

Determinación de las propiedades mecánicas y mecanismos de fractura de electrolitos soportados de YSZ y GDC mediante ensayos de indentación instrumentada

J.J. ROA*, M. MORALES, X. G. CAPDEVILA, M. SEGARRA

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica,
Universidad de Barcelona, C/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, España * e-mail: joanjosep_roa@ub.edu

El objetivo del presente trabajo es evaluar las propiedades mecánicas, así como los diferentes mecanismos de fractura activados mediante ensayos de indentación instrumentada, de electrolitos basados en 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, con un espesor final de 200 μm , se conformaron mediante prensado uniaxial a 500 MPa y se sinterizaron a 1400°C. Propiedades mecánicas tales como la dureza (H) y el módulo de Young (E) han sido estudiadas a diferentes profundidades de penetración utilizando el algoritmo de Oliver y Pharr. La activación de los diferentes mecanismos de fractura, a una profundidad de penetración constante de 500 nm, se ha realizado mediante la técnica de indentación instrumentada, usando un indentador Berkovich de diamante. Las diferentes huellas residuales han sido visualizadas mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Se ha podido observar que tanto H como E para los electrolitos de YSZ son mayores que para el caso de los electrolitos de GDC. Esta diferencia se atribuye a los diferentes mecanismos de fractura inducidos mediante los ensayos de indentación. Se ha observado que los electrolitos de YSZ presentan dos mecanismos de fractura, tanto trans- como intergranular, dependiendo de si la indentación residual se realiza en el límite o en el centro del grano, respectivamente. Sin embargo, los electrolitos de GDC presentan la generación de microgrietas radicales en los vértices de la indentación, produciendo mecanismos de desconchamiento en la zona colindante a la indentación.

Palabras clave: Mecanismos de fractura, electrolitos, circonita estabilizada con itria, ceria dopada con gadolinia, indentación instrumentada.

Determination of the mechanical properties and fracture mechanisms of YSZ and GDC for electrolyte-supported SOFCs by instrumented indentation test

The main purpose of this work is to evaluate the different mechanical properties and the different fracture mechanisms activated during the instrumented indentation process 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 μm , were shaped by uniaxial pressing at 500 MPa, and sintered at 1400°C. Mechanical properties such as hardness (H) and Young's modulus (E) have been studied at different penetration depths using the Oliver and Pharr equations. The different fracture mechanisms activated during the instrumented indentation process have been studied at constant penetration depth of 500 nm, performed with a diamond Berkovich tip indenter. The residual indentation imprints have been observed with atomic force microscopy (AFM). The hardness and Young's modulus for YSZ electrolytes are higher than for GDC materials, due to the different fracture mechanism activated during the indentation process. As a result, the electrolytes of YSZ presented trans- and intergranular fracture mechanisms, depending on the place of the residual indentation imprint (in the grain boundary or in the middle of the grain, respectively). However, the GDC electrolyte revealed radical cracks at the corners of the residual nanoindentation imprints, thus producing a phenomenon known as chipping.

Keywords: fracture mechanisms, electrolytes, yttria stabilized zirconia, gadolinia doped ceria, instrumented indentation.

1. INTRODUCCIÓN

Una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) es un dispositivo que transforma energía química en electricidad. 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. Generalmente, estos dispositivos operan en un rango de temperaturas comprendido entre los 800 y 1000°C, dando unas eficiencias y densidades de potencia relativamente elevadas (1, 2). El electrolito es un cerámico que separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos (2).

Las SOFCs basadas en electrolitos de circonita estabilizada con itria (YSZ, $\text{Y}_{0,08}\text{Zr}_{0,92}\text{O}_{1,96}$) trabajan a temperaturas elevadas, debido a que presentan una baja conductividad iónica a temperaturas intermedias (600-800°C). Sin embargo, las SOFCs que operan a temperaturas bajas o intermedias presentan un conjunto de ventajas con respecto a las que trabajan a temperaturas altas, tales como: i) minimización de los problemas de degradación debido a la reactividad química, y ii) disminución del coste total de los materiales que constituyen el dispositivo. Los electrolitos

de óxido sólido basados en ceria son considerados uno de los materiales más prometedores para utilizarlos como electrolitos de baja temperatura (500-700°C) (3), puesto que éstos presentan una mayor conductividad iónica que los electrolitos de YSZ, en el rango de temperaturas de operación comprendido entre los 500 y 800°C (4, 5).

Además de buenas propiedades eléctricas, para que estos dispositivos sean funcionales deben de poseer unas propiedades mecánicas (resistencia a la fractura, tenacidad de fractura (K_{IC}), resistencia a la termofluencia) notables para poder mantener la integridad estructural en las condiciones de trabajo. La mejora de la estabilidad mecánica en este tipo de dispositivos puede ampliar el uso de las SOFCs hacia aplicaciones móviles. El incremento de la K_{IC} produce una mejora considerable de la durabilidad del electrolito, así como una mayor resistencia al ciclado térmico. Finalmente, el incremento de la resistencia a la termofluencia aumenta la estabilidad dimensional a temperaturas elevadas, sobre todo cuando el electrolito se encuentra tensionado (6).

A pesar de la importancia que adquiere el conocimiento de las propiedades mecánicas de los electrolitos de estos dispositivos, así como los diferentes mecanismos de fractura, tanto en su proceso de fabricación como durante su vida en servicio, los resultados encontrados en la bibliografía son bastante escasos. En la literatura, se han encontrado propiedades mecánicas tales como la dureza (H), el módulo de Young (E) y la K_{IC} de materiales cerámicos de base circona parcialmente estabilizada (PSZ) y de circona tetragonal policristalina (TZP), ya que en la actualidad estos dos materiales son ampliamente utilizados en aplicaciones estructurales (7). En trabajos previos, se puede observar que las propiedades mecánicas (H , E y K_{IC}) del electrolito de YSZ (9) son ligeramente inferiores a las reportadas para el GDC (10).

En la última década, la técnica de indentación instrumentada está siendo ampliamente utilizada para la determinación de las propiedades mecánicas, ya que ofrece un conjunto de ventajas respecto a las técnicas convencionales, tales como: i) es una técnica no destructiva ya que las huellas residuales tienen profundidades del orden de pocos nanómetros, ii) permite realizar indentaciones selectivas, como, por ejemplo, en el interior de un grano de YSZ o en el límite de grano, iii) requiere muy poco material de ensayo, sin la necesidad de preparar probetas con unas determinadas geometrías y dimensiones definidas según norma, y iv) es una técnica muy versátil que permite obtener las propiedades mecánicas de materiales a partir de las curvas de carga-descarga (P-h), utilizando el algoritmo de Oliver y Pharr (11). Sin embargo, un requerimiento que deben de cumplir con el fin de que los resultados suministrados con esta técnica sean reproducibles, es que las probetas deben de ser plano-paralelas, ya que de esta manera se reduce la componente normal durante los ensayos de indentación.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar las propiedades mecánicas a diferentes profundidades de indentación, así como los diferentes mecanismos de fractura mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de los electrolitos de YSZ y GDC activados mediante la técnica de indentación instrumentada a 500 nm de profundidad de penetración.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras

Se sintetizaron polvos de CeO_2 con un 20% molar de Gd_2O_3 ($\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-x}$, GDC) y ZrO_2 con un 8% molar de Y_2O_3 ($\text{Y}_{0,08}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{2-x}$, YSZ), con un tamaño de partícula nanométrico, por el método de sol-gel de acetil-acetonato partiendo de $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ (Alfa Aesar, 99,9% de pureza) y $\text{Gd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (Alfa Aesar, 99,9% de pureza); $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ (Alfa Aesar, 99,9% de pureza) y $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (Alfa Aesar, 99,9% de pureza) (7). A continuación, en el caso del GDC, se adiciona un 2% en peso de $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ para reducir la temperatura de sinterización del electrolito, tal y como se describe en la bibliografía (8). Posteriormente, los productos de síntesis se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) con el fin de corroborar que el material obtenido no presentaba ningún producto intermedio o fase parásita.

Los electrolitos de YSZ y GDC se conformaron mediante un prensado uniaxial en frío a 500 MPa, y se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 1400°C durante 5 horas.

2.2. Ensayos de indentación instrumentada

Los ensayos de indentación instrumentada se realizaron mediante un Nanoindenter XP (Agilent Technologies) equipado con el software Test Works 4 professional. Los diferentes ensayos de indentación se efectuaron con un indentador puntiagudo de diamante tipo Berkovich, a temperatura ambiente, realizando los ensayos de indentación a diferentes profundidades de penetración (100, 200, 300, 400, 500 y 1000nm). El tiempo de carga/descarga para cada una de las curvas P-h se mantuvieron constantes con un valor de 15s. Cada valor de H y E , presente en la figura 2, 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 de las ecuaciones de Oliver y Pharr (11, 12, 13). La dureza, H , es la resistencia que presenta un material a ser penetrado y se define a partir de la siguiente ecuación:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} = \frac{P_{\max}}{24,5h_c^2} = \frac{P_{\max}}{24,5\left(h_{\max} - 0,75\frac{P_{\max}}{S}\right)} \quad (1)$$

donde P_{\max} es la carga máxima aplicada, A_c es el área de contacto entre el indentador y la muestra de estudio, h_c es la profundidad de contacto, h_{\max} es la profundidad máxima de indentación cuando el indentador está ejerciendo carga máxima, y S es la rigidez del material y se obtiene a partir del tramo lineal de la pendiente de la curva de descarga (11, 12, 13). Además, el módulo de Young del material de estudio, se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$

donde E y ν son respectivamente el módulo de Young del material y el coeficiente de Poisson, respectivamente.

El subíndice *i* representa las propiedades mecánicas del indentador (1141 GPa y 0,07, respectivamente (11)). E_{eff} representa el módulo de Young efectivo y se puede obtener a partir de la siguiente expresión:

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{A_c} \quad (3)$$

donde β hace referencia al parámetro geométrico del indentador (en este caso 1,034).

2.3. Visualización de los mecanismos de fractura

El estudio fractográfico activado mediante ensayos de indentación instrumentada para las muestras de electrolitos de YSZ y GDC, se han realizado a 500nm de profundidad de penetración. Para determinar los diferentes mecanismos de fractura activados mediante indentación instrumentada, se utilizó un microscopio de fuerzas atómicas (AFM)-Dimension 3100 (Veeco), provisto de una punta de escaneo de SiO₂ con una constante de 42 nN/nm (ACT-E, AppNano, Santa Clara, CA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Propiedades mecánicas, H y E

Las curvas de carga-descarga (o *P-h*) proporcionan información cualitativa de la dureza de los materiales de estudio, así como de la existencia de posibles mecanismos de fractura inducida a partir de ensayos de indentación. La *Figura 1a*, muestra la representación gráfica de la curva típica *P-h* para los dos electrolitos de estudio. En ella se puede observar que en ambos casos las curvas se ajustan perfectamente a un comportamiento $P \propto h^2$. También se aprecia de manera cualitativa que los electrolitos de YSZ presentan una dureza mayor que los de GDC, ya que para una misma profundidad de penetración los materiales de YSZ muestran una mayor resistencia a ser penetrados. Por el contrario, la *Figura 1b*, revela un cambio de tendencia conocido con el nombre de *pop-in*. Este fenómeno se atribuye a la activación de diferentes mecanismos de fractura (tales como la generación

de microgrietas radicales en los vértices de indentación, etc.) cuando el material se encuentra sometido a una carga puntual mediante un indentador abrupto. Cabe destacar que este fenómeno únicamente se ha podido observar en los electrolitos de GDC debido a que el YSZ presenta una tenacidad de fractura mayor que el GDC, minimizando así la generación de microgrietas ($K_{IC,YSZ}=1,7-2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (9) y $K_{IC,GDC}=1,0-1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (14)).

La *Figura 2* muestra la evolución de las propiedades mecánicas de *H* y *E* para los dos electrolitos de estudio a diferentes profundidades de penetración. Entre los valores obtenidos mediante la técnica de indentación instrumentada, se aprecian diferencias significativas en función de la profundidad de penetración. Para profundidades de penetración inferiores a 500 nm, se aprecia una reducción de la *H* tanto para el GDC como para el YSZ. Este fenómeno, se debe mayormente a la contribución de los defectos tanto superficiales como no superficiales (tales como dislocaciones, rugosidad superficial, porosidad ocluida, etc.). Debido a la presencia de todos estos defectos distribuidos heterogéneamente en el material, se produce esta variación considerable en los valores de *H* en el material a diferentes profundidades de estudio, lo que comporta produciendo una mala estimación del área de contacto (*A_c*) de contacto indentador-muestra. Este fenómeno se conoce como "*Indentation size effect, ISE*" (11, 12). Este fenómeno se puede observar para profundidades de penetración del orden de pocos nanómetros (~ 100-200 nm), donde la reducción tanto de *H* se encuentra fuertemente influenciada por los defectos presentes en el material. A profundidades de penetración alrededor de los 500 nm, éstas, tienden a estabilizarse debido a que la huella residual presenta un tamaño superior al tamaño de los defectos del material, reduciendo así, una mala estimación del *A_c*. Se puede observar que la variación de *H* (*Figura 2a*) es mucho más abrupta en el caso de los electrolitos de YSZ que en los de GDC. Esto se debe a que la gran mayoría de las indentaciones se han producido al lado del límite de grano, produciendo una incorrecta estimación del punto de contacto a profundidades inferiores a los 500 nm, ya que el límite de grano actúa como una microgrieta en el material. Por el contrario, el GDC presenta una superficie bastante homogénea debido a que no presenta límites de grano, por consiguiente los valores de *H* para este electrolito no se encuentran fuertemente influenciados por este fenómeno y se puede apreciar que la variación de *H* a profundidades de

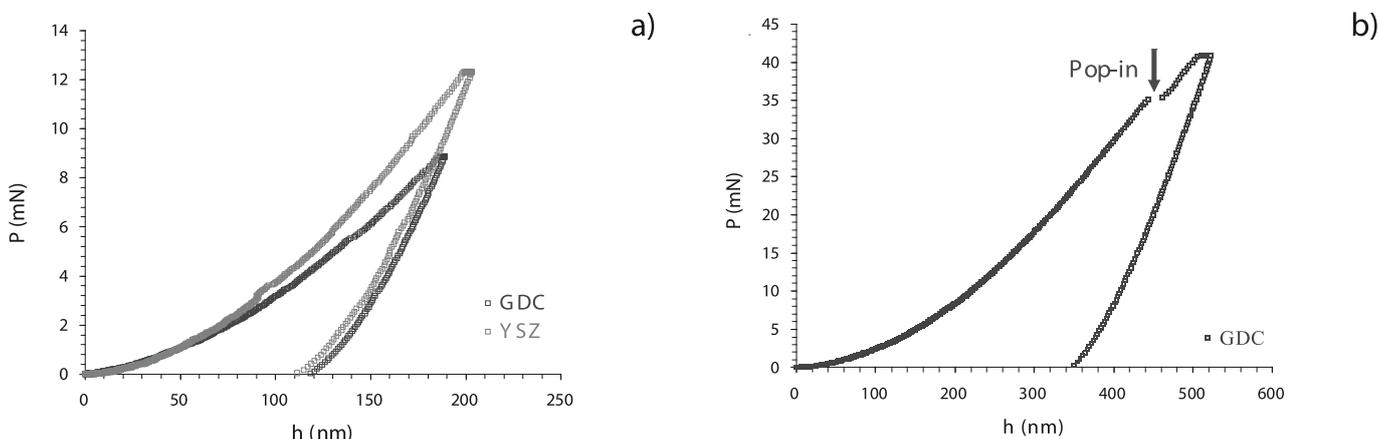


Figura 1. Representación gráfica de las curvas *P-h* realizadas a diferentes de profundidad de penetración para, a) los dos electrolitos de estudio (180-190 nm), y b) cambios de tendencia en la curva de carga realizada a 500 nm conocidos como "*pop-in*".

penetración comprendida entre 100 y 500 nm se encuentra alrededor de 1 GPa. Para el caso de los electrolitos de YSZ este valor es de 4-5 GPa. Un efecto similar se produce para el caso del *E* (Figura 2.b), en este caso la interacción de la huella residual con los defectos superficiales no se encuentra fuertemente influenciada sino que se encuentra afectada por el campo de deformación elástico producido por el indentador en el material y en cierta manera por los defectos ocluidos en el interior del material.

Los valores de *H* y *E* obtenidos mediante la técnica de indentación instrumentada tienden a ser superiores a los encontrados en la literatura mediante métodos convencionales (9, 14). Esta diferencia es debida a que la técnica de nanoindentación minimiza la contribución de las fuerzas laterales (15) durante el proceso de indentación y únicamente tiene en cuenta cargas uniaxiales.

3.2. Mecanismos de deformación plástica inducidos por indentación instrumentada

La visualización de las huellas residuales de los electrolitos de YSZ mediante AFM, permite observar que este tipo de materiales pueden presentar tanto fractura tipo transgranular (propagación de la fisura a través de los granos) como intergranular (propagación entre los granos), ver Figura 3. El mejor de los casos es la fractura tipo intergranular, ya que la propagación de la grieta se ve frenada por el límite de grano, lo cual proporciona una mayor estabilidad estructural (ver Figura 3a). En cambio, cuando el material presenta una grieta tipo transgranular, el material se ve fragilizado en comparación con el caso anterior, ya que la generación de microgrietas conlleva a una rotura de tipo catastrófica, puesto que la grieta se propaga hasta que se frene por un límite de grano (ver Figura 3b). En este estudio, dado que las profundidades de penetración son del orden de los nanómetros, la energía asociada para

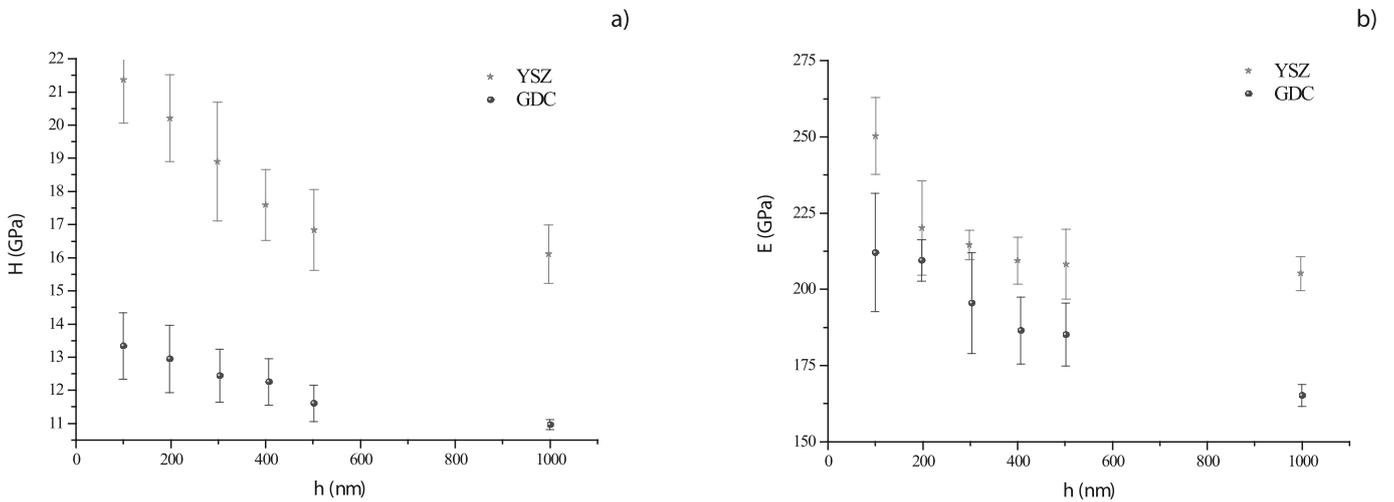


Figura 2. Representación gráfica de los valores de *H* y *E* obtenidos mediante ensayos de indentación instrumentada para los electrolitos de YSZ y GDC a diferentes profundidades de penetración, a) *H* vs. *h*, y b) *E* vs. *h*.

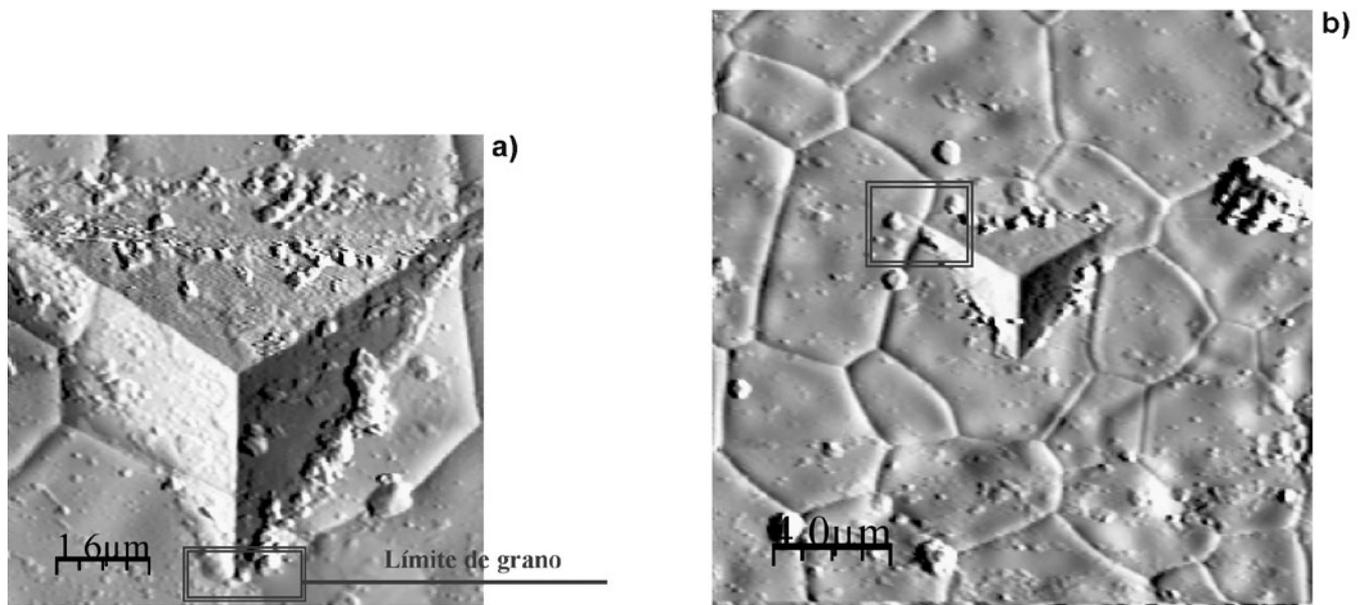


Figura 3. Huellas residuales de electrolitos de YSZ observadas mediante microscopia de fuerzas atómicas donde se puede observar fractura tipo, a) intergranular, y b) transgranular.

poder activar estos mecanismos es mínima, produciendo la generación de microgrietas de tamaños alrededor de las micras (0,3-0,5 μm). La Figura 4, muestra un esquema de los diferentes mecanismos de fractura observados a una profundidad de penetración de 500 nm para un electrolito de YSZ.

La visualización de las huellas residuales realizadas a 500 nm de profundidad de penetración para el GDC revela otro tipo de mecanismo de fractura, tal como la generación de microgrietas radiales en la zona colindante a los vértices de indentación (ver Figura 5a) inducida por la acumulación de tensiones generada por el proceso de indentación. Este hecho se debe a la tensión producida por los vértices del indentador Berkovich cuando éste penetra el material de estudio. Además, este tipo de electrolitos presentan otro mecanismo de fractura, denominado desconchamiento o *chipping* (ver Figura 5b). Generalmente, los materiales cerámicos poseen tres tipos diferentes de propagación de grietas cuando éstas son activadas mediante la aplicación de una carga uniaxial:

- *Grietas radiales*: grietas verticales conocidas con el nombre de *half penny*; se generan en la superficie del material fuera de la zona de afectación plástica inducida por el proceso de indentación, por la acumulación de tensiones y se propagan hacia el interior del material.

- *Grietas laterales*: fisuras horizontales y simétricas con el eje de carga. Este tipo de fractura se produce por la acumulación del campo de tensiones y a menudo se propaga por la superficie, dando lugar a fenómenos de desconchamiento en la superficie del material.

- *Grietas medias*: se propagan de manera simétrica a partir de los vértices de indentación residual. El campo de tensiones inducido por la indentación, favorece la generación de la unión de dos grietas tipo half-penny.

En el caso de los electrolitos de GDC, éstos presentan una propagación de grietas laterales, generando un mecanismo de desconchamiento, ver Figura 5b.

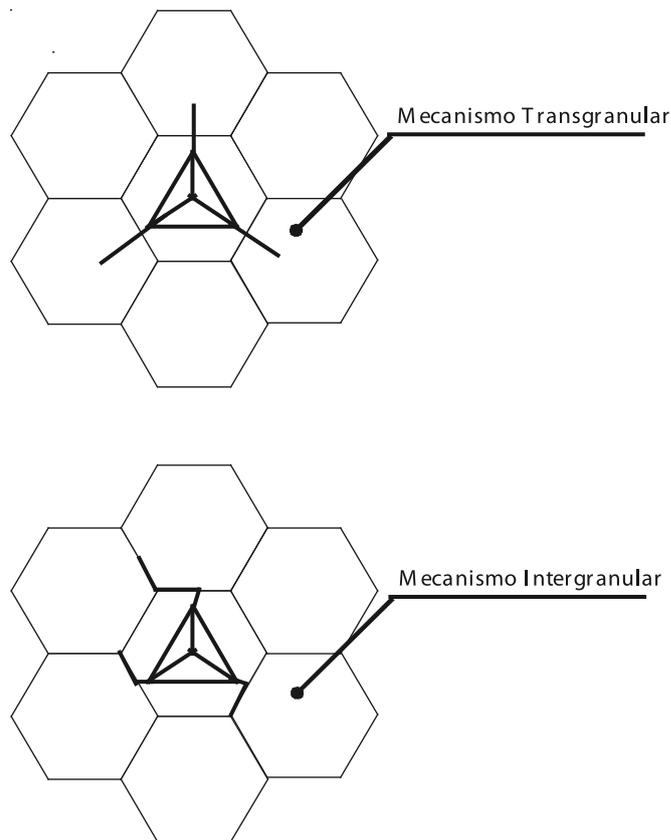


Figura 4. Esquema de los mecanismos de fractura (transgranular e intergranular) inducidos mediante indentación tipo Berkovich en electrolitos de YSZ a 500 nm de profundidad de penetración.

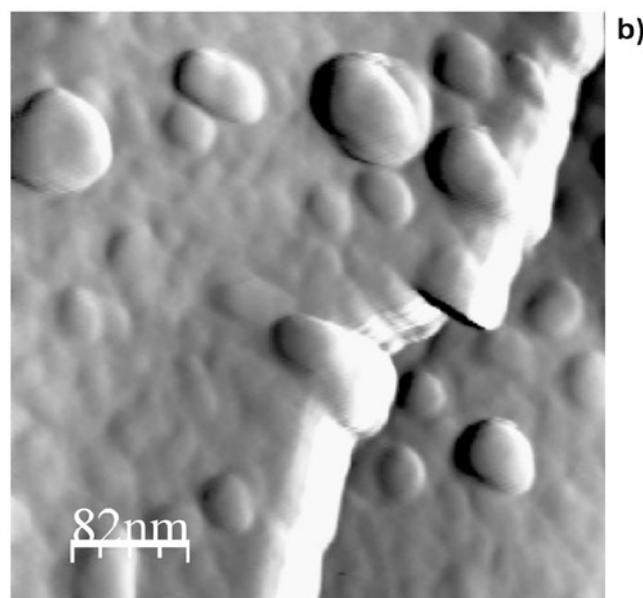
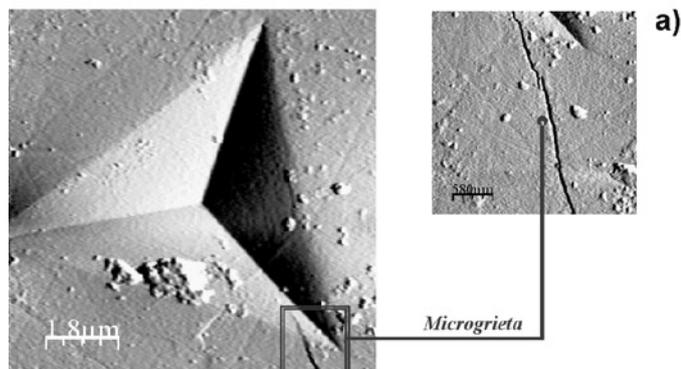


Figura 5. Imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerzas atómicas de las huellas inducidas a 500 nm de profundidad de penetración de los electrolitos de GDC donde se puede apreciar, a) microgrietas en la zona colindante a los vértices de las huellas residuales, y b) mecanismos de desconchamiento inducidos por la técnica de indentación instrumentada.

4. CONCLUSIONES

Se han determinado el módulo de Young y la dureza para el GDC, para el cual no existen muchos trabajos bibliográficos sobre su respuesta mecánica a ensayos de indentación. Se ha podido observar que las propiedades mecánicas obtenidas mediante la técnica de indentación instrumentada son considerablemente superiores a las encontradas en la bibliografía, debido mayormente a que esta técnica minimiza la contribución de las fuerzas laterales y únicamente tiene en cuenta la contribución de las fuerzas uniaxiales generadas por el indentador. Cabe destacar que los electrolitos base YSZ presentan una mayor estabilidad mecánica que los de base GDC.

Mediante la técnica de indentación instrumentada y microscopia de fuerzas atómicas, se han activado y caracterizado diferentes mecanismos de fractura a una determinada profundidad de penetración, tales como generación de microgrietas radicales en los vértices de las huellas de indentación, desconchamiento, etc.

Se han podido observar, mediante las curvas de $P-h$, diferentes cambios de tendencia producidos por la generación de microfisuras a una determinada profundidad de penetración, conocidos con el nombre de *pop-in* si se ven en la curva de carga o *pop-out* en la curva de descarga.

Tanto los electrolitos de YSZ como los de GDC presentan una fractura frágil, típica de materiales cerámicos. En el caso de los electrolitos de GDC se han podido observar diferentes discontinuidades en la curva de carga; por el contrario, para los electrolitos de YSZ no se observa ninguna discontinuidad ni en la curva de carga ni en la de descarga. Este tipo de electrolitos son mucho más tenaces que los de GDC, ya que permiten frenar la propagación de grietas en el límite de grano.

A 500nm de profundidad de penetración, se ha observado que los electrolitos de YSZ presentan una fractura tipo transo intergranular dependiendo de la zona de indentación. Por el contrario, en los electrolitos de GDC debido al campo de tensiones originado durante el proceso de indentación, se generan microgrietas radicales en los vértices de la indentación. Se ha observado que para profundidades de penetración superiores a los 400nm, se puede activar el fenómeno de desconchamiento sin llegar a producirse un desprendimiento del material.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia por el soporte proporcionado a través del proyecto MAT2008-06785-C02-01.

J. J. Roa quiere agradecer al "Comisionat per la Universitat i la Investigació del Desenvolupament d'innovació Universitari i d'Empresa de la Generalitat de Catalunya i el Fons Social Europeu" por la beca FI.

BIBLIOGRAFÍA

1. N Q Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 563-588 (1993).
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, 567-573 (2000).
4. S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa, T. Hashimoto, Nonstoichiometry of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}$, *Proceedings-Electrochemical Society*, 97, 1121-1130 (1997).
5. E B Ramirez, 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.*, 42(3), 901-907 (2007).
6. S Piñol, M Morales, F Espiell, Low temperature anode-supported solid oxide fuel cells based on gadolinium doped ceria electrolytes, *J. Power Sourc.*, 169, 2-8 (2007).
7. R H J Hannink, P M Nelly, B C Muddle, Transformation toughening in zirconio-containing ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 461-487 (2000).
8. D Pérez-Coll, D Marrero-López, P Núñez, S Piñol J R Frade, Grain boundary conductivity of $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2.8}$ ceramics (Ln = Y, La, Gd, Sn) with and without Co-doping, *Electrochemical Acta*, 51(28), 6463-6469 (2006).
9. K Sato, H Yugami, T Hashida, Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics, *J. Mater. Science*, 39, 5765-5770 (2004).
10. Y Wang, K Duncan, E D Wachsmann, F Ebrahimi, The effect of oxygen vacancy concentration on the elastic modulus of fluorite-structured oxides Muddle, *Solid State Ionics*, 178, 53-58 (2007).
11. W Oliver, G Pharr, An improved techniques for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7, 1564-1583 (1992).
12. J J Roa, X G Capdevila, M Martínez, F Espiell, M Segarra, Nanohardness and Young's modulus of YBCO samples textured by the Bridgman technique, *Nanotechnology*, 18, 385701/1-385701/6 (2007).
13. J J Roa, E Gioli, F Bissoli, F Pattini, S Rampino, X G Capdevila, M Segarra, Study of the mechanical properties of CeO_2 layers with nanoindentation technique, *Thin Solid Films*, 518, 227-232 (2009).
14. D W Stollberg, W B Carter, J M Hampikian, Nanohardness and fracture toughness of combustion chemical vapour deposition deposited yttria stabilized zirconia-alumina films, *Thin Solid Films*, 483, 211-217 (2005).

Recibido: 30-6-09

Aceptado: 30-11-09