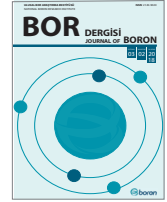




BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

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



Boro/karbotermik ve karbotermik indirgeme yöntemiyle sentezlenen kalsiyum hekzaborürlerin incelenmesi

Duygu Yılmaz^{1*}, Umut Savacı², Nurşen Koç³, Servet Turan⁴

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye; ORCID ID orcid.org/0000-0002-4142-4788

²Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye;

³Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye;

⁴Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye; ORCID ID orcid.org/0000-0002-7322-3091

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 09 Ocak 2018
Revize gönderi 13 Nisan 2018
Kabul 16 Nisan 2018
Online 05 Temmuz 2018

Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.376549](https://doi.org/10.30728/boron.376549)

Anahtar kelimeler:

CaB₆,
Hekzaborür,
Hekzaborat,
Boro/karbotermik indirgeme

ÖZET

Bu çalışmada, iki farklı yöntemle sentezlenen CaB₆ kristal yapısı ve toz morfolojisi incelenmiş ve sentez yönteminin, yapı üzerindeki etkisi Rietveld metodu ve TEM yardımıyla incelenmiştir. CaB₆ tozları iki farklı yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve üretim yönteminin kristal yapı üzerindeki etkisinin incelenmesi için sentez sıcaklığı ve süresi her iki yöntem için sabit tutulmuştur. İlk yöntemde, CaB₆ tozları, kalsiyum karbonatın (CaCO₃) boro/karbotermik olarak yerinde indirgenmesiyle sentezlenmiştir. Diğer yöntemde ise kalsiyum pentaborat hekzahidrat (CaB₆O₁₀·5H₂O) tozları, PVA-Borat içeren jelin pirolizinden elde edilen karbonun indirgeyici olarak rol oynamasıyla ve boratın yerinde indirgenmesiyle sentezlenmiştir. Tozların faz analizi X-ışını Kırınım (XRD) tekniği ile, kristal yapıya ait detayların belirlenmesi ise Maud™ yazılımı kullanılarak Rietveld analizi ve Elektron Kırınımı (SAED) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Parçacık morfolojisi ve boyutu, geçirimli elektron mikroskobu (GEM) kullanılarak incelenmiştir. PVA-Borat sistemi, Ca-BA-M sistemine göre daha küçük boyutlu ve daha geniş yüzey alanına sahip tozların 1500 °C'de sentezine imkân tanımıştır.

Investigation of boro/carbothermic and carbothermic reduction synthesized calcium hexaborides

ARTICLE INFO

Article history:

Received 09 January 2018
Received in revised form 13 April 2018
Accepted 16 April 2018
Available online 05 July 2018

Research Article

DOI: [10.30728/boron.376549](https://doi.org/10.30728/boron.376549)

Keywords:

CaB₆,
Hexaboride,
Hexaborate,
Boro/carbothermic reduction

ABSTRACT

In this study, crystal structure and powder morphologies of CaB₆ synthesized via different synthesis methods were investigated via Rietveld method and TEM studies. CaB₆ powders were synthesized via two different methods and to investigate the effect of the synthesis method on the crystal structure, synthesis temperature and dwell time were kept as constant for both methods. In the first method, CaB₆ was synthesized via boro/carbothermal reduction of calcium carbonate by in-situ synthesized boron carbide. In the second method, CaB₆ powders were formed by carbothermal reduction of calcium hexaborate penthydrate by carbon obtained from pyrolysis of PVA in PVA-Borate gels. Phase analyses of powders were studied via X-Ray Diffraction (XRD) and crystal structure refinement was done using Rietveld method via Maud™ software. Particle morphologies and size were studied with Transmission Electron Microscope (TEM) and crystal structures were analyzed via Selected Area Electron Diffraction (SAED). It was seen that CaB₆ powders which have smaller particle size and larger surface area could be synthesized over PVA-Borate systems compare to Ca-BA-M systems at 1500 °C.

1. Giriş (Introduction)

Borürler, son zamanlarda araştırmacıların sıklıkla üzerinde çalıştığı ileri teknoloji seramiklerindedir. Özellikle hekzaborürler, düşük yoğunlukları, eşsiz elektronik özellikleri, yüksek ergime noktaları, yüksek sertlikleri, yüksek kimyasal kararlılıkları ile bilinirler [1-4]. Bu özellikleri nedeniyle katot ve pil sistemlerinde anot

malzemesi olarak, nötron absorplayici sistemlerde ve termoelektrik malzeme uygulamalarında çokça tercih edilirler [1,2,5,6].

Hekzaborürler içinde, CaB₆ yüksek ergime noktası, aşınma direnci ve daha pek çok özelliği sayesinde en sık kullanılan borürler grubundadır [7-10]. Hekzaborürlerin B-B bağ uzunlukları ve kafes parametreleri

*Sorumlu yazar: d.yilmaz@ogu.edu.tr

gibi kristal yapı özelliklerinin, ergime noktası, termal genleşme gibi özellikleri doğrudan etkilediği bilinmektedir [1,11]. Bununla birlikte literatürde CaB_6 teorik ve deneysel olarak elde edilen kafes parametreleri değişiklik gösterdiğinden, üretim yöntemine bağlı olarak kristal yapı özelliklerini incelemek önemlidir [1,11,12].

CaB_6 sentezine yönelik gerçekleştirilen önceki çalışmalarda, üretim yöntemine, sentez koşullarına ve hammaddeye bağlı olarak CaB_6 'nın yüzey alanı, kristalit boyutu ve parçacık boyut dağılımı gibi pek çok özellik çalışılmış olmasına rağmen, CaB_6 sisteminin yapısal özellikleri, üretim yöntemi ve üretim parametreleriyle belirtilerek detaylı şekilde analiz edilmemiştir [4,13-15].

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda borik asit-manitol esterlerinden yerinde oluşan bor karbürün, kalsiyum kaynağı olarak kullanılan kalsiyum karbonat indirgemesiyle sentezlenmiş ve polivinil alkol-kalsiyum hekzaborat karışımları üzerinden boratların karbotermik indirgenmesiyle elde edilmiş CaB_6 tozları kullanılarak, üretim yönteminin son ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir [16,17]. CaB_6 'nın faz analizi X-Ray kırınımı (XRD) yöntemiyle elde edilmiş ve sonrasında MaudTM üzerinden Rietveld Yöntemiyle kafes parametresi belirlenmiştir. CaB_6 tozlarının parçacık boyut dağılımları, yüzey alanı değerleri ölçülmüş ve üretim yönteminin etkisi incelenmiştir. Tozların elementel analizi enerji dağılımlı X-Işını Spektrometre (EDX) ile gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyutu ve kristal yapıya ilişkin bilgiler geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) tekniği kullanılarak desteklenmiştir.

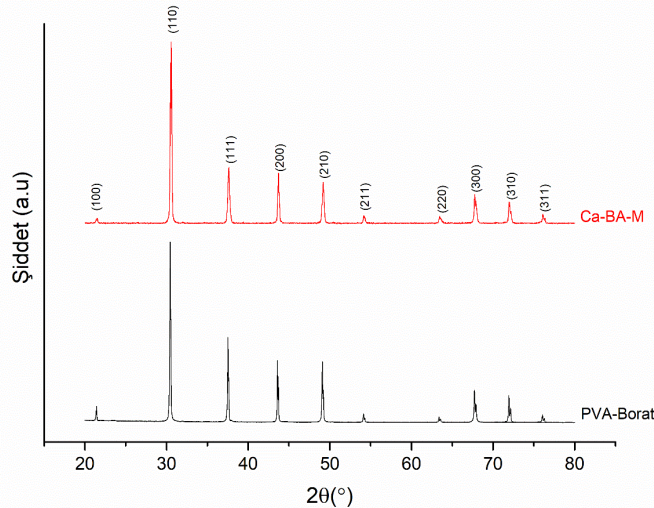
2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

Karbotermik ve boro/karbotermik olarak iki farklı yöntemle, daha önceki çalışmalarda sentezlenmiş CaB_6 tozları herhangi bir öğütme işlemi gerçekleştirilmeksizin kullanılmıştır [16,17]. Karbotermik indirgeme ile

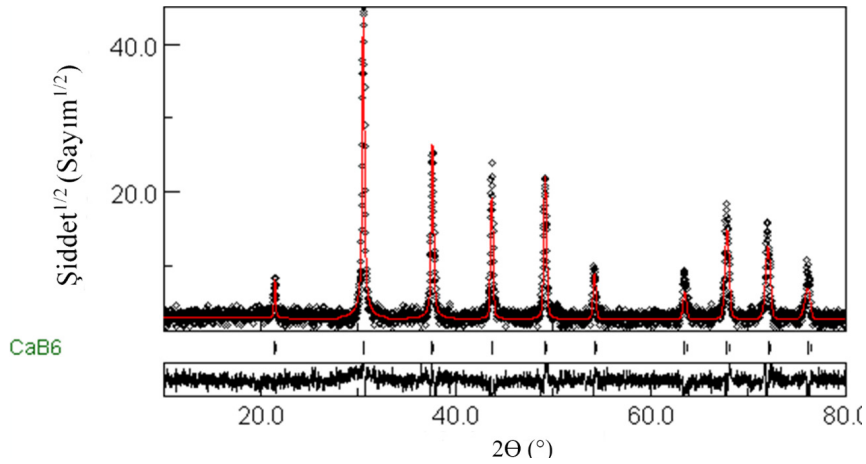
PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen ve boro/karbotermik indirgeme üzerinden CaCO_3 -Borik Asit ve Mannitol (Ca-BA-M) sistemi üzerinden sentezlenmiş CaB_6 tozunun faz analizi için değişkenler 40 kV, 45 mA, $0,01^\circ$ adım boyutu olarak ayarlanarak PANalyticalTM Empyrean XRD cihazı kullanılmıştır (Cu K α :1,54 Å). Tozların yüzey alanları BET tekniği ile QuantachromeTM Autosorb-1 kullanılarak ölçülmüştür. Parçacık boyut dağılımı, MalvernTM Zetasizer Nano ile dinamik ışık saçılımı (Dynamic Light Scattering) tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Elementel analiz için SEM-EDX (ZeissTM EVO 50 EP) kullanılmıştır. EDX kalibrasyonu bor nitrür (BN) standardı üzerinden gerçekleştirilmiştir ve tozlar Lacey karbon (C) kaplı Bakır (Cu) gritler üzerine dağıtılarak analizin tek bir parçacık üzerinden gerçekleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Tozların elektron kırınım deseni ve aydınlık alan parçacık görüntüleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM-JEOL JEM 2100F) ile elde edilmiştir. Elektron kırınım desenleri NanoMEGASTM ImViTEM yazılımı kullanılarak fosfor ekran üzerinden CCD kamera yardımıyla alınmıştır. TEM numunelerinin hazırlanmasında Lacey C kaplı Cu gritler kullanılmıştır ve tozlar ultrasonik banyo kullanılarak etanolde dağıtıldıktan sonra gritler üzerine damlatılmıştır.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

CaCO_3 'ün H_3BO_3 -Manitol esteri üzerinden yerinde oluşan B_4C ile indirgenmesi sonucu (Ca-BA-M sistemi) ve PVA-Borat karışımlarının piroliziyle elde edilen karbon kaplı boratların karbotermik indirgenmesi sonucu 1500°C 'de 8 saat sentezlenen CaB_6 tozlarına ilişkin faz analizi Şekil 1'de verilmektedir. Her iki yöntemde de CaB_6 tozları tek faz olarak elde edilebilmiştir. MaudTM yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen Rietveld analizi Şekil 2 ve 3'te sırasıyla Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi için görülmektedir. Ca-BA-M sisteminde sentezlenen CaB_6 ile, teorik modeline oldukça uyumlu bir kırınım deseni elde edilmiştir. Kübik kristal yapıda, Pm-3m uzay



Şekil 1. Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarına ait XRD deseni (XRD pattern of CaB_6 powders synthesized via Ca-BA-M ve PVA-Borate systems).



Şekil 2. Ca-BA-M sisteminden sentezlenen CaB_6 'nın Rietveld yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen faz analizi (Siyah noktalar gözlenen, kırmızı çizgiler ise hesaplanan deseni temsil etmektedir.) (Phase analysis of CaB_6 synthesized from Ca-BA-M system using the Rietveld method).

grubuna ait CaB_6 sisteminin kafes parametresi $a=4,138$ Å ve kafes hacmi $V=70,855$ Å³ olarak belirlenmiştir. Rietveld analizinden elde edilen Rietveld parametreleri R_{exp} (beklenen R faktörü) ve R_{wp} (ağırlıklı R faktörü) sırasıyla 1,98 ve 2,299 olarak elde edilmiş ve fazın, teorik modele uyumunun bir ölçütü olan " χ " değeri ise 1,16 olarak hesaplanmıştır.

Aynı şekilde, PVA-Borat sistemi için gerçekleştirilen Rietveld analizi incelendiğinde kafes parametresi $a=4,146$ Å ve kafes hacmi $V=71,253$ Å³ olarak belirlenmiştir. Rietveld analizinden elde edilen Rietveld parametreleri R_{exp} (beklenen R faktörü) ve R_{wp} (ağırlıklı R faktörü) sırasıyla 3,123 ve 3,487 olarak elde edilmiş ve fazın, teorik modele uyumunun bir ölçütü olan " χ " değeri ise 1,11 olarak hesaplanmıştır.

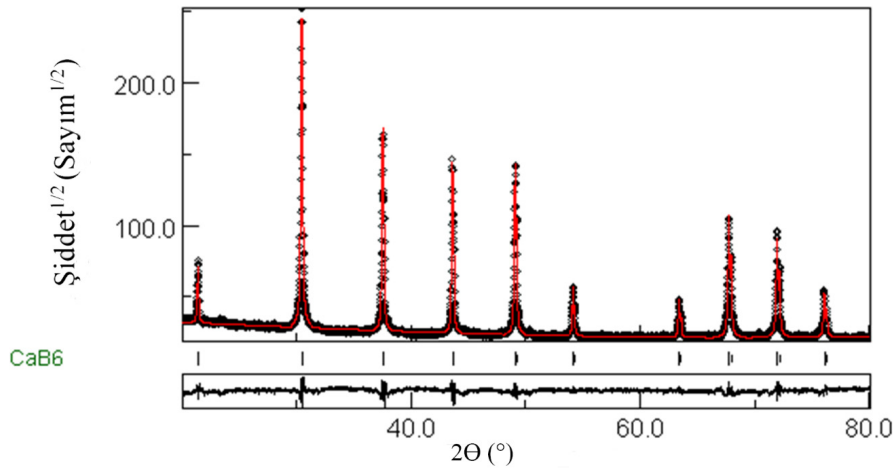
Çizelge 1'de Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarının elementel analiz sonuçları Şekil 4'te ise EDX spektrumları verilmektedir. Ca-BA-M sisteminden sentezlenen CaB_6 'da Ca miktarı ağırlıkça % 38,59 olarak bulunmuştur ve bu değer teorik değere (ağ.~%38,19) oldukça yakındır. PVA-Borat

sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 'da ise Ca miktarı ağırlıkça % 32,19 olarak analiz edilmiştir. Spektrumda görülen diğer pikler Lacey C kaplı Cu grid ve Al numune tutucudan gelen C (0,277 keV), Cu (0,928 keV) ve Al (1,486 keV) pikleri olarak analiz edilmiştir.

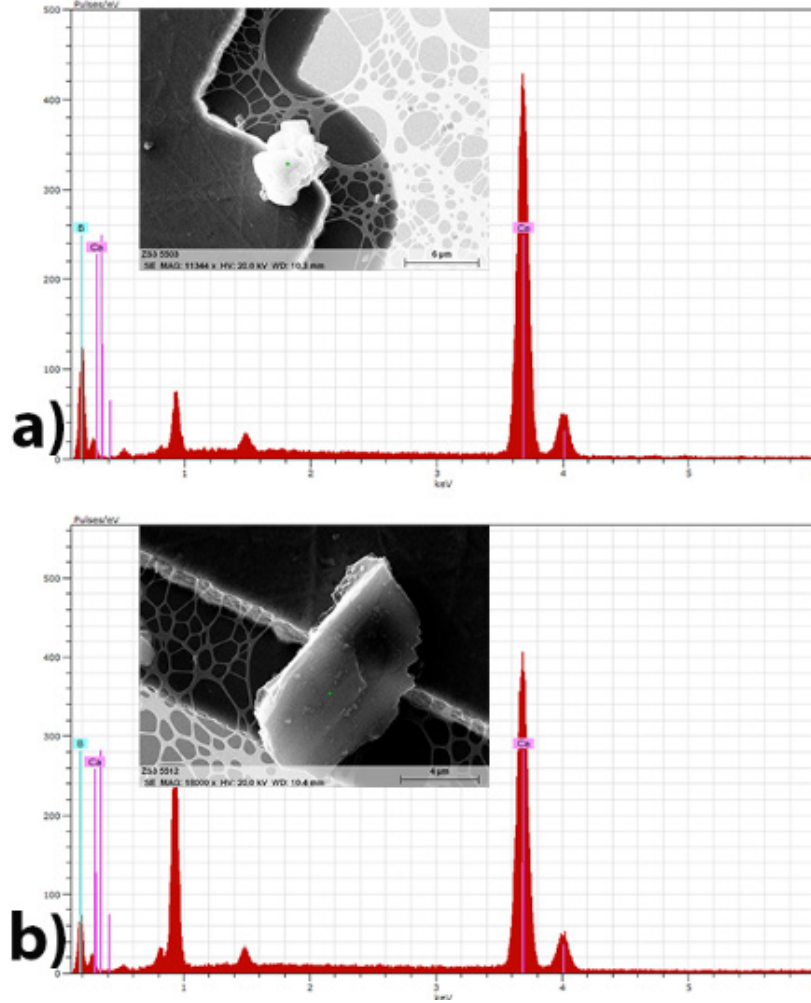
Çizelge 1. Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarına ait EDX analizi (EDX analysis of CaB_6 powders synthesized via Ca-BA-M ve PVA-Borate systems)

| Element | Analiz (% ağ.) | |
|---------|----------------|-------------|
| | Ca-BA-M | PVA-Borat |
| Ca | 38,59 ± 1,1 | 32,19 ± 0,7 |
| B | 61,41 ± 8,8 | 67,81 ± 8,1 |

Çizelge 2'de Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarının parçacık boyut ve BET yüzey alanı analizi sonuçları görülmektedir. Ca-BA-M sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 'nın ortalama parçacık boyutu 1060 nm olarak ölçülürken bu değer PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 için 860 nm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara uyumlu olarak yüzey alanı değerleri de Ca-BA-M ve PVA-Borat



Şekil 3. PVA-Borat sisteminden sentezlenen CaB_6 'nın Rietveld yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen faz analizi (Siyah noktalar gözlenen, kırmızı çizgiler ise hesaplanan deseni temsil etmektedir.) (Phase analysis of CaB_6 synthesized from PVA-Borate system using the Rietveld method).



Şekil 4. Ca-BA-M (a) ve PVA-Borat (b) sisteminden sentezlenen CaB_6 tozlarının EDX analizi (EDX analysis of CaB_6 synthesized via Ca-BA-M system (a) and PVA-Borate system (b)).

sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 için sırasıyla 1,98 ve 2,45 m^2/g olarak ölçülmüştür. Ca-BA-M sistemi üzerinden CaB_6 sentezi, daha önceki çalışmalarda 1400 °C'de 12 saat boyunca gerçekleştirilen boro/karbotermik indirgeme işlemiyle gerçekleştirilmiştir [16]. Bu sıcaklık değerinin, PVA-Borat üzerinden CaB_6 sentezi için 1450 °C olması gerektiği yine gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda bulunmuştur [17]. Bu çalışmada indirgeme işlemi, her iki sistemi karşılaştırabilmek için 1500 °C'de yürütüldüğünden, Ca-BA-M sistemi üzerinden elde edilen CaB_6 tozlarının bir araya gelerek topaklandığı ve oluşan CaB_6 parçacıklarının büyüyerek irileştiği düşünülmüştür. Her iki yöntem için de, CaB_6 sentezi için gerçekleşen tepkime mekanizmaları göz önünde bulundurulduğunda, karbotermik indirgemeye göre daha düşük sıcaklıklarda sentez imkânı sağlayan boro/karbotermik indirgemenin temel mekanizma olduğu Ca-BA-M sistemi için parçacıkların büyümesi ve topaklanma eğilimiyle yüzey alanının azalmasının oldukça beklenilir bir sonuç olduğu düşünülmektedir.

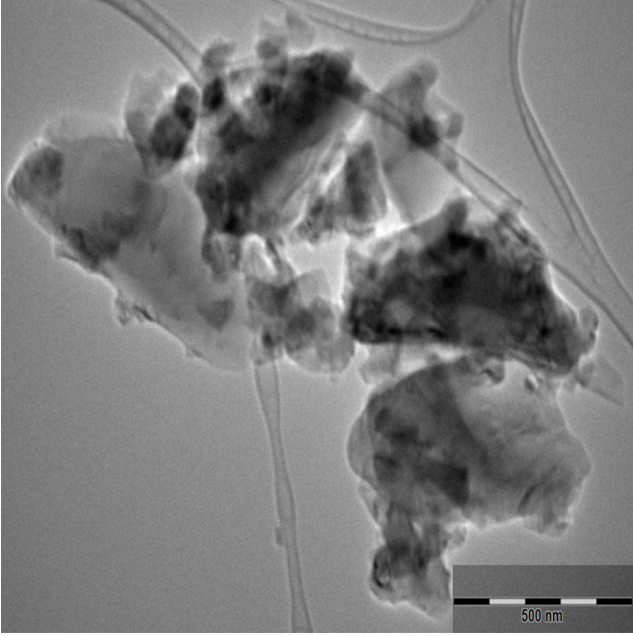
Borik asit, D(-)Mannitol ve CaCO_3 ve PVA-Borat kullanılarak sentezlenen CaB_6 tozlarının parçacık boyutu, morfolojik özelliği ve kristal yapısına ilişkin özelliklerinin

Çizelge 2. Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 tozlarının parçacık boyut ve BET yüzey alanı analizi (Particle size and BET surface area analysis of CaB_6 powders synthesized via Ca-BA-M ve PVA-Borate systems).

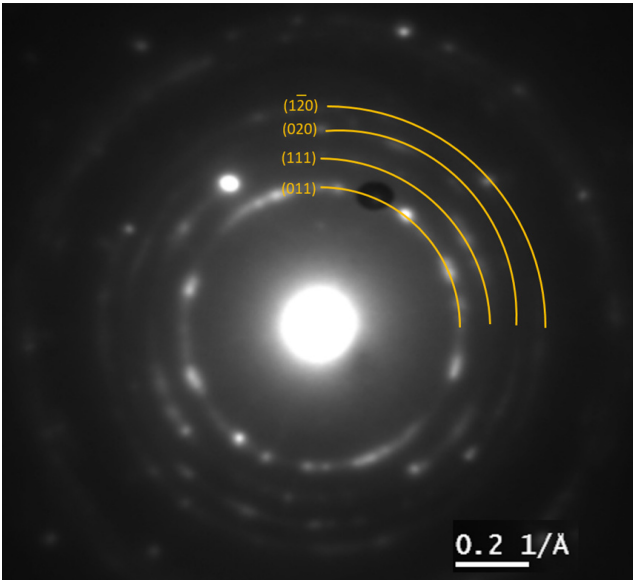
| | Parçacık Boyutu (D50) (nm) | BET Yüzey Alanı (m^2/g) |
|------------------|-------------------------------|--|
| Ca-BA-M | 1060 | 1,98 |
| PVA-Borat | 860,5 | 2,45 |

karakterizasyonu TEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'te Ca-BA-M sistemi üzerinden sentezlenen CaB_6 'ya ait aydınlık alan görüntüsü verilmektedir. Parçacıklar bir araya gelerek topaklanma eğilimi göstermiştir. Genel olarak parçacık boyutunun 100-800 nm arasında geniş bir dağılıma sahip olduğu ve parçacık şeklinin düzgün dağılmış, düzenli bir şekle sahip olmadığı görülmektedir. TEM-aydınlık alan görüntüsü üzerinden gerçekleştirilen ölçümlerde, bir araya gelerek topaklanan parçacıkların boyutu 150 ila 600 nm arasında değişmektedir. Parçacık boyutunun genel olarak araştırılması için dinamik ışık saçılımı yöntemiyle ise ortalama parçacık boyutu 1060 nm olarak ölçülmüştür (Çizelge 2). Kristal yapının doğrulanması ve düzlemlerarası mesafenin ölçülmesi için seçilmiş alan elekt-

ron kırınımı yöntemi uygulanmıştır (Şekil 6). İndekslenen düzlemler, CaB_6 'nın kübik yapısına uygun olarak (011), (111), (020) ve (1-20) olarak sırasıyla $d=2,94$, $2,63$, $2,09$ ve $1,85$ Å düzlemlerarası mesafe değeriyle ölçülmüştür. Bu değerler, teorik olarak hesaplanan CaB_6 düzlemlerarası mesafesiyle örtüşmektedir.



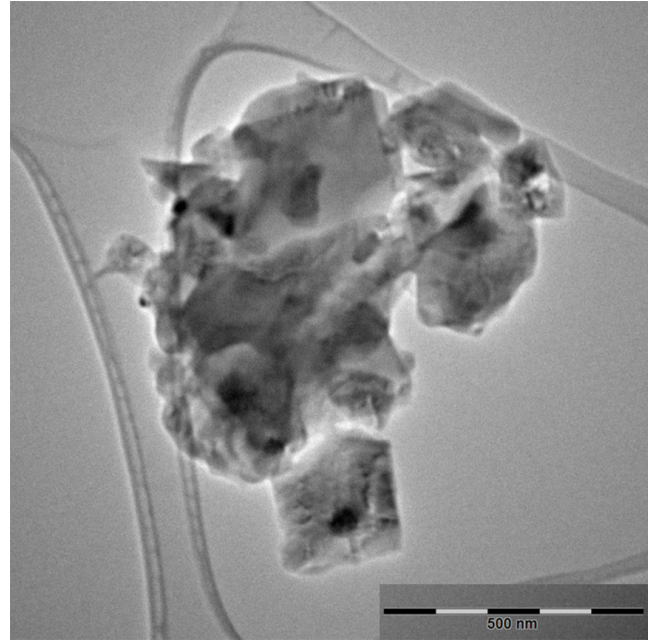
Şekil 5. Ca-BA-M Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait aydınlık alan TEM görüntüsü (Bright field TEM image of CaB_6 synthesized via Ca-BA-M system).



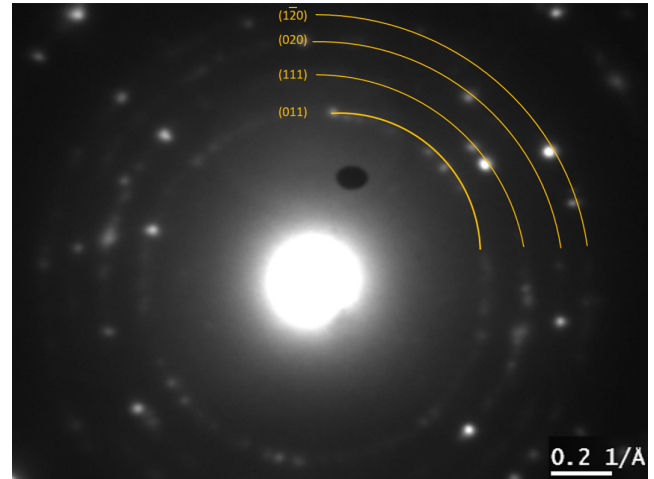
Şekil 6. Ca-BA-M Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait SAED deseni (SAED pattern of CaB_6 synthesized via Ca-BA-M system).

Benzer şekilde, PVA-Borat karışımı jeller kullanılarak sentezlenen CaB_6 tozunun parçacık boyutu, morfolojik özelliği ve kristal yapısına ilişkin özelliklerinin karakterizasyonu TEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7'de CaB_6 'ya ait aydınlık alan görüntüsü verilmektedir. Parçacıklar diğer sisteme benzer şekilde bir araya

gelerek topaklanma eğilimi göstermiştir. Genel olarak parçacık boyutunun 100-500 nm arasında bir dağılıma sahip olduğu ve parçacık şeklinin, esterlerden yola çıkılarak sentezlenmiş olan tozlara oranlara daha küçük boyutlu, daha düzgün dağılmış ve daha düzenli olduğu görülmektedir. Topakları oluşturan parçacıklar TEM-aydınlık alan görüntüsü üzerinde ölçüldüğünde, parçacıkların boyutlarının 50 ila 300 nm arasında olduğu görülmüştür. Şekil 8'de ise seçilmiş alan üzerinden alınmış SAED deseni verilmektedir. İndekslenen düzlemler, (011), (111), (020) ve (1-20) olarak sırasıyla $d=2,96$, $2,39$, $2,07$ ve $1,87$ Å düzlemlerarası mesafe değeriyle ölçülmüştür. Bu değerler, diğer sistemden elde edilen sonuçlara benzer olarak teorik olarak hesaplanan CaB_6 düzlemler arası mesafesiyle örtüşmektedir.



Şekil 7. PVA-Borat Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait aydınlık alan TEM görüntüsü (Bright field TEM image of CaB_6 synthesized via PVA-Borate system).



Şekil 8. PVA-Borat Sisteminden Sentezlenen CaB_6 'ya ait SAED deseni (SAED pattern of CaB_6 synthesized via PVA-Borate system).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Ca-BA-M ve PVA-Borat sistemleri üzerinden sentezlenmiş CaB_6 tozlarının parçacık boyutu, yüzey alanı değerleri bu çalışmada incelenmiş, stokiyometrik bileşim ise EDX ile doğrulanmıştır. Ca-BA-M üzerinden sentezlenen tozun ortalama parçacık boyutu 1060 nm ve yüzey alanı 1,98 m²/g iken, PVA-Borat üzerinden sentezlenen CaB_6 'nın ortalama parçacık boyutu 860,5 nm ve yüzey alanı ise 2,45 m²/g olarak bulunmuştur. EDX analizine bakıldığında ise Ca-BA-M sisteminden sentezlenen CaB_6 'da ağı. %38,59 Ca, %61,41 B bulunurken, PVA-Borat sisteminden sentezlenen CaB_6 'da ağı. %32,19 Ca, %67,81 B bulunmuştur. İki yöntemle sentezlenen tozların yapısal analizi XRD üzerinden gerçekleştirilen Rietveld Analizi ile incelenmiş ve Ca-BA-M sisteminden sentezlenen CaB_6 için kafes parametresi $a=4,138$ Å ve PVA-Borat sisteminden sentezlenen CaB_6 için kafes parametresi ise $a=4,146$ Å olarak elde edilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen CaB_6 için düzlemler arası mesafe hesaplanmış ve düzlemler indekslenmiştir. PVA-Borat sistemi üzerinden elde edilen CaB_6 'nın daha küçük ortalama parçacık boyutuna sahip olduğu ve toprakları oluşturan parçacıkların da ayrı ayrı daha küçük boyutlarda olduğu görülmüştür. Bununla birlikte yine beklenildiği üzere, PVA-Borat sistemi üzerinden elde edilen CaB_6 'nin yüzey alanı, Ca-BA-M sisteminden elde edilen CaB_6 'nin yüzey alanına göre ~1,2 kat fazladır.

Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma 114M931 no'lu proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Lafferty J. M., Boride cathodes, J. Appl. Phys., 22, 299–309, 1951.
- [2] Zheng S. Q., Min G. H., Zou Z. D., Yu H. S., Han H. D., Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon, J. Am. Ceram. Soc., 84, 2725–2727, 2001.
- [3] Etorneau J., Mercurio J. P., Hagenmuller P., Boron and Refractory Borides, Compounds Based on Octahedral B₆ Units: Hexaborides and Tetraborides, Ed. Matkovich, V.I., Springer, Berlin, Heidelberg, 1977.
- [4] Lin Z., Guanghui M., Huashun Y., Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boroncarbide method, Ceram. Int., 35, 3533–3536, 2009.
- [5] Takeda M., Terui M., Takahashi N., Ueda, N., Improvement of thermoelectric properties of alkaline-earth hexaborides, J. Solid State Chem., 179, 2823–2826, 2006.
- [6] Yin H., Tang D., Mao X., Xiao W., Wang D., Electrolytic calcium hexaboride for high capacity anode of aqueous primary batteries, J. Mater. Chem. A, 3, 15184–15189, 2015.
- [7] Huang X., Zhong J., Dou L., Wang K., Combustion synthesis of CaB_6 powder from calcium hexaborate and Mg, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 28, 143–149, 2010.
- [8] Razavi-zadeh H., Mirdamadi S. T., Deoxidizing Copper with CaB_6 , Journal of Metals, 42-47, 1987.
- [9] Hanagiri S., Harada T., Ado S., Effect of the addition of metal and CaB_6 to magnesia carbon bricks for converters Taikabutsu Overseas, No. 3, 20 – 27 (1993).
- [10] Galanov B. A., Penetration resistance of B₄C- CaB_6 based light-weight armor materials. Procedia Eng., 58, 328–337, 2013.
- [11] Chen C. H., Aizawa T., Iyi N., Sato A., Otani S., Structural refinement and thermal expansion of hexaborides, J. Alloys Compd, 366, 2003–2005, 2004.
- [12] Stackelberg M. V., Neumann F., Die Kristallstruktur der Boride der Zusammensetzung MeB_6 , Zeitschrift für Physikalische Chemie, 19, 314–320, 1932.
- [13] [Akkoyunlu A., Koç R., Mawdsley, J., Carter D., Nanostuctured Materials and Nanotechnology V, Synthesis of submicron-size CaB_6 powders using various boron sources, ed. Sanjay, M. & Ray, S. S., The American Ceramic Society, 2011.
- [14] Balci Ö., Ağaoğulları D., Duman I., Öveçoğlu, M. L., Synthesis of CaB_6 powders via mechanochemical reaction of Ca/B₂O₃ blends, Powder Technol., 225, 136–142, 2012.
- [15] Angappan S., Helan M., Visuvasam A., Berchmans L. J., Ananth V., Electrolytic preparation of CaB_6 by molten salt technique, Ionics, 17, 527–533, 2011.
- [16] Yılmaz D., Koç N., Turan S., Synthesis of Calcium Hexaboride Powder via Boro/ Carbothermal Reduction with a Gel Precursor, J. Ceram. Sci. Tech., 356, 7–349, 2016.
- [17] Yılmaz D., Savacı U., Koç N., Turan S., Carbothermic reduction synthesis of calcium hexaboride using PVA-calcium hexaborate mixed gels, Ceram. Int., 8–13, 2017.