

Technical University of Denmark



## Nuovi orizzonti sulle trasformazioni di fase a bassa temperatura negli acciai

Villa, Matteo

*Publication date:*  
2016

*Document Version*  
Peer-review version

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*

Villa, M. (2016). Nuovi orizzonti sulle trasformazioni di fase a bassa temperatura negli acciai. Paper presented at Tecniche Innovative di Indurimento Superficiale e Trattamento Criogenico Degli Acciai, Trento, .

### DTU Library

Technical Information Center of Denmark

---

#### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Nuovi orizzonti sulle trasformazioni di fase a bassa temperatura negli acciai

*Dr. Matteo Villa*

*The Technical University of Denmark, Department of Mechanical Engineering, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark*

[matv@mek.dtu.dk](mailto:matv@mek.dtu.dk)

## 1. Il trattamento termico convenzionale degli acciai martensitici ad alto tenore di carbonio

In termine “acciai” si riferisce a leghe contenenti almeno il 50% in peso di ferro assieme ad altri elementi chimici, tra cui carbonio in contenuto inferiore al 2.1% in peso. Inoltre, gli acciai sono classificati come ad alto contenuto di carbonio quando il contenuto in peso di questo elemento eccede lo 0.6%, e sono definiti martensitici quando la loro microstruttura consiste principalmente in martensite.

Negli acciai martensitici, il carbonio è aggiunto come elemento di lega per conferire al materiale durezza, e gli acciai ad alto contenuto di questo elemento sono utilizzati in componenti quali utensili, stampi, ingranaggi e cuscinetti, e una serie di altre applicazioni dove, oltre alla durezza, risultano fondamentali la stabilità meccanica e la resistenza ad usura.

I requisiti tecnici, o le specifiche, per gli acciai martensitici, sono soddisfatti attraverso il trattamento termico. Il trattamento termico convenzionale degli acciai martensitici è effettuato in due passaggi: tempra e rinvenimento. La tempra consiste nel riscaldamento del materiale a temperature generalmente superiori a 800°C, per ottenere austenite (ed eventualmente carburi primari), seguito da un raffreddamento rapido a temperatura ambiente per trasformare l'austenite in martensite. Il rinvenimento consiste in un secondo riscaldamento a temperature intermedie, i.e. 150-650°C.

Per la maggior parte degli acciai in commercio, la trasformazione dell'austenite in martensite è completa a seguito del raffreddamento a temperatura ambiente. Tuttavia, tutti gli elementi di lega, con l'eccezione del cobalto, stabilizzano l'austenite, e conseguentemente il materiale, contro la formazione di martensite durante raffreddamento. La stabilizzazione è particolarmente significativa in seguito all'aggiunta di carbonio (e azoto). Negli acciai ad alto tenore di carbonio (o azoto), il trattamento termico convenzionale può risultare inefficace, in quanto parte dell'austenite rimane non trasformata a seguito del raffreddamento a temperatura ambiente.<sup>1</sup> Tale austenite è detta residua.

L'austenite residua è una componente con bassa durezza e che genera distorsioni nei componenti quando la presenza di sollecitazioni meccaniche ne promuovono la trasformazione in martensite. La presenza di austenite residua può così risultare deleteria per le applicazioni tipiche degli acciai ad alto contenuto di carbonio, e portare a rottura dei pezzi.

---

<sup>1</sup> Stesso discorso vale per componenti dove il contenuto di carbonio (o di azoto) è elevato solo in aree localizzate, quali pezzi soggetti a trattamento di cementazione (o nitrurazione).

All'interno del ciclo di trattamento termico convenzionale, l'austenite residua viene eliminata durante il rinvenimento. Il rinvenimento viene effettuato per ottenere la miglior combinazione di proprietà meccaniche per gli acciai martensitici.

I fenomeni che avvengono durante rinvenimento sono stati determinati principalmente tra gli anni '70 e gli anni '90 del secolo scorso applicando diverse tecniche sperimentali quali la dilatomètria, la calorimetria, le misure di resistenza elettrica e la diffrazione a raggi X. Tali studi hanno dimostrato che il rinvenimento avviene in 4 stadi successivi.

Nel primo stadio, la precipitazione di carburi di ferro di transizione avviene in contemporanea con il rilassamento della struttura cristallina della martensite da tetragonale a cubica. I carburi di transizione sono considerati particolarmente benefici per ottenere elevata durezza ed una buona resistenza ad usura. Nel caso di acciai al carbonio o basso-legati, la miglior combinazione di proprietà meccaniche è ottenuta dopo la prima fase di rinvenimento.

Nel secondo stadio, l'austenite residua si decompone in ferrite e cementite. Nel caso di una presenza significativa di austenite residua nel materiale temprato, questa deve essere eliminata prima di porre i componenti in servizio. Il rinvenimento deve quindi essere condotto fino alla seconda fase.

Nel terzo stadio, la formazione di cementite avviene alle spese dei carburi di transizione, che vengono dissolti. Sfortunatamente, nel caso di acciai al carbonio o basso-legati la terza fase del rinvenimento avviene in contemporanea con la seconda. Ne consegue che la dissoluzione dell'austenite residua non può essere ottenuta senza dissolvere i carburi di transizione.

Nel quarto stadio, che è ottenuto solo in presenza di elementi di lega più affini al carbonio rispetto al ferro, quali tra gli altri cromo, vanadio, molibdeno e tungsteno, la cementite viene dissolta e si ha la formazione di carburi termodinamicamente stabili. La precipitazione di carburi degli elementi di lega conferisce al materiale un incremento di durezza, detto indurimento secondario. Tra le classi di acciai che devono essere rinvenute fino alla quarta fase per ottimizzarne le proprietà, troviamo gli acciai per utensili.

Nel caso degli acciai ad alto tenore di elementi di lega, l'austenite residua risulta particolarmente difficile da eliminare. La seconda fase del rinvenimento non avviene e per rimuovere l'austenite residua risulta necessario promuovere una sua destabilizzazione con la precipitazione di carburi di lega, seguita da una sua trasformazione in martensite durante successivo raffreddamento. In questi casi, il rinvenimento ottimale consiste in una serie di cicli successivi protratti fino alla quarta fase.

## **2. Trattamenti termici a temperature criogeniche**

L'introduzione di un passaggio aggiuntivo a temperature criogeniche, detto trattamento criogenico, all'interno del ciclo di trattamento termico convenzionale degli acciai martensitici ad alto tenore di carbonio, può migliorare le proprietà del materiale riducendo la frazione di austenite residua. I trattamenti criogenici sono applicati in modo estensivo particolarmente negli USA.

Per ottenere i migliori risultati, i trattamenti criogenici devono essere effettuati tra la tempra e il rinvenimento. È stato riportato infatti, che alcuni componenti trattati a temperature criogeniche prima del rinvenimento, hanno presentato un aumento significativo della resistenza ad usura, con una durata in servizio aumentata fino ad un ordine di grandezza, mentre lo stesso fenomeno è risultato assente quando gli stessi componenti sono stati trattati dopo il rinvenimento. Si ipotizza che tale differenza sia dovuta ad una stabilizzazione dell'austenite residua durante rinvenimento.

Tuttavia, l'esatto meccanismo che porta al netto miglioramento della resistenza ad usura dei componenti in acciaio ad alto tenore di carbonio trattati termicamente a temperature criogeniche non è mai stato identificato. Sono state proposte diverse tesi: i) i trattamenti criogenici promuovono una riduzione della frazione di austenite residua e quindi un aumento della durezza e della stabilità meccanica; ii) i trattamenti criogenici promuovono una ricollocazione degli atomi di carbonio all'interno della struttura cristallina della martensite, o la formazione di difetti nella stessa, e così facendo facilitano la precipitazione di carburi di transizione durante rinvenimento; iii) i trattamenti criogenici introducono uno stato di stress residui favorevole alla resistenza dei componenti.

Tra le diverse interpretazioni, la maggioranza degli studi in letteratura suggerisce che l'aumento della resistenza ad usura sia dovuto ad una più marcata e uniforme precipitazione di carburi di transizione durante rinvenimento a seguito del trattamento criogenico (i.e. effetto ii)). Tuttavia, non è chiaro il perché questo aumento della precipitazione ha luogo. Secondo molti, sia l'aumento della precipitazione che la resistenza ad usura vengono promossi da un lungo trattamento isoterma a temperature inferiori a  $-80^{\circ}\text{C}$ .

Ma qual è quel processo che richiede una lunga esposizione a temperature criogeniche per avere luogo? Esistono interpretazioni divergenti al riguardo.

La prima interpretazione suggerisce che, durante un lungo trattamento termico a temperature criogeniche, il carbonio è in grado di diffondere all'interno del reticolo cristallino della martensite, formando clusters. Tali clusters rappresentano siti di nucleazione per la precipitazione di carburi di transizione durante rinvenimento. Questa interpretazione appare altamente improbabile, perché è risaputo che la diffusione del carbonio a temperature inferiori a  $-40^{\circ}\text{C}$  è praticamente nulla.

La seconda interpretazione, suggerisce una modifica della struttura cristallina della martensite durante il mantenimento a temperature criogeniche, ad esempio, l'introduzione di geminati (twinning). È infatti risaputo che i carburi di transizione possono precipitare facilmente sul piano di geminazione. La geminazione è una forma di deformazione plastica del reticolo cristallino della martensite e potrebbe quindi essere collegata al rilassamento di stress residui nel materiale.

La terza interpretazione suggerisce che la precipitazione sia indotta dalla formazione termicamente attivata di martensite, anche detta formazione di martensite isoterma, a temperature criogeniche. La formazione isoterma di martensite potrebbe indurre una modifica della microstruttura del materiale, rendendola più idonea alla formazione di precipitati (ad esempio introducendo geminati o formando clusters di atomi di carbonio), o potrebbe risultare nella formazione di un tipo differente di martensite, più facilmente soggetta a decomposizione durante rinvenimento.

La terza interpretazione appare la più probabile e diversi ricercatori stanno convergendo verso quest'ultima. Infatti, la formazione di martensite è un processo che avviene in connessione con la generazione di una gran quantità di energia di deformazione, che è parzialmente accumulata nel materiale, e che potrebbe fungere da driving force per la modifica della sua struttura interna.

La formazione isoterma di martensite è stata riportata per la prima volta negli anni '40 in acciai ad alto tenore di carbonio e in leghe ferrose particolari, e negli anni '50 negli acciai inossidabili. Inoltre, tale fenomeno è stato razionalizzato come caratteristica intrinseca della trasformazione martensitica negli acciai negli anni '90. Nonostante ciò, fuori dall'ambiente accademico, la formazione isoterma di martensite a temperature criogeniche rimane un fenomeno sconosciuto. Inoltre, i meccanismi che ne controllano la cinetica di trasformazione rimangono anch'essi misteriosi.

### **3. Le tecniche sperimentali per lo studio delle trasformazioni di fase a temperature criogeniche**

Durante il secolo scorso, lo studio dell'effetto dei trattamenti criogenici sulla microstruttura dell'acciaio si è limitato quasi esclusivamente alla caratterizzazione ex situ, ovvero ad un'analisi comparativa della microstruttura di campioni trattati termicamente seguendo storie termiche differenti. Tali studi non hanno chiarito quali fenomeni avvengono a temperature criogeniche, né hanno precisato a che temperature e in quale lasso di tempo questi fenomeni hanno luogo. Per questo motivo, negli ultimi anni, l'attenzione si è spostata allo studio dei fenomeni in situ, ovvero mentre essi avvengono. Esistono diverse tecniche sperimentali consolidate per lo studio in situ delle trasformazioni di fase negli acciai.

La tecnica sperimentale più utilizzata, e molto probabilmente la più semplice da mettere a punto per studi effettuati a temperature criogeniche, consiste nella misura della resistività elettrica. Le misure di resistività sono particolarmente sensibili ai cambiamenti di fase nei metalli, ma hanno lo svantaggio che il segnale registrato non può essere direttamente associato ad un fenomeno fisico specifico. Infatti tali misure non distinguono tra fenomeni quali il rilassamento degli stress interni al materiale, la formazione di precipitati, la trasformazione dell'austenite residua in martensite, etc... Inoltre, l'analisi quantitativa dei fenomeni è spesso difficoltosa. Tuttavia, le misure di resistività hanno l'indiscutibile vantaggio che possono essere facilmente condotte all'interno di criostati, freezers, liquidi in ebollizione, etc... , e quindi su pezzi e componenti di dimensioni reali trattati in condizioni reali.

Le misure di dilatomètria sono anch'esse molto diffuse. La dilatomètria consiste nella misura della lunghezza di un campione al variare del tempo e della temperatura e può rilevare facilmente le transizioni associate ad un cambiamento di volume, quali la trasformazione di austenite in martensite, la formazione di precipitati e il rilassamento degli stress residui. La dilatomètria è particolarmente adatta allo studio dei fenomeni che avvengono durante il rinvenimento, ma non consente di stabilire l'esatta natura di tali fenomeni, solo di rilevare che questi hanno luogo. La geometria dei campioni è definita dallo strumento utilizzato e corrisponde generalmente a cilindri di massa inferiore a 1 g. È necessario menzionare che diversi studiosi hanno riportato che alcuni tra i dilatometri attualmente più utilizzati presentano problemi di stabilità a temperature criogeniche.

La calorimetria è una tecnica spesso usata in modo complementare alla dilatomètria. La calorimetria rileva i processi che avvengono nel materiale in connessione con l'assorbimento o l'emissione di calore. La calorimetria rileva più efficacemente della dilatomètria la trasformazione dell'austenite in martensite, cosiccome la decomposizione dell'austenite durante rinvenimento, mentre la rilevazione della formazione di precipitati risulta particolarmente difficile. La calorimetria utilizza campioni di massa inferiore a 1 g ed è spesso limitata a studi effettuati a temperature tra i  $-100^{\circ}\text{C}$  e i  $750^{\circ}\text{C}$ .

La diffrazione a raggi X, XRD, fornisce informazioni dirette sulla struttura cristallina del materiale. L'XRD può fornire la dimostrazione della trasformazione di austenite in martensite, della formazione di precipitati, della formazione di clusters, della geminazione e del rilassamento degli stress residui. Tuttavia, l'acquisizione in laboratorio di un diffrattogramma di qualità sufficiente a rilevare tutti i fenomeni sopra menzionati richiede diverse ore e non sempre è possibile. Inoltre, l'XRD fornisce un segnale relativo solamente a pochi  $\mu\text{m}$  di profondità dalla superficie e può rilevare solo quelle fasi in contenuto superiore a circa il 3%. Lo studio delle trasformazioni di fase in situ attraverso XRD è difatto limitato all'utilizzo di sorgenti di sincrotrone.

La tecnica che appare piú promettente per lo studio dei fenomeni che occorrono a temperature criogeniche negli acciai è la magnetometria. La magnetometria consiste nel misurare le proprietà magnetiche del materiale al variare del tempo e della temperatura. Le proprietà misurabili di maggior interesse sono: la magnetizzazione a saturazione, che è una proprietà intrinseca delle fasi ferromagnetiche (martensite, ferrite, carburi di ferro) e fornisce informazioni quantitative sulla loro presenza; la coercitività, che fornisce informazioni sul tenore di carbonio nella martensite. La magnetometria è effettuata su dischi di pochi mm di diametro.

## **4. Riassunto dell'attività sperimentale all'Università Tecnica di Danimarca, DTU**

La ricerca sulle trasformazioni di fase a temperature criogeniche al dipartimento di meccanica della DTU è stata portata avanti utilizzando in maniera estensiva la magnetometria e la diffrazione a raggi X con sorgenti di sincrotrone. La dilatomètria è stata applicata in maniera limitata in relazione allo studio dei fenomeni che avvengono durante successivo rinvenimento.

Due sono state le linee di ricerca seguite: lo studio delle trasformazioni di fase a temperature criogeniche negli acciai ad alto tenore di carbonio, principalmente effettuata sul 100Cr6 [1-4];<sup>2</sup> lo studio della formazione isoterma di martensite, che si è concentrato principalmente sugli acciai inossidabili martensitici e semi-austentici a indurimento per precipitazione.

### **4.1. Lo studio delle transizioni di fase a temperature criogeniche negli acciai ad alto tenore di carbonio**

Il primo fenomeno studiato è stato la stabilizzazione dell'austenite residua negli acciai ad alto tenore di carbonio [1,2]. Nello studio [1], l'acciaio 100Cr6 è stato mantenuto a temperatura ambiente per un periodo di tempo tra le 3 ore e le 3 settimane dopo tempra e la formazione di martensite è stata successivamente seguita con la magnetometria durante raffreddamento continuo a temperature criogeniche. Lo studio ha mostrato che la formazione di martensite durante il trattamento criogenico diminuisce con l'aumento del tempo trascorso tra la tempra e il successivo raffreddamento (i.e. il tempo di mantenimento a temperatura ambiente). L'effetto di stabilizzazione è concentrato nelle prime 30 ore di mantenimento. Lo studio ha anche mostrato che la martensite può formarsi non solo durante raffreddamento, ma anche in modo isoterma a -150°C e durante riscaldamento.

La stabilizzazione dell'austenite nell'acciaio 100Cr6 è stata studiata ulteriormente con XRD usando una sorgente di sincrotrone [2]. La formazione di martensite è stata seguita a temperature criogeniche in un campione temprato e in un campione rinvenuto a seguito della tempra e prima del trattamento criogenico. Lo studio ha mostrato che il rinvenimento stabilizza l'austenite contro la formazione di martensite. Inoltre lo studio ha confermato che la martensite può formarsi durante raffreddamento, durante mantenimento isoterma (a -140°C) e durante riscaldamento.

---

<sup>2</sup> Altri studi, effettuati considerando la lega sperimentale Fe-12%Ni-0.6%C [5,6] hanno mostrato risultato compatibili con quelli ottenuti per l'acciaio 100Cr6. Ulteriori dati sono disponibili in [7,8].

L'XRD ha aggiunto informazioni sullo stato di stress residuo nell'austenite [2,3]. Si è mostrato che la formazione di martensite produce uno stato di compressione idrostatica nell'austenite residua, stabilizzandola termodinamicamente. Dal punto di vista teoretico quindi, la formazione di martensite a temperature criogeniche rende l'austenite meno soggetta a trasformazione tramite sollecitazione meccanica. Tuttavia, i dati hanno anche mostrato che la decomposizione (termica) dell'austenite residua durante rinvenimento è facilitata dal trattamento criogenico.

Lo studio dei fenomeni che occorrono dell'acciaio 100Cr 6 è stato completato con lo studio dell'effetto di un lungo trattamento isoterma a  $-150^{\circ}\text{C}$  sulla precipitazione di carburi di transizione [4]. In questo lavoro sperimentale, i fenomeni che avvengono durante il trattamento di rinvenimento sono stati studiati su tre campioni: il primo soggetto alla sola tempra; il secondo immerso in azoto liquido; l'ultimo immerso in azoto liquido e mantenuto a  $-150^{\circ}\text{C}$  per 72 ore. I dati hanno mostrato che solo l'ultimo dei trattamenti dá luogo ad un aumento significativo della precipitazione di carburi di transizione durante rinvenimento. Per studiare la causa di questo aumento di precipitazione si è applicato l'XRD, che ha mostrato che il trattamento isoterma ha avuto come unica conseguenza sulla microstruttura un'ulteriore trasformazione dell'austenite residua in martensite.

In conclusione lo studio sul 100Cr6 ha evidenziato come sia effettivamente possibile promuovere la precipitazione di carburi di transizione con un lungo trattamento isoterma a temperature criogeniche e che l'unico fenomeno dipendente dal tempo che avviene a queste temperature é la formazione isoterma di martensite. Questo è quindi il fenomeno di maggior interesse per capire l'effetto dei trattamenti criogenici. Inoltre, lo studio ha mostrato che tutti i trattamenti criogenici alterano lo stato di stress residui nel materiale e ne modificano la risposta durante il rinvenimento.

#### **4.1. Lo studio della formazione isoterma di martensite a temperature criogeniche**

Il meccanismo di formazione isoterma della martensite è stato studiato sull'acciaio PH 17-7. In questo acciaio la martensite ha struttura a placchette, opposta alla martensite con morfologia a piastre ottenuta negli acciai ad alto tenore di carbonio. L'attività è stata inizialmente focalizzata sul determinare se la formazione isoterma di martensite sia dovuta a nucleazione isoterma di nuove placchette o alla loro crescita isoterma.

Lo studio della cinetica di trasformazione con la magnetometria [9] e l'osservazione diretta della formazione isoterma di martensite al microscopio [10] hanno mostrato come la trasformazione martensitica inizi con la nucleazione istantanea di un numero limitato di placchette durante raffreddamento, seguita dalla crescita isoterma di tali placchette. La crescita induce poi la nucleazione di nuove unità nelle vicinanze cosicché, dal punto di vista macroscopico, la formazione isoterma di martensite appare come una crescita continua di agglomerati di unità martensitiche.

La magnetometria ha anche dimostrato che la formazione isoterma di placchette non avviene a temperature vicine al punto di ebollizione dell'azoto liquido, ma richiede una quantità di energia termica che è disponibile solo a temperature superiori (i.e.  $> -160^{\circ}\text{C}$ ). Sorprendentemente, si è visto che un raffreddamento rapido in azoto liquido, seguito da un riscaldamento rapido a temperature ambiente può prevenire la formazione di martensite, che invece avviene facilmente in modo isoterma a temperature intermedie.

Successivamente, la magnetometria è stata applicata allo studio della formazione isoterma di martensite in un acciaio molto simile, il PH 15-7. Per facilitare la lettura dei dati, la formazione di martensite a placchette nell'acciaio PH 15-7 è stata riportata in termini di diagramma TTT [11]. In questo studio si è cercato di evidenziare come il miglioramento della nostra conoscenza del

meccanismo di formazione della martensite isoterma negli acciai inossidabili martensitici può portare a definite migliori cicli termici. Si è mostrato come l'immersione del materiale in azoto liquido prima del mantenimento isoterma a temperature criogeniche sia efficace nello stimolare una significativa accelerazione delle cinetiche di trasformazione isoterma, consentendo così di velocizzare in modo significativo il trattamento termico.

Lo studio della formazione di martensite nei gradi AISI 431 e AISI 420 è avvenuto più di recente [12] e ha mostrato come la formazione isoterma di martensite sia significativa anche negli acciai inossidabili che formano martensite a piastre. Tuttavia, la cinetica di trasformazione della martensite a piastre è notevolmente differente dalla cinetica di trasformazione della martensite a placchette, come è stato discusso negli studi [13] e [14].

Negli studi [13] e [14], la formazione di martensite a temperature criogeniche è stata studiata in modo sistematico immergendo una serie di campioni di varie leghe ferrose in azoto liquido e seguendo la trasformazione con la magnetometria durante riscaldamento. L'investigazione ha rivelato che la trasformazione dell'austenite residua in martensite durante raffreddamento rapido da immersione in azoto liquido è soppressa nei sistemi che formano martensite a placchette, mentre avviene in modo significativo nei sistemi che formano martensite a piastre. Tale differenza è dovuta ai meccanismi che controllano la formazione dei due differenti tipi di martensite. Inoltre, la formazione di martensite avviene durante riscaldamento in tutti i sistemi studiati, ed è più pronunciata al diminuire della velocità di riscaldamento. Ciò è diretta conseguenza del fatto che la trasformazione martensitica avviene in modo isoterma.

Inoltre, la serie di test effettuati ha consentito di misurare l'energia di attivazione per la formazione di martensite isoterma, e di evidenziare come essa dipenda dalla composizione chimica del materiale ma non dal tipo di martensite formata. La misura dell'energia di attivazione rappresenta un primo step verso la comprensione dei meccanismi metallurgici che controllano la formazione isoterma di martensite e verso la possibilità di predire la velocità del fenomeno al variare della temperatura.

In conclusione, più di 5 anni di attività sperimentale al dipartimento di meccanica della DTU hanno mostrato che la formazione di martensite isoterma a temperature criogeniche è una caratteristica intrinseca delle leghe ferrose, siano esse acciai ad alto contenuto di carbonio, acciai inossidabili, o leghe sperimentali. Inoltre questo fenomeno ha implicazioni importanti nel trattamento termico degli acciai, non solo per la riduzione dell'austenite residua, ma anche perché può comportare un cambiamento della risposta del materiale durante rinvenimento. Se ne evince che la sua conoscenza deve essere il più possibile diffusa al di fuori dell'ambiente accademico.

## 5. Riferimenti bibliografici

- [1] M. Villa, M.F. Hansen, K. Pantleon, M. AJ Somers, "*In-situ investigation of martensite formation in AISI 52100 bearing steel at sub-zero Celsius temperature*", Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering, 2013, Dubrovnik, Croatia
- [2] M. Villa, K. Pantleon, M. AJ Somers, "*Evolution of compressive strains in retained austenite during sub-zero Celsius martensite formation and tempering*", Acta Mater., 2014, 65, 383-392
- [3] M. Villa, F.B. Grumsen, K. Pantleon, M. AJ Somers, Scr. Mater., "*Martensitic transformation and stress partitioning in a high-carbon steel*", 2012, 67:6, 621-624

- [4] M. Villa, K. Pantleon, M. AJ Somers, “*Enhanced carbide precipitation during tempering of sub-zero Celsius treated AISI 52100 bearing steel*”, Proceedings of the Heat Treat & Surface Engineering Conference & Expo 2013, 2013, Chennai, India
- [5] M. Villa, K. Pantleon, M. AJ Somers, “*Sub-zero austenite to martensite transformation in a Fe-Ni-0.6wt.%C alloy*”, Proceedings of the 19<sup>th</sup> IFHTSE Congress, 2011, Glasgow, UK
- [6] M. Villa, K. Pantleon, M. AJ Somers, “*In situ investigation of the martensitic transformation in Fe-12 wt.%Ni-0.6 wt.%C steel at subzero temperatures*”, J. All. Com., 2013, 577, S1, S543-S548
- [7] M. Villa, M.F. Hansen, K. Pantleon, M. AJ Somers, “*Thermally activated growth of lath martensite in Fe-Cr-Ni-Al stainless steel*”, Mater. Sci. Technol., 2015, 31:1, 115-122
- [8] M. Villa, “*Isothermal martensite formation*”, PhD dissertation, 2013 Technical University of Denmark (DTU), Kgs Lyngby, Denmark.
- [9] A. Stojko, “*The Effect of Cryogenic Treatment on Structural and Phase Transformations in Iron Martensite*” PhD dissertation, 2006 Technical University of Denmark (DTU), Kgs Lyngby, Denmark.
- [10] M. Villa, M.F. Hansen, K. Pantleon, M. AJ Somers, “*Anomalous kinetics of lath martensite formation in stainless steel*”, Mater. Sci. Technol., 2015, 31:11, 1355-1361
- [11] M. Villa, M.F. Hansen, M. AJ Somers., “*The Sub-Zero Celsius Treatment of Precipitation Hardenable Semi-Austenitic Stainless Steel*”, Proceedings of the 28<sup>th</sup> ASM Heat Treating Society Conference, 2015, Detroit, USA.
- [12] M. Villa, T.L. Christiansen, M.F. Hansen, M. AJ Somers, “*Sub-zero Celsius treatment: a promising option for future martensitic stainless steels*” Proceedings of the 23<sup>th</sup> IFHTSE Congress, 2016, Savannah, USA.
- [13] M. Villa, T.L. Christiansen, M.F. Hansen, M. AJ Somers, “*Investigation of Martensite Formation in Fe Based Alloys During Heating From Boiling Nitrogen Temperature*”, Metall. Ital., 2015, 11:12, 39-46.
- [14] M. Villa, M.F. Hansen, M. AJ Somers, “*Thermally activated formation of martensite in Fe-C alloys and Fe-17%Cr-C stainless steels during heating from boiling nitrogen temperature*”, submitted for publication in the Proceedings of the 5<sup>th</sup> Asian conference on Heat Treatment and Surface Engineering, 2016, Hangzhou, China.