

# STUDIO DEL COMPORTAMENTO MECCANICO DI UNA LEGA FeMo A GRANO ULTRAFINE OTTENUTA PER MACINAZIONE DI POLVERI E SINTERIZZAZIONE MEDIANTE SPS

S. Libardi, B. Iacovone, P. Plini, R. Montanari, M. Cabibbo, A. Molinari, N. Ucciardello

*Mediante macinazione ad alta energia e successiva sinterizzazione mediante tecnica SPS (Spark Plasma Sintering) è stata prodotta una lega FeMo a grano cristallino ultra fine (100-500 nm) con densità superiore al 99% della densità teorica. L'aggiunta di nanoparticelle di SiO<sub>2</sub> ha consentito di limitare la crescita dei cristalliti durante la sinterizzazione, mantenendo così il grano ultrafine ottenuto con la macinazione.*

*Il comportamento meccanico della lega è stato studiato con prove di trazione. La presenza di una distribuzione bimodale della dimensione dei cristalliti ha un effetto positivo sulla duttilità, attivando meccanismi di deformazione responsabili di un certo incrudimento. Sono state condotte anche prove FIMEC (Flat-top Cylinder Indenter for Mechanical Characterization), i cui risultati trovano una corrispondenza, nei valori del carico di snervamento, molto buona con quelli delle prove di trazione. Queste prove sono state condotte anche a varie temperature, per individuare la Temperatura di Transizione Duttile-Fragile, che si è riscontrato diminuire con la dimensione dei cristalliti.*

**PAROLE CHIAVE:** nanomateriali, sinterizzazione, spark plasma sintering, metallurgia delle polveri, prove meccaniche, FIMEC, processi

## INTRODUZIONE

I materiali nanostrutturati e a grano ultra fine hanno un grano cristallino di dimensioni sub-micrometriche: al di sotto di 100-200 nanometri, essi sono considerati nanostrutturati, sopra questa soglia sono considerati ultrafini (Ultra Fine Grained). Questi materiali riscuotono un notevole interesse per le loro proprietà meccaniche. Al diminuire della dimensione dei cristalliti, infatti, come predetto dalla relazione di Hall-Petch, la durezza e la resistenza allo snervamento aumentano sensibilmente, così come diminuisce la temperatura di transizione duttile-fragile [1-3]. Poiché i meccanismi di deformazione plastica tipici dei materiali

convenzionali, il moto delle dislocazioni e la geminazione, sono progressivamente soppressi al diminuire della dimensione dei cristalliti, si osserva una contestuale diminuzione della capacità di incrudimento e della duttilità [4].

Fra le varie tecniche utilizzate per produrre questi materiali [5], la Metallurgia delle Polveri è molto promettente in quanto:

- a) è una tecnologia "net-shape", quindi non richiede estensive lavorazioni di macchina utensile;
- b) una polvere nanostrutturata può essere prodotta senza soverchie difficoltà mediante macinazione meccanica ad alta energia di polveri commerciali [6].

Le polveri nanostrutturate devono poi essere consolidate per sinterizzazione, limitando la crescita delle dimensioni dei cristalliti. Poiché i materiali nanostrutturati sono metastabili, sono esposti al fenomeno di crescita del grano quando riscaldati. Quindi, il processo di consolidamento delle polveri deve implicare un basso apporto termico, cioè una bassa temperatura di sinterizzazione e/o ridotti tempi di permanenza in temperatura, per limitare la crescita del grano. Fra le tecniche di consolidamento delle polveri, la Spark Plasma Sintering riscuote un notevole interesse per queste specifiche applicazioni. Alcuni degli autori del

**S. Libardi, A. Molinari**

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali,  
Università di Trento

**B. Iacovone, P. Plini, R. Montanari, N. Ucciardello**

Dipartimento di Ingegneria Meccanica,  
Università di Roma-Tor Vergata

**M. Cabibbo**

Dipartimento di Ingegneria Meccanica,  
Politecnico delle Marche, Ancona

Polvere	Dim. media delle particelle [ $\mu\text{m}$ ]	Dimensione media dei cristalliti [nm]	Microdurezza [ $\text{HV}_{0.05}$ ]
FeMo 20h	116	29	$692 \pm 27$
FeMo+SiO <sub>2</sub> 20h	58	19	$812 \pm 20$

Tab. 1

**Proprietà delle polveri macinate utilizzate.**

*Properties of the ball milled powders.*

Condizioni di SPS	Densità [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Microdurezza [ $\text{HV}_{0.05}$ ]	Dimensione dei cristalliti (nm)
800°C 60MPa	7.81 (99.2%)	$307 \pm 11$	$255 \pm 5$
850°C 60MPa	7.88 (100%)	$267 \pm 8$	$650 \pm 5$

Tab. 2

**Densità, microdurezza e dimensione dei cristalliti della polvere FeMo macinata dopo SPS.**

*Density, micro-hardness and mean size of crystallites of ball milled FeMo powders after SPS.*

Condizioni di SPS	Densità [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Microdurezza [ $\text{HV}_{0.05}$ ]	Dimensione dei cristalliti (nm)
800°C 60MPa	7.42 (96.7%)	$512 \pm 57$	$90 \pm 5$
808°C 60MPa	7.64 (99.6%)	$470 \pm 9$	$165 \pm 5$
815°C 60MPa	7.66 (99.9%)	$375 \pm 7$	$190 \pm 5$
825°C 60MPa	7.66 (99.9%)	$336 \pm 14$	$395 \pm 5$
835°C 60MPa	7.67 (100%)	$299 \pm 7$	$370 \pm 5$
850°C 60MPa	7.67 (100%)	$262 \pm 4$	$540 \pm 5$

Tab. 3

**Densità, microdurezza e dimensione dei cristalliti della polvere FeMo+SiO<sub>2</sub> macinata dopo SPS.**

*Density, micro-hardness and mean size of crystallites of milled FeMo+SiO<sub>2</sub> powders after SPS.*

presente lavoro l'hanno sperimentata positivamente per la produzione di materiali nanostrutturati utilizzando polveri nanostrutturate di Al [7] e di WC [8]. In questo lavoro, vengono presentati alcuni risultati di un vasto progetto di ricerca finalizzato alla produzione di una lega di ferro nanostrutturata.

L'obiettivo dello studio è quello di ottenere la completa densificazione del materiale, mantenendo le dimensioni dei cristalliti nell'intervallo sub-micrometrico.

Lo studio del comportamento meccanico è stato condotto con le consuete prove di trazione. In aggiunta, è stata sperimentata l'applicazione della tecnica FIMEC (Flat-top Cylinder Indenter for Mechanical Characterisation), una prova di indentazione strumentata che utilizza una punta cilindrica, la cui affidabilità nel determinare alcune proprietà meccaniche è stata dimostrata da diversi lavori sperimentali [9-14]. Questa tecnica, eseguendo le prove a diverse temperature fino a -196°C, può in particolare dare indicazioni sul fenomeno della transizione duttile-fragile.

## PROCEDURA SPERIMENTALE

I campioni sono stati prodotti utilizzando una polvere commerciale prelegata Fe-1.5 wt.%Mo (FeMo) avente una dimensione media delle particelle di 90  $\mu\text{m}$ . In alcuni campioni sono state aggiunte delle nano particelle di SiO<sub>2</sub>, aventi dimensione media di 10 nm, in quantità dell'1.5% in peso, per attivare un meccanismo di "grain boundary pinning" durante la sinterizzazione e limitare conseguentemente la

crescita del grano. Le polveri sono state macinate in un mulino planetario Fritsch "Pulverisette 6" per 20 ore.

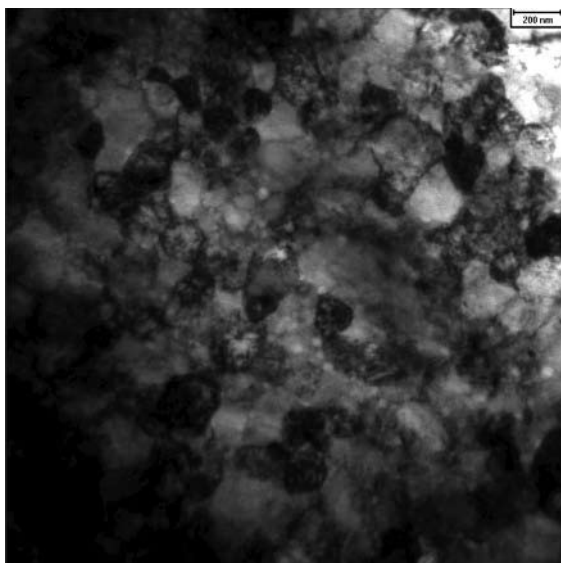
La sinterizzazione è stata effettuata con un'apparecchiatura DR.SINTER® SPS1050 (Sumitomo Coal & Mining, oggi SPS Syntex Inc.) utilizzando punzoni e stampi in grafite, e producendo dischi di 30 mm di diametro e 5 mm di altezza. I campioni per le prove di trazione (aventi geometria non convenzionale rispetto alla normativa) sono stati lavorati per EDM dai dischi, e le prove sono state effettuate con una macchina universale INSTRON 8516.

Le prove FIMEC sono state eseguite con una metodologia riportata in dettaglio in [15]. Sono state effettuate misure a temperatura ambiente, per determinare il carico di sneramento, e prove a varie temperature decrescenti fino a -196°C, per seguire l'evoluzione con la temperatura e descrivere la transizione duttile-fragile. Per eseguire i test sotto temperatura ambiente si è impiegato un sistema termostato a doppia camera: in quella esterna viene messo azoto liquido mentre in quella interna il campione, il portacampione e la punta indentatrice si trovano a bagno in una soluzione di acqua ed alcol etilico.

Le principali caratteristiche delle polveri macinate sono riportate in Tab. 1.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

La densità, la microdurezza e la dimensione media dei cristalliti dei campioni sinterizzati sono riportate nelle Tab. 2 e 3.



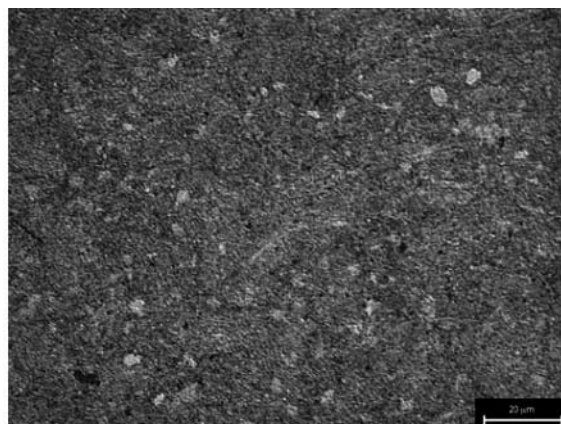
**Fig. 1**  
**Micrografia TEM di un campione contenente particelle di SiO<sub>2</sub> sinterizzato via SPS.**  
 TEM micrograph of a SiO<sub>2</sub> reinforced sample sintered by SPS.

La dimensione dei cristalliti è stata misurata mediante osservazioni al TEM (Microscopio Elettronico in Trasmissione) [16]. Le due polveri raggiungono la completa densificazione (> 99% della densità teorica) più o meno alle stesse temperature, ma la lega contenente le nano particelle ceramiche mantiene una dimensione media dei cristalliti decisamente inferiore, per l'ostacolo al moto del bordo grano esercitato dalle particelle stesse (p.e. vedi Fig. 1). La diversa stabilità termica dei due materiali è stata confermata da analisi diffrattometriche X e da esperimenti di analisi termica in DSC [17, 18].

I risultati delle prove meccaniche sono riportati in Tab. 4. In essa sono riportati il carico di snervamento  $\sigma_y$  e il carico di rottura UTS misurati con la prova di trazione e il carico di snervamento  $\sigma_{yFIMEC}$  determinato con il FIMEC. Le curve che si ricavano dal test FIMEC sono caratterizzate da una

FeMo	$\sigma_y$ (MPa)	UTS (MPa)	$\sigma_{yFIMEC}$ (MPa)
800°C 60MPa	965	965	904
850°C 60MPa	805	805	760
<b>FeMo+SiO<sub>2</sub></b>			
800°C 60MPa	n.d.	n.d.	1240
808°C 60MPa		1190	1121
815°C 60MPa	885	930	833
825°C 60MPa	950	980	946
835°C 60MPa	825	885	775
850°C 60MPa	700	780	720

**Tab. 4**  
**Risultati delle prove di trazione e delle prove FIMEC.**  
 Results of tensile and FIMEC tests.



**Fig. 2**  
**Microstruttura della lega FeMo+SiO<sub>2</sub> sinterizzata a 825°C.**  
 Microstructure of the FeMo+SiO<sub>2</sub> alloy sintered at 825°C.

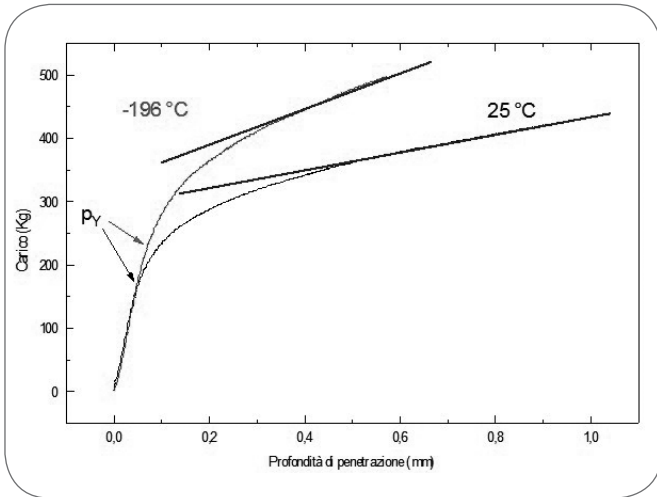
iniziale fase elastica fino ad una pressione  $p_L$ . La fase elastica è seguita da tre fasi plastiche. La prima ha un andamento quasi lineare, termina ad un valore di pressione pari a  $p_y$  e corrisponde alla comparsa di una deformazione macroscopica permanente del materiale. La seconda si ha per un valore della pressione superiore a  $p_y$  ed è caratterizzata da una forte variazione della pendenza cui corrisponde l'inizio della protrusione del materiale intorno all'indentatore. La terza mostra una pendenza praticamente costante ed è caratterizzata da un importante flusso plastico del materiale. La tensione di snervamento di un materiale metallico è

$$\sigma_{yFIMEC} \approx p_y/3.$$

La lega FeMo presenta un comportamento a deformazione caratterizzato da snervamento manifesto e dall'assenza di deformazione plastica uniforme, per cui lo sforzo di snervamento coincide con lo sforzo massimo [19]. La lega FeMo+SiO<sub>2</sub> invece presenta frattura fragile nei due campioni con la minore dimensione dei cristalliti (800°C e 808°C), e uno snervamento continuo negli altri casi, significativo di una certa capacità di incrudimento [19]. Nel campione sinterizzato a 850°C si osserva un accenno di snervamento manifesto, ma anche in questo caso si ha un certo incrudimento. Mentre nei primi due campioni il materiale ha un comportamento molto fragile, negli altri si ha una certa deformazione uniforme. Il confronto con i dati FIMEC mostra uno scostamento dello sforzo di snervamento dedotto dalle misure di indentazione strumentata con quello ottenuto dalle prove di trazione inferiore al 7%, purchè il materiale abbia un comportamento elastoplastico e una densità prossima al 100% [15].

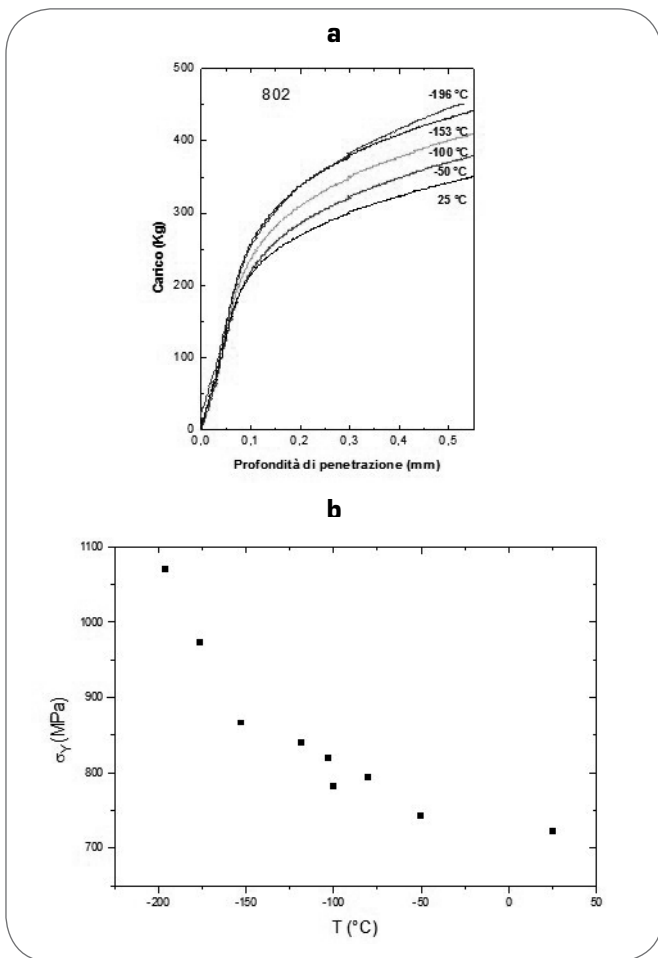
Il comportamento a deformazione della lega contenente le nanoparticelle ceramiche è riconducibile alla particolare microstruttura, che è mostrata, nel caso dei campioni sinterizzati a 825°C, in Fig. 2.

La micrografia mostra una microstruttura non omogenea, con aree bianche in una matrice più scura. Un'analisi approfondita eseguita con l'ausilio del TEM [16] ha mostrato come una simile microstruttura presenti, in realtà, una



▲  
Fig. 3

**Esempio di curve FIMEC a due diverse temperature.**  
FIMEC curves at two different temperatures.



▲  
Fig. 4

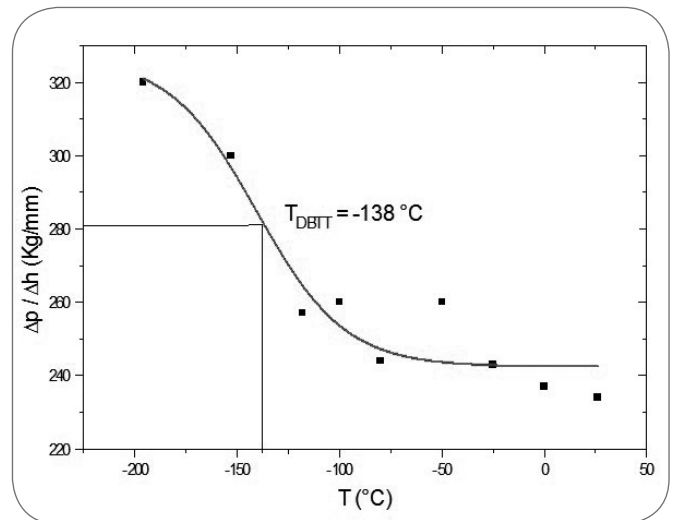
**Campione FeMo+SiO<sub>2</sub> sinterizzato a 850 °C: curve a differenti temperature a); valori di  $\sigma_y$ .**  
FeMo+SiO<sub>2</sub> sintered at 850 °C: (a) curves at different temperatures; (b)  $\sigma_y$  values.

distribuzione bimodale della dimensione dei cristalliti. In particolare, mentre le aree grigie sono costituite da cristalliti di dimensioni dell'ordine dei 400 nm, quelle più chiare hanno una dimensione maggiore, dell'ordine di alcuni micrometri. La distribuzione bimodale della dimensione dei cristalliti è favorevole alla stabilità plastica, in quanto i cristalliti più grandi rispondono alla sollecitazione con i tipici meccanismi della deformazione plastica, che sono in grado di sviluppare una resistenza alla deformazione stessa, cioè di determinare l'incrudimento [20].

Le prove FIMEC sono state condotte a varie temperature fino a -196 °C, per studiare la transizione duttile fragile. Per capire l'effetto della temperatura si consideri, per esempio, la Fig. 3 dove sono mostrate le curve di un campione ottenute a temperatura ambiente e alla temperatura dell'azoto liquido. Si può facilmente osservare come le pendenze ( $\Delta p / \Delta h$ ) della curva nella terza fase plastica siano molto diverse tra loro. Quella ottenuta a temperatura inferiore presenta una maggior pendenza.

Riportando la pendenza in funzione della temperatura di prova si osserva un andamento simile (anche se rovesciato) a quello della curva di transizione duttile-fragile ottenibile con prove resilienza. Con procedura analoga si può determinare la temperatura di transizione duttile-fragile (DBTT). In passato [14] si è trovato che i valori di DBTT di acciai martensitici e ferritici determinati con questo metodo sono molto vicini a quelli ottenibili in prove di resilienza impiegando campioni Charpy di dimensioni ridotte con intaglio a V (provini KLST). Scostamenti un po' maggiori si osservano invece se il confronto viene fatto con provini standard ISO-V. In ogni modo dal test FIMEC si può ottenere una indicazione della temperatura di transizione duttile-fragile.

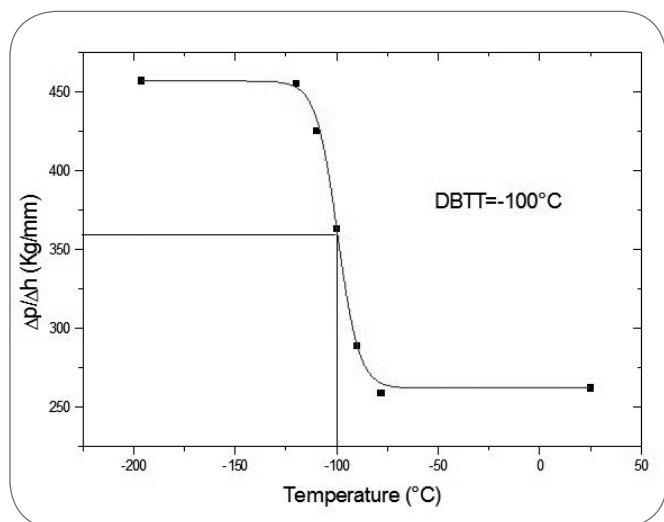
La diversa pendenza della curva nella terza fase plastica non è però l'unico effetto. Il punto  $p_y$ , che individua il passaggio dalla prima alla seconda fase plastica e dal quale si determina il valore di  $\sigma_y$ , corrisponde ad un carico mag-



▲  
Fig. 5

**Campione FeMo+SiO<sub>2</sub> sinterizzato a 850 °C: pendenza  $\Delta p / \Delta h$  della terza fase plastica in funzione della temperatura.**  
FeMo+SiO<sub>2</sub> sintered at 850 °C: slope  $\Delta p / \Delta h$  of the third plastic stage vs. test temperature.





▲  
Fig. 6

**Campione FeMo+SiO<sub>2</sub> sinterizzato a 900°C:**  
pendenza  $\Delta p / \Delta h$  della terza fase plastica in funzione della temperatura.

FeMo+SiO<sub>2</sub> sintered at 900°C: slope  $\Delta p / \Delta h$  of the third plastic stage vs. test temperature.

giore nella prova eseguita a più bassa temperatura.

La Fig. 4a) mostra alcune curve FIMEC del campione FeMo+SiO<sub>2</sub> sinterizzato a 850°C eseguite a diverse temperature da +25 °C fino a -196°C. In Fig. 4 b) sono riportati i valori di  $\sigma_y$  determinati da queste prove. Come si può vedere, i valori crescono al diminuire della temperatura, arrivando da 720 MPa (+25 °C) a quasi 1100 MPa (-196 °C).

La Fig. 5 riporta le pendenze della terza fase plastica in funzione della temperatura di prova. La temperatura corrispondente al valore intermedio tra quelli del plateau alto e di quello basso è la DBTT, pari a -138°C.

Le prove sono state condotte sulla stessa lega sinterizzata a maggiore temperatura, avente quindi una dimensione media dei cristalliti maggiore (2  $\mu\text{m}$  rispetto a 540 nm), ottenendo i risultati riportati in Fig. 6.

In questo caso la DBTT risulta -100°C, maggiore della precedente, confermando che al diminuire della dimensione media dei cristalliti il materiale diminuisce la propria fragilità, come risulta espressa dal valore della temperatura di transizione duttile-fragile.

## CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è stato condotto uno studio del comportamento meccanico di leghe FeMo nanostrutturate o a grana ultra fine, ottenute per macinazione ad alta energia di polveri e loro sinterizzazione con tecnica SPS. Per migliorare la stabilità termica della nano struttura ottenuta con la macinazione meccanica, sono state aggiunte nano particelle di SiO<sub>2</sub> che hanno effettivamente limitato il fenomeno della crescita delle dimensioni dei cristalliti (grain boundary pinning).

I campioni sono stati consolidati a densità molto prossima a quella teorica, mantenendo una dimensione dei cristalliti nell'intervallo submicrometrico.

Il materiale ottenuto con l'aggiunta delle nanoparticelle ceramiche presenta un'elevata resistenza allo snervamen-

to, compatibile con le dimensioni strutturali, confermata anche da prove FIMEC. Inoltre, grazie ad una distribuzione bimodale delle dimensioni dei cristalliti, il materiale manifesta una buona tendenza all'incrudimento e uno snervamento continuo, con una sensibile deformazione uniforme.

La tecnica sperimentale FIMEC si è dimostrata idonea a determinare lo sforzo di snervamento del materiale, purchè esso abbia una densità prossima alla teorica e un comportamento elastoplastico. Questa tecnica, inoltre, è stata utilizzata per prove a varie temperature fino a -196°C, ottenendo la determinazione della temperatura di transizione duttile-fragile. Al diminuire della dimensione media dei cristalliti, questo parametro diminuisce, indicando chiaramente che i materiali a grana ultra fine, pur in presenza di una diminuita duttilità, hanno una chiara tendenza ad un comportamento tenace anche alle basse temperature.

## BIBLIOGRAFIA

- 1] S. Takaki et al., Journal of Materials and Processing Technologies 117 (2001) 359.
- 2] N. Tsuji et al., Scripta Materialia 47 (2002) 893.
- 3] D. P. Harvey et al., Materials Science and Technology 18 (2002) 959.
- 4] M. A. Meyers et al., Progress in Materials Science 51 (2006) 427.
- 5] R. Song et al., Materials Science and Engineering A 441 (2006) 1.
- 6] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46 (2001) 1.
- 7] M. Zadra et al., Materials Science Forum 534-536 (2007) 1401.
- 8] L. Girardini et al., Proceedings EURO PM2007, Toulouse 15-17 October 2007, ed. EPMA, Shrewsbury (UK) vol. 3, p. 77
- 9] P. Gondi, R. Montanari, A. Sili, Journal of Nuclear Materials, 212-215 (1994) 1688.
- 10] P. Gondi, A. Donato, R. Montanari, A. Sili, Journal of Nuclear Materials 233-237 (1996) 1557.
- 11] P. Gondi, R. Montanari, A. Sili, S. Foglietta, A. Donato, G. Filacchioni, Fusion Technology (1996) 1607.
- 12] Donato, P. Gondi, R. Montanari, F. Moreschi, A. Sili, S. Storai, Journal of Nuclear Materials 258-263 (1998) 446.
- 13] B. Riccardi, R. Montanari, L.F. Moreschi, A. Sili, S. Storai, Fusion Engineering and Design, 58-59 (2001) 755.
- 14] B. Riccardi, R. Montanari, Materials Science & Engineering A, 381(1-2) (2004) 281.
- 15] B. Iacovone, S. Libardi, A. Molinari, R. Montanari, P. Plini, FIMEC tests on SPS sintered FeMo Ultra Fine Grained alloys, in press on Journal of Testing and Evaluation.
- 16] M. Cabibbo et al., A microstructure study of nanostructured Fe-Mo +1.5%SiO<sub>2</sub> and +1.5%TiO<sub>2</sub> powders compacted by Spark Plasma Sintering, submitted to Materials Science and Engineering
- 17] S. Libardi et al., Materials Science and Engineering A 445-446 (2007) 244.
- 18] S. Libardi et al., Study of grain growth of nanostructured Fe-Mo by in-situ synchrotron radiation diffraction experiments, to be published.
- 19] S. Libardi et al., Materials Science and Engineering A 478 (2008) 243.
- 20] Y. Wang et al., Nature 419 (2002) 912.

## ABSTRACT

### **STUDY OF THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF A FE-MO ALLOY WITH ULTRA-FINE GRAINS PRODUCED BY SPS OF BALL MILLED POWDER**

**Keywords:** *nanomaterials, sintering, spark plasma sintering, powder metallurgy, mechanical tests, fimec, processes*

Ultra-fine grained and nanostructured alloys are materials of great interest due to their outstanding mechanical properties. According to the Hall-Petch equation, the decrease of grain size leads to an increase of hardness and yield strength; the DBTT (ductile to brittle transition temperature) decreases too [1-4].

Among the different techniques used to manufacture such materials [5], Powder Metallurgy is very promising because:

- 1- it is a 'near net-shape' technology,
- 2- a nanostructured powder can be easily manufactured by high energy ball milling of commercially available powders [6].

Nanostructured powders must be sintered by limiting crystallite growth, therefore the process should involve lower sintering temperature and/or shorter treatment time. SPS (Spark Plasma Sintering) is very promising for such application. Some of the authors have already investigated SPS to manufacture nanostructured materials using Al [7] and WC nanostructured powders [8].

This paper presents part of the results of an extensive research program aimed to produce nanostructured Fe alloys. The main target was to get a full dense material with crystallite size in the sub-micron range.

The samples were produced by using a pre-alloyed commercial Fe-1.5 wt.% Mo (FeMo) powder with mean particle size of 90  $\mu\text{m}$ . Some samples were reinforced by 1.5 wt.% of nanometric (10 nm) SiO<sub>2</sub> particles (purity > 99.5%). SiO<sub>2</sub> particles were added to activate grain boundary pinning and control the crystallite growth during sintering. The powders were milled 20 hours in a planetary mill Fritsch "Pulverisette 6". Sintering was performed with a DR.SINTER® SPS1050 (Sumitomo Coal & Mining, now SPS Syntex Inc.) apparatus using graphite punches and dies. Cylindrical samples (diameter 30 mm, height 5 mm) were produced.

The mechanical behaviour has been characterized by tensile and hardness tests. The probes for tensile tests, which had a non standard shape, were cut by EDM from the cylindrical samples.

In addition, FIMEC (Flat-top Cylinder Indenter for Mechanical Characterisation), an instrumented indentation test employing a cylindrical punch [9-15], has been used for the first time on sintered materials for determining the yield strength. The technique also provides indications about the DBTT by performing the tests at decreasing temperatures (up to -196°C).

The main characteristics of the ball milled powders are summarized in Tab. 1. Density, micro-hardness and mean size of crystallites of sintered samples are reported in Tabs. 2 and 3.

The mean size of crystallites was measured by TEM (Transmission Electron Microscopy) [16]. The two different powders reach the full density (>99% of the theoretical density) at nearly the same temperature but the alloy reinforced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles displays a mean size of crystallites quite smaller (fig 1). The different thermal stability of the two materials was confirmed by XRD (X-ray Diffractometry) and DSC (Differen-

tial Scanning Calorimetry) [17-18].

The measured mechanical properties are reported in Tab. 4.

The pressure-depth curves of FIMEC reveal a first elastic stage up to a pressure  $p_1$ . This stage is followed by three plastic stages. The first one has a linear trend and ends at the pressure  $p_y$  when a macroscopic deformation occurs. The second plastic stage is characterized by a strong change of the slope corresponding to the start of material protrusion around the imprint. The third plastic stage shows a nearly constant slope. The yield strength of the metal is determined by the following relationship:  $\sigma_{y \text{ FIMEC}} \approx p_y/3$ .

In tensile tests the Fe-Mo alloy does not show an uniform plastic deformation and the yield strength matches the ultimate strength [19]. The Fe-Mo + SiO<sub>2</sub> alloy with the smallest crystallite size (sintered at 800°C and 808°C) exhibits brittle fracture whereas, in the other cases, a uniform deformation with hardening is observed [19]. The comparison between yield strength data from tensile and FIMEC tests evidences that the relative difference is lower than 7 % when the material has elastoplastic behaviour and the density is close to 100 % [15].

The deformation behaviour of the alloy reinforced by ceramic nanoparticles can be ascribed to the particular microstructure shown in Fig. 2. The TEM micrograph shows an inhomogeneous microstructure with white areas inside a darker matrix; the image analysis [16] evidenced a bimodal distribution of crystallite sizes. In particular, while dark areas consist of crystallites of ~ 400 nm, the white ones correspond to larger dimensions (several micrometers). The bimodal distribution induces plastic stability because the larger crystals react to the stress with the typical mechanisms of plastic deformation leading to hardening [20].

FIMEC tests were performed at different temperatures (down to -196°C) to study the ductile to brittle transition. Fig. 3 shows FIMEC curves of the same sample at +25 and -196 °C: the slopes ( $\Delta p/\Delta h$ ) of the third plastic stage are rather different since at the lower temperature corresponds the higher slope. The plot of the slopes vs. the test temperature gives a trend similar (but reversed) to that achieved by resilience tests. So, with the same procedure, it is possible to determine the DBTT. The DBTT values of martensitic and ferritic steels evaluated by FIMEC are very close to those obtained by resilience tests using Charpy probes of reduced size (KLST) [14].

Moreover, FIMEC permitted to measure  $\sigma_y$  values at low temperatures (see for example fig 4a and b):  $\sigma_y$  values increase as test temperature decreases, from 720 MPa (+25 °C) to 1100 MPa (-196 °C).

Fig. 5 and 6 display the slope of the third plastic stage vs. test temperature of the FeMo + SiO<sub>2</sub> alloy sintered at 850 and 900 °C. The mean crystallite size of the alloy is 2  $\mu\text{m}$  and 540 nm in samples sintered at 900 °C and 850 °C respectively. DBTT is higher for the material with larger crystallites.

In conclusion, the material prepared by a powder mixture with ceramic particles shows a higher yield strength; owing to the bimodal distribution of crystallite sizes, it exhibits good hardening and uniform deformation.

FIMEC is suitable to determine the yield strength of the material if that has a density close to the theoretical one. Such technique was also employed to get information about the DBTT and showed that the structure with ultra-fine grains guarantees an enough good toughness even at low temperatures.