

Le carbure mixte Al_4SiC_4 : Préparation et données structurales

J. SCHOENNAHL, B. WILLER, ET M. DAIRE

Département Science des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex, France

Received June 27, 1983; in revised form November 21, 1983

L'ajout d'aluminium à SiC favorise sa densification par formation d'un carbure ternaire Al_4SiC_4 . Une méthode de préparation de ce composé est proposée, ainsi que la détermination de sa formule de composition. Al_4SiC_4 est de structure hexagonale, et ses paramètres de maille ont été mesurés: $a = 3,28 \text{ \AA}$, $c = 21,72 \text{ \AA}$. Les monocristaux ont été étudiés par diffraction de rayons X, microsonde électronique et microscopie optique. Un phénomène de croissance en épitaxie est signalé entre Al_4SiC_4 et le carbure Al_4C_3 , et la possibilité d'existence d'une famille de carbosiliciures de formule générale $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{SiC})_n$ est envisagée.

An addition of aluminum to SiC promotes its densification through the formation of a ternary carbide Al_4SiC_4 . A method of preparation of this compound is proposed, and its composition formula has been determined. Al_4SiC_4 has an hexagonal structure, with lattice parameters $a = 3.28 \text{ \AA}$ and $c = 21.72 \text{ \AA}$. Single crystals have been studied by X-ray diffraction, electronic microprobe, and optical microscopy. An epitaxial growth effect has been observed between Al_4SiC_4 and the carbide Al_4C_3 , and the possible existence of a family of $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{SiC})_n$ compounds is proposed.

Introduction

Un ajout de quelques pourcents d'aluminium en poudre facilite grandement la densification de α -SiC par compression à chaud ou par frittage naturel. Un certain nombre d'auteurs ont déjà constaté cet effet (1-5), et nous mêmes avons étudié récemment l'influence de divers ajouts sur la densification de ce carbure (6).

D'une façon générale, nous en avons déduit que tout élément d'addition susceptible de provoquer, soit en tant que tel, soit en se combinant à d'autres éléments présents dans le milieu en cours de densification, la formation d'un eutectique avec SiC était favorable à la densification du carbure.

Dans le cas de l'aluminium, ce n'est pas le métal qui provoque la formation d'un eutectique, ni même le carbure d'aluminium Al_4C_3 , mais un carbure ternaire Al_4SiC_4 . Le diagramme Si-Al-C a été jusqu'ici très peu étudié. La première mention d'un carbure mixte a été faite par Barczak (7) après analyse de cristaux jaunes obtenus par sublimation des éléments constitutifs. Selon cet auteur, ce composé existe sous deux variétés α et β qui peuvent être préparées, la première par frittage d'un mélange stoechiométrique d'aluminium, de silicium, et de carbone à 1700°C , et la deuxième par frittage à 1800°C d'un mélange équimoléculaire de carbure d'aluminium et de carbure de silicium. Une structure hexagonale est

proposée pour la variété α , à partir d'un cliché de poudre comportant deux réflexions intenses supplémentaires non indexées que l'auteur attribue à des impuretés.

Au cours de leurs essais, Boussard et Daire (6) ont mis en évidence un composé dont le diffractogramme de Debye-Scherrer est en bon accord avec celui de Barczak (7). A partir de ces observations, ils furent conduits à proposer l'existence des sections quasi-binaires $Al_4C_3-Al_4SiC_4$ et Al_4SiC_4-SiC dans le diagramme Si-Al-C.

Le présent article concerne la préparation et l'examen cristallographique du composé Al_4SiC_4 . Une méthode d'obtention de monocristaux a été mise au point, afin d'éliminer tous risques d'incertitude sur sa composition chimique et ses propriétés cristallographiques, en raison du recouplement possible de certaines de ces propriétés avec d'autres carbures, en particulier Al_4C_3 .

Préparation de Al_4SiC_4

Ce produit se prépare sans difficulté par frittage—réaction à $1700^\circ C$ du mélange stoechiométrique d'Al, Si, et C correspondant à la formule Al_4SiC_4 . Il est possible aussi de l'obtenir, mais plus difficilement, à partir de Al_4C_3 et de SiC à $1800^\circ C$; dans ce dernier cas, la réaction est longue et nécessite plusieurs broyages et frittages successifs.

Al_4SiC_4 se présente sous la forme d'une poudre orange. Son spectre de diffraction X se différencie nettement de ceux des éléments de base ou de composés connus du système ternaire. Il correspond au spectre de la variété α proposé par Barczak, mais comporte un certain nombre de réflexions supplémentaires; la variété dite β n'a par contre jamais été observée (Tableau I), quelles qu'aient été les conditions de préparation ou les matières premières utilisées.

La préparation doit être conduite sous atmosphère contrôlée inerte. En effet, Al_4

SiC₄ présente une forte instabilité à haute température et commence à se dissocier dès $1800^\circ C$ avec formation d'aluminium. A cette température, l'aluminium réagit facilement avec l'azote de l'air pour former AlN. L'oxygène, impureté principale, est aisément repérable. Il se retrouve après frittage dans l'oxycarbure Al_4O_4C facilement identifiable aux rayons X par ses quatre premières raies intenses à 4,22, 3,87, 3,30, et 3,11 Å. Ce composé oxygéné peut être également identifié par métallographie.

Détermination de la Formule de Composition

La ligne $Al_4SiC_4-Al_4C_3$ correspond à une section quasi-binaire du diagramme Al-Si-C, et il est possible d'éliminer le carbure d'un mélange Al_4C_3/Al_4SiC_4 par lavage acide. Le dosage du produit résiduel permet ainsi la détermination de la formule du carbure ternaire. Le procédé utilisé est le suivant: un mélange SiC- Al_4C_3 , dont la composition après traitement correspond à un mélange équimoléculaire de Al_4SiC_4 et de Al_4C_3 , est soumis à un frittage naturel sous argon U à $1800^\circ C$. La réaction à l'état solide est complète après trois recuits successifs de 22 hr suivis de broyages, car il importe d'éviter la présence de carbure de silicium résiduel qu'aucun traitement chimique ne permet d'éliminer. L'échantillon massif obtenu est soumis à une attaque à chaud par HCl concentré jusqu'à désagrégation complète et la poudre résiduelle, broyée, tamisée à $60 \mu m$, est soumise à une deuxième attaque par HCl pendant 24 hr. Après lavage à l'acide fluorhydrique et à l'eau distillée, rinçage à l'alcool, séchage sous vide, la poudre est chauffée à $1850^\circ C$ afin de chasser les halogénures et les oxydes ou oxycarbures volatils susceptibles de s'être formés au cours de l'attaque chimique.

Le produit final ne présente aux RX que

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME DEBYE-SCHERRER DE Al_4SiC_4 . CLICHÉ DE POUDRES,
RAYONNEMENT $CuK\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$

Mélange équimoléculaire Al_4C_3 -SiC fritté à 1800°C					α - Al_4SiC_4 d'après Barczak			β - Al_4SiC_4 d'après Barczak	
2θ exp. (°)	I/I_0	d exp. (Å)	hkl	$\Delta 2\theta$ (°)	d_{hkl}	I/I_0	hkl	d_{hkl}	I/I_0
8,13	3	10,86	002	-0,001	10,80	1	001	5,01	10
16,34	2	5,42	004	+0,029	5,40	3	002	4,53	22
24,57	6	3,62	006	-0,002	3,60	10	003	4,00	13
31,47	20	2,840	100	+0,006	2,83	30	200	3,38	30
31,77	65	2,814	101	+0,030	2,80	100	112	2,75	100
32,54	35	2,749	102	-0,011	2,74	21	201	2,64	12
32,98	5	2,714	008	+0,010	2,71	12	004	2,55	48
33,87	20	2,644	103	+0,004	2,64	14	?	2,50	33
35,68	35	2,514	104	+0,043	2,51	36	202	2,42	22
37,87	45	2,374	105	+0,055	2,37	48	?	2,40	39
40,34	57	2,234	106	+0,012	2,23	66	203	2,37	24
41,54	45	2,172	00.10	-0,003	2,16	48	005	2,19	7
43,17	5	2,094	107	+0,024	—	—	—	1,86	19
40,21	8	1,963	108	-0,009	1,95	2	204	1,84	13
49,55	40	1,838	109	+0,032	1,84	25	213	1,58	39
53,08	2	1,724	10.10	+0,044	—	—	—	1,57	22
56,03	100	1,640	110	+0,001	1,63	61	220	1,42	20
56,70	6	1,622	112	-0,015	—	—	—	1,34	10
60,68	53	1,525	10.12	-0,060	1,52	16	215	1,33	15
62,07	8	1,494	116	-0,007	—	—	—	—	—
64,63	8	1,441	10.13	-0,047	—	—	—	—	—
65,81	30	1,418	201	-0,039	—	—	—	—	—
66,33	15	1,408	202	+0,015	—	—	—	—	—
67,09	5	1,394	203	-0,015	—	—	—	—	—
68,20	20	1,374	204	+0,003	—	—	—	—	—
68,88	20	1,362	10.14	-0,028	—	—	—	—	—
69,58	40	1,350	205	-0,003	—	—	—	—	—
71,21	33	1,323	206	-0,053	—	—	—	—	—
72,03	90	1,310	11.10	-0,077	—	—	—	—	—

les raies de diffraction de Al_4SiC_4 ; sont absentes en particulier celles de SiC, Al_4C_3 , Al_4O_4C , et du graphite.

I. Dosage de Carbone

Le produit a été calciné à l'air à poids constant. Pour connaître la teneur en carbone libre, il a fallu tout d'abord suivre sa perte de poids à 800°C. Comme le montre l'essai effectué avec un étalon artificiel, la présence de carbone libre se traduit par une perte de poids au cours de la première minu-

te de la calcination, en raison de l'oxydation rapide du carbone en CO (Fig. 1). Il apparaît sur la même figure que l'échantillon étudié présente une courbe d'oxydation toujours nettement au dessus de $\Delta m/m_0 = 0$, et donc peut être considéré comme exempt de carbone libre. L'oxydation totale en Al_2O_3 et SiO_2 nécessite un chauffage de trois semaines à 1400°C. Il en est résulté une variation relative de poids $\Delta m/m_0 = 0,433 \pm 0,007$.

Pour un échantillon de formule Al_4SiC_4 ,

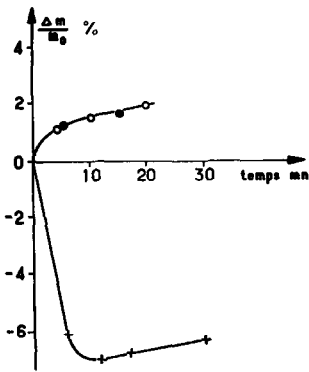


FIG. 1. Dosage du carbone libre par calcination à l'air à 800°C. O, Al_4SiC_4 composition stoechiométrique; ●, carbure mixte extrait d'un mélange Al_4C_3 -SiC fritté; +, mélange étalon Al_4SiC_4 -C (9% poids de C).

cette variation calculée serait égale à 0,4345, valeur très proche de l'expérience.

II. Analyse de l'Aluminium et du Silicium

La teneur en aluminium et silicium a été déterminée par spectrométrie d'émission à lecture directe. Cette méthode, utilisée en routine pour le dosage des éléments dans les roches, présente de nombreux avantages, notamment:

—une bonne précision ($\pm 2\%$ en valeur relative) et une grande fiabilité;

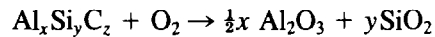
—la possibilité de doser simultanément et sur une même prise d'essai la totalité des éléments pour lesquels l'appareil a été étalonné.

Les valeurs moyennes des teneurs en oxydes obtenus après oxydation complète de trois échantillons distincts sont regroupées

au Tableau II. Il apparaît un excès d'aluminium et un défaut de silicium par rapport aux valeurs théoriques. Ces écarts ne pouvant être attribués aux erreurs de mesure, peuvent être dus à la présence de carbure d'aluminium résiduel non éliminé au cours des lavages acides. Cependant, pour justifier de tels écarts, il faudrait que le mélange analysé contienne environ 12% de carbure d'aluminium avant oxydation; une telle teneur en impureté est aisément décelable aux rayons X, ce qui n'a pas été le cas. Le résultat du dosage correspond donc bien à une phase unique de carbure mixte.

III. Détermination de la Formule de Composition

En négligeant les impuretés, la réaction d'oxydation du composé peut s'écrire



Cette réaction s'accompagne d'une variation relative de poids de 43% donc

$$100 \cdot \frac{\Delta m}{m_0} = 100 \cdot \frac{1,998x + 2,664y - z}{2,246x + 2,338y + z} = 43,3$$

D'après les proportions d'alumine et de silice dans l'échantillon oxydé (Tableau II), on calcule $x/y = 4,600$, d'où:

$$x = 4,600y \text{ et } z = 4,444y.$$

Si, pour des considérations structurales développées plus loin, il convient d'admettre une formule à 9 atomes, il vient:

TABLEAU II

DOSAGE DE TROIS ÉCHANTILLONS DE CARBURE MIXTE: COMPOSITION APRÈS OXYDATION COMPLÈTE

	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	TiO ₂	Na_2O	K_2O
Composition du carbure mixte oxydé	80,02% en poids	20,5 ± 0,5	0,04	0,2	0,1	0,014	0,05	0,22	0,56
Composition d'une phase théorique Al_4SiC_4 oxydée	77,2%	22,8							

$$x = 4,12$$

$$y = 0,90$$

$$z = 3,98$$

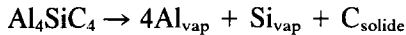
soit la formule de composition $\text{Al}_{4,12}\text{Si}_{0,90}\text{C}_{3,98}$.

Il paraît logique d'admettre, dans ces conditions, l'existence d'un carbure mixte de formule molaire Al_4SiC_4 , entouré d'un domaine de solubilité dont l'échantillon dosé représente une des limites.

Etude de la Structure de Al_4SiC_4

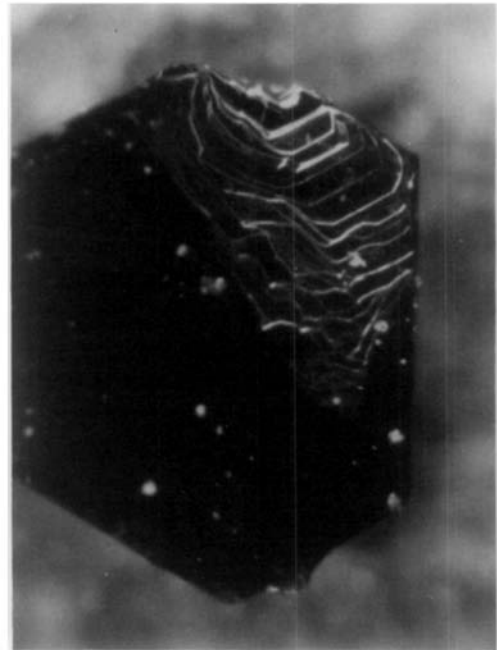
I. Préparation de Monocristaux

A 1800°C , Al_4SiC_4 se dissocie suivant la réaction:



mais à 1950°C , dans certaines conditions, il se produit une recristallisation très intense, ce qui a permis la préparation de monocristaux par croissance cristalline à la surface de pastilles frittées de Al_4SiC_4 pur, de mélanges $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-Al}_4\text{C}_3$ ou $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-SiC}$.

Des pastilles de 5 mm d'épaisseur sont placées dans une zone présentant un gradient de température de $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ environ, à la température moyenne de $1960 \pm 10^\circ\text{C}$, sous argon U. Des monocristaux se rassemblent sur la face supérieure la plus froide de la pastille, tandis que la face inférieure la plus chaude est soumise à une forte dissociation. Il arrive que quelques cristaux puissent se former également sur les parois du creuset. Un tel traitement poursuivi pendant deux heures permet de produire environ 5 mg de monocristaux ayant l'aspect de plaquettes hexagonales (Fig. 2). Ces plaquettes, pouvant atteindre 2 mm dans leur plus grande dimension et quelques dizaines de microns d'épaisseur, se classent en trois catégories: —des plaquettes oranges, épaisses, prépondérantes; —des plaquettes jaunes, transparentes, peu nombreuses; —des plaquettes incolores ou violacées, transparentes et très fines.



0,1 mm

FIG. 2. Monocristaux de Al_4SiC_4 .

La difficulté essentielle de cette préparation réside dans le contrôle rigoureux de la température. En-dessous de 1950°C la croissance cristalline n'a pas lieu, tandis qu'au-dessus de 1980°C s'effectue la dissociation complète, non seulement de la pastille d'origine, mais aussi des monocristaux formés. Les variations de température, difficiles à contrôler, sont à l'origine des défauts de cristallisation et de la précipitation de graphite observée dans certains cristaux (Fig. 3).

II. Identification des Monocristaux

Une analyse de ces monocristaux à la microsonde électronique a permis de déterminer leur profil de composition. Les plaquettes jaunes et fines sont constituées d'une phase unique, de composition identique à celle d'un étalon de Al_4SiC_4 fritté.

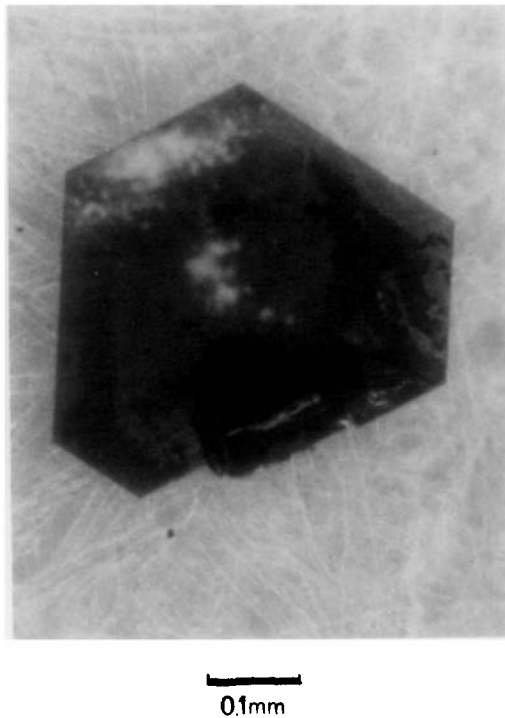


FIG. 3. Monocristal de Al_4SiC_4 partiellement dissout. L'impureté fibreuse blanche est constituée d'oxy-carbure $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.

Les plaquettes épaisses de couleur orange sont constituées de deux sortes de cristaux juxtaposés: une phase de composition voisine de celle de Al_4SiC_4 , avec toutefois un défaut de silicium, et une phase dont la composition se rapproche de celle du carbure d'aluminium, avec présence d'environ 3% en poids de silicium. Aucune trace d'oxygène n'a pu y être décelée, et il semble que la formation de ces cristaux complexes résulte d'un mécanisme de croissance en épitaxie entre Al_4SiC_4 et Al_4C_3 . La différenciation des deux phases peut être obtenue aisément par corrosion sélective de Al_4C_3 à l'air ambiant (Fig. 4).

En microdiffraction électronique sur poudre, les distances interréticulaires mesurées sur un grand nombre de clichés permettent d'identifier avec certitude Al_4SiC_4 .

Les Figs. 5 et 6 présentent des clichés de diffraction caractéristiques, ainsi que leur indexation dans un système hexagonal. Dans cette hypothèse, les taches intenses de la strate (00L)* correspondent à L pair. Les taches de faible intensité, telles que L soit impair, résultent de la double diffraction électronique. Enfin, si l'on admet une maille hexagonale, les paramètres peuvent être déterminés de façon approchée. On obtient: $a = 3,3 \text{ \AA}$ et $c = 21,8 \text{ \AA}$.

En microscopie optique, les monocristaux de Al_4SiC_4 ne présentent ni macles ni structure de type mosaïque. L'observation en lumière polarisée montre qu'il s'agit de cristaux uniaxes, l'axe de symétrie principal étant normal aux plaquettes cristallines. Les Figs. 7 et 8 montrent quelques formes de croissance observées au microscope à balayage. La Fig. 9 représente une vue de profil de l'un de ces cristaux, et met en évidence son aspect feuilleté.

III. Diagrammes de Laue

Les différents types de cristaux sélectionnés au microscope optique sont collés à l'extrémité d'une baguette de verre et montés sur une tête goniométrique. L'existence d'un axe de symétrie d'ordre élevé normal au plan des plaquettes cristallines facilite le réglage du goniomètre. Le diagramme de Laue d'un cristal de Al_4SiC_4 pur, réalisé avec une chambre de précession de Buerger, montre l'existence d'un axe de symétrie d'ordre 6 et de six plans de symétrie passant par cet axe (Fig. 10).

Il s'agit d'une structure hexagonale, la classe de Laue étant 6 mm. Le cliché de strate correspondant permet de déterminer le paramètre de maille du réseau réciproque $a^* = 15,00 \pm 0,25 \text{ mm}$ et d'en déduire le paramètre a du réseau direct: $a = 3,28 \pm 0,06 \text{ \AA}$.

Les diagrammes de Laue des cristaux biphasés se présentent comme le résultat de la superposition de la figure de diffraction d'un cristal de Al_4SiC_4 pur et d'une fig-

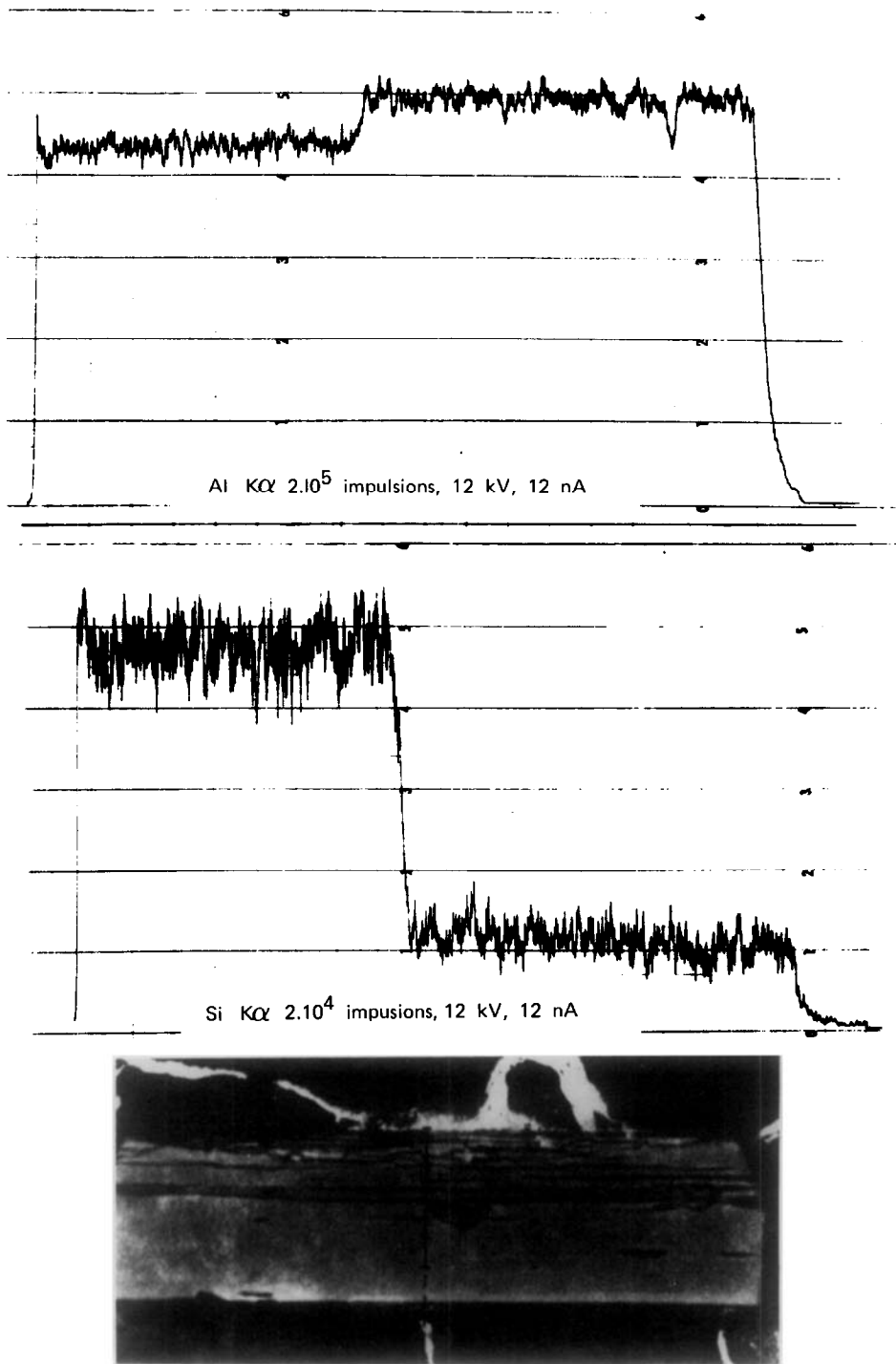


FIG. 4. Etude à la microsonde électronique du profil de composition d'un cristal biphasé.

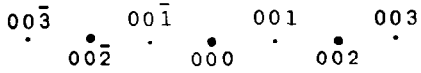
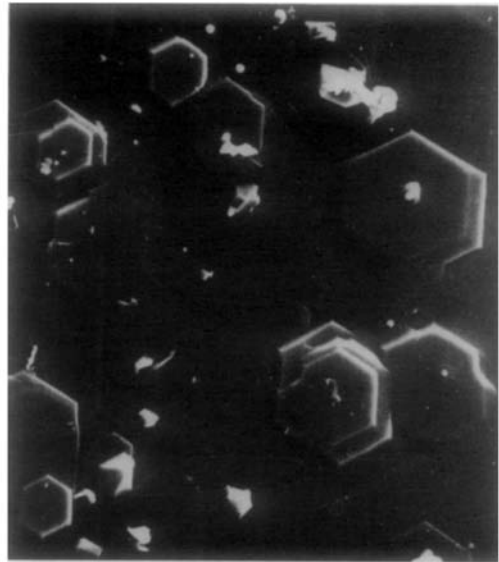


FIG. 5. Al_4SiC_4 : diffraction électronique Strate (001)*. $2\lambda L = 36,5$.



40 μ

FIG. 7. Formes de croissances à la surface d'un monocristal de Al_4SiC_4 .

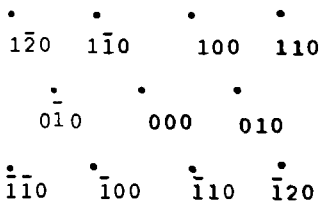
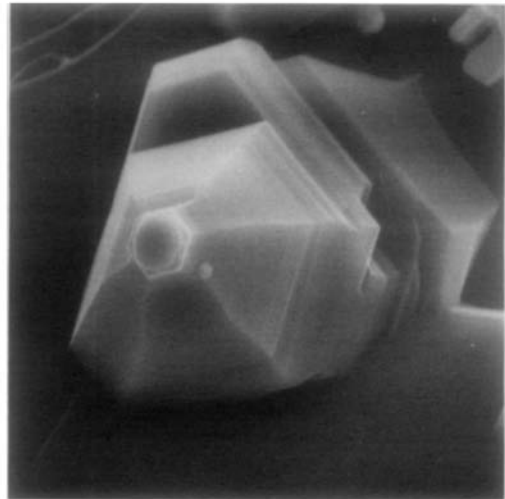
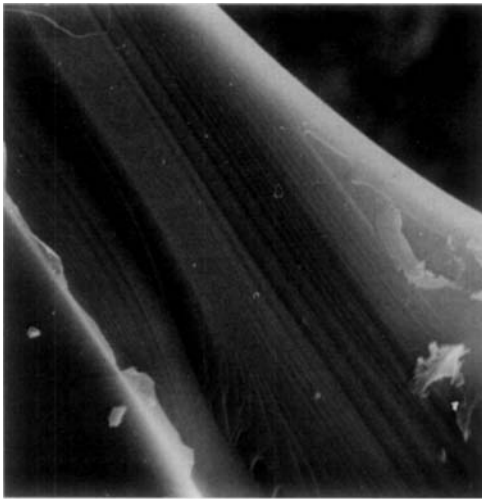


FIG. 6. Al_4SiC_4 : diffraction électronique. Axe de zone [001]. $2L\lambda = 38$.



10 μ

FIG. 8. Formes de croissances à la surface d'un monocristal de Al_4SiC_4 .



5 μ

FIG. 9. Vue de profil d'un monocristal de Al_4SiC_4 : aspect feuilleté.

ure hypothétique complémentaire, à symétrie ternaire, dont l'axe et les trois plans de symétrie coïncident avec l'axe et les trois plans de la Fig. 10. Cette figure hypothétique est reproduite par rotations successives d'angle $k\pi/3$.

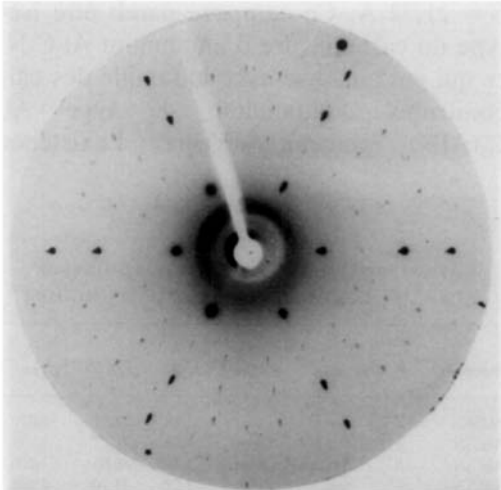


FIG. 10. Diagramme de Laue d'un monocristal de Al_4SiC_4 : faisceau incident normal à la plaquette cristalline.

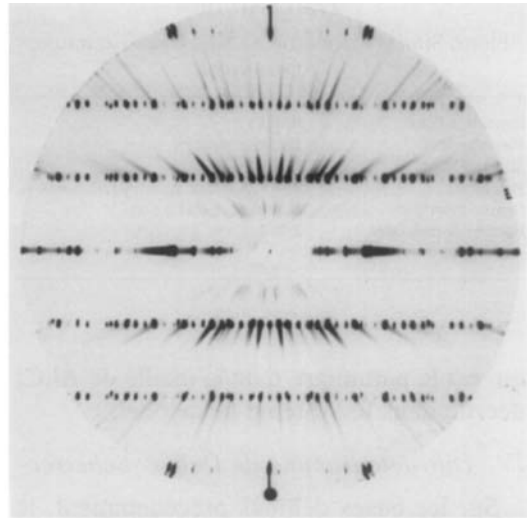


FIG. 11. Cliché de strate $h0l$ d'un cristal biphase.

Le cliché de strate correspondant (Fig. 11) a permis de déterminer le paramètre c de Al_4SiC_4 . La présence de la trace du puits et de nombreuses extinctions sur la rangée $(00L)^*$ rendent nécessaire l'utilisation de la rangée $(10L)^*$. Il y apparaît deux séries de taches correspondant à des intervalles légèrement différents. Les taches les plus nombreuses correspondent à Al_4SiC_4 . Le paramètre c^* du réseau réciproque est obtenu en déterminant la longueur d'un intervalle, à partir de plusieurs intervalles dénombrés en tenant compte des extinctions. Les valeurs expérimentales obtenues sont:

$$c^* = 1,960 \pm 0,005 \text{ mm}$$

et

$$c = 21,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

La mesure d'un intervalle correspondant à la deuxième série de taches, plus délicate en raison de nombreuses extinctions, aboutit à:

$$c^* = 1,71 \pm 0,03 \text{ mm}$$

et

$$c = 24,8 \pm 0,4 \text{ \AA}$$

TABLEAU III
FICHE SIGNALÉTIQUE DE Al_4SiC_4 CARBOSILICIURE
D'ALUMINIUM

Formule molaire	Al_4SiC_4
Masse molaire	$184,04 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$
Structure	Hexagonale
Paramètres	$a = 3,28 \pm 0,06 \text{ \AA}; c = 21,72 \pm 0,06 \text{ \AA}$
Densité théorique	$D_x = 3,02 \pm 0,11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Nombre de molécules par maille	$Z = 2$

qui est le paramètre c de la maille de Al_4C_3 décrite dans le système hexagonal.

IV. Diffractogramme de Debye-Scherrer

Sur les bases définies précédemment, le diffractogramme Debye-Scherrer décrit au Tableau I a pu être indexé dans le système hexagonal. L'affinement des paramètres conduit à $a = 3,28 \pm 0,06 \text{ \AA}$ et $c = 21,72 \pm 0,06 \text{ \AA}$. La densité mesurée est égale à $\rho = 3,00 \pm 0,10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ce qui permet, en adoptant Al_4SiC_4 comme formule molaire, de calculer la densité théorique $D_x = 3,02 \pm 0,11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et le nombre de molécules par maille $Z = 2$.

Le Tableau III récapitule les principales caractéristiques structurales du carbosiliciure d'aluminium Al_4SiC_4 .

Generalisation

Stackelberg *et al.* (8, 9), en préparant du carbure d'aluminium en atmosphère d'azote, ont mis en évidence l'existence d'un composé de formule $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$, dont l'aspect et les propriétés chimiques sont voisins de ceux présentés par Al_4C_3 . De structure hexagonale, ce carbonitride a pour paramètres de maille: $a = 3,28 \text{ \AA}$ et $c = 21,67 \text{ \AA}$.

De leur côté, Jeffrey et Wu (10) ont découvert l'existence d'une famille de carbonitrides d'aluminium de formule générale $(\text{AlN})_n\text{Al}_4\text{C}_3$. Leurs caractéristiques cristallographiques figurent, avec celles de Al_4SiC_4 , au Tableau IV.

Le diagramme de Debye-Scherrer de Al_4SiC_4 est très voisin de celui de $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$. En particulier, l'indexation et les intensités de raies proposées par Stackelberg pour $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ sont identiques à celles observées avec Al_4SiC_4 . Il pourrait donc s'agir de deux isotopes. Dans ce cas, la formule molaire du carbure mixte serait bien Al_4SiC_4 et son groupe d'espace $P6_3mc$. Par analogie avec les carbonitrides d'aluminium, il pourrait également exister une famille de carbosiliciures d'aluminium de formule générale $(\text{SiC})_n, \text{Al}_4\text{C}_3$.

Conclusion

Le dosage des trois éléments présents dans le carbure mixte du système Al-Si-C a montré que sa formule de composition est en accord avec la formule moléculaire Al_4SiC_4 . Une méthode de préparation de monocristaux de ce composé a été mise au point, par croissance cristalline à la surface d'échantillons frittés chauffés à 1960°C . L'étude de ces cristaux par diffraction des rayons X a montré que le carbure mixte Al_4SiC_4 est de structure hexagonale, avec comme paramètres de maille $a = 3,28 \text{ \AA}$ et $c = 21,72 \text{ \AA}$. Ce composé paraît être isotype du carbonitride d'aluminium $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$, ce qui par analogie avec la famille des carbonitrides d'aluminium de type $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{AlN})_n$ pourrait suggérer l'existence

TABLEAU IV
CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DE
 Al_4SiC_4 ET DES CARBONITRIDES D'ALUMINIUM

Formule	Z	Classe de Laue	Groupe d'espace	a (\AA)	c (\AA)	D_x ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Al_4SiC_4	2	$6m$		3,28	21,72	3,02
$\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$	2	$6m$	$P6_3mc$	3,281	21,67	3,039
$\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$	3	$\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	3,248	40,03	3,076
$\text{Al}_7\text{C}_3\text{N}_3$	2	$6m$	$P6_3mc$	3,226	31,70	3,102
$\text{Al}_8\text{C}_3\text{N}_4^a$	3	$6m$	$P6_3mc$	3,197	41,69	3,141
$\text{Al}_{10}\text{C}_3\text{N}_6^a$	3	$\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	3,186	70,00	3,157

^a Composés hypothétiques.

d'une famille de carbosiliciures de formule générale $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{SiC})_n$. Par ailleurs, des phénomènes de croissance en épitaxie entre Al_4SiC_4 et Al_4C_3 ont été mis en évidence, ainsi que la possibilité d'une faible dissolution à l'état solide de silicium dans Al_4C_3 et d'aluminium dans Al_4SiC_4 .

Références

1. P. BOUSSARD, thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg (1970).
2. D. BROUSSAUD, J. P. DUMAS, ET Y. LAZENNEC, "Ceramic Microstructures" (R. M. Fulrath, Ed.), p. 679, Westview Press, Boulder, Colo. (1976).
3. J. L. CHERMANT ET F. OSTERSTOCK, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **17**, 295 (1980).
4. R. HAMMINGER, G. GRATHWOHL, ET F. THUEMLER, *J. Mater. Sci.* **18**(2), 353 (1983).
5. G. GRATHWOHL, T. REETS, ET F. THUEMLER, *Sci. Ceram.* **11**, 425 (1981).
6. P. BOUSSARD ET M. DAIRE, *Silic. Ind.*, à paraître.
7. V. J. BARCZAK, *J. Amer. Ceram. Soc.* **44**, 229 (1961).
8. M. V. STACKELBERG, E. SCHNORRENBERG, R. PAULUS, ET K. F. SPIESS, *Z. Phys. Chem. A* **175**, 127 (1936).
9. M. V. STACKELBERG ET K. F. SPIESS, *Z. Phys. Chem. A* **175**, 140 (1936).
10. G. A. GEFFREY ET V. Y. WU, *Acta Crystallogr.* **16**, 559 (1963).