

细晶 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的制备及其性能研究

郭胜强, 王 皓, 涂兵田, 王 斌, 徐鹏宇, 王为民, 傅正义

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 晶粒细化是提高镁铝尖晶石透明陶瓷机械性能的有效途径之一。本研究采用单相 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粉体, 首先通过放电等离子烧结进行成型和预致密化, 然后无压烧结达到烧结末期, 最终在 180 MPa 下 1500 °C 热等静压烧结 5 h, 制备出细晶 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷。无压烧结的结果表明: 缩窄气孔尺寸分布、降低平均气孔尺寸有助于显著促进陶瓷的致密化, 得到平均晶粒尺寸为 1.4 μm 、致密度为 96.7% 的闭气孔烧结体。透明陶瓷的平均晶粒尺寸为 1.9 μm , 维氏硬度为 (13.94 ± 0.20) GPa, 杨氏模量为 289 GPa。同时, 样品具有良好的光学透过率, 厚度为 2 mm 的样品在可见光和红外波段的最大直线透过率分别为 70% 和 80%。

关 键 词: $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$; 坯体结构; 致密化; 细晶透明陶瓷; 硬度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Fabrication and Property of Fine-grained $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ Spinel Transparent Ceramic

GUO Sheng-Qiang, WANG Hao, TU Bing-Tian, WANG Bin,
XU Peng-Yu, WANG Wei-Min, FU Zheng-Yi

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Grain refinement is an effective way to enhance mechanical property of $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel transparent ceramics. In this study, the porous body was firstly compacted and pre-densified by spark plasma sintering using pure phase $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic powder as raw material. Then, further densification at final stage has been achieved through pressureless sintering. Finally, a fine-grained $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel transparent ceramic was fabricated by hot isostatic pressing at 1500 °C for 5 h under 180 MPa of argon. Pressureless sintering results show that narrowing the pore size distribution and reducing the average pore size can promote the densification process dramatically. And the pore-closed ceramic with average grain size of 1.4 μm and relative density of 96.7% was obtained. The transparent ceramic shows average grain size of 1.9 μm , Vickers hardness of (13.94 ± 0.20) GPa and Young's modulus of 289 GPa. In addition, the 2-mm-thick product also displayed excellent optical transparency with the maximum transmittance 70% in visible region and 80% in infrared region, respectively.

Key words: $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$; microstructure of green body; densification; fine-grained transparent ceramic; hardness

镁铝尖晶石透明陶瓷作为重要的结构功能一体化材料, 具有耐磨损、耐腐蚀、宽透过范围、抗热

震等优异的物理和化学性能, 作为红外窗口、紫外光刻镜头、导弹整流罩等, 应用在国民经济和国防

收稿日期: 2018-12-17; 收到修改稿日期: 2019-02-02

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310500); 国家自然科学基金(51472195, 51502219)

National Key Research and development Program of China (2017YFB0310500); National Natural Science Foundation of China (51472195, 51502219)

作者简介: 郭胜强(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2414001214@qq.com

通讯作者: 王 皓, 教授. E-mail: shswangh@whut.edu.cn

军事等领域^[1]。镁铝尖晶石可以形成一系列非化学计量尖晶石型化合物 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.6 < n < 9.1$), 并导致陶瓷材料的本征性能随组成发生变化。如 Tu 等^[2]预测组成变化会影响富铝尖晶石的弹性模量。Waetzig 等^[3]报道了组成变化影响硬度。与此同时, 透明陶瓷材料的机械性能还会受到其显微结构的影响。根据 MgAl_2O_4 透明陶瓷的研究结果, 细化晶粒有利于提高材料的强度和硬度^[4-5]。

多数研究采用反应烧结结合热等静压烧结来制备镁铝尖晶石透明陶瓷^[3,6-11]。其中 Esposito 等^[7]采用反应热压烧结制备 MgAl_2O_4 透明陶瓷。Han 等^[6]和 Waetzig 等^[3]采用反应无压烧结制备富铝尖晶石陶瓷; Sutorik 等^[9-11]利用反应热压烧结制备富铝尖晶石陶瓷。但是富余 Al_2O_3 需要高达 1750~1850 °C 的热等静压烧结来固溶形成单相富铝尖晶石, 导致透明陶瓷的晶粒尺寸达到几十甚至几百微米。采用单相粉体来制备富铝尖晶石透明陶瓷也有报道。袁泽等^[12]利用无压烧结和热等静压烧结制备出 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷。但是由于富铝尖晶石坯体通过低温无压烧结, 难以达到热等静压烧结所需的致密度^[13], 上述研究在 1650 °C 下无压烧结, 导致预烧陶瓷的晶粒尺寸达到 30 μm 。调控坯体结构, 包括粉体粒径^[14]、坯体的均一性和气孔尺寸^[15-17], 可以降低致密化温度, 从而抑制晶粒生长。Krell 等^[14]采用 53 nm 的单相粉体, 降低无压烧结和热等静压烧结温度, 制备出晶粒尺寸为 0.3 μm 的 MgAl_2O_4 透明陶瓷。Kim 等^[18]优化坯体结构利用无压烧结和热等静压烧结制备出晶粒尺寸为 1.3 μm 的 MgAl_2O_4 透明陶瓷。

目前, 富铝尖晶石透明陶瓷的制备已经取得进展, 但是细晶富铝尖晶石透明陶瓷尚未见报道。本研究采用单相 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粉体, 通过放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)调控坯体结构, 并研究其对无压烧结的影响。结合无压/热等静压烧结制备兼具优良光学与机械性能的细晶 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷; 表征其光学与机械性能, 并将结果与相近组成的粗晶富铝尖晶石透明陶瓷进行比较。

1 实验方法

实验采用高纯度商业 MgO (99.9%)和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.99%)粉末为起始原料, 按照摩尔比 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/1.44$ 混合均匀后, 经过 1680 °C 的固相反应得到高纯度 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体。一部分粉体使用压片机轴向加压 30 MPa 压制成直径 $\phi 20$ mm 的圆片, 冷

等静压(LDJ320/700-400; China) 200 MPa 下保压 5 min, 得到厚度约为 3 mm 的生坯。另一部分粉体使用 SPS 烧结炉(FCT-HPD60; Germany)进行部分致密化, 以 100 °C/min 升温至 1300 °C 时开始施加压力, 在温度 1400 °C、压力 30 MPa 下保温保压 1 min, 烧结结束时撤去压力, 并随炉冷却, 得到直径为 $\phi 50$ mm 的样品。按照制备方式和样品相对致密度, 上述多孔体分别命名为 CIP-50 和 SPS-85。等径球最密堆积的致密度约为 74%, 因此, 通过维持上述 SPS 制度不变, 在没有保温保压的条件下制备出致密度为 73%的多孔体 SPS-73。上述多孔体依次经过无压烧结, 热等静压烧结。无压烧结(SX-8-16; China)在 1575 °C、空气条件下进行, 升温速率为 10 °C/min。热等静压烧结(Avure Technologies; USA)在 1500 °C、压力 180 MPa 保温 5 h。多孔体 SPS-85 经过无压烧结、热等静压烧结后, 依次被命名为 PS-85 和 HIP-85。热等静压烧结的样品经研磨、抛光加工, 得到尺寸为 33 mm×20 mm×5 mm 的透明陶瓷样品。样品采用浓磷酸在 210 °C 刻蚀 10 min。

使用扫描电子显微镜(Model S-3400; Japan)观察合成粉末和陶瓷的微观形貌。采用截线法获得平均晶粒尺寸。使用 X 射线衍射仪(Model χ' Pert PRO of Panalytical; Netherlands)表征合成粉体以及陶瓷块体的物相组成, 其 X 射线源为单色 $\text{Cu K}\alpha$ 射线(0.1540598 nm, 40 kV, 40 mA), 测量角度范围从 10° 到 80°。使用动态光散射仪(Nano-ZS ZEN3600 Zetasizer; British)测量粉体的粒径分布。使用压汞仪(AutoPore IV95/0; USA)测试多孔体的气孔尺寸分布。气孔尺寸分布通过高斯拟合, 得到平均气孔尺寸和气孔尺寸分布的半峰宽^[18]。采用阿基米德排水法测定烧结样品的密度, 取 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 的理论密度值为 3.60 g/cm³, 并计算相对致密度。使用紫外-可见分光光度计(Lambda 750S; USA; 测试波长范围为 0.2~1 μm)测量可见光透过率, 用智能型傅里叶红外光谱仪(Model Nexus; WI; 测试波长范围为 1~7 μm)测量红外波段透过率。使用维氏硬度计(Model 430 SVD; China)测量透明陶瓷样品的硬度(9.8 N; 15 s)。使用弹性模量测试仪(GrindoSonic; Begium)测试杨氏模量, 测试方法为脉冲激励法。

2 结果与讨论

2.1 合成粉体表征

图 1(a)是合成 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的 XRD 谱图。从图 1(a)可见, 谱图中未发现反应物 MgO 和 Al_2O_3 的衍射峰, 所有衍射峰均属于尖晶石结构, 表

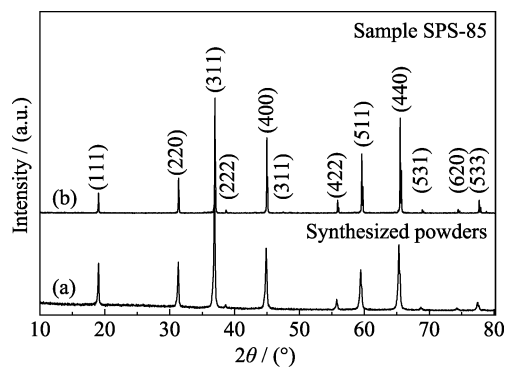


图 1 合成 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体(a)和样品 SPS-85 (b)的 XRD 图谱

Fig. 1 Typical XRD patterns of synthesized $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ powder (a) and sample SPS-85 (b)

明合成粉体为尖晶石纯相。从图 1(b)可以看出, 多孔体 SPS-85 与合成粉体的衍射峰位置相同, 对应的衍射峰相对强度相似, 表明样品保持尖晶石相。

图 2 是合成粉体的粒径分布曲线和 SEM 照片, 可以看到粉体颗粒分布均匀, 颗粒呈球状, 颗粒尺寸在 150~400 nm 之间, 平均颗粒尺寸为 225 nm。

2.2 坯体结构与无压烧结

图 3 为多孔体 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 在无压烧结中相对致密度随保温时间的变化。根据袁泽等^[19]的研究结果, 选择无压烧结的温度为 1575 °C。从图 3 可以看到, 多孔体 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 的相对致密度均随着保温时间的延长而增大, 但是致密化速率逐渐降低。经过 6 h 的保温, 多孔体 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 的相对致密度分别达到 77.1%、83.9%和 96.7%。继续延长保温时间到 15 h, 样品 CIP-50 的相对致密度仅达到 82.1%。

图 4 给出了多孔体 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 的气孔尺寸分布。三个多孔体的平均气孔尺寸依次为 95、64 和 29 nm, 气孔尺寸分布的半峰宽依次为

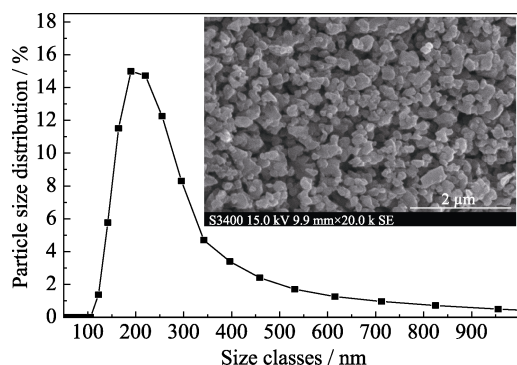


图 2 合成 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的粒径分布曲线和 SEM 照片
Fig. 2 Particle size distribution and SEM image of synthesized $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ powder

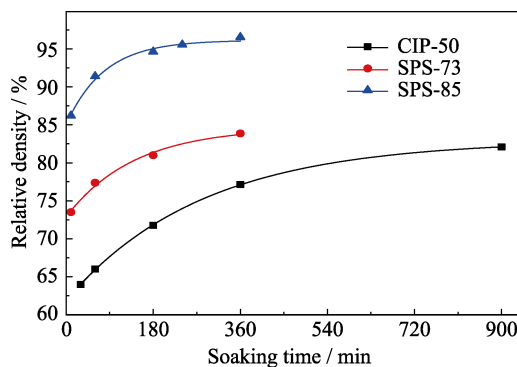


图 3 样品 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 的相对致密度随烧结时间的变化曲线

Fig. 3 Relative density of samples CIP-50, SPS-73 and SPS-85 changed with soaking time

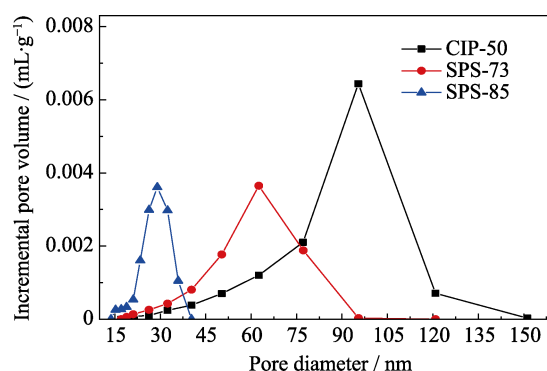


图 4 多孔体 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 的气孔尺寸分布
Fig. 4 Pore size distribution of porous bodies CIP-50, SPS-73 and SPS-85

29、28 和 10 nm。由于 SPS 烧结中外加的机械压力提供了额外的致密化驱动力, 因此陶瓷可以在不发生明显晶粒生长的情况下, 显著地提升致密度, 降低平均气孔尺寸^[20]。理论上, 平均气孔尺寸的减小能够提高坯体的致密化速率, 气孔尺寸分布缩窄更有利于获得更高的致密度^[21]。

图 5 为多孔体 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 无压烧结前后的 SEM 照片。从图 5(a~c)可以看出, 无压烧结前, 样品中颗粒尺寸基本相近, 由于样品致密度逐渐增大, 颗粒间的间隙逐渐减小, 与气孔尺寸分布的结果吻合。从图 5(d~e)可以看到, 多孔体 CIP-50 和 SPS-73 经过无压烧结后, 断面显示晶粒出现明显生长, 并且显微结构出现差分烧结。随着无压烧结的进行, 多孔体 CIP-50 和 SPS-73 中较宽的气孔尺寸分布和较大的平均气孔尺寸(图 4)导致显微结构恶化, 进而导致致密化速率降低, 最终无法在 1575 °C 下进入烧结末期(图 3)。从图 5(f)可以看到, 多孔体 SPS-85 经过无压烧结, 得到样品的晶粒尺寸为 1.4 μm, 孤立闭气孔分布于三角晶界处, 并

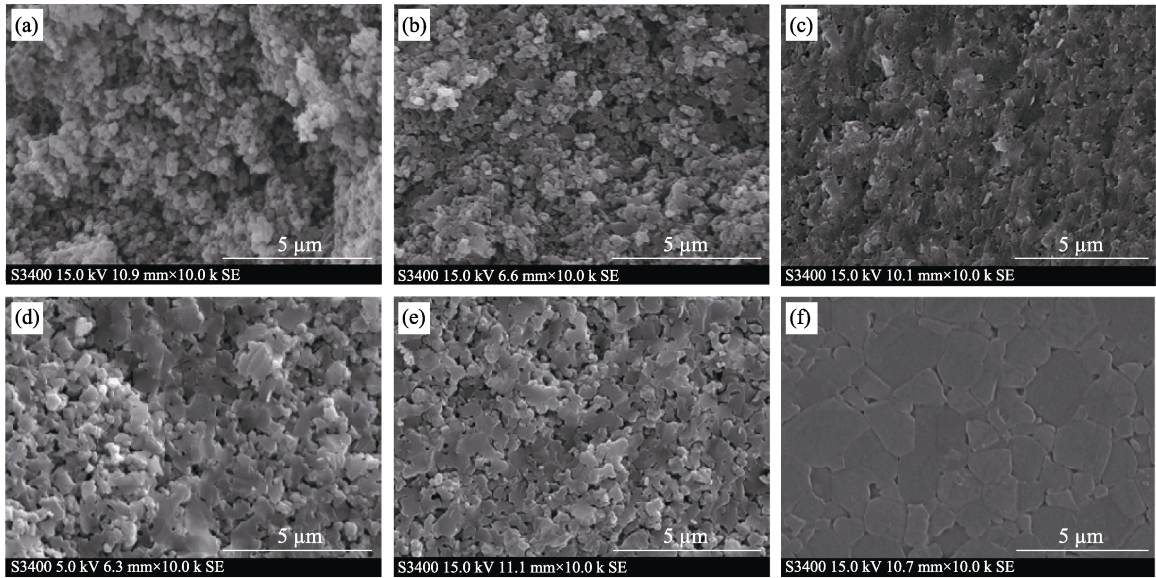


图 5 样品 CIP-50、SPS-73 和 SPS-85 无压烧结前后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of samples CIP-50, SPS-73 and SPS-85 before and after pressureless sintering (a-c): Fractured surface of samples CIP-50, SPS-73 and SPS-85; (d-e) Fractured surface of the samples CIP-50, SPS-73 pressureless sintered for 15 and 6 h; (f): Chemical etched surface of the sample SPS-85 pressureless sintered for 6 h

且未观察到晶内气孔，样品完全进入烧结末期。这是因为多孔体 SPS-85 具有较窄的气孔尺寸分布和较小的平均气孔尺寸，致密化更容易进行^[17]。此外，均一的显微结构意味着连通气孔，截断并形成孤立闭气孔对应的致密度更高^[22]。相比孤立气孔，连通气孔对晶粒生长的抑制更有效^[23]。无压烧结的结果表明，减小气孔尺寸分布和平均气孔尺寸，可以在较低的温度下实现 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的致密化，获得晶粒细小的闭气孔烧结体。

2.3 细晶 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷性能

图 6 为透明陶瓷样品 HIP-85 的透过率图谱和样品照片(插图)。样品厚度为 5 mm，具有较好的透明度。可以看到透明陶瓷样品(厚度 2 mm)在可见光波段(0.38~0.76 μm)和红外波段(1~5 μm)的最大直线透过率分别为 70%和 80%。可见光区域透过率的降低

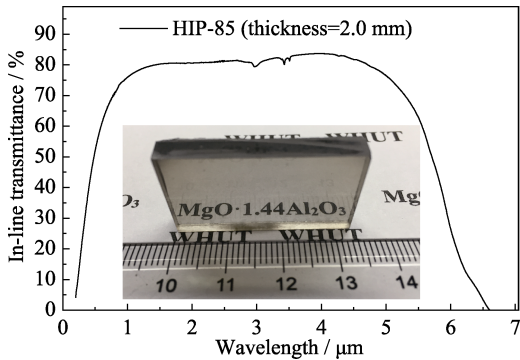


图 6 透明陶瓷样品 HIP-85 的直线透过率图谱和样品照片
Fig. 6 In-line transmission spectrum and apparent photo of transparent ceramic HIP-85

与残余气孔对光线的散射有关^[24]。

图 7 为透明陶瓷样品刻蚀后的 SEM 照片。从图 7 可以看到，热等静压烧结后的透明陶瓷显微结构保持均匀，未观察到晶内气孔和异常生长晶粒，测定得到平均晶粒尺寸为 1.9 μm 。

表 1 为 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的晶粒尺寸与机械性能。维氏硬度和杨氏模量的测试结果分别为 (13.94±0.20) GPa 和 289 GPa。相比 $\text{MgO} \cdot 1.3\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 粗晶透明陶瓷， $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 硬

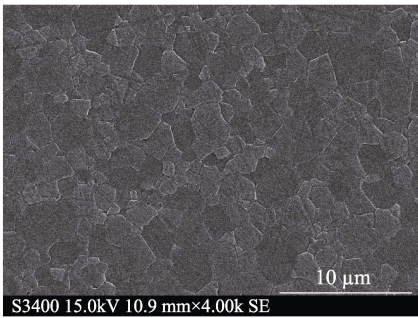


图 7 透明陶瓷样品 HIP-85 刻蚀表面的 SEM 照片
Fig. 7 SEM image of etched surface of transparent ceramic HIP-85

表 1 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的晶粒尺寸与机械性能
Table 1 Grain size and mechanical properties of $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramics

<i>n</i>	Grain size/ μm	Vickers hardness (9.8 N)/GPa	Young's modulus/GPa
1.5	>200	(12.75±0.12) ^[12]	288.7 ^[10] , 277 ^[12]
1.44	1.9	(13.94±0.20)	289
1.3 ^[3]	23	(12.8±0.3)	—

度提升约 1.2 GPa, 这主要归因于细晶显微结构可以有效地抵抗硬度测试中的塑性变形^[4,25]。相比硬度, 晶粒尺寸对杨氏模量影响不显著, 与文献[10,12]报道结果接近。

3 结论

1) 采用单相陶瓷粉体, 依次经过 1400 °C 下 SPS 成型和预致密化、1575 °C 下无压烧结和 1500 °C 下热等静压烧结, 成功制备出细晶 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷, 平均晶粒尺寸为 1.9 μm 。

2) 通过 SPS 部分致密化, 可以实现坯体结构调控, 从而降低无压烧结的温度。无压烧结的结果表明, 平均气孔尺寸的减小和气孔尺寸分布的降低, 有助于 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的致密化。

3) 制备的细晶 $\text{MgO} \cdot 1.44\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷兼具优异的光学和机械性能, 2 mm 厚度样品的直线透过率在可见光波段接近 70%, 在红外波段保持 80%; 弹性模量为 289 GPa, 维氏硬度为 (13.94 ± 0.20) GPa。

参考文献:

- [1] MARC R D M, KLEEBE H J, MÜLLER M M, *et al.* Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(11): 3341–3365.
- [2] TU B T, WANG H, LIU X, *et al.* Theoretical predictions of composition-dependent structure and properties of alumina-rich spinel. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(4): 1073–1079.
- [3] WAETZIG K, KRELL A. The effect of composition on the optical properties and hardness of transparent Al-rich $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(3): 946–953.
- [4] KRELL A, BALES A. Grain size-dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, **8**(5): 1108–1114.
- [5] TOKARIEV O, SCHNETTER L, BECK T, *et al.* Grain size effect on the mechanical properties of transparent spinel ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(4): 749–757.
- [6] HAN D, ZHANG J, LIU P, *et al.* Densification and microstructure evolution of reactively sintered transparent spinel ceramics. *Ceramics International*, 2018, **44**(10): 11101–11108.
- [7] ESPOSITO L, PIANCASTELLI A, MARTELLI S. Production and characterization of transparent MgAl_2O_4 prepared by hot pressing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(4): 737–747.
- [8] SHIMADA M, ENDO T, SAITO T, *et al.* Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials. *Materials Letters*, 1996, **28**(4/6): 413–415.
- [9] SUTORIK A C, COOPER C, GILDE G. Visible light transparency for polycrystalline ceramics of $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO} \cdot 2.5\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(12): 3704–3707.
- [10] SUTORIK A C, GILDE G, COOPER C, *et al.* The effect of varied amounts of LiF sintering aid on the transparency of alumina rich spinel ceramic with the composition $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(6): 1807–1810.
- [11] SUTORIK A C, GILDE G, SWAB J J, *et al.* Transparent solid solution magnesium aluminate spinel polycrystalline ceramic with the alumina-rich composition $\text{MgO} \cdot 1.2\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(2): 636–643.
- [12] YUAN Z, WANG H, TU B T, *et al.* Preparation of $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramic by pressureless sintering and hot isostatic pressing. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(8): 843–847.
- [13] TING C J, LU H Y. Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(4): 841–848.
- [14] KRELL A, HUTZLER T, KLIMKE J, *et al.* Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(9): 2656–2666.
- [15] TRUNEC M, MACA K. Compaction and pressureless sintering of zirconia nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **90**(9): 2735–2740.
- [16] BARRINGER E A, BOWEN H K. Effects of particle packing on the sintered microstructure. *Applied Physics A*, 1988, **45**(4): 271–275.
- [17] KRELL A, KLIMKE J. Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(6): 1985–1992.
- [18] KIM J M, KIM H N, PARK Y J, *et al.* Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel through homogenous green compaction by microfluidization and slip casting. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 13354–13360.
- [19] 袁泽. $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n=1\sim 2$)透明陶瓷的制备研究探索. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2015.
- [20] SWEENEY S M, MAYO M J. Relation of pore size to green density: the Kozeny equation. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **82**(7): 1931–1933.
- [21] LU G Q. Evolution of the pore structure of a ceramic powder compact during sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, **59**(4): 297–302.
- [22] SHIAU F S, FANG T T, LEU T H. Effect of particle-size distribution on the microstructural evolution in the intermediate stage of sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **80**(2): 286–290.
- [23] CHAIM R, KALINA M, SHEN J Z. Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(11): 3331–3337.
- [24] IKESUE A, YOSHIDA K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics. *Journal of Materials Science*, 1999, **34**(6): 1189–1195.
- [25] MULLER A M, GREEN D J. Elastic-plastic indentation response of two transparent fine-grained polycrystalline spinels. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(11): 3967–3975.