

고온 반응에 의한 Ti_3AlC_2 합성

황성식 · 박상환*[†] · 한재호* · 한경섭* · 김태우**

국민대학교 자동차공학과

*한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

**국민대학교 기계설계학과

(2002년 12월 10일 접수; 2003년 1월 6일 승인)

Reaction Synthesis of Ti_3AlC_2 at High Temperature

Sung-Sic Hwang, Sang-Whan Park,*[†] Jae-Ho Han,* Kyung-Sap Han,* and Tae-Woo Kim**

Department Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

*Multi-Functional Ceramics Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

**Department Mechanical Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received December 10, 2002; Accepted January 6, 2003)

초 특

출발 물질로 $TiC_x(x=0.67)$ 와 Al 분말을 사용하여 800~1500°C 온도 구간에서 상압 또는 가압 반응으로 Ti_3AlC_2 를 합성하였다. 출발 물질로 $TiC_x(x=0.67)$ 와 Al 분말을 사용한 반응 합성에서는 Ti-Al intermetallic compound 또는 Al-C compound와 같은 중간 형성물은 형성되지 않았으며 Ti_3AlC_2 를 합성할 수 있었다. $TiC_x(x=0.67)$ 와 용융 Al의 직접 반응으로 800°C에서는 Ti_2AlC 상이 합성되었으며, 1200~1500°C 반응온도 구간에서는 Ti_3AlC_2 상이 우선적으로 합성되었다. 저온에서 합성된 Ti_2AlC 상은 고온에서 TiC와 반응으로 Ti_3AlC_2 상으로 합성되었다. 본 연구에서는 출발 물질로 TiC_x 와 Al을 사용한 Ti_3AlC_2 상의 합성기구를 제시하였다. 합성된 Ti_3AlC_2 의 미세구조는 Ti_3AlC_2 상으로 이루어진 결정립이 45~120 nm 크기로 적층된 구조를 갖는다

ABSTRACT

Ti_3AlC_2 was synthesized from TiC_x and Al powder as a starting materials at the temperature range between 800°C and 1500°C. The vacuum sintering and hot pressing methods were employed to synthesize Ti_3AlC_2 . The high purity Ti_3AlC_2 was synthesized using TiC_x and Al powder as starting materials without formation of Ti-Al intermetallic compound and Al-C compound. Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 were preferentially synthesized at 800°C and above 1200°C, respectively. Ti_2AlC formed at low temperature was transformed to Ti_3AlC_2 by further reaction with TiC. In this study, the synthesis mechanism for Ti_3AlC_2 was proposed. The synthesized Ti_3AlC_2 showed the nano laminating structure consisting of Ti_3AlC_2 crystal with the thickness of 45~120 nm.

Key word : Ti_3AlC_2 , TiC_x , Nano laminating structure

1. 서 론

Metal like ceramic이라 불리는 312 phase 형태의 T_3MC_2 기 소재는 최근 활발히 연구 되고있는 소재로써 Fig. 1에 시 보여주는 것과 같이 nano-laminating 결정구조를 갖는다.^{1,2)} 여기서 T는 transition metal, M은 IIIA 및 IVA element, C는 carbon이며 Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 등이 있다. Ti_3AlC_2 는 Pietzka와 Schuster가 처음으로 합성하였으며 격자 상수는 $a=0.30654$ nm이며 $c=1.8487$ nm인 것

으로 알려져 있다.^{3,4)} Ti_3AlC_2 의 원자 결합 형태는 금속, 공유, 이온결합이 함께 존재하고 있기 때문에 Ti_3AlC_2 는 금속 재료적인 높은 열전도도, 전기 전도도, 내열충격 특성과 일반 공구강을 사용한 기계 가공성 등의 특성, 고강도, 낮은 밀도, 높은 용융점, 내산화 특성 등 세라믹 재료적인 특성을 동시에 갖고 있다.⁵⁾ 이제까지 이루어진 Ti_3AlC_2 의 합성은 Ar 분위기 하에서 혼합된 Ti-TiAl- Al_4C_3 -C 분말 성형체를 상압 소결하는 합성방법,^{3,5)} Ti- Al_4C_3 -C 혼합 분말 성형체를 HIP(Hot Isostatic Pressure) 방법으로 소결하는 합성방법, Ti-Al-C 혼합분말을 SHS(Self-propagation High-temperature Synthesis) 방법으로 합성하는 방법⁶⁾ 및 Ti-Al-Graphite 혼합분말 성형체를 고온 가압 소결하여 합성하는 방법⁷⁾ 등이 연구되어 왔다. Tzenov 등이 사용한

[†] Corresponding author : Sang-Whan Park
E-mail : spark@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5472 Fax : +82-2-958-5489

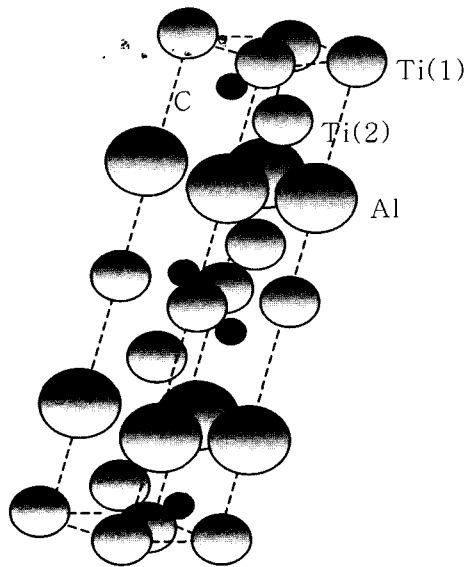


Fig. 1. Schematics of crystal structure of Ti_3AlC_2 .

합성 방법은 높은 압력과 오랜 시간이 필요하며 출발 원료로써 사용한 Al_4C_3 는 흡습성 재료로써 H_2O 와 반응하여 Al_2O_3 와 같은 불순물의 생성을 막을 수 없었다.⁸⁾ Aiguo Zhou 등이 사용한 합성 방법은 비교적 낮은 압력과 짧은 합성 시간으로 Ti_3AlC_2 를 합성할 수 있었으나, Ti_3AlC_2 를 합성할 수 없는 것으로 알려져 있다. 또한, X. Wang등이 개발한 합성 방법은 출발 물질의 단순함과 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간 내에 Ti_3AlC_2 를 합성하였으나 생성된 불순물을 제거하기 위해서는 $1200^\circ C$ 에서 다시 열처리해야 하는 것으로 알려져 있다. Ti_3AlC_2 를 가장 경제적으로 합성하기 위해서는 정확한 Ti_3AlC_2 합성기구의 이해가 요구되지만, 이제까지 연구된 Ti_3AlC_2 합성에서는 복잡한 반응계를 사용하여 여러 가지 다른 합성반응이 동시에 일어나기 때문에 명확하게 Ti_3AlC_2 의 반응 합성기구가 규명되지 못하였다. 따라서, 본 연구에서는 Ti_3AlC_2 합성 시 출발 물질로써 $TiCx(x=0.67)$ 및 Al 분말을 사용하여 반응계를 최소화 시켰으며 상압 소결 방법 및 가압 소결 방법을 사용하여 Ti_3AlC_2 합성 기구에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 대한 출발 물질의 화학 양론적인 비율과 실험 조건은 Table 1에서 보여주는 것과 같다. 출발원료는 Ti, graphite 및 Al 분말이 사용되었다. Ti 분말(Sumitomo Sitix Co.)은 99.9%의 순도를 가지며 평균입자 크기가 $40\ \mu m$ 인 분말을 사용하였다. Graphite (SEC SGP-10, Japan) 분말은 99.5% 이상 결정성을 갖으며 평균 입자 크기가 $10\ \mu m$ 였다. Al 분말은(STREM CHEMICALS) 99.7%의 순도를 가지며 평균입자 크기가 $45\ \mu m$ 인 분말을 사용하

Table 1. Composition of Starting Materials to Synthesize Ti_3AlC_2 Ceramic

Starting Material	Mole Ratio	Processing Condition (atmosphere/holding time/pressure/temp.)
	3 : 1.3	Vacuum/60 min/-/800°C
	3 : 1.3	Vacuum/60 min/-/1200°C
$TiCx$, Al	3 : 1.3	Ar/60 min/40 MPa/800°C
	3 : 1.3	Ar/60 min/40 MPa/1400°C
	3 : 1.3	Ar/60 min/40 MPa/1500°C

였다. Ti_3AlC_2 를 합성하기 위하여 우선 $TiCx$ 를 합성하였다. $TiCx$ 는 $Ti : C = 3 : 2$ 몰 비로 혼합 후 12~20 kN의 압력으로 일축 가압 성형하여 vacuum graphite furnace를 사용하여, 진공도 10^{-1} torr, $1300\sim 1550^\circ C$ 온도에서 합성하였다. 합성된 $TiCx$ 를 325 mesh 이하의 분말 크기로 분쇄하여 Al 분말과 $TiCx : Al = 3 : 1.3$ 몰 비로 혼합하였다. Ti_3AlC_2 합성은 상압 진공로에서 고온 합성하는 방법과 HP(Hot Press)를 이용한 고온 가압 합성법을 사용하였다. 상압에서의 고온 합성은 혼합된 $TiCx$ -Al 분말을 일축 가압 성형한 후 vacuum graphite furnace를 사용하여 $800\sim 1200^\circ C$ 온도 범위에서 30분~1시간 동안 반응 합성하였다. Hot press를 이용한 고온 가압 합성은 혼합된 $TiCx$ -Al 분말을 hot press graphite mold에 장입 하였으며 분말과 graphite mold 사이의 반응을 최소화 하기 위하여 BN을 도포하였다. 반응합성은 Ar 분위기(purity > 99.999%) 하에서 이루어졌으며 반응 합성은 40 MPa 압력 및 $800\sim 1500^\circ C$ 온도 범위에서 30분~1시간 동안 이루어졌다. 위의 실험에서 제조된 반응물들의 상을 분석하기 위하여 X-Ray Diffraction (XRD) 방법으로 반응 합성된 결정상을 조사하였으며 증류수: 질산: 불산 = 1:1:1의 부피 비로 혼합하여 polishing 면을 etching 후 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 파단면과 함께 미세구조를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 출발원료로 사용하기 위하여 합성된 $TiCx$ ($x=0.67$)의 XRD pattern 결과이다. 합성된 $TiCx$ 상 이외에는 미 반응 Ti 및 graphite 상은 존재하지 않았다. Fig. 3은 graphite 진공로를 사용하여 $800^\circ C$ 및 $1200^\circ C$ 온도에서 $TiCx(x=0.67) : Al = 3 : 1.3$ 몰 비를 갖는 성형체를 1시간 동안 고온 반응 합성 시킨 시편의 XRD pattern 결과이다. Fig. 3(a)에서 보여주는 것과 같이 $800^\circ C$ 에서 합성된 시편에서는 대부분 미 반응 $TiCx$ 상이 관찰되었으며, 미 반응 Al 및 새로 형성된 Ti_2AlC 상이 이차상으로 반응 합성된 시편에 미량 관찰되었다. $1200^\circ C$ 에서 1시간 반응 합성된 시편에서는 Fig. 3(b)에서 보여주는 것과 같이 대부분 Ti_3AlC_2 상이 합성되었으며, 미량의 잔류 $TiCx$ 상

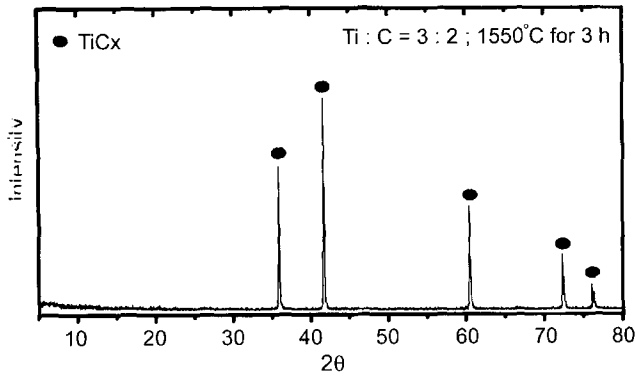


Fig. 2. XRD Patterns of synthesized TiCx.

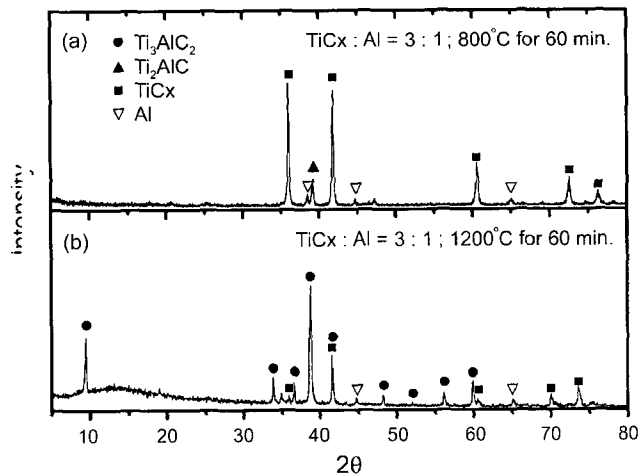


Fig. 3. XRD patterns of synthesized Ti_3AlC_2 using vacuum graphite furnace.

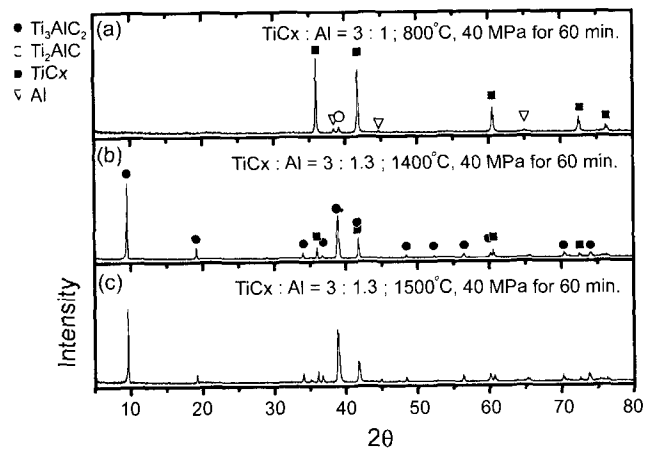
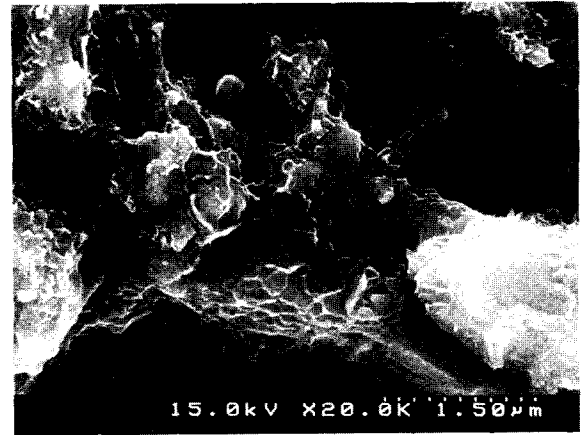
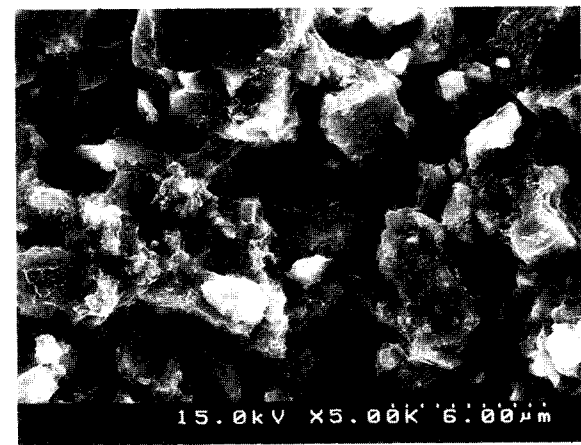


Fig. 4. XRD patterns of synthesized Ti_3AlC_2 using hot press.

Al상이 존재하였다. Fig. 4는 HP(Hot Press)를 사용하여 800, 1400 및 1500°C에서 고온 가압 반응 합성 시킨 시편의 XRD pattern 결과이다. 800°C에서 반응 합성 시킨 시편(Fig. 3(a))에서는 진공로에서 1시간 동안 반응 합성 시킨 시편의 XRD pattern 결과와 같이 미량의 Ti_2AlC



(a)

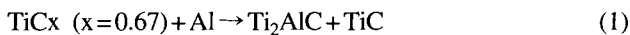


(b)

Fig. 5. SEM microstructure of TiCx and Al powder compact after reaction at 800°C for 1h; (a) using vacuum graphite furnace and (b) using hot press.

상이 생성되었다. 800°C에서 30분간 온도를 유지 후 1400 및 1500°C에서 1시간 동안 40 MPa 압력 하에서 반응 합성 시킨 시편에서는 대부분 Ti_3AlC_2 상이 합성되었으며 미량의 미 반응 TiCx 상이 관찰되었다. Zhenbin Ge 등⁵⁾에 따르면 Ti-Al-C로 이루어진 반응계에서는 800°C 부근의 온도에서 용융 상태의 Al은 Ti 및 C와 반응하여 Ti-Al intermetallic compound(Ti_4Al , Ti_3Al , $TiAl$ 등) 또는 Al-C compound(Al_4C_3)가 형성되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 수행된 TiCx-Al 계를 이용하여 800°C에서 상압 및 가압 하에서 반응 합성된 시편에서는 미 반응 TiCx 및 Al 과 Ti_2AlC 상 만이 새로이 반응 합성되었으며, 그 이외의 Al-C 또는 Ti-Al 화합물의 반응 합성은 이루어지지 않았다. Fig. 5는 TiCx-Al 계를 이용하여 800°C에서 상압 및 가압 분위기 하에서 반응 합성된 시편 파단면의 SEM 미세구조를 보여준다. Al이 미반응 TiCx 분말 또는 새로 반응 합성된 Ti_2AlC 상 표면에 넓게 퍼져있는 것이 관찰되었다. 반응 합성 시 용융 온도가 660°C인 Al 분말은

800°C 온도에 도달하기 전에 용융되기 시작한다. 용융 Al의 TiCx 표면에 대한 젖음 특성(wetting)에 대해서는 알려져 있지 않지만 용융 Al이 TiCx 분말 표면에 반응 형성물로 Ti₂AlC를 형성시켜 reaction wetting되는 것으로 생각된다. 따라서, Fig. 5에서 보여주는 것과 같이 TiCx 분말 표면에 Al이 넓게 코팅 되는 것으로 생각된다. 또한 800°C 온도에서 반응 합성된 시편에서는 TiCx 및 Ti₂AlC 상이 열역학적으로 안정하여 Ti-Al 금속간 화합물 및 Al-C 화합물이 형성되지 않는 것으로 생각된다. 800°C 온도에서 TiCx-Al 계의 반응 합성은 다음 식과 같이 이루어져 Ti₂AlC와 TiCx가 반응 합성하게 되는 것으로 생각된다.



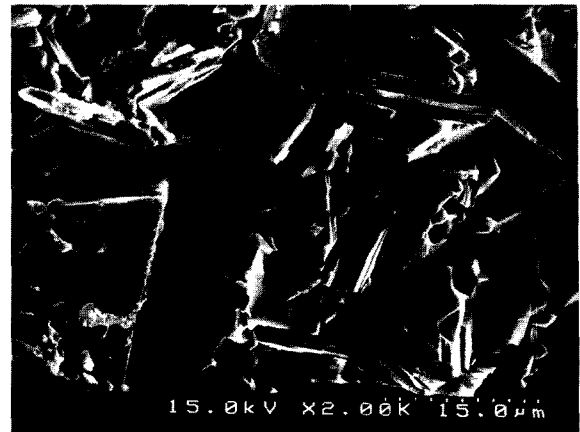
TiCx-Al 계의 합성을 위하여 800°C에서 30분간 온도를 유지 후 1200°C 이상의 온도에서 상압 또는 가압 반응 합성된 시편에서는 Figs. 3, 4(b) 및 Fig. 4(C)에서 보여주는 것과 같이 대부분 Ti₃AlC₂ 상이 합성되었으며 미량의 잔류 TiCx 상이 존재하였다. 1200°C 온도에서 반응 합성한 시편에서는 잔류 TiCx, Al 상이 존재하였으며, 800°C에서 형성된 Ti₂AlC 상은 관찰되지 않았다. 따라서, TiCx 및 Al 반응계에서는 반응 합성 시 압력이 반응 합성기구에 크게 영향을 주지 않는 것으로 생각되며, 합성되는 ternary Ti-Al-C 합성온도에 따라 결정되는 것으로 생각된다. TiCx-Al 계에서는 저온 영역, 즉 800°C 온도에서 Ti₂AlC 상이, 1200°C 이상의 고온에서는 Ti₃AlC₂ 상이 아래의 반응식에 따라 중간 반응 형성물 없이 TiCx와 용융 Al과의 직접 반응으로 반응 합성되는 것으로 생각된다.



800°C에서 형성된 Ti₂AlC 상은 반응식 (1)을 따라 생성된 TiC와 반응하여 아래의 반응 식에 따라 Ti₃AlC₂상을 합성하는 것으로 생각된다.



1200°C에서 1시간 반응 합성된 시편에서는 미량의 잔류 Al이 잔류 미 반응 TiCx와 같이 관찰되었다. 따라서, TiCx 및 Al 계에서 Ti₃AlC₂ 반응 합성 시 합성에 요구되는 시간이 1시간보다 길게 요구되는 것으로 나타났다. 1200°C 이상의 온도에서 반응 합성 시 Al의 증발량을 고려하여 Ti₃AlC₂ 합성에 요구되는 화학 양론적인 Al 양보다 많은 양의 Al을 사용하였으나, 1400°C 및 1500°C 온도에서 반응 합성된 시편에서는 미 반응 잔류 TiCx이 나타났다. 따라서, TiCx 및 Al 계를 사용하여 반응 합성된 시편에서 나타나는 미 반응 잔류 TiCx는 반응 시간의 증가 및 반응계에서 Al 양을 증가함으로써 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다. TiCx 및 Al을 출발 물질로 사용한 Ti₃AlC₂ 반응 합성 공정은 이제까지 이루어진 연구와는



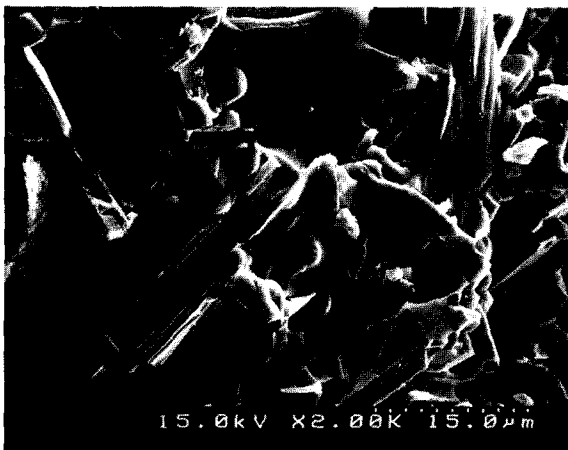
(a)



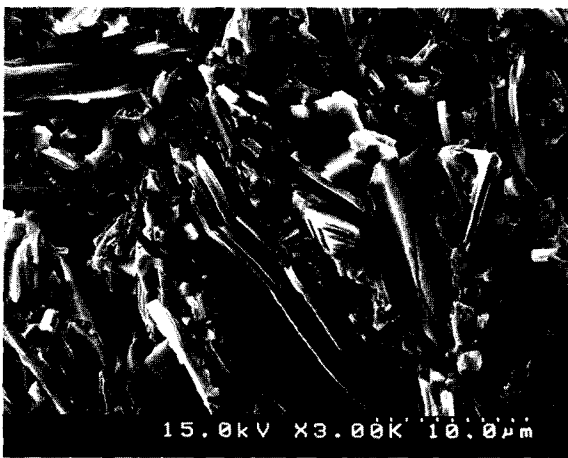
(b)

Fig. 6. SEM microstructure of synthesized Ti₃AlC₂ from TiCx and Al powder compact using vacuum graphite furnace at 1200°C for 1 h; (b) magnification of (a).

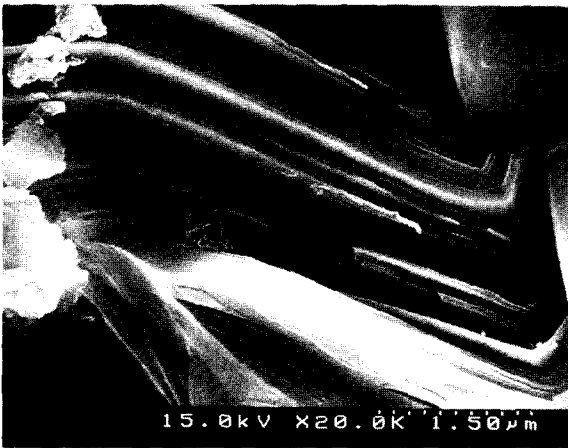
달리 Ti-Al 금속간 화합물 및 Al-C 화합물이 형성되지 않는 Ti₃AlC₂를 반응 합성할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 6은 상압 합성 방법으로 1200°C에서 반응 합성된 시편의 파단면 SEM 미세구조를 보여준다. 800°C에서 반응 합성된 시편의 미세구조와는 달리 312 phase ternary carbide 중의 하나인 Ti₃AlC₂ 미세구조의 가장 큰 특징인 laminated structure를 갖는 Ti₃AlC₂ 결정립의 형성이 관찰되었다. 반응 합성된 Ti₃AlC₂ 결정립은 Fig. 6(b)에서 보여주는 것과 같이 판상의 laminated structure를 이루고 있다. 1200°C에서 반응 합성된 시편에서는 Fig. 6(a)에서 보여주는 것과 같이 laminated 구조를 갖지 않는 비교적 큰 입자들이 Ti₃AlC₂ 결정립들 사이에 위치하고 있는 것을 볼 수 있다. 이들 입자들은 미 반응 TiCx 또는 낮은 반응 온도 및 짧은 반응 시간으로 안정한 Ti₃AlC₂ 결정 구조를 갖지 못한 준 안정상으로 생각된다. Fig. 7은 hot press를 사용하여 40 MPa의 압력으로 1400°C 및 1500°C의 온도에서 반응 합성 시킨 시편의 SEM 미세구조이다. SEM 이미지에



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM microstructure of synthesized Ti_3AlC_2 from TiC_x and Al powder using hot press; (a) at $1400^\circ C$ for 1 h, (b) at $1500^\circ C$ for 1 h, (c) magnification of (b).

사 볼 수 있듯이 $1200^\circ C$ 에서 상압 반응 합성된 시편의 미세구조와 크게 다르지 않은 것이 관찰되었다. $1400^\circ C$ 에서 고압 반응 합성시킨 시편(Fig. 7(a))에서는 $1200^\circ C$ 에서 반

응 합성된 시편의 미세구조에서 보여주는 것과 같이 미반응 TiC_x 또는 준 안정 Ti_3SiC_2 상이 관찰되었다. $1500^\circ C$ 에서 가압 반응 합성시킨 시편(Fig. 7(b))의 미세구조에서는 안정한 Ti_3AlC_2 결정립이 이루어지는 것으로 나타났다. Fig. 7(c)는 Ti_3AlC_2 결정립 파단면의 미세구조를 고배율에서 관찰한 것으로 각 laminate 두께는 45~120 nm 정도이었다. SEM 미세구조에서 관찰되는 두꺼운 결정립들은 준 안정상의 Ti_3AlC_2 로 생각되며 반응 합성 온도를 증가시키거나 반응 시간을 증가시키면 파괴인성 측면에서 뛰어난 장점을 갖을 수 있는 균일하고 얇은 laminated 구조를 갖는 Ti_3AlC_2 결정립이 합성될 수 있을 것으로 생각된다. TiC_x -Al 계에서 Ti_3AlC_2 반응 합성 결과 및 nano laminating 구조를 갖는 Ti_3AlC_2 SEM 미세구조는 Fig. 1

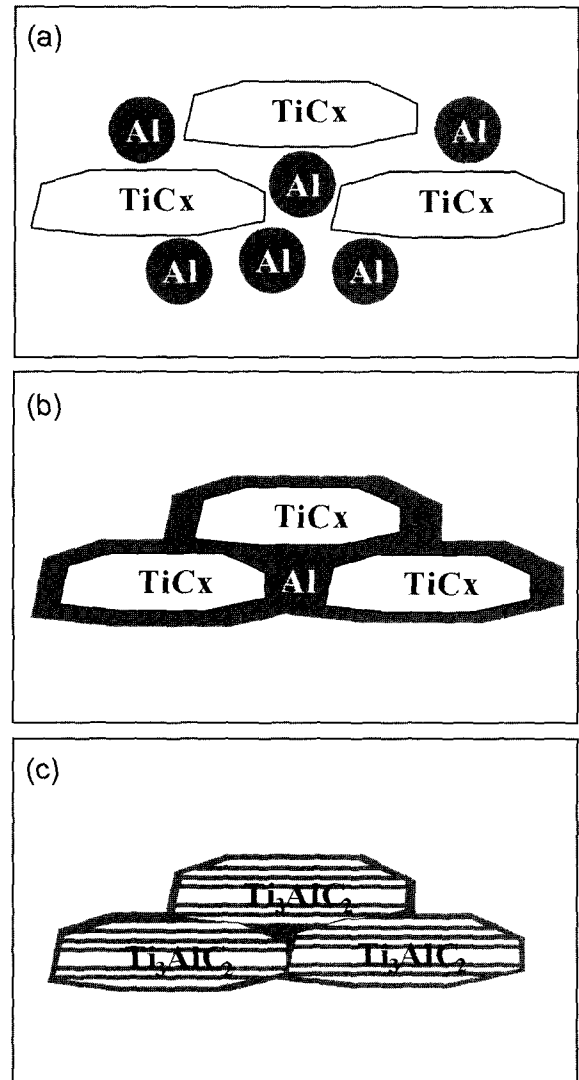


Fig. 8. Proposed reaction mechanisms showing the formation sequence of Ti_3AlC_2 (a) starting powder, (b) coating TiC_x with melt Al at $660\text{--}800^\circ C$ and (c) intercalation of Al melt into TiC_x at high temperature.

에서 보여주는 Ti_3AlC_2 원자 배열과 비교하였을 때 TiC_x -Al 계를 이용한 Ti_3AlC_2 합성이 일반적인 solid-liquid 합성 반응으로 일어나는 것이 아님을 알 수 있다. Fig. 8은 본 연구에서 생각되는 Ti_3AlC_2 의 반응 합성 메커니즘으로써 일반적인 solid-liquid 합성 반응과 구별되는 반응 합성 개략도이다. $660^\circ C$ 온도 부근에서 Al이 용융되어 Al 코팅된 TiC_x 는 온도가 상승함에 따라서 TiC_x 를 코팅하고 있던 Al이 intercalation되어 TiC_x 안으로 침입하게 된다고 생각된다. 그리고 침입된 용융 Al은 TiC_x 와 반응하여 Ti_2AlC 를 형성하고 온도가 상승함에 따라 Ti_3AlC_2 로 변환되게 된다고 생각된다. 하지만 TiC_x 결정 구조에 용융 Al이 intercalation되는 이유에 대해서는 앞으로 체계적인 연구가 요구된다.

5. 결 론

TiC_x 와 Al 분말을 출발 물질로 사용하여 $800^\circ C$ 에서 반응 합성된 반응물에서는 Ti_2AlC 상이 합성되었으며 미 반응 TiC_x 와 Al이 관찰되었다. $800^\circ C$ 에서 30분간 유지 후 $1200^\circ C$ 에서 반응시킨 대부분 Ti_3AlC_2 가 합성되었으며, 이차상으로 미 반응상인 TiC_x 와 Al이 관찰되었다. Hot press를 사용하여 $1400\sim 1500^\circ C$ 온도 구간에서 반응 합성된 반응물에서는 대부분 Ti_3AlC_2 가 합성되었으며, 이차상으로 미 반응 TiC_x 만이 관찰되었다. Hot Press를 사용하여 반응 합성된 합성물의 XRD pattern 결과는 상압에서 반응 합성된 반응물과 비교하여 차이가 없었다. 출발 물질로 $TiC_x(x=0.67)$ 와 Al 분말을 사용한 반응 합성에서는 Ti-Al intermetallic compound 또는 Al-C compound와 같은 중간 형성물은 형성되지 않았으며 Ti_3AlC_2 을 출발 물질로 사용된 TiC_x 와 용융 Al 사이에서 직접 합성할 수 있었으며, 저온에서 합성된 Ti_2AlC 상은 고온에서 TiC 와 반응으로 Ti_3AlC_2 상으로 합성되는 것으로 생각된다. $1200^\circ C$ 에서 반응 합성된 반응물의 SEM 미세구조는 $45\sim 120$ nm 두께를 갖는 Ti_3AlC_2 결정립이 적층된 laminating 구조를 이루고 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 “나노소재 기술개발사업” 및 한국과학재단 목 적기초연구 (1999-2-301-014-3)의 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. S. Myhra, J. A. A. Crossley, and M. W. Barsoum, “Crystal-Chemistry of the Ti_3AlC_2 and Ti_4AlN_3 Layered Carbide/Nitride Phases-characterization by XPS,” *J. Phys. and Chem. of Sol.*, **62** [4] 811-17 (2001).
2. S. S. Lee, S. W. Park, B. S. Lim, H. B. Kwon, and Y. J. Chung, “The Synthesis of Ti_3SiC_2 by Si Melt Infiltration,” *J. Kor. Ceram Soc.*, **37** [11] 1114-18 (2000).
3. M. A. Pietzka and J. C. Schuster, “Summary of Constitutional Data on the Aluminum-carbon-titanium System,” *J. Phase Equilibria*, **15** [4] 392-400 (1994).
4. Y. Zhou, Z. Sun, X. Wang, and S. Chen, “Ab Initio Geometry Optimization and Ground State Properties of Layered Ternary Carbides Ti_3MC_2 (M=Al, Si and Ge),” *J. Phys.: Condense. Matter*, **13** 10001-10 (2001).
5. N. V. Tzenov and M. W. Barsoum, “Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [4] 825-32 (2000).
6. A. Zhou, C. A. Wang, Z. Ge, and L. Wu, “Preparation of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC by Self-propagation High-temp. Synthesis,” *J. Mater. Sci. Letters*, **20** 1971-73 (2001).
7. X. H. Wang and Y. C. Zhou, “Microstructure and Properties of Ti_3AlC_2 Prepared by the Solid-liquid Reaction Synthesis and Simultaneous In-situ Hot Pressing Process,” *Acta Materialia*, **50** 3143-51 (2002).
8. X. Wang and Y. Zhou, “Solid-liquid Reaction Synthesis of Layered Machinable Ti_3AlC_2 Ceramic,” *J. Mater. Chem.*, **12** 455-60 (2002).