GU J Sci, Part C, 5(1): 91-98 (2017)

Gazi Üniversitesi



PART C: TASARIM VE TEKNOLOJİ



dergipark.gov.tr/http-gujsc-gazi-edu-tr

Farklı Oranlarda PbO ve Se Katkısının Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (BSCCO) Cam Seramik Sistemindeki Isıl Özelliklerine Etkisi

Haluk KORALAY^{1,*}, Şükrü ÇAVDAR¹, Gökhan KILIÇ¹, Nihat TUĞLUOĞLU²

¹ Süperiletkenlik ve Termal Analiz Laboratuvarı, Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi, 06531 Ankara, Türkiye

² Enerji Sistemleri Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Giresun Üniversitesi, 28200 Giresun, Türkiye

Öz

Makale Bilgisi

Basvuru: 07/12/2016 Kabul: 02/02/2017

Anahtar Kelimeler

BSCCO PbOSe Aktivasyon enerji

Keywords

BSCCO PbOSe Activation Energy Bu çalışmada Bi2Sr2Ca1Cu2Ox (BSCCO) sistemine farklı oranlarda PbO ve Se katkılanması sonucu ısıl özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Numunelerin ısıl özellikleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. DTA ölçümlerine göre cam geçiş sıcaklığı (Tg), 733-749 K, kristalleşme pikinin başlangıç sıcaklığı (Tc), 739-759 K, kristalleşme pikinin tepe noktasının sıcaklığı (T_x), 746-766 K aralığında bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi değerleri Kissenger, Takhor ve Augis-Bennett metotları ile hesaplanmıştır. Sonuçta aktivasyon enerji değerlerinin PS05 numunesi dışında, katkı miktarının artışıyla beraber arttığı belirlenmiştir. Ayrıca ısıl kararlılık parametresi değerleri Mahadevan eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve PS01 numunesi en kararlı numune olarak bulunmuştur.

The Effect of PbO and Se in Different Ratios on Thermal Properties of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x BSCCO Glass Ceramic System

Abstract

In this study, thermal properties of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (BSCCO) doped PbO and Se in different ratios has been investigated. The glass transition temperature (T_g) , the temperature of crystallization initiation (T_c) and the peak temperature of crystallization peak (T_x) values according to DTA measurements were obtained as 733-749 K, 739-759 K and 746-766 K, respectively. The thermal properties of the samples were determined by Differential Thermal Analysis (DTA). The activation energy values were estimated by using the Kissenger, Takhor, and Augis-Bennett methods, and found to increase with the increasing the amount of incorporation, except PS05 sample. In addition, the thermal stability parameters were calculated by using Mahadevan equality. The PS01 sample is found to be the most stable sample according to the calculations.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Cam, uygun hammadde karışımlarının yüksek sıcaklıklar kullanılarak eriyik haline getirilmesi sonrasında da bu eriyiğin oda sıcaklığına ani bir biçimde soğutulmasıyla elde edilen yarı kararlı malzemelerdir. Camların kullanım amacına bağlı olarak ani soğutma hızı değiştirilebilir. İsıl işlemin ve camı oluşturan bileşim koşullarının uygun olarak seçilmesi ile gözeneksiz camdan ince taneli ve düzenli dağılmış kristaller içeren seramik malzemelerin üretimi mümkündür. Farklı mühendislik uygulamaları için geliştirilmiş pekçok cam seramik malzeme, sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılmaktadır [1-5]. Günümüzde cam seramik malzemeler uzay ve havacılık, elektronik sanayisinde, malzeme kaplama teknolojisinde, tıpta ve süperiletken malzeme üretiminde kullanılmaktadır [6-12]. Ayrıca, düşük ısıl genleşme ve yüksek şeffaflık özellikleri taşıyan cam seramikler lazer uygulamalarında pencere olarak kullanılabilmektedir [13].

Camdan-seramikler (BSCCO), metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı olup kullanım alanlarına göre metallerden daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Bu

avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sünekliliklerinin düşük olması, kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, cam-seramik malzemelerde farklı cam yapıcı malzemeler (PbO, V₂O₅, Ag, Se vs.) kullanarak yapının geliştirilmesiyle ısıl özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir.

Bu çalışmada, cam-seramik üretim metodu kullanılarak hazırlanan düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik özelliği gösteren Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (BSCCO-2212) sistemine PbO ve Se katkılaması yapılarak nihai ürünün yüksek sıcaklıktaki ısıl özellikleri belirlenmiştir. PbO ve Se farklı oranlarda BSCCO sistemi içine dâhil edilmiş ve DTA cihazı ile elde edilen grafiklerden, farklı hesaplama yöntemleriyle ile aktivasyon enerji ve ısıl kararlılık değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, katkılamanın camlaşma üzerindeki etkileri belirlendikten sonra numunelerin kristalleşme kinetikleri de araştırılmıştır. Özellikle kristalleşme kinetikleri camlarda kristal büyümesi sürecinde büyük önem arz etmektedir.

2. MALZEME VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

BSCCO-2212 sisteminde PbO ve Se katkılanmış numuneler hazırlamak için % 99,9 saflıkta Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO, PbO ve Se kullanılmıştır. Söz konusu başlangıç maddeleri BSCCO-2212 bileşimini oluşturabilmek için 2212 stokiyometrik oranlarında biraraya getirilerek agat havan içine yerleştirilmiş ve homojen bir karışım elde edebilmek için bir saat süreyle öğütülmüştür. Sonra, elde edilen toz karışım alümina potaya konularak 1100 °C'de 90 dakika fırın içinde bekletilerek ergimesi sağlanmıştır. Eriyik daha sonra fırından alınarak hızlı bir şekilde önceden sıvı azot ortamında soğutulmuş bakır plakanın üzerine dökülüp aynı şekilde soğutulmuş bir başka bakır plakayla preslenmiştir. Bu işlemlerin hızlı ve soğuk ortamda yapılmasının sebebi bölgesel kristalleşmeyi engellemektir. Aksi takdirde numunelerde kısmi kristalleşme gerçekleşecek ve tam amorf olmayan numuneler ortaya çıkacaktır. Soğuma hızının, cam oluşumu ve kristalleşme kinetikleri üzerine büyük bir etkisi bulunduğundan farklı soğutma metotları kullanılmaktadır. Fakat hangi yöntem kullanılırsa kullanılısın hızlı soğutma çok önemlidir. Bahsedilen bütün bu işlemlerden sonra yaklaşık 0,5-0,8 mm kalınlığında siyah renkli parlak camlar üretilmiştir. Her bir numune stokiyometrik katkı oranına bağlı olarak adlandırılmıştır (Çizelge 1). Elde edilen bu cam numunelerin ısıl özelliklerini belirlemek için SII7300 Exstar model DTA cihazı kullanılmıştır. Analizler azot gazı ortamında, farklı ısıtma hızları (β = 5, 10, 15 ve 20 K.dk⁻¹) altında gerçekleştirilmiştir.

Numune	Se	PbO	Katkı Oranları (%)
PS0	0	0	0
PS01	0,03	0,07	0,1
PS03	0,09	0,21	0,3
PS05	0,15	0,35	0,5

Cizelge 1. Numunelerin isimlendirilmesi (Name of Samples)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x bileşimine farklı molar oranlarda (% 0,1, % 0,3, % 0,5) PbO ve Se katkısı yapılarak DTA ölçümleri yapılmıştır. Katkısız numune için farklı ısıtma hızlarında ki DTA eğrisi Şekil 1' de gösterilmiştir. 746 K'de ortaya çıkan ilk ekzotermik pik, kristalleşme pik (T_x) sıcaklığıdır. Ekzotermik piklerinin, ısıtma hızının artışı ile beraber daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıktıkları görülmüştür. Artan ısıtma hızıyla beraber kristalleşme eğrisinin en üst noktasının artması yüzünden, çekirdeklenme olayının geciktiği düşünülmektedir [14]. Isıtma hızı arttığında numune çekirdeklenmeye başlaması gereken sıcaklıkta yeterince kalamamakta ve sonuçta çekirdeklenme daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca, artan ısıtma hızıyla beraber kristalleşme eğrisinin hem boyunda hem de genişliğinde artma gerçekleşmektedir. Bu olay sistemin çekirdeklenme oranı ile ilgili olup cam seramik malzemelerde beklenen bir olgudur. Zira ısıtma hızının yavaş olduğu durumlarda çekirdeklenme tesir kesitinin sayısı artmakta dolayısıyla kristalleşme için gerekli olan enerji daha düşük sıcaklılarda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca hızlı ısıtma oranlarında (20 K/dk) çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı çok hızlı geçileceğinden kristalleşme eğrisinin boyunda ve genişliğinde artma eğilimi olmuştur. Cam geçiş sıcaklığı (T_g) 733 ile 749 K arasında, kristalleşmeye başladığı sıcaklık (T_c) 739 ile 759 K arasında, kristalleşme pikinin en üst noktasının sıcaklığı ise 746 ile 766 K arasında hesaplanmıştır. İlaveten T_c , T_x ve T_g değerlerinin artan ısıtma hızıyla beraber arttığı görülmüş ve bu değerlerden faydalanarak ΔT (T_c - T_g) değeri de hesaplanmıştır. Katkılama oranları ve ısıtma hızlarına göre hesaplanan T_c , T_g , T_x ve ΔT değerleri Çizelge 2' de sunulmuştur.



Şekil 1. PSO numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri (DTA curves of the PSO sample at different heating rate.)

Numune	Isıtma hızı (β) (K/dk)	$T_g(\mathbf{K})$	$T_x(\mathbf{K})$	T_{c} (K)	$\Delta T \left(T_c \text{-} T_g \right)$
					(K)
	5	734	746	740	6
PS0	10	742	755	749	7
	15	747	762	755	8
	20	749	765	757	8
	5	733	746	740	7
PS01	10	736	756	749	13
	15	744	762	756	12
	20	745	765	759	14
	5	733	747	740	7
PS03	10	741	755	750	9
	15	744	762	753	9
	20	747	764	757	10
	5	735	745	739	4
PS05	10	738	755	748	10
	15	742	761	753	11
	20	743	766	758	15

Çizelge 2. Numunelerin kristalleşme parametreleri (Crystallization parameters for the samples)

Ölçümler DTA kullanılarak 5-20 K dk⁻¹ arasındaki sıcaklıklarda dört farklı ısıtma hızında yapılmış ve aktivasyon enerjisi Kissenger teorisi kullanılarak hesaplanmıştır [15]. Kissenger bağıntısı;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\chi}^{2}}\right) = -\left(\frac{E_{a}}{RT_{\chi}}\right) + C \tag{1}$$

Bu eşitlikte β ; ısıtma hızı, T_x ; kristalleşme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığı, R; gaz sabiti ve E_a ; kristalleşme aktivasyon enerjisidir. Şekil 2' de Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x cam seramik numunenin ln(β/T_x^2)'ye karşı

 $1000/T_x$ grafiği gösterilmektedir. ln(β/T_x^2)'ye karşı $1000/T_x$ grafiğinin eğimi Kissenger eşitliğine göre kristalleşme için gerekli aktivasyon enerjisini vermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda PbO ve Se katkısının artmasıyla beraber aktivasyon enerjisinin PS03 numunesine kadar arttığı, PS05 numunesinde ise azaldığı görülmüştür (Çizelge 3).



Şekil 2. $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ örneğinin $ln(\beta/T_x^2)$ -1000/ T_x grafiği. ($ln(\beta/T_x^2)$ versus 1000/ T_x for $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ sample)

Kristalleşme için gerekli aktivasyon enerjisini hesaplamada kullanılan diğer bir eşitlik, Takhor eşitliğidir [16].

$$\ln\beta = -\frac{E_a}{RT_x} + C \tag{2}$$

Bu eşitlikte β ; ısıtma hızı, T_x ; kristalleşme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığı, R; gaz sabiti ve E_a ; kristalleşme aktivasyon enerjisidir. Şekil 3' de katkısız numunenin $ln(\beta)$ ' ya karşı $1000/T_x$ grafiği verilmiştir. Bu grafiğin eğiminden faydalanarak kristalleşme için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Takhor eşitliği ile yapılan hesaplamalar bire bir Kissenger eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalar ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 3. $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ örneğinin $ln\beta$ -1000/ T_x grafiği. ($ln\beta$ versus 1000/ T_x for $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ sample). Kristalleşme aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılan bir diğer eşitlikte Augis-Bennett eşitliğidir [17].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_x - T_0}\right) = -\frac{E_a}{RT_x} + \ln K_0 \tag{3}$$

Bu eşitlikte β ; ısıtma hızı, T_x; kristalleşme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığı, T₀; mutlak sıcaklık, R; gaz sabiti ve E_a; kristalleşme aktivasyon enerjisi, K_0 ; ise frekans faktörüdür.

Şekil 4' te katkısız numunenin $\ln\left(\frac{\beta}{T_x-T_0}\right)$ 'e karşı 1000/T_x grafiği sunulmuştur. Bu grafiğin eğimi kullanılarak kristalleşme aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Kissenger ve Takhor eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjisinde ki değişim Augis-Bennett eşitliği ile yapılanda da görülmüştür.



Şekil 4. $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ örneğinin $ln(\beta/(T_x-T_0))-1000/T_x$ grafiği. $(ln(\beta/(T_x-T_0))$ versus $1000/T_x$ for $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ sample).

Çizelge 3' de Kissenger, Takhor, Augis-Bennett eşitliklerine göre hesaplanan kristalleşme aktivasyon enerjileri verilmiştir. Aktivasyon enerjilerinin artan PbO ve Se katkısı ile beraber arttığı görülmektedir.

Numune	Kristalleşme Aktivasyon Enerjisi <i>E</i> _a (kj/mol)				
	Kissinger	Takhor	Augis-Bennett		
PS0	337,37	349,93	340,09		
PS01	339,20	351,80	341,90		
PS03	344,00	356,60	346,70		
PS05	318,60	331,20	321,30		

Cizelge 3. Numunelerin aktivasyon energileri (Activation energy of samples)

Cam seramiklerin ısıl kararlılıklarının belirlenmesi teknolojik uygulamalarda kullanımları açısından önemlidir [18]. Mahadevan tarafından ortaya konulan,

$$\Delta T = T_c - T_g$$

(4)

eşitliği numunenin camsı oluşumu hakkında önemli bilgiler verir [19]. Isıtma hızları bakımından değerlendirme yapıldığında ısıtma hızının artışı ısıl kararlılığın artışına yol açmaktadır. Bunun sebebinin, ısıtma hızının artışıyla beraber numunelerin camsı formdan yeni bir forma geçişinin gecikmesi olduğu düşünülmektedir. Zaten daha önce yapılan başka bir çalışmada ısıl kararlılık değerininin artışının çekirdeklenmeyi geciktirdiği belirtilmektedir [20]. Ayrıca, bu çalışmada yapılan DTA ölçümleri sonucunda da ekzotermik eğrilerinin en üst noktasının ısıtma hızıyla arttığı belirtilmiştir. Buradan kristallenme aktivasyon enerjisi hesaplamaları ile ısıl kararlılık hesaplarının uyumlu olduğu söylenebilir.

Isıl kararlılığı belirlemede kullanılan bir diğer eşitlikte Saad ve Poulain [21] tarafından ortaya konulan eşitliktir;

$$S = (T_c - T_g)(T_x - T_c)/T_g$$
(5)

Bu eşitlikte T_c ; kristallenmenin başladığı sıcaklık, T_g ; cam geçiş sıcaklığı ve T_x ; kristallenme eğrisinin en üst noktasının sıcaklığıdır. Mahadevan eşitliğinde olduğu gibi Saad ve Poulain eşitliğinde de ısıtma hızının artışıyla ısıl kararlılık artmıştır. Aynı zamanda, her iki eşitlik için de değerler arasındaki fark arttıkça numunenin kararlılığı da artmaktadır. Isıl kararlılıklar karşılaştırılırken ısıtma hızlarındaki artışa bağlı olarak ısıl kararlılıkların değişimine bakılmıştır. Numunelerin ısıl kararlılık değerleri her iki eşitlik için de Çizelge 4' te gösterilmiştir.

Numuneler	Isıtma hızı (β) (K/dk)	$\Delta T(T_c - T_g)$ (K)	<i>S</i> (K)
	5	6	0,048
	10	7	0,056
PS0	15	8	0,074
	20	8	0,085
	5	7	0,057
	10	13	0,120
PS 01	15	12	0,097
	20	14	0,113
	5	7	0,062
	10	9	0,060
PS03	15	9	0,108
	20	10	0,096
	5	4	0,033
	10	10	0,095
PS05	15	11	0,119
	20	15	0,162

Çizelge 4. Numunelerin ısıl kararlılık değerleri (Thermal stability results of the samples)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada BSCCO sistemine farklı oranlarda PbO ve Se katkılanmasıyla ısıl özelliklerin nasıl etkilendiği incelenmiştir. Isıl özellikler incelenirken DTA grafiklerinden faydalanılmıştır.

Çizelge 1' de görüldüğü gibi, artan ısıtma hızıyla beraber kristalleşme sıcaklığı değerleri de artmaktadır. Bu durum ısıtma hızının artışının numunenin camsı yapıdan kristalli yapıya geçişini geciktirdiğini yani numunenin atomik yapı bakımından daha düzensiz halde kaldığını göstermektedir.

PbO ve Se katkı oranın artmasıyla birlikte atomlarının yeniden düzenlenmesi ve kristal örgüde yer alan komşu atomların bağlanma mesafesinde meydana gelen değişiklikten dolayı kristalleşme aktivasyon enerji değerlerinin arttığı düşünülmektedir. Bu artış PS05 numunesine kadar devam etmiş ancak PS05 numunesinden sonra azalmıştır. Bunun sonucunda, PS05 numunesin daha kararsız olduğu düşünülmektedir. Cam-seramik numunelerde aktivasyon enerjisinin azalması termodinamik açıdan daha bir kararsızlık anlamı taşımaktadır [22].

Isıl analizler sonucunda hem Mahadevan eşitliğine hem de Saad ve Poulain eşitliğine göre ısıtma hızının artışıyla beraber ısıl kararlılığın da arttığı görülmüştür. Bunun BSCCO sisteminde PbO ve Se konsantrasyonunun artmasıyla bağlanma enerjisinin etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Askeland, D.R., "The Science and Engineering of Materials". I. Edition, Van Nastrand Reinhold (International) Co. Ltd., Printed in Hong Kong, 1988.
- [2] Omar, A. A., El-Shennawi, A.W.A., and El Ghannam, A.R., "Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics", Journal of Mat. Sci., 26, 6049-6056, 1991.
- [3] Mc Millan, P.W., "Non-metallic Solids, Glass-ceramics", 2nd Edition, Academic Press, London, 1979

- 97
- [4] Holland, W. Beall, G., "Glass-Ceramic Technology", The American Ceramic Society Ohio, 2002.
- [5] Koralay, H., Hicyilmaz, O., Cavdar, S., Asikuzun, E., Tasci, A.T., Ozturk, O., "Effect of Zn Content on Microstructure and Mechanical Performance in Bi_{1.8}Sr₂Ca₂Cu_{3.2-x}Zn_xO_{10+δ} Glass Ceramic", J. Mat. Sci.: Mat. in Elect. 25, 3116-3126, 2014.
- [6] Stanton, K.T., O'Flynn, K.P., Nakahara, S., Vanhumbeeck, J.F., Delucca, J.M., Hooghan, B., "Study of The Interfacial Reactions Between a Bioactive Apatite–Mullite Glass-Ceramic Coating and Titanium Substrates Using High Angle Annular Dark Field Transmission Electron Microscopy", J. Mater. Sci. Mater. Med. 20 (4) 851–857, 2009
- [7] O'Flynn, K.P., Stanton, K.T., "Optimisation of The Enamelling of an Apatite–Mullite Glass-Ceramic Coating on Ti₆Al₄V", J. Mater. Sci. Mater. Med. 22 (9) 2035–2044, 2011.
- [8] Stanton, K., Hill, R., "The Role of Fluorine in The Devitrification of SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅-CaO-CaF₂ Glasses", J. Mater. Sci. 35 1911–1916, 2000.
- [9] Karasu B., Ay N., "Cam Teknolojisi", Millî Eğitim Yayınları, Ankara 2000.
- [10] Karasu B., Bereket O., Biryan E., and Şanoğlu D:, "Latest Developments in Glass Science and Technology", El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2017 (İncelemede).
- [11] Yılmaz R., Karasu B., "Havacılık ve Uzay Endüstrisinde Kullanılan Camlar", Şişecam Teknik Bülten, 2017 (İncelemede).
- [12] Karasu B., Yanar A.O., Pirangil S.E., Ak G., Erdoğan O., Kartal S., "Metalik Camlar" Şişecam Teknik Bülten, 2017 (İncelemede).
- [13] Kevin P. O'Flynn, Kenneth T. Stanton, "Laser Sintering and Crystallization of a Bioactive Glass-Ceramic", Journal of Non-Crystalline Solids, 360, 49–56, 2013.
- [14] Arslan, A., Koralay, H., Çavdar, Ş., Günen, A., "Crystallization Kinetic Studies on Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr2Ca₂Cu_{3-x}Sn_xO_δ Glass-Ceramic by Using Non-Isothermal Technique" Journal of Non-Crystalline Solids, 358 (9) 1190 – 1195, 2012
- [15] Kissinger, H. E.. "Reaction Kinetics by DTA" Anal. Chem. 29, 1702, 1957.
- [16] Takhor, R.L., "Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses". The American Ceramics Society, Ohio, 166-172, 1972.
- [17] Augis, J.A. and Bennett, J.D., "Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method", J. Thermal Anal., 13 (2): 283-292, 1978.
- [18] Fengnian W., Sheng L., Ziyuan C., Hongting L., Sanxi H., Yunlong Y., "Local Structure Characterization and Thermal Properties of P₂O₅MgONa₂OLi₂O Glasses Doped with SiO₂", Journal of Molecular Structure, 1118, 42-47, 2016
- [19] Mahadevan, S., Giridhar, A., Singh, A.K., "Studies on Some GeSeTe Glasses", J. Non-Cryst. Solids, 103, 73, 1988.
- [20] Santos, F.A., Delben, J.R.J., Delben, T., Andrade, L.H.C., Lima, S.M., "Thermal Stability and Crystallization Behavior of TiO₂ Doped ZBLAN Glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 357, 2907–2910, 2011

- [21] Saad M., Poulain M., Mat. Sci. Forum, 5, 105-12 1985
- [22] Matheis, D.P., Misture, S.T., and Snyder R.L., "Phase Formation and Growth Mechanism in Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ Glass Ceramic", Physica C, 207, 134-142, 1993.