

颗粒级配对固相烧结碳化硅陶瓷的影响

邢媛媛^{1,2}, 吴海波², 刘学建², 黄政仁²

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 通过粗细碳化硅粉体的颗粒级配实现了致密固相烧结碳化硅(S-SiC)陶瓷的增强增韧, 系统研究了粗粉($\sim 4.6\ \mu\text{m}$)加入量对烧结试样的致密化、微结构与力学特性的影响。结果表明: 当粗粉加入量不超过 75wt%时, 可制备出相对密度 $\geq 98.3\%$ 的致密 S-SiC 陶瓷, 烧结收缩率低至 14.5%; 引入的粗粉颗粒产生钉扎作用, 显著抑制了 S-SiC 陶瓷中异常晶粒生长, 形成细小的等轴晶粒, 进而提高了 S-SiC 陶瓷的抗弯强度。同时, 粗粉颗粒的引入导致 S-SiC 陶瓷的断裂方式由穿晶断裂转变为穿晶-沿晶复合断裂, 使得 S-SiC 陶瓷的断裂韧性增强。对于粗粉引入量为 65wt%的 S-SiC 陶瓷, 抗弯强度与断裂韧性分别为 $(440\pm 35)\ \text{MPa}$ 与 $(4.92\pm 0.24)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 相比于未添加粗粉的 S-SiC 陶瓷, 分别提升了 14.0%与 17.1%。

关键词: 固相烧结碳化硅; 颗粒级配; 微结构; 抗弯强度; 断裂韧性

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Grain Composition on Solid-state-sintered SiC Ceramics

XING Yuan-Yuan^{1,2}, WU Hai-Bo², LIU Xue-Jian², HUANG Zheng-Ren²

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Strengthening and toughening of dense solid-state-sintered SiC (S-SiC) ceramics was achieved by grain composition of coarse and fine SiC powder, whose median particle sizes were $\sim 4.6\ \mu\text{m}$ and $\sim 0.5\ \mu\text{m}$, respectively. The fraction effects of coarse SiC powder on densification, microstructures, and mechanical properties of S-SiC ceramics were systematically investigated. High relative densities (higher than 98.3%) were successfully acquired for the S-SiC samples with the fraction of coarse powder less than 75wt%. The linear sintering shrinkage of SiC samples sharply decreased with increasing fraction of coarse powder, with the minimum fraction as low as 14.5%. Moreover, the coarse SiC powder significantly suppressed abnormal grain growth in S-SiC ceramics by Zener pinning of grain boundaries. As a result, SiC grains became smaller and equiaxial, which was beneficial for obtaining high flexural strength for S-SiC ceramic. Meanwhile, the introduction of coarse SiC powder induced fracture mode transfer S-SiC ceramic from transgranular type to transgranular-intergranular mixture type, resulting in improved fracture toughness. The S-SiC ceramic added with 65wt% coarse powder achieved an increase of 14.0% in flexural strength $((440\pm 35)\ \text{MPa})$ and 17.1% in fracture toughness $((4.92\pm 0.24)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$.

Key words: S-SiC; grain composition; microstructure; flexural strength; fracture toughness

收稿日期: 2018-02-08; 收到修改稿日期: 2018-06-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0306400); 上海市青年科技英才扬帆计划(17YF1421600); 太仓市大院大所创新引领专项计划(TC2017DYDS24); 中国科学院上海硅酸盐研究所所创新重点项目(Y62ZC2120G)
National Key R&D Program of China (2017YFB0306400); Shanghai Sailing Program (17YF1421600); Great Institute Innovation Leading Special Plan of Taicang (TC2017DYDS24); Scientific and Technological Innovation Project of Shanghai Institute of Ceramics (Y62ZC2120G)

作者简介: 邢媛媛(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: xingyuanyuan@student.sic.ac.cn

通讯作者: 刘学建, 研究员. E-mail: xjliu@mail.sic.ac.cn; 吴海波, 助理研究员. E-mail: wuhaibo@mail.sic.ac.cn

固相烧结碳化硅陶瓷(S-SiC)具有硬度大、高温强度高、热导率高、化学稳定性好等优异的物理化学特性^[1],已被广泛用作耐磨、耐高温、抗腐蚀或传热的工程结构材料,如密封环^[2]、防弹装甲^[3]和热交换器^[4]等。S-SiC 陶瓷由 Prochazka 等^[5]首次报道,他们以 B 和 C 为烧结助剂、亚微米 SiC 粉体为主要原料,在 2050℃ 下烧结得到相对密度为 95% 的致密 S-SiC 陶瓷。此后,研究者们以 S-SiC 陶瓷为对象开展了大量工作,主要集中于烧结助剂体系^[6-8]、微结构优化^[9-11]以及烧结机理^[12-13]等方面。但是,所用原料中的 SiC 粉体的粒度均为亚微米级或纳米级。由于亚微米或纳米级碳化硅粉体的粒径小、比表面积大、表面能高、烧结活性大、高温(1950~2200℃)下原子扩散剧烈,导致在烧结过程中易出现晶粒异常长大的现象^[9,14],进而降低 S-SiC 陶瓷的力学强度,一般抗弯强度为 320~400 MPa。同时由于剧烈的高温固相扩散,在 SiC/SiC 晶粒之间形成了干净强结合的界面,导致在裂纹扩展的过程中呈现明显的穿晶断裂现象,使得韧性偏低,一般为 3.0~3.5 MPa·m^{1/2}。

为了改善 S-SiC 陶瓷的强度与韧性,研究者主要采用的方法包括细化晶粒(通过两步烧结法^[9]与热压烧结工艺^[10-11])和引入第二相^[15]等。例如,Giuseppe 等^[9]通过两步烧结法制备了相对密度为 97% 的 S-SiC 陶瓷,晶粒的异常生长现象得到了有效抑制,晶粒细小,使得抗弯强度由常规 S-SiC 陶瓷的 341 MPa 显著提升至 556 MPa,且韧性由 3.1 MPa·m^{1/2} 升高至 3.4 MPa·m^{1/2},但是两步烧结法工艺复杂,烧结周期长。Darin 等^[10-11]通过热压烧结的方式制备了晶粒尺寸为 3.6 μm 的 S-SiC 陶瓷,抗弯强度提升至 447 MPa,但韧性仅为 2.4 MPa·m^{1/2},并且热压烧结也无法制备大尺寸复杂形状的陶瓷部件。Li 等^[15]通过原位生成 VB₂ 第二相抑制了 SiC 晶粒的异常生长,且在 SiC-VB₂ 界面处形成弱界面,实现 S-SiC 陶瓷的增强增韧,抗弯强度达到 458 MPa,且韧性高达 7.0 MPa·m^{1/2},但第二相的引入又会降低 S-SiC 陶瓷的热稳定性或耐化学腐蚀特性。

微米级 SiC 粉体相比于亚微米 SiC 粉体,表面积显著减少,烧结活性降低。将部分粗粉引入到亚微米级粉体中进行颗粒级配,粗颗粒在烧结过程中可降低颗粒间的界面扩散,起到钉扎作用,从而抑制晶粒的异常长大,并弱化部分 SiC/SiC 晶界处的界面结合,进而改善 S-SiC 陶瓷的力学性能,同时避免上述增强增韧方法的不足。本工作拟通过粗细粉体颗粒级配的方式来实现 S-SiC 陶瓷的增强增韧,系统研究粗粉比例对烧结试样致密化、微结构与力

学特性的影响规律,并深入分析相应的 S-SiC 陶瓷增强增韧机理。

1 实验方法

1.1 原料

选用两种不同粒径的 SiC 粉体(纯度≥99%)作为主要原料:(1)中位粒径(D_{50})为~0.5 μm、比表面积为 4.787 m²·g 的细粉;(2) D_{50} 为~4.6 μm、比表面积为 0.423 m²·g 的粗粉,它们粒径分布和微观形貌如图 1 所示。烧结助剂为 B₄C(纯度≥98%, D_{50} ~2 μm)和炭黑(纯度≥98%, D_{50} ~400 nm)。粘结剂为酚醛树脂,其热解后残炭率为 60wt%,残炭也起烧结助剂作用。

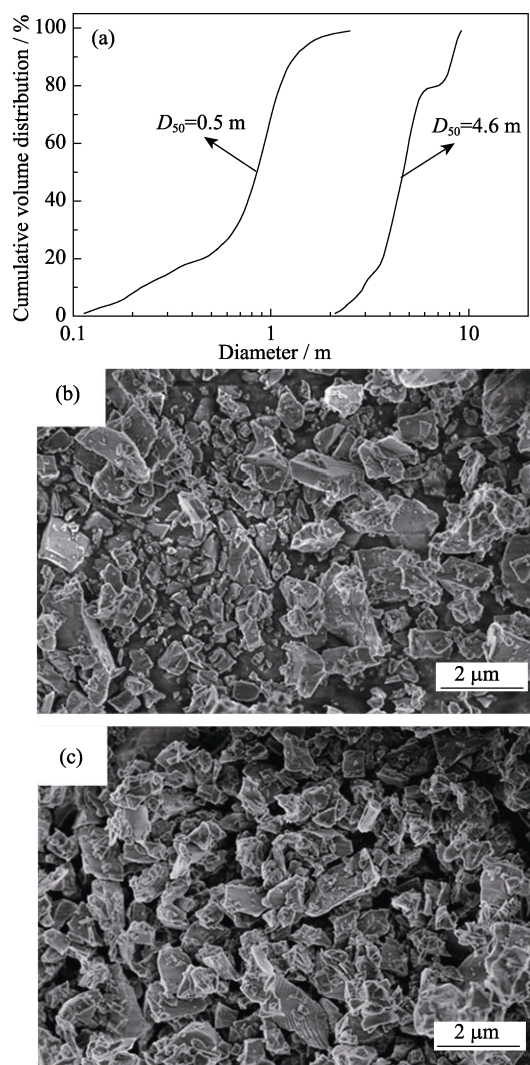


图 1 两种不同 SiC 粉体的粒度分布曲线(a), D_{50} ~0.5 μm (b) 和 D_{50} ~4.6 μm (c)的 SEM 照片

Fig. 1 Size distribution curve (a) and morphology pictures of SiC powders with different sizes D_{50} ~0.5 μm (b) and D_{50} ~4.6 μm (c)

1.2 制备过程

将颗粒级配的 SiC 粉体与碳化硼、炭黑与酚醛树脂按 100 : 0.5 : 1.5 : 2.5 的质量比加入到无水乙醇中, 球磨混合 4 h 后在 60℃ 烘箱中烘干, 过 150 μm 筛后, 经 40 MPa 干压、200 MPa 等静压成型。成型坯体经 900℃ 脱粘后, 在 2150℃ 高温烧结炉中保温 2 h, 得到烧结试样。不同级配比的配方编号与粗细粉比例如表 1 所示。

1.3 测试与表征

烧结收缩率(R_s)根据试样烧结前后的长度计算获得。烧结试样的密度(D)通过阿基米德法测定, 烧结致密度(RD)为密度与理论密度的比值, 其中理论密度($3.14\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$)通过混合物法则计算得到。三点抗弯强度(σ_f)用万能试验机测试(Instron-1195, Canton, MA, USA), 试样尺寸为 36 mm×4 mm×3 mm, 加载速度为 0.5 mm/min。维氏硬度(H_V)利用硬度计(Tukon-300, Canton, MA, USA)采用压痕法测定, 加载载荷为 1 kg。断裂韧性(K_{IC})利用万能试验机采用单边切口梁法测试, 尺寸为 36 mm×6 mm×3 mm, 槽深为 3 mm, 加载速度为 0.5 mm/min。 σ_f 、 K_{IC} 与 H_V 均为 5 个试样的平均值。利用场发射扫描电镜(SEM, S-4800, Hitachi, Tokyo, Japan)观察烧结试样的断面形貌与抛光腐蚀后的晶粒形貌。利用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2F20, FEI Co., Hillsboro, OR)观察烧结试样的晶界。

2 结果与讨论

2.1 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷致密化的影响

颗粒级配对 S-SiC 陶瓷的烧结收缩率、密度和相对密度的影响如图 2 所示。随着粗粉比例由 0 增加至 75wt%, 收缩率近似线性地由 18.3% 下降至 14.5%; 当粗粉比例增加至 80wt% 时, 收缩率急剧下降至 12.7%。粗粉加入量在 0~65wt% 范围内, 密度

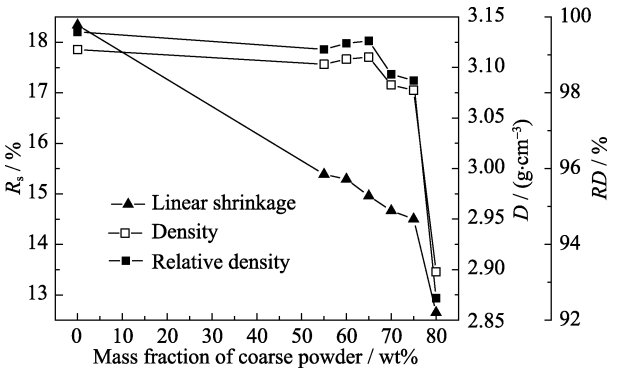


图 2 颗粒级配对烧结收缩率(R_s)、密度(D)和相对密度(RD)的影响

Fig. 2 Effects of grain composition on linear shrinkage(R_s), density(D) and relative density(RD)

为 $3.10\sim 3.12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$, 对应的相对密度为 99.4%~99.6%, 均呈现先降后升的趋势; 粗粉比例增加至 75wt% 时, 密度逐渐下降至 $3.07\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$, 相对密度降低至 98.3%; 当粗粉量增至 80wt%, 相对密度下降至 92.6%, C80 的致密度低于 95%, 成为非致密样品。由此可知, 对于 $4.6\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒级配粉体, 当粗粉加入量不超过 75wt% 时, 可以获得致密的 S-SiC 陶瓷, 且烧结收缩率低至 14.5%, 这有利于避免大尺寸陶瓷部件在烧结过程中的变形或开裂。

S-SiC 陶瓷的烧结收缩率、密度和相对密度受粉体烧结活性与坯体密度影响。S-SiC 陶瓷的烧结激活能主要来源于 SiC 粉体的表面能, 由于粗粉的粒径是细粉粒径的~9.2 倍, 比表面积仅为细粉的 8.8%, 粗细粉颗粒级配后, 随着粗粉比例的增加, SiC 粉体的整体表面能急剧减小, 使得收缩率呈现下降的趋势。但是, 粗细粉体颗粒级配可显著提升坯体的致密度, 使得 S-SiC 陶瓷的收缩率下降时仍能实现致密化。对于粒径比为 10 : 1 的粗细粉体颗粒级配, 粉料最紧密堆积时, 粗粉的体积分数可用 Furnas 模型计算^[16], 具体为:

$$R_c = \frac{\rho_c}{\rho_f + \rho_c - \rho_f \cdot \rho_c} \tag{1}$$

其中, R_c 为细粉体积百分数, ρ_f 、 ρ_c 为单一细粉和粗粉的最大相对堆积密度。基于 Furnas 模型, Zheng 等^[17]通过实验与模拟相结合的方式得出粗粉比例为 60%~70% 时可实现最紧密堆积, 获得最高的坯体密度。因此, 当粗粉加入量为 55wt%~65wt% 时, 坯体致密度逐渐增加, 在收缩率下降的同时, 密度和相对密度仍略有增加; 当粗粉增加至 75wt% 时, 坯体致密度下降, 密度和相对密度缓慢下降; 粗粉量达到 80wt% 时, 坯体致密度进一步降低, 且收缩率急剧下降, 无法实现致密化。

表 1 配方编号及粗细粉体比例

Table 1 Formula and the corresponding ratio of fine and coarse SiC powders

Formula	Ratio of coarse SiC powders/wt%	Ratio of fine SiC powders/wt%
C0	0	100
C55	55	45
C60	60	40
C65	65	35
C70	70	30
C75	75	25
C80	80	20

2.2 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷微观结构的影响

颗粒级配对 S-SiC 陶瓷抛光腐蚀后的晶粒形貌的影响如图 3 所示(晶粒中细小气孔是腐蚀过程中残炭拔出所致)。在未引入粗粉的 C0 样品中(图 3(a)~(b)), SiC 晶粒主要为长柱状, 不同晶粒的尺寸差别很大, 小晶粒长度仅为 $\sim 3\ \mu\text{m}$, 大晶粒长度超过 $500\ \mu\text{m}$, 且晶粒的长径比分布较宽(在 $2:1\sim 20:1$ 之间), 呈现出明显的晶粒异常长大现象, 这可能是由于粉体中存在个别较大的 SiC 颗粒所致。在颗粒级配的 C65 样品中(图 3(c)~(d)), SiC 晶粒以等轴状为主, 含少量

柱状晶, 晶粒的尺寸在 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 之间, 平均粒径仅为 $\sim 12\ \mu\text{m}$ 。由此可知, 通过颗粒级配, S-SiC 陶瓷中的晶粒异常长大得到有效抑制, 获得了细小均匀的晶粒结构。 $\sim 4.6\ \mu\text{m}$ 的粗粉的比表面积仅为 $\sim 0.5\ \mu\text{m}^2$ 细粉的 8.8%, 烧结活性较低, 呈现出烧结惰性, 在烧结中后期, 晶界迁移至粗粉表面时, 粗粉颗粒起到钉扎作用。在图 4(a)中 C0 样品晶界干净平直, 近似呈 120° 夹角; 而在图 4(b)中 C65 样品的部分晶界则弯曲变形, 晶粒 A 与 B 间晶界近似呈 L 状, A 与 C 间晶界也发生了弯曲, 并且三叉晶界也发生了畸变,

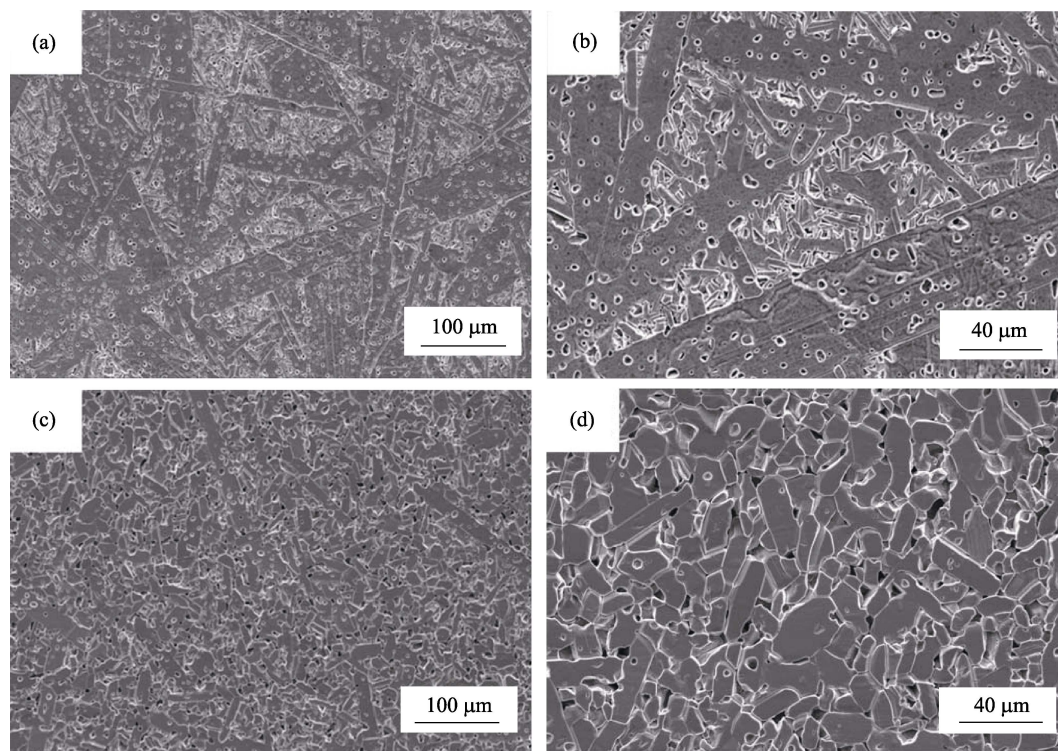


图 3 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷晶粒形貌的影响

Fig. 3 Effect of grain composition on the microstructures of S-SiC ceramics
(a, b) C0; (c, d) C65

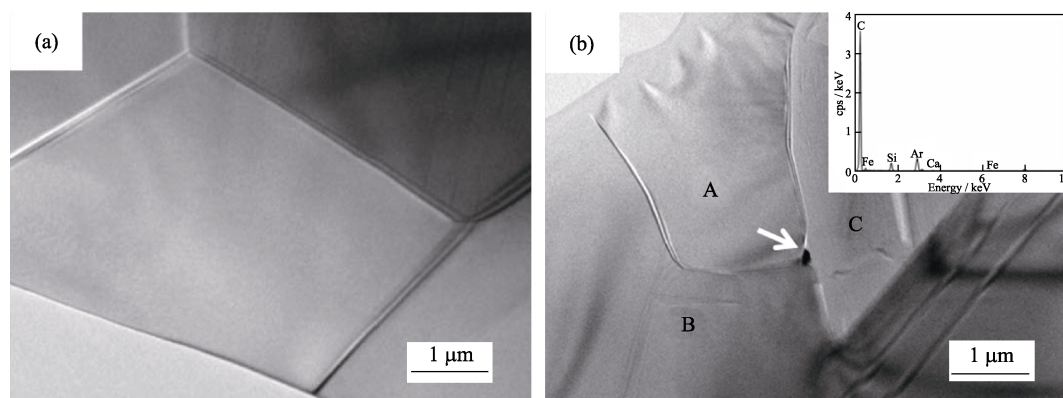


图 4 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷晶界的影响

Fig. 4 Effect of grain composition on the grain boundaries of S-SiC ceramics
(a) C0; (b) C65

这是由于粗粉颗粒钉扎作用所致。粗粉颗粒的钉扎作用阻碍了晶粒进一步长大, 避免了晶粒的异常生长, 从而得到晶粒细小的等轴晶粒。

2.3 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷抗弯强度与硬度的影响

颗粒级配对 S-SiC 陶瓷的抗弯强度的影响如图 5 所示。随着粗粉引入量的增加, 抗弯强度呈先升后降的趋势。当粗粉加入量为 65wt% 时, C65 具有最高的抗弯强度, 达到 (440 ± 35) MPa, 比 C0 的抗弯强度 $((386 \pm 17)$ MPa), 提升了 14.0%。经典的 Hall-petch 公式(式 2)揭示了抗弯强度与晶粒尺寸之间的关系^[18]:

$$\sigma_f = \sigma_0 + K_1 d^{-1/2} \quad (2)$$

式中, σ_0 与 K_1 为常数。粗粉颗粒的引入抑制了晶粒的异常长大, 使晶粒显著细化, 进而提升了 S-SiC 陶瓷的抗弯强度。

颗粒级配对 S-SiC 陶瓷的维氏硬度的影响如图 6 所示。随着粗粉加入量的增加, 硬度近似呈先高后低的趋势。粗粉加入量为 60wt% 的 C60 具有最高的硬度, 达到 (25.44 ± 0.79) GPa; 粗粉加入量为 65wt% 的 C65 的硬度为 (24.11 ± 0.70) GPa, 相比于 C0 的硬度 $((23.41 \pm 0.51)$ GPa), 分别提升 8.7% 与 3.0%, 这主要也是由于颗粒级配导致晶粒细化所致^[19-20]。

2.4 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷断裂韧性的影响

颗粒级配对 S-SiC 陶瓷的断裂韧性的影响如图 7 所示。随着粗粉引入量的增加, 断裂韧性呈先强后弱的趋势。当粗粉加入量为 65wt% 时, C65 具有最高的断裂韧性, 达到 (4.92 ± 0.24) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 相比于 C0 的断裂韧性 $((4.20 \pm 0.05)$ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 显著提升了 17.1%。粗粉的引入导致韧性增加的原因可以归结为: (1) C65 相比于 C0 部分晶界发生了弯曲, 在这些晶界处可能存在残余应力; 同时 C0 的三角晶界处干净且精密结合, 而 C60 三角晶界处存在残炭, 会

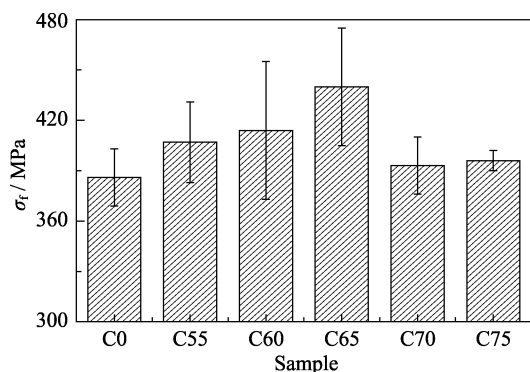


图 5 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷抗弯强度(σ_f)的影响

Fig. 5 Effect of grain composition on the flexure strength (σ_f) of S-SiC ceramics

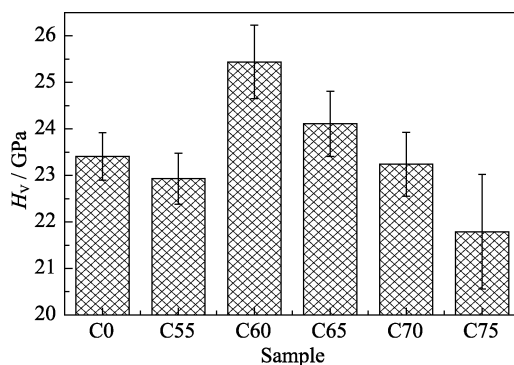


图 6 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷维氏硬度(H_V)的影响

Fig. 6 Effect of grain composition on the Vickers hardness (H_V) of S-SiC ceramics

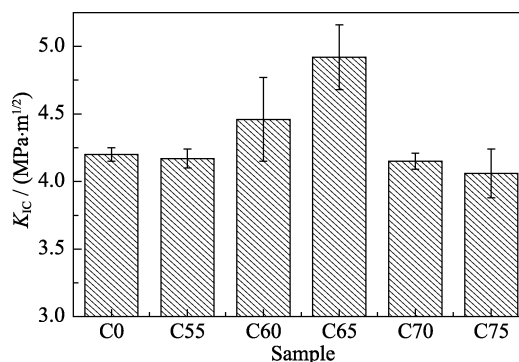


图 7 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷断裂韧性(K_{IC})的影响

Fig. 7 Effect of grain composition on the fracture toughness (K_{IC}) of S-SiC ceramics

弱化 SiC/SiC 界面(图 4), 残余应力与界面弱化都有利于提升 S-SiC 陶瓷的断裂韧性^[15]。(2) C0 断口粗糙, 为典型的穿晶断裂, 而 C65 断口中部分晶粒凸出且光滑, 为穿晶-沿晶复合的断裂方式, 部分的沿晶断裂使得 S-SiC 陶瓷的断裂韧性增强(图 8)。

3 结论

研究以粗细级配的 SiC 粉体为主要原料, 实现了 S-SiC 陶瓷的增强增韧, 并系统研究了颗粒级配对 S-SiC 陶瓷的影响:

1) 当粗粉加入量不超过 75wt% 时, S-SiC 陶瓷的相对密度不低于 98.3%, 且随着粗粉量的增加, 烧结收缩率显著减小, 低至 14.5%。

2) 引入的粗粉起钉扎作用, 抑制了 S-SiC 陶瓷中异常晶粒长大, 晶粒形貌由大尺寸的长棒状转变为细小的等轴状, 进而提高抗弯强度。粗粉引入量为 65wt% 的 S-SiC 陶瓷, 抗弯强度相比于未添加粗粉的 S-SiC 陶瓷提升了 14.0%, 达到 (440 ± 35) MPa。

3) 粗粉的引入导致 S-SiC 陶瓷的断裂模式由穿晶断裂转变为穿晶-沿晶断裂, 进而提高断裂韧性。

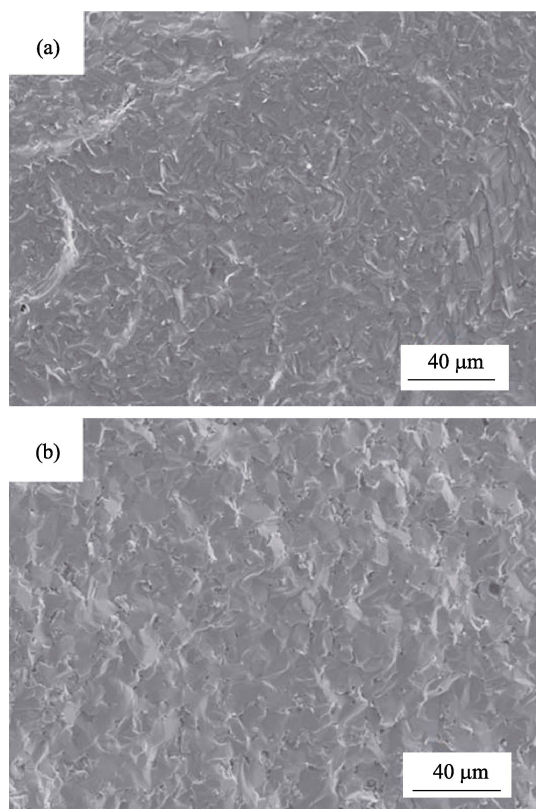


图 8 颗粒级配对 S-SiC 陶瓷断面形貌的影响

Fig. 8 Effect of grain composition on the fracture surfaces of S-SiC ceramics

(a) C0; (b) C65

粗粉引入量为 65wt% 的 S-SiC 陶瓷, 断裂韧性相比于未添加粗粉的 S-SiC 陶瓷提升了 17.1%, 达到 $(4.92 \pm 0.24) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

参考文献:

- [1] SNEAD L L, NOZAWA T, KATOH Y, *et al.* Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. *J. Nucl. Mater.*, 2007, **371(1)**: 329–377.
- [2] NAKAMURA K, SUZUKI H, OSADA H. Mechanical Seal Device for Use in Water Environment and Sealing Ring Thereof. US20180038487. 2018.
- [3] CROUCH I G, KESHARAJU M, NAGARAJAH R. Characterisation, significance and detection of manufacturing defects in reaction sintered silicon carbide armour materials. *Ceram. Int.*, 2015, **41(9)**: 11581–11591.
- [4] STEEN M, RANZANI L. Potential of SiC as a heat exchanger material in combined cycle plant. *Ceram. Int.*, 2000, **26(8)**: 849–854.
- [5] PROCHAZKA S, SCANLAN R M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, **58(1/2)**: 72.
- [6] CLEGG W J. Role of carbon in the sintering of boron-doped silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(5)**: 1039–1043.
- [7] STOBIEFSKI L, AGNIESZKA G. Sintering of silicon carbide I: effect of carbon. *Ceram. Int.*, 2003, **29(3)**: 287–292.
- [8] STOBIEFSKI L, AGNIESZKA G. Sintering of silicon carbide II: effect of boron. *Ceram. Int.*, 2003, **29(4)**: 355–361.
- [9] MAGNANI G, BRENTARI A, BURRESI E, *et al.* Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method. *Ceram. Int.*, 2014, **40(1)**: 1759–1763.
- [10] RAY D A, KAUR S, CUTLER R A, *et al.* Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(4)**: 1135–1140.
- [11] RAY D A, KAUR S, CUTLER R A, *et al.* Effects of additives on the pressure-assisted densification and properties of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(7)**: 2163–2169.
- [12] DATTA M S, BANDYOPADHYAY A K, CHAUDHURI B. Sintering of nano crystalline α silicon carbide by doping with boron carbide. *Bulletin. Mater. Sci.*, 2002, **25(3)**: 181–189.
- [13] MALINGE A, COUPE A, PETITCORPS Y L, *et al.* Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32(16)**: 4393–4400.
- [14] KUECK A M, JONGHE L C D. Two-stage sintering inhibits abnormal grain growth during β to α transformation in SiC. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28(11)**: 2259–2264.
- [15] LI Y, WU H, KIM H N, *et al.* Simultaneously enhanced toughness and strain tolerance of SiC-based ceramic composite by *in-situ* formation of VB_2 particles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37(1)**: 399–405.
- [16] LIU S, HA Z. Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures. *Powder Technol.*, 2002, **126(3)**: 283–296.
- [17] ZHENG J, CARLSON W B, REED J S. The packing density of binary powder mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15(5)**: 479–483.
- [18] LIU X, YUAN F, WEI Y. Grain size effect on the hardness of nanocrystal measured by the nanosize indenter. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **279(15)**: 159–166.
- [19] RICE R W, WU C C, BOICHELT F. Hardness-grain-size relations in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **77(10)**: 2539–2553.
- [20] KRELL A, BLANK P. Grain size dependence of hardness in dense submicrometer alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **78(4)**: 1118–1120.