

Prozesssicherheit beim Nitrieren und Nitrocarburieren Teil 2: Prozesssicherheit von Anlagen

Uwe Huchel, Heinrich Klümper – Westkamp, Joachim Boßlet u.a.
Mitteilung aus dem FA3 „Nitrieren und Nitrocarburieren“ der AWT

1. Einleitung

Um eine Prozessfähigkeit beim Nitrieren und Nitrocarburieren zu garantieren, sind ganz bestimmte Anforderungen an die Wärmebehandlungsanlage, an das Bauteil selbst und dessen Herstellungsprozess zu stellen. In einer ersten Veröffentlichung [1] wurden die notwendigen Voraussetzungen an Bauteile zur Sicherung der Prozessfähigkeit definiert.

Als nächstes hatte sich die Arbeitsgruppe (bestehend aus Anlagenherstellern und Anwendern) vorgenommen, die Prozessfähigkeit der Anlagen näher zu spezifizieren. Um Anlagen bewerten zu können, werden zunächst Funktionsfähigkeitskriterien festgelegt. Im zweiten Schritt erfolgt die Bewertung dieser Kriterien bezüglich ihres Einflusses auf die beiden wichtigsten Zielgrößen Verbindungsschichtdicke und Nitrierhärte tiefe.

2. Funktionsfähigkeitskriterien von Anlagen zum Nitrieren / Nitrocarburieren

Obwohl sich die betrachteten Verfahren zum Teil erheblich voneinander unterscheiden, existieren jedoch einige allgemeine verfahrensunabhängige Merkmale. Auch zur Qualitätssicherung bzw. zur Einhaltung von Qualitätsstandards lassen sich allgemein gültige Kriterien definieren. Dagegen sind insbesondere die Kenngrößen der thermischen und chemisch-physikalischen Prozessführung verfahrensspezifisch, denn diese berücksichtigen auf welchem Weg der Stickstoff bzw. Stickstoff zusammen mit dem Kohlenstoff in das Bauteil gelangt.

2.1. Verfahrensunabhängige Funktionsfähigkeitskriterien

2.1.1. Allgemeine Kriterien

Allgemeine Funktionsfähigkeitskriterien sind das maximal behandelbare Chargengewicht, die maximal zu behandelnde Chargenoberfläche, der Leerlaufverbrauch, die Anschlussleistung und die verwendeten Retortenwerkstoffe sowie die maximal wählbare Behandlungstemperatur.

Der Leerlaufverbrauch ist eine Messgröße für den notwendigen Energieverbrauch, um einen leeren Ofen bzw. die Charge auf Behandlungstemperatur zu halten. Letztere ist weitgehend von der Isolation und der Prozesssteuerung abhängig.

Die Anschlussleistung beeinflusst die Aufheizzeit und muss auf das maximal zu behandelnde Chargengewicht abgestimmt sein. Eine hohe abrufbare Leistung ermöglicht beispielsweise in einer Salzschiemele eine raschere Erwärmung der Behandlungscharge. Die maximale Behandlungstemperatur legt fest, welche Werkstoffe behandelt werden können. Gegenüber Stahl sind bei Titan höhere Temperaturen erforderlich.

Zur Qualitätssicherung bzw. zur Einhaltung von Qualitätsstandards gibt es nachstehende verfahrensunabhängige Funktionsfähigkeitskriterien:

- Art und Weise der Dokumentation der Charge und des Prozessablaufs
- Definierbare Zugriffsberechtigungen (Verhindert unbeabsichtigtes Eingreifen von nichtautorisierten Personen in den Prozessablauf bzw. in die Dokumentation)

- Schnittstelle zu übergeordneten Systemen (Integrierbarkeit in eventuell bereits vorhandene Kontroll- und Dokumentationssysteme)
- Fernwartungsmöglichkeit (Reduziert Zeit- und Kostenaufwand bei Programmupdates oder bei der Fehlersuche)

2.2. Verfahrensspezifische Funktionsfähigkeitskriterien

In den nachfolgenden Tabellen sind die verfahrensspezifischen Funktionsfähigkeitskriterien für die einzelnen Nitrier- und Nitrocarburierverfahren zusammengefasst und ihre Bedeutung erläutert.

2.2.1. Funktionsfähigkeitskriterien für Gasnitrier- und Gasnitrocarburieranlagen

Verfahrensabhängige allgem. Anlagenkriterien	Erläuterung
Ofentyp, Heizungsart und (elektrische) Anschlussleistung	Es kommen je nach Anforderung sehr unterschiedliche Ofentypen zum Einsatz: Topföfen, Kammeröfen, Durchlauföfen, Glockenöfen, etc., die elektrisch oder gasbeheizt sind.
Werkstoff der Ofenretorte	Die Ofenretorte beeinflusst abhängig vom Werkstoff und Aufbau das Formierverhalten und greift mit der aktiven Oberfläche in den katalytischen Zerfall der Prozessgase vor allem des Ammoniaks ein. Dieser Einfluss verstärkt sich in der Regel mit der Einsatzdauer. Werkstoff und die Wanddicke einer Stahlretorte begrenzen dessen Lebensdauer sowie das maximale Chargengewicht.
Nutzraum	Üblicherweise wird durch die Gasumwälzung und den Leitzylinder eine gleichmäßige Gasverteilung sichergestellt und so der maximale Nutzraum definiert.
Spülen, (Evakuieren)	Durch Spülen mit Inertgas ($\approx 3-5$ -faches Ofenvolumen) und/oder Evakuieren (≈ 100 Pa, Leckrate beachten) muss bei Gaswechseln, vor allem zu Prozessbeginn und am Prozessende sichergestellt werden, dass sich keine explosiven Gaszusammensetzungen einstellen.

Die Bewertung der Temperaturgleichmäßigkeit einer Gasnitrieranlage im leeren Ofen macht nur bedingt Sinn, da sie lediglich die gelieferte Qualität des Anlagenherstellers bewertet. Temperaturabweichungen innerhalb des Nutzraums im leeren Ofen von ± 5 K bei Retortenöfen bzw. ± 7 K bei gemauerten oder faserausgekleideten Ofenanlagen sind Stand der Technik. Entscheidend ist die Temperaturverteilung / Temperaturgleichmäßigkeit in der Charge. Diese ist natürlich immer chargen- bzw. bauteilabhängig, sollte aber nach einer Ausgleichszeit von max. 30 Minuten erreicht sein. Entscheidend ist die exakte Messung der Temperatur in der Charge.

Kriterien der thermischen Prozessführung	Erläuterung
Heizleistung	Sie beeinflusst die Aufheizzeit, die maximale Ofentemperatur und das maximale Chargengewicht.
Temperaturmessung und Regelung	Die Temperatur ist der wichtigste Parameter für die Gleichmäßigkeit der Nitrierbehandlung. Die Genauigkeit und Gleichmäßigkeit wird durch die Anzahl der Heizzonen, die Temperaturmessorte, den Thermoelementtyp und dessen Genauigkeit sowie dem eingesetzten Regler bestimmt.
Gasumwälzsystem	Leitzylinder und Lüfterleistung sowie die Überwachung der Umwälzung sichern die gleichmäßige Gas- und Temperaturverteilung.
Kühlen, Abschreckmöglichkeit	Das Abkühlen der Charge sollte unter Prozessgas oder Inertgas erfolgen, aus wirtschaftlichen Gründen möglichst schnell. Ein Orientierungswert ist 2,5h für die Abkühlung von 1,5Tonnen von 580°C auf 150°C. Die Art der Wärmeabfuhr sowie die Kühlleistung sind von Einfluss.

Kriterien der chemisch-physikalischen Prozessführung	Erläuterung
Anzahl, Bereich, Genauigkeit sowie Überprüfbarkeit der Gasmassenströme in der Anlage	Je nach Nitrierprozess sind 4 – 6 Gase erforderlich. Massendurchflussmesser (MFCs) sind für die Dosierung und Überwachung gut geeignet.
Strömungsführung und Gasaustausch	Gleichmäßige Strömungsführung über den gesamten Chargenraum, ausreichender Gasaustausch bzw. Frischgaszufuhr während des Prozesses sind wichtig.
geeignete Meßsysteme, Sensoren, Regelung	Nitrierkennzahl, optional Kohlungskennzahl und Oxidationskennzahl sollten je nach Prozessvariante mittels entsprechender Messsysteme oder Sensoren regelmäßig überprüft und gegebenenfalls geregelt werden.
Voroxidation, Nachoxidation	Für die Oxidation sollte entsprechendes Oxidationsmedium (Wasser, Luft etc.) geregelt dosiert werden. Eine Sauerstoffpartialdruckregelung sichert reproduzierbare Qualität.
Abgasnachverbrennung	Ammoniakemissionen, TA Luft muss eingehalten werden.
Sicherheitsüberwachung	Maximum- bzw. Schwellwertkontakte für Temperatur und sicherheitsrelevante Gase, Sicherheitsabfragen im Programm
Ammoniakbeständigkeit	Es sollte sichergestellt werden, dass bei allen verbauten Komponenten, die mit dem Prozessgas in Kontakt treten, keine Buntmetalle und nur ammoniakbeständige Materialien auch im Bereich der Dichtwerkstoffe verwendet werden.

2.2.2. Funktionsfähigkeitskriterien für Plasmanitrier- und Plasmanitrocarburieranlagen

Verfahrensabhängige allgem. Anlagenkriterien	Erläuterung
Nutzraum	Der Nutzraum für eine Retorte ist von den verwendeten Plasmaparametern abhängig. Näherungsweise kann von einem Abstand Charge – Wand von ca. 5 cm ausgegangen werden. Es ist sinnvoll die Retortenmaße anzugeben
Auspumpzeit auf 1 Pascal	Die Pumpleistung sollte so ausgelegt sein, dass 1 Pa in möglichst kurzer Zeit erreicht wird. (typ. < 15 Min)
Leckrate sowie deren Überprüfbarkeit	Plasmaanlagen arbeiten mit sehr geringen Gasflüssen und beinhalten normalerweise kein Gettermaterial wie z.B. graphitbeheizte Vakuumöfen. Für die Behandlung hochchromhaltiger Stähle ist eine geringere Leckrate notwendig als für unlegierte Werkstoffe.

Kriterien der thermischen Prozessführung	Erläuterung
Rezipientenoberfläche	Die Rezipientenoberfläche ist relevant für den Strahlungsaustausch
Heizleistung	Beeinflusst Aufheizzeit
Kühlleistung im Vakuumbetrieb	Wichtig für die behandelbare maximale Fläche
Art, Anzahl und Genauigkeit der Temperaturmessstellen	Temperaturmessung nach DIN 17052 bzw. ASTM A 991, AMS 2750 usw. sind in Plasmaanlagen nicht aussagefähig, ebenso Angaben der Temperaturgleichmäßigkeit ohne Definition von Charge und Plasma. Im leeren Ofen sind Temperaturdifferenzen von +/- 5 °C Stand der Technik.
Temperaturmessung am Bauteil im direkten Kontakt auf Potential an beliebigen Orten in der Charge	Isolierte Messstellen (elektrisch, thermisch) ergeben Fehlmessungen und können Kurzschlüsse verursachen, wenn sie durch die Charge geführt werden.
Vorgabemöglichkeiten von Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten	Wichtig für zum Beispiel verzugempfindliche Teile, das Maß- und Formänderungsverhalten und die Wirtschaftlichkeit.
Möglichkeit des automatischen Temperatenausgleichs unterschiedlicher Chargerdichten durch Mehrzonenheizung	Wichtig für die Temperaturgleichmäßigkeit
	Hinweis: Bei den Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass im Vakuum erwärmt und abgekühlt wird. Konvektive Erwärmungen und Abkühlungen werden nicht berücksichtigt.

Kriterien der chemisch-physikalischen Prozessführung	Erläuterung
Anzahl, Bereich, Genauigkeit sowie Überprüfbarkeit der Gasmassenströme in der Anlage	Je nach Plasmaprozess 4 – 6 Gase erforderlich.

Art und Bereich sowie Überprüfbarkeit der Druckmessung	Der Druck bestimmt wesentlich die Plasmaaktivität
Druckmessung gasartunabhängig	Eine Partialdruckregelung sollte möglich sein.
Bedingt durch das Plasma kann keine vollständige Entkopplung von thermischen und chemischen Prozessen erreicht werden. So wirken bereits die Gaszusammensetzung und der Druck sowohl auf die chemische als auch auf die thermische Prozessführung. Nachstehende plasmaspezifische Größen sind zu berücksichtigen:	
Gepulst / ungepulst	Pulstechnologie entkoppelt weitgehend thermische und chemische Prozesse
Plasmaleistung	Die zugeführte Plasmaleistung ist das Produkt aus Plasmaspannung, Plasmastrom und Tastverhältnis.
Plasmaspannung	Spannung die vor einem elektrischen Schalter zum Pulsen anliegt
Plasmaspannungsverlauf	Wesentlich für die Beherrschung der Entladung und die chemische und thermische Prozessführung
Plasmastrom	Angaben zu den relevanten Werten, z.B. I_{peak} DC z.B. 100 A I_{peak} 50 % z.B. 200 A I_{peak} 25 % z.B. 400 A I_{peak} max. z.B. 2000 A Da die behandelbare Oberfläche vom Strom abhängt, die Verluste aber mit dem Strom quadratisch steigen, bilden der 50% und der Maximalwert die tatsächliche Leistungsfähigkeit der Stromversorgung ab.
Pulsleistung	Momentane Leistung während des Pulses
Intelligente Regelalgorithmen mit vielfältigsten Möglichkeiten, um als Funktion von Zeit, Temperatur, Druck sowie Plasmamaparameter und Gaszusammensetzung das Nitrierergebnis gezielt zu beeinflussen	Die Steuerung sollte im Mikrosekundenbereich mit Wissen und Geschick eines erfahrenen Operators auf die Entladung reagieren und im Hinblick auf das optimale Ergebnis diese steuern und regeln.

2.3. Funktionsfähigkeitskriterien für Salzbadnitrocarburieranlagen

Verfahrensabhängige allgem. Anlagenkriterien	Erläuterung
Max. Chargengewicht, max. Chargenoberfläche	Neben den ofenspezifischen Parametern besteht eine erhebliche Abhängigkeit von der Art und Spezifikation der zu behandelnden Bauteile
Werkstoff Retorte/Tiegel	Geeignete Werkstoffe sind prozessabhängig. Einsätze (Innenverkleidungen) verschleifen erheblich schneller als Vollmaterial. Bei defekten Einsätzen kann das Behandlungsergebnis negativ beeinflusst werden.
Nutzraum	Bei der Auslegung des Nutzraumes ist auf eine ausreichende Chargenbedeckung (mind. 5 cm Salzschnmelze) und ausreichend Platz für die Hilfsaggregate (z.B. Belüftungsrohr, Pumpe, etc) zu achten.

Kriterien der thermischen Prozessführung	Erläuterung
Heizleistung/Dauer der Aufheizzeit	Die Heizleistung beeinflusst die Aufheizzeit und somit das maximale Chargengewicht. Zu lange Aufheizzeiten können die Verbindungsschichtdicke und –zusammensetzung beeinträchtigen.
Temperaturmessung und -regelung	Die Temperatur ist mit Abstand der wichtigste Parameter für die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse von Charge zu Charge.
Temperaturgleichmäßigkeit (Erwärmen/Halten/Abkühlen)	Wichtigster Parameter für die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse innerhalb einer Charge

Kriterien der chemisch-physikalischen Prozessführung	Erläuterung
Aktivität der Schmelze	Verfahrensbedingt ist keine online-Überwachung erforderlich. Üblicherweise ist eine tägliche Analyse einer Salzprobe ausreichend.
Art der Regeneratorzugabe	Der Regenerator recycelt verbrauchter Stickstofflieferant. Dosier-vorrichtungen ermöglichen eine gleichmäßigere Zugabe.
Filtrationseinrichtung zum Reinigen der Schmelze	Abhängig vom zum behandelnden Werkstoff können höhere Eisengehalte zu einem Anstieg der Porosität führen.
Belüftungseinrichtung	Luftsauerstoff beeinflusst die Aktivität und die chemische Zusammensetzung der Schmelze.
Füllstandüberwachung	Diese ist nur bei automatisch arbeitenden Anlagen sinnvoll.

3. Bewertungsmatrix der Funktionsfähigkeitskriterien hinsichtlich der Zielgrößen Verbindungsschichtdicke und Nitrierhärte tiefe.

Für den Anwender von Nitrier- und Nitrocarburierprozessen bzw. dem Nutzer von nitrierten oder nitrocarburiierten Werkstücken ist es nicht immer einfach abzuschätzen, welchen Einfluss die Prozessparameter von Nitrier- und Nitrocarburieranlagen auf die ihn interessierenden Zielgrößen Verbindungsschicht und Nitrierhärte tiefe haben. Dies ist aber von großer Bedeutung, da Verbindungsschicht und Nitrierhärte tiefe letztendlich die Eigenschaften der behandelten Bauteile und Werkzeuge mitbestimmen. Deshalb wurde von der Arbeitsgruppe eine Matrix ausgearbeitet, die den Einfluss der Funktionsfähigkeitskriterien auf die beiden Zielgrößen bewertet. Die Härte nach dem Nitrieren / Nitrocarburieren ist in der Bewertungsmatrix nicht berücksichtigt, da für dieses Merkmal oftmals andere Einflussgrößen als die Anlagenparameter in ihrer Wirkung überwiegen.

Die Funktionsfähigkeitskriterien zur Einhaltung von Qualitätsstandards haben keinen unmittelbaren Einfluss auf die Ausbildung der Verbindungsschicht und der Nitrierhärte tiefe.

Bewertet wurde nach folgendem Schema.

- ++ großer Einfluss
- + Einfluss vorhanden
- o kein Einfluss

Für die Verfahren gilt unter Berücksichtigung optimal gewählter Behandlungsparameter und Bedingungen im Einzelnen:

Gasnitrieren und – Gasnitrocarburieren

Bewertungskriterien	<i>Reproduzierbarkeit VS</i>	<i>Reproduzierbarkeit Nht</i>
Allgemeine Kriterien		
Max. Chargengewicht, max. Chargenoberfläche	+	+
Nutzraum	o	o
Ofentyp, Heizungsart, Anschlussleistung	o	o
Maximale Behandlungstemperatur	o	o
Werkstoff der Ofenretorte	+	+
Spülen, (Evakuieren)	+	+
Kriterien der thermischer Prozessführung		
Heizleistung	o	o
Temperaturgleichmäßigkeit, Temperaturregelung	++	++
Gasumwälzsystem	++	+
Kühlen, Abschreckmöglichkeit	+	o
Kriterien der chemisch-physikalischen Prozessführung		
Gasmassenströme	++	++
Strömungsführung und Gasaustausch	++	++

Geeignete Meßsysteme, Sensoren, Regelung	++	+
Voroxidation	+	+
Nachoxidation	o	o
Sicherheitsüberwachung, Abgasnachverbrennung	o	o
Ammoniakbeständigkeit	o	o

Plasmanitrieren und – nitrocarburieren

Bewertungskriterien	Reproduzierbarkeit VS	Reproduzierbarkeit Nht
Allgemeine Kriterien		
Max. Chargengewicht, max. Chargenoberfläche	o	o
Nutzraum	o	o
Leerlaufverbrauch/Anschlussleistung	o	o
Maximale Behandlungstemperatur	o	o
Auspumpzeit auf 1 Pascal	o	o
Leckrate sowie deren Überprüfbarkeit	+	+
Kriterien der thermischer Prozessführung		
Heizleistung	o	o
Kühlleistung im Vakuumbetrieb	++	++
Art, Anzahl und Genauigkeit der Temperaturmessstellen	++	++
Temperaturmessung am Bauteil im direkten Kontakt auf Potential an beliebigen Orten in der Charge	++	++
Vorgabemöglichkeiten von Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten	+	+
Möglichkeit des automatischen Temperatursausgleichs unterschiedlicher Chargerdichten durch Mehrzonenheizung	++	++
Kriterien der chemisch-physikalischen Prozessführung		
Anzahl, Bereich, Genauigkeit sowie Überprüfbarkeit der Gasmassenströme in der Anlage	++	+
Art und Bereich sowie Überprüfbarkeit der Druckmessung	++	++
Druckmessung gasartunabhängig	++	++
Gepulst / un gepulst	++	++
Plasmaleistung	+	+
Plasmaspannung	++	++
Plasmaspannungsverlauf	++	++
Plasmastrom	+	+
Pulsleistung	+	+

Salzbadnitrocarburieren

Bewertungskriterien	Reproduzierbarkeit VS	Reproduzierbarkeit Nht
Allgemeine Kriterien		
Max. Chargengewicht, max. Chargenoberfläche	0	0
Nutzraum	0	0
Leerlaufverbrauch/Anschlussleistung	0	0
Maximale Behandlungstemperatur	0	0
Werkstoff Retorte/Tiegel	++	+
Kriterien der thermischen Prozessführung		
Heizleistung/Dauer der Aufheizzeit	+	0
Temperaturmessung und -regelung	++	+
Temperaturgleichmäßigkeit (Erwärmen/Halten/Abkühlen)	++	+
Maximale Behandlungstemperatur	0	0
Kriterien der chemisch-physikalischen Prozessführung		
Aktivität der Schmelze	+	0
Art der Regeneratorzugabe	+	0
Filtrationseinrichtung zum Reinigen der Schmelze	++	0
Belüftungseinrichtung	++	+
Füllstandüberwachung (nur für Automaten)	+++*	+++*

*: gilt nur wenn Teile der Charge nicht von der Salzschnmelze bedeckt sind

4. Bewertung von Fertigungsprozessen

Es gilt, anlagenspezifische Prozesskenngrößen oder Funktionsfähigkeitskriterien zu definieren und hierfür objektiv messbare Toleranzgrenzen festzulegen. Je nach Anwendungsfall können diese Prozesskenngrößen nur vom Anlagenbetreiber in Verbindung mit dem Anlagenhersteller spezifiziert und mit Spannweiten versehen werden. Eine sich daraus ableitende Anlagenfähigkeit würde sich als Abnahme- und Bewertungskriterium der Anlage und der Prozessführung eignen. Sie garantiert aber kein Fähigkeitskriterium für das Nitrierergebnis an Bauteilen bzw. an Chargen. Zur Messung der Prozessfähigkeit der Anlage sind Standards mit festgelegten und konstanten Randbedingungen erforderlich. /2/

Der FA 3 fasst in diesem Zusammenhang die Anforderungen an Proben, anhand derer eine Anlage nach der Bestimmung der Nitrierhärte tiefe oder der Verbindungsschichtdicke bewertet werden könnte, wie folgt zusammen:

1. Anforderungen hinsichtlich chem. Zusammensetzung / Gefüge

Minimal gleicher Stahl gem. DIN - Spezifikation

Ideal gleiche Schmelze, gleiches Wärmebehandlungslos

2. Anforderungen hinsichtlich Ausbildung der Grenzschicht

Minimal	definierte Herstellungsbedingungen (mech. Fertigung der Proben und dabei verwendete Hilfsstoffe immer gleich) wenn anders als der Originalherstellungsprozess, dann definiert und konstant anders
Ideal	gleicher Herstellungsprozess, gleiche Fertigungshilfsstoffe und Bearbeitungsanlagen für Proben und Originalteile

Im Weiteren wird der FA3 einen Vorschlag für eine „Musterwärmebehandlungsanweisung“ erarbeiten. Dabei wird Bezug genommen auf die notwendigen Dokumente und Informationen, die für eine Wärmebehandlung vorliegen müssen. Dies bezieht sich sowohl auf den Herstellungsprozess vor dem Nitrieren / Nitrocarburieren als auch auf die Wärmebehandlung selbst. Prüfung und Bewertung des Nitrier- / Nitrocarburierprozesses werden ebenfalls berücksichtigt.

5. Zusammenfassung

Von einer Arbeitsgruppe des AWT-Fachausschuss 3, „Nitrieren und Nitrocarburieren“, bestehend aus Anlagenherstellern und Anwendern, wurde die Prozessfähigkeit von Nitrier- und Nitrocarburieranlagen näher spezifiziert. Um Anlagen bewerten zu können, wurden Funktionsfähigkeitskriterien festgelegt. Im einem zweiten Schritt erfolgte die Bewertung dieser Kriterien bezüglich ihres Einflusses auf die beiden wichtigsten Zielgrößen Verbindungsschichtdicke und Nitrierhärte tiefe. Ziel der Ausarbeitung ist es, dem Anwender die Bewertung der Anlagentechnik zum Nitrieren und Nitrocarburieren zu vereinfachen.

Literatur

[1] Prozesssicherheit beim Nitrieren und Nitrocarburieren
Der Wärmebehandlungsmarkt 1/2008

[2] The Heat Treatment Market; Issue 2, 2005