



ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ПНСТ
915—
2024

Пожарная опасность веществ и материалов
СРЕДСТВА ОГНЕЗАЩИТЫ

Идентификация методом термического анализа
(термогравиметрии) с использованием методов
математической статистики

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Институт новых углеродных материалов и технологий» (АО «ИНУМиТ»)

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 22 марта 2024 г. № 17-пнст

Правила применения настоящего стандарта и проведения его мониторинга установлены в ГОСТ Р 1.16—2011 (разделы 5 и 6).

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии собирает сведения о практическом применении настоящего стандарта. Данные сведения, а также замечания и предложения по содержанию стандарта можно направлять не позднее чем за 4 мес до истечения срока его действия разработчику настоящего стандарта по адресу: 119234 Москва, улица Ленинские горы, дом 1, стр. 11 и/или в Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии по адресу: 123112 Москва, Пресненская набережная, дом 10, стр. 2.

В случае отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты» и также будет размещена на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.rst.gov.ru)

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024

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

II

Содержание

1 Область применения1

2 Нормативные ссылки.1

3 Термины и определения2

4 Методы идентификации3

5 Подготовка к испытаниям и их проведение4

6 Обработка результатов испытаний.6

7 Установление идентичности образцов.8

8 Составление протокола идентификации средств огнезащиты9

Приложение А (обязательное) Требования к приборам термического анализа для проведения
идентификации.10

Приложение Б (рекомендуемое) Пример проведения идентификации огнезащитных материалов . . . 11

Приложение В (рекомендуемое) Пример составления протокола идентификации огнезащитного
материала20

Библиография23

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Пожарная опасность веществ и материалов

СРЕДСТВА ОГНЕЗАЩИТЫ

Идентификация методом термического анализа (термогравиметрии)
с использованием методов математической статистики

Fire hazard of substances and materials. Fire protection equipment. Identification by the method of thermal analysis (thermogravimetry) using methods of mathematical statistics

Срок действия — с 2024—05—01
до 2027—05—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает порядок проведения идентификации средств огнезащиты (огнезащитных материалов) методом термического анализа с использованием методов математической статистики в целях выявления соответствия материала образцу-идентификатору.

1.2 Настоящий стандарт распространяется на средства огнезащиты (огнезащитные материалы), применяемые на объектах защиты в соответствии с нормативными документами по пожарной безопасности (далее — вещества, материалы).

Настоящий стандарт предназначен для идентификации огнезащитных материалов (терморасширяющихся, конструктивных материалов, пропиточных составов), для определения достоверности проведения испытаний, исследований и опытов, связанных с определением свойств данных материалов, в частности при процедуре проведения сертификации 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 и подлежащей сертификации в установленном порядке.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 9293 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9980.2 (ISO 1513:2010, ISO 15528:2013) Материалы лакокрасочные и сырье для них. Отбор проб, контроль и подготовка образцов для испытаний

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

ГОСТ Р 8.568 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения

ГОСТ Р 53293—2009 Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа

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 ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный

Издание официальное

1

стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями:

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

3.2

аналитическая идентификация: Отнесение объекта аналитического контроля или его компонентов к конкретному веществу, материалу, классу веществ или материалов.
[ГОСТ Р 52361—2018, статья 40]

3.3

аналитический контроль (объекта): Определение химического состава и в отдельных случаях структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям при их наличии.
[ГОСТ Р 52361—2018, статья 1]

3.4

проба вещества [материала] (объекта аналитического контроля): 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—2018, статья 7]

3.5

кривая нагревания: Запись температуры вещества (образца), помещенного в среду, нагреваемую с регулируемой скоростью, в зависимости от времени.
[ГОСТ Р 53293—2009, пункт 3.5]

3.6

термический анализ; ТА: Группа методов анализа вещества (материала), объединяющая термогравиметрию, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию и ряд других методов.
[ГОСТ Р 53293—2009, пункт 3.6]

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.
[ГОСТ Р 53293—2009, пункт 3.7]

3.8

термогравиметрия по производной: Метод, позволяющий получить первую или вторую производную термогравиметрической кривой по времени или температуре.
[ГОСТ Р 53293—2009, пункт 3.8]

3.9 степень превращения α : Доля вещества (материала), определяемая изменением массы при повышении температуры.

3.10 экстраполированная точка начала процесса: Точка пересечения экстраполированной базовой линии с касательной к точке перегиба низкотемпературной ветви термогравиметрической кривой по производной.

Примечание — Построение касательной производится согласно методу, приведенному в ГОСТ 29127—91 (пункт 9.4.1).

3.11

значимые идентификационные характеристики термического анализа (критерии идентификации): Характеристики термоаналитических кривых, по которым устанавливается идентичность веществ (материалов) и средств огнезащиты.
[ГОСТ Р 53293—2009, пункт 3.14]

3.12

качественные идентификационные характеристики термического анализа: Характеристики ТА-кривых, которые дополняют информацию о процессе разложения.
[ГОСТ Р 53293—2009, пункт 3.15]

3.13

холостой опыт: Проведение процедуры анализа вещества или материала объекта аналитического контроля без аналитической пробы или с холостой пробой.
[ГОСТ Р 52361—2018, статья 32]

3.14 морфология: Совокупная характеристика объекта, включающая в себя размер, форму, пространственную организацию.

3.15 объект идентификации: Образцы материалов, изделий, веществ, относящихся к средствам огнезащиты.

3.16 идентификатор: Объект, впервые прошедший термоаналитический анализ, для которого получены идентификационные характеристики.

4 Методы идентификации

4.1 Идентификацию проводят с использованием инструментального метода термогравиметрического анализа.

4.2 Перед проведением процедуры идентификации средства огнезащиты проводят анализ предоставленной сопроводительной технической документации, которая должна содержать наименование средства огнезащиты, данные об изготовителе, показатели назначения и другие основные показатели, принадлежность к определенной партии и иные характеристики.

4.3 Перед проведением процедуры идентификации оценивают визуально (при восприятии внешнего вида объекта с помощью зрения) соответствие внешнего вида образца, который включает в себя форму, цвет (окраску), состояние поверхности, целостность, данным, приведенным в технической документации на идентифицируемое средство огнезащиты. Дальнейшую процедуру идентификации методом термического анализа проводят при отсутствии явных расхождений в оценке внешнего вида идентифицируемого образца относительно данных указанной технической документации.

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

- термогравиметрический (ТГ);
- термогравиметрический по производной (ДТГ).

4.5 Идентификацию с применением методов термического анализа проводят в два этапа:

- создание образца идентификатора — получение первичных идентификационных термоаналитических характеристик в результате проведения испытаний с использованием статистических методов обработки и вычисления средних величин и дисперсий.

Примечание — Первичную идентификацию рекомендуется проводить при исследовании (испытании), сертификационных испытаниях (требования [1], статья 147, пункты 3, 9, 16, 17), а также при выпуске продукции;

- установление идентичности (тождественности) испытываемого объекта идентификатору на основе сравнения дисперсий и средних величин значимых характеристик термического анализа с исполь-

зованием статистических критериев: Фишера F и t -критерия Стьюдента (сравнительная идентификация).

Примечание — Сравнительную идентификацию рекомендуется проводить при инспекционном контроле, строительно-технической экспертизе объектов.

5 Подготовка к испытаниям и их проведение

5.1 Образцы для проведения испытаний отбирают согласно соответствующим стандартам или техническим условиям, в которых обязательной нормой является порядок отбора образцов (например, для лакокрасочных материалов — по ГОСТ 9980.2).

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

Примечания

1 Вначале проводят визуальное сравнение образцов идентификатора и исследуемого объекта. Если исследуемый образец представляет собой гетерогенную смесь разнородных материалов, а образец идентификатора однороден, необходимо тщательно отделить посторонние примеси. В случае если и исследуемый образец, и идентификатор представляют 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 неоднородных материалов проводят усреднение пробы, т. е. ее зернистость и объем уменьшают размельчением и последующим квартованием общего объема пробы на части.

3 В случае штукатурных огнезащитных составов на основе минерального вяжущего, целевых добавок и армирующего волокна следует подвергать процедуре идентификации огнезащитное покрытие, полученное после смешивания штукатурного огнезащитного состава с водой с последующей выдержкой по времени до полного высыхания.

4 В случае огнезащитных составов, представляющих собой двух- (и более) упаковочные материалы (например, эпоксидные, полиуретановые, полисилоксановые составы, включающие основу, отвердитель и в ряде случаев ускоритель отверждения) следует подвергать процедуре идентификации огнезащитное покрытие, полученное после смешивания указанных частей материала и полного отверждения полученной композиции.

5 В случае материалов, применяемых совместно при комбинированном способе огнезащиты, идентификации подвергают каждый отдельный материал.

5.3 Массу, форму и размер навески образцов для испытаний выбирают в зависимости от типа используемого прибора, при этом указанные характеристики образцов фиксируются в протоколе в соответствии с приложением В.

5.4 Рекомендуемые характеристики навесок для некоторых видов веществ (материалов) — по ГОСТ Р 53293—2009 (подраздел 5.4).

5.5 Перед испытаниями проводят калибровку прибора на стандартных образцах в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53293—2009 (подраздел 5.5).

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

5.6 Оценку погрешности калибровочных экспериментов осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 53293—2009 (подразделы 5.6, 5.7).

5.7 Перед испытаниями необходимо изучить возможные источники систематических погрешностей и учесть их влияние (например, дрейф базовой линии 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, максимальную температуру анализа. При проведении «холостых» опытов следует учесть факторы, влияющие на характер термоаналитических кривых (например, вспучивание, расслоение или резкое изменение размеров навески образца в процессе нагревания и т. п.).

5.8 Нагревание образца проводят в динамической окислительной (воздух) или инертной (для коксующихся материалов и средств огнезащиты на органической основе) атмосфере газа.

Примечания

1 Испытания образцов средств огнезащиты, состоящих из веществ (материалов), разлагающихся с высокими скоростями потери массы (например, материалы с высоким содержанием горючих полимерных связующих), проводят в инертной атмосфере.

2 Температуру смены атмосферы определяют для каждого материала индивидуально.

3 Скорость газа во время испытаний от 50 до 100 мл/мин.

4 Требования к газу по ГОСТ 29127 (например, азот особой чистоты по ГОСТ 9293).

5.9 Количество проводимых параллельных испытаний определяют по ГОСТ Р 53293—2009 (подраздел 5.10).

5.10 Рекомендуемое количество параллельных испытаний для каждой пробы — не менее трех.

Примечание — Если при проведении трех параллельных измерений одно из измерений определяется как статистический выброс, необходимо провести еще два дополнительных измерения.

Если необходимо собрать образцы с большой морфологически неоднородной поверхности (например, с участками с различными температурами и влажностью), обработанной одним огнезащитным составом, следует выделять части с подобной морфологией и из каждой части брать пять-шесть проб. Испытания этих проб допускаются считать параллельными измерениями.

5.11 Рекомендуемые основные условия проведения весовых испытаний:

- начальная температура — от 25 °С до 30 °С;

- скорость нагревания — 20 °С/мин, точность измерения $\pm 10\%$;

- атмосфера — инертный газ или воздух с расходом от 50 до 100 мл/мин (рекомендуемая температура переключения газа в случае материалов с высоким содержанием полимерных связующих от 750 °С до 850 °С);

- конечную температуру определяют окончанием процесса деструкции исследуемого вещества, что следует из завершения потери массы исследуемым образцом (для большинства объектов идентификации конечная температура не превышает 1000 °С); конечная температура может быть определена по данным «холостого» опыта (см. 5.7) и распространена на всю серию параллельных измерений.

Примечания

1 О допустимой точности измерения температуры термоаналитическим оборудованием см. приложение А (пункт А.1.4).

2 Для получения качественных идентификационных характеристик рекомендуется проведение испытаний в атмосфере воздуха (смеси азота и кислорода с объемным отношением 79:21).

3 Допускается проведение испытаний при скоростях нагрева менее 20 °С/мин.

5.12 Характеристики по данным термического анализа

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

5.12.2 Качественные характеристики ТА:

а) интервалы температур, внутри которых происходят процессы деструкции [по ТГ-кривым и термогравиметрическим кривым по производной (ДТГ-кривым)].

Примечание — В этих интервалах формируются численные массивы данных, характеризующие исследуемый(ые) процесс(ы);

б) экстраполированные значения температуры начала термоаналитических эффектов.

Примечание — Такой температурой является температура начала изменения массы. Пример определения температуры начала термолитического процесса представлен в приложении Б (пункт Б.1).

5.12.3 Значимые идентификационные характеристики ТА

Значимыми характеристиками являются численные зависимости изменения массы от температуры и времени (выбранный массив данных с постоянным шагом по температуре), полученные в результате термогравиметрического эксперимента, с использованием программного обеспечения прибора термического анализа. Эти данные представляют собой независимое единичное измерение. Для проведения дальнейшей статистической обработки проводят серию параллельных экспериментов (подробнее см. 6.1.2.2).

Примечание — Все современные приборы ТА позволяют получать указанные в 5.12.3 данные; для формирования массива данных выбирают температурный интервал, одинаковый для идентификатора и сравнива-

емого образца; размер массива определяется шагом по температуре; шаг выбирают так, чтобы количество точек в интервале имело представительную выборку, характеризующую процесс (см. пункт Б.8, приложение Б). Примеры формирования обрабатываемого массива данных представлены в приложении Б (пункт Б.2).

6 Обработка результатов испытаний

6.1 Формирование массива экспериментальных данных

6.1.1 Определение начальной температуры (времени) процесса термодеструкции

Как указано в 5.13.2, температура (время) начала деструкции отвечает началу изменения массы и может быть принята за точку начала процесса, т. е. нулевую точку. Определение значения температуры (времени) начала деструкции проводят согласно рисунку Б.1 приложения Б.

6.1.2 В целях упрощения расчетов формирование массива данных проводят путем перехода к безразмерным величинам.

6.1.2.1 Основной сигнал в виде числовых данных изменения массы, времени и температуры (см. приложение Б, таблицу Б.1) преобразуют в безразмерную величину — степень превращения α_i , по формуле

$$\alpha_i = (w_0 - w_\tau) / (w_0 - w_k), \quad (1)$$

где w_0 — процент изменения массы в принятой нулевой точке;

w_τ — текущее изменение массы;

w_k — процент конечного изменения массы.

Примечание — Степень превращения изменяется в интервале от 0 до 1.

6.1.2.2 Каждое независимое единичное измерение характеризуют набором из m -значений степени превращения α_{ij} и T , °С, — температуры достижения данной степени превращения. Здесь m ($j = 1, 2, \dots, m$) — количество точек, выбранных в исследуемом температурном интервале. Объем выборки (серии независимых единичных измерений) определяют числом параллельных экспериментов n ($i = 1, 2, \dots, n$), из которого следует число степеней свободы $f = n - 1$ для нахождения значений статистических характеристик. Серия измерений характеризует процесс деструкции исследуемого объекта со статистической точки зрения. Аналогичную серию измерений проводят для идентификатора (эталоны).

6.1.2.3 Дальнейшую обработку массива данных, включающих значения степени превращения α_{ij} при соответствующей температуре, проводят согласно 6.3.

Примечание — Обработку рекомендуется проводить с использованием программы для работы с электронными таблицами.

6.2 Формирование массива данных для идентификации

6.2.1 Массивы данных идентификатора и исследуемого образца представляют в виде столбцов, количество n_j которых определяется числом параллельных измерений.

Примечание — Изначально таблица содержит три или более столбцов, содержащих значения массы w_{ij} , а также столбцы с величинами времени и температуры (см. приложение Б, таблицу Б.1).

6.2.2 Число строк m_j в таблице определяют количеством точек в числовом массиве, полученным с ТА прибора, т. е. температурным интервалом (см. 5.12.3).

Примечание — В дальнейшем, используя полученные безразмерные величины α и значения температуры T , формируют таблицу (см. Приложение Б, таблицу Б.2).

6.3 Первым этапом идентификации является определение сходимости (повторяемости) серии из n -результатов независимых измерений. Эту процедуру проводят для образца и эталона отдельно. Определяют прецизионность, т. е. степень близости друг к другу результатов независимых параллельных измерений. Если статистический анализ показывает, что какое-то из единичных измерений является статистическим выбросом (грубой ошибкой), то это измерение исключают из дальнейшего рассмотрения. Процедура определения сходимости (повторяемости) включает сравнение численных значений параллельных измерений со средним значением для всей серии измерений.

6.3.1 Для сравнения численных значений рассчитывают среднее значение степени превращения α_j в каждой строке m программы для работы с электронными таблицами по формуле

$$\bar{\alpha}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{ij}. \quad (2)$$

6.3.2 Для выявления расхождений между независимыми измерениями проводят следующую процедуру: рассчитывают разность α_{ij} и $\bar{\alpha}_j$, которые беспорядочно рассеяны вокруг нулевого значения в случае сходимости (повторяемости) измерений, по формуле

$$d_{ij} = (\alpha_{ij} - \bar{\alpha}_j). \quad (3)$$

Разность d_{ij} является выборочным значением из генеральной совокупности степеней превращения (т. е. для $n \rightarrow \infty$). Генеральное среднее значение нормально распределенной разности d_{ij} по формуле (3) имеет нулевое значение. Следовательно, необходимо показать, значительно или незначительно среднее выборочное значение отличается от нуля (см. приложение Б, таблицу Б.2 и рисунок Б.3). Набор значений дисперсий S_j^2 для j -величин степеней превращения рассчитывают по формуле

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\alpha_{ij} - \bar{\alpha}_j)^2. \quad (4)$$

6.3.3 Далее рассчитывают среднюю разность d_j для каждого единичного измерения по формуле

$$d_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m d_{ij}. \quad (5)$$

Разность d_j является выборочной характеристикой независимого единичного измерения, как и его дисперсия S_d^2 и среднеквадратичное (стандартное) отклонение (СКО) S_d . Эти характеристики отражают статистику каждого измерения.

Из формулы (4) получают набор из m -значений дисперсий, среднюю величину которых рассчитывают по формуле

$$S_d^2 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m S_j^2. \quad (6)$$

Дисперсия S_d^2 характеризует отклонение всех d_j от нуля.

Среднее значение стандартного отклонения рассчитывают по формуле

$$S_d = \sqrt{S_d^2}. \quad (7)$$

Отклонение среднего d_j от ожидаемого нулевого значения рассчитывают по формуле

$$t_d = \frac{|d_j|}{S_d} \sqrt{n}, \quad (8)$$

где t_d — экспериментальное значение критерия Стьюдента, который характеризует среднюю разность d_j для каждого единичного измерения;

S_d — среднеквадратичное (стандартное) отклонение, определяемое из общего среднего значения дисперсии степеней превращения;

n — количество параллельных измерений.

В формуле (8) среднюю разность берут по модулю, т. к. критерий Стьюдента может быть только положительным. Значения дисперсии для α и d одинаковы, что вытекает из свойств дисперсий, как суммы квадратов отклонений. Если экспериментальное значение $t_d > t$ ($P = 95\%$, $f = n - 1$), то данное измерение считают статистическим выбросом и в дальнейшем не рассматривают. Здесь t — критическое значение критерия Стьюдента при доверительной вероятности $P = 95\%$, f — число степеней свободы,

n — число измерений. В этом случае процедуру проверки сходимости (повторяемости) проводят дополнительно для серии измерений без учета статистического выброса. Если проведено три параллельных измерения и одно из них является статистическим выбросом, то следует поступить согласно 5.10, т. е. провести еще два дополнительных измерения. Расчет t -критерия должен показать сходимость (повторяемость) измеренных величин в серии испытаний, как для идентификатора, так и для анализируемого объекта (см. приложение Б, рисунки Б.2 и Б.3).

Если $t_d < t(P = 95\%, f = n - 1)$ для всех значений разностей, массив экспериментальных данных считается однородным и может быть использован в процедуре идентификации.

Критические значения критерия Стьюдента приведены в приложении Б (таблица Б.4).

7 Установление идентичности образцов

7.1 После проверки сходимости (повторяемости) в каждой серии измерений формируют два набора средних степеней превращения: $\bar{\alpha}_j(1)$ — средняя степень превращения для значения j идентификатора при данной температуре, $\bar{\alpha}_j(2)$ — средняя степень превращения для значения j испытуемого объекта [см. 6.3.1, формулу (2)]. Значения $\bar{\alpha}_j(1)$ и $\bar{\alpha}_j(2)$ характеризуются набором дисперсий

$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\alpha_{ij} - \bar{\alpha}_j)^2$ [см. 6.3.2, формулу (4)]. Далее суммируют эти величины и определяют среднее значение дисперсий $S_d^2(1)$ для идентификатора и аналогично $S_d^2(2)$ для испытуемого объекта.

Определяют, принадлежат ли эти измерения к одной генеральной совокупности. Для этого находят дисперсионное отношение $S_d^2(1)$ и $S_d^2(2)$. Дисперсионное отношение определяет величину критерия Фишера:

$$F_{exp} = \frac{S_d^2(1)}{S_d^2(2)}. \quad (9)$$

В числителе формулы (9) присутствует значение дисперсии с наибольшей величиной, т. е. $F_{exp} > 1$. Если $F_{exp} < F(P = 95\%; f_1 = n_1 - 1; f_2 = n_2 - 1)$, то сравниваемые массивы данных относятся к одной генеральной совокупности. Здесь $P = 95\%$ доверительная вероятность, f_1 и f_2 — числа степеней свободы дисперсий идентификатора и испытуемого образца, а n_1 и n_2 — количество измерений для каждого объекта. Тогда общее среднее значение дисперсии для сравниваемых массивов данных рассчитывают по формуле

$$\bar{S}_d^2(1,2) = \frac{[S_d^2(1)(n_1 - 1) + S_d^2(2)(n_2 - 1)]}{n_1 + n_2 - 2}. \quad (10)$$

Значения критерия Фишера приведены в приложении Б (таблица Б.5).

7.2 Идентификацию двух испытуемых объектов (идентификатора и поступившего на испытания объекта) проводят на основе сравнения двух наборов средних значений степеней превращения $\bar{\alpha}_j(1)$ и $\bar{\alpha}_j(2)$ (см. приложение Б, рисунок Б.4).

Рассчитывают разность $d_j(1,2) = \bar{\alpha}_j(2) - \bar{\alpha}_j(1)$ и вычисляют общее среднее значение разности

$$d(1,2) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m d_j(1,2)$$

7.2.1 Значение общего среднего СКО (стандартного отклонения) для средних значений степеней превращения $\alpha(1)$ и $\alpha(2)$ рассчитывают по формуле (7) из общего среднего значения дисперсии $\bar{S}_d^2(1,2)$, определяемого по формуле (10).

7.2.2 Находят экспериментальное значение критерия Стьюдента (см. 6.3.3). Значение критерия Стьюдента рассчитывают по формуле

$$t_{d(1,2)} = \frac{|d_{1,2}|}{S_d(1,2)} \sqrt{n}, \quad (11)$$

где n — объем выборки, т. е. число параллельных измерений образца идентификатора.

При анализе двух независимых объектов степень свободы определяется как $f = (n_1 + n_2 - 2)$, где n_1 и n_2 — выборки сравниваемых величин, т. е. идентификатора и испытуемого объекта. Сравнивают полученное экспериментальное значение критерия Стьюдента с его критическим значением при данном числе степеней свободы и выбранной вероятности.

7.2.3 Строят графическую зависимость $\alpha(d_j)$ от T , °C, как иллюстрацию процедуры (см. приложение Б, рисунок Б.4). Далее делают заключение о значительности/незначительности расхождений данных для образца и идентификатора. Если экспериментальное значение $t_d > t$ ($P = 95\%$, $f = n_1 + n_2 - 2$), образцы не идентичны, при $t_d < t$ ($P = 95\%$, $f = n_1 + n_2 - 2$) образцы одинаковы.

Примечание — Возможность создать серию единичных независимых экспериментов для идентификатора и исследуемого объекта позволяет однозначно определить значительность/незначительность расхождения между ними. Природа объектов не влияет на результат формально-статистического анализа.

7.3 Влияние условий эксперимента на результаты идентификации

7.3.1 Изменение шага по температуре в массиве данных

Изменение массы может быть представлено в выбранном температурном интервале с различным шагом по температуре. Необходимо, чтобы такая возможность присутствовала в программе обработки данных используемого прибора. В приложении Б (таблица Б.6) показано, как следует выбирать шаг по температуре, позволяющий создать репрезентативную выборку при оптимальном числе точек.

7.3.2 Влияние скорости нагрева

Проведение испытаний с высокими скоростями нагрева (15—20 °C/мин) существенно сокращает время эксперимента. Однако при высоких скоростях нагрева существует вероятность изменения механизма термодеструкции, что может привести к некорректной идентификации. В приложении Б (рисунок Б.5) показано, как следует определять влияние изменения скорости нагрева на процесс термолитиза.

8 Составление протокола идентификации средств огнезащиты

Протокол первичной идентификации должен содержать следующие разделы:

- сведения об организации, в которой проводилась идентификация (здесь же указывают дату проведения испытаний);
- детальное описание исследуемых образцов;
- подробное представление оборудования, используемого для испытаний;
- описание пробоподготовки образцов для исследования;
- представление графических результатов эксперимента и определения нулевой точки отсчета;
- определение сходимости (повторяемости) результатов параллельных измерений для исследуемых образцов;
- идентификацию анализируемого образца;
- выводы и заключение.

Пример составления протокола представлен в приложении В.

**Приложение А
(обязательное)**

Требования к приборам термического анализа для проведения идентификации

А.1.1 Для проведения идентификации методами термического анализа применяют:

- приборы, внесенные в Госреестр средств измерений и имеющие сертификат об утверждении типа средств измерений, и действующее свидетельство о поверке.
- модульные термоанализаторы и дериватографы, аттестованные как испытательное оборудование согласно ГОСТ Р 8.568 и имеющие действующий протокол о поверке.

А.1.2 Для идентификации применяют автоматизированные приборы термического анализа, имеющие соответствующее программное обеспечение для обработки результатов, следующих типов:

- модульные, в которых применяется только метод ТГ;
- совмещенные, в которых разные методы (ТГ, дифференциального термического анализа или дифференциальной сканирующей калориметрии) реализуются одним прибором;
- с горизонтальным или вертикальным размещением реакционных камер и механизмов весов;
- одно- или двухчашечные.

А.1.3 Необходимо, чтобы программное обеспечение позволяло получать представление измеряемого сигнала (ТГ) в виде зависимости «сигнал — температура» или «сигнал — время», а также представление результатов измерений в виде цифровых текстовых файлов.

А.1.4 Требования к термовесовым устройствам:

- взвешивание образца следует проводить с точностью $\pm 0,1$ мг или точнее;
- температурный диапазон нагревания — от комнатной температуры до не менее 1000 °С;
- погрешность измерения температуры — не более 2 °С;
- скорость нагревания — от 5 до 50 °С/мин (точность измерения ± 10 %);
- возможность осуществлять контроль атмосферы на входе в реакционную камеру и на выходе из нее;
- возможность устанавливать расход продувочного газа с регулировкой ± 10 %.

Приложение Б (рекомендуемое)

Пример проведения идентификации огнезащитных материалов

В данном приложении представлен пример проведения идентификации двух огнезащитных материалов (ОЗМ) — ОЗМ1 и ОЗМ2 — с использованием положений настоящего стандарта, изложенных в разделах 5, 6 и 7.

Образцы сравнения ОЗМ1 и ОЗМ2 — терморасширяющиеся (вспучивающиеся) огнезащитные покрытия на вододисперсионной основе (огнезащита металлических конструкций в закрытых помещениях).

ОЗМ1 и ОЗМ2 отличаются составом и технологией получения.

Образцы для испытаний готовят из покрытий стандартной толщины ($\delta_0 = 1\text{--}1,5$ мм) прессованием или прокаткой до толщины от 0,2 до 0,3 мм и последующей нарезкой. Уменьшение толщины необходимо для того, чтобы исключить вытекание вспучивающейся массы ОЗМ из тигля при нагревании образца.

Проводят две серии термогравиметрических испытаний в температурном интервале от 30 °С до 650 °С по пять параллельных измерений в каждой серии. Эксперименты проводят в динамической воздушной атмосфере со скоростью потока от 50 до 70 мл/мин и при скорости нагревания 20 °С/мин. Держатели образца — платиновые тигли.

По представленной ниже процедуре возможно идентифицировать пару любых ОЗМ, в т. ч. средств конструктивной огнезащиты (идентификатор — образец), если для них могут быть получены термогравиметрические кривые в представительном интервале температур (см. Б.6).

Б.1 Температура начала термолитиза, выбор температурного интервала деструкции

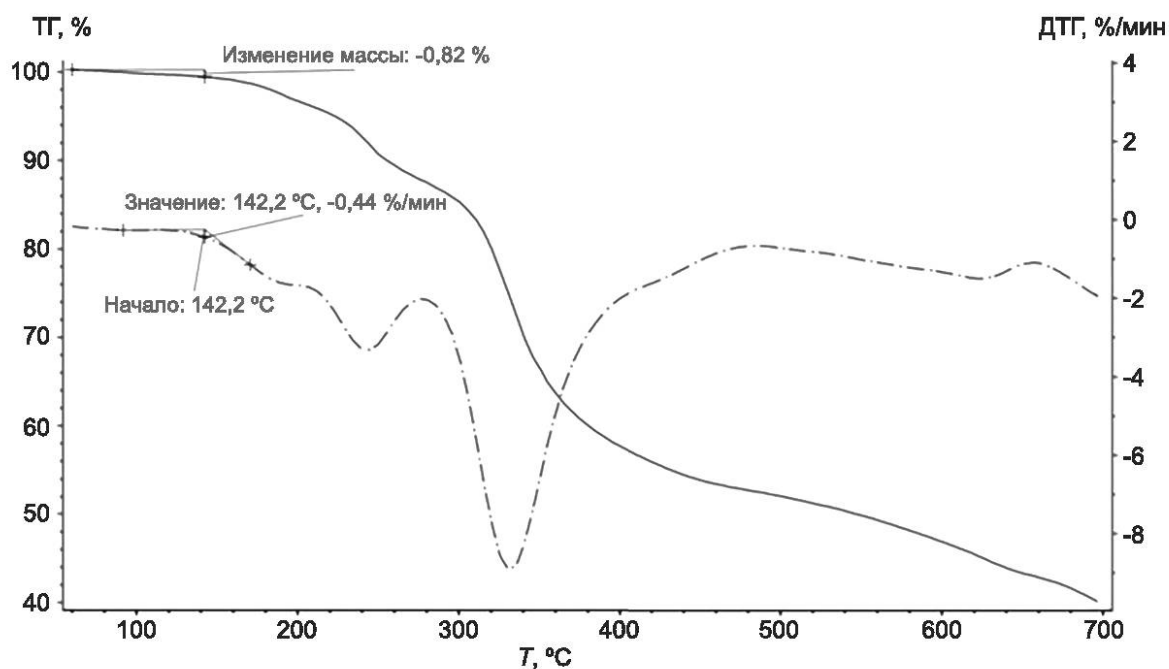


Рисунок Б.1 — Определение температуры начала процесса

На рисунке Б.1 представлены типичные термоаналитические кривые процесса термолитиза вспучивающегося ОЗМ1 — кривые изменения массы (ТГ-кривая), %, и скорости изменения массы (ДТГ-кривая), %/мин, как функции температуры. Экстремумы кривой ДТГ направлены к оси температур, т. к. наблюдается уменьшение массы. Для определения температуры начала процесса необходимо найти точку пересечения экстраполированной базовой линии с касательной к точке перегиба низкотемпературной ветви ДТГ-кривой (см. ГОСТ 29127) в области от 100 °С до 250 °С. Этой точке соответствует температура начала процесса и изменения массы и скорости ее изменения. Эта процедура в термоаналитической практике соответствует определению температуры «onset» (начало). Программное обеспечение всех современных приборов ТА включает опцию определения этой температуры.

Окончание процесса коксообразования происходит при 650 °С. При этой температуре ДТГ кривая переходит в базовую линию.

Полученные данные для каждого параллельного измерения трансформируются в текстовые (цифровые) файлы (пять файлов по числу параллельных экспериментов), используя программные возможности прибора ТА. Данные этих пяти файлов переносят на лист 1 электронных таблиц. Таким образом формируют файл исходных данных (см. Б.2).

Б.2 Формирование электронных таблиц

Полученные данные для каждого параллельного измерения трансформируются в текстовые (цифровые) файлы (пять файлов по числу параллельных экспериментов), используя программные возможности прибора ТА. Данные этих пяти файлов переносятся на лист 1 электронных таблиц. Так формируется файл исходных данных.

В таблице Б.1 представлен файл исходных данных (серия параллельных измерений) термогравиметрических испытаний ОЗМ1, а также фрагмент полученных данных. Не показаны данные *time1*—5 для одного из параллельных экспериментов.

Т а б л и ц а Б.1 — Изменение массы *w*, %, и времени *time*, мин, в заданном интервале температур *T*, °С

<i>T</i> , °С	<i>w1-1</i>	<i>w1-2</i>	<i>w1-3</i>	<i>w1-4</i>	<i>w1-5</i>	<i>time1-1</i>	<i>time1-2</i>	<i>time1-3</i>	<i>time1-4</i>
155	99,5	99,4	99,5	98,87	100,66	6,1	6,1	6,1	6,24
160	99,4	99,3	99,4	98,74	100,53	6,3	6,3	6,3	6,43
165	99,3	99,2	99,3	98,62	100,39	6,5	6,5	6,5	6,62
170	99,1	99	99,1	98,45	100,17	6,7	6,7	6,7	6,81
175	99	98,9	99	98,23	99,92	6,9	6,9	6,9	7
180	98,8	98,6	98,8	97,96	99,6	7,1	7,1	7,1	7,2
185	98,6	98,4	98,6	97,62	99,22	7,3	7,3	7,3	7,4
190	98,2	98,1	98,2	97,23	98,84	7,5	7,5	7,5	7,6
195	97,8	97,8	97,8	96,79	98,44	7,7	7,7	7,7	7,8
200	97,4	97,4	97,4	96,29	98,04	8	8	8	8,01
205	97	97,1	97	95,8	97,59	8,2	8,2	8,2	8,22
210	96,6	96,7	96,6	95,36	97,16	8,4	8,4	8,4	8,43
215	96,3	96,3	96,3	94,96	96,73	8,6	8,6	8,6	8,65
220	95,8	95,8	95,8	94,56	96,25	8,8	8,8	8,8	8,87
225	95,2	95	95,2	94,12	95,74	9,1	9,1	9,1	9,1
230	94,3	94,1	94,3	93,49	94,9	9,3	9,3	9,3	9,32
235	93,3	93,2	93,3	92,68	94,04	9,5	9,5	9,5	9,55
240	92,2	91,9	92,2	91,82	93,18	9,8	9,8	9,8	9,78
245	91,2	90,7	91,2	91,06	92,31	10	10	10	10,02
250	90,3	89,8	90,3	90,27	91,64	10,2	10,2	10,2	10,26
255	89,6	89,1	89,6	89,76	91,06	10,5	10,5	10,5	10,49
260	89	88,5	89	89,22	90,59	10,7	10,7	10,7	10,73
265	88,5	88,1	88,5	88,68	90,15	11	11	11	10,98
270	88,1	87,6	88,1	88,21	89,65	11,2	11,2	11,2	11,22
275	87,7	87,2	87,7	87,85	89,28	11,5	11,5	11,5	11,46
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
650	42,7	42	42,7	43,27	44,15	30,4	30,4	30,4	30,4

Примечание — *w1-i* — % массы к данной температуре, *time1-i* — время (мин) достижения данной температуры от начала исследования образца (цифра 1 соответствует объекту ОЗМ1, *i* — номер параллельного эксперимента в серии).

Проводят пять параллельных испытаний. Массив данных формируется в интервале температур от 155 °С до 650 °С с шагом 5°, всего 99 точек. За начало процесса принимают температуру 155 °С, кратную 5. Аналогичная таблица формируется для образца ОЗМ2.

В пункте Б.3 приведен расчет значений степеней превращения согласно формуле (1).

Б.3 Расчет значений степеней превращения

В таблице Б.2 представлены степени превращения α образца ОЗМ1. Значения рассчитаны по данным таблицы Б.1 (w_0 — при 155 °С, w_k — при 650 °С).

Т а б л и ц а Б.2 — Зависимость степеней превращения α от температуры T , °С, для образца ОЗМ1

T , °С	α_{1-1}	α_{1-2}	α_{1-3}	α_{1-4}	α_{1-5}	α_{1-av}
155	0	0	0	0	0	0
160	0,001761	0,001742	0,001761	0,002338	0,0023	0,00198
165	0,003521	0,003484	0,003521	0,004496	0,004778	0,00396
170	0,007042	0,006969	0,007042	0,007554	0,008671	0,007456
175	0,008803	0,008711	0,008803	0,011511	0,013095	0,010184
180	0,012324	0,013937	0,012324	0,016367	0,018758	0,014742
185	0,015845	0,017422	0,015845	0,022482	0,025482	0,019415
190	0,022887	0,022648	0,022887	0,029496	0,032207	0,026025
195	0,02993	0,027875	0,02993	0,03741	0,039285	0,032886
200	0,036972	0,034843	0,036972	0,046403	0,046363	0,040311
205	0,044014	0,04007	0,044014	0,055216	0,054327	0,047528
210	0,051056	0,047038	0,051056	0,063129	0,061936	0,054843
215	0,056338	0,054007	0,056338	0,070324	0,069545	0,06131
220	0,065141	0,062718	0,065141	0,077518	0,078039	0,069711
225	0,075704	0,076655	0,075704	0,085432	0,087064	0,080112
230	0,091549	0,092334	0,091549	0,096763	0,101929	0,094825
235	0,109155	0,108014	0,109155	0,111331	0,117147	0,11096
240	0,128521	0,130662	0,128521	0,126799	0,132366	0,129374
245	0,146127	0,151568	0,146127	0,140468	0,147761	0,14641
250	0,161972	0,167247	0,161972	0,154676	0,159618	0,161097
255	0,174296	0,179443	0,174296	0,163849	0,169881	0,172353
260	0,184859	0,189895	0,184859	0,173561	0,178199	0,182275
265	0,193662	0,196864	0,193662	0,183273	0,185985	0,190689
270	0,200704	0,205575	0,200704	0,191727	0,194833	0,198709
275	0,207746	0,212544	0,207746	0,198201	0,20138	0,205524
280	0,214789	0,219512	0,214789	0,203957	0,20952	0,212513
...	...	...	...	...	...	
645	0,994718	0,996516	0,994718	0,996583	0,995399	0,995587
650	1	1	1	1	1	1

Примечание — α_{1-i} — степень превращения (цифра 1 соответствует объекту ОЗМ1, i — номер параллельного эксперимента в серии); α_{1-av} [$\alpha_{(1)}$] — среднее значение степени превращения для всех экспериментов объекта ОЗМ1, рассчитанное по формуле (2).

Аналогичная таблица рассчитывается для образца ОЗМ2.

Б.4 Для выявления расхождений между независимыми измерениями проводят проверку сходимости (повторяемости) экспериментальных значений d_i согласно 6.3.3 для объекта ОЗМ1.

Таблица Б.3 — Зависимость разностей $d_{ij} = \alpha_{ij} - \bar{\alpha}_j$ и дисперсий от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$d1-1$	$d1-2$	$d1-3$	$d1-4$	$d1-5$	$Disp1d$
155	0	0	0	0	0	0
160	–0,00022	–0,00024	–0,00022	0,0003577	0,00032	$9,595E - 08$
165	–0,00044	–0,00048	–0,00044	0,0005362	0,000818	$3,920E - 07$
170	–0,00041	–0,00049	–0,00041	$9,832E - 05$	0,001215	$5,164E - 07$
175	–0,00138	–0,00147	–0,00138	0,001326	0,002911	$4,055E - 06$
180	–0,00242	–0,0008	–0,00242	0,001624	0,004016	$7,777E - 06$
185	–0,00357	–0,00199	–0,00357	0,00306682	0,006067	$1,892E - 05$
190	–0,00314	–0,00338	–0,00314	0,003471238	0,006182	$2,033E - 05$
195	–0,00296	–0,00501	–0,00296	0,004524297	0,006399	$2,600E - 05$
200	–0,00334	–0,00547	–0,00334	0,006092234	0,006053	$3,148E - 05$
205	–0,00351	–0,00746	–0,00351	0,007687757	0,006799	$4,641E - 05$
210	–0,00379	–0,0078	–0,00379	0,008286208	0,007093	$5,214E - 05$
215	–0,00497	–0,0073	–0,00497	0,009013345	0,008235	$6,296E - 05$
220	–0,00457	–0,00699	–0,00457	0,007806639	0,008328	$5,524E - 05$
225	–0,00441	–0,00346	–0,00441	0,005319776	0,006952	$3,185E - 05$
230	–0,00328	–0,00249	–0,00328	0,001937682	0,007104	$2,047E - 05$
235	–0,00181	–0,00295	–0,00181	0,000370507	0,006187	$1,340E - 05$
240	–0,00085	0,001288	–0,00085	–0,00257519	0,002992	$4,674E - 06$
245	–0,00028	0,005158	–0,00028	–0,0059424	0,001351	$1,597E - 05$
250	0,000875	0,00615	0,000875	–0,0064207	–0,00148	$2,069E - 05$
d_i	–0,0008	0,001869	–0,0008	$-7,28E - 05$	–0,0002	—
S_d^2	—	—	—	—	—	$2,194E - 05$
СКО1d	...	...	...	...	...	0,004684
t_d	0,39	0,91	0,39	0,04	0,04	—
Примечание — В разности $d1-i$ цифра 1 соответствует объекту ОЗМ1, i — номер параллельного эксперимента в серии. $Disp1d$ — дисперсия разностей $d1-i$ при определенной температуре.						

В таблице Б.3 приведены значения разностей между текущими степенями превращения и их средними значениями [см. формулу (3)] для всех параллельных измерений. Для каждой температуры рассчитаны текущие значения дисперсий степеней превращения, определен набор средних значений этих дисперсий S_j^2 (столбец $Disp1d$) и среднее значение дисперсии $S_d^2 = 2,194E - 05$ [см. формулу (6)], из которого найдено среднеквадратичное (стандартное) отклонение СКО1d = 0,004684 для всех измерений. Найдены экспериментальные величины критерия Стьюдента для каждого независимого измерения — t_d для образца ОЗМ1 [см. формулу (8)]. Установлено, что разницы между независимыми измерениями незначительны, при критическом значении критерия Стьюдента $t(P = 95\%, f = 4) = 2,776$.

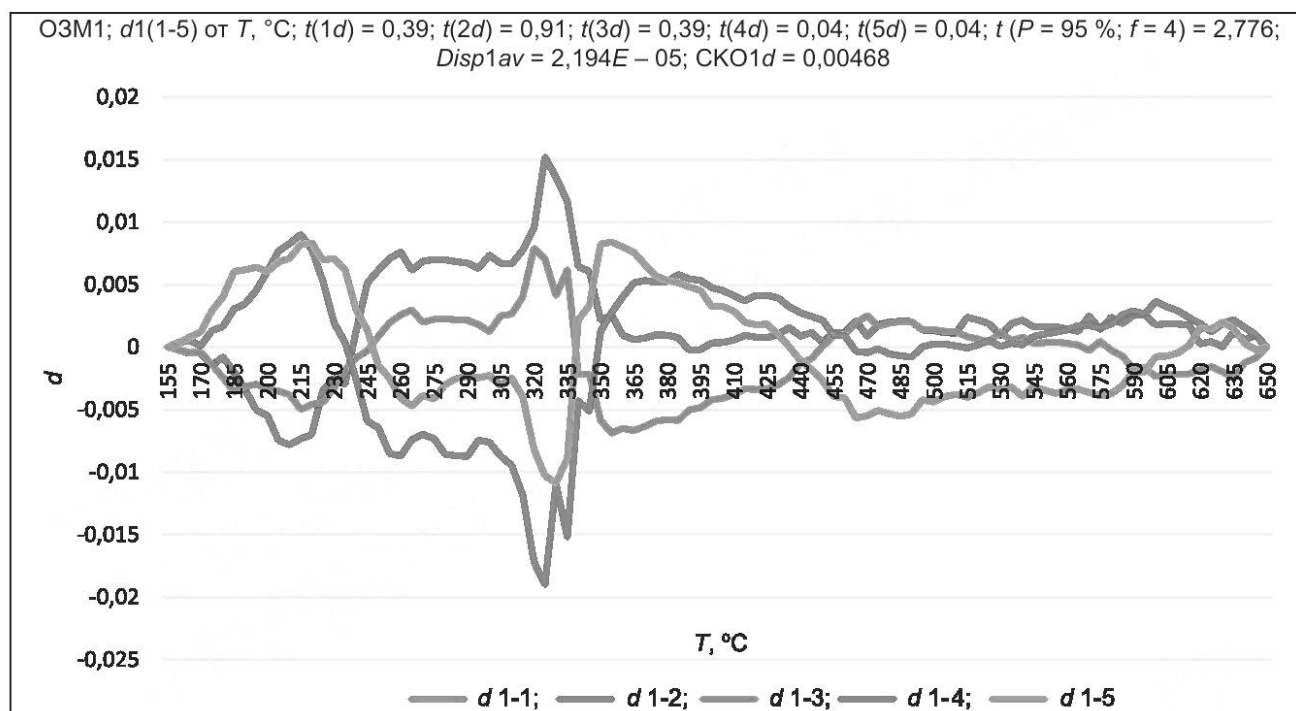


Рисунок Б.2 — Сходимость (повторяемость) результатов измерений объекта ОЗМ1

График на рисунке Б.2 иллюстрирует изменение параметров d_{ij} [см. формулу (3)] по ходу процесса термолиза образца ОЗМ1 для серии параллельных измерений. На рисунке Б.2 даны значения критерия Стьюдента [$t(1d)$, $t(2d)$, ...] для каждого параллельного эксперимента. Данные таблицы Б.3 и рисунка Б.2 показывают, что в случае образца ОЗМ1 все пять измерений однородны, т. е. $t_d < t(P = 95\%; f = 4) = 2,776$. Следовательно, сходимость (повторяемость) параллельных экспериментов соблюдается.

Б.5 Аналогичным образом рассматривают сходимость (повторяемость) результатов измерений образца ОЗМ2. Производят заполнение таблиц аналогично таблицам Б.1, Б.2, Б.3 и осуществляют расчет величин d_i , средней дисперсии степеней превращения $Disp.2av = 5,047E - 05$ и среднего стандартного отклонения $CKO2d$, данные для которых приведены на рисунке Б.3.

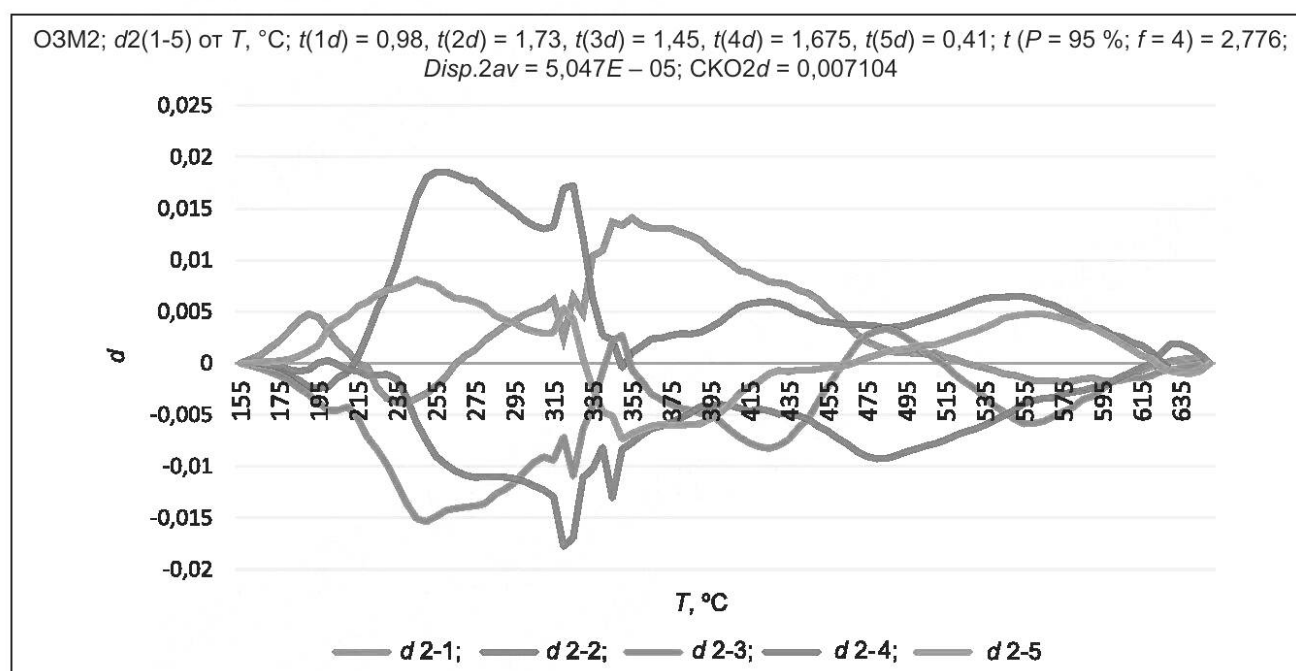


Рисунок Б.3 — Сходимость (повторяемость) результатов измерений объекта ОЗМ2

График на рисунке Б.3 иллюстрирует изменение параметров d_{ij} [см. формулу (3)] по ходу процесса термолиза образца ОЗМ2 для серии параллельных измерений. На рисунке Б.3 даны значения критерия Стьюдента [$t(1d)$, $t(2d)$, ...] для каждого параллельного эксперимента. Данные рисунка Б.3 показывают, что для образца ОЗМ2, как и в случае образца ОЗМ1, все пять измерений однородны, т. е. $t_d < t$ ($P = 95\%$; $f = 4$) = 2,776. Следовательно, сходимость (повторяемость) параллельных экспериментов соблюдается.

Таким образом, формируют столбцы $alfa1-av [\bar{\alpha}_j(1)]$ для ОЗМ1 (см. таблицу Б.2) и $alfa2-av [\bar{\alpha}_j(2)]$ для ОЗМ2, т. е. серии средних значений степеней превращения, исследуемых образцов [$\alpha(1)$ — идентификатор, $\alpha(2)$ — образец, см. 7.1].

Б.6 Идентификация исследуемых объектов

В данном пункте в качестве идентификатора выбран ОЗМ1, а в качестве испытуемого объекта использован материал ОЗМ2. Необходимо сравнить два независимых единичных измерения $\bar{\alpha}_j(1)$ и $\bar{\alpha}_j(2)$, состоящие из 100 значений степеней превращения, каждое с шагом по температуре 5° (см. 7.2).

При проведении процедуры проверки сходимости (повторяемости) измерений определяют средние значения дисперсий степеней превращения согласно формуле (6). Далее устанавливают принадлежность сравниваемых измерений к одной генеральной совокупности, вычисляя дисперсионные отношения средних значений дисперсий $S_d^2(1) = 2,19E - 05$ и $S_d^2(2) = 5,04E - 05$ для идентификатора и исследуемого объекта [см. формулу (9)]. Значение экспериментального критерия Фишера $F_{exp} = 2,30$, а $F(P = 95\%; f_1 = 4; f_2 = 4) = 6,39$. Следовательно, измерения принадлежат одной генеральной совокупности. Находят общее среднее значение дисперсии, характеризующей анализируемые измерения. В данном случае общая средняя дисперсия $\bar{S}_d^2(1,2) = 3,621E - 05$ [см. формулу (10)].

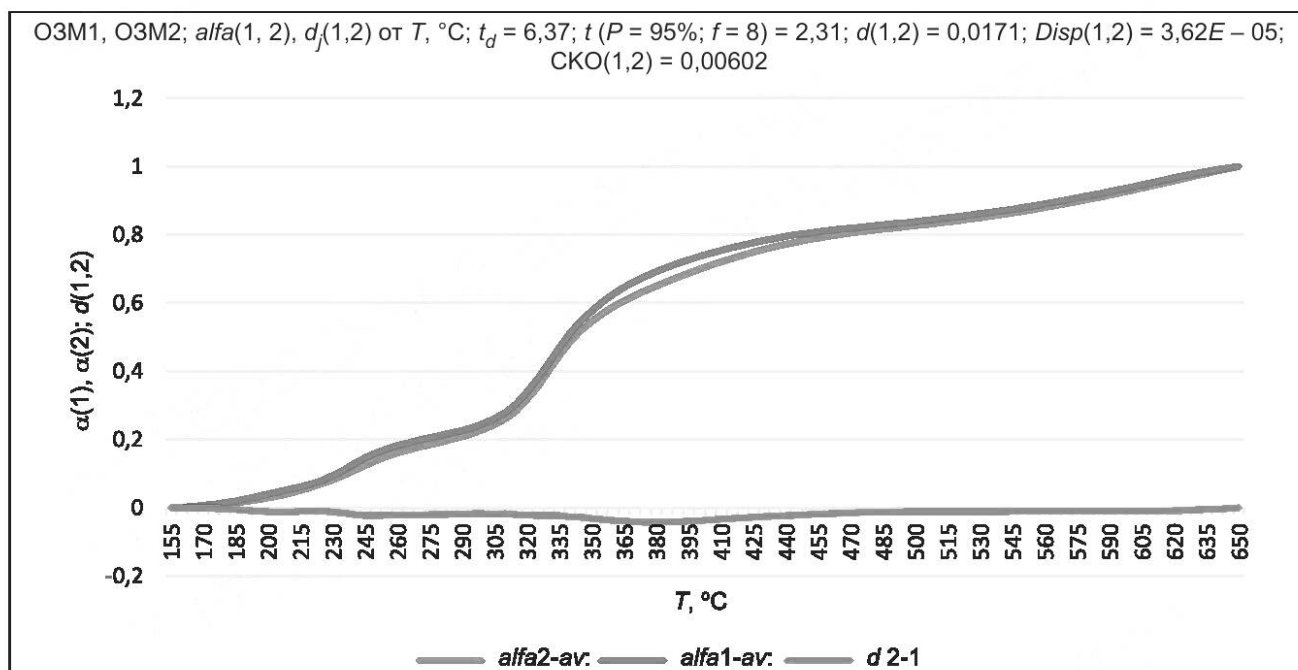


Рисунок Б.4 — Сравнение ОЗМ1-идентификатора и ОЗМ2 исследуемого объекта

Значение общего среднего СКО $\bar{S}(1,2) = 0,00602$ для степеней превращения $alfa1-av [\bar{\alpha}_j(1)]$ и $alfa2-av [\bar{\alpha}_j(2)]$ находят по формуле (8). Далее рассчитывают разности средних значений степеней превращения ОЗМ2 и ОЗМ1 согласно 7.2.1. Вычисляют общее среднее значение $d(1,2) = 0,0171$. Затем находят значение критерия Стьюдента (см. 7.2.1.2) считая n числом параллельных измерений образца идентификатора. При анализе двух независимых объектов степень свободы определяется как $f = (n_1 + n_2 - 2)$, где n_1 и n_2 — выборки сравниваемых величин, т. е. идентификатора и испытуемого объекта.

На рисунке Б.4 представлена зависимость средних значений степеней превращения сравниваемых объектов и их разности от температуры в заданном интервале. Приведены экспериментальное значение t -критерия t_d и критическое значение критерия Стьюдента при выбранной вероятности. Данные показывают, что сравниваемые ОЗМ не идентичны, т. к. $t_d > t$ ($P = 95\%$, $f = 8$), т. е. изменение состава одного из компонентов (воднополимерной дисперсии) в образце ОЗМ2 приводит к значимым различиям свойств в условиях термоаналитического эксперимента.

Б.7 Статистические таблицы

Т а б л и ц а Б.4 — Значения *t*-критерия в зависимости от вероятности *P* = 95 % и числа степеней свободы *f*

Число степеней свободы <i>f</i>	Значение <i>t</i> -критерия Стьюдента при <i>P</i> = 0,95
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
10	2,228
11	2,201
12	2,179
13	2,160
14	2,145
15	2,131
16	2,120
17	2,110
18	2,101
19	2,093
20	2,086

Т а б л и ц а Б.5 — Значения критерия Фишера (*F*-распределения) в зависимости от вероятности *P* = 95% и числа степеней свободы *f*₁ и *f*₂ (*f*₁ относится к наибольшей дисперсии)

<i>f</i> ₁ →	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>f</i> ₂ ↓								
1	162	200	216	225	230	234	237	239
2	18,5	19	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,26	4,21	4,15
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73

Б.8 Влияние условий эксперимента на результаты идентификации

Б.8.1 Изменение шага по температуре в массиве данных

Как указано в 6.1.2.1, каждое независимое единичное измерение характеризуется набором из *m*-значений степеней превращения при *n*-параллельных измерениях. Эти измерения являются выборкой из генеральной совокупности. Выборка должна представительно отражать генеральную совокупность результатов измерений. В настоящем стандарте объем выборки, ее репрезентативность и чувствительность определяются числом параллельных измерений (см. 5.10) и числом точек в температурном интервале. Шаг по температуре задается при обработке

эксперимента. Массив экспериментальных данных на современном ТА приборе может быть сформирован практически с любым шагом по температуре.

Рассматривают, при каком шаге статистическая выборка результатов измерений будет представительной на примере результатов эксперимента по термолизу образца ОЗС1. Результаты обработки эксперимента для шага по температуре 5 °С представлены в Б.3. В этом случае среднее значение дисперсии степени превращения $S_d^2 = 2,194E - 05$, а сумма дисперсий $S_f^2 = 2,47E - 03$. Аналогичные расчеты проводят для результатов испытаний с шагом 10, 20, 30, 50 °С. Определяют дисперсионные отношения, т. е. рассчитывают F_{exp} . Критерий Фишера определяют попарно для наибольшей дисперсии и остальных значений. Минимальную сумму дисперсий определяют для шага 50 °С. Также определяют дисперсионные отношения для шага 30 °С.

Данные зависимости критерия Фишера от температуры представлены в таблице Б.6.

Т а б л и ц а Б.6 — Зависимость критерия Фишера от шага по температуре

Шаг Т	5	10	20	30	50
ΣS_f^2	$2,47E - 03$	$1,28E - 03$	$7,00E - 04$	$4,82E - 04$	$1,99E - 04$
F_{exp50}	12,41	6,43	3,52	2,42	1
F_{exp30}	5,12	2,65	1,45	1	—

Критическое значение F ($P = 95\%$, $f_1 = 5$, $f_2 = 5$) = 5,05.

Из данных таблицы Б.6 следует, что выборки с большим шагом по температуре 30 °С, 50 °С не представительны по сравнению с выборкой 5 °С. Эта выборка более прецизионная, чем обе предыдущие. То же относится к выборке 10 К по отношению к 50 °С.

Следовательно, изменение шага по температуре в массиве данных в определенном пределе не приводит к изменению результата идентификации. Однако использовать массивы данных с большим шагом не рекомендуется. Считают, что значение m , равное от 50 до 100 точек, будет оптимальным в зависимости от величины интервала температур. Практически при температурном интервале более 500 °С достаточен шаг 10 °С; для интервала менее 450 °С рекомендуется формировать исходные данные с шагом 5 °С.

Б.8.2 Влияние скорости нагревания

Далее рассматривают процесс деструкции материала ОЗМ1 при различных скоростях нагревания. На рисунке Б.5 представлена зависимость степени превращения ОЗМ1 от температуры при скоростях нагревания 10 °С/мин [*alfa* (2)], 20 °С/мин [*alfa* (1)] и их разность [*dalfa* 10—20]. Находят среднюю разность d средних степеней превращения сравниваемых объектов $d(1,2) = 0,006964$. Средние дисперсии результатов испытаний образца ОЗМ1 при скорости нагревания 20 °С/мин на воздухе и при скорости нагревания 10 °С/мин на воздухе составляют: $S_d^2(1) = 3,23E - 05$; $S_d^2(2) = 17,23E - 05$.

Значение экспериментального критерия Фишера составило $F_{exp} = 5,26$, а F ($P = 95\%$; $f_1 = 2$; $f_2 = 4$) = 6,94. Для образца 2 проводят три параллельных измерения, поэтому $f_1 = 2$. Измерения принадлежат одной генеральной совокупности. Находят общее среднее значение дисперсии, характеризующей анализируемые измерения. $S_d^2(1,2) = 7,90E - 05$ [см. формулу (10)], находят СКО(1,2) = 0,00888. Другие характеристики представлены на рисунке Б.5.

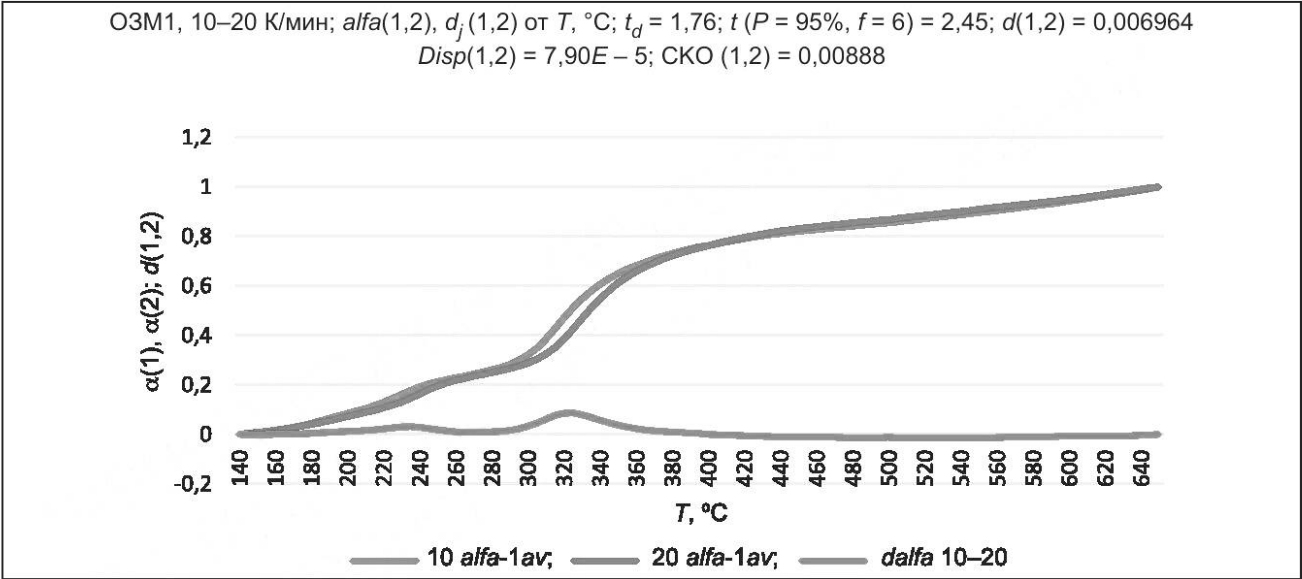


Рисунок Б.5 — Сравнение поведения ОЗМ1 при скоростях нагрева 10 и 20 °C/мин, $t(P = 95\%, f = 6) = 2,45$

Представленные данные показывают, что ОЗМ1 разлагается одинаково при разных скоростях нагрева, т. е. не наблюдается изменение механизма деструкции. Следовательно, сам факт идентичности результатов измерений свидетельствует о неизменности механизма деструкции.

Приложение В
(рекомендуемое)

Пример составления протокола идентификации огнезащитного материала

В приложении В представлен пример составления протокола идентификации огнезащитного материала, снятого со строительных конструкций промышленного здания. Идентификатором служит огнезащитный состав заводского изготовления.

В.1 Общие сведения о проведенных испытаниях

1 Заказчик	
2 Основание для выполнения работ	Договор №
3 Объект испытания	Образцы ОЗМ, обозначенные «Обр-В» и «Обр-С» в виде дисков диаметром 5 мм и массой 6—8 мг
4 Метод выполнения испытаний	Настоящий стандарт
5 Определяемые показатели	Потеря массы, скорость изменения массы и температура
6 Дата проведения испытаний	
7 Условия в помещении испытательной лаборатории	Температура — 22 °С, относительная влажность — 60 %
8 Условия кондиционирования образцов	Не проводилось
9 Средства измерения и испытательное оборудование	1) Синхронный термический анализатор 2) Весы лабораторные электронные CP225D; срок действия поверки до
10 Оборудование для сбора данных	Персональный компьютер с программным обеспечением Proteus
11 Условия проведения испытаний	Измерения образцов выполнялись в температурном диапазоне от 30 °С до 700 °С в атмосфере осушенного воздуха со скоростью нагрева 20 °С/мин. Скорость потока воздуха составляла 70 мл/мин. Держатель образца — платиновый тигель диаметром 6 мм и высотой 8 мм. Для образца «Обр-В» проведено четыре параллельных измерения, а для образца «Обр-С» — три параллельных измерения

В.2 Пробоподготовка

Оба исследованных образца представляют собой пластинки черного цвета толщиной около 1 мм. Образец «Обр-С» снимают со строительных конструкций производственного помещения. В этом образце отчетливо наблюдаются белые вкрапления, которые представляют собой частицы материала конструкций. Для получения испытательного образца необходимо тщательно отделить посторонние примеси. Отделение примесей проводят с использованием бинокля (увеличительного стекла), стальной иглы и шпателя. Затем пластинки прокатывают до толщины от 0,3 до 0,5 мм. Как показали предварительные испытания, данные образцы представляют собой терморасширяющиеся (вспучивающиеся) ОЗМ. Для предотвращения вытекания образца из тигля при ТА-эксперименте необходимо использовать образцы указанной толщины.

«Обр-В» изготавливает заказчик из огнезащитной краски промышленного производства, хранившейся в герметичной упаковке. В этом образце не наблюдаются посторонние включения.

Задачей испытания было установить, являются ли образцы «Обр-С» и «Обр-В» идентичными.

В.3 Формирование массива расчетных данных

Выбор интервала температур процесса термодеструкции проводят согласно пункту Б.1, в котором приведен график зависимости ТГ и ДТГ от температуры (см. рисунок Б.1). Образец «Обр-В» принимают в качестве идентификатора.

Для этого образца 200 °С — это температура начала термолиза (изменение массы ± 1 %).

Температура завершения термолиза — 650 °С.

Расчетный интервал температур — от 200 °С до 650 °С.

Изменение массы по температуре — с шагом 5°.

Для образца «Обр-С» 200 °С используют тот же интервал температур от 200 °С до 650 °С.

За нулевое значение времени принимают экспериментальное время достижения температуры 200 °С для обоих образцов.

Для проведения дальнейших расчетов и построения необходимых графиков создают два файла в программе электронных таблиц. Каждый файл имеет следующую структуру:

- лист 1 содержит исходные данные для образца. Включает следующие столбцы: температура, время (мин), изменение массы (%). Число столбцов времени и изменения массы равно количеству параллельных измерений (см. Б.2, таблицу Б.1). Число строк определяется температурным интервалом. В данном случае при шаге 5° — 90 строк;

- лист 2 содержит изменение массы в %. Трансформируется в степень превращения (см. 6.1.2, Б.3, таблицу Б.2);

- лист 3 включает проверку сходимости (повторяемости) результатов параллельных измерений (см. Б.4, таблицу Б.3, рисунок Б.2).

Аналогично заполняют листы 1—3 в файле «Обр-С.xls».

На рисунках В.1, В.2 представлены зависимости разностей d для каждого независимого измерения от температуры. Находят критерии Стьюдента. Устанавливают, что разницы между независимыми измерениями незначительны.

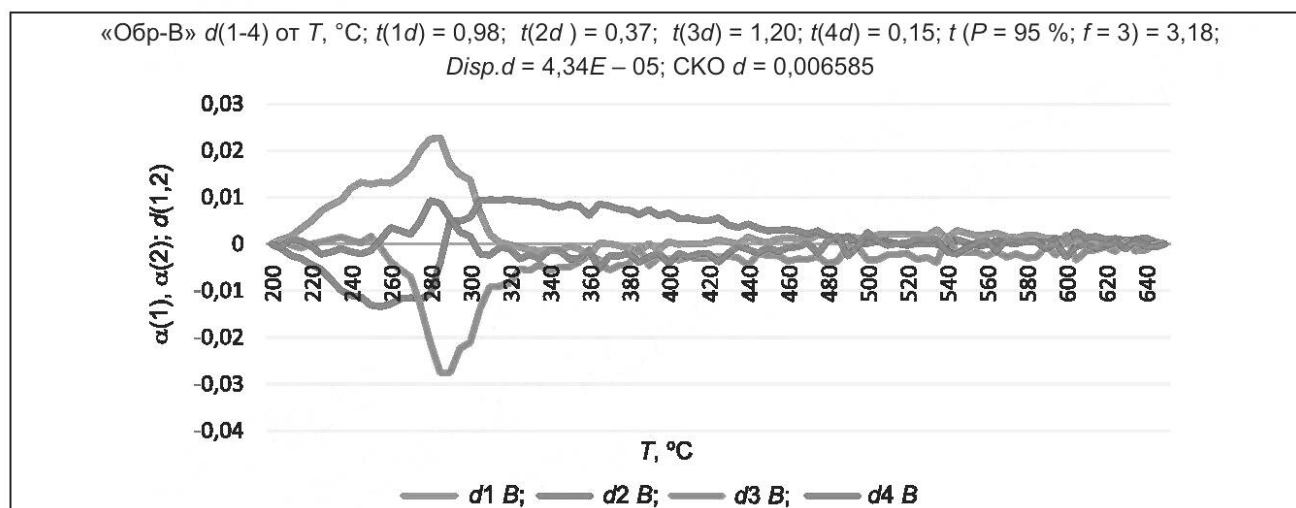


Рисунок В.1 — Сходимость результатов измерений для образца «Обр-В»

- лист 4 включает сравнение исследованных образцов, определение идентичности.

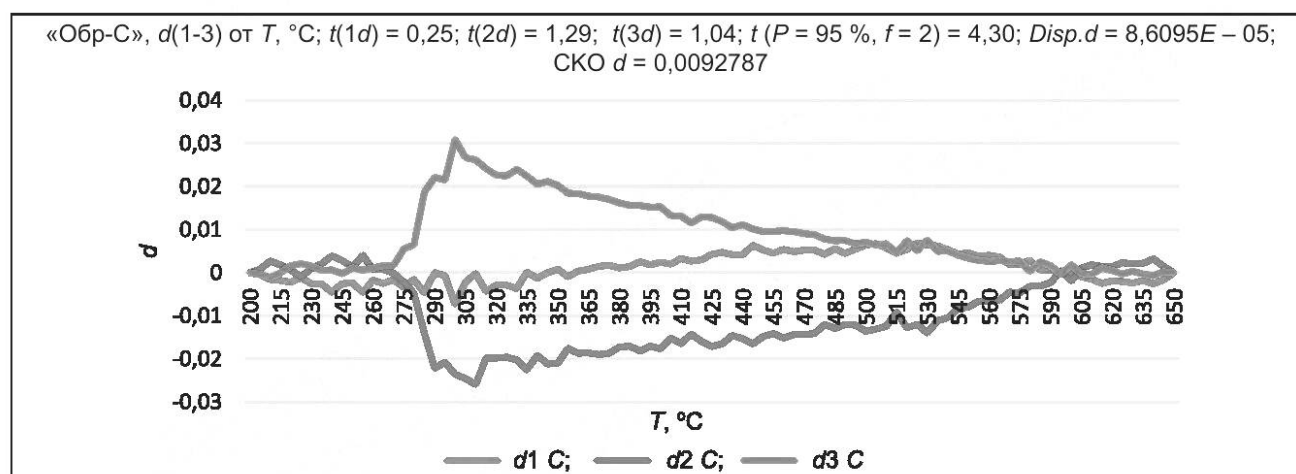


Рисунок В.2 — Сходимость результатов измерений для образца «Обр-С»

Лист 4 формируют в файле образца идентификатора. Лист содержит столбец температур, а также столбцы средних значений степеней превращения для каждого образца (см. Б.6, рисунок Б.4). На рисунке В.3 представлены результаты расчета критерия Стьюдента, характеризующего разность общих средних значений степеней превращения исследованных объектов. Приводят критическое значение критерия при $P = 95\%$. Степень свободы в этом случае определяется как $f = (n_1 + n_2 - 2) = 5$, где $n_1 = 4$ (число параллельных экспериментов для образца «Обр-В»), а $n_2 = 3$ (число параллельных экспериментов для образца «Обр-С»).

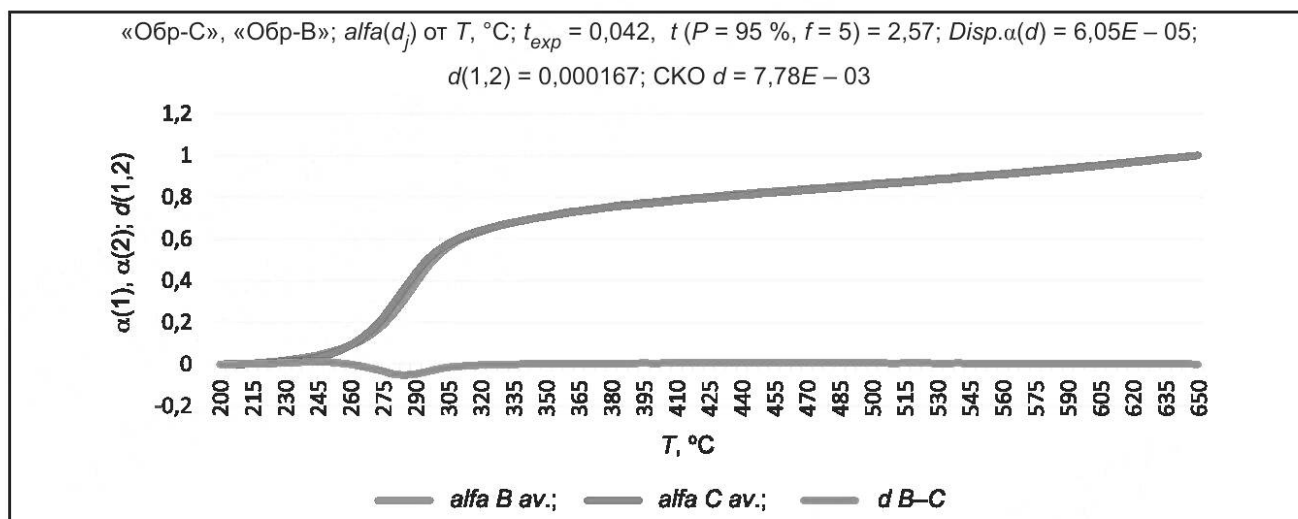


Рисунок В.3 — Сравнение поведения образцов «Обр-С» и «Обр-В» в процессе термолиза. Зависимость средних значений степеней превращения образцов и их разности от температуры

В.4 Заключение

Проведенное исследование показало, что образцы «Обр-С» и «Обр-В» идентичны в условиях термоаналитического эксперимента. Следует отметить, что использованные способы пробоподготовки позволили получить образец «Обр-С» высокой степени однородности.

Библиография

- [1] Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»

УДК 543.2/519.24/678:658/691.1:006.354

ОКС 13.220.40

Ключевые слова: идентификация, термический анализ, средства огнезащиты

Редактор *М.В. Митрофанова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 26.03.2024. Подписано в печать 02.04.2024. Формат 60×84 $\frac{1}{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,77.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации» для комплектования Федерального информационного
фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru