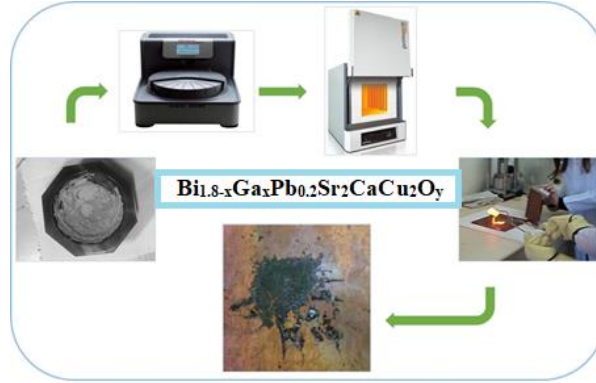


## Investigation of Thermal Properties of $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Glass Ceramics



Şükrü ÇAVDAR\*<sup>1</sup>, Durak BULUT<sup>2</sup>, Selçuk İZMİRLİ<sup>2</sup>, Neslihan TURAN<sup>1</sup>, Haluk KORALAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gazi University Faculty of Science, Department of Physics, 06500, Yenimahalle/ANKARA

<sup>2</sup>Gazi University, Graduate School of Natural and Applied Sciences. Advanced Technologies, 06500, Yenimahalle/ANKARA

### Graphical/Tabular Abstract

#### Article Info:

Research article  
 Received: 13/01/2022  
 Revision 05/02/2022  
 Accepted: 07/02/2022

#### Highlights

\*Crystallization kinetics of  $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  glasses studied.  
 • Activation energies calculated using Kissinger and Augis-Benett models *k*

This article presents the variation in the thermal properties of Bi-Ga partial substitution in  $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (BSCCO) glass ceramic structures. The experimental steps of BSCCO glass ceramic samples are specified. The samples were produced with Bi-Ga partial substitution at different ratio using the melt casting method. Thermal properties were analyzed using the differential thermal analysis (DTA) method. The mass gain in the samples was investigated by the thermogravimetric analysis (TGA) method.

. **Figure 1** Schematic representation of experimental processes of  $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  samples

**Purpose:** The aim is to examine the effect of Bi-Ga partial substitution on the thermal properties of the BSCCO glass ceramic structure.

**Theory and Methods:** First, the heat treatment stage of the powder samples was specified. Then, the process of transforming the molten material into glass was performed (Figure 1). Finally, the effect of partial substitution ratio of Ga in the  $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  on thermal properties using DTA and TGA measurements.

**Results:** In the DTA curves of all samples, it is seen that as the heating rate is increased, it shifts to the high temperature regions at the glass transition temperature and crystallization temperature. Avrami parameters were calculated for each sample using the crystallization peaks in the DTA curves. The Avrami parameters of samples were calculated as 3,45; 2,82; 2,25 and 2,58 for A, B, C and D respectively. Compared to the A, the activation energy of the B increased by 1-2 kJ/mol, but this energy level started to decrease as the substitution ratio increased. When the graphs are examined for all samples, it is seen that the crystallization rate increases with the increase in the substitution ratio.

**Conclusion:** Since the required energy range for crystallization will be lower at low temperatures, there will be sufficient time for nucleation. However, as the higher heating rates are increased,

### Keywords

DTA/TGA,  
Glass Ceramics,  
Avrami parameter,  
Thermal properties

the required energy range is exceeded rapidly and there will be no time required for nucleation, and the crystallization temperature will increase proportionally. Volumetric nucleation from the surface inwards in all samples shows that the surface nucleation is more dominant than the volumetric nucleation as the substitution ratio increases. It can be said that samples with high energy level are thermally more stable than samples with low energy levels.

GU J Sci, Part C, 7(xx): 4xx-4xx (20xx)



Gazi Üniversitesi

**Fen Bilimleri Dergisi**  
PART C: TASARIM VE TEKNOLOJİ



<http://dergipark.gov.tr/gujsc>

## Bi<sub>1,8-x</sub>Ga<sub>x</sub>Pb<sub>0,2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> Cam Seramiklerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Şükürü ÇAVDAR<sup>\*1</sup>, Durak BULUT<sup>2</sup>, Selçuk İZMİRLİ<sup>2</sup>, Neslihan TURAN<sup>1</sup>, Haluk KORALAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, ORCID 0000-0001-6079-7048, 06500, Yenimahalle/ANKARA

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler ABD., 06500, Yenimahalle/ANKARA

### Öz

Bu çalışmada,  $x = 0; 0,025; 0,1; 0,2$  oranlarında Bi-Ga kısmi yer değiştirmesinin, Bi<sub>1,8-x</sub>Ga<sub>x</sub>Pb<sub>0,2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> yapısının termal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel çekirdeklenme oranları, sıcaklığın ve kısmi yer değiştirmenin bir fonksiyonu olarak Avrami parametreleri kullanılarak çekirdeklenme teorisi açısından analiz edilmiştir. Bi<sub>1,8-x</sub>Ga<sub>x</sub>Pb<sub>0,2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> yapısında birinci kristallenme piki için aktivasyon enerji değerleri, izotermal olmayan Kissinger, Takhor ve Augis-Bennet yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Bi-

### Makale Bilgisi

Araştırma makalesi  
Başvuru: 13/01/2022  
Düzeltilme: 05/02/2022  
Kabul: 07/02/2022

## Anahtar Kelimeler

DTA/TGA,  
cam seramik,  
Avrami parametresi,  
Termal özellikler

## Keywords

DTA/TGA,  
Glass Ceramics,  
Avrami parameter,  
Thermal properties

Ga kısmi yer değiştirmesinin, kütle değişim mekanizmasındaki etkisi oksijen gazı akışında incelendi.

## Investigation of Thermal Properties of $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Glass Ceramics

### Abstract

In this study, the effect of Bi-Ga partial substitution at  $x = 0,0; 0,025; 0,1; 0,2$  on the thermal properties of the  $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  structure. Experimental nucleation ratios were analyzed in terms of nucleation theory using Avrami parameters as a function of temperature and partial displacement. The activation energies of the first crystallization peak in the  $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  structure were calculated using non-isothermal Kissinger, Takhor and Augis-Bennet methods. By using the thermogravimetric analysis (TG) method, the effect of Bi-Ga partial substitution on the mass change mechanism was investigated in oxygen gas flow.

## 1. GİRİŐ (INTRODUCTION)

Camlar izotropik, homojen, Őeffaf ve kimyasallara dirençli ancak kırılğan sert maddelerdir. Camların atom dizilimleri, kristallerde olduğu gibi uzun mesafe düzeni değil, aksine kısa mesafe dizilim sergiler. Camların atomik ve moleküler yapı birimleri kristallerle aynı olmalarına rağmen bu birimler düzenli değildirler [1]. Camların atomik düzeni, kristal yapıdaki gibi 10 nm'den büyük olmadığından ve rastgele yerleŐmiş düzende olduklarından x-ışınları kırınım deseni incelendiğinde  $2\theta=30^\circ$  civarında geniŐ bir tepe gözlemlenir. Camın Őeffaflık özelliği de tanecik sınırlarının olmamasından kaynaklanmaktadır [2].

Cam seramik malzemeler; uzay ve havacılık sanayisinde, elektronik sanayisinde, malzeme kaplama teknolojisinde, medikal uygulamalarda, inŐaat sektöründe, süperiletken malzeme üretiminde kullanılır [3-7]. Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerin üretiminde baŐta olmak üzere, çeŐitli malzemelere kıyasla korozyon ve aşınma dayanımı, üstün darbe direnci ve tokluk özelliklerinden dolayı pek çok alanda tercih edilmektedirler.

Cam seramik malzeme üretiminde en yaygın kullanılan yöntem katı hal tepkime, sol jel ve eritme döküm yöntemleridir. Eritme döküm yöntemi yapı içerisindeki gözenekleri azaltarak yüksek yoğunlukta homojen örneklerin hazırlanmasına olanak sağlamaktır. Böylece parçacıklar arası bağlantılar artmakta ve var olanlar kuvvetlenmektedir. Bunun sonucunda da örneklerin elektriksel, yapısal ve mekanik özellikleri değişmektedir. BaŐka bir avantajı da farklı Şekil ve büyüklükte örnek hazırlanabilmesidir. Bu yöntemde en önemli nokta, yüksek sıcaklıklarda pota ile üretilen madde arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonları önlemek için genellikle yüksek erime sıcaklığına sahip platin krozeler kullanılmaktadır [8].

Cam seramik yapılardan BSCCO sisteminin genel formülü,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$  şeklindedir.  $n=1, 2, 3$  değerleri kullanılarak elde edilen sistemler Bi, Sr, Ca ve Cu elementlerinin alt indisleri kullanılarak sırasıyla 2201, 2212 ve 2223 kristalografik yapı olarak tanımlanırlar. Cam seramik üretim yöntemi kullanılarak BSCCO (Bi-Sr-Ca-Cu-O) yapısı üzerine gerçekleştirilen ilk çalışma Komatsu ve arkadaşları tarafından 1988 yılında yapılmıŐtır [9]. BSCCO yapısı cam örnek elde etmeye uygun ve basit bir sistemdir. Ancak, BSCCO cam seramik üretilirken, baŐlangıç malzemelerin stokiyometrik oranlı karıŐımları, hazırlama metotları, sinterleme sıcaklığı ve süresi göz önünde bulundurulmalıdır.

Ga'nın sırasıyla 0.62 Å ve 0.81 Å iyonik yarıçaplı Ga 3+ veya Ga 1+ durumunda veya bunlar arasındaki durumda olabileceğine inanılmaktadır. BaŐlangıç bileŐiminde Ga + 3'ün kullanıldığı varsayılsa, Ga'nın değerlik durumu, ısıl işlem sırasında meydana gelen faz geçiŐleriyle deęiŐebilir, bu da cam seramik malzemenin özelliklerini doğal olarak etkileyebileceği ifade edilmektedir [10]. Aksan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, BSCCO malzemelerde Ga katkısı veya kısmi yer değiştirme de, galyumun cam yapıcı iyon olarak hareket ettiği belirlenmiŐtir. Bu çalışmada, Bi-Ga kısmi yer değiştirmesinin manyetik özellikleri üzerindeki olumlu etkisini ve kritik akım yoğunluğuna etkisi incenmiŐtir [11]. Dimesso ve ark.  $\text{BiSrCaCu}_2\text{Ga}_x\text{O}_y$  sisteminde wisker yapılarının üretimini ve büyüme mekanizmasını araŐtırdı. Cam

malzemelerin termal özelliklerinin Ga konsantrasyonuna bağlı olduğu bulundu. Wisker yapılarının sadece 855 °C'de ısıtılma işlemi görmüş  $x = 0.6$  malzemede üretildiğini gösterdiler [12]. Balcı ve arkadaşları, BSCCO nun farklı fazları için, farklı oranlarında Pb ve  $Ga_2O_3$  katkısı için oksitlenme mekanizmalarını incelemiş ve optimum oksitlenme sıcaklığını araştırmışlardır [13].

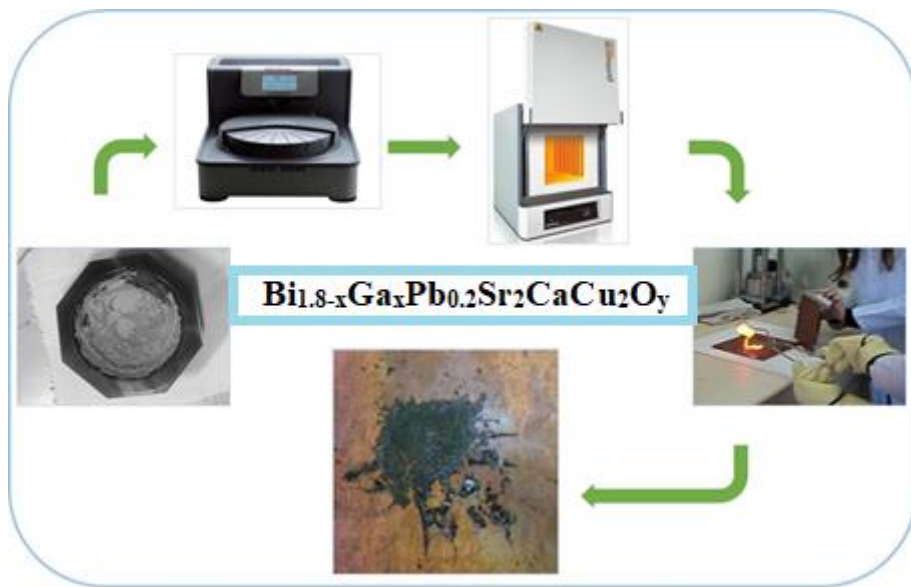
Bu çalışmada; eritme döküm yöntemi kullanılarak Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranı  $x = 0; 0,025; 0,1; 0,2$  olan  $Bi_{1,8-x}Ga_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$  cam örnekler hazırlanmıştır.  $x = 0; 0,025; 0,1; 0,2$  kısmi yer değiştirme oranlarına sahip örnekler sırasıyla A, B, C, ve D olarak isimlendirilmiş ve kısmi yer değiştirmelerin termal özellikler üzerine etkisi DTA yöntemi ile kristalleşme ve çekirdeklenme mekanizmalarına ait, Avrami parametresi incelenmiştir. Kristalleşme aktivasyon enerjisi, Kissinger, Takhor ve Augis-Bennet yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. TGA yöntemi kullanılarak da örneklerdeki kütle değişimi, oksijen gazı akışında incelenmiştir.

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS & METHODS)

Bu çalışmada, malzeme üretimi açısından nispeten diğer yöntemlerden daha kolay ve işlem basamakları kontrol edilebilen bir yöntem olan eritme döküm ile cam üretimi seçilmiş ve BSCCO malzemelerinin hazırlanışı hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

### 2.1. Örnek Hazırlama

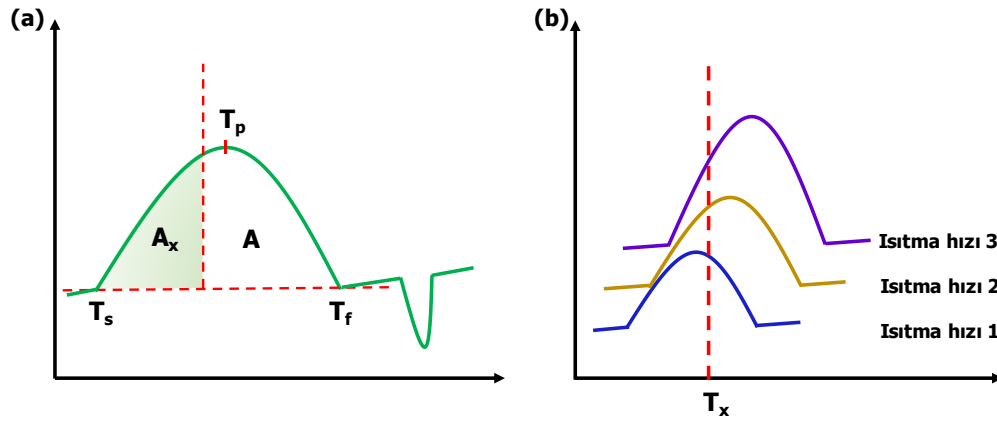
$Bi_{1,8-x}Ga_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$  cam yapı içerisinde  $x=0; 0,025; 0,1; 0,2$  oranlarında Bi-Ga kısmi yer değiştirme yapılacak örnekleri hazırlamak için, yüksek saflıkta (%99.99)  $Bi_2O_3$ , PbO,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ga_2O_3$  ve CuO tozları hassas terazide stokiyometrik oranlarda tartıldı ve agat havanda öğütüldü. Toz örnekler yüksek ısıya dayanıklı  $\alpha-Al_2O_3$  (alümina) potalara konularak, ortalama ısıtma hızı  $20 Kdk^{-1}$  olacak şekilde 1373 K'ye kadar kül fırında ısıtıldı, 1373 K de 10 dk bekletilen örnekler, fırın sıcaklığı 1423 K'ye çıkarılarak 150 dk bekletildi ve eriyik örnekler elde edildi. Eriyik hale getirilen örnekler, fırından alınarak örneklerin kristalleşmesini önlemek için önceden soğutulmuş iki bakır plakanın arasına dökülerek hızlı soğutma yapıldı. Bu işlemler sonucunda, kalınlığı yaklaşık 0.5-0.8 mm olan siyah cam numuneler elde edildi (Şekil 1).



Şekil 1.  $Bi_{1,8-x}Ga_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$  örneğini üretmek için kullanılan işlem basamakları

## 2.2. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemi ile malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak, kristalleşme sıcaklıkları, çekirdeklenme, cam geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, bozulma, entalpi, entropi gibi parametreler hesaplanabilir. Elde edilen örnekler üzerindeki kinetik çalışmalar, izotermal olmayan teknikle EXSTAR 1200 DTA/TG cihazı kullanılarak yapıldı. Örneklerin  $\beta = 5, 10, 15, 20 \text{ K dk}^{-1}$  ısıtma hızlarında alınan DTA eğrileri kullanılarak, kristalleşme ve çekirdeklenme mekanizmalarına ait, avrami parametresi, üç farklı yöntemle kristalleşme aktivasyon enerjisi değerleri, TGA yöntemi ile de, oksijen gazı akışı altında örneklerdeki kütle kazancı hesaplanarak, Bi-Ga kısmi yer değiştirmesinin etkisi incelendi. Şekil 2a da tipik DTA eğrisi görülmektedir. DTA eğrilerinde malzemelerin özelliklerine bağlı olarak, ısıtılmasıyla endotermik veya ekzotermik reaksiyona karşılık gelen pikler oluşabilir. Bu pikler yardımıyla örneğin sıcaklık parametreleri olan kristalleşmeye başladığı sıcaklık ( $T_s$ ), kristalleşme pik sıcaklığı ( $T_p$ ), kristalleşmenin bitiş sıcaklığı ( $T_f$ ) hakkında bilgi alınabilir. Şekil 2b incelendiğinde ısıtma hızlarına bağlı olarak ekzotermik pikin şiddetinin arttığı ve pik maksimum değerinin yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Bu kaymadan yararlanarak, Avrami parametresi, entalpi değişimi ve aktivasyon enerjileri hesaplanabilir [14].



Şekil 2. DTA Eğrileri a) Tipik DTA eğrisi b) Farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

### Avrami Parametresi

Elde edilen kristalleşme piklerinden faydalanılarak hesaplanan Avrami parametresi ( $n$ ), cam örneklerde kristal büyümesi hakkında önemli bilgiler verir. Hesaplamalar sonucunda elde edilecek olan  $n$  değerleri farklı kristalleşme mekanizmalarına karşılık gelir. Xie ve Gao'ya göre;  $n=1$ ; yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta,  $n=2$ ; hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta,  $n=3$ ; hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta,  $n=4$ ; hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutta, büyüme olduğu anlamına gelmektedir [15].  $n$  değerleri;

$$n = - \frac{d[\ln(-\ln(1-\phi))]}{d\ln(\beta)} \quad (1)$$

Eş. 1'deki Ozawa Eşitliği'nden hesaplanabilir [16]. Burada  $\beta$  ısıtma hızıdır ( $5, 10, 15, 20 \text{ K dk}^{-1}$ ). Dönüşüm oranı olarak adlandırılan  $\phi$  ise, Şekil 2'deki gibi farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme piklerinden keyfi olarak alınan ortak bir sıcaklık değerine kadar olan alanın ( $A_x$ ), pikin toplam alanına ( $A$ ) oranı ( $\phi=A_x/A$ ) şeklinde hesaplanabilir. Ayrıca Ozawa Eşitliği'ndeki  $\ln(-\ln(1-\phi))$  karşılık  $\ln\beta$  grafiğinin eğimi,  $n$  değerini verir [15].

### Aktivasyon enerjisi

Farklı ısıtma hızları ile ekzotermik pik sıcaklık değerlerindeki kaymalar aktivasyon enerjisi hesaplamalarında kullanılabilir [17]. Kristalleşme aktivasyon enerjisini hesaplamak için Kissinger, Takhor ve Augis-Bennet yöntemleri kullanılmıştır. Bu üç yöntem de Johnson-Mehl-Avrami eşitliği esas alınarak geliştirilmiştir [18]. Hazırlanan örneklerin aktivasyon enerjileri Kissinger yöntemi ile;

$$\frac{d\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır [19,20]. Burada  $E_a$ , aktivasyon enerjisi, R gaz sabitidir ( $R=8,314$  j/molK).  $\ln(\beta/T_p^2)$  nin  $1000/T_p$ 'ye karşılık grafiğinin eğimi aktivasyon enerjisine eşit olacaktır.

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için diğer bir yöntem ise Takhor yöntemidir. Takhor'a göre aktivasyon enerjisi;

$$\frac{d\ln(\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{E_a}{R} \quad (3)$$

eşitliği ile hesaplanır [21]. Burada da  $\ln\beta$ 'nin  $-(1000/T_p)$ 'ye karşılık gelen doğrunun eğimi Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisini vermektedir.

Diğer bir aktivasyon enerjisi hesaplama yöntemi ise Augis-Bennet'tir. Bu yöntemde göre aktivasyon enerjisi ise;

$$\frac{d\ln\left(\frac{\beta}{T_p-T_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (4)$$

eşitliği ile hesaplanır [22]. Buradaki  $T_0$  mutlak sıcaklıktır. Bu yöntemde de  $\ln(\beta/(T_p-T_0))$ 'nin  $(1000/T_p)$ 'e karşılık gelen doğrunun eğimi aktivasyon enerjisini vermektedir.

### 2.3. Termogravimetrik Analiz

TGA'da, örneğin ısıtılması ya da sabit bir sıcaklıkta tutulması sırasında kütledeki değişiklikler, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Ölçümlerde kütle değişiklikleri örnekte oluşan buharlaşma, süblimleşme, ayrışma, oksitlenme, gaz alışıverisi gibi olaylar ile oluşan ekzotermik veya endotermik reaksiyonların sonucunda oluşabilir.

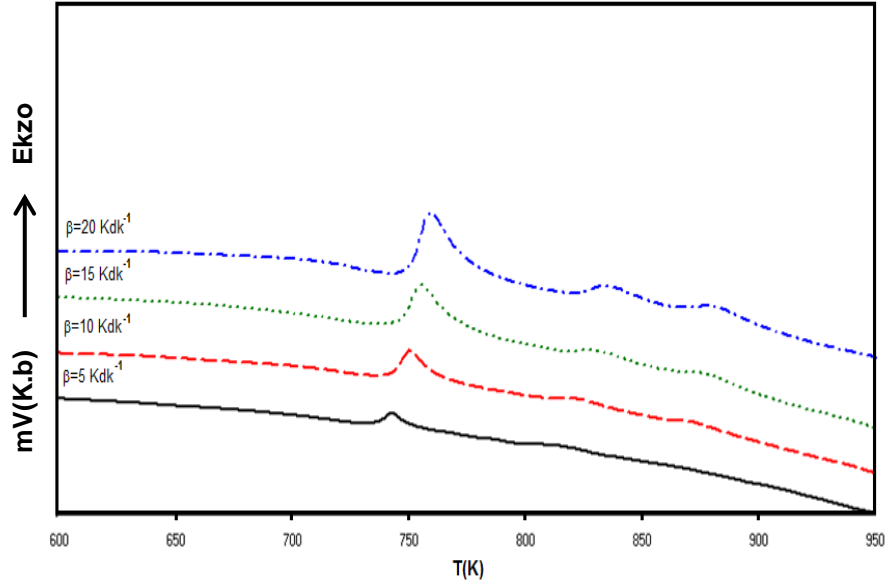
Toplam kütle kazancı TGA eğrisinin maksimum olduğu değer ile minimum olduğu değer arasındaki farktır. Malzemeye ait birim sıcaklık başına kütle kazancı ( $\Delta m/\Delta T$ ), birim zamanda kütle kazancı ( $\Delta m/\Delta t$ ) olarak hesaplanabilir. Eğer malzemede kütle artışı söz konusu ise ve bu kütle artışının oksitlenmeden kaynaklandığı biliniyorsa; birim sıcaklık ve oksijen atomu başına kütle kazancı ( $(\Delta m/\Delta T).m_{O_2}$ ), birim zaman ve oksijen atomu başına kütle kazancı da ( $(\Delta m/\Delta t).m_{O_2}$ ) olarak hesaplanabilir [13].

Bu çalışmada, 10-20 mg arasında A, B, C ve D yığın örneklerinin termal özellikleri, EXSTAR 1200 DTA/TG cihazı ile oksijen gazı akışı altında incelenmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS & DISCUSSION)

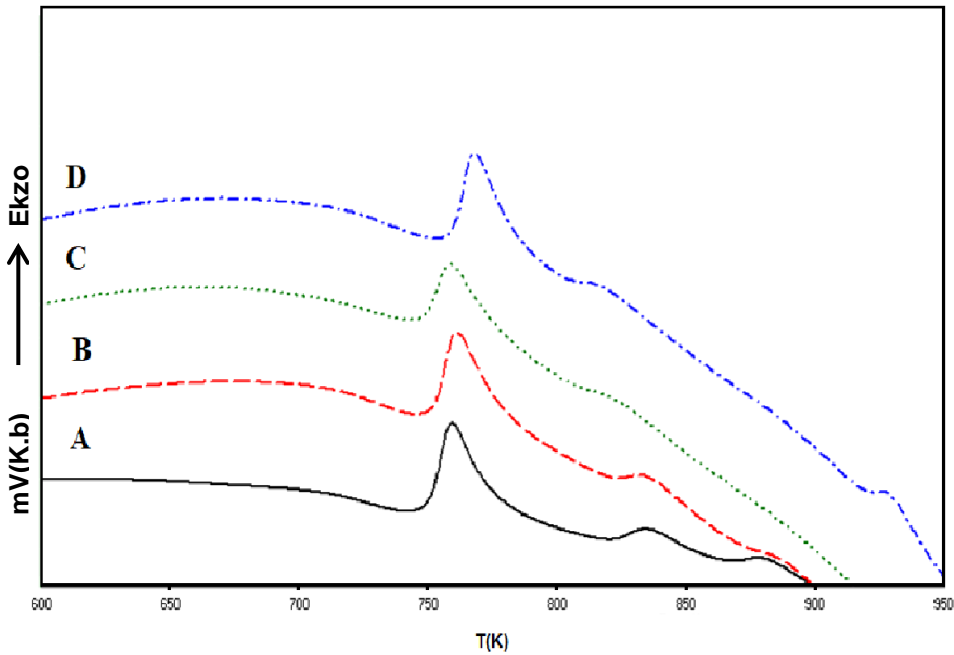
A örneğinin 5, 10, 15, 20 Kdk<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında alınmış DTA eğrileri Şekil 3'te görülmektedir. Isıtma hızı artırıldığında  $T_s$ ,  $T_p$ , pik genişliği ve pik yüksekliğinin arttığı görülmektedir. Bu artış, birim zamanda verilen yüksek miktardaki enerjinin örnek içerisindeki atomların hareketliliğini artırmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ısıtma hızları artırıldığında pik noktasının yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülür. Bu durumun, örneğin çekirdeklenme oranından dolayı kaynaklandığı söylenebilir. Yani, ısıtma

hızının düşük olduğu durumlarda enerji depolama süresi artacağından, örnekteki çekirdeklenme oranı da artacaktır. Bununla birlikte ısıtma hızı yüksek olduğunda ise çekirdeklenme için gerekli olan enerji süresi hızlı bir şekilde geçileceği için çekirdeklenme oranı azalacaktır. Böylece, örnekte kristalleşme için gerekli olan enerjinin daha yüksek sıcaklıklarda sağlanacağı ifade edilebilir.



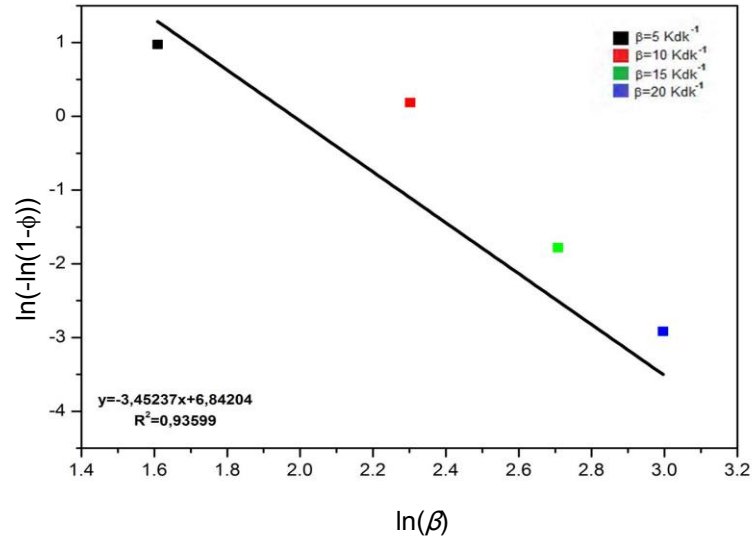
Şekil 3. A örneğinin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

A, B, C ve D örneklerinde meydana gelen kristalleşme pik sıcaklığının değişimini incelemek için örneklere ait  $20 \text{ Kdk}^{-1}$  ısıtma hızındaki DTA eğrileri Şekil 4'te görülmektedir. Burada, C örneğinde ihmal edilebilecek derecedeki küçük bir düşüş haricinde genel olarak yer değiştirme oranı arttıkça kristalleşme sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4. A, B, C ve D örnekleri için  $20 \text{ Kdk}^{-1}$  ısıtma hızında DTA eğrileri

DTA ölçümlerinden elde edilen kristalleşme pik sıcaklık değerleri kullanılarak hesaplanan Avrami parametresi, cam örneklerin kristalleşme sürecinde kristal büyümeleri hakkında bilgi verir. Eş. 1’de verilen Ozawa eşitliğine göre,  $\ln(-\ln(1-\phi))$ ’ye karşılık gelen  $\ln\beta$  grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi Avrami parametresini verir. A örneği için Avrami parametresi 3,45 (Şekil 5), B örneği için 2,82, C örneği için 2,25 ve D örneği için ise 2,58 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, A örneğinde hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutlu büyüme gerçekleşirken, B, C ve D örneklerinde ise hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutlu büyüme gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu da bize, Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranı arttıkça genel olarak yüzeysel çekirdeklenmenin hacimsel çekirdeklenmeden daha baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Ozawa yöntemine göre A örneği için  $\ln(-\ln(1-\phi))$ - $\ln\beta$  grafiği

A, B, C ve D örneklerine ait DTA eğrilerinden elde edilen termal parametreler Tablo 1’de görülmektedir. Isıtma hızının artmasıyla bütün örneklerin  $T_s$  ve  $T_p$  değerlerinin yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. B örneği hariç A, C ve D örneklerinde ısıtma hızıyla beraber pikin genişlediği, aynı ısıtma hızlarında örnekler birbiri ile kıyaslandığında B örneği hariç,  $T_s$ ,  $T_p$  değerleri yer değiştirme oranının artmasıyla artmaktadır.

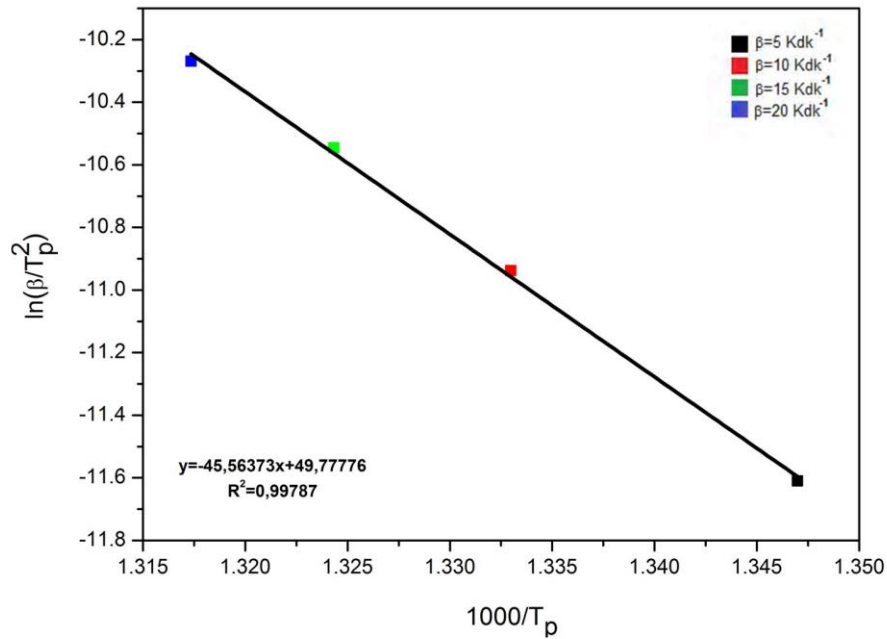
Bir örnekte kristalleşmenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan minimum düzeydeki enerji miktarına kristalleşme aktivasyon enerjisi denir. Tablo 1’de verilen DTA analiz sonuçları kullanılarak Kissinger, Takhor, Augis-Bennet yöntemleri yardımı ile A, B, C ve D örneklerine ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Örneklerin Kissinger yöntemine göre aktivasyon enerji değerleri Eş. 2 kullanılarak, DTA analiz sonuçlarına göre  $\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$  grafiği çizildiğinde, karşılık gelen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Grafiklerde dört ısıtma hızında da  $\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$  arasında lineer bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Kissinger yöntemi kullanılarak, Şekil 6’daki eğrilerin eğiminden A örneğinin aktivasyon enerjisi 378,83 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yine aynı yöntem ile B, C, D örneklerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla; 380,41; 365,60; 359,42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1. A, B, C ve D örnekleri için DTA eğrilerinden hesaplanan parametreler

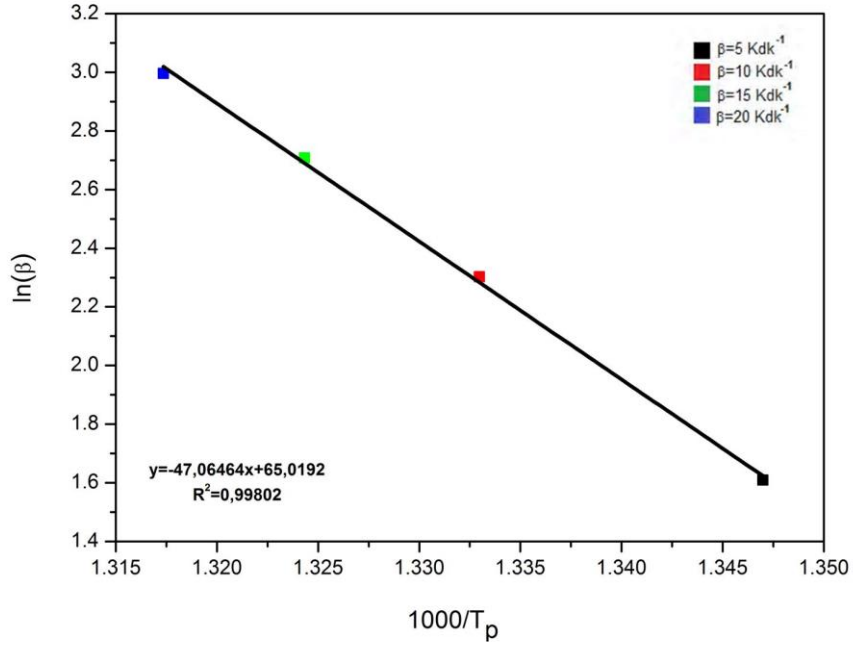


Örnekler	$\beta$ (Kdk <sup>-1</sup> )	T <sub>s</sub> (K)	T <sub>p</sub> (K)	$\phi=A_x/A$	Avrami Parametresi (n)
A	5	732,6	742,4	0,94	3,45
	10	738,3	750,2	0,40	
	15	739,8	755,1	0,11	
	20	742,4	759,1	0,02	
B	5	730,7	744,3	0,05	2,82
	10	740,2	751,8	0,16	
	15	745,2	756,6	0,70	
	20	746,6	761,1	0,93	
C	5	734,6	741,5	0,52	2,52
	10	738,8	749,0	0,14	
	15	743,6	754,4	0,06	
	20	745,0	758,7	0,02	
D	5	744,2	750,3	0,60	2,58
	10	749,2	757,6	0,09	
	15	752,0	763,8	0,09	
	20	754,9	768,0	0,02	



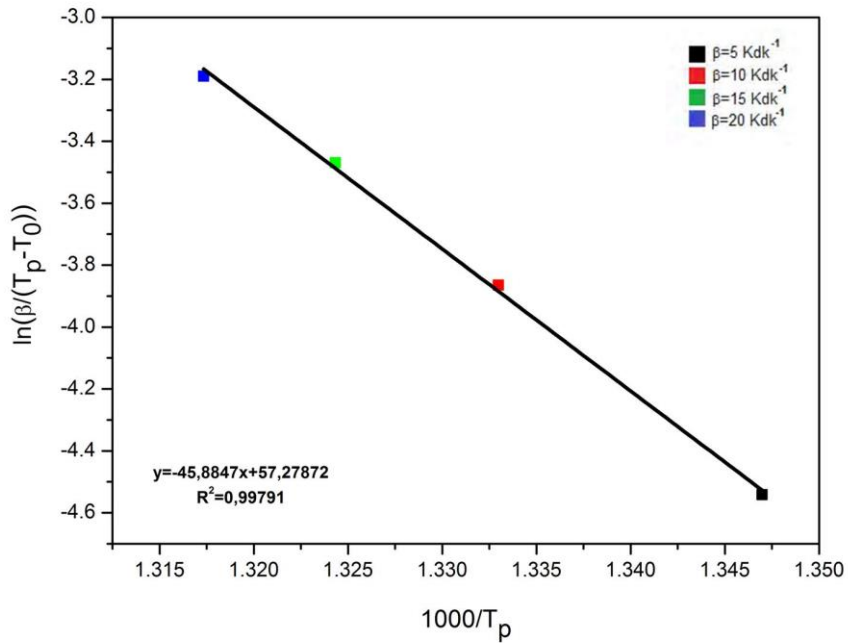
Şekil 6. Kissinger yöntemine göre A örneği için  $\ln(\beta/T_p^2)$ - $1000/T_p$  grafiği

Aktivasyon enerjisi hesaplanmasında kullanılan diğer bir yöntem olan Takhor yöntemi ile Eş. 3 kullanılarak A, B, C ve D örnekleri için enerji değerleri hesaplanmıştır. Tüm örnekler için ayrı ayrı  $\ln(\beta)$ - $1000/T_p$  grafiği çizildiğinde, karşılık gelen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Takhor yöntemine göre, Şekil 7'deki eğrinin eğiminden A örneğinin aktivasyon enerjisi 391,31 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yine aynı yöntem ile B, C ve D örneklerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 392,92; 378,07; 372,04 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. Takhor yöntemine göre A örneği için  $\ln(\beta)$ - $1000/T_p$  grafiği

Augis-Bennet yöntemiyle Eş. 4 kullanılarak enerji değerleri hesaplanmıştır. A, B, C, D örnekleri için tüm ısıtma hızlarında  $\ln(\beta/T_p - T_0) - 1000/T_p$ 'ye karşılık gelen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Augis-Bennet yöntemine göre, Şekil 8'deki eğrinin eğiminden A örneğinin aktivasyon enerjisi 381,50 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. B, C ve D örneklerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla; 383,10; 368,26; 362,18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8. Augis-Bennet yöntemine göre A örneği için  $\ln(\beta/T_p - T_0) - 1000/T_p$  grafiği

Tablo 2'de Kissinger, Takhor ve Augis-Bennet yöntemleri ile DTA eğrilerindeki kristalleşme pikleri için aktivasyon enerji değerleri listelenmiştir. Bu aktivasyon enerjilerinde, Kissinger ve Augis-Bennet yöntemleri +3 kJ/mol'lük bir değerle birbirine yakın sonuçlar vermesine rağmen, Takhor yönteminden elde

elden değerlerde Kissinger'e göre yaklaşık olarak 13 kJ/mol, Augis-Bennet'e göre ise 9-10 kJ/mol kadar bir artış hesaplanmıştır. Her yöntem için hesaplamalar kendi arasında tutarlılık ve paralellik göstermektedir.

Yapılan hesaplamalarda, A örneğine göre B örneği her yöntemde de 1-2 kJ/mol artış göstermiştir. Bu da B örneğinin A'ya göre çok az da olsa termal olarak kararlı yapıda olduğunu ve kristalleşme için 1-2 kJ/mol kadar daha fazla enerjiye ihtiyaç duyacağını göstermektedir. Diğer taraftan, A örneğine göre C ve D örneklerinin enerji değerlerinde düşüş yaşanmıştır. Buradan da C ve D örneklerinin A ve B'ye göre termal olarak daha kararsız yapıda olduğu ve kristalleşme için daha az enerjiye ihtiyaç duyacağı sonucu çıkarılabilir [23,24].

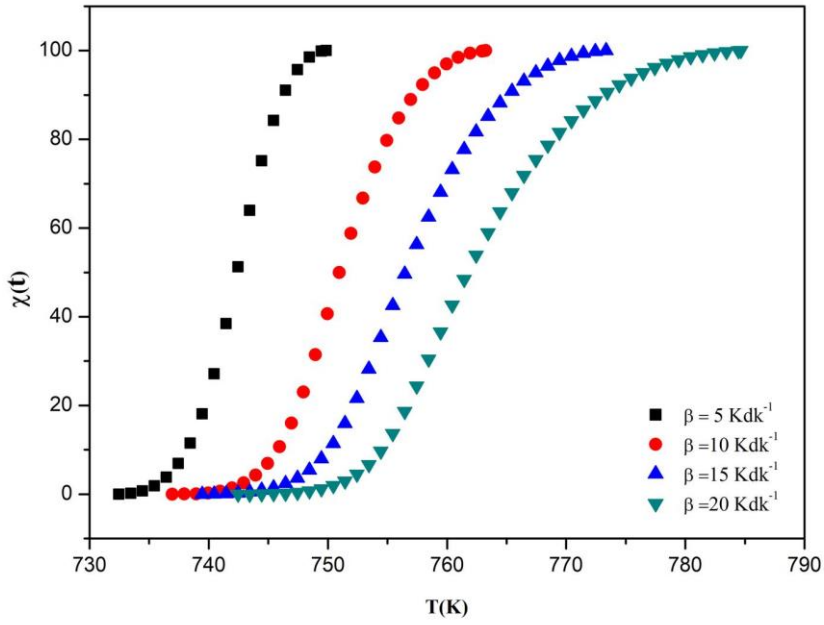
Sonuç olarak; B örneği için aktivasyon enerjisi az da olsa artış göstermiş ve Bi-Ga kısmi yer değiştirme arttıkça aktivasyon enerjisi düşmeye başlamıştır. Camlarda, kristalleşme ve cam geçiş sıcaklığı arasındaki fark, cam kararlılığını verdiği bilindiğine göre aktivasyon enerjisinin yüksek olması örnekteki fazın kararlılık derecesini göstermektedir [24]. Burada B örneği diğerlerine göre daha kararlı yapıya sahiptir. B örneğinin küçük orandaki artışı göz ardı edildiğinde Ga yer değiştirme miktarı arttığında aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [23,24].

**Tablo 2.** A, B, C, D örnekleri için aktivasyon enerji değerleri

Örnekler	Kissinger Metodu (kJ/mol)	Takhor Metodu (kJ/mol)	Augis-Bennet Metodu (kJ/mol)
A	378,83	391,31	381,50
B	380,41	392,92	383,10
C	365,60	378,07	368,26
D	359,42	372,04	362,18

Elde edilen değerler daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında; katkısız örneklerdeki aktivasyon enerjilerinin en yüksek olduğu, PbSe ve PbO+Se katkılama çalışmalarında aktivasyon enerjilerin katkı arttıkça azaldığı [26,27] ve RuPb katkılama çalışmasında ise ilk katkıyla birlikte katkısız örneğe göre azaldığı, ancak katkı arttıkça artmaya başladığı [28] görülmektedir. Buradaki çalışmalarda da, görülüyor ki katkılı örnekler katkısız örneklere göre daha katkıya göre daha kararsız yapıda olabilir.

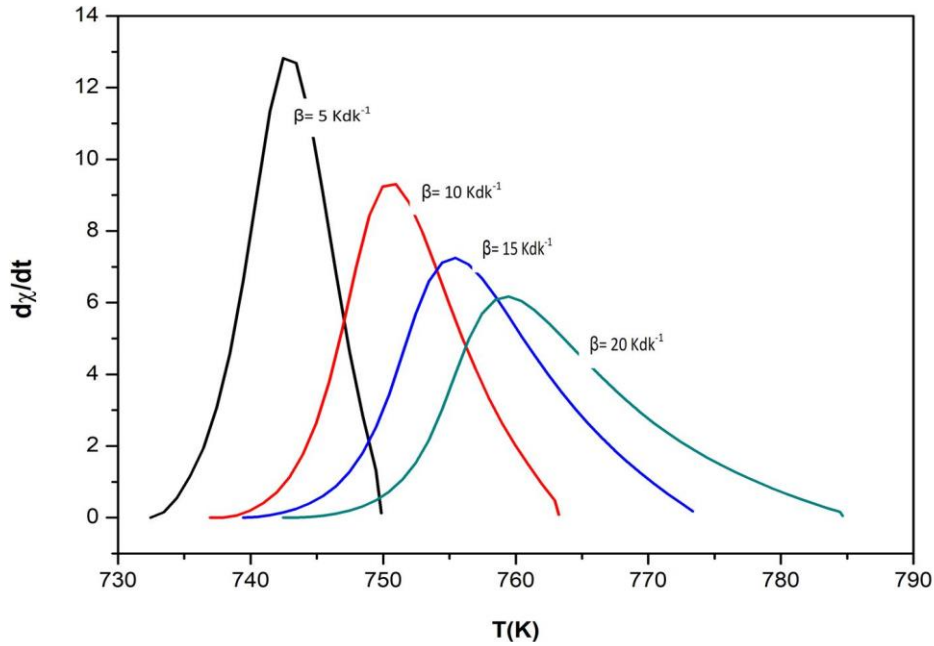
Hazırlanan örnekler için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 9'daki A örneğinin kristalleşme kesri eğrisi incelendiğinde, kristalleşme bütün ısıtma hızlarında yaklaşık olarak aynı sıcaklıklarda başlamasına rağmen kristalleşmenin sona erdiği sıcaklık değerleri ısıtma hızının artması ile daha yüksek sıcaklıklara çıktığı görülmüştür.



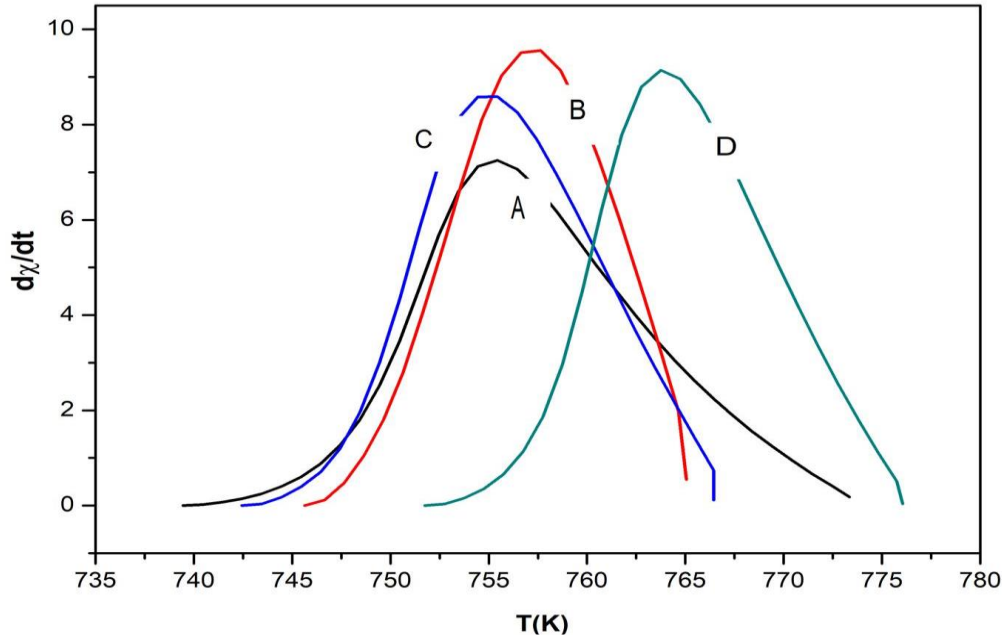
Şekil 9. A örneği için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme kesri

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilen Şekil 10'daki A örneğinin kristalleşme hızı eğrileri ise bize, yüksek ısıtma hızlarında kristalleşmenin daha hızlı olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla da uyumludur [29,30].

Sıcaklığın fonksiyonu olarak kristalleşme hızı grafikleri tüm örnekler için incelendiğinde ise, Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranının artmasıyla kristalleşme hızının da arttığı görülmüştür (Şekil 11).



Şekil 10. A örneği için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı



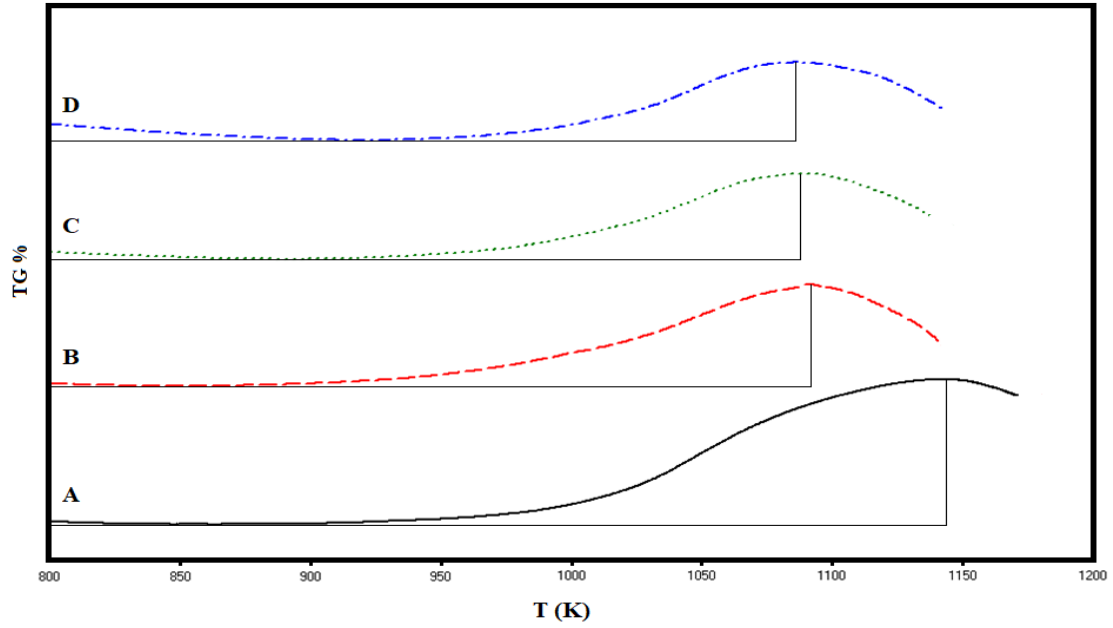
Şekil 11. A, B, C, D örnekleri için  $15 \text{ Kdk}^{-1}$  farklı ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalleşme hızı

Örneklerin 5, 10, 15, 20  $\text{Kdk}^{-1}$  ısıtma hızlarındaki yüzdesel olarak kütlelerindeki değişim (TG%-T) tespit edilmiştir. Örneklerin başlangıçtaki kütleleri %100 olarak alınırsa artan sıcaklık ile kütlede yüzde olarak artma ya da azalma olacaktır. Analizlerin oksijen akışı altında yapıldığından dolayı örneklerin oksitlenmesi ile birlikte örneklerde kütleli bir artış olacaktır.

Şekil 12. de  $20 \text{ Kdk}^{-1}$  sabit ısıtma hızında A, B, C, D örneklerine ait (TG%-T) eğrilerinden elde edilen sayısal veriler kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları Tablo 3’de verilmiştir. Şekil 12. incelendiğinde A, B, C, D örnekleri kütle kazancına sırasıyla; 905, 877, 927, 931 K civarında başlayıp 1144, 1094, 1087, 1086 K’da sona ermiştir. Diğer ısıtma hızlarında örneklerin davranışları incelendiğinde, örnekler ortalama olarak 900 K civarında oksitlenme ile kütle kazancına başladığı ve 1100 K civarında da kütle kaybetmeye başladığı söylenebilir. Ayrıca, A, B, C ve D örnekleri için 5, 10, 15, 20  $\text{Kdk}^{-1}$  ısıtma hızlarındaki toplam kütle kazancı ( $\Delta m$ ), birim sıcaklıkta toplam kütle kazancı ( $\Delta m/\Delta T$ ), birim zamanda toplam kütle kazancı ( $\Delta m/\Delta t$ ), birim zamanda birim oksijen atomunda toplam kütle kazancı ( $(\Delta m/\Delta t).m_{O_2}$ ) ve birim sıcaklıkta birim oksijen atomunda kütle kazancı ( $(\Delta m/\Delta T).m_{O_2}$ ) sonuçları Tablo 3’de verilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, A örneği  $5 \text{ Kdk}^{-1}$  ısıtma hızındaki toplam kütle kazancı  $3,06 \times 10^{-3} \text{ g}$ ,  $20 \text{ Kdk}^{-1}$  ısıtma hızında ise  $5,79 \times 10^{-3} \text{ g}$ , olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, B, kütle kazancında A örneğine göre düşüş yaşarken, Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranının artırıldığı, C ve D örneklerinde toplam kütle kazançlarında artış olduğu görülmektedir. Buradan da genel olarak, yer değiştirme oranı ile birlikte ısıtma hızı artırıldığında toplam kütle kazancında bir artış olduğu söylenebilir.

Öte yandan; örneklerin birim sıcaklıkta toplam kütle kazancı, birim zamanda toplam kütle kazancı, birim zamanda birim oksijen atomunda toplam kütle kazancı ve birim sıcaklıkta birim oksijen atomunda kütle kazancında da B örneği A örneğine göre düşüş yaşarken yer değiştirme ve ısıtma hızının artmasıyla bu sonuçlarda da artma olduğu görülmektedir.



Şekil 12. A, B, C, D örnekleri için  $20 \text{ Kdk}^{-1}$  ısıtma hızında TGA eğrileri.

Tablo 3. A, B, C, D örnekleri için TGA sonuçları

Örnek	Isıtma Hızı ( $\beta$ )	Toplam Kütle Kazancı $\Delta m(\text{g})$ ( $\times 10^{-3}$ )	Birim Sıcaklık Başına Kütle Kazancı $\Delta m/\Delta T$ (g/K) ( $\times 10^{-3}$ )	Birim Zamanda Kütle Kazancı $\Delta m/\Delta t$ (g/s) ( $\times 10^{-3}$ )	Birim Sıcaklıkta Birim O <sub>2</sub> Atomu Başına Kütle Kazancı $(\Delta m/\Delta T) \cdot \text{Mo}_2$ (Atom/K) ( $\times 10^{-26}$ )	Birim Zamanda Birim O <sub>2</sub> Atomu Başına Kütle Kazancı $(\Delta m/\Delta t) \cdot \text{Mo}_2$ (Atom/s) ( $\times 10^{-26}$ )
A	5	3,06	0,31	1,49	0,83	3,95
	10	3,89	0,24	3,16	0,65	8,41
	15	3,64	0,24	3,50	0,63	9,31
	20	5,79	0,35	6,89	0,92	18,34
B	5	2,46	0,18	0,92	0,48	2,46
	10	2,50	0,22	2,29	0,57	6,10
	15	4,19	0,37	5,74	0,98	15,27
	20	6,24	0,43	9,31	1,14	24,77
C	5	2,88	0,42	2,17	1,11	5,76
	10	5,30	0,52	5,46	1,38	14,53
	15	6,78	0,63	8,37	1,67	22,27
	20	5,05	0,37	8,02	0,98	21,32
D	5	2,63	0,43	2,27	1,15	6,03
	10	6,41	0,76	8,01	2,03	21,31
	15	5,89	0,50	7,96	1,33	21,17
	20	7,51	0,57	12,52	1,52	33,29

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada;  $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Ga}_x\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $x= 0; 0,025; 0,1; 0,2$ ) örnekleri 5, 10, 15, 20  $\text{Kdk}^{-1}$  ısıtma hızlarında termal özelliklerini incelemek üzere DTA eğrileri elde edildi. Bütün örneklerin DTA eğrilerinde ısıtma hızının artmasıyla kristalleşme sıcaklığında yüksek sıcaklık bölgelerine kayma görüldü. DTA eğrilerindeki kristalleşme pikleri kullanılarak her örnek için ayrı ayrı hesaplanan Avrami parametresinde, A örneği için 3,45; B için 2,82; C için 2,25 ve D örneği için ise 2,58 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar neticesinde A örneğinde yüzeyden içe doğru hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutlu büyüme, diğer tüm örneklerde ise yine yüzeyden içe doğru hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutlu büyüme gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranı arttıkça yüzeysel çekirdeklenmenin hacimsel çekirdeklenmeden daha baskın olduğu görüldü. Ayrıca da C ve D örneklerinin A ve B'ye göre termal olarak daha kararsız yapıda olduğu ve kristalleşme için daha az enerjiye ihtiyaç duyacağı sonucu çıkarılabilir [23,24]. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilen A örneğinin kristalleşme hızı eğrileri ise bize, yüksek ısıtma hızlarında kristalleşmenin daha hızlı olduğunu göstermektedir Bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla da uyumludur [29,30].

DTA eğrilerindeki kristalleşme pikleri yardımı ile Aktivasyon enerjisi hesabında kullanılan Kissinger, Takhor ve Augis-Bennet yöntem sonuçlarının kendi içerisinde tutarlılık ve paralellik gösterdiği görüldü. Her üç yöntemde A örneğine göre, B örneğinin aktivasyon enerjisi 1-2 kJ/mol kadar artış göstermiş ancak Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranı arttıkça bu enerji seviyesi düşmeye başlamıştır. Bu azalmanın sebebi olarak, yüksek enerji seviyesine sahip olan örneklerin düşük enerji seviyesine sahip olan örneklere göre termal olarak daha kararlı yapıda olduğu söylenebilir. Alınan TGA değerlerinden ise hazırladığımız örneklerde kütle kazancı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise BSCCO yapısı içerisinde oksijen tutmaya elverişli atomların bulunmasıdır. TGA eğrilerinden Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranı ve ısıtma hızı artırıldığında kütle kazancında bir artma olduğu söylenebilir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma 05/2016-05 no'lu proje ile Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] McMillan, P.W. (1979). Glass-Ceramics (Second Edition). London: Academic Press, 1-266.
- [2] Lewis, M. H. (1989). Glasses and Glass-Ceramics. Chapman and Hall, London, 42-58.
- [3] Leidreiter, P. G., Durschang, B., Kolb, U., SEXTL, G., Crystal structure determination of a new  $\text{LaPO}_4$  phase in a multicomponent glass ceramic via 3D electron diffraction, *Ceramics International*, 48, 3, 3790-3799, (2022).
- [4] Deng, L., Fu, Z., Mingxing, Z., Li, H., Yao, B., He, J., Chen, H., Ma, Y., Crystallization, structure, and properties of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  co-doped  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121217, (2022)
- [5] Guo, X., Cai, X., Song, J., Yang, G., Yang, H., Crystallization and microstructure of  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics containing complex nucleation agents, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 405, 63-67, (2014)
- [6] Kumar, A., Mariappan, C.R., A new biocompatible phosphate free mesoporous calcium borosilicate glass-ceramics for medical application, *Materials Letters* 305, 130752, (2021)

- [7] Koralay H., Hicyilmaz O. Cavdar S. Ozturk O. Tasci A.T. Experimental and theoretical approaches on thermal and structural properties of Zn doped BSCCO glass ceramics, *Materials Science*, 34, 1, 25 – 321, (2016).
- [8] Özkurt, B. (2007). Nd ve Gd katkılı BSCCO cam seramik süperiletken sisteminin fiziksel ve iletim özellikleri. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana.
- [9] Komatsu, T., Sato, R., Imai, K. and Yamashita, T., High-Tc superconducting glass ceramics based on the Bi-Ca-Sr-Cu-O system. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 27(4), 550, (1988).
- [10] Weast, R.C., Astle M.J.. (1982), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, London
- [11] Altin, S., Aksan, M.A., Yakinci, M.E., Fabrication of single crystalline Bi-2212 whiskers from Ga added; Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> composition and their thermal, structural, electrical and magnetic properties, *Materials Chemistry and Physics* ,133, 2–3,706-712, (2012).
- [12] Dimesso, L., Matsubara, I., Ogura, T., Funahashi, R., Yamashita, H., Tampieri A., Effect of the Ga-doping on the growth and superconducting properties of the Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> whiskers, *Physica C*, 235, 473-474, (1994).
- [13] Balcı, Y., Ceylan, M., Aksan, M.A. and Yakinci, M. E., Oxidation behavior of Bi(Pb,Ga)SrCaCuO system. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24, 511, (2011).
- [14] Li Zhang, Huan Xiao, Shun Li, Liming Xu, Bingge Zhao, Qijie Zhai, Yulai Gao, Revealing the crystallization kinetics and phase transitions in Mg<sub>65</sub>Zn<sub>30</sub>Ca<sub>5</sub> metallic glass by nanocalorimetry *Journal of Alloys and Compounds Volume 899*, 5 April 2022, 163353
- [15] Xie, X. and Gao, H.. Calorimetric studies on the crytallization of Li<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (240); 166-176, (1998)
- [16] Ozawa, T., Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal Thermal Analysis*, (2); 301, (1970).
- [17] Koralay, H. (2007). Farklı Oranlarda Vanadyum Katkısı yapılmış Bi-Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Üretimi, Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 53, 54, 115
- [18] Avrami, M., Kinetics of phase changes 1. general theory, *Journal of Chemical Physics*, 7(12); 1103-1112, (1939).
- [19] Kissinger, H.E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57 (4); 217-221, (1956).
- [20] Kissinger, H., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal.Chem.*, 29, 1703, (1957).
- [21] Takhor, R.L., Advances in nucleation and crystallization of glasses. Ohio: The American Ceramics Society, 166-172, (1972).
- [22] Augis, J.A. and Bennett, J.D., Calculation of the Avrami Parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger Method. *Journal of Thermal Analysis*, 13(2), 283-292, (1978).
- [23] Arslan, A., Koralay, H., Çavdar, Ş. and Günen, A., Crystallization kinetic studies on Bi<sub>1.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>-xSn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> glass-ceramic by using non-isothermal technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 1190–1195, (2012).



- [24] Altin, S., Effects of SnO on growth and physical properties of BSCCO whiskers . Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems, (5) 1125-1131, (2012).
- [25] Mahedevan, S. G., Calorimetric Measurements on As-Sb-Se Glasses. J. of Non-Crystalline Solids , (88) 11-34, (1986).
- [26] Cavdar, Ş. , Deniz, E., Koray, H. , Ozturk, O., Erdem, M., Gunen, A., The Effect of PbSe Addition on the Mechanical Properties of Bi-2212 Superconductors, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 25, 2297–2307, (2012).
- [27] Koray H. , Kılıç G., Tuğluoğlu N., Çavdar Ş., (2017), Farklı Oranlarda PbO ve Se Katkısının Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (BSCCO) Cam Seramik Sistemindeki Isıl Özelliklerine Etkisi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, cilt.5, sa.1, ss.91-98.
- [28] Ozturk O., Gokcen T., Cavdar Ş. , Koray H. , Tasci A. T., A study on nucleation, crystallization kinetics, microstructure and mechanical properties of Ru-Bi partial substituted BSCCO glass ceramics, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123, 1073–1082. (2016).
- [29] Qun Gao, Y. W., On The Crystallization Kinetics of Pd<sub>80</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>16</sub> Glass. J. of Non-Cryst. Solids (81) 135, (1986).
- [30] Vasquez, J.W.-G., Glass Transition and Crystallization Kinetics in Sb<sub>0.18</sub>As<sub>0.34</sub>Se<sub>0.48</sub> Glassy Alloy by Using Non-Isothermal Techniques . J. Non-Cryst. Solids, 235-237, 548-553, (1998).