

# CONCLUSION CONCERNANT LE THÈME 3 : HOMOGÉNÉITÉ ET DÉVITRIFICATION



FR0203183

7MS-FR-1492

*Francis LARCHÉ*

*Université Montpellier II - 34095 Montpellier Cedex 5 - France*

Les résultats expérimentaux constituent les principaux points forts du thème homogénéité et dévitrification. La plupart concernent le verre R7T7 dont il apparaît que

- la cristallisation reste très limitée même en se plaçant dans des conditions favorables et en les maintenant sur des périodes longues, de l'ordre de l'année;
- les interfaces dues aux bulles et à la présence d'un container favorisent la cristallisation localement, mais les effets globaux restent très limités: la fraction cristallisée ne dépasse pas quelques pour-cent;
- la cristallisation n'a pas d'effet dommageable significatif sur son comportement à long terme, autant qu'on puisse en juger par les tests de lixiviation.

Le potentiel redox est une variable qui affecte profondément le comportement de certains verres, avec cristallisation par exemple de phases métalliques et génération de gaz. Les conditions d'élaboration industrielles du verre type R7T7 étant extrêmement oxydantes, ce paramètre n'est probablement pas pertinent.

Ces résultats importants sont par contre difficiles à généraliser, dans la mesure où les bases théoriques permettant de les comprendre restent assez pauvres. C'est ce qu'a bien montré la discussion qui a clôturé cette session.

Ainsi on ne sait pas relier les études de structure et la cristallisation. Des fluctuations de compositions ou de densité sont souvent décelées à des échelles de l'ordre du nm. Sont-elles des facteurs importants dans l'apparition de phases cristallines, ou constituent-elles au contraire un état stable, surtout dans les verres chimiquement complexes ?

Sauf exceptionnellement une cristallisation s'accompagne d'une redistribution des espèces chimiques et nécessite donc un transport de matière à longue distance par rapport aux distances interatomiques. On ignore les mécanismes élémentaires de ces processus, en particulier en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$ . C'est pourtant un des éléments importants de compréhension et de contrôle de ces changements de phases. On ne sait donc pas si la cristallisation à basse température est limitée par des questions de cinétiques (diffusion extrêmement réduite) ou si son absence a un caractère plus intrinsèque.

Les théories phénoménologiques de nucléation-croissance prédisent des courbes TTT et ont pu être vérifiées dans quelques cas simples. Mais que deviennent-elles si de

nombreuses espèces cristallines peuvent apparaître ? Que doit-on attendre dans un système chimiquement complexe? Là encore la question est ouverte.

Le rôle de l'irradiation n'était pas du ressort de cette session, mais ne semble pas avoir été abordé en profondeur, en particulier sur les phénomènes de transport en milieu désordonné. L'effet de l'eau, important dans certains verres simples, n'est pas connu pour les verres de confinement.

La demixion en deux phases vitreuses a été peu abordée, mais il est clair que le comportement à la lixiviation est entièrement lié aux comportements de chacune des phases et à leur arrangement dans l'espace. Des exemples existent de séparation permettant une lixiviation complète d'une des phases formant un réseau interconnecté (fabrication de verres type Vycor). Il n'est pas encore possible de prédire à partir de calculs *ab initio* la présence de lacune de miscibilité dans les verres complexes. Il faut avoir recours à l'expérience pour chaque nouvelle composition.

Certains verres de confinement contiennent une forte fraction cristallisée. Une analyse des propriétés qui pourraient faire de la présence de ces cristaux un handicap au point de vue du comportement à long terme a été présentée (Cf communication de N. Jacquet-Francillon). Il serait intéressant d'amener des confirmations expérimentales de ces analyses.

Remerciements : l'auteur, tout en gardant l'entière responsabilité de ces conclusions, tient à remercier N. Jacquet-Francillon et H. Arribart pour les discussions qui en ont permis l'élaboration.