

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DU CHARBON ET DE L'ACIER EUROPAISCHE GEMEINSCHAFT FÜR KOHLE UND STAHL EUROPEAN COAL AND STEEL COMMUNITY

EURO-ÉCHANTILLON-TYPE DE MINÉRAI DE FER N° 677-1

Certificat d'analyse

Moyennes des laboratoires (4 mesures)
sur échantillon séché à 105 °C

VALEURS CERTIFIÉES

	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	P	Mn	Na	K	H ₂ O ⁺
1	51,65	11,89	0,049	0,36	0,016	0,015	0,024	0,019	0,010	0,010	0,48
2	51,65	11,85	0,047	0,35	0,015	0,014	0,022	0,019	0,010	0,010	0,46
3	51,65	11,83	0,043	0,33	0,014	0,014	0,021	0,018	0,010	0,010	0,46
4	51,60	11,82	0,041	0,32	0,013	0,013	0,020	0,018	0,009	0,010	0,45
5	51,59	11,82	0,040	0,32	0,013	0,013	0,020	0,018	0,008	0,009	0,44
6	51,59	11,82	0,040	0,32	0,013	0,013	0,020	0,018	0,008	0,009	0,43
7	51,58	11,80	0,040	0,32	0,013	0,013	0,019	0,017	0,008	0,008	0,43
8	51,57	11,79	0,040	0,32	0,013	0,012	0,019	0,017	0,007	0,008	0,43
9	51,56	11,79	0,040	0,32	0,013	0,011	0,019	0,016	0,007	0,007	0,42
10	51,54	11,79	0,038	0,32	0,013	0,011	0,018	0,016	0,007	0,007	0,42
11	51,53	11,78	0,036	0,31	0,013	0,011	0,018	0,016	0,006	0,007	0,42
12	51,52	11,77	0,036	0,31	0,012	0,010	0,018	0,016	0,006	0,007	0,40
13	51,51	11,77	0,034	0,31	0,012	0,010	0,018	0,016	0,006	0,007	0,38
14	51,51	11,76	0,030	0,31	0,012	0,010	0,018	0,015	0,006	0,006	0,38
15	51,51	11,76	0,030	0,31	0,012	0,010	0,018	0,015	0,005	0,005	
16	51,51	11,75	0,028	0,31	0,012	0,008	0,017	0,015	0,005		
17	51,48	11,75		0,30	0,011		0,017	0,015	0,005		
18	51,46	11,71		0,30	0,011		0,016	0,015	0,004		
19	51,45	11,65		0,29	0,011		0,016	0,013			
20	51,43	11,67		0,28	0,010		0,015	0,013			
M _M	51,54	11,78	0,038	0,32	0,013	0,012	0,019	0,016	0,007	0,008	0,43
s _M	0,07	0,06	0,006	0,02	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,03

M_M = Moyenne des moyennes des laboratoires

s_M = Écart-type de la distribution des moyennes des laboratoires

VALEURS DONNÉES A TITRE INDICATIF

S	Cr	Ni	Co	Zn	Pb	Cu
0,011	0,004	0,003	0,0016	0,003	0,005	0,002
0,010	0,004	0,003	0,0010	0,003	0,005	0,002
0,009	0,003	0,002	0,0005	0,002	0,004	0,002
0,008	0,003	0,002	0,0005	0,002	0,004	0,002
0,007	0,003	0,001	0,0003	0,002	0,004	0,001
0,007	0,002	0,001	0,0003	0,002	0,003	0,001
0,006	0,002	0,001	0,0002	0,002	0,003	0,001
0,005	0,002	0,001		0,002	0,003	0,001
0,005	0,002	0,001		0,002	0,003	0,001
0,005	0,002	0,001		0,002	0,003	0,001
0,005	0,001	0,001		0,002	0,003	0,001
0,005	0,001	0,001		0,002	0,003	0,001
0,004	0,001			0,001	0,002	0,001
0,004	0,001			0,001	0,002	0,001
0,004	0,001			0,001	0,002	0,001
0,003					0,002	0,001
0,003					0,002	0,001
0,002					0,001	
0,002						
0,002						
0,002						
0,005	0,002	0,0015	0,0006	0,002	0,003	0,0012

Liste des laboratoires participants

— Arbed — Division de Differdange — Differdange (Luxembourg)
— Arbed — Division d'Esch-Belval — Esch-sur-Alzette (Luxembourg)
— August-Thyssen-Hütte A.G. — 4100 Duisburg-Hamborn (R.F.A.)
— British Steel Corporation — Corby Works, Corby Northamp. NN 17 IUA (Roy. Uni)
— British Steel Corporation — Port Talbot Works — Port-Talbot Glamorgan Wales (Roy. Uni)
— British Steel Corporation — Appleby-Frodingham Works — Scunthorpe Lincs (Roy. Uni)
— Bundesanstalt für Materialprüfung — 1000 Berlin-Dahlem (R.F.A.)
— Centre de Recherches de Pont-à-Mousson — 54700 Pont-à-Mousson (France)
— Centro Sperimentale Metallurgico — 00100 Rome Eur (Italie)
— Hoesch Hüttenwerke AG — 4600 Dortmund (R.F.A.)
— Hoogovens — IJmuiden BV — IJmuiden (Hollande)

— Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID) — 57210 Maizières-lès-Metz (France)
— Laboratoire de Réfractaires et Minerais — 54012 Nancy (France)
— Luossavaara Kiirunavaara Ab (LKAB) — 98101 Kiruna 1 (Suède)
— Mannesmann AG Hüttenwerke — 4100 Duisburg-Hückingen (R.F.A.)
— Ridsdale & Co Ltd. — Middlesbrough — Cleveland — TS8 9EA (Roy. Uni)
— Sacilor — 57360 Amneville (France)
— S.A. Cockerill-Ougree-Providence — 4100 Seraing (Belgique)
— Soc. Italsider — 16152 Gene Cornigliano (Italie)
— Sollac — 57190 Seremange (France)
— Solmer — 13270 Fos-sur-Mer (France)
— Stora Kopparberg — Domnarvets Jernverk — 78100 Borlänge (Suède)
— Usinor — 59381 Dunkerque (France)

Pour la Commission de Coordination de la Nomenclature des produits sidérurgiques — Commission des Communautés Européennes.

Pour tous renseignements sur les Euro-échantillons-types, se reporter à la Circulaire d'Information n° 1 de la CECA, diffusée par les organismes nationaux de normalisation.

Wegen Erläuterungen über Euro-Analysenkontrollproben siehe Mitteilung Nr. 1 (2. Auflage) der EGKS. Zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen.

For information regarding the euro standards, please refer to the E.C.S.C. Information Circular n° 1 available from the Institution responsible for standardization in your country.



INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDÉRURGIE FRANÇAISE

IRSID Maizières-lès-Metz - MAI 1975

MÉTHODES EMPLOYÉES

677-1

Élément	Numéro de la ligne	Méthode
Fe	1 - 2 - 3 - 5 - 6 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 - 16 - 18 - 19 - 20 4 - 17 7	Titration au bichromate Titration au permanganate SAA
Si	2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 - 17 - 18 - 19 - 20 1 16	Gravimétrie SAM ; silicomolybdate SAA
Ca	1 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 - 16 2	Complexométrie SAA
Al	2 - 3 - 9 - 10 - 12 - 18 - 19 - 20 11 17 1 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 13 - 14 - 15 - 16	SAM ; complexe ériochromecyanine SAM ; complexe chromazurol SAM ; complexe hydroxyquinoléine SAA
Ti	1 - 2 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 - 16 - 19 - 20 4 3 - 5 - 17 6 - 7 - 8 - 18	SAM ; complexe acide chromotrope SAM ; complexe dioxyde d'hydrogène SAM ; complexe diantipyrilméthane SAA
Mg	3 2 1 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 - 16	Gravimétrie Complexométrie SAA
P	3 - 5 - 7 - 8 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 - 16 - 17 - 19 4 - 18 6 - 9 1 - 2 - 20	SAM ; complexe phosphomolybdate SAM ; complexe phosphovanadomolybdate Volumétrie du phosphomolybdate Volumétrie du phosphovanadomolybdate
Mn	3 - 4 - 5 - 6 - 16 - 17 - 18 - 19 - 20 1 14 2 - 7 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 15	SAM de MnO_4^- ; oxydation au périodate Volumétrie à l'arsénite Volumétrie au permanganate (ZnO) Volumétrie électrométrique SAA
Na	1 - 2 - 3 - 8 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 4 - 5 - 6 - 7 - 9 - 10 - 16 - 17 - 18	SAA SEF
K	1 - 6 - 7 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 2 - 3 - 4 - 5 - 8	SAA SEF
H ₂ O combinée	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 6	Gravimétrie Volumétrie (Karl Fisher)
S	18 2 3 - 8 - 16 - 19 1 - 5 - 6 - 7 - 11 - 12 - 14 - 15 - 20 13 - 17 4 - 9 10	Acidimétrie Acidimétrie électrométrique Oxydoréduction Iodométrie Gravimétrie Absorption infrarouge Coulométrie
Cr	2 - 4 - 5 - 9 - 10 - 11 - 12 1 - 3 - 6 - 7 - 8 - 13 - 14 - 15	SAM ; complexe diphenylcarbazine SAA
Ni	4 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 1 - 2 - 3 - 5 - 6 - 7	SAM ; complexe diméthylglyoxime SAA
Co	4 - 7 5 6 1 - 2 - 3	SAM ; complexe isonitrosomalonylguanidine SAM ; complexe nitroso-R SAM ; complexe 2 nitroso-1-naphtol SAA
Zn	tous les laboratoires	SAA
Pb	5 - 13 1 2 - 3 - 4 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 14 - 15 - 16 - 17 - 18	SAM ; complexe du dithizonate Polarographie SAA
Cu	5 - 6 - 7 8 1 - 2 - 3 - 4 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15 - 16 - 17	SAM ; complexe diéthylthiocarbamate SAM ; complexe cuproïne SAA

SAM = Spectrophotométrie d'absorption moléculaire

SAA = Spectrophotométrie d'absorption atomique

SEF = Spectrométrie d'émission de flamme

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

MATERIAU DE REFERENCE CERTIFIE EUROPEEN (EURONORM-MRC)
COMPLEMENT AU CERTIFICAT D'ANALYSE CHIMIQUE

EURONORM - MRC N° 677-1 MINERAI DE FER

Moyennes des laboratoires (4 valeurs)
Teneur massique % sur échantillon séché à 105°C

Ligne n°	P
1	0,0163
2	0,0164
3	0,0164
4	0,0164
5	0,0165
6	0,0165
7	0,0166
8	0,0167
9	0,0169
10	0,0170
11	0,0170
12	0,0171
13	0,0176
14	0,0180
15	0,0181
16	0,0184
M_M	0,0170
S_M	0,0007
S_w	0,0005

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 des 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 0,02%. Il en résulte que la valeur initialement certifiée s'avère légèrement surévaluée pour cet Euronorm - MRC.

M_M = moyenne des moyennes des laboratoires

S_M = écart-type de la distribution des moyennes des laboratoires

S_b = écart-type interlaboratoire

S_w = écart-type intralaboratoire moyen

$$S_M = \sqrt{\frac{S_b^2 + S_w^2}{4}}$$

Les moyennes des laboratoires ont été examinées statistiquement pour éliminer les valeurs aberrantes.

VALEUR CERTIFIÉE
Teneur massique %

	P
M_M	0,0170
C(95%)*	0,0004

*Le demi-intervalle de confiance C(95%) est obtenu selon : $C = \frac{t \times S_M}{\sqrt{n}}$

avec t = valeur appropriée du t de Student et

n = nombre de moyennes retenues.

Pour toute information complémentaire concernant la limite de confiance consulter le guide ISO35-1989 Paragraphe 4

IRSID

BP 30 320-57 283 MAIZIÈRES-LES-METZ CEDEX - FRANCE - Téléphone : 03.87.70.40.00 - Fax : 03.87.70.41.13

COMPLEMENT AU CERTIFICAT D'ANALYSE: **MARS 1997 (1ère édition : Mai 1975)**

EURONORM - MRC N° 677 - 1

LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS

Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg (A)	Preussag Stahl AG, Salzgitter (D)
British Steel, Redcar (GB)	Rautaruukki Oy Research Center, Raahel (Finlande)
British Steel, Llanwern Works (GB)	Ridsdale & Co Ltd, Middlesbrough (GB)
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (D)	Sandvik Steel AB, Sandviken (S)
Cockerill - Sambre, Couillet (B)	Sidmar N.V., Gent (B)
Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH, Duisburg (D)	Swedish Institute for Metal Research, Stockholm (S)
Isid, Maizières - les - Metz (F)	Sollac, Usine de Dunkerque (F)
Pattinson and Stead, Middlesbrough (GB)	Sollac, Usine de Fos -sur - Mer (F)

MÉTHODES EMPLOYÉES

Elément	Ligne n°	Méthodes
P	1-3-4-7-9-10-15-16	SAM ; Phosphomolybdovanadate, extraction
	5-6-12	SAM; Phosphomolybdate réduit, sans extraction
	2-8-11-13-14	SEP

SAM: Spectrophotométrie d'absorption moléculaire

SEP: Spectrométrie d'émission avec plasma

EXPLANATORY PREAMBLE REGARDING THE REVISED PHOSPHORUS CONTENT

One of the main aims in the preparation of Certified Reference Materials (CRM) 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 particularly 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 value has been found to be slightly high in this EURONORM -CRM .

ERLÄUTERENDE PRÄAMBEL ZUM REVIDIERTEN PHOSPHORGEHALT

Eines der wesentlichen 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 dieser ZRM, daß der ursprünglich zertifiziert Wert geringfügig zu hoch liegt .

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

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 N°1 (ECISS) et N°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 N°1 (ECISS) and N°5 (ECSC), both of which are available from the national standards body in your country .

(In the UK this is the BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4 AL)

Angaben über Herstellung, Zertifizierung und Bezugsmöglichkeiten dieser Europäischen Zertifizierten Referenzmaterialien EURONORM -ZMR sowie über die Anwendung der in diesem Zertifikat enthaltenen statistischen Daten finden sich in den Mitteilungen N°1 (ECISS) und N°5 (EGKS), beide zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen.

(In Deutschland bei der Vertriebsstelle des DIN : Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstrasse 4-10, 1000 Berlin 30.)