

Mikron Altı Boyutta Bor Karbür Tozu Üretimi için Bir Teknik

Sinan BAKAN¹, Abdullah Burak BİLA², Hamza BOUSSEBHA³, Ali Osman KURT⁴

^{1,2,3,4} Sakarya Üniversitesi, Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya.

¹ e-posta: sinan.bakan1@ogr.sakarya.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3462-1908>

² e-posta: abdullah.bila@ogr.sakarya.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1630-6170>

³ e-posta: hamza.boussebha@ogr.sakarya.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2048-2257>

⁴ e-posta: aokurt@sakarya.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0204-9655>

Geliş Tarihi: 26.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Bor karbür (B₄C) teknik seramik malzemeler ülkemizde çoğunlukla balistik uygulamalarda personel ve araç zırhlama sistemlerinde kullanılmakta ve buna yönelik ihtiyaç duyulan nitelikli (yüksek safiyette, eş eksenli, homojen tane boyut dağılımında) B₄C tozları ise büyük maliyetlerle ve yurtdışından tedarik edilmektedir. Mikron altı tane boyutuna sahip B₄C tozların kullanılması avantajlı olmakla birlikte tedarik edilmesi son derece kısıtlıdır. Bu nedenle bu çalışmada mikron altı tane boyutunda B₄C tozunun ekonomik olarak üretilebilirliği üzerine odaklanılmıştır. B₄C üretiminde yenilikçi bir yöntem olan dinamik-karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi kullanılmıştır. Başlangıç hammaddeleri olarak bor oksit (B₂O₃) ve karbon karasının kullanıldığı karışımlara çok az katkı ile çekirdekleştirici etkisi yapan B₄C tozları ilave edilmiş ve karışımlar granüllerene farklı sıcaklık ve sürelerde argon atmosferi altında dönen bir reaktör içerisinde reaksiyona tabii tutulmuştur. Reaksiyonlar farklı boyutlarda B₂O₃ tozları ve C karasından hazırlanmış granüllerle gerçekleştirilmiştir. Başlangıç toz boyutu ortalama 160 mikrometre olan B₂O₃ tozları ile hazırlanmış granüllerden elde edilen B₄C ürününün ortalama tane boyutu 4-5 mikrometredir. Başlangıç B₂O₃ tozlarının mekanik aktivasyonla ortalama tane boyutu 20 kat küçültülerek 8 mikrometre boyutuna getirilerek yapılan DKTİ işlemleri sonrası ise ortalama tane boyutu mikron altı seviyede olan B₄C tozları elde edilebilmiştir.

Anahtar kelimeler

Bor karbür; DKTİ; Toz Üretim; Teknik Seramik

A Technique for the Production of Submicron Boron Carbide Powder

Abstract

Boron carbide (B₄C) technical ceramic materials are mostly used in personnel and vehicle armour systems in ballistic applications in our country and qualified B₄C powders (high purity, coaxial, homogeneous grain size distribution) needed for this purpose are being provided at great cost by foreign suppliers. Although it is advantageous to use B₄C powders having a submicron particle size in this field, it is found to be of limited application because of the extremely difficult and expensive materials to supply. Therefore, this study focuses on the economic reproducibility of sub-micron particle size B₄C powder. In this context, an innovative method, dynamic - carbotermal reduction (DCR) method was used. Boron oxide (B₂O₃) and carbon black (C) were used as starting raw materials. B₄C powders as an additive in minor level for seeding were added into the mixtures, which were granulated and reacted under argon atmosphere at different temperatures and times. Reactions were carried out in rotating reactor using granulates, which are the mixture of different size B₂O₃ powder and C black. The average particle size of the B₄C product powders was 4-5 micrometres obtained from granules prepared with B₂O₃ powders having an average initial particle size of 160 micrometres. The average particle size of the B₂O₃ powders was reduced by 20 times to 8 micrometre size resulting in submicron B₄C powder yield after DCR process.

Keywords

Boron carbide; DCR; Powder production; Technical powders

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

İleri teknoloji seramikleri arasında önemli bir yere sahip olan bor karbür (B_4C) ilk defa metal borürleri içeren reaksiyonun bir ürünü olarak 1858'de fark edilmiştir (Alkan, 2008). İlk araştırmacılar tarafından üretilen bor karbürün saflığı %75'ten daha azdı, ancak Ridgway tarafından karbotermik işleme %90 saflıkta kristalin bor karbür yapısı 1933 yılında tanımlanmıştır (R.R.Ridgway, 1933). Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra Mohs skalasına göre dünyada bilinen en sert üçüncü malzeme olarak geçmektedir ve bazı aşındırıcılara ait Knopp sertlik değerleri Tablo 1'de verilmektedir (Büyükcü, 2000).

Tablo1. Bazı aşındırıcıların sertlik değerleri (Büyükcü, 2000)

Malzeme	Knoop sertliği (100 gr), kg/mm ²
Safir(Alümina)	2000-2050
Tungsten Karbür	2050-2150
Silisyum Karbür	2150-2950
Bor Karbür	2900-3100
Kübik Bor Nitrür	4500-4600
Elmas	8000-8500

Piyasada ticari amaçla kullanılan bor karbür bileşiminin 4:1 bor/karbon stokiyometrisine tekabül eden B_4C yapısına yakın bir yapıda olması tercih edilmektedir. Piyasada kullanılan ticari bor karbür, içerisinde ikinci bir faz olarak grafit/karbon içerir ve bu durum mukavemeti sınırlar (Alkan 2008, Özer 2014, Günay 2017).

Bor karbür, B-C ikili denge diyagramında en kararlı bileşiklerden biri olup asit ve bazlar ile kolaylıkla tepkime vermezler. Bor karbür, sadece hidroflorik asit (HF), sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3) karışımlarında yavaşta olsa çözünebilmektedir (H.Shih, 2000).

Bor karbürün teorik yoğunluğu içerdiği karbon miktarı arttıkça lineer bir şekilde artmaktadır. Yoğunluğu $2,37 \text{ g/cm}^3$ ile $2,52 \text{ g/cm}^3$ arası olup yoğunluk değişimine sahiptir (Günay, 2017). B_4C

stokiyometrisinin yoğunluğu $2,52 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bilinen bazı bor karbür stokiyometrik ara bileşikleri için yoğunluk değerleri $B_{13}C_2$ için $2,488 \text{ g/cm}^3$, $B_{10.5}C$ için $2,465 \text{ g/cm}^3$ ve B_4C için $2,52 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır (Aktop, 2010).

Bor Karbür, kristal yapısındaki atomların kuvvetli bağ olan kovalent bağlarla birbirlerine bağlı olmasından dolayı yüksek mukavemet değerine sahiptir. Ölçülen mukavemet değerleri mikroyapı stokiyometrisine ve sıcak presleme sıcaklığına bağlıdır. Malzemenin sertlik değerleri başta yoğunluk olmak üzere, B/C oranı ve tane boyutu gibi belirleyici parametreler tarafından kontrol edilmektedir.

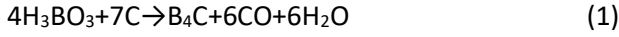
B_4C çok yüksek yapısal kararlılığa sahiptir ve bor izotoplarının (^{10}B özellikle) çok yüksek nötron absorblayabilme özelliğinden dolayı nükleer santrallerde kontrol çubuğu, kalkan malzemesi, nötron detektörü olarak ve ayrıca radyoaktif bozunma kalorimetrisinde de kullanılmaktadır (Mortensen et al. 2006).

Bor karbür yüksek sertlik, mukavemet ve düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bor karbür esaslı, zırhlı muharebe araç zırhlarında geleneksel zırh sistemleriyle kıyasladığımızda yaklaşık %20 hafif olması günümüz tank ve helikopterlerinde daha kolay hareket ve manevra yeteneği kazanması demektir (Alp, 2011; Günay, 2017).

B_4C üretimi için birçok yöntem mevcut olup, her yöntem, yöntemin maliyeti ve elde edilen ürünün karakteristiği bakımından farklılık içermektedir. Bunlar; karbotermik redüksiyon, magnezyotermik redüksiyon, polimer esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak elementel bordan bor karbür sentezleme, yardımcı indirgeyici ile bor karbür sentezleme, buhar-sıvı-katı büyüme ile bor karbür sentezleme, buhar fazı biriktirme reaksiyonları ile, iyon ışını ile bor karbür sentezleme gibi birçok farklı yöntemlerdir (Çiçek ve Karaahmet, 2018) .

Borik asitin, karbon ile indirgenmesi bor karbür üretimi için ticari bir yöntemdir. Genel karbotermik

indirgenme reaksiyonu Eşitlik 1'de sunulmuştur (Alizadeh vd., 2004).



Bu reaksiyon aşağıdaki üç aşamada ilerler,



Isıtma ile borik asitdeki su serbest hale geçerek B_2O_3 'e dönüşür. B_2O_3 'ün CO ile indirgenmesi 1400°C 'nin üzerinde termodinamik olarak mümkün hale gelir. Genel reaksiyon hızını arttırmak için fırın sıcaklığı genellikle 2000°C ve üzerinde tutulur. İşlem son derece endotermiktir ve 16800 kJ/mol enerji gerektirir.

Bu çalışmada yüksek ekonomik değeri olan mikron altı seviyede bor karbürün, ekonomik olarak elde edilmesine yönelik yeni bir toz üretim süreci tasarımı ve süreç optimizasyonu ile toz üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

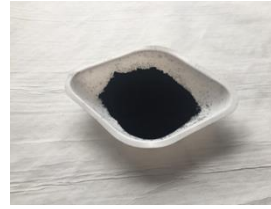
2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar

Bor oksit, karbon karışımı ve katkı ilaveleri granüle formda argon atmosferi altında refrakter esaslı silindirik bir reaktöre şarj edilir. Bor kaynağı olarak Alfa Aesar' dan temin edilen %99 saflıkta, ortalama tane boyutu yaklaşık $160 \mu\text{m}$ olan bor oksit kullanılmıştır. Katı karbon kaynağı olarak ise Körfez Petrokimya'dan temin edilen ISAF N 220 kodlu ekstra saf karbon karası sistemde indirgeyici olarak kullanılmıştır (Şekil 1). Karbon karası oldukça yüksek safiyette (%99) olup morfolojisi ise eş eksenli, homojen yapıda ve mikron tane boyutundadır. Çin menşeli olan ticari bor karbür tozu prostele çekirdekleştirici olarak kullanılmıştır. Sistemde asal atmosfer sağlanması için ARTOK firmasından temin edilen saf argon kullanılmıştır.

Fritsch marka Pulverisette 6 model mekanik aktivasyon cihazı ile gerçekleştirilen öğütme işlemi 600 rpm devirde, 1/20 bilye toz oranı kullanılarak yarım saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Dinamik-karbotermal indirgeme (DKTİ) işlemi atmosfer kontrollü maksimum 1600°C kadar çıkabilen PROTHERM marka, döner tip fırında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Fırının ısıtma ve soğutma hızı programlanabilmekte ve kontrol edilebilmektedir. DC-servo motor yardımıyla fırın içerisinde alümina seramik tüpü rulmanlar ve metal raylar üzerinde arzu edilen hızlarda döndürülebilmektedir.



(a)

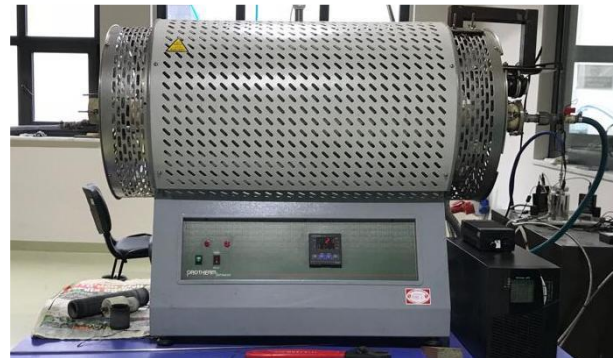


(b)

Şekil 1. Kullanılan karbon karası (a) ve bor oksit (b)

2.2. Karışımın Hazırlanması

Hammaddelerin karıştırılması ve granülleme işlemleri manuel veya Fritsch marka Pulverisette 6 model cihazında kuru olarak yapılmıştır.



Şekil 2. DKTİ prosesinde kullanılan döner tip fırın

2.3. Granül Hazırlama İşlemi

Fırın içerisindeki reaktörün dönmesi esnasında tozların reaktör iç yüzeyine sıvanmasını ve ayrıca reaktör dışına taşınmasını engellemek amacıyla granülleme işlemi yapılmıştır. Bor oksit ve karbon karası karışımları, içerisinde %5 gliserol içeren gliserol-ethanol karışımı ile belirli periyotlarla tozlara püskürtülerek manuel olarak (veya cihaz

kullanılarak) granüller elde edilmiştir. Homojen granül boyut dağılımı sağlamak için 1-3 mm eleklerden geçirilerek elek arasında kalan (1 mm'den büyük, 3 mm'den küçük) granüller kullanılmıştır.

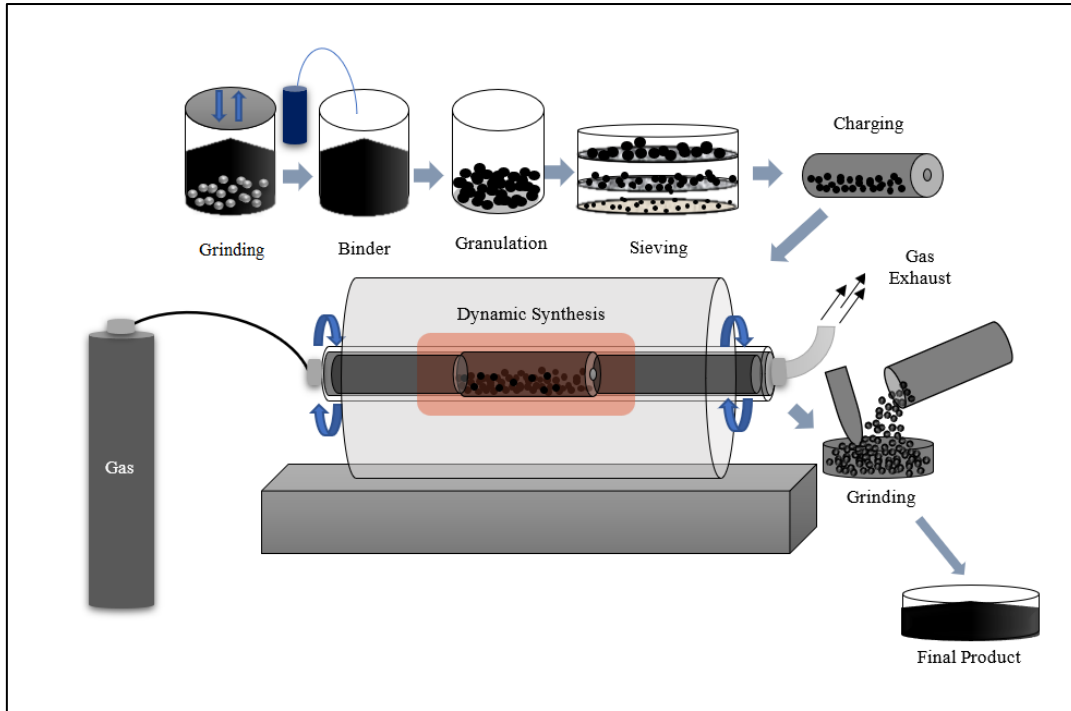
2.4. DKTİ İşlemleri

Yenilikçi bir metot olan Dinamik Karbotermal İndirgeme (DKTİ) yönteminde kullanılan fırın sistemi, literatürde mevcut olan KTİ yönteminin modifiye edilmesiyle geliştirilmiş bir toz üretim tekniğidir. KTİ yönteminde reaktanlar (reaksiyona giren hammaddeler) sabit (statik) / hareketsiz oldukları halde tepkimeye girmekte iken DKTİ metodunda ise reaktörün bir DC-servo motor yardımıyla döndürülmesi ile reaktanlar hareketli (dinamik) olarak tepkimeye girmektedir. Reaktanların reaksiyon süresince hareketli halde olması sisteme beslenen argon gazının daha geniş yüzey alanına nüfuz ederek tepkime sonucunda açığa çıkan karbonmonoksit (CO) gazının daha etkili

süpürülmesine imkân sağlamaktadır. Bu durum nihai ürünün (elde edilen tozların) mikroyapısını olumlu yönde etkilemektedir. Reaktiflerin döner tip fırında dinamik olarak bulunurluğu reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkileyerek reaksiyonun çok daha kısa sürede gerçekleşmesine de yardımcı olmaktadır. DKTİ yönteminde başlangıç hammaddeleri olarak bor oksit (B_2O_3) ve indirgeyici olarak karbon karası (C) kullanılmıştır. B_2O_3+C karışımından hazırlanan granüller $1500^\circ C$ argon (Ar) atmosferi altında reaksiyona tabii tutulmuştur. Tüm DKTİ süreçleri şematik olarak Şekil 3'de verilmiştir.

2.5. Karakterizasyon

DKTİ sonrası elde edilen ürünler (B_4C esaslı tozlar) Rigaku D/Max-2200/PC markalı X-ışını diffraktometre (XRD) cihazıyla, JEOL marka 6060 LV marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ve FEI marka Quanta FEG 450 model Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile karakterize edilmişlerdir.



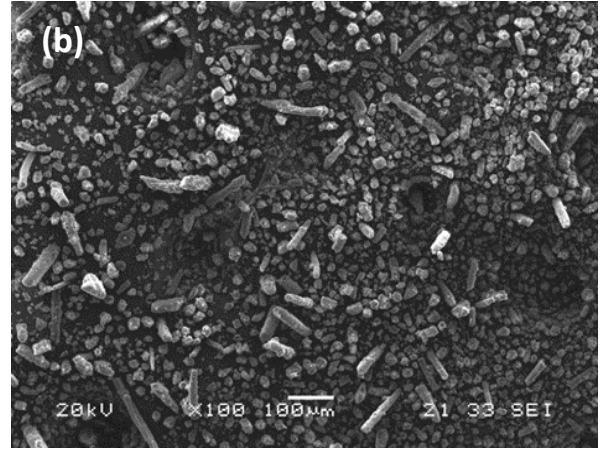
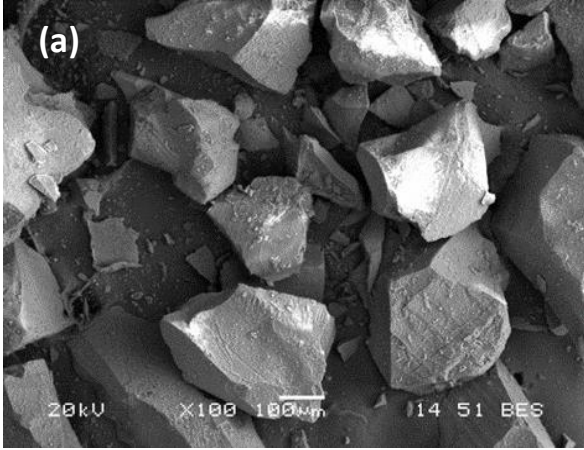
Şekil 3. DKTİ prosesinde işlem kademelerinin şematik gösterimi.

3. Bulgular ve Tartışma

Bor karbürün (B_4C) mikron altı seviyede, ekonomik olarak elde edilmesine yönelik bu çalışmada

karbotermik redüksiyon öncesi başlangıç hammaddesi olan bor oksit mekanik aktivasyonla toz boyutu küçültülerek DKTİ işlemine tabii tutulmuştur.

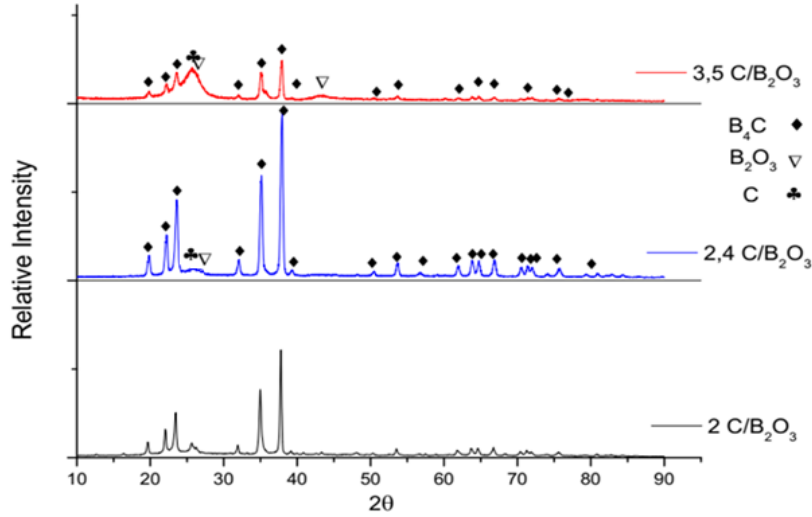
Mineral zenginleştirme işlemleri gibi kimyasal süreçler öncesi hammaddeye uygulanan mekanik aktivasyon işlemleri mineralin boyutunu ve kristal yapısı değişerek reaksiyon için daha reaktif bir yapıya dönüştürmektedir. Aşırı şartlar altında öğütme değirmenlerinde öğütülmüş mineral, reaksiyon sırasında daha aktif davranmaktadır (Göktaş, 2018). Bu çalışmada da toz boyutunun küçültülmesi granülleme aşamasında bor oksit ve karbonun temas yüzeylerinin artarak reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlayarak DKTİ sürecini olumlu yönde etkileyeceği değerlendirilmiştir. Kullanılan B_2O_3 'in öğütülmeden önceki ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre, öğütülmeden önce B_2O_3 ortalama tane boyutu $160 \mu m$ civarındadır (Şekil 4-a). Öğütme işlemi sonrasında başlangıç boyutuna göre ortalama tane boyutu yaklaşık 20 kata kadar küçülerek ortalama $8 \mu m$ olmuştur (Şekil 4.b).



Öğütülen bor oksit tozlarından C / B_2O_3 mol oranı 2; 2,4 ve 3,5 olan üç farklı reçete hazırlanmış ve DKTİ prosesinde reaksiyona tabi tutulmuştur. Hazırlanan reçetelerle $1500^\circ C$ 'de, 1 saat reaksiyon süresince, 1 L/dak argon gazı akışı altında ve 4 dv/dak dönme hızında DKTİ işlemi gerçekleştirilmiştir. DKTİ sonrası ürünlere ait XRD analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5'de verilmiştir. C / B_2O_3 mol oranı 3,5 olan stokiometrik oranda karbon ile gerçekleştirilen DKTİ işlemi sonrası elde edilen ürüne ait XRD analizine göre, bor oksitin yüksek sıcaklıklarda gaz fazında sistemden uzaklaşması ve bor kayıplarının meydana gelmesi ile bor karbür pikinin çok düşük kaldığı gözükmemektedir. Ayrıca yapıda kalıntı karbon fazına da rastlanmıştır. C/ B_2O_3 oranının 2 ve 2,4 olduğu durumlarda bor karbür dönüşümü yüksek oranda gerçekleşmektedir. Fakat oranın 2,4 olduğu durumda bor karbür piklerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Üç farklı bileşimde (C / B_2O_3 oranı 2, 2,4 ve 3,5 olarak) hazırlanan granüllerle $1500^\circ C$ 'de 1 saat reaksiyon süresinde 1 L/dak Ar gazı akışı altında 4dv/dak reaktör dönme hızında DKTİ işlemi sonucunda elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. SEM görüntülerine göre, C / B_2O_3 oranı 3,5 olduğunda yapının bor karbür karakteristiği ile uyumlu olmadığı ve homojen bir dağılım sergilemediği görülmektedir.

Şekil 4. Kullanılan bor oksitin öğütülmeden önceki tane boyutuna ait SEM görüntüsü (a), ve öğütme sonrası görünümü (b).



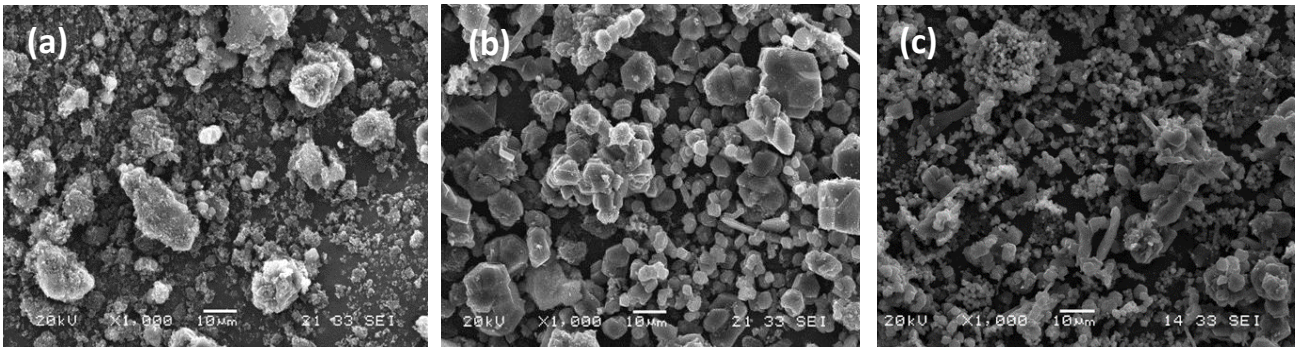
Şekil 5. Farklı reçeteler ile hazırlanan karışımlardan elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları.

C/B₂O₃ oranı 2,4 olan toz karışımı ile hazırlanan granüllerden elde edilen ürüne ait SEM görüntünde ise yapının eş eksenli, homojen tanelerden oluştuğu ve yaklaşık olarak 5-7 mikron ortalama tane boyutlarında olduğu izlenmektedir. C/B₂O₃ oranı 2 olan üründe yapı büyük oranda B₄C'den oluşmakta ve tane boyutu 2,4 oranlı karışıma göre daha küçük boyutta ancak mikron mertebesindedir.

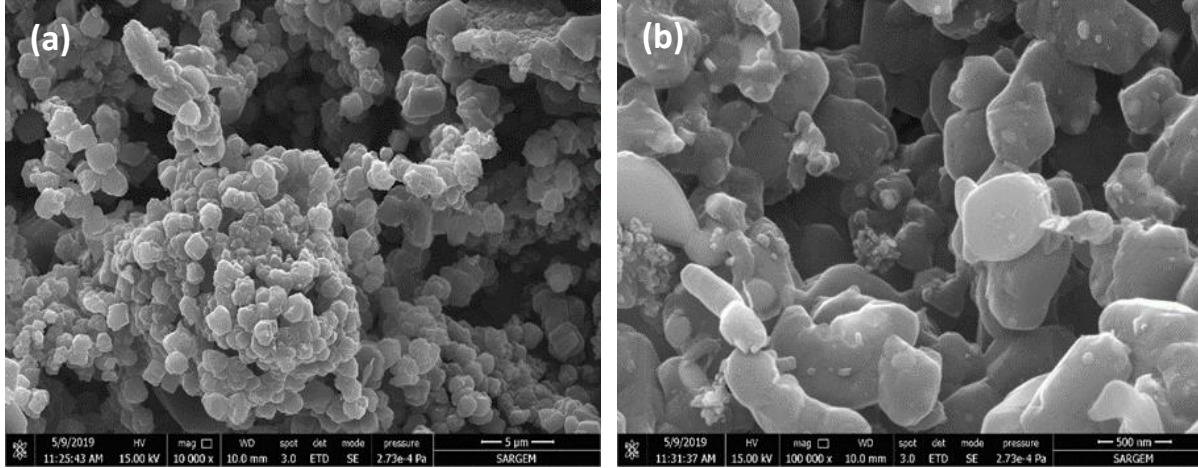
C/B₂O₃ oranının 2 olacak şekilde hazırlanan toz karışımından elde edilmiş granüllerin 1500°C 'de 1 saat süre ile Ar atmosferinde 4 dv/dak reaktör dönme hızında yapılan DKTİ işlemi sonucunda elde edilen ürünün yüksek çözünürlüklü büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. Başlangıç hammadde (B₂O₃) boyutunun daha da küçültülerek ve C/B₂O₃ oranı 2 olacak şekilde hazırlanan toz karışımından elde edilmiş granüllerle aynı deneysel şartlarda DKTİ işlemine tabi tutulmuş tozlara ait SEM görüntüsünde bor karbür tanelerinin mikron altı seviyede olduğu bulunmuştur (Şekil 7). Bu görüntülere göre, mikron altı boyutta B₄C

tanelerinin de mevcut olduğu ancak mikron boyutlarda da tanelerin bulunduğu homojen tane boyut dağılımı sergilemeyen bimodal dağılım morfolojisi sergilediği görülmektedir.

C/B₂O₃ molar oranı 2 olan reçeteye dair hazırlanan granüllerden elde edilen DKTİ sonrası ürünün (B₄C tozlarının) FESEM görüntülerinde mikron ve mikron altı boyutlarında olduğu görülmüştür. Çoğu mikron olan ve homojen tane boyut dağılımı sergilemeyen bimodal dağılım morfolojisi sergilediği görülmektedir. Bor karbürün karbotermik redüksiyon işlemi, ergimiş ve/veya buhar fazında bulunan bor oksitlerin karbon ile redüklenmesidir. Ancak B₂O₃, B₄C sentezlenme sıcaklığına (≥ 1500) gelmeden önce farklı faz ve oksit yapısına dönüşür. Fırın sıcaklığı redüksiyon sıcaklığına ulaştığında, B₄C oluşumu başlamaktadır. Bu süre zarfında ergimiş B₂O₃ ile C arasında redüklenme gerçekleşmesi beklenir. Fakat sıcaklığın artışına bağlı olarak ergimiş B₂O₃, dönüşüm reaksiyonlarıyla veya karbon ile reaksiyona girerek,



Şekil 6. Üç farklı bileşimde hazırlanan C/B₂O₃ oranı (a) 3,5, (b) 2,4 ve (c) 2 olan karışımlardan elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri.



Şekil 7. Şekil 6-c`deki C/B₂O₃ oranı 2 olan reçeteye ait ürünün (a) 10.000X büyütme ve (b) 100.000X büyütme alınmış FESEM görüntüleri

içeriğinde farklı oranlarda oksijen bulduran buhar fazında alt oksit (suboksit) yapısına ((B₂O₂) ve/veya yapılarına (BO, B₂O, B vb.)) dönüşmektedir. Bu yüzden çalışmalarda stokiometrik ve stokiometrinin üzerinde, kayıba uğrayan bor kaynağı ilave verilerek reçeteler hazırlanmış, optimum sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Alizadeh vd. (2004) düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon yöntemi ile B₄C sentezleme işleminde, 1470°C gibi bir sıcaklıkta farklı katalizör ilavesi ile birlikte 5 saat redüksiyon sonrasında mikron altı B₄C tozları üretebilmişlerdir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada dinamik-karbotermal indirgeme (DKTİ) yöntemi kullanılarak mikron altı veya nano boyutta B₄C tozu üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla başlangıç malzemesi olarak B₂O₃ tozu ve karbon karası kullanılmıştır. Genel anlamda katı-katı hal reaksiyonlarında reaktanların tane boyutu azaldıkça, elde edilen nihai ürünün de tane boyutu küçülmektedir. Bu proses için B₂O₃ toz boyutunun öğütme ile küçültülerek daha ince toz formuna getirilmesi granül hazırlama esnasında karışım tozlarının yüzey alanlarını arttıracaktır. Bor oksitin, karbon karası ile tamamen sarılması, temas yüzey alanını arttıracığından sıvı damlacık oluşumunu da arttıracaktır. Bu da, oluşacak nihai ürün morfolojisini etkilemektedir. Bu amaçla öğütülen B₂O₃ tozları ile karbon karası, farklı C/B₂O₃ molar

oranlarında karıştırılarak, granülenmiş ve müteakibinde 1500°C`de, 1 saat redüksiyon süresinde, atmosfer kontrollü döner tüp fırında, DKTİ işlemine tabi tutulmuştur. C/B₂O₃ oranı 2 olan karışımdan elde edilen üründe mikron ve mikron altı boyutta homojen bir dağılım göstermektedir.

Kaynaklar

Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E. and Ehsani N., 2004. Synthesis of Boron Carbide Powder by a Carbothermic Reduction Method. *Journal European Ceramic Society*, Issue 24, pp. 3227-3234.

Aktop, S., 2010. Mikron Altı Bor Karbür Katkısının ve Reaksiyon Sinterlemenin Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi, İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,95.

Alkan, M., 2008. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile Bor Karbür Tozu Üretimi. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56.

Alp, E., 2011. Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu. Ankara, Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 100.

Çiçek B. and Karaahmet O., 2018. Bor Karbür ve Düşük Sıcaklık Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri. 32284 Ankara, Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic.Ltd.Şti, 21-233.

Büyükuncu, G., 2000. Bor Karbür/Silisyum Karbür Kompozitlerinin Üretimi. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76.

Göktaş, M., 2018. Cevher Hazırlamada Mekanik Aktivasyon Uygulamaları. *Madencilik*, Issue **57(1)**, pp. 57-66.

Günay, B., 2017. Bor Karbürün Karakterizasyonu ve Nano B₄C Partikülü Üretimi. Nevşehir, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 91.

Shih, H., Han, N., Mak, S.S.Y., and Yin, G.Z., 2000. Boron Carbide Parts and Coatings in a Plasma Reactor, Patent No. US6120640A.

Mortensen, M.W., Björkdahl, O., Sørensen, P.G., Hansen, T., Jensen, M.R., Gundersen, H.J.G., and Bjørnholm, T., 2006. Functionalization and Cellular Uptake of Boron Carbide Nanoparticles. The First Step toward T Cell-Guided Boron Neutron Capture Therapy. *Bioconjugate Chem*, **17**, pp. 284-290.

Özer, H., 2014. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile B₄C üretiminde Katalizörlerin Etkilerinin Araştırılması. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95.

Ridgway, R.R., 1933. Boron Carbide and Method of Making the Same., Patent No. US1897214A.