

econsteel GmbH

Rottweil

**Entwicklung eines innovativen mechanischen Oberflächenvergütungsverfahrens für AFP-Stähle zur gleichzeitigen Substitution von energieaufwändigen Schleifprozessen sowie thermischer Härtingsverfahren
„diffsteel II“**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem AZ
34889/01-21/0 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Ralf Schaaf

September 2020

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
I. Verzeichnis von Bildern und Tabellen	5
II. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	6
1. Zusammenfassung	8
2. Einleitung	10
3. Hauptteil	18
3.1 Darstellung der Arbeitsschritte	18
3.2 Ergebnisse und Diskussion	25
3.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse, zusätzliche Umweltentlastung.....	26
3.4 Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation	29
4. Fazit	30
5. Literaturverzeichnis	30
6. Anhänge	30

I. Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildungen

Abbildung 1: Messerwellen aus dem neuen Werkstoff 38MnVS6mod	Seite 12
Abbildung 2: Neues Technologie- und Servicezentrum mit Forschungs- und Entwicklungszentrum	Seite 13
Abbildung 3: Lager und Sägezentrums (hinterer Bildteil rechts)	Seite 13
Abbildung 4: Versetzung in einem Gitter	Seite 15
Abbildung 5: Steigerung der Zugfestigkeit durch Kaltumformung (St52)	Seite 15
Abbildung 6: Relativbewegungen von Werkstück und Rolle beim Rollieren, Materialfluss beim Rollieren	Seite 15
Abbildung 7: Rollierversuche mit modifiziertem AFP Stahl	Seite 16
Abbildung 8: Rauheitsmessung der rollierten Teile	Seite 17
Abbildung 9: Antriebswelle aus 16MnCrS5	Seite 19
Abbildung 10: Antriebswelle 38MnVS6	Seite 19
Abbildung 11: 2,98 mm langer Makro-Einschluss der Charge 38 MnVS 6 - 75190, Store Steel	Seite 20
Abbildung 12: 2,98 mm langer Makro-Einschluss der Charge 38 MnVS 6 - 75190, Zentrallabor Groz-Beckert	Seite 21
Abbildung 13: Lage der Einschlussphasen im System CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃	Seite 21
Abbildung 14: Einfluss des Al ₂ O ₃ -Gehalts auf die Ca – Sulfide	Seite 22
Abbildung 15: Neue kontinuierlich arbeitende Stranggussanlage beim Stahlhersteller	Seite 22
Abbildung 16: Teil Spindel (links), Innenkontur mit Schräge (rechts)	Seite 23
Abbildung 17: Blick in den Spänecontainer (links), kurzbrüchige Späne vom Vorbohren (rechts)	Seite 24
Abbildung 18: Praxisnaher Vortrag an der Erwin Teufel Schule Spaichingen, 11.04.2019	Seite 29

Tabellen

Tabelle 1: Beispiel eines IST-Prozesses mit dem Werkstoff 16MnCrS5 + Pb vom Stahlwerk (A) über verarbeitendes Unternehmen (B), Härterei (C) bis zum Endkunde (D)	Seite 10
Tabelle 2: Erreichter Prozess ohne Härteprozess	Seite 11
Tabelle 3: Produktprogramm econsteel AFP-Stähle mit dem neuen Werkstoff 38MnVS6mod	Seite 11
Tabelle 4: Ausschussquote bei Fertigteilen, Material 38MnVS6	Seite 19
Tabelle 5: Verbesserungen der Materialeffizienz und der Produktivität	Seite 24

II. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Begriffe

AFP-Stähle

Ausscheidungshärtende ferritisch-perlitische (AFP-)Stähle ermöglichen bei geringstem Legierungsaufwand durch eine gleichmäßige Abkühlung von Warmformgebungstemperatur bei zumindest gleichbleibenden Verarbeitungseigenschaften ausreichende Bauteileigenschaften. Es handelt sich um Kohlenstoffstahl, der mit 0,1 bis 0,4 % Vanadium mikrolegiert wird, so dass Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften resultieren, die fast an die Eigenschaften von Vergütungsstählen heranreichen. Die Weiterverarbeitung der AFP-Stähle ist im Vergleich zu Vergütungsstählen kostengünstiger, da im Wesentlichen die zeit- und energieaufwändige Vergütungsbehandlung mit Austenitisieren, Abschrecken/Härten und Anlassen entfällt.

AFP-Stahl steht nicht nur für ein bestimmtes Werkstoffkonzept, sondern für eine Vereinfachung der Verarbeitungskette. Ein weiterer Vorteil der speziellen Wärmebehandlung ist, dass keine Gefahr von Härterissen besteht und damit auch die Prüfung auf solche entfällt. Darüber hinaus sind die Werkstoffeigenschaften bei AFP-Stählen homogen über den Querschnitt verteilt, was bei Vergütungsstählen nicht immer gegeben ist.

Vergütungsstähle

Vergütungsstahl ist Stahl, der durch Vergüten (= Härten und Anlassen) hohe Zug- und Dauerfestigkeit erhält. Die Zähigkeit wird bestimmt durch das Verhältnis von Härte (abhängig von Material, gewählter Härtetemperatur und gewählter Abschreckgeschwindigkeit) und Temperatur des folgenden Anlassvorganges. Es handelt sich um eine Umwandlungshärtung in der gezielt auf das Verhältnis von Festigkeit zu Zähigkeit Einfluss genommen wird.

Der Kohlenstoffgehalt liegt etwa zwischen 0,2 und 0,65 %. Die unterschiedlichen Legierungsgehalte von Chrom, Mangan, Molybdän und Nickel werden sehr exakt auf den jeweiligen Verwendungszweck abgestimmt und haben besonderen Einfluss bei größeren Querschnitten. Man verwendet Vergütungsstahl für Kurbelwellen, Achsen, Wellen, Pleuelstangen, Bolzen, Schrauben und andere Konstruktionsteile höherer Festigkeit, wie zum Beispiel Flugzeugfahrwerke (Zugfestigkeiten bis zu 2000 MPa).

Mechanische Kaltverfestigung

Beim Kaltumformen von Stahl werden die Kristalle zusammengedrückt oder in die Länge gezogen. Um die neue Form beizubehalten, müssen die angreifenden Kräfte die Anziehungskräfte zwischen den Atomen im Kristallgitter überwinden. Dabei bilden sich in der Kristallstruktur Versetzungen. Die einzelnen Gitterebenen verschieben sich gegeneinander. Diese Versetzungen bewirken innere Spannungen und damit eine Verfestigung des Werkstoffs.

Abkürzungen

entfällt

Definitionen

entfällt

1. Zusammenfassung

Durchgeführte Untersuchungen

Der innovative Kern bestand in der Entwicklung eines neuen mechanischen Oberflächenvergütungsverfahrens für APF-Stähle auf der Basis der mechanischen Kaltverfestigung die bereits bei unlegierten Stahlwerkstoffen eine extreme Steigerung der Festigkeit erzielt. Das Lösungskonzept setzt bereits bei der Konstruktion von mechanisch stark beanspruchten Maschinenteilen, bei denen noch sehr oft hochlegierte und teure Stahlwerkstoffe ausgewählt werden, an. Die Prozessschritte die notwendig sind, um aus dem Werkstoff das fertige Bauteil mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten bleiben meist unberücksichtigt. Damit sind thermische Prozesse und ein hoher Anteil zerspannten Materials vorprogrammiert. Die mechanische Kaltverfestigung beruht auf dem Einbringen von zusätzlichen Versetzungen während einer plastischen Verformung. Bei jedem Verformungsprozess werden wieder neue Versetzungen in den Werkstoff eingebracht. Die Versetzungen behindern sich gegenseitig am Wandern. Die wandernden Versetzungen kommen an den Korngrenzen zum Stillstand. Zudem entstehen weitere neue Versetzungen. In den Fehlstellen können sich zudem Fremdatome einlagern, wodurch weitere blockierte Versetzungen entstehen. Die Festigkeit des Werkstoffes Stahl steigt. Die Besonderheit der höherfesten Sonderstähle EPCmod besteht darin, dass ohne Wärmebehandlung ein sehr gutes Stützgefüge (d.h. eine hohe Grundfestigkeit) vorhanden ist. Dieses dient als Widerstand gegen die von außen wirkenden Rollierkräfte.

Entwicklungen

In der ersten Projektphase wurde an Mustern modifizierter APF Stähle die Kaltverfestigung der Randschicht getestet. Dabei wurde die Gefügestruktur und der Härteverlauf im Querschnitt analysiert. Die Einflussfaktoren und Randbedingungen für die Randschichtverfestigung wurden ermittelt um daraus die Vorgaben für die anschließenden Entwicklungsschritte abzuleiten. In der Entwicklungsphase wurden neue modifizierte Werkstoffe entwickelt und für diese die mechanische Kaltverfestigungstechnologie erarbeitet. Es wurden spezielle, verstärkte Rollierwerkzeuge entwickelt um die auftretenden Kräfte auch für eine spätere Serienfertigung realisieren zu können. Anschließend erfolgten Fertigungsversuche mit den modifizierten APF Stählen mit Zerspanung und Kaltverfestigung in einer Maschine in einer Aufspannung. Die Ergebnisse wurden analysiert und die neuen Werkstoffe, die einzelnen Fertigungsschritte und die Auswirkungen auf die gesamte Wertschöpfungskette bewertet. Abschließend erfolgen die Optimierung der Werkstoffe und der Fertigungsschritte sowie die Projektdokumentation.

Erzielte Ergebnisse:

Aus technischer Sicht wurde der Lösungsansatz bestätigt. Durch die mit der mechanischen Oberflächenvergütung erreichte Verkürzung der Fertigungskette mit Verkürzung der Taktzeiten beim Zerspanen und endkonturnahe Halbzeugabmessungen können je nach Anwendungsfall zwischen 6 und 15 % Stahl eingespart werden. Unter Einbeziehung der Substitution von energieaufwändigen Schleifprozessen sowie thermischer Härtingsverfahren wird der CO₂ –Ausstoß um 99 % gesenkt. Zusätzlich ergeben sich weitere Einsparungen von bis zu 15 % Zerspanungszeiten durch ein verbessertes Spanverhalten und bis zu 40 % höheren Werkzeugstandzeiten.

Als essenziell hat sich erwiesen, dass für eine hohe Prozesssicherheit die gesamte Wertschöpfungskette, beginnend bereits bei der Konstruktion und der Stahlerzeugung eingebunden werden muss.

Empfehlungen für das weitere Vorgehen

Modifizierte Stahlwerkstoffe bieten ein breites Feld für die Entwicklung weiterer Werkstoffvarianten. Alle damit verbundenen wirtschaftlichen Einspareffekte führen gleichzeitig zu positiven Umwelteffekten. Entscheidend für maximale Ausnutzung dieses Potenzials ist das Einbeziehen der gesamten Wertschöpfungskette. Hier sollten bereits in der Aus- und Weiterbildung von Konstrukteuren und Technologen entsprechende Maßnahmen nicht nur regional, sondern auch deutschlandweit erfolgen.

Kooperationspartner:

Am Projekt war kein Kooperationspartner beteiligt.

Das Vorhaben wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt gefördert unter dem Aktenzeichen 34889/01.

1. Einleitung

Ausgangssituation:

Im Rahmen der Phase I des Projektes „diffsteel“ (Az 32639/01) wurde ein neuer Werkstoff ohne (Pb) Blei-Anteil, der durch eine Spezialbehandlung, einen Diffusionsglühprozess, seine finale Festigkeit erhält, aber leichter zerspanbar ist als einsatzgehärtete Stähle, entwickelt.

Das Diffusionsglühen findet am Rohmaterial statt. Es werden die heißen Knüppel, direkt kommend von der Stranggußanlage zu den Diffusionsglühöfen gebracht. Dort findet eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 1050 – 1300°C und langen Haltezeiten bis zu 70 Stunden statt. Die Abkühlung erfolgt kontinuierlich und sehr langsam. Es werden Konzentrationsunterschiede ausgeglichen und versprödet wirkende Phasen aufgelöst. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass kein Kornwachstum stattfindet und die Verzunderung/Entkohlung in Grenzen gehalten wird. Die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt die Ausbildung der Phasen und somit die Stahleigenschaften. Diffusionsglühen ist in der Stahlbranche daher nicht weit verbreitet, weil es eine hohe Prozesszeit aufweist und einen hohen logistischen Aufwand bedarf.

Die Ergebnisse des Projektes haben den Lösungsansatz bestätigt. Der Ausschuss nach dem Härten wurde von 15-20% auf 0% gesenkt. Damit entfällt auch die Nacharbeitung (Richten). Der Aufwand hierfür wurde von 50% auf 0% gesenkt. Tests wurden an einer neuen Fertigungslinie für ein neues Produkt durchgeführt. Damit waren keine aufwändigen Änderungen in den Technologien, Dokumentationen und Freigaben notwendig und die wirtschaftlichen Vorteile konnten voll zum Tragen kommen.

Die Zerspanzeit liegt etwa 15% höher als beim ursprünglichen Material. Die Werkzeugstandzeit ist etwas geringer. Durch das Entfallen mehrerer Zeit- und Energieaufwändiger Verarbeitungsschritte kann dieser Einfluss vernachlässigt werden.

Der ursprüngliche IST- Prozess:

Prozessschritt	Ausführende Firma
1. Zulieferung Rohmaterial	Firma A->B
2. Zerspanen (Drehen, Bohren, Fräsen)	Firma B
3. Reinigen	Firma B
4. Kontrolle	Firma B
5. Verpacken, Logistik	Firma B -> Firma C
6. Einsatzhärten	Firma C
7. Reinigen	Firma C
8. Verpacken, Logistik	Firma C -> Firma B
9. Richten	Firma B
10. Hartdrehen/ Schleifen	Firma B
11. Reinigen	Firma B
12. QS: 100% Kontrolle	Firma B
13. Verpacken/ Logistik	Firma B-> Firma D
14. Phosphatieren (optional)/ Produktintegration	Firma D

Tabelle 1: Beispiel eines IST-Prozesses mit dem Werkstoff 16MnCrS5 + Pb vom Stahlwerk (A) über verarbeitendes Unternehmen (B), Härterei (C) bis zum Endkunde (D)

wurde durch den folgenden Prozess ersetzt:

0. Diffusionsglühen	Firma A
1. Zulieferung Rohmaterial	Firma A->B
2. Hartdrehen/Fräsen/Bohren/ Schleifen	Firma B
3. Reinigen	Firma B
4. QS: 100% Kontrolle	Firma B
5. Verpacken/ Logistik	Firma B-> Firma D
6. Phosphatieren (optional)/ Produktintegration	Firma D

Tabelle 2: Erreichter Prozess ohne Härteprozess

Die Arbeiten führten zu einem neuen Werkstoff (38MnVS6mod) welcher die Produktpalette der econsteel im Bereich Ausscheidungshärtender ferritisch-perlitischer Stähle (AFP-Stähle) erweitert (Tabelle 3).

Gütenbezeichnung DIN EN 10027-1	Werkstoff-Nr. DIN EN 10027-2	Wärmebehandlung	Ausführung
20MnVS6	1.5217	+FP / +A	+SH / +C / +SL / +AR
30MnVS6	1.1302	+FP / +A	+SH / +C / +SL / +AR
38MnVS6	1.1303	+FP / +A	+SH / +C / +SL / +AR
38MnVS6mod	1.1303	+FP / +A	+SH / +C / +SL / +AR
46MnVS6	1.1304	+FP / +A	+SH / +C / +SL / +AR

Tabelle 3: Produktprogramm econsteel AFP-Stähle mit dem neuen Werkstoff 38MnVS6mod

Der neue modifizierte Werkstoff (38MnVS6mod) wird inzwischen bei mehreren Automobilzulieferern (Hoerbiger, ZF) eingesetzt. Im Bereich Maschinenbau für Recyclinganlagen konnte der neue Werkstoff für Messerwellen (Abbildung 1) eingesetzt werden (Fa. Schunk, HSM). Speziell im Projekt HSM gibt es enorme Erfolge und weiteres Optimierungspotential bei Wellen für die Recycling-Industrie (PET Flaschen Schredder). Bei dieser Optimierung verkürzte sich die Bearbeitungszeit pro Welle von 25 min. auf 11 min., der Energiebedarf wurde um 30% gesenkt, es konnten mehrere Prozessschritte eingespart werden, inkl. der anschließenden Wärmebehandlung +QT (Vergüten).



Abbildung 2: Neues Technologie- und Servicezentrum mit Forschungs- und Entwicklungszentrum

Zur Erweiterung der Wertschöpfungskette wurde ein neues Sägezentrum angeschafft. Damit erfolgt eine materialsparende Anarbeitung (Abbildung 3). Kunden erhalten so bereits auf ihre Maße zugeschnittene Rohlinge. Die Abfallquote konnte von 8% auf 3% gesenkt werden. Dies entspricht ca. 50 t Stahleinsparung pro Jahr.



Abbildung 3: Lager und Sägezentrum (hinterer Bildteil rechts)

Zielsetzung

Zusammenfassung der Ziele des Projektes

- Neues Werkstoff- und Technologiefenster durch mechanische Kaltverfestigung
- Einsparung von thermischen Behandlungstechnologien in anderen Werkstoffgruppen, Einsparung von Prozessschritten einschließlich Logistik

- Weitere Verringerung der Begleitelemente wie Blei und Niob
- vollständige Fertigung eines Teiles auf einer Maschine (Werkzeuge zum Zerspanen und zur mechanischen Kaltverfestigung)
- Einsparung von aufwendigen und meist externen Härteprozessen (Vergüten)
- Einsparung von teuren Oberflächen Härteprozessen (Nitrieren)
- Einsparung von teuren Finishing- und Schleifprozessen.
- Einsparung von Energie bei der Bearbeitung
- Anwendung im Bereich hochbelasteter Teile mit hoher Festigkeit und großem Aufwand für Zerspanung
- Enge Maßtoleranzen möglich
- Kein Verzundern der Oberfläche (am Vormaterial)
- Erhöhung der Festigkeit und Verringerung der Duktilität, d. h. Bruchdehnung (Kaltverfestigung)

Aufgabenstellung

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, dass der Einsatz von modifizierten AFP Stählen noch wesentlich mehr Potenzial bietet, als ursprünglich angenommen. Gerade in Zeiten mit hohen Stahlpreisen und Herstellzeiten, werden solche innovativen Hochleistungsstähle immer beliebter, gerade in der kostengeplagten Zulieferindustrie.

Der Ansatz beginnt bereits bei der Konstruktion von mechanisch stark beanspruchten Maschinenteilen. Oft werden hier hochlegierte und teure Stahlwerkstoffe ausgewählt (aus dem Stahlschlüssel), für welche bestimmte Festigkeits- und Härtewerte als gesichert gelten. Die Prozessschritte die notwendig sind, um aus dem Werkstoff das fertige Bauteil mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten bleiben meist unberücksichtigt. Damit sind thermische Prozesse und ein hoher Anteil zerspanten Materials vorprogrammiert.

Modifizierte Stahlwerkstoffe welche vergleichbare oder teilweise bessere Eigenschaften besitzen und mit denen thermische Behandlungstechnologien und Zerspanungsschritte eingespart werden können stehen meist nicht im Fokus der Aufmerksamkeit des Konstrukteurs.

Die mechanische Kaltverfestigung beruht auf dem Einbringen von zusätzlichen Versetzungen während einer plastischen Verformung. Bei jedem Verformungsprozess werden wieder neue Versetzungen in den Werkstoff eingebracht (Abbildung 4). Die Versetzungen behindern sich gegenseitig am Wandern. Die wandernden Versetzungen kommen an den Korngrenzen zum Stillstand. Zudem entstehen weitere neue Versetzungen. In den Fehlstellen können sich zudem Fremdatome einlagern, wodurch weitere blockierte Versetzungen entstehen. Die Festigkeit des Werkstoffes Stahl steigt [1].

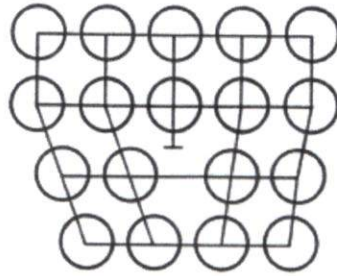


Abbildung 4: Versetzung in einem Gitter, [1]

Bereits bei unlegierten Stahlwerkstoffen kann eine extreme Steigerung der Festigkeit durch mechanische Kaltverfestigung erreicht werden (Abbildung 5).

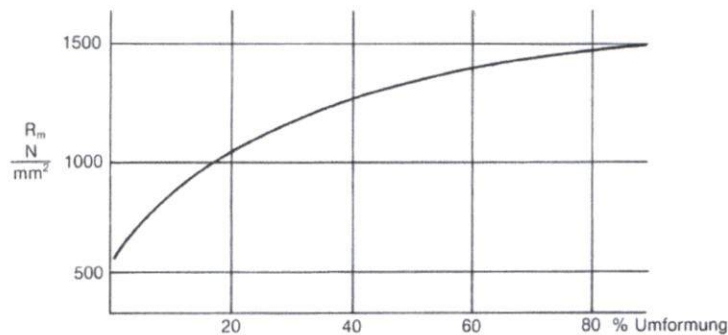


Abbildung 5: Steigerung der Zugfestigkeit durch Kaltumformung (St52), [1]

Im Ergebnis kann eine hohe Festigkeit und in Randbereichen eine hohe Härte erzielt werden, ohne thermische Behandlung mit anschließenden erneuten Zerspanungsschritten zur Beseitigung der thermisch bedingten Einflüsse.

Rollieren ist ein spanloses Verfahren zum Glätten und Verfestigen von metallischen Werkstücken durch Wälzelemente (Abbildung 6). Beim Rollieren werden eine oder mehrere Rollen mit einer senkrecht zur Lauffläche gerichteten Kraft (Rollierkraft) beaufschlagt. Dabei wird örtlich die Fließgrenze des Werkstoffes erreicht und damit das vorhandene Oberflächenprofil plastisch verformt und eingeebnet. Bei diesem Feinbearbeitungsverfahren wird auch der Spannungszustand in der Randschicht des Werkstoffes verändert.

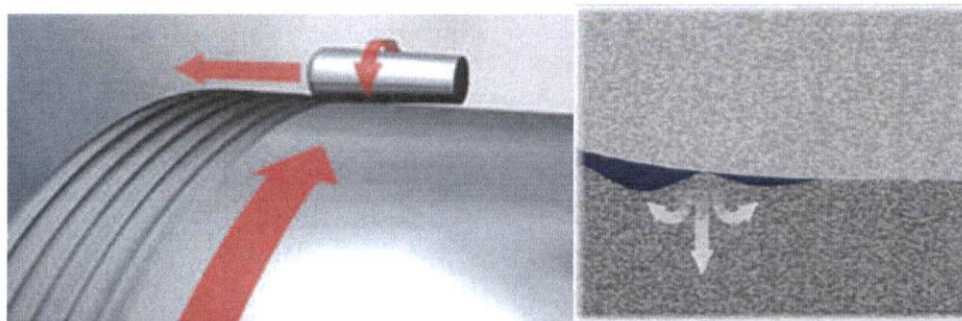


Abbildung 6: Relativbewegungen von Werkstück und Rolle beim Rollieren, Materialfluss beim Rollieren

In der Kontaktzone der Walzelemente wird durch die Rollierkraft eine Flächenpressung erzeugt (Hertzche Pressung). Die dabei wirkenden Spannungen erreichen die Fließgrenze des Werkstoffes und bewirken eine plastische Umformung des Oberflächenprofils. Dabei werden die erhabenen Bereiche („Profilspitzen“) der Oberfläche eingeebnet, das verdrängte

Werkstoffvolumen fließt in die sich anhebenden Profiltäler. Die erzielte Maßänderung ist abhängig von der Rauheit und der Struktur der vorbereiteten Oberfläche.

Beim Rollieren zum Glätten (Glattwalzen) wird die Walzkraft möglichst gering gehalten, da hier vorrangig die Oberflächenqualität und weniger eine Verfestigung erzielt werden soll.

Beim Rollieren zur Festigkeitssteigerung wird zielgerichtet die Erhöhung der Werkstoffverfestigung verfolgt. Die Walzkkräfte bzw. Flächenpressung ist höher als beim Glattwalzen, dabei entstehen die folgenden Effekte:

- Kaltverfestigung durch Erhöhung der Versetzungsdichte, verursacht durch die Ausbildung neuer Versetzungen aufgrund der plastischen Verformung des Werkstoffes.
- Der Aufbau eines Spannungszustandes in der Randschicht durch induzierte Druckeigenstressungen. Die Ausbildung dieses Spannungszustandes erfolgt typischerweise bis zu einer Tiefe von 0,3 bis 0,8 mm.

Rollierte Oberflächen zeichnen sich zudem durch folgende Eigenschaften aus:

- Oberflächen von geringer Rautiefe ($<1\mu\text{m}$)
- verminderte Gefahr der Rissbildung durch Mikrokerben (z.B. Drehriefen).
- verbesserte Verschleißcharakteristik gegenüber anderen Bauteilen (z.B. Dichtungen, Gleitlager) aufgrund des erhöhten Materialanteils der Oberfläche.
- verbesserte Korrosionsbeständigkeit durch reduzierte Kontaktfläche zur Umgebung.
- Deutliche Werkstoffverfestigung, deshalb erhöhte Belastbarkeit insbesondere bei dynamischer Belastung (Verbesserung der Schwingfestigkeit von Bauteilen)
- Zunahme der Oberflächenhärte und reduzierter Verschleiß, verminderte Fressneigung.

Rollieren kann an den Außen- und Innen-Oberflächen nahezu aller rotationssymmetrischen Werkstücke angewendet werden.

In Vorversuchen wurden von econsteel auch Teile aus der neuen Werkstoffgruppe modifizierter AFP-Stähle in Rollierversuchen getestet (Abbildungen 7 und 8). Ziel war es, eine Oberfläche mit minimaler Rauheit zu erhalten. Dies würde sich vorteilhaft auf die Prozesskette auswirken, da das Zerspanen und das Rollieren in einer Maschine in eine Aufspannung realisiert werden können.



Abbildung 7: Rollierversuche mit modifiziertem AFP Stahl

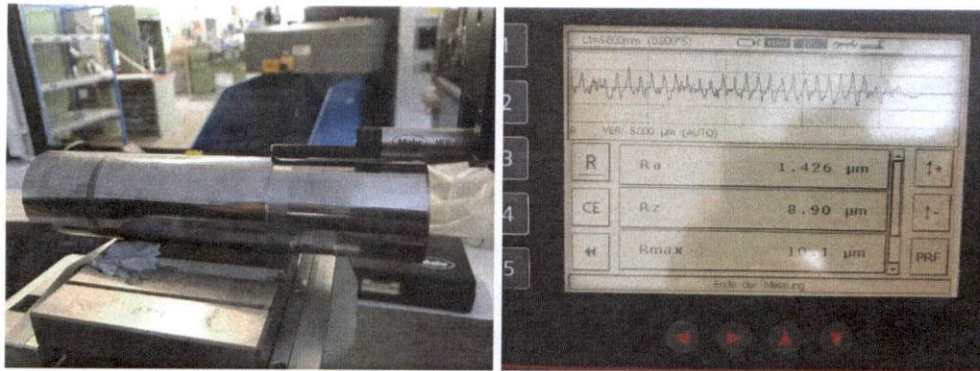


Abbildung 8: Rauheitsmessung der rollierten Teile

Anschließend wurden die Auswirkungen auf die Oberflächenhärte geprüft. Hierbei ergab sich eine erhebliche Steigerung:

Rollerversuche EPC (38MnVS6mod):

Schmelze: 53654, Durchmesser 28 mm

- Zeugniswert HRC 33,3.
- Gedreht, geschichtet HRC 41
- Nach dem Rollieren mit Diamantwerkzeug (200 m/min) HRC 54

Schmelze: 53654, Durchmesser 41 mm

- Zeugniswert HRC 33,3.
- Gedreht, geschichtet HRC 41
- Rollieren mit Einzelrollierwerkzeug (100 m/min) HRC 54

Die Besonderheit der höherfesten Sonderstähle EPCmod besteht darin, dass ohne Wärmebehandlung ein sehr gutes Stützgefüge (d.h. eine hohe Grundfestigkeit) vorhanden ist. Dieses dient als Widerstand gegen die von außen wirkenden Rollierkräfte. Damit kann sehr gezielt die Randschicht mechanisch kaltverfestigt werden. Für dieses mechanische Randschichthärten sind speziell hergestellte und verstärkte Rollierwerkzeuge erforderlich.

Durch die Randschichtverdichtung / Härtung, welche rund 1 mm in den Kern hineingeht, kann in den meisten Fällen eine teures und aufwendiges Randschichthärten (Nitrieren) eingespart werden. Sofern im letzten Zerspanen (Schlichten) vor dem Rollieren eine saubere Oberfläche erzielt wird, kann durch das gezielte Rollieren sogar das Schleifen als Endbearbeitung ersetzt werden. Auch diese Optimierung ist eine neue Erkenntnis im Zuge der aktuellen Projekte. Schleifen ist ein sehr aufwendiger und sehr teurer Finish- und Endprozess. Sofern solche Schleifprozesse eingespart werden können, bedeutet das eine enorme Prozess- und Kostenoptimierung.

Die Testergebnisse waren sehr positiv, selbst die Fa. Baublies als Hersteller von Rollierwerkzeugen war von den Ergebnissen überrascht, da man mit der Anwendung Rollieren nicht in die Richtung des Randschichthärtens oder den Ersatz für Randschichthärtung denkt.

2. Hauptteil

3.1 Darstellung der Arbeitsschritte

I. Voruntersuchungen Werkstoffe und mechanische Kaltverfestigungsverfahren

Die durchgeführten Voruntersuchungen haben gezeigt, dass nichtmetallische Einschlüsse wie Schwefel und Wasserstoff sowie auch metallische Elemente wie z.B. Kupfer beim Rollieren vermehrt zu Oberflächenfehlern führen können. Andererseits haben diese Elemente einen positiven Einfluss auf eine bessere Zerspanbarkeit.

Die Proben wurden chemisch und metallographisch untersucht. Dabei wurde das Büro Dr. Peter Valentin Consulting und das Werkstofflabor Element Materials Technology als Unterauftragnehmer einbezogen.

Die Lösungsansätze im Bereich Werkzeuge und Technologie zur mechanischen Kaltverfestigung wurden mit der Fa. Baublies AG weiter detailliert.

Meilenstein 1 (Voruntersuchungen abgeschlossen, Werkstofftechnische Effekte der mechanischen Randschichtverfestigung wurden charakterisiert) wurde erreicht.

II. Entwicklungsphase

Zentraler Punkt der Entwicklungsphase war, dass einzelne chemische Elemente die Zerspanbarkeit positiv, die Oberflächenqualität beim Rollieren jedoch negativ beeinflussen und umgekehrt. Um diesen Zielkonflikt zu lösen wurden sowohl metallurgische Lösungsansätze als auch technologische Ansätze in der mechanischen Kaltverfestigung untersucht. Daraus wurden weitere Materialmodifikationen abgeleitet. Intensiv wurde weiter der Einfluss der Rautiefe Rz nach dem Drehen auf das Rollieren untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass bei zu großer Rautiefe beim anschließenden Rollieren keine ausreichend homogene Oberfläche erzielt werden kann. Rollierwerkzeuge wurden entwickelt und hergestellt. Weiter wurden Zerspanungswerkzeuge getestet (Wendeschnidplatten Wiper der Fa. Sandvik). Damit lassen sich Grob- und Feinbearbeitung sowie das Rollieren mit einem Rollierwerkzeug durchführen ohne das Werkstück neu zu spannen. Trotz längerer Bearbeitungszeiten hat der Anwender Vorteile in den Bereichen Qualität und automatisierte Fertigung.

Meilenstein 2 (Werkstoffentwicklung und Prozessentwicklung abgeschlossen) wurde erreicht

III. Testphase

Anschließend erfolgten Fertigungsversuche mit den modifizierten AFP Stählen mit Zerspanung und Kaltverfestigung in einer Maschine in einer Aufspannung. Die Ergebnisse wurden analysiert und die neuen Werkstoffe, die einzelnen Fertigungsschritte und die Auswirkungen auf die gesamte Wertschöpfungskette bewertet. Als Anwendungsbeispiel dienten mehrere Varianten von Antriebswellen für Pumpen. Diese werden bisher aus 16MnCrS6 hergestellt (Abbildung 9).

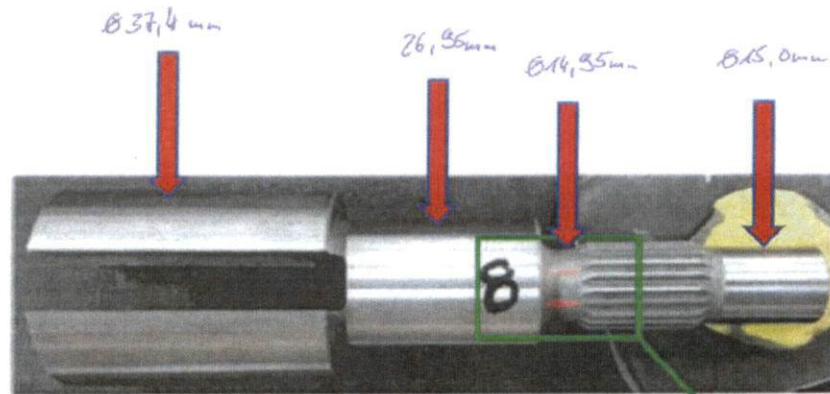


Abbildung 9: Antriebswelle aus 16MnCr5

Für diese wurde der modifizierte Werkstoff 38MnVS6 getestet (Abbildung 10). Beide Werkstoffe wurden im Elektroofen erschmolzen und anschließend auf einer Stranggiessanlage in 180 mm Vierkantknüpel gegossen.

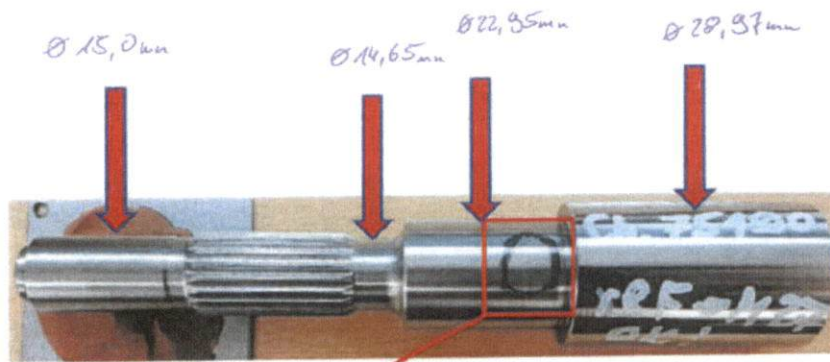


Abbildung 10: Antriebswelle 38MnVS6

Bei Teilen für die Automobilzulieferindustrie wird generell eine 0-Fehler Philosophie erwartet. Dies erfordert bereits bei der Stahlherstellung, dass zwingend auf Fertigungstechnologien nach dem neuesten Stand der Technik produziert werden muss um dem Ziel 100% Fehlerfreiheit zumindest nahezukommen.

In den Tests traten bei einigen Teilen aus 38MnVS6 kritische Einschlusssituationen auf, welche teilweise zu hohen Ausschussquoten führten (Tabelle 4).

Chargennummer	Ausschussquote bei Fertigteilen in %
75190	4,13
76659	0,45
77551	0,05

Tabelle 4: Ausschussquote bei Fertigteilen, Material 38MnVS6

Daraufhin erfolgten mit Unterstützung durch den Unterauftragnehmer Büro Dr. Peter Valentin Consulting detaillierte Analysen (Abbildungen 11 und 12).



Abbildung 11: 2,98 mm langer Makro-Einschluss der Charge 38MnVS6 - 75190, Store Steel

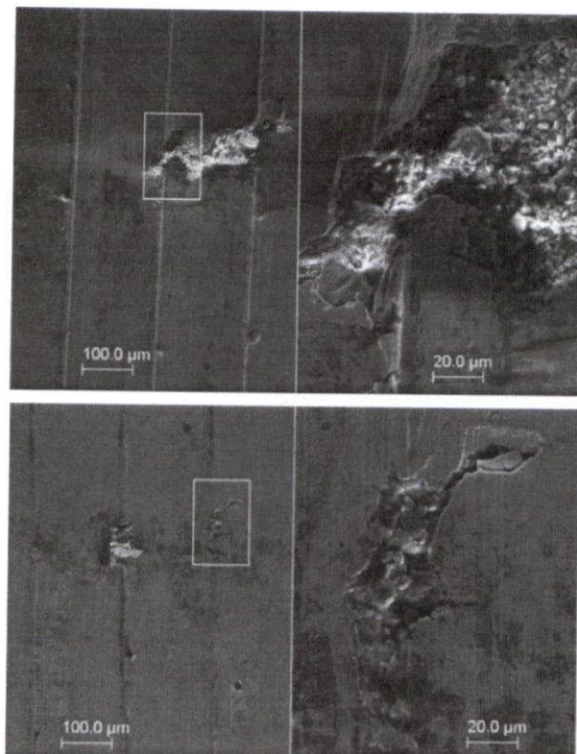


Abbildung 12: 2,98 mm langer Makro-Einschluss der Charge 38MnVS6 - 75190, Zentrallabor Groz-Beckert

Die Einschlussphasen wurden analysiert (Abbildungen 13 und 14) und Gegenmaßnahmen zur Verbesserung des Reinheitsgrades und zur Vermeidung von Gießpulvereinschlüssen und Oberflächenrissen hergeleitet.

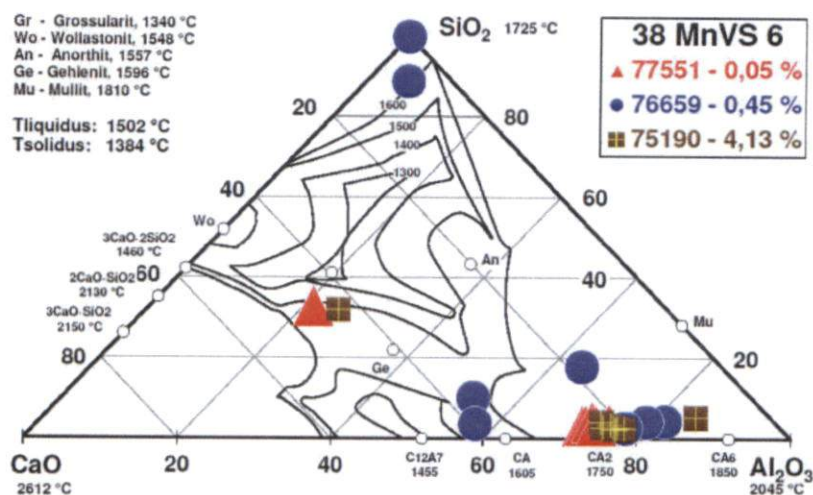


Abbildung 13: Lage der Einschlussphasen im System CaO – SiO₂ – Al₂O₃

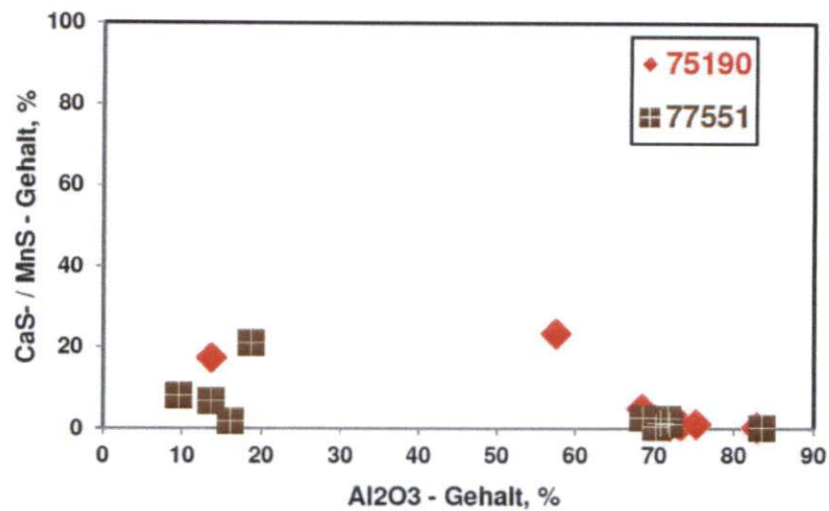


Abbildung 14: Einfluss des Al₂O₃-Gehalts auf die Ca - Sulfide

Zur Umsetzung der Maßnahmen, hat das Stahlwerk Store Steel (einer unserer Hauptlieferanten) in eine neue Stranggußanlage investiert, wodurch ein saubererer und homogenerer Abgießprozess erreicht wurde. Hierbei wurde auch der Stranggußbogenradius von 6 m auf 9 m erhöht (Abbildung 15).

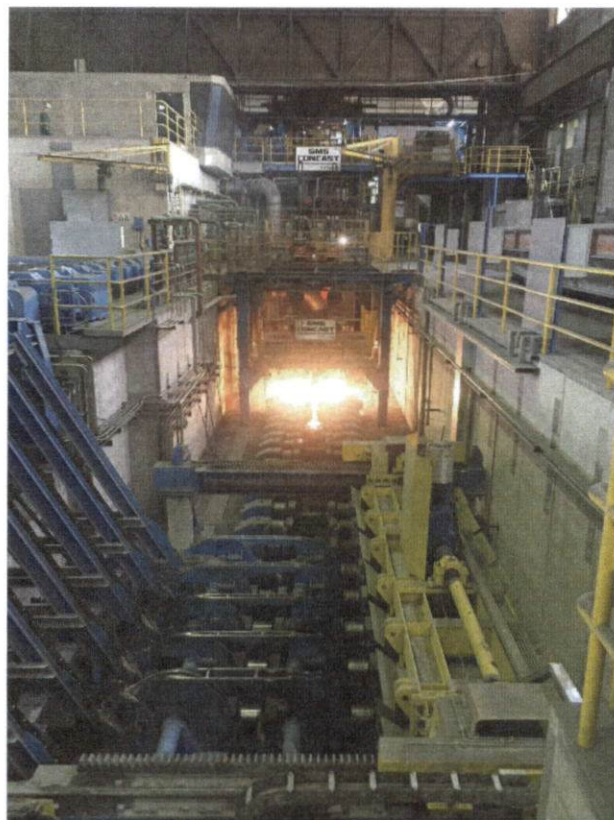


Abbildung 15: Neue kontinuierlich arbeitende Stranggussanlage beim Stahlhersteller

Meilenstein 3 (Testphase abgeschlossen) wurde erreicht.

IV. Abschlussphase

Abschließend erfolgten die Optimierung der Werkstoffe und der Fertigungsschritte der Beispielteile Antriebswelle für Pumpen.

Zusätzlich erfolgen Zerspanungsversuche in einer Dreherei. Hier wurde der Werkstoff 16MnCrS5 durch den EPE-38MnVS6 ersetzt. Die Versuche erfolgten auf einem Drehautomaten Traub TNC 65. Aus einer Teilefamilie verschiedener Abmessungen von 31 – 45 mm Durchmesser wurde für die Versuche eine Spindel mit innerer Schrägkontur ausgewählt (Abbildung 16). Als Ausgangsmaterial dienten Rohteile mit 31 mm Durchmesser und eine Länge von 52 mm.



Abbildung 16: Teil Spindel (links), Innenkontur mit Schräge (rechts)

Der Herstellprozess für dieses Teil ist wie folgt:

1. Drehen ab Stange
2. Härten
3. Hartdrehen der Innenkontur
4. Schleifen Außendurchmesser

Bislang wurde das Standardmaterial 16MnCrS5 eingesetzt. Die Zerspanung war gekennzeichnet durch eine unvorteilhafte Spanbildung (lange Späne, Wirrspäne, die sich um die Spindel wickeln). Der automatische Prozess muss aktuell zur Beseitigung der Späne immer wieder unterbrochen werden. Die Taktzeit beträgt 91 sec.

Für die Versuche wurden alle Werkzeuge bei Beginn des Zerspanungsversuchs frisch gewechselt. In der Vorbewertung wurde festgestellt, dass sich das von econsteel gelieferte Material durch besondere Geradheit auszeichnet. ($<0,5\text{mm/m}$, meist jedoch $<0,3\text{mm/m}$). Es waren keine störenden Vibrationen des Stangenlademagazins vorhanden auch bei 3.500 1/min.

Zum Start wurden die bisherigen Schnittparameter verwendet. Die Spanbildung zeigte sich schon leicht verbessert. Danach wurden gemäß Leistungsnachweis / Zerspanungsprotokoll mehrere Schnittwerte erhöht, beginnend mit dem Längsdrehen Schruppen, anschließend beim Bohren. Hier wurde ein vorhandener Spanbruchzyklus entfernt, da erkannt wurde, dass dieser beim econsteel Material nicht mehr erforderlich ist. Die Spanbildung konnte insgesamt positiv beeinflusst werden (Abbildung 17).

Beim Schlichten musste die Erhöhung der Vorschubwerte unter Berücksichtigung der vorgegebenen Oberflächen Rauheiten auf 0,18 mm/U begrenzt werden. Beim Abstechen wurde die Spanbildung ebenfalls durch Erhöhung der Schnittgeschwindigkeit verbessert – aufgrund der Spanbreite von 3 mm konnte hier auch eine gute Wärmeabfuhr über die Späne erzielt werden.



Abbildung 17: Blick in den Spänecontainer (links), kurzbrüchige Späne vom Vorbohren (rechts)

Vorläufiges Fazit:

Die Stückzeit konnte bereits während der Versuche auf 77 sec., d.h. um ca. 15% reduziert werden. Die Maschine ist ausreichend stabil und es besteht die Möglichkeit, dass die Schnittwerte bei einzelnen Arbeitsgängen noch weiter erhöht werden. Dies muss unter Berücksichtigung der Werkzeugstandzeiten erfolgen. Evtl. ist auch noch eine Feinoptimierung im Bereich der Werkzeuge sinnvoll. Gemäß Zeichnung würde ein Halbzeug von 30 mm Durchmesser ausreichen. Hier besteht eine weitere Optimierungsmöglichkeit. Gegenüber 31 mm könnten 6,4% eingespart werden. Auch bei deutlich höheren Schnittwerten liegt eine verbesserte Spanbildung und keine Wirrspanbildung vor. Es treten weniger Maschinenstörungen und Fertigungsunterbrechungen auf, woraus eine wesentlich verbesserte Stückzeit resultiert. Weiter ist ein positiver Einfluss auf die Werkzeugstandzeiten zu erwarten. Die Anlageneffektivität steigt.

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenfassung der Verbesserungen

Werkstoff	Rohteil-durchmesser	Roh-teil-länge	Einsatzgewicht/1000 Stück	Rohmaterialersparnis	Zyklus-/Taktzeit, s	Produktivität, %
16MnCrS5	31 mm	55 mm	325,871		91	100
EPE-38MnVS6	30 mm	55 mm	305,186	6,35 %	77	118

Tabelle 5: Verbesserungen der Materialeffizienz und der Produktivität

Meilenstein 4 (Optimierung der Werkstoffe und Kaltverfestigungsprozesse abgeschlossen, Dokumentation erstellt) wurde erreicht.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Aus technischer Sicht wurde der Lösungsansatz bestätigt. Durch die mit der mechanischen Oberflächenvergütung erreichte Verkürzung der Fertigungskette mit Verkürzung der Taktzeiten beim Zerspanen und endkonturnahe Halbzeugabmessungen können je nach Anwendungsfall zwischen 6 und 15 % Stahl eingespart werden. Unter Einbeziehung der Substitution von energieaufwändigen Schleifprozessen sowie thermischer Härtingsverfahren wird der CO₂-Ausstoß um 99 % gesenkt. Zusätzlich ergeben sich weitere Einsparungen von bis zu 15 % Zerspanungszeiten durch ein verbessertes Spanverhalten und bis zu 40 % höheren Werkzeugstandzeiten.

Um das Potenzial modifizierter Stahlwerkstoffe möglichst umfangreich zu nutzen ist die gesamte Wertschöpfungskette ab Stahlwerk einzubinden. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund der 0-Fehler Philosophie der Automobilzulieferindustrie.

Positiver Nebeneffekt der Werkstoffoptimierung sind die allgemeinen Zerspanungsoptimierungen. Hierdurch können nun deutlich geringere Prozesszeiten / Taktzeiten erzielt werden. Die Abrasion der teuren Hartmetall-Wendepplatten nimmt deutlich ab (Freiflächenverschleiß) wodurch die Werkzeugstandzeiten deutlich erhöht werden (>40%). Weiterhin wurde festgestellt, dass durch die deutlich bessere Zerspanung an den CNC Drehmaschinen der Energiebedarf elektrischer Antriebsmotoren (Servomotorensteuerung) deutlich reduziert wird, wodurch weitere Energiekosten gespart werden.

Vorteile die sich in der Gesamtbetrachtung aus dem neuen Verfahren ergeben sind:

- Verbesserung der Werkstoffkennwerte wie Rauheit, Festigkeit, Härte und Verschleißfestigkeit in einem einzigen Fertigungsprozess
- Keine Härteprozesse, damit kein Ausschuss durch Verzug der wärmebehandelten Teile
- Zerspanen und Randschichthärtung erfolgen in einer Maschine
- Verkürzung der Prozesskette
- Senkung der Rüst-, Lager- und Transportkosten
- Steigerung der Prozesssicherheit
- Kein Werkstoffabtrag beim Feinbearbeiten (kein Schleifstaub)
- Kurze Bearbeitungszeiten

Die Hauptanwendung wird im Bereich hochbelasteter Teile mit hoher Festigkeit und großem Aufwand für Zerspanung liegen.

3.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse, zusätzliche Umweltentlastung

Alle ökologischen, technologischen und ökonomischen Ziele wurden erreicht und weitere Einspareffekte durch verringerte Zykluszeiten, höhere Werkzeugstandzeiten und geringeren Stromverbrauch je Zerspanvolumen erzielt.

Da die Formen der möglichen Bauteile extrem unterschiedlich sein können soll anhand eines Beispiels eine quantitative Abschätzung vorgenommen werden. Hierfür wird angenommen, dass das fertige Bauteil vereinfacht eine zylindrische Form mit folgenden Abmessungen besitzt:

Durchmesser mm	Länge mm	Volumen cm ³	Masse kg (7,85 g/cm ³)
40	100	126	0,986

Im bisherigen Fertigungsprozess ist aufgrund der Materialverluste durch die Wärmebehandlung und mehrerer Zerspanungsschritte ein Rohling mit folgenden Abmessungen erforderlich:

Durchmesser mm	Länge mm	Volumen cm ³	Masse kg	Zerspanung kg	Anteil Zerspanung
45	100	159	1,248	0,262	21%

Mit dem neuen Verfahren wird ein Rohteil mit geringerem Durchmesser verwendet:

Durchmesser mm	Länge mm	Volumen cm ³	Masse kg	Zerspanung kg	Anteil Zerspanung
41	100	132	1,036	0,050	5%

Der Anteil der Zerspanung kann wie folgt energetisch bewertet werden:

Mehr zu zerspanendes Material:		0,212	kg
Zusätzliche Bearbeitungszeit bei	1 kg Stahl/Minute:	13	sek
Zusätzliche Energie bei	6 kW Antriebsleistung:	0,021	kWh
Zusätzlicher CO ₂ bei	0,519 CO ₂ kg/kWh:	0,011	kg

Die Betrachtung des CO₂ Ausstoßes ergibt eine Einsparung von 99%:

	CO ₂ durch Transporte, Wärmebehandlung, Mehrfachbearbeitung kg	(1 kg CO ₂ /kg Stahl)	CO ₂ Späne (0,399 kg/kg Stahl [3]) kg	gesamt kg
IST	1,248		0,105	1,353
NEU	0,000		0,020	0,020
CO ₂ Minderung				1,333

Neben der Materialeinsparung und dem Wegfall der Zahl der energieintensiven thermischen Prozesse ergeben sich zusätzliche Energieeinsparungen durch verkürzte Taktzeiten.

Auf den Stahlverbrauch in Deutschland bezogen ergibt sich folgendes:

Die in Frage kommenden Stahlsorten sind mit mehreren Elementen in einem engen Toleranzbereich legiert. Die jeweils benötigten Mengen sind nicht groß genug um diese im Konverterverfahren herzustellen. Deshalb wird hier nur der Bereich Elektrostahl betrachtet: 12,6 Mio. t pro Jahr [2]. Der Anteil von Langstahl liegt bei etwa 1/3: 4,3 Mio. t pro Jahr. Der Anteil der für die neue Werkstoffgruppe in Frage kommenden Menge wird grob mit 1 % angenommen: 43.000 t (ca. 40 Mio. Teile a 1 kg). Die CO₂ Minderung auf diese gesamte Menge gerechnet beträgt rund 53.320 t.

Bisher weniger beachtet ist die Tatsache, dass modifizierte Stähle in der Gesamtbetrachtung weniger Legierungselemente enthalten. Da diese Elemente meist mit einem wesentlich größeren Aufwand produziert werden, ergeben sich weitere umweltrelevante Einsparungen.

Als Beispiel wird der neue modifizierte Stahl 38MnVSmod mit den damit substituierten Stählen 16MnCrS5 und 42CrMo4 verglichen. Zur Vereinfachung werden nur relevante Legierungsbestandteile mit über 0,2 % Masseanteil (Chrom und Mangan) betrachtet:

	Anteil Cr	Anteil Mn	Differenz Cr	Differenz Mn	Cr je t Stahl	Mn je t Stahl
	%	%	%	%	t	t
16 Mn Cr S 5	0,95	1,15	0,72	-0,15	0,0072	-0,0015
42 Cr Mo 4	1,10	0,75	0,87	-0,55	0,0087	-0,0055
38 Mn V S 6 mod	0,23	1,30				

Beim neuen modifizierten Stahl steht dem wesentlich geringeren Verbrauch an Chrom ein etwas höherer Verbrauch an Mangan gegenüber.

Das GWP für Primärchrom beträgt 26,261 t/t [3]. Für Ferromangan werden im Mittel 6,03 t/t genannt [4]. Der geringfügig höhere Eisenanteil kann aufgrund des wesentlich geringeren GWP (Stahl: 0,399 t/t [3]) im ersten Ansatz vernachlässigt werden. Pro Tonne Stahl ergibt sich damit für die Stähle 16MnCrS5 und 42CrMo4 folgendes höheres GWP:

	GWP Cr	GWP Mn	GWP gesamt
	t	t	t
16 Mn Cr S 5	0,19	-0,01	0,18
42 Cr Mo 4	0,23	-0,03	0,20

Für die oben genannten 43.000 t Stahl bedeutet dies weitere CO₂ Minderungen zwischen 7.741 und 8.398 t.

Der Werkstoff inklusive des mechanischen Oberflächenvergütungsverfahrens wird von econsteel vertrieben werden. Vermarktungsansatz ist die Einsparung von Prozessen und damit Zeit und Kosten.

Mit dem neuen Werkstoff wird econsteel bereits in 2020 erste Umsätze erzielen. Für 2021 sind bisher ca. 1000 t des neuen Werkstoffes mit mechanischer Oberflächenvergütung geplant.

Es werden bereits konkrete Anwendungen in den Bereichen Automobil, Maschinenbau, Gerätetechnik und elektromechanische Bauteile bearbeitet.

Das Ergebnis wurde der Gesamtprozess erheblich verkürzt. Hierdurch werden Zeit, Kosten und Energie gespart. In zahlreichen Anwendungen und Produkten kann das Ergebnis Anwendung finden.

3.4 Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Hr. Schaaf ist Mitglied in einem Arbeitskreis „Innovative Zerspanung“ der Fachhochschule Furtwangen und dem Institut für Werkstofftechnik. Hier erfolgt Networking mit Maschinenherstellern, es werden Vorträge gehalten und Publikationen des Know-hows unterschiedlicher Kompetenzen zu diversen Problemstellungen ausgetauscht.

Zudem besteht eine Kooperation mit der Erwin-Teufel-Schule in Spaichingen. Hier erfolgt die Ausbildung von Zerspanungsfachkräften, welche durch Vorträge eine Sensibilisierung hinsichtlich Zerspannung und Zerspanbarkeit bestimmter Werkstoffe erfahren.

Das Unternehmen ist im Gewerbeverband Oberzentrum e.V. Villingen-Schwenningen Mitglied, sowie der IHK. Hier findet ein regelmäßiger Austausch statt.

Messen werden überwiegend im lokalen Umfeld besucht, wie etwa die TURNING DAYS in Villingen Schwenningen, bei denen neue Entwicklungen für die Verbreitung neuer und selbst entwickelter Produkte genutzt wird.

Beispiele aus 2019:

In Zusammenarbeit mit der Firma Georg Noll Werkzeugmaschinen - Freiburg (MAZAK Vertretung) - hat die Firma econsteel bei den Horn Technologie Tagen auf neusten MAZAK Maschinen ihre Hochleistungsstähle „econPRO“ präsentiert. Auf einer neuen MAZAK Maschine Typ „Quick Turn“ mit einem vollautomatischem Handlings System konnte die „econPRO“ Stahlgüte ihre volle Leistungsfähigkeit unter Beweis stellen und für die komplexen Bauteile die Fertigungszeit signifikant verbessern, sowie parallel die Werkzeugstandzeiten deutlich steigern.

Im Zuge der langjährigen Kooperation mit der Erwin Teufel Schule in Spaichingen haben der Geschäftsführer Ralf Schaaf, sowie Matthias Geiger über „zerspanungsoptimierte Werkstoffe für höhere Zerspanungsleistung“ referiert. Der praxisnahe Vortrag mit aktiver Beteiligung der Schüler zeigte den angehenden Technikern nicht nur interessante Anwendungs- und Umsetzungsmöglichkeiten, sondern auch die hohe Fachkompetenz in der Region.



Abbildung 18: Praxisnaher Vortrag an der Erwin Teufel Schule Spaichingen, 11.04.2019

5. Fazit

Alle ökologischen, technologischen und ökonomischen Ziele wurden erreicht und weitere Einspareffekte durch verringerte Zykluszeiten, höhere Werkzeugstandzeiten und geringeren Stromverbrauch je Zerspanvolumen erzielt. Als essenziell hat sich erwiesen, dass für eine hohe Prozesssicherheit die gesamte Wertschöpfungskette, beginnend bereits bei der Konstruktion und der Stahlerzeugung eingebunden werden muss.

Modifizierte Stahlwerkstoffe bieten ein breites Feld für die Entwicklung weiterer Werkstoffvarianten. Alle damit verbundenen wirtschaftlichen Einspareffekte führen gleichzeitig zu positiven Umwelteffekten. Entscheidend für maximale Ausnutzung dieses Potenzials ist das Einbeziehen der gesamten Wertschöpfungskette. Hier sollten bereits in der Aus- und Weiterbildung von Konstrukteuren und Technologen entsprechende Maßnahmen nicht nur regional sondern auch deutschlandweit erfolgen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Merkblatt 452 Einsatzhärten, Stahl-Informations-Zentrum
- [2] Fakten zur Stahlindustrie in Deutschland 2016, Wirtschaftsvereinigung Stahl
- [3] Arbeitshilfe zur Berechnung und Bilanzierung, Umweltprofile (Materialien), Umweltbundesamt, 2014
- [4] Lifecycle Assessment of Global Manganese Alloy Production, International Manganese Institut, Paris, 2014

7. Anhänge

keine

29.09.2020
