

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

Zertifiziertes europäisches Referenzmaterial (EURONORM-ZRM)
Zertifikat über die chemische Analyse

EURONORM-ZRM Nr. 192-1 (Reaktorstahl)

Laboratoriumsmittelwerte (4 Bestimmungen), Massenanteil in %

Nr.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Al (lös.)	Co	Cu	N
1	—	—	1,3550	—	0,0007	0,0680	0,4895	0,7375	0,0284	0,0254	0,0048	0,0415	0,0107
2	0,1846	0,2070	1,3558	0,0024	0,0008	0,0672	0,4708	—	0,0287	0,0259	0,0050	0,0430	0,0113
3	0,1855	0,2072	1,3628	0,0025	0,0008	0,0675	0,4720	0,7479	0,0288	0,0271	0,0051	0,0434	0,0115
4	0,1859	0,2115	1,3643	0,0025	0,0009	0,0686	0,4726	0,7480	0,0296	0,0274	0,0052	0,0442	0,0115
5	0,1859	0,2141	1,3673	0,0025	0,0009	0,0694	0,4740	0,7503	0,0300	0,0275	0,0053	0,0442	0,0115
6	0,1860	0,2153	1,3687	0,0025	0,0009	0,0703	0,4791	0,7505	0,0300	0,0278	0,0053	0,0445	0,0117
7	0,1860	0,2167	1,3698	0,0026	0,0009	0,0704	0,4815	0,7521	0,0301	0,0278	0,0053	0,0445	0,0117
8	0,1865	0,2173	1,3745	0,0026	0,0009	0,0708	0,4841	0,7525	0,0301	0,0280	0,0054	0,0455	0,0117
9	0,1867	0,2192	1,3765	0,0026	0,0009	0,0713	0,4843	0,7526	0,0302	0,0285	0,0055	0,0455	0,0117
10	0,1868	0,2193	1,3770	0,0026	0,0009	0,0718	0,4848	0,7530	0,0305	0,0287	0,0055	0,0458	0,0118
11	0,1871	0,2193	1,3790	0,0026	0,0009	0,0725	0,4854	0,7590	0,0307	0,0290	0,0056	0,0458	—
12	0,1872	0,2203	1,3800	0,0026	0,0010	0,0725	0,4855	0,7583	0,0307	0,0293	0,0057	0,0458	0,0119
13	0,1875	0,2205	1,3810	0,0028	0,0010	0,0728	0,4860	0,7588	0,0317	0,0293	0,0057	0,0463	0,0119
14	0,1881	0,2215	1,3838	0,0028	0,0010	0,0731	0,4868	0,7602	0,0318	0,0294	0,0057	0,0463	0,0120
15	0,1882	0,2228	1,3863	0,0031	0,0011	0,0740	0,4890	0,7615	0,0321	0,0296	0,0059	0,0464	0,0120
16	0,1884	0,2259	1,3875	0,0034	0,0011	0,0745	0,4890	0,7620	0,0321	0,0300	0,0060	0,0465	0,0120
17	0,1885	0,2280	1,3895	0,0034	0,0011	—	0,4900	0,7639	0,0325	0,0315	0,0064	0,0466	0,0121
18	0,1895	0,2290	1,3895	0,0035	0,0011	0,0775	0,4997	0,7660	0,0328	0,0316	—	0,0478	0,0122
19	0,1897	0,2306	1,3898	0,0036	0,0012	0,0808	—	0,7678	0,0338	—	—	0,0481	0,0130
20	0,1899	—	1,3933	0,0037	0,0013	—	—	—	—	—	—	—	—
21	0,1927	—	1,3938	0,0041	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M(M)	0,1875	0,2191	1,3774	0,0029	0,0010	0,0717	0,4824	0,7553	0,0308	0,0285	0,0055	0,0453	0,0118
s(M)	0,0019	0,0068	0,0119	0,0005	0,0002	0,0036	0,0080	0,0075	0,0015	0,0016	0,0004	0,0016	0,0005
s(w)	0,0014	0,0032	0,0050	0,0002	0,0001	0,0012	0,0029	0,0035	0,0006	0,0006	0,0001	0,0005	0,0002

As	B	Sn	Ti	V
0,0015	0,00004	0,0019	0,0002	0,0008
0,0022	0,00010	0,0025	0,0006	0,0008
0,0029	0,00010	0,0026	0,0006	0,0009
0,0030	0,00012	0,0027	0,0007	0,0010
0,0035	0,00013	0,0028	0,0007	0,0015
0,0036	0,00018	0,0028	0,0007	0,0015
0,0036	0,00023	0,0028	0,0008	0,0016
0,0036	0,00025	0,0029	0,0008	0,0017
0,0037	0,00035	—	0,0009	0,0019
0,0041	—	0,0031	0,0009	0,0021
0,0048	—	0,0032	0,0009	0,0023
—	—	0,0033	0,0010	0,0036
0,0050	—	0,0040	0,0010	0,0042
—	—	0,0041	0,0011	—
—	—	—	0,0012	0,0073
—	—	—	0,0012	0,0080
—	—	—	0,0014	—
0,003	0,00016	0,0030	9E-04	0,003

M(M) : Mittelwert der Laboratoriumsmittelwerte
s(M) : Standardabweichung der Laboratoriumsmittelwerte
s(b) : Standardabweichung zwischen den Laboratorien
s(w) : Standardabweichung innerhalb der Laboratorien

$$s(M) = \sqrt{\frac{s(b)^2 + s(w)^2}{4}}$$

Die durch "—" gekennzeichneten Plätze vertreten Laboratoriumsmittelwerte, die mit einem statistischen Test nach Cochran bzw. Grubbs als Ausreißer erkannt und entfernt worden sind.

ZERTIFIZIERTE WERTE (Massenanteil in %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Al (lös.)	Co	Cu	N
M(M)	0,1875	0,219	1,377	0,0029	0,0010	0,0717	0,482	0,755	0,0308	0,0285	0,0055	0,0453	0,0118
C(95%)	0,0009	0,004	0,006	0,0002	0,0001	0,0018	0,004	0,004	0,0008	0,0008	0,0002	0,0008	0,0002

C(95%) ist die halbe Breite des Vertrauensbereiches auf dem Vertrauensniveau 95 %. t ist der entsprechende Student-Faktor (t-Verteilung) und n die Anzahl der Laboratoriumsmittelwerte. Weitere Informationen siehe ISO Guide 35:1989 section 4.
Al (lös.) ist der lösliche Anteil des Aluminiums (siehe Anmerkung).

$$C(95\%) = \frac{t \cdot s(M)}{\sqrt{n}}$$

Beschreibung der Probe

Düsseldorf, Dezember 1994

Die Probe besteht aus feinen Stahlspänen (etwa 350 Stück/g) und ist von allen Feinanteilen durch Absieben über ein Drahtsiebboden DIN 4188 von = 0,5 mm Maschenweite befreit. Die Probe ist in Glasflaschen zu 100 g abgepackt. Das Material ist auch in Form von Scheiben erhältlich (Durchmesser 38 mm, Höhe 30 mm).

Die Probe ist hergestellt und 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 Eisen- 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) und dem Centre Technique des Industries de la Fonderie (CTIF), 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), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin.

Teilnehmende Laboratorien

ACERINOX, S. A., Algeciras - Cadix (Spanien)
Ascométal, Usine des Dunes, Dunkerque (Frankreich)
Babcock Energy Ltd., Technology Centre, Renfrew (Großbritannien)
Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg (Österreich)
British Steel Technical, Teesside Laboratories, Middlesbrough (Großbritannien)
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (Bundesrepublik Deutschland)
CENIM, Madrid (Spanien)
CERM - Centre d'Essais et Recherches sur Matériaux, GEC Alsthom, Belfort (Frankreich)
CRM Centre de Recherches Métallurgiques, Lüttich (Belgien)
CRMC - Creusot Loire Industrie, Le Creusot (Frankreich)
Georgsmarienhütte GmbH, Georgsmarienhütte (Bundesrepublik Deutschland)
Hoogovens Groep BV, IJmuiden (Niederlande)
Krupp Hoesch Stahl AG, Dortmund (Bundesrepublik Deutschland)
Krupp Stahl AG, Duisburg-Rheinhausen (Bundesrepublik Deutschland)
Luxcontrol S. A., Esch-sur-Alzette (Luxemburg)
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (Bundesrepublik Deutschland)
Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough (Großbritannien)
SOLLAC, Florange (Frankreich)
Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen (MPA NRW), Dortmund (Bundesrepublik Deutschland)
Uddeholm Tooling AB, Hagfors (Schweden)
UES Steels, Stocksbridge (Großbritannien)
Vereinigte Schmiedewerke GmbH, Hattingen (Bundesrepublik Deutschland)
Voest-Alpine Stahl Linz GmbH, Linz (Österreich)

Untersuchungsverfahren

Element	Lfd. Nr.	Verfahren
C	2, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 15,	Endbestimmung nach Verbrennung; Infrarot-
	16, 17, 18, 19, 21	Absorption
	3, 13	Endbestimmung nach Verbrennung; Coulometrie
	4, 9	Endbestimmung nach Verbrennung; Maßanalyse, Acidimetrie nach Absorption in organischem Medium
	14, 20	Endbestimmung nach Verbrennung; Konduktometrie

Element	Lfd. Nr.	Verfahren
Si	2	Gravimetrie; Salzsäure-Gelatine-Eindampfung
	3, 4, 6, 7, 11, 12	Gravimetrie; Perchlorsäure-Eindampfung
	5, 8, 9, 15, 18, 19	Photometrie; Molybdänblau, ohne Extraktion
	10	Photometrie; Molybdänblau, Extraktion
	13, 14, 16, 17	Plasma-Emissionsspektrometrie
Mn	1, 3, 7, 8, 9, 10, 14	Atomabsorptionsspektrometrie
	2, 13, 18	Plasma-Emissionsspektrometrie
	4, 5, 6, 12, 16, 17, 19, 20, 21	Photometrie; Periodat-Oxidation
	11, 15	Photometrie; Persulfat-Oxidation
P	2, 3, 6, 8, 11, 13, 15, 16, 18, 20	Photometrie; Vanadat-molybdato-phosphat, Extraktion
	4, 7, 9, 14	Photometrie; Molybdänblau ohne Extraktion
	5, 10, 12	Photometrie; Molybdänblau, Extraktion
	17	Maßanalyse, Acidimetrie als Ammoniummolybdato-phosphat
	19, 21	Plasma-Emissionsspektrometrie
S	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,	Endbestimmung nach Verbrennung; Infrarot-Absorption
	11, 12, 17, 18, 19, 20	
	13, 16	Endbestimmung nach Verbrennung; Konduktometrie
	14	Messungen ohne Verbrennung; Photometrie; Methylenblau, Sulfidabtrennung
	15	Endbestimmung nach Verbrennung; Maßanalyse, Acidimetrie; Absorption in H_2O_2 oder $AgNO_3$
Cr	1, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 19	Atomabsorptionsspektrometrie
	2	Maßanalyse mit $Fe(II)$, Persulfat-Oxidation
	5, 6, 10, 15, 18	Plasma-Emissionsspektrometrie
	11	Maßanalyse mit $Fe(II)$, Perchlorsäure-Oxidation
	16	Photometrie; Diphenylcarbazid
Mo	1, 8, 16	Photometrie, Thiocyanat-Zinn(II)-chlorid, Extraktion
	2, 4, 5, 9, 14, 17, 18	Plasma-Emissionsspektrometrie
	3, 11, 12, 15	Atomabsorptionsspektrometrie
	6, 7, 10	Photometrie; Thiocyanat-Zinn(II)-chlorid, ohne Extraktion
	13	Photometrie; Brenzcatechindisulfonsäure-(3-5)
Ni	1, 3, 8, 18	Photometrie; Diacetyldioxim, ohne Extraktion
	4, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16	Atomabsorptionsspektrometrie
	6, 17, 19	Plasma-Emissionsspektrometrie
	11	Photometrie; Diacetyldioxim, Extraktion

Element	Lfd. Nr.	Verfahren
Al	1	Photometrie; Hydroxychinolin, mit Extraktion
	2, 6, 9, 10, 11, 14, 16	Atomabsorptionsspektrometrie; ohne Abtrennung
	3, 12, 15, 19	Plasma-Emissionsspektrometrie
	4	Photometrie; Hydroxychinolin, Abtrennung des Eisens
	5, 8, 13, 17	Atomabsorptionsspektrometrie; Extraktion des Eisens
	7	Photometrie; Hydroxychinolin, Trennung mittels Ionenaustauscher
	18	Photometrie; Chromazurol-S.
Al _{tot.}	1	Photometrie; Hydroxychinolin, mit Extraktion
	2	Photometrie; Hydroxychinolin, Abtrennung des Eisens
	3, 4, 5, 9, 12, 13, 15, 16	Atomabsorptionsspektrometrie; ohne Abtrennung
	6, 7, 14, 17	Atomabsorptionsspektrometrie; Extraktion des Eisens
	8, 10	Plasma-Emissionsspektrometrie
	11	Photometrie; Hydroxychinolin, Trennung mittels Ionenaustauscher
	18	Photometrie; Chromazurol-S.
Co	1, 4, 8, 11, 17	Plasma-Emissionsspektrometrie
	2, 3, 6, 7, 9, 10, 13	Atomabsorptionsspektrometrie
	5	Photometrie; Nitroso-R-Salz
	12	Photometrie; 2-Nitroso-naphtol-(1), Extraktion
	14	Photometrie; Isonitrosomalonylguanidin
	15	Photometrie; PADAB
	16	Atomabsorptionsspektrometrie, flammenlose
Cu	1, 7, 11, 12, 15, 16, 17	Plasma-Emissionsspektrometrie
	2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 18	Atomabsorptionsspektrometrie
	8	Photometrie; Oxalyldihydrazid
	19	Photometrie, Cuproin, ohne Extraktion
N	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	Wärmeleitfähigkeitsmessung; Aufschmelzen im Graphittiegel
	12, 13, 14, 17, 18, 19	
	15	Photometrie; Nessler, Destillation
	16	Photometrie; Indophenolblau, Destillation
As	1	Atomabsorptionsspektrometrie
	2, 3	Plasma-Emissionsspektrometrie
	4, 5, 6, 7, 8, 9	Atomabsorptionsspektrometrie, flammenlose
	10	Photometrie; Molybdänblau, Extraktion als Halogenid
	11	Atomabsorptionsspektrometrie, Abtrennung als AsH ₃
	13	Photometrie; DDC, Abtrennung als AsH ₃

Element	Lfd. Nr.	Verfahren
<i>B</i>	1, 2, 4, 5, 6, 7	<i>Photometrie, Curcumin</i>
	3, 9	<i>Plasma-Emissionsspektrometrie</i>
	8	<i>Photometrie, 1,1-Dianthrind-Komplex, Abtrennung</i>
<i>Sn</i>	1, 3, 5, 6, 12	<i>Atomabsorptionsspektrometrie, flammenlose</i>
	2, 8, 10, 13	<i>Atomabsorptionsspektrometrie</i>
	4, 7	<i>Plasma-Emissionsspektrometrie</i>
	11, 14	<i>Photometrie; Brenzkatechinviolett, Abtrennung mit TEHPO</i>
<i>Ti</i>	1	<i>Atomabsorptionsspektrometrie, flammenlose</i>
	2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 13	<i>Plasma-Emissionsspektrometrie</i>
	7	<i>Photometrie; Chromotropsäure, ohne Abtrennung</i>
	8	<i>Atomabsorptionsspektrometrie</i>
	12	<i>Photometrie; Ti-Thiocyanatcomplex</i>
	14, 15, 17	<i>Photometrie; Diantipyrylmethan</i>
<i>V</i>	16	<i>Maßanalyse; Titration des Titanoxinats mit Bromat</i>
	1, 5	<i>Maßanalyse mit Fe(II), Oxidation mit Mn(VII)</i>
	2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 18	<i>Plasma-Emissionsspektrometrie</i>
	4, 16	<i>Atomabsorptionsspektrometrie</i>
	11	<i>Photometrie, N-Benzoylphenylhydroxylamin, Extraktion</i>
	12, 13, 15	<i>Photometrie, Dimethylnaphthidin</i>

Anmerkung zur Bestimmung des löslichen Aluminiums ($Al_{\text{lös}}$):

Die von den Laboratorien für diese "Phasenanalyse" übermittelten Angaben erlauben nicht, einen Einfluß der unterschiedlichen sauren Löseprozeduren auf die gefundenen Gehalte an löslichem Aluminium völlig auszuschließen. Bei den Zertifizierungsanalysen wurden zum Lösen folgende Reagenzien angewandt:

- Verdünnte Salpeter- oder Salzsäure,
- Mischung aus verdünnter Salz- und Salpetersäure,
- Mischung aus Salz-, Salpeter- und Perchlorsäure.

Note relative à la détermination de Al soluble:

Pour cette analyse de "phase", les indications fournies par les laboratoires ne permettent pas de dégager de tendance nette quant à l'incidence de la mise en solution par voie acide sur la teneur en aluminium soluble trouvée. Pour ce circuit d'étalonnage, les réactifs suivants ont été mis en œuvre:

- acide nitrique ou chlorhydrique dilué
- mélange d'acides chlorhydrique et nitrique dilué
- mélange d'acides chlorhydrique-nitrique et perchlorique

Note regarding the determination of soluble Al:

For this "phase" analysis the information provided by the laboratories does not allow us to get away from the fact that there is a clear tendency that the method of acid dissolution affects the content of soluble aluminium found.

For this certification analysis programme the following reagents have been used:

- dilute nitric or hydrochloric acid
- mixture of dilute hydrochloric and nitric acids
- mixture of hydrochloric-nitric and perchloric acids.

Weitere Informationen

Angaben über Herstellung, Zertifizierung und Bezugsmöglichkeiten dieser Europäischen Zertifizierten Referenzmaterialien (EURONORM-ZRM) sowie über die Anwendungen der in diesem Zertifikat enthaltenen statistischen Daten finden sich in den Mitteilungen No. 1 (ECISS) und No. 5 (EGKS), beide zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen (in Deutschland bei der Vertriebsstelle des DIN: Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstraße 4-10, 10787 Berlin).

Des informations complémentaires sur la fabrication, la certification et la distribution des Matériaux de Référence Certifiés Européens (EURONORM-MRC) ainsi que sur l'utilisation des informations statistiques données sur le certificat se trouvent dans les circulaires d'information No. 1 (ECISS) et No. 5 (CECA). On peut se procurer ces deux circulaires auprès des organismes de normalisation (pour la France: AFNOR, Tour Europe, Cedex 7, 92080 Paris La Défense).

For information regarding the preparation, certification, and supply of these European Certified Reference Materials (EURONORM-CRMs) and the use of the statistical information given on this certificate, please refer to Information Circulars No. 1 (ECISS) and No. 5 (ECSC), both of which are available from the national standards body in your country (in the UK this is the BSI, 2 Park Street, London W1A 2BS).