

EURONORM-ZRM

Bundesanstalt für
Materialprüfung
BERLIN-DAHLEM

Max-Planck-Institut
für Eisenforschung
DUSSELDORF

Staatl. Materialprüfungsamt
Nordrhein-Westfalen
DORTMUND

in Verbindung mit dem

Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute

Analysen-Kontrollprobe 042-1 /

Für die Analysenkontrollprobe 042-1 werden auf Grund der unten
aufgeführten Untersuchungsergebnisse folgende Gehalte bescheinigt:

0,108	% Kohlenstoff	(s = 0,003 % C)
0,037	% Silicium	(s = 0,005 % Si)
0,666	% Mangan	(s = 0,010 % Mn)
0,007	% Phosphor	(s = 0,001 % P)
0,024	% Schwefel	(s = 0,001 % S)
0,010	% Aluminium	(s = 0,001 % Al)
0,016	% Chrom	(s = 0,004 % Cr)
0,041	% Kupfer	(s = 0,002 % Cu)
0,029	% Nickel	(s = 0,002 % Ni)
0,0078	% Stickstoff	(s = 0,0007 % N)
0,054	% Niob	(s = 0,005 % Nb)

Berlin - Dortmund - Düsseldorf, im November 1972

BAM
Berlin-Dahlem
gez. Pohl

MPI
Düsseldorf
gez. Engell

MPI
Dortmund
gez. Stupp

Chemikerausschuß VDEh

gez. Koch

Beteiligte Laboratorien:

(alphabetische Reihenfolge)

August Thyssen-Hütte AG, Duisburg-Hamborn
Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem
Daimler-Benz AG, Stuttgart-Untertürkheim
Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte mbH, Solzbach-Rosenberg-Hütte
Hoesch Hüttenwerke AG, Dortmund-Hörde
Mannesmann AG Hüttenwerke, Duisburg-Muckingen
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf
Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund-Aplerbeck
Stahlwerke Südwestfalen AG, Hüttental-Geisweid
Thyssen Niederrhein AG, Hütten- und Walzwerke, Duisburg

	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Al	% Cr	% Cu	% Ni	% N	% Nb
1	0,102	0,030	0,645	0,0055	0,023	0,0082	0,010	0,039	0,026	0,0068	0,049
2	0,106	0,031	0,658	0,0057	0,024	0,0090	0,013	0,040	0,028	0,0071	0,050
3	0,107	0,032	0,659	0,0060	0,024	0,0091	0,013	0,040	0,028	0,0074	0,050
4	0,108	0,036	0,663	0,0062	0,024	0,0095	0,013	0,040	0,028	0,0075	0,050
5	0,108	0,036	0,668	0,0063	0,024	0,0098	0,014	0,040	0,028	0,0076	0,052
6	0,108	0,037	0,670	0,0070	0,024	0,0098	0,015	0,041	0,029	0,0076	0,054
7	0,108	0,037	0,674	0,0075	0,024	0,0103	0,016	0,042	0,029	0,0080	0,055
8	0,109	0,040	0,675	0,0077	0,025	0,0105	0,018	0,044	0,030	0,0084	0,057
9	0,110	0,043	0,675	0,0077	0,025	0,0108	0,019	0,046	0,030	0,0085	0,058
10	0,110	0,044	0,676	0,0078	0,026	0,0118	0,024	-	0,034	0,0090	0,063
\bar{x}	0,108	0,037	0,666	0,0067	0,024	0,0099	0,016	0,041	0,029	0,0078	0,054
s	0,003	0,005	0,010	0,0009	0,001	0,0010	0,004	0,002	0,002	0,0007	0,005

(\bar{x} = Gesamtnittel; s = Standardabweichung, Streuung der Laboratoriumsmittelwerte um das Gesamtnittel \bar{x})

Untersuchungsverfahren:

Element	Wert	Verfahren
Kohlenstoff	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10	Coulometrisch-potentiometrische Bestimmung; Verbrennungsverfahren
	4, 9	Leitfähigkeitsdifferenz-Messung; Verbrennungsverfahren
Silicium	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	Photometrische Bestimmung; Molybdänblau-Verfahren, ohne Extraktion des Silikatkomplexes
	2	Gewichtsanalytische Bestimmung; Perchlorsäure-Verfahren
Mangan	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10	Photometrische Bestimmung; Perjodat-Oxydation
	7	Atomabsorptions-Spektrometrie
Phosphor	1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10	Photometrische Bestimmung; Vanadatmolybdätophosphat-Extraktions-Verfahren
	7	Photometrische Bestimmung; Molybdänblau-Extraktionsverfahren
	8	Photometrische Bestimmung; Molybdänblau-Verfahren
Schwefel	1, 8, 9	Coulometrisch-potentiometrische Bestimmung; Verbrennung im Widerstandofen
	2, 10	Jodometrische Bestimmung; Verbrennung im Widerstandofen
	3, 4, 7	Alkalimetrische Bestimmung; Verbrennung im Widerstandofen
	5, 6	Leitfähigkeitsdifferenz-Messung; Verbrennung im Widerstandofen
Aluminium	1, 7, 8, 10	Photometrische Bestimmung; Eriochromcyanin-Verfahren
	2	Photometrische Bestimmung; Oxin-Verfahren, nach Abtrennung des Eisens mittels Ionenaustauscher
	5	Atomabsorptionsbestimmung; Entfernung des Eisens mittels Diisopropylether
	6	Photometrische Bestimmung; Eriochromcyanin-Verfahren nach Laugentrennung
	9	Photometrische Bestimmung; Chromazurol-S-Verfahren
	3, 4	Atomabsorption; ohne Entfernung des Eisens

Element	Wert	Verfahren
Chrom	3, 4, 5, 6, 7, 10	Photometrische Bestimmung; Diphenylcarbazid-Verfahren
	9	Maßanalytisch-potentiometrische Bestimmung; Persulfat-Oxydation, Titration mit Eisen(II)sulfatlösung
Kupfer	1, 2, 8	Atomabsorptions-Spektrometrie
	1, 2, 3, 6	Photometrische Bestimmung; Messung des extrahierten Cuproin-Komplexes in der organischen Phase
	5	Photometrische Bestimmung; Messung der organischen Phase nach Extraktion mit Bleidiäthylthiocarbamat und Chloroform
	9	Photometrische Bestimmung; direkte Messung des Dithiooxamid-Komplexes (ohne Extraktion)
	4	Atomabsorptionsspektrometrie
	8	Photometrische Bestimmung; Biscyclohexanon-Oxalyldihydraton-Verfahren (BOO)
	7	Photometrische Bestimmung; Natriumdiäthylthiocarbamat-Verfahren
Nickel	3, 7, 8	Photometrische Bestimmung; Diacetyldioxin-Verfahren; Messung der organischen Phase nach Extraktion des Nickelkomplexes mit Chloroform
	1, 4, 5, 6, 9	Photometrische Bestimmung; Diacetyldioxin-Verfahren; direkte Messung
	2, 10	Atomabsorptionsverfahren
Stickstoff	2, 8, 9	Maßanalytische Bestimmung; Lösen in verdünnter Säure, Eindampfen mit Schwefelsäure zum Rauchen, Destillation mit konzentrierter Natronlauge, acidimetrische Titration
	1	Photometrische Bestimmung; Lösen in verdünnter Säure, Eindampfen mit Schwefelsäure zum Rauchen, Destillation mit konzentrierter Natronlauge, Nessler-Verfahren
	3, 4, 5, 6, 7, 10	Wärmeleitfähigkeitsmessung - Trägergasverfahren, Aufschmelzen in Graphittiegel
Niob	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	Photometrische Bestimmung; Pyridyl-azo-naphthol-Extraktionsverfahren
	10	Photometrische Bestimmung; Kaliumthiocyanat-Verfahren

ECISS
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR EISEN- UND STAHLNORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR IRON AND STEEL STANDARDIZATION
COMITE EUROPEEN DE NORMALISATION DU FER ET DE L'ACIER

Zertifiziertes europäisches Referenzmaterial (EURONORM-ZRM)

EURONORM-ZRM Nr. 042-1 (unlegierter Stahl)
Zusätzliches Zertifikat für den Phosphorgehalt

Laboratoriumsmittelwerte
(4 Bestimmungen)
Massenanteil in %

Lfd. Nr.	P
1	0,0052
2	0,0052
3	0,0052
4	0,0053
5	0,0053
6	0,0054
7	0,0056
8	0,0056
9	0,0057
10	0,0057
11	0,0058
12	0,0058
13	0,0058
14	0,0059
15	0,0060
16	0,0060
17	0,0060
18	0,0062
19	0,0065
M_M	0,0057
s_M	0,0004
s_W	0,0003

ERLÄUTERnde PRÄAMBEL ZUM REVIDIERTEN PHOSPHORGEHALT

Eines der wesentlichsten Ziele bei der Herstellung von Zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM) ist stets die weitestgehende Annäherung der zertifizierten Werte an die wahren Gehalte.

Diese zertifizierten Werte sind jedoch unvermeidbar vom Stand der Analysetechnik zum Zeitpunkt der Zertifizierung beeinflusst. Die ständig fortschreitende Verbesserung der Analysemethoden bietet im Laufe der Zeit die Möglichkeit der zuverlässigeren Annäherung der zertifizierten Werte an die wahren Gehalte der ZRM.

Dies trifft insbesondere zu für niedrige Phosphorgehalte, die bei der Herstellung von Stählen hoher Qualität mehr und mehr an Bedeutung gewinnen. Deshalb sind in verschiedenen Arbeitsgruppen die Methoden zur Bestimmung niedriger Phosphorgehalte in letzter Zeit überprüft und verbessert worden.

Die europäischen Hersteller von ZRM, die stets um die Verbesserung ihrer Produkte bemüht sind, haben danach entschieden, bestimmte ZRM, deren Phosphorgehalte unter 0,02 % liegen, zu überprüfen. Als Ergebnis zeigte sich bei 12 EURONORM-ZRM, daß die ursprünglich zertifizierten Werte geringfügig zu hoch liegen.

Zertifizierte Werte
(Massenanteil in %)

	P
M_M	0,0057
s_M	0,0004

M_M : Mittelwert der Laboratoriumsmittelwerte

s_W : Mittlere Standardabweichung innerhalb d. Laboratorien

s_M : Standardabweichung der Laboratoriumsmittelwerte

s_D : Standardabweichung zwischen den Laboratorien

$$s_M = \sqrt{s_D^2 + s_W^2/4}$$

Die Laboratoriumsmittelwerte sind zur Aussonderung von Ausreißerwerten statistisch untersucht worden. Die mit "-" gekennzeichneten Plätze stehen für Ausreißerwerte, die nicht in die Tabelle aufgenommen wurden.

BESCHREIBUNG DER PROBE

Das Material besteht aus feinen Spänen (je 100 g in Glasflaschen abgefüllt).

Die Probe wird herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl" in der Bundesrepublik Deutschland unter der Schirmherrschaft der Koordinierungskommission für die Nomenklatur der Stahlerzeugnisse (COCOR) - Europäisches Komitee für Kohle- und Stahlnormung (ECISS).

Die Arbeitsgemeinschaft wird gebildet aus: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen (MPA NRW), Dortmund, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf, und Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Chemikerausschuß), Düsseldorf (Geschäftsführung für die Arbeitsgemeinschaft).

Die Zertifizierung erfolgte durch die Herstellergemeinschaft für europäische zertifizierte Referenzmaterialien (EURONORM-ZRM) nach Zustimmung ihrer Mitglieder, dem Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID), Frankreich, dem Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), Großbritannien, und der obengenannten deutschen Arbeitsgemeinschaft sowie der beteiligten Laboratorien. Der Vertrieb der Proben für die Arbeitsgemeinschaft erfolgt durch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 1000 Berlin 45.

März 1988, (Zusatz zum Zertifikat vom November 1972)

EXPLANATORY PREAMBLE REGARDING THE REVISED PHOSPHORUS CONTENT

One of the main aims in the preparation of Certified Reference Materials (CRMs) is always that the certified values should be as accurate as possible.

Inevitably these certified values are dependent upon the state of the analytical art at the time of certification. The progressive improvement of analytical methods over the years is therefore reflected in the better determination of the true contents of CRMs.

This is particular the case for low phosphorus contents which have become more and more important in the field of high performance fabrication steels.

Hence, in several cases, the methods for the determination of low phosphorus contents have recently been improved.

The European producers of CRMs, always preoccupied with improving the quality of their products, have therefore decided to check certain CRMs in which the phosphorus content is less than 0,02 %. The result has been that the initial certified values have been found to be slightly high in twelve CRMs.

PREAMBULE EXPLICATIF DE LA TENEUR REVISEE EN PHOSPHORE

Des teneurs certifiées aussi justes que possible constituent toujours l'un des buts à atteindre lors de la préparation de Matériaux de Référence Certifiés (MRC).

Or, fondamentalement, ces valeurs certifiées sont tributaires de l'état de l'Art Analytique au moment de la certification. Le perfectionnement progressif des méthodes de dosage dans le temps ne peut donc que se répercuter sur la meilleure estimation des teneurs les plus probables des MRC.

Tel est le cas, en particulier, pour les basses teneurs en phosphore qui prennent de plus en plus d'importance dans le cadre de la fabrication d'aciers à hautes performances.

Ainsi, dans diverses instances, les méthodes de dosage des basses teneurs en phosphore ont été améliorées récemment.

Les producteurs européens de MRC toujours préoccupés de parfaire la qualité de leurs produits, ont donc été amenés à faire contrôler certains MRC pour lesquels les teneurs en phosphore étaient inférieures à 0,020 %. Il en résulte que les valeurs initialement certifiées s'avèrent légèrement surévaluées pour douze MRC.

UNTERSUCHUNGSVERFAHREN

Element	Lfd.Nr.	Verfahren
P	1,2,3,4,5,6,7,8,11,12,13,14,16,17	Photometrie; Vanadatomoxydphosphat, Extraktion
	9,10,18	Photometrie; Molybdänblau, Extraktion
	15	Photometrie; Molybdänblau, ohne Extraktion
	19	Plasma-Emissionsspektrometrie

TEILNEHMENDE LABORATORIEN

British Steel Corporation
British Steel Corporation
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte mbH
Hoesch Stahl AG
Institut de Recherches de la Sidérurgie Française
Klöckner Stahl GmbH
Klöckner Stahl GmbH, Georgsmarienwerke
Krupp Stahl AG
Krupp Stahl AG
Mannesmann Röhren-Werke AG
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH
Ridsdale & Co. Ltd.
Rotherham Engineering Steels
Sollac
Solmer
Stahlwerke Peine-Salzgitter
Thyssen Stahl AG
Usinor Aciers

Corby (Großbritannien)
Port Talbot (Großbritannien)
Berlin (Bundesrepublik Deutschland)
Sulzbach-Rosenberg (Bundesrepublik Deutschland)
Dortmund (Bundesrepublik Deutschland)
Maizières les Metz (Frankreich)
Bremen (Bundesrepublik Deutschland)
Osnabrück (Bundesrepublik Deutschland)
Bochum (Bundesrepublik Deutschland)
Siegen (Bundesrepublik Deutschland)
Duisburg (Bundesrepublik Deutschland)
Düsseldorf (Bundesrepublik Deutschland)
Middlesbrough (Großbritannien)
Rotherham (Großbritannien)
Florange (Frankreich)
Fos sur Mer (Frankreich)
Salzgitter (Bundesrepublik Deutschland)
Duisburg (Bundesrepublik Deutschland)
Dunkerque (Frankreich)

WEITERE INFORMATION

Weitere Angaben über die Herstellung und Zertifizierung dieser Europäischen Zertifizierten Referenzmaterialien (EURO-NORM-ZRM) sowie die Bezugsmöglichkeiten finden sich in der Mitteilung Nr. 1 der ECISS, zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen. (In Deutschland bei der Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstraße 4-10, 1000 Berlin 30).

FURTHER INFORMATION

For information regarding the preparation and certification of these European Certified Reference Materials (EURO-NORM-CRMs) and sources of supply please refer to ECISS Information Circular No. 1 available from the national standardization institution in your country. (In the UK this is the BSI, 2 Park Street, London W1A 2BS).

AUTRE INFORMATION

Des informations complémentaires sur la fabrication et la certification des Matériaux de Référence Certifiés Européens (EURO-NORM-MRC) ainsi que sur les possibilités d'approvisionnement se trouvent dans la circulaire d'information No. 1 de l'ECISS. On peut se procurer cette circulaire auprès des organismes nationaux de normalisation. (Pour la France: AFNOR, Tour Europe - Cedex 7, 92080 Paris La Défense).