

## PROPIEDADES MECÁNICAS A ESCALA NANOMÉTRICA DE YSZ Y GDC USADOS COMO ELECTROLITOS EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

M. Morales<sup>1,2</sup>, J. J. Roa<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, X. G. Capdevila<sup>1</sup>, M. Segarra<sup>1</sup>, S. Piñol<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Barcelona, C/ Martí i Franquès, 1 08028 Barcelona, España.  
E-mail: mmorales@ub.edu

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona, ICMAB-CSIC Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, España.  
E-mail: salva@icmab.es

### RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es evaluar y comparar las propiedades mecánicas de los electrolitos basados en la circonita estabilizada con itria (“*yttria stabilized zirconia*”, YSZ) y ceria dopada con gadolinia (“*gadolinia doped ceria*”, GDC), para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Ambos materiales, de 200  $\mu\text{m}$  de espesor, se conformaron mediante prensado uniaxial y sinterizaron a 1350°C. La dureza ( $H$ ), módulo de Young ( $E$ ) y tenacidad a fractura ( $K_{IC}$ ) de los mismos se determinaron mediante la técnica de nanoindentación instrumentada, usando una punta Berkovich de diamante, para diferentes cargas aplicadas: 5, 10, 30, 100, 500 y 650 mN. Las huellas residuales de las indentaciones han sido observadas mediante microscopía electrónica de alta resolución (FE-SEM). Los resultados de  $H$ ,  $E$  y  $K_{IC}$  del GDC fueron aproximadamente un 20% inferiores respecto a los del YSZ.

### ABSTRACT

The main purpose of this work is to evaluate and compare the mechanical properties of the electrolytes based on yttria stabilized zirconia (YSZ) and gadolinia doped ceria (GDC), for solid oxide fuel cells (SOFCs). Both materials, with a thickness of 200  $\mu\text{m}$ , were conformed by uniaxial pressing and sintered at 1350°C. The hardness ( $H$ ), Young modulus ( $E$ ) and fracture toughness ( $K_{IC}$ ) were characterized by means of instrumented indentation technique, using a Berkovich diamond tip, to different applied loads: 5, 10, 30, 100, 500 y 650 mN. The residual imprints were observed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The results of  $H$ ,  $E$  and  $K_{IC}$  of GDC were around 20% lower than YSZ.

**PALABRAS CLAVE:** Pilas de combustible de óxido sólido, Indentación Berkovich, Propiedades mecánicas.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) se han convertido en una prometedora alternativa a los sistemas actuales de generación de electricidad. Estos dispositivos se basan en la conversión de energía química en eléctrica de forma directa, empleando un combustible tal como hidrógeno, hidrocarburo o alcohol, y oxígeno como gas oxidante, lo cual permite la obtención de elevadas eficiencias así como de bajas emisiones contaminantes y acústicas [1].

En general, las celdas de combustible constan básicamente de un ánodo donde el combustible es oxidado, un cátodo en el que el oxígeno es reducido y un electrolito. En las SOFCs, que operan a temperaturas relativamente elevadas (500-900°C), el electrolito es un cerámico que separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos. Las moléculas de oxígeno contenidas en el aire (oxidante), se reducen en el cátodo de la celda transformándose en

iones  $\text{O}^{2-}$ , los cuales migran hacia el otro electrodo de la celda, el ánodo, a través del electrolito. Finalmente, en el ánodo, los iones  $\text{O}^{2-}$  reaccionan con el combustible ( $\text{H}_2$ , hidrocarburo o alcohol) para producir agua y/o  $\text{CO}_2$  así como corriente eléctrica [2].

Usualmente, las SOFCs emplean electrolitos sólidos de circonita estabilizada en fase cúbica con itria (YSZ, “*yttria stabilized zirconia*”), con una composición de 8-10% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ya que presentan una elevada conductividad iónica a temperaturas de 800-1000°C [2]. La generación de vacantes en la red cristalina, es el mecanismo que permite la conducción de los iones  $\text{O}^{2-}$ , debido a la sustitución parcial de circonio (4+) por otro elemento de menor valencia, el itrio (3+).

Un tema de gran interés tecnológico, en el campo de las SOFCs, es el desarrollo de nuevos materiales para ser empleados como electrolito y/o electrodos adecuados para reducir la temperatura de operación de las celdas; de esta manera se evitan problemas de degradación por

choque térmico, problemas de estabilidad química de los materiales en atmósfera reductora u oxidante, reacciones en las intercaras [electrolito/electrodo]... lo que permite además de tener menos restricciones para la elección de los materiales de interconexión utilizados, reducir los costes y aumentar la vida útil del dispositivo.

Uno de los cerámicos más prometedores, para ser utilizado como electrolito en las SOFCs de temperatura intermedia (500-700°C), es la ceria dopada con un 10-20% de gadolinia (GDC, “gadolinia doped ceria”) [3,4], la cual posee una conductividad aniónica mucho más elevada que el YSZ en dicho rango de temperaturas [5].

Además de estudiar las propiedades eléctricas, que son las que dan la funcionalidad a estos materiales, también es importante conocer sus propiedades mecánicas para poder reducir posibles tensiones residuales durante su proceso de conformación y operación. Los electrolitos deben poseer suficiente resistencia a la fractura ( $\sigma_c$ ), tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ) así como la resistencia a la termofluencia para mantener la integridad estructural en condiciones de servicio. El aumento de la resistencia mecánica de estos materiales puede ampliar el uso de las SOFCs hacia aplicaciones móviles. El incremento de la  $K_{IC}$  mejora la durabilidad del electrolito y su capacidad de resistir el ciclado térmico. Un aumento de la resistencia a la termofluencia mejora la estabilidad dimensional a elevadas temperaturas, cuando el electrolito se encuentra sometido bajo tensiones.

En la literatura se pueden encontrar bastantes estudios que cuantifican las propiedades mecánicas de las cerámicas de base circonita dopadas con itria, especialmente del PSZ (circonita parcialmente estabilizada) y TZP (circonita tetragonal policristalina), debido a que hoy en día se emplean en varias aplicaciones estructurales [6,7]. A pesar de la importancia que adquieren las propiedades mecánicas de estos materiales en su proceso de fabricación así como durante su vida útil en servicio, no existen muchos trabajos completos sobre su respuesta a ensayos de nanoindentación. Esto se debe probablemente, en el caso del YSZ y sobretodo del GDC, a su reciente implantación y sus aplicaciones limitadas a los dispositivos electroquímicos. En la tabla 1, se muestra un resumen de las propiedades mecánicas ( $E$ ,  $H$  y  $K_{IC}$ ) más importantes del TZP [7], YSZ [8,9] y GDC [10,11].

El presente trabajo, se basa en el estudio de la estabilidad mecánica de electrolitos de YSZ y GDC a partir de la técnica de nanoindentación. Esta presenta varias ventajas con respecto a los ensayos mecánicos convencionales, tales como: i) es una técnica que permite realizar indentaciones selectivas, ii) requiere muy poco material de ensayo, sin la necesidad de preparar probetas estándares con unas geometrías y dimensiones definidas, y iii) técnica muy versátil que a partir de las curvas de carga-descarga (P-h) y utilizando el algoritmo de Oliver & Pharr [12] varias propiedades a

partir de las curvas P-h y de una correcta estimación del área de contacto ( $A_c$ ).

El principal inconveniente que presenta la técnica de indentación instrumentada, es la utilización de probetas plano paralelas para evitar componentes normales durante el ensayo de indentación.

Tabla 1. Valores de las propiedades mecánicas del TZP, YSZ y GDC.

Material	Ensayo (*)	E (GPa)	H (GPa)	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )
TZP (2,5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NI	240-260	16-18	4-10
YSZ (8% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NI	250-280	18-20	1,7-2,0
YSZ (8% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	IV	200-220	12-15	1,3-2,0
GDC (20% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NI	250-260	-	-
GDC (20% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	IV	170-200	9-12	1,0-1,3

\* Las abreviaturas, NI e IV, se refieren al tipo de ensayo, nanoindentación instrumentada e indentación Vickers, respectivamente.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar y comparar la  $H$ ,  $E$  y  $K_{IC}$  de los electrolitos de YSZ y GDC, obtenidos mediante la técnica de nanoindentación instrumentada.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación de las muestras

Se sintetizaron polvos de CeO<sub>2</sub> 20% molar Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2.6</sub>, GDC) y ZrO<sub>2</sub> 8% molar Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2.6</sub>, YSZ), con un tamaño de partícula nanométrico, por el método de sol-gel de acetyl-acetonato partiendo de: Ce(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub> (Alfa Aesar, 99.9% pureza) y Gd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (Alfa Aesar, 99.9% pureza); Zr(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (Alfa Aesar, 99.9% pureza) y Y(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (Alfa Aesar, 99.9% pureza) [13]. A continuación, en el caso del GDC, se añadió un 2% en peso de Co(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> para reducir la temperatura de sinterización del electrolito, tal y como se describe en la bibliografía [14]. Posteriormente, los materiales de síntesis han sido caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para verificar que no presentaban fases parásitas.

Finalmente, los materiales se conformaron mediante prensado uniaxial en frío a 500 MPa y se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 1350°C durante 5 horas.

2.2. Ensayos de nanoindentación

Las nanoindentaciones se realizaron mediante un Nanoindenter XP (Agilent Technologies) equipado con el software Test Works 4 professional. Los ensayos de nanoindentación se efectuaron con una punta de diamante tipo Berkovich, a temperatura ambiente, aplicando diferentes niveles de carga (5, 10, 30, 100, 500 y 650mN). El tiempo de carga/descarga para cada una de las indentaciones realizadas fue de 15s. Cada valor de  $H$  y  $E$ , presentes en la tabla 2 y 3, es el resultado del promedio de 50 medidas realizadas para cada condición de ensayo.

Los valores de  $H$  y  $E$  se han determinado a partir del algoritmo de Oliver y Pahr [12]. La  $H$  se ha obtenido a partir de las siguientes ecuaciones:

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \tag{1}$$

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2 \tag{2}$$

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \tag{3}$$

donde  $\varepsilon$  es la tensión (0,75 para un indentador tipo Berkovich);  $P_{max}$  es la carga máxima aplicada;  $A_c$  es el área de contacto indentador-muestra cuando el indentador se encuentra sometido a carga máxima;  $h_c$  y  $h_{max}$  son las profundidades de penetración de contacto y máxima, respectivamente; y  $S$  es la pendiente elástica obtenida a partir de la linealización de la curva de P-h ampliamente conocida como la rigidez del material [12]. El valor de  $E$  de los materiales estudiados se determinará a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{4}$$

dónde  $E$  y  $\nu$  son respectivamente el módulo de Young y el coeficiente de Poisson. El subíndice  $i$  representa el indentador ( $E_i = 1140 \text{ GPa}$ ,  $\nu_i = 0,07$  [12]). El módulo de Young reducido ( $E_r$ ) se puede expresar en función de  $S$ ,  $A_c$  y una constante ( $\beta$ ) que depende de la geometría de la punta Berkovich (para este tipo de indentadores presenta un valor de 1,034), tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \tag{5}$$

El cálculo de la tenacidad a la fractura se realizó mediante fisuras tipo Palmqvist [15] la cual se muestra a continuación:

$$K_{IC} = k \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \tag{6}$$

dónde  $P$  es la carga aplicada,  $c$  es la longitud de la fisura (desde el centro de contacto de la indentación hasta el final de la fisura),  $E$  es el módulo elástico de la muestra,  $H$  es la dureza obtenida a partir de los ensayos de nanoindentación y  $k$  una constante adimensional (0,016). Las longitudes de las grietas producidas por la indentación se midieron a partir de las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de alta resolución (FE-SEM).

2.3. Caracterización microestructural

Las huellas residuales se han observado mediante microscopia electrónica de alta resolución (FE-SEM), Hitachi H-4100 (SCT Barcelona).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1, nos muestra que para la misma carga de estudio, las muestras de YSZ presentan una menor profundidad de penetración que las de GDC. Por consiguiente, la  $H_{YSZ} > H_{GDC}$ .

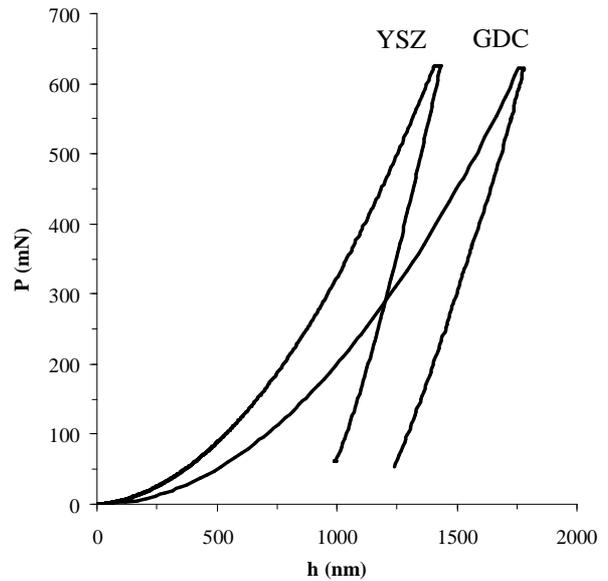


Figura 1. Curvas P-h de ambos electrolitos obtenidas para cargas aplicadas elevadas.

En la tabla 2, se muestran los valores de  $H$  y  $E$  obtenidos mediante nanoindentación para ambos materiales a diferentes valores de carga aplicada.

Tabla 2. Valores de las propiedades mecánicas de los electrolitos de YSZ y GDC.

Carga (mN)	YSZ		GDC	
	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
5	305 ± 19	33,2 ± 1,6	251 ± 32	21,8 ± 1,0
10	296 ± 22	31,5 ± 1,4	244 ± 30	20,6 ± 0,9
30	279 ± 18	21,6 ± 0,7	228 ± 22	16,2 ± 1,2
100	276 ± 16	19,8 ± 0,9	224 ± 18	15,2 ± 0,5
500	275 ± 13	19,3 ± 1,2	224 ± 16	14,8 ± 0,9
650	275 ± 15	19,2 ± 0,8	223 ± 13	14,8 ± 1,1

Entre los valores obtenidos de  $H$  y  $E$ , para cada material, se apreciaron diferencias significativas en función de la carga aplicada. Ambos tienden a disminuir a medida que la carga aplicada aumenta. Para cargas superiores a 30 mN, se observa una estabilización tanto de la  $H$  como del  $E$ . Este fenómeno, se debe principalmente a la contribución de los defectos superficiales (tales como maclas, dislocaciones, rugosidades superficial, porosidad ocluida,...), tanto mayor cuanto más grande es la superficie a estudiar.

Debido a la presencia de todos estos defectos a profundidades de penetración pequeñas (cargas comprendidas entre 5 - 10 mN), se puede producir una mala estimación del punto de contacto indentador-muestra y obtener resultados de  $H$  y  $E$  con valores superiores a los esperados, ampliamente conocido como "size-effect" [12].

En la tabla 3, se muestran los valores de  $H$ ,  $E$  y  $K_{IC}$  obtenidos, mediante nanoindentación, aplicando cargas superiores a los 10 mN. De esta manera se reduce la contribución del fenómeno del tamaño de indentación (*indentation size effect*) para ambos materiales.

Tabla 3. Valores de las propiedades mecánicas de los electrolitos de YSZ y GDC.

	YSZ	GDC
H (GPa)	19,2 ± 0,8	14,8 ± 1,1
E (GPa)	275 ± 15	223 ± 13
$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	2,7 ± 0,2	2,1 ± 0,2

En dicha tabla, se aprecia que la  $H$  y  $E$  obtenidos para el YSZ son superiores a los del GDC. Estos resultados son más altos que los encontrados bibliográficamente mediante métodos convencionales, debido a que el método de Oliver & Pharr no tiene en cuenta las fuerzas laterales durante la deformación [16].

La figura 2, nos muestra una curva P-h para el GDC, en la cual se puede observar un cambio de tendencia, conocido como *pop-in*. Cuando esto ocurre a profundidades de penetración de algunos nm, este cambio de tendencia se atribuye a la transición elasto-plástica de los materiales y mediante las ecuaciones de Hertz [17]. Entonces, durante los primeros contactos indentador-muestra la curva de carga presenta una tendencia Hertziana ( $P \propto h^{3/2}$ ), mientras que cuando se supera el límite elástico ( $\sigma_e$ ), la curva cambia de tendencia y describen una parábola ( $P \propto h^2$ ). Sin embargo, en dicha figura se observa que el cambio de tendencia ocurre a profundidades de penetración alrededor de los 1500 nm. Por consiguiente, se cree que durante el proceso de carga se generan microgrietas o se produce un colapso de la microestructura que produce esta desviación.

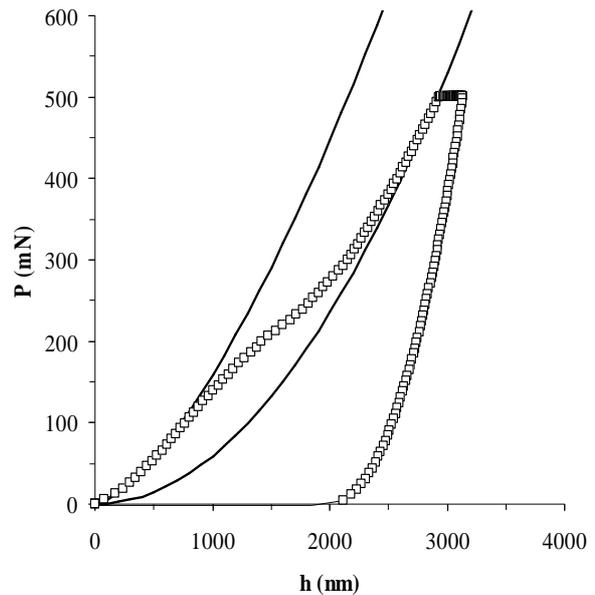


Figura 2. Curva P-h de un electrolito de GDC, para una carga aplicada de 500 mN, donde se aprecia la existencia de una discontinuidad (*pop-in*).

En la figura 3, se observa porosidad en la zona colindante de la indentación, la cual fragiliza el material originando el desconchamiento de varios granos próximos.

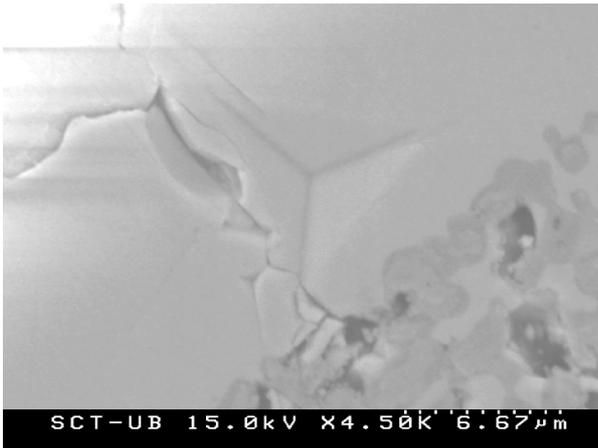


Figura 3. Imagen de una Indentación obtenida mediante FE-SEM, sobre un electrolito de GDC, para una carga aplicada de 500 mN.

En la figura 4, se muestra una indentación residual a 650 mN de carga aplicada para el YSZ. En ella, se aprecia la generación de microgrietas desde los vértices de la indentación (*fisuras tipo Palmqvist*). También se puede observar la existencia de un mecanismo de fractura de tipo descohesión transgranular, común en ambos electrolitos, puesto que las fisuras avanzan rectilíneamente a través de los granos.

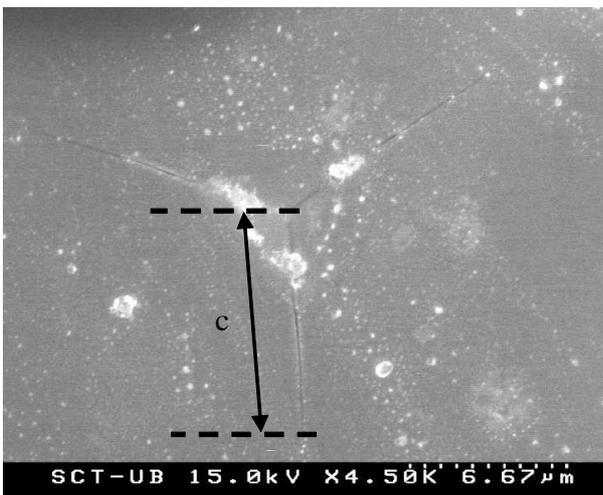


Figura 4. Imagen de una indentación obtenida mediante FE-SEM, sobre un electrolito de YSZ, para una carga aplicada de 650 mN.

A partir de la medida directa de la longitud de la grieta con la escala micrométrica y la ecuación 6, se ha determinado los valores de  $K_{IC}$  tanto para el YSZ como el GDC; dando unos valores de  $2,7 \pm 0,2$  y  $2,1 \pm 0,2$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente (ver tabla 3). Ambos valores son más elevados que los encontrados en la literatura, lo cual se justifica por el pequeño tamaño de grano medio, inferiores a  $3 \mu\text{m}$  para ambos materiales, debido a que tanto la temperatura como el tiempo de los tratamientos térmicos de sinterización de estos electrolitos han sido bajos ( $1350^\circ\text{C}$  durante 5 h) [18]. Como las fisuras son

de tipo transgranular, los límites de grano son más resistentes que los granos. Por tanto, los límites de grano constituyen un obstáculo para la propagación de la grieta. Si se lograra incrementar la densidad de límites de grano, entonces se observaría un aumento de la  $K_{IC}$  así como de la  $H$  debido a que el avance de la fisura sería más lento.

No obstante, las tenacidades de fractura obtenidas son muy inferiores comparadas con otros tipos de cerámicas de base circonas (TZP, PSZ y ZTC), cuyos valores se sitúan entre 4 y  $10 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  dependiendo de la cantidad de estabilizante y del tamaño de los granos tetragonales. Esto es debido a la presencia de fase tetragonal en dichas circonas, la cual es metaestable a temperatura ambiente. Así, al aplicar una tensión suficiente sobre un grano de circonas tetragonal, este se transforma en un grano monoclinico variando así su volumen. Este cambio estructural, denominado transformación martensítica, proporciona a la circonas estabilizada la capacidad de frenar la propagación de una grieta dentro de la misma, ya que el aumento de volumen producido por dicha transformación ( $\sim 4\%$ ), genera tensiones de compresión entre los granos que producen un incremento del factor de intensidad de tensiones  $K_{IC}$  en la grieta [19]. Sin embargo, el YSZ no posee esta propiedad, ya que sólo contiene cristales de fase cúbica, la cual es totalmente estable, y por tanto, no puede tener lugar transformación alguna.

#### 4. CONCLUSIONES

La nanoindentación instrumentada es una técnica muy versátil que permite obtener una amplia variedad de propiedades mecánicas de los electrolitos evaluados, incluso después de llevar a cabo su caracterización eléctrica, sin necesidad de preparar probetas estándares.

Se ha determinado el módulo de Young ( $E$ ), la dureza ( $H$ ) y la tenacidad a fractura ( $K_{IC}$ ) para el GDC, del cual no existen muchos trabajos en la literatura sobre su respuesta a ensayos de nanoindentación:  $223 \pm 13$  GPa,  $14,8 \pm 1,1$  GPa y  $2,1 \pm 0,2$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente.

El YSZ posee unas prestaciones mecánicas superiores al GDC, alrededor de un 20% en  $H$ ,  $E$  y  $K_{IC}$ . Por tanto, se pueden considerar que las propiedades mecánicas, para ambos materiales, son comparables y la sustitución del electrolito de GDC por el de YSZ en las SOFCs, desde un punto de vista de comportamiento mecánico, es factible.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia por el soporte proporcionado a través del proyecto MAT2008-06785-C02-01 y a la Xarxa de Referència en Materials Avançats per a l'Energia (XARMAE, Generalitat de Catalunya) por el soporte económico. A los Serveis Científicotècnics

(Universidad de Barcelona) por los valores obtenidos de SEM.

### REFERENCIAS

- [1] N.Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563-588.
- [2] U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, (2004).
- [3] C. Kleinlogel, L.J. Gauckler, *Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions*, Solid State Ionics 135 (2000) 567-573.
- [4] S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa, T. Hashimoto, *Nonstoichiometry of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}$* , J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 4076-4080.
- [5] E.B. Ramírez, A. Huanosta, J.P. Sebastian, L. Huerta, A. Ortiz, J.C. Alonso, *Structure, composition and electrical properties of YSZ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*, J Mater Sci (2007) 42:901-907.
- [6] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 83, (2000) 461-487.
- [7] D. Casellas, F. L. Cumbreira, F. Sánchez-Bajo, W. Forsling, L. Llanes, M. Anglada, *On the transformation toughening of Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures*, J. Eur. Ceram. Soc. 21, (2001) 765-777.
- [8] K. Sato, H. Yugami, T. Hashida, *Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics*, J. Materials Science 39 (2004) 5765-5770.
- [9] T. Ishida, F. Iguchi, K. Sato, T. Hashida, H. Yugami, *Fracture properties of  $(CeO_2)_{1-x}(RO_{1.5})_x$  ( $R=Y, Gd$ , and  $Sm$ ;  $x=0.02-0.20$ ) ceramics*, Solid State Ionics 176 (2005) 2417-2421
- [10] Y. Wang, K. Duncan, E.D. Wachsman, F. Ebrahimi, *The effect of oxygen vacancy concentration on the elastic modulus of fluorite-structured oxides* Muddle, Solid State Ionics 178 (2007) 53-58.
- [11] D.W. Stollberg, W.B. Carter, J.M. Hampikian, *Nanohardness and fracture toughness of combustion chemical vapor deposition deposited yttria stabilized zirconia-alumina films*, Thin Solid Films 483 (2005) 211-217.
- [12] W. Oliver and G. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, 7 (1992) 1564-1583.
- [13] S. Piñol, *Stable single-chamber solid oxide fuel cells based on doped ceria electrolytes and  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  as a new cathode*, Fuel Cells Science and Technology 3 (4) (2006) 434-437.
- [14] D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol, *Grain boundary conductivity of  $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-\delta}$  ceramics ( $Ln = Y, La, Gd, Sm$ ) with and without Co-doping*, J.R. Frade, Electrochimica Acta 51(28) (2006) 6463-6469.
- [15] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer New York (2002).
- [16] W. Oliver, G. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, J. Mater. Res. 19(1) (2004) 3-20.
- [17] E. Jiménez-Piqué, Y. Gaillard, M. Anglada, *Instrumented indentation of layered ceramic materials*, Key Engineering Materials 333 (2007) 107-116.
- [18] V. Menvie Bekale, G. Sattonnay, C. Legros, A.M. Huntz, S. Poissonnet, L. Thomé, *Mechanical properties of cubic zirconia irradiated with swift heavy ions*, Journal of Nuclear Materials 384 (2009) 70-76.
- [19] T. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, Segunda edición, Estados Unidos, McGraw-Hill International, 2000, 85-97.