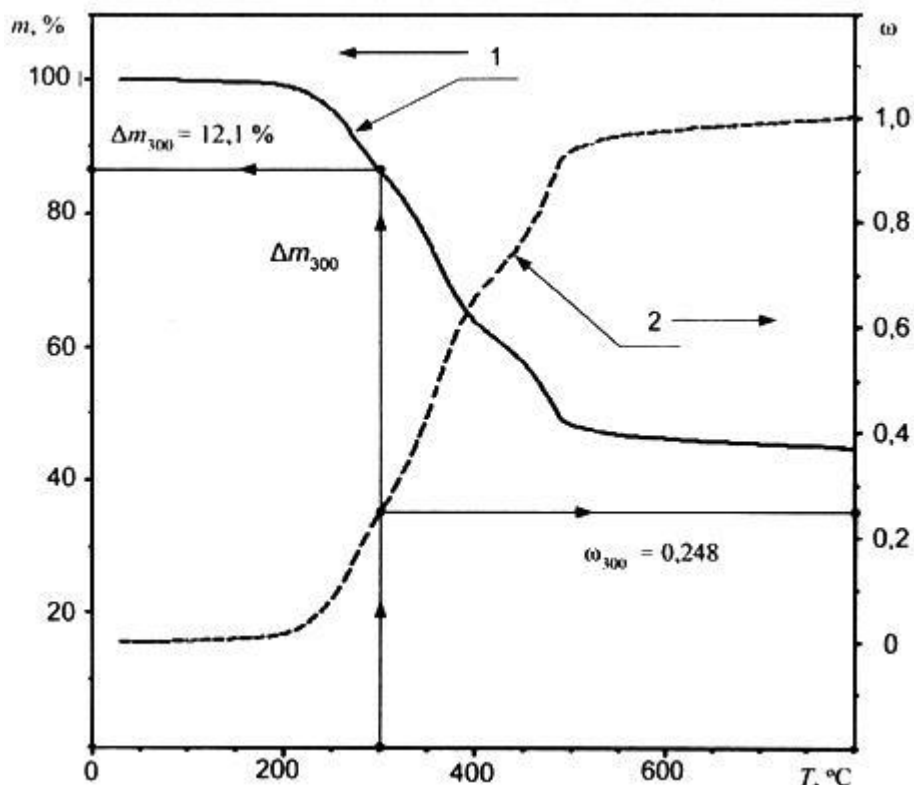
Рисунок В.5 - Схема определения характеристик плавления по ДСК-кривой (в координатах "сигнал - температура")



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

Рисунок В.5 - Схема определения характеристик плавления по ДСК-кривой (в координатах "сигнал - температура")

Рисунок В.6 - Схема определения идентификационных характеристик при фиксированной температуре $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$



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 300 °С

Библиография

- [1] ИСО 11357:1997 "Пластмассы. Дифференциально-сканирующая калориметрия ДСК" (ISO 11357:1997 "Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC)")
- [2] ИСО 11358:1997 "Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Основные 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 Е 1131-98 "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")

