

AURELIO BURDESE (\*)

### **Recenti sviluppi nel campo dei trattamenti di indurimento superficiale: carbonitrazioni a bassa temperatura (\*\*)**

**Riassunto.** — Nella breve rassegna dei più recenti sviluppi dei trattamenti di indurimento superficiale diversi dai tradizionali processi di cementazione e nitrurazione, anche sulla base di ricerche teoriche ed applicative eseguite in questi ultimi anni presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali del Politecnico di Torino, si è messa in risalto l'influenza delle modalità di trattamento su costituzione e proprietà degli strati superficiali di acciai sottoposti a carbonitrazione ionica e ad analoghi processi in atmosfere gassose e bagni salini fusi di varia composizione.

#### *1. Cementazione e nitrurazione*

Cementazione e nitrurazione sono, come è noto, i classici trattamenti termochimici capaci di dare origine, sulla superficie di acciai dolci, a strati di elevata durezza e resistenza all'usura, senza che le caratteristiche di tenacità e di resilienza del materiale base vengano alterate.

Il primo processo, consistente in una diffusione superficiale di carbonio a temperatura di austenizzazione dell'acciaio (in genere intorno a 900°C) ed in una successiva opportuna tempra, porta alla formazione di uno strato indurito, di regola non superiore al millimetro, essenzialmente costituito da martensite.

La nitrurazione di durezza consiste invece sostanzialmente nella reazione tra ammoniacca dell'atmosfera gassosa nitrurante e superficie dell'acciaio, condotta a circa 500°C in modo da ottenere, in un sottile strato dell'ordine di una ventina di micrometri, la formazione della cosiddetta fase  $\gamma'$  del sistema meta-stabile ferro-azoto.

(\*) Ordinario di Siderurgia nel Politecnico di Torino.

(\*\*) Relazione presentata al Convegno sullo sviluppo della Scienza dei Metalli in occasione della celebrazione del centenario della nascita di Nicola PASTORANO (Roma, 6 novembre 1984).

Come appare dal corrispondente diagramma di stato, essenzialmente dovuto agli studi di Hägg [1-3], Cohen [4] ed a contributi di altri studiosi [5-9],  $\gamma'$  ha un campo di composizione estremamente ristretto, tanto da potersi considerare un vero e proprio composto stechiometricamente corrispondente alla notazione  $\text{Fe}_3\text{N}$  [10] e come tale già intrinsecamente caratterizzato da elevata durezza.

La fase  $\epsilon$ , che compare nel diagramma di stato per più alto contenuto di azoto, al massimo grado di nitrurazione quasi corrispondente [11] alla composizione teorica  $\text{Fe}_2\text{N}$ , è invece una soluzione solida esagonale, con costanti reticolari progressivamente variabili in funzione del contenuto di azoto [11-14], di composizione compresa entro ampi limiti e non possiede pertanto caratteristiche meccaniche utili ad ottenere un effetto di indurimento superficiale.

La sua presenza è infatti considerata un tipico difetto delle nitrurazioni di durezza, mentre la notevole resistenza alla corrosione della fase  $\epsilon$  è talora positivamente sfruttata in processi di nitrurazione protettiva [15].

## 2. Carbonitruiti

Sostanzialmente diversa si presenta la situazione quando nel corso di processi di carbonitrazione si forma una soluzione solida e nella quale gli atomi di azoto possono essere sostituiti fino ad un massimo del 55% da atomi di carbonio, il cui contenuto in peso può così raggiungere circa il 3,5%, come appare dal relativo diagramma ternario [8, 16].

Abbiamo infatti potuto dimostrare, in parziale contrasto con quanto riportato in precedenza da alcuni studiosi [17-21], che l'inserimento del carbonio, mentre non modifica in misura sensibile le costanti reticolari che rimangono entro ampi limiti funzione del contenuto complessivo di interstiziali [13], provoca un progressivo aumento della durezza di strati  $\epsilon$  compatti, che sale da valori dell'ordine di 200 Vickers (carico 50 g) nel caso della presenza di solo azoto, fino a valori prossimi ad 800 Vickers per le più alte concentrazioni di carbonio [22].

Tale effetto è ancora accentuato se la fase contiene anche elementi con elevata affinità per il carbonio, come ad esempio cromo [23] e manganese, solubili in proporzioni assai rilevanti [24-26].

## 3. Processi di carbonitrazione

In effetti i carbonitruiti  $\epsilon$ , insieme a fasi tipo  $\gamma'$  ed a cementite, costituiscono la strato superficiale, di spessore usualmente compreso tra 10 e 25  $\mu\text{m}$  e caratterizzato da notevole resistenza all'usura ed al grippaggio, ottenibile con i processi di carbonitrazione a bassa temperatura.

Si intende con tale dizione comprendere [27] tutto il complesso di trattamenti condotti a temperature inferiori al punto A<sub>1</sub> del diagramma di stato Fe-C,

ciò fino ad un massimo dell'ordine di 700°C, facendo uso di mezzi liquidi o gassosi capaci di apportare contemporaneamente alla superficie del pezzo sia carbonio che azoto.

Da tempo inseriti nei cicli di produzione industriale e coperti da numerosi brevetti, che qui non è il caso di segnalare, sono i cosiddetti trattamenti di carbonitrurazione « ferritica », condotti a temperature generalmente comprese tra 560 e 580°C in bagni salini fusi a base di cianati e cianuri alcalini e in atmosfere contenenti ammoniaca e gas o vapori ad effetto carburante (usualmente CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH); più recenti ed ancora in fase di studio e sperimentazione sono i trattamenti effettuati in ambiente gassoso a temperature più alte, nel corso dei quali si ha anche sensibile formazione di azotoaustenite, ed in particolare i processi « in plasma », indicati generalmente come nitrurazione e carbonitrurazione « ionica », il cui inizio di utilizzazione pratica, attualmente in fase di notevole espansione, risale a poco più di una decina di anni.

Una caratteristica che differenzia i processi di carbonitrurazione a bassa temperatura dai classici processi di indurimento superficiale sta nel fatto che al di sotto dello strato più esterno, alla cui composizione già si è fatto cenno e che viene per lo più indicato come « strato dei composti », compare una zona nella quale si verifica prevalentemente una diffusione di azoto, capace di provocare, nelle prime diecine di micrometri, la precipitazione di nitruri e carbonitruri del ferro e dei metalli presenti nella lega sottoposta al trattamento.

In questa zona di diffusione, che può raggiungere complessivamente la profondità di alcune centinaia di micrometri, si crea un regime di tensioni residue di compressione parallele alla superficie dei pezzi tale da portare ad un aumento del limite di fatica rispetto a quello dell'acciaio base.

La costituzione dello strato superficiale può avere un'influenza del medesimo tipo solo nel caso di sollecitazioni molto elevate, che provocano la nucleazione della frattura a partire dalla zona più esterna [28].

Per sollecitazioni vicine al limite di fatica, la nucleazione di frattura ha invece luogo in ogni caso all'interfaccia tra matrice e strato di diffusione: a più alti spessori di tale strato corrispondono evidentemente maggiori profondità delle zone di innescio di rottura e di conseguenza più elevati carichi sopportabili in esercizio.

I processi di carbonitrurazione a bassa temperatura trovano pertanto sempre più ampie applicazioni industriali per quei particolari che per le loro condizioni di impiego devono presentare elevate resistenze non solo all'usura [28-30], ma anche alla fatica [28, 32], ad esempio, facendo riferimento al settore automobilistico, camicie di cilindri, bilancieri, valvole, alberi a camme, parti di cambi di velocità, zone particolari di alberi a gomito.

La progressiva maggiore diffusione nel campo pratico di tali processi ha indotto anche il nostro gruppo di lavoro a proseguire in questo ultimo decennio le ricerche in merito [33-36], utilizzando, oltre alle usuali prove microdurometriche e micrografiche, varie tecniche röntgenografiche con radiazioni più o meno

penetranti, analisi e profili di concentrazione ottenuti facendo uso di microscopio e microsonde elettroniche.

Tali ricerche sono state condotte in particolare allo scopo di individuare, sulla base delle conoscenze teoriche già acquisite, composizione e costituzione degli strati interessati dal trattamento in funzione della distanza dalla superficie e di studiare l'influenza, sulla loro morfologia, delle modalità del trattamento e del tipo di mezzo carbonitrurante impiegato.

#### 4. Trattamenti con bagni di sali fusi

I primi bagni salini fusi utilizzati in processi di carbonitrurazione derivano sostanzialmente dai bagni per cementazione liquida, differenziandosene però per l'alto contenuto di cianato ( $KCNO \approx 45\%$ ), accanto a cianuro ( $KCN \approx 45\%$ ) e carbonato potassico (resto); successivamente, al fine di evitare gli inconvenienti connessi con l'alta percentuale di cianuri, si è manifestata la tendenza a diminuire il quantitativo a percentuali di appena qualche unità.

Anche se non è possibile in questa sede esporre in esteso tutte le conclusioni raggiunte, si può in linea di massima ricordare che i primi tipi di bagni [33] danno origine a strati  $\epsilon$  con basso contenuto complessivo di interstiziali, ma alto tenore di carbonio ( $\approx 1,7\%$ ), quindi di elevata durezza, che costituiscono la totalità della zona superficiale per trattamenti di 5-6 ore, ma contenenti anche  $\gamma'$  per carbonitrurazioni di 2-3 ore.

In queste condizioni, che corrispondono in genere ai tempi dei trattamenti industriali, lo spessore dello strato dei carbonitriti risulta dell'ordine di 10  $\mu m$ .

Gli usuali elementi leganti degli acciai, salvo il nichel che presenta affinità per l'azoto minore del ferro, tendono a bloccare l'azoto in superficie sotto forma di composti, mentre il nichel ne rallenta la diffusione verso zone più interne.

L'aumento, nei bagni, del contenuto di cianato rispetto a quello di cianuro [33, 34] porta a maggior velocità di formazione degli strati carbonitrurati, con aumento della percentuale di azoto e diminuzione del contenuto di carbonio nella fase  $\epsilon$ , che risulta meno compatta e, già intrinsecamente, meno dura.

Mentre pertanto i primi tipi di bagni sono più indicati per particolari idoni a sopportare usura a secco, i bagni con minore o minima percentuale di cianuri permettono di ottenere pezzi adatti a lavorare in condizioni di usura in presenza di lubrificanti o con possibilità di rodaggio delle superfici in tempi brevi.

L'aggiunta ai bagni a base di cianati di piccolissimi quantitativi di ioni  $S^{--}$  fino ad un massimo di 30-40 ppm, in seguito a formazione di anioni con zolfo ad alto numero di ossidazione ed all'effetto di questi sulle reazioni di rigenerazione dei cianati dai cianuri, aumenta sensibilmente la velocità di formazione degli strati induriti e quindi, a parità di tempo, il loro spessore e porta [34] ad un contenuto di interstiziali della fase  $\epsilon$  prossimo al teorico  $Fe_2(N,C)$ , con carbonio intorno all'1,3% in peso.

### 5. Carbonitrazioni in ambiente gassoso

I trattamenti di carbonitrazione gassosa, condotti a temperature più alte (di solito intorno a 700°C) in ambiente di ammoniaca con addizione di quantità in genere corrispondenti di metano o di gas ottenuti con generatori esotermici o endotermici, derivano direttamente dai processi di nitrurazione messi a punto in seguito alle prime ricerche teoriche [37] e tecnologiche [38] sull'effetto nitrurante di atmosfere gassose ammoniaca-idrogeno.

Solo però dopo un trentennio, sulla fine degli anni sessanta, in seguito a più completi studi sull'effetto dell'aggiunta di gas carburanti [39], ha inizio lo sviluppo industriale di tali processi, oggetto poi di numerosi brevetti.

Nel complesso meccanismo di azione delle miscele carbonitrazanti [35] esplicano un ruolo favorevole sulla velocità di accrescimento di fasi  $\epsilon$  sia il contenimento in limiti non eccessivi del potere carburante del mezzo, sia la presenza di vapor d'acqua e di anidride carbonica, capaci di provocare una certa ossidazione superficiale del metallo.

L'effetto positivo di un limitato potenziale ossidante, che può derivare anche direttamente dalla presenza di quantità di ossigeno dell'ordine dell'1% nella atmosfera di trattamento [19, 40], è stato interpretato avanzando l'ipotesi che l'ossigeno medesimo, entrando in soluzione solida nel reticolo [41] faciliti l'inserimento degli altri interstiziali, oppure suggerendo che l'ossigeno possa impedire, nei primi stadi del processo, la formazione superficiale di cementite, la cui presenza renderebbe più difficile il successivo inserimento dell'azoto [19].

Le ricerche da noi effettuate sembrano deporre a favore di entrambi i meccanismi proposti.

L'individuazione di fasi costituite da ossicarbonitruati ed ossinitruati complessi [23, 25, 42] fa ritenere infatti più che probabile una certa possibilità di vicinanza di atomi di ossigeno e di azoto anche nelle fasi  $\epsilon$ , mentre d'altra parte la presenza di cementite nello strato carbonitrazato ha mostrato un effetto ritardante sull'accrescimento di  $\epsilon$ .

A proposito della composizione degli strati superficiali, abbiamo rilevato un basso contenuto complessivo di interstiziali ( $N + C \approx 25\%$  at.), ma tenori molto alti di carbonio (2,2% in peso).

Ciò significa che gli strati ottenuti per carbonitrazione gassosa presentano bassa porosità ed elevata durezza, caratteristiche che consigliano l'utilizzazione dei pezzi sottoposti a tali trattamenti in condizioni di esercizio nelle quali prevalgano azioni di usura a secco e sono assai simili a quelli ottenuti con i processi in bagni di sali fusi con alto contenuto di cianuri, più costosi ed inquinanti.

Ne risulta evidente la recente tendenza a sostituire i processi in bagni salini con quelli in ambiente gassoso.

A vantaggio di questi ultimi gioca anche una maggiore facilità di controllo ed una notevole versatilità, conseguenti ad una possibile variazione del tipo di atmosfera gassosa.

Questa versatilità può essere esaltata con l'adozione di processi a due stadi,

il primo dei quali costituito da una semplice nitrurazione: abbiamo constatato [35] sia un più rapido accrescimento degli strati superficiali, sia la possibilità di ottenere strati molto duri con alte percentuali di cementite, sia superfici più morbide con elevati quantitativi di fase  $\tau$  se si prolunga la durata dei due stadi.

#### 6. Nitrurazioni e carbonitrurazioni in plasma

La possibilità di effettuare trattamenti di indurimento superficiale per bombardamento ionico, prospettata una ventina di anni or sono [43-48], solo recentemente [49-68] è andata acquisendo un posto di rilievo nella tecnologia industriale.

I processi si basano sull'effetto ionizzante della scarica elettrica luminescente sui componenti di un'atmosfera rarefatta (all'incirca tra 50 e 1000 Pa) costituita generalmente da ammoniaca e idrogeno oppure da ammoniaca, idrogeno e metano [50] se si vuole ottenere un'azione carbonitrurante.

Il dispositivo elettrico di alimentazione a corrente continua deve essere regolabile in modo che la scarica non evolva verso l'arco elettrico.

Un'opportuna differenza di potenziale (500-1000 V) tra le pareti del forno, che funzionano da anodo, ed il pezzo costituente il catodo provoca l'impatto degli ioni, fortemente accelerati e dotati pertanto di elevata energia cinetica, contro la superficie da trattare.

Si opera con « forni » a parete fredda (cioè non riscaldati) e a parete calda, ma in ogni caso è l'energia d'urto a provocare direttamente il riscaldamento della zona superficiale interessata dal processo di impiantazione ionica (almeno sopra 300°C), determinando il distacco dalla superficie medesima di elettroni e di atomi di ferro, ossigeno e carbonio: in tal modo si riesce ovviamente ad eliminare strati passivanti che si possano ritrovare sulla lega trattata.

Questa azione riducente, che permette l'estensione del processo anche ad acciai inossidabili [58, 69-72], può eventualmente essere svolta dal solo idrogeno, inviato in forno nella fase preliminare del trattamento, ad una temperatura almeno intorno a 200°C.

Lo strato di composti che si forma per carbonitrurazione in plasma è generalmente dell'ordine di 10  $\mu$ m, più sottile cioè di quelli che prendono origine con i processi in bagni salini e in atmosfera gassosa.

Il tenore di interstiziali presenti in  $\tau$  si mantiene relativamente basso (26-27% at.), ma nel caso dei processi di carbonitrurazione [36] lo strato è estremamente compatto, con elevato contenuto di carbonio (oltre 2% in peso) e pertanto caratterizzato da elevata durezza, che nel caso di acciai legati può superare i 1100 Vickers.

Insieme ad  $\tau$  compare sistematicamente una fase di tipo  $\gamma'$ , largamente preponderante nella zona immediatamente successiva.

Lo spessore totale dello strato indurito aumenta ovviamente prolungando i

tempi di trattamento, ma se si superano quattro ore gli ulteriori incrementi nello spessore totale dello strato superficiale sono quasi interamente dovuti ad un aumento della seconda zona, in corrispondenza con l'interfaccia della matrice, mentre diminuisce il contenuto di carbonio e azoto nei cristalli superficiali: un prolungamento dei tempi di trattamento provoca pertanto un aumento dello spessore complessivo, ma non un arricchimento di elementi interstiziali dello strato in superficie.

Se si superano sei ore di trattamento, all'interfaccia tra lo strato superficiale e la matrice si può verificare un progressivo aumento del contenuto di carbonio che, bloccando la diffusione dell'elemento medesimo verso l'interno, ne provoca un accumulo in superficie, fino a che le fasi  $\epsilon$  raggiungono le condizioni di equilibrio con  $Fe_3C$ , i cui riflessi sono stati spesso rilevati röntgenograficamente.

La formazione di cementite nella zona più esterna impedisce il contatto dei cristalli  $\epsilon$  con l'atmosfera di trattamento, determinando una sensibile diminuzione della velocità di accrescimento dello strato superficiale  $\epsilon$ .

Il minore apporto di carbonio non viene compensato da un maggiore arricchimento di azoto, poiché è assai limitato il potenziale che se ne realizza in superficie con i trattamenti per bombardamento ionico.

Per quanto concerne gli strati di diffusione, i valori del loro spessore, che a parità di tutte le altre condizioni sono solo funzione della concentrazione di azoto nella ferrite, risultano del medesimo ordine di grandezza di quelli rilevabili su pezzi carbonitrurati con i processi tradizionali.

Si deve ancora osservare che alcuni forni per carbonitrurazione ionica attualmente in uso non consentono un raffreddamento sufficientemente rapido dei pezzi dopo il trattamento: di conseguenza, in acciai al solo carbonio ed in acciai basso-legati senza alluminio, il raffreddamento lento provoca un'estesa precipitazione di nitruri nella parte più esterna dello strato di diffusione dell'azoto, con una certa diminuzione di durezza nella zona corrispondente.

Dal punto di vista dell'utilizzazione industriale del processo, le applicazioni più opportune risultano evidentemente, da quanto si è detto, quelle relative a particolari per i quali siano richieste strette tolleranze dimensionali ed elevate resistenze a fenomeni di usura a secco; in questi casi il costo più alto del processo rispetto a quelli tradizionali, l'impossibilità di utilizzare particolari metallici di grandi dimensioni, la necessità di appoggiare il pezzo nel forno, con conseguenti limitazioni operative, sono compensate dalle bassissime deformazioni, dalle alte durezza conseguibili, dalla possibilità di sottoporre al trattamento acciai inossidabili, altrimenti non suscettibili di indurimento superficiale a causa della loro scarsa reattività dovuta, come già si è ricordato, ai ben noti fenomeni di passivazione.

E' infatti evidente che i processi di nitrurazione e carbonitrurazione ionica potrebbero costituire il trattamento di elezione per particolari di acciaio inossidabile ferritico e austenitico, se le proprietà chimiche delle superfici non ne risultassero fortemente degradate.

Di fronte ad una vastissima letteratura relativa alle caratteristiche meccaniche ed alla morfologia degli strati induriti, stupisce che al problema, sotto molti punti di vista fondamentale, non sia stata dedicata altrettanta attenzione.

Non risultano infatti notizie precise di quale sia in effetti la diminuzione di resistenza alla corrosione conseguente al trattamento superficiale, salvo un generico riferimento ad un comportamento nettamente peggiore.

Da un esame del diagramma di stato Fe - Cr - N [24], con riferimento in particolare all'ampiezza del campo di composizione di  $\epsilon$  [23], appare, almeno in linea teorica, la possibilità di ottenere in superficie uno strato monofasico di questo tipo, solo però se ci si avvicina al massimo grado di nitrurazione: non c'è dubbio che in tal caso si dovrebbero raggiungere condizioni ottimali di resistenza alla corrosione, considerata l'ampia sperimentazione già esistente nel campo delle nitrurazioni protettive [15].

Il potenziale di azoto delle atmosfere gassose nitruranti e carbonitruranti è tuttavia relativamente basso [35] e di conseguenza altrettanto limitato risulta il contenuto di azoto dello strato superficiale: nel caso di carbonitrurazioni gassose abbiamo infatti rilevato sistematicamente un contenuto di interstiziali dell'ordine del 25%, contro un massimo possibile del 33% atomico.

I nitruri di cromo che si formano per primi nel corso del processo non reagiscono in modo completo con la restante matrice metallica e di conseguenza lo strato superficiale risulta costituito da  $\gamma'$  ed  $\epsilon$  con presenza ancora di CrN.

In tali condizioni non ci si deve stupire se, anche in soluzioni di media aggressività, le superfici nitrurate presentano, come risulta da recenti prove effettuate nel nostro Dipartimento [73-75], comportamento di materiali non suscettibili di passivazione e mostrano velocità di corrosione di ordine di grandezza superiore a quelle dell'acciaio inossidabile base.

E' interessante però segnalare che una recentissima serie di prove sperimentali [75] ha permesso di individuare un ciclo di trattamento dell'acciaio AISI 316 (UNI X 3 CrNiMo 19 12 03) che riteniamo di poter considerare ottimale.

Mentre operando a 500°C il risultato non si scosta da quello usualmente osservato, si è ottenuta in superficie, mediante nitrurazione ionica a 400°C, una nuova fase, che abbiamo indicato come  $\epsilon'$ , del tipo (Mo,Cr,Fe,Ni)<sub>3</sub>N, tetragonale ( $a_0 = 2,82-2,80$ ;  $c_0 = 3,66-3,43 \cdot 10^{-10}$  m), con un contenuto di azoto variabile in ampie proporzioni fino ad un minimo dell'ordine del 20% st. ed avente pertanto, sotto questo punto di vista, un comportamento molto simile a quello delle fasi  $\epsilon$ .

La nuova fase individuata è isomorfa con il nitrato FeNiN [76, 77], per il quale sono riportate in letteratura costanti reticolari più alte di quelle massimo rilevate per  $\epsilon'$  sulla superficie dei lamierini nitrurati.

Considerato che in  $\epsilon'$  il rapporto tra gli atomi metallici corrisponde a quello della lega base ed essendo decrescenti nell'ordine i diametri atomici di Mo, Cr, Fe e Ni, si deduce immediatamente che il contenuto di azoto è ancora ben lontano dal massimo teorico corrispondente ad una formula del tipo Fe<sub>3</sub>N.



La possibilità di formazione della fase  $\epsilon'$ , si deve ancora osservare, è legata non solo alla presenza di nichel, come già l'isomorfismo con FeNiN potrebbe far presumere, ma anche a quella del molibdeno: non la si è infatti potuta ottenere, nelle medesime condizioni sperimentali, né sugli acciai inossidabili ferritici (privi di nichel), né sull'inossidabile austenitico AISI 304, privo di molibdeno.

Il trattamento a 400°C, anche prolungato per alcune decine di ore, porta però ad uno spessore dello strato indurito così esiguo da non presentare interesse pratico.

Un risultato positivo, sia dal punto di vista dell'indurimento efficace (spessori di circa 70  $\mu$ m), sia da quello della resistenza alla corrosione, si è invece ottenuto effettuando la nitrurazione ionica a 500°C (~ 30 ore con atmosfera  $N_2/H_2$  in rapporto volumetrico 1 : 3 alla pressione di esercizio di 500 Pa) e provocando la formazione di uno strato superficiale  $\epsilon'$  con un successivo trattamento di stabilizzazione a 400°C.

In mezzi liquidi di media aggressività la velocità di corrosione è infatti risultata circa dieci volte più bassa di quella dell'identico acciaio sottoposto all'usuale trattamento di nitrurazione e nelle corrispondenti curve di polarizzazione si sono osservate densità di corrente anodica decisamente inferiori.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HÄGG G. (1928) - « Nature », 122, 314, 962.
- [2] HÄGG G. (1929) - « Nova Acta Regia Soc. Sci. Upsalienis », 7 (4), n. 1, 6.
- [3] HÄGG G. (1930) - « Z. phys. Chem. », 8, 435.
- [4] PARANTY V.G., COHEN M., BEVER M.B. and FLOE C.F. (1950) - « Trans. AIME », 185, 261.
- [5] ERSTEIN S. (1929) - « Trans. ASST », 16, 19.
- [6] HENDRICKS S.B. and KOSTING P.H. (1930) - « Z. Krist. », 74, 511.
- [7] BRUNAUER S., JEFFERSON M.E., ENEMETT P.H. and HENDRICKS S.B. (1931) - « J. Am. Chem. Soc. », 53, 1778.
- [8] JACK K.H. (1948) - « Proc. Roy. Soc. London », A 195, 41.
- [9] JACK K.H. (1952) - « Acta Cryst. », 3, 404.
- [10] BURDESE A. (1955) - « Met. Ital. », 47, 357.
- [11] BURDESE A. (1957) - « Met. Ital. », 49, 195.
- [12] FRABELLI G. (1972) - « Ann. Acc. Sc. Torino », 106, 161.
- [13] FERRAO D. and DE BENEDETTI B. (1976) - « Met. Ital. », 68, 4.
- [14] BURDESE A., FERRAO D. and ROSSO M. (1983) - « Gazz. Chim. Ital. », 113, 265.
- [15] BURDESE A. (1958) - « Met. Ital. », 30, 529.
- [16] NAUMANN F.K. and LANGENSCHIED G. (1948) - « Arch. Eisenhüttenw. », A 195, 41.
- [17] LEVY S.A., BARNY K.E., LIBSCHI J.F. (1968) - « Metal Progr. », 93, 108.
- [18] LEVY S.A., LIBSCHI J.F., WOOD J.D. (1969) - « Trans. AIME », 245, 753.
- [19] ZISK J. (1976) - « Härt.-Tech. Mitt. », 31, 137.
- [20] ZISK J. (1976) - « Härt.-Tech. Mitt. », 31, 319.
- [21] ZISK J. (1977) - « Härt.-Tech. Mitt. », 32, 1.
- [22] FERRAO D. and ROSSO M. (1979-80) - « Ann. Acc. Sc. Torino », 114, 171.
- [23] FERRAO D. and ROSSO M. (1979-80) - « Ann. Acc. Sc. Torino », 114, 423.
- [24] FERRAO D., ROSSO M. and DE BENEDETTI B. (1979-80) - « Ann. Acc. Sc. Torino », 114, 383.
- [25] BURDESE A., FERRAO D. and ROSSO M. (1984) - « Metallurgical Science and Technology », 2, 43.
- [26] BURDESE A., FERRAO D., ROLANDO M. and ROSSO M. (1984) - « Chimica Industria », 66, 436.
- [27] FERRAO D., ROSSO M. and SCAVINO G. (1984) - « Not. Tec. ANIMA », 39, n. 5, 3.
- [28] RIE K., LAMPE TH. and KOHLER W. (1982) - Proc. 4th E.C.F. Conf., EMAS, U.K., pag. 565.
- [29] AMESALLEM C., GAUCHER A. and GUILLET G. (1977) - « Entropia », 72-73, 34.
- [30] DAVEN C., TRANTER D.P. and SMITH C.G. (1979) - « Met. Tech. », 6, 354.
- [31] DUBUS A. and PERRY J.P. (1980) - Proc. 18th Int. Conf. Heat Tr. Mat. ASM, Metals Park, OH, USA, pag. 312.
- [32] FUJIDA F. and YOSHIDA A. (1979) - « Wear », 53, 61.
- [33] FERRAO D. and DE BENEDETTI B. (1976) - « Met. Ital. », 68, 4.

- [34] FERRAO D., DE BENEDETTI B. and ROSSO M. (1979) - «*Met. Ital.*», 71, 373.
- [35] FERRAO D., DE BENEDETTI B. and ROSSO M. (1981) - «*Met. Ital.*», 73, 313.
- [36] BURNESI A., FERRAO D. and ROSSO M. (1983) - *Atti 1° Conv. Naz. ASMI, Milano; Piacenza, Bologna, pag. 117.*
- [37] LAUBER E. (1990) - «*Z. Elekt.*», 36, 383.
- [38] HANSEN O.E. and TUD G.B. (1931-32) - «*Trans. ASST*», 19, 41.
- [39] PERNOSIL B. (1965) - «*Härt.-Tech. Mitt.*», 20, 41.
- [40] DAVES C. and TRANTER D.F. (1973) - «*Metallurgie and Metal Forming*», 40, 58.
- [41] ECKSTEIN H.J. and LEACHE W. (1968) - «*Neue Härte*», 13, 210.
- [42] FERRAO D. and ROSSO M. (1981) - «*Met. Ital.*», 73, 467.
- [43] KNÜPFEL H., BROTZMANN K. and ERBERHARD F. (1958) - «*Stahl u. Eisen*», 78, 1871.
- [44] BUDYSKO O.I. (1965) - «*Metallved Tern. Obr. Metallov*», 10, 57.
- [45] KLÄUSLER J. (1968) - «*Fachber. Oberfl. Tech.*», 6, 201.
- [46] KELLER K. (1970) - «*Ind.-Anzeiger*», 92, 1603.
- [47] KELLER K. (1971) - «*Härt.-Tech. Mitt.*», 26, 120.
- [48] LEBRUN J.P., MICHEL H. and GANTOUS M. (1971) - «*C. R. Acad. Sci.*», 237 (C), 657.
- [49] EDENHOFER B. (1973) - «*Fachber. Oberfl. Tech.*», 11, 112.
- [50] EDENHOFER B. (1973) - «*Härt.-Tech. Mitt.*», 28, 165.
- [51] EDENHOFER B. (1973) - «*Ind.-Anzeiger*», 95, 1815, 2036.
- [52] EDENHOFER B. (1973) - «*Trait. Therm.*», 79, 49.
- [53] EDENHOFER B. (1973) - «*Trait. Therm.*», 80, 31.
- [54] JONES C.K., MARTIN S.W., STURGES D.J. and HUDS M. (1973) - «*Heat. Treat.*», 23, 71.
- [55] GIFFORD F.E. and COOLEY K.W. (1973) - «*J. Vac. Sci. Tech.*», 2, 511.
- [56] HUDS M. (1973) - «*J. Appl. Phys.*», 4, 1489.
- [57] EDENHOFER B. (1974) - «*Härt.-Tech. Mitt.*», 29, 105.
- [58] EDENHOFER B. (1974) - «*Heat. Treat. Metals*», 1, 23.
- [59] EDENHOFER B. (1974) - «*Heat. Treat. Metals*», 2, 59.
- [60] COHENET M., MICHEL H. and GANTOUS M.G. (1974) - «*Trait. Therm.*», 88, 57.
- [61] THIBRETT G.G. (1974) - «*J. Appl. Phys.*», 45, 5032.
- [62] EDENHOFER B. (1975) - «*Härt.-Tech. Mitt.*», 30, 21.
- [63] GANTOUS M.G. (1976) - «*Mec. Mater. Elect.*», 313-314, 13.
- [64] EDENHOFER B. (1976) - «*Werkstatt u. Betrieb*», 109, 289.
- [65] EDENHOFER B. (1976) - «*Met. Progress*», 109, 181.
- [66] SCHWEIZER B. and EDENHOFER B. (1976) - «*Elektrov. Intern.*», 34, 298.
- [67] SCHWEIZER B. (1982) - «*Rivista di Meccanica*», 753, 75.
- [68] BABAN B., MAGRINI M., RAMOUS E., TONON G. and BAVARO M. (1983) - 3th Int. Cong. Heat Treat. of Materials, Shanghai, 1.35.
- [69] LEBRUN J.P., MICHEL H. and GANTOUS M. (1972) - «*Mém. Sc. Rev. Mét.*», 69, 727.
- [70] URAO R. and KOMATA T. (1980) - «*J. Met. Finish Soc. Japan*», 31, 1.
- [71] TEST B. (1982) - «*Vuoto*», 12, 35.
- [72] UERAN G. and COLOMBO R. (1984) - «*Not. Tech. AMMA*», 39, n. 4, 9.

- [73] ANGELINI E., DE BENEDETTI B. and ZUCCHI F. (1983) - *Atti 1<sup>o</sup> Conv. Naz. ASMI, Milano; Pitagora, Bologna*, pag. 265.
- [74] ANGELINI E., DE BENEDETTI B. and ZUCCHI F. (1984) - «*Met. Ital.*», 76, 499.
- [75] DE BENEDETTI B., ANGELINI E. and ZUCCHI F. (1984) - *Atti Congr. Trast. Term., Salomaggiore* pag. 81.
- [76] ARNOTT R.J. and WOLD A. (1960) - «*J. Phys. Chem. Solids*», 15, 152.
- [77] TERAO M. (1962) - «*J. Phys. Soc. Japan*», 17 (B-II), 242.