

APPROCHE MICRO-PHYSIQUE DU VIEILLISSEMENT DYNAMIQUE DANS LES CONDITIONS D'APPARITION DE L'EFFET PORTEVIN-LE CHATELIER

Reçu le 26/05/2003 – Accepté le 31/12/2004

Résumé

L'effet Portevin - Le Chatelier est une instabilité de la déformation plastique associée à une sensibilité négative de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation. Dans une approche micro-physique du vieillissement dynamique, nous avons réexaminé l'amplitude totale de l'instabilité en fonction de la vitesse de déformation. On montre que l'élévation de la contrainte de rechargement et le durcissement d'écrouissage élémentaire pendant le temps d'attente des dislocations mobiles aux obstacles de la forêt modifient la contrainte d'écoulement des dislocations mobiles. L'amplitude totale de l'instabilité et la contrainte de désancrage dynamique dépendent de la vitesse de déformation imposée et présentent une sensibilité négative à la vitesse. La valeur de l'amplitude totale est estimée numériquement et est comparée aux données expérimentales.

Mots clés: Effet Portevin - Le Chatelier ; Déformation localisée ; Vieillissement dynamique ; Sensibilité à la vitesse de déformation.

Abstract

The Portevin – Le Chatelier effect results from the interaction between mobile dislocations temporarily arrested at obstacles and solute atoms diffusing to and ageing them. This dynamic strain ageing can lead to a negative strain rate sensitivity of the flow stress within a certain range of applied strain rates and temperatures. With a dynamic strain ageing micro-physics approach, we are reexamined the total amplitude of instability vs. applied strain rate. One show that increase of the reloading stress and the incremental hardening during the waiting time of mobile dislocations at forest obstacles may modify the stress flow of mobile dislocations. The instability magnitude and the stress level of depinning mobile dislocations will depend on the applied strain rate and present a negative strain rate sensitivity. The instability amplitude value is numerically estimated and compared to the experimental data.

Keywords: Portevin – Le Chatelier effect ; Localized strain ; Dynamic strain ageing ; Strain rate sensitivity.

K. CHIHAB

H. AIT-AMOKHTAR

Laboratoire de Technologie des
Matériaux et Génie des Procédés
Université A. Mira
06000 Béjaia (Algérie)

Portevin - Le Chatelier (PLC)

Le phénomène Portevin - Le Chatelier (PLC) est l'une des formes de la déformation plastique hétérogène qui se manifeste, dans certaines conditions de déformation, à vitesse de déformation imposée, sous forme de décrochements sur les courbes de déformation (Fig.1). L'instabilité de la déformation plastique résulte de la formation et, parfois, de la propagation de bandes de déformation localisée [1-4]. Actuellement, il est admis que la déformation plastique non uniforme associée à l'effet PLC est une conséquence directe d'une valeur négative de la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation [5-9]. La réduction de la sensibilité à la vitesse résulte du vieillissement dynamique des dislocations mobiles temporairement arrêtées aux obstacles de la forêt [5,8-10].

Comparé aux modèles de Van den Beukel [5], de Penning [7] et de Kubin et Estrin [6], le modèle de Kubin *et al.* [8] montre que l'amplitude totale de l'instabilité décroît avec la vitesse de déformation et que le domaine des vitesses associé à l'effet PLC est relié à la vitesse de déformation imposée par un mécanisme de dynamisation de la déformation. Dans cet article, nous déterminons l'amplitude totale de l'instabilité PLC en terme de temps d'attente. Comme dans le modèle de Kubin *et al.* [8], pendant le temps d'attente, l'apparition de l'instabilité est décrite par une compétition de deux mécanismes : le vieillissement dynamique qui tend à diminuer la probabilité de franchissement d'obstacles par les dislocations, d'une part, et l'élévation de contrainte qui, aux faibles temps d'attente, favorise le franchissement d'autre part.

Portevin - Le Chatelier

(PLC)

Une estimation numérique des grandeurs étudiées montre que les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales dans le cas d'alliages Al-Mg dilués.

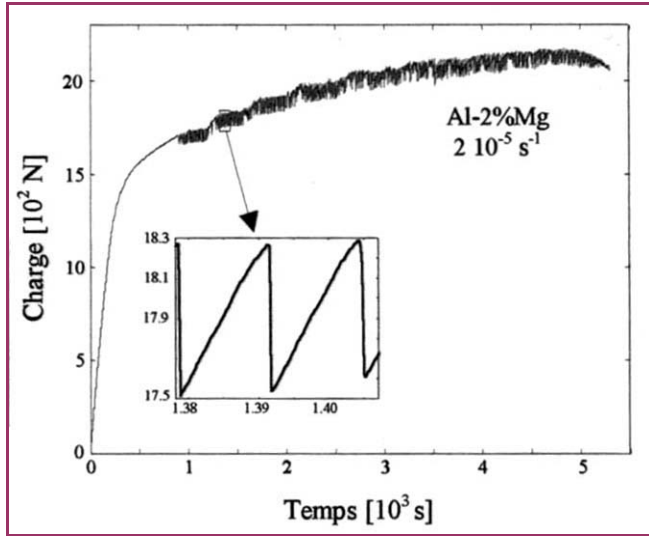


Figure 1: Exemple d'une courbe de déformation plastique instable de type PLC dans un alliage Al-2%Mg à l'état brut, à température ambiante et à vitesse de déformation imposée $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

MECANISMES DE BASE DU VIEILLISSEMENT DYNAMIQUE

Le vieillissement dynamique résulte de la diffusion des atomes de soluté vers les lignes de dislocations mobiles pendant leurs arrêts temporaires aux obstacles de la forêt. Le temps d'attente des dislocations mobiles aux obstacles de la forêt, t_w , est inversement proportionnel à la vitesse de déformation [5,8-9]:

$$t_w \propto \frac{1}{\dot{\varepsilon}} \quad (1)$$

A grande vitesse de déformation (ou à faible température), le temps d'attente, et par conséquent le temps de diffusion, est faible et la concentration en soluté sur les dislocations mobiles reste insuffisante pour permettre l'ancrage dynamique. A faible vitesse de déformation (ou à température élevée), le temps de diffusion est long et les lignes de dislocation sont saturées en soluté. Dans le domaine intermédiaire de vitesses de déformation (ou de températures), au-delà d'une certaine vitesse, un désancrage dynamique peut se produire et conduire à une sensibilité négative de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation [5-10]. La vitesse de déformation macroscopique $\dot{\varepsilon}$ peut être exprimée par une loi de type Arrhenius décrivant le mouvement thermiquement activé des dislocations dans le champ des obstacles de la forêt :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (2)$$

où $\dot{\varepsilon}_0$ est une constante, k est la constante de Boltzmann et H l'enthalpie d'activation, fonction de la concentration en soluté sur les lignes de dislocations, i.e. du temps moyen d'attente aux obstacles, t_w , de la température T et de la

contrainte effective d'activation, σ^* . L'enthalpie d'activation représente la barrière d'énergie opposée aux dislocations mobiles pour le franchissement d'obstacles par fluctuations thermiques.

La contrainte appliquée σ est la superposition de la contrainte effective σ^* et de la contrainte interne σ_f produite par l'ensemble des défauts. Le développement de H au premier ordre en σ^* et en t_w s'écrit [8] :

$$H = (f(t_w, T) - \sigma^*)V \quad (3)$$

où V et $f(t_w, T)$ représentent, respectivement, le volume d'activation et l'accroissement de la contrainte d'activation pendant la diffusion des atomes de soluté aux dislocations mobiles, i.e. $f(t_w, T)$ est proportionnelle à la concentration d'atomes de soluté aux lignes de dislocations. σ^*V représente l'activation sous contrainte appliquée. La fonction $f(t_w, T)$ est de la forme suivante [11]:

$$f(t_w) = f_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t_w}{\tau_0}\right)^n\right) \quad (4)$$

avec f_0 la résistance maximale produite par saturation des dislocations en soluté et τ_0 le temps de relaxation de la diffusion. Louat [11] et Cottrell et Bilby [12] suggèrent une valeur $n = 2/3$. Les résultats expérimentaux de Springer et Schwink [13] sur un alliage Cu-Mn, de Ling et McCormick [14] sur Al-Mg-Si, de Balik [15] sur Al-3%Mg et Chihab *et al.* [16,17] sur Al-2%Mg suggèrent $n = 1/3$. Ces deux valeurs correspondent à deux mécanismes différents de diffusion : $n = 1/3$ correspond à un mécanisme de "pipe-diffusion" le long des lignes de dislocations qui intervient aux faibles vitesses et $n = 2/3$ correspond à la diffusion en volume qui intervient aux fortes vitesses de déformation. Mesarovic [18] montre qu'une modélisation quantitative permet la détermination de la valeur de l'exposant et l'identification du mécanisme responsable de la diffusion. Il suggère que la valeur 1/3 est la plus proche de l'expérience comparée à celle de 2/3.

En combinant les équations (2) et (3), la vitesse de déformation correspondant à l'activation thermique s'écrit:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{\sigma^* - f(t_w, T)}{S_0}\right) \quad (5)$$

où $S_0 = kT/V$ représente la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation en absence du vieillissement dynamique, i.e. en déformation homogène.

La sensibilité de la contrainte d'écoulement en présence du vieillissement dynamique, s'écrit :

$$S = \frac{d\sigma}{d \log \dot{\varepsilon}} \Big|_{\dot{\varepsilon}} = -t_w \frac{d\sigma}{dt_w} = S_0 - t_w \frac{df}{dt_w} \quad (6)$$

Le critère d'instabilité de Van den Beukel [5] associé à $S=0$ conduit à une valeur unique de temps d'attente t_w , donc à des valeurs uniques de vitesse de déformation et de contrainte de désancrage dynamique. Le résultat n'explique pas la variation d'amplitude de l'instabilité en fonction de la vitesse de déformation et l'anomalie a été résolue par

Kubin *et al.* [8] en tenant compte de l'évolution de contrainte pendant le temps d'attente.

En terme de temps d'attente, d'après la relation (1), l'équation (5) s'écrit :

$$t_w = t_0 \exp\left(-\frac{\sigma^*}{S_0}\right) \exp\left(\frac{f(t_w, T)}{S_0}\right) \quad (7)$$

avec t_0 une constante de proportionnalité. En régime permanent de la déformation, la vitesse de rechargement de contrainte s'écrit [7,8]: $\dot{\sigma}_0 = h\dot{\varepsilon}_s$, où h est le coefficient de durcissement d'écrouissage et $\dot{\varepsilon}_s$ la vitesse de déformation en régime permanent.

Comparé au modèle de Van den Beukel [5], l'originalité dans cette étude consiste à considérer les temps successifs après réancrage des dislocations mobiles et de l'accroissement de la contrainte appliquée pendant la diffusion du soluté aux lignes de dislocations. L'augmentation de la contrainte d'écoulement pendant le temps d'attente permet le calcul du niveau de contrainte atteint après $(m-1)$ temps d'attente:

$$\sigma_0 = \dot{\sigma}_0 \sum_1^{m-1} t_{wi} \quad (8)$$

où t_{wi} représente le $i^{\text{ème}}$ temps d'attente. La contrainte au dernier temps d'attente, m , devient: $\sigma^* = \sigma_0 + \dot{\sigma}_0 t_{wm}$ et l'équation (7) devient:

$$t_{wm} = t_0 \exp\left(-\frac{\sigma_0}{S_0}\right) \exp\left(-\frac{\dot{\sigma}_0 t_{wm}}{S_0}\right) \exp\left(\frac{f(t_{wm})}{S_0}\right) \quad (9)$$

La comparaison des équations (7) et (9) montre que l'augmentation de la contrainte d'écoulement pendant le temps d'attente réduit l'effet du vieillissement dynamique d'une quantité proportionnelle à la vitesse de rechargement. Il y a donc compétition de deux mécanismes: le vieillissement dynamique qui tend à réduire la probabilité de franchissement et l'élévation de contrainte qui, aux fortes vitesses de déformation, favorise le franchissement avant saturation en atomes de soluté.

L'équation (7), exprimée dans t_{wm} et t_{wm-1} , conduit à:

$$-S_0 \ln t_{wm} - \dot{\sigma}_0 t_{wm} + f(t_{wm}) = -S_0 \ln t_{wm-1} + f(t_{wm-1}) \quad (10)$$

$$F(t_{wm}) = f(t_{wm}) - S_0 \ln t_{wm} \quad (11)$$

qui représente la contrainte totale due à l'effet combiné de l'activation thermique et du vieillissement dynamique, l'expression (10) s'écrit:

$$F(t_{wm-1}) = F(t_{wm}) - \dot{\sigma}_0 t_{wm} \quad (12)$$

Si l'on ne tient pas compte du durcissement d'écrouissage: $\delta\sigma = \dot{\sigma}_0 t_s$, la contrainte appliquée augmente indéfiniment avec le temps. Cette grandeur, supposée constante, représente la réduction du niveau de contrainte dû au durcissement d'écrouissage entre t_{wm-1} et t_{wm} , pendant un temps de déformation élémentaire, t_s , en régime permanent. Pour tenir compte du durcissement, on rajoute le terme $\delta\sigma$ au second membre de l'équation (12) et l'on obtient :

$$F(t_{wm-1}, t_s) = F(t_{wm}) - (\dot{\sigma}_0 t_{wm} - \dot{\sigma}_0 t_s) \quad (13)$$

En adoptant la notation suivante: $F(t_w, t_s) \equiv F(t_{wm-1}, t_s)$ et $F(t_w) \equiv F(t_{wm})$, l'équation (13) s'écrit:

$$F(t_w, t_s) = F(t_w) - \dot{\sigma}_0 (t_w - t_s) \quad (14)$$

L'expression (14) montre que l'élévation de contrainte de rechargement pendant le temps d'attente et le durcissement d'écrouissage élémentaire modifient la fonction $F(t_w)$ et introduisent une correction $\dot{\sigma}_0 (t_w - t_s)$. Cette expression montre que la contrainte $F(t_w, t_s)$ dépend de la vitesse de chargement $\dot{\sigma}_0$ (i.e. de la vitesse de déformation imposée $\dot{\varepsilon}_s$) et exprime la correction apportée au modèle de Van den Beukel [5]. On montre que la différence n'est appréciable qu'aux grandes vitesses de chargement. Aux faibles vitesses, la correction n'est pas significative et n'a pas lieu de ce faire.

INSTABILITE PORTEVIN - LE CHATELIER

La construction de la figure 2 résume la description de la courbe $F(t_w, t_s)$ en fonction de la vitesse de déformation imposée pour divers points d'abscisses t_s . Les valeurs des paramètres f_0 , τ_0 , S_0 , h , et $\delta\sigma$ sont tirées de la littérature et sont caractéristiques aux alliages Al-Mg dilués [8]. On montre qu'à partir d'une certaine valeur de $\dot{\sigma}_0$ (ou de t_s) la contrainte $F(t_w, t_s)$ est de sensibilité négative à la vitesse de déformation et présente une pente positive dans un domaine de temps d'attente $[t_{w2}, t_{w1}(t_s)]$.

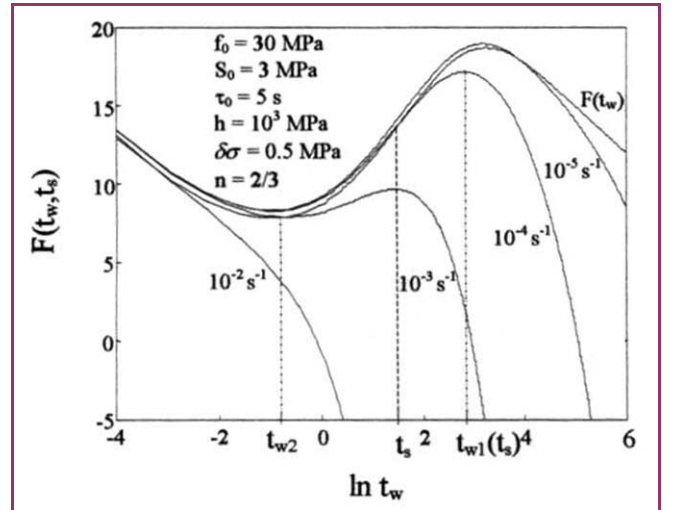


Figure 2: Contrainte d'écoulement $F(t_w, t_s)$ en fonction du temps d'attente et de la vitesse de déformation imposée. La contrainte d'écoulement est de sensibilité négative à la vitesse de déformation dans le domaine de temps d'attente $[t_{w2}, t_{w1}(t_s)]$.

Aux faibles temps d'attente, i.e. inférieurs à t_{w2} , le faisceau de fonctions du $F(t_w, t_s)$ se confond avec $F(t_w)$ et correspond au domaine de friction du réseau. Dans ces conditions, l'élévation de contrainte pendant le temps d'attente est faible et la correction apportée à $F(t_w)$ n'est pas appréciable. Au delà de t_{w2} et à partir de $t_w = t_s$, où

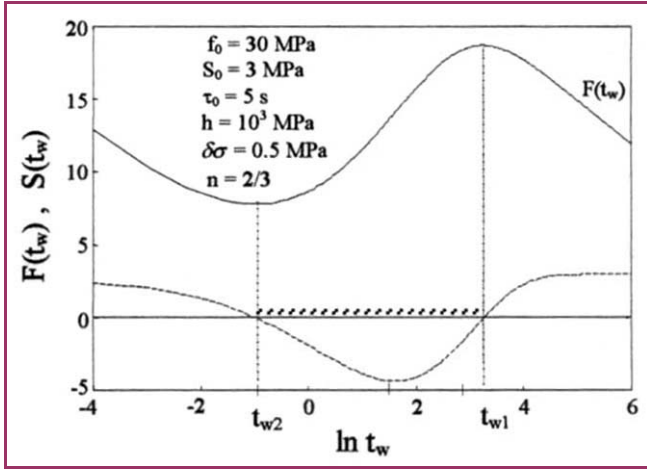


Figure 3: Contrainte d'écoulement $F(t_w)$ (en traits pleins) et sensibilité à la vitesse $S(t_w)$ (en traits discontinus) en fonction du temps d'attente.

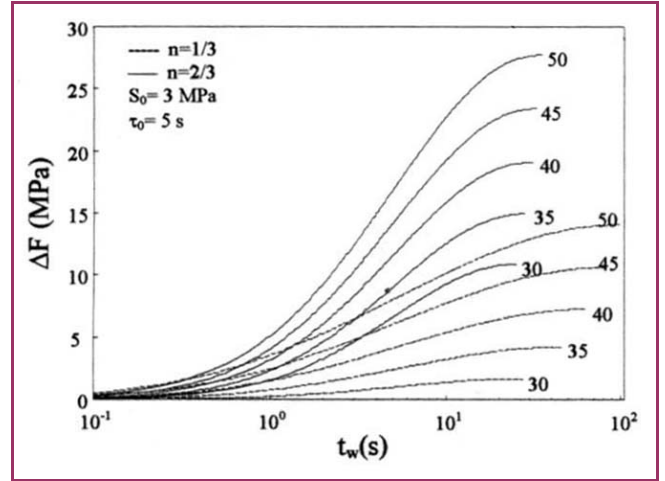


Figure 4: Amplitude totale ΔF en fonction du temps d'attente pour des valeurs de f_0 : de 30 à 50 MPa dans Al-5%Mg.

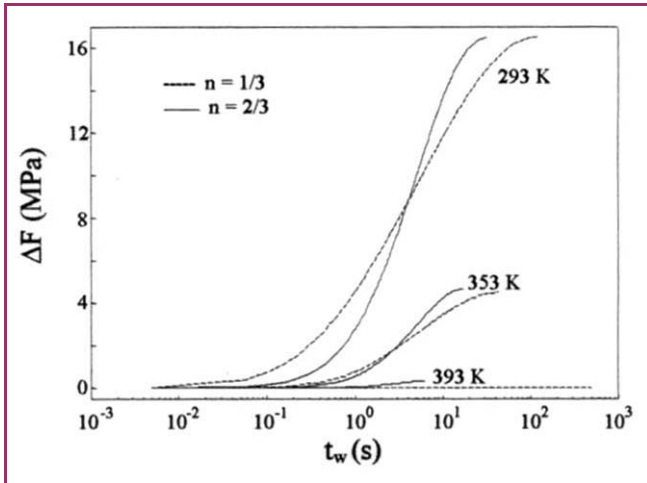


Figure 5: Amplitude totale ΔF en fonction du temps d'attente aux températures : 293K, 353K et 393K dans Al-5%Mg.

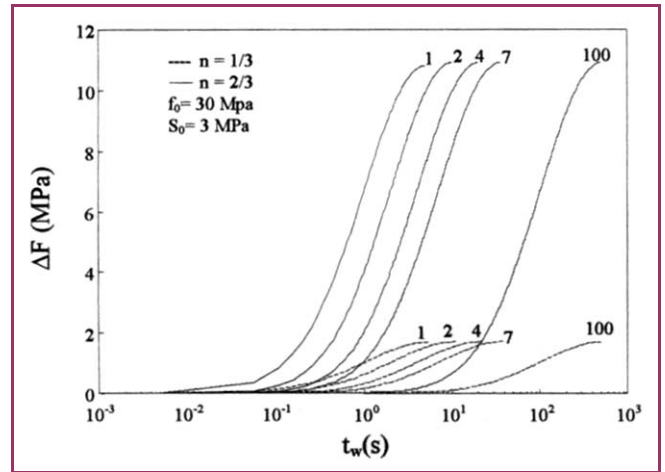


Figure 6: Amplitude totale ΔF en fonction du temps d'attente pour des valeurs de τ_0 : de 1 à 100 s.

l'élévation de contrainte est compensée par le durcissement, i.e. $F(t_w, t_s) = F(t_w)$ (éq.14), à chaque valeur de t_s doit correspondre une courbe $F(t_w, t_s)$ présentant un maximum à $t_{w1}(t_s)$. Le domaine des temps d'attentes supérieurs à $t_{w1}(t_s)$ correspond au traînage de soluté par les dislocations mobiles. La limite inférieure $t_{w1}(t_s)$ correspond au désancrage dynamique des dislocations mobiles de leur atmosphère de soluté. Cette limite décroît quand la vitesse imposée augmente, i.e. avec la diminution de t_s .

L'amplitude totale de l'instabilité, ΔF , est définie comme la différence des contraintes aux extrema de la fonction $F(t_w, t_s)$. Comme le montre la figure 2, la contrainte de désancrage dynamique et l'amplitude totale de l'instabilité dépendent de la vitesse de déformation imposée et présentent une sensibilité négative à la vitesse dans le domaine des temps d'attentes inaccessible aux dislocations mobiles $[t_{w2}, t_{w1}]$. A vitesse de déformation imposée correspondant à un temps d'attente dans le domaine $[t_{w2}, t_{w1}]$, la déformation homogène n'est pas stable et se traduit par un

mécanisme de dynamisation de la déformation, i.e. oscillations de relaxation de la contrainte d'écoulement autour de la vitesse imposée [4,6-8].

La sensibilité à la vitesse, obtenue à partir de l'équation (14), s'écrit comme :

$$S(t_w, t_s) = \frac{dF(t_w, t_s)}{d \ln \dot{\epsilon}} = \frac{-dF(t_w, t_s)}{d \ln t_w} = S_0 + \dot{\sigma}_0 t_w - n \left(\frac{t_w}{\tau_0} \right)^n (f_0 - f) \quad (15)$$

Pour un chargement imposé $\dot{\sigma}_0$, l'instabilité PLC se manifeste dans un domaine de sensibilité négative, i.e. $S(t_w) < 0$. L'amplitude totale de l'instabilité diminue avec la vitesse de déformation imposée et la largeur du domaine d'instabilité $[t_{w2}, t_{w1}(\dot{\sigma}_0)]$ de sensibilité négative à la vitesse est fonction de la vitesse imposée (Fig.3).

L'amplitude de l'instabilité est maximale lorsque $t_s = t_{w1}$ et correspond à une saturation des dislocations temporairement arrêtées aux obstacles. L'amplitude décroît ensuite et s'annule pour $t_s = t_{w2}$. On montre que la

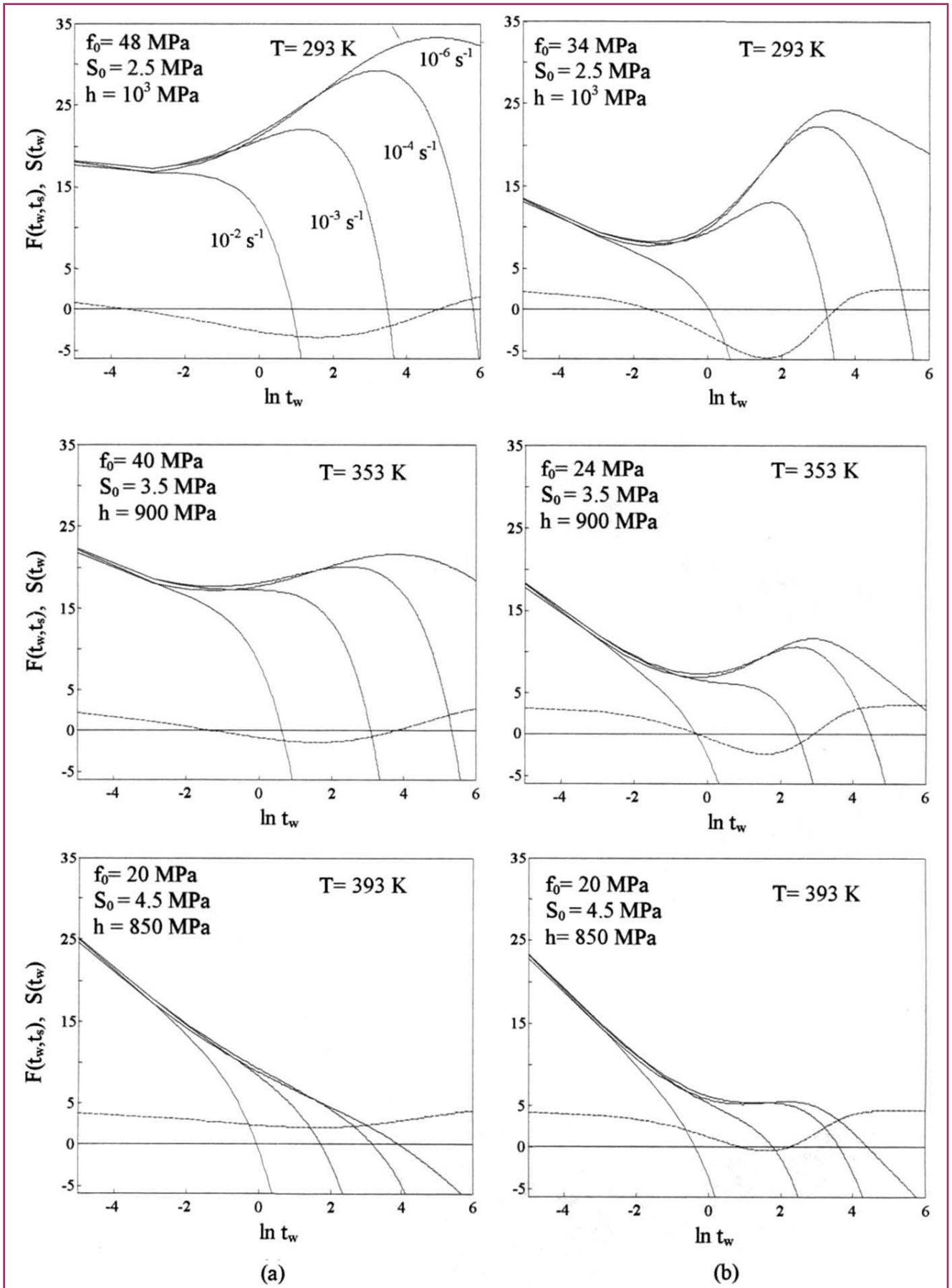


Figure 7: Contrainte d'écoulement $F(t_w, t_s)$ (en traits pleins) et sensibilité à la vitesse $S(t_w)$ (en traits discontinus) en fonction du temps d'attente et de la vitesse de déformation (indiquée sur les figures) pour $\sigma\delta = 0.5$ MPa, $\tau_0 = 0.5$ s. (a) $n=1/3$, (b) $n=2/3$.

caractéristique de traînage n'est pas unique et à chaque valeur de la vitesse de déformation, i.e. t_s , correspond une branche de traînage. Cette description, comme celle développée par Kubin *et al.* [8], est en bon accord avec les données expérimentales [2,4,16,17,19,20].

DISCUSSION

Les données expérimentales de l'alliage Al-5%Mg [21] montrent une diminution de l'amplitude totale de l'instabilité ΔF avec la température et passe de 17 MPa, à température ambiante, à 5 MPa, à 353 K, pour disparaître à 393 K. Une estimation numérique des valeurs de ΔF en fonction de la température dans Al-5%Mg prévoit pour $n=1/3$ et $n=2/3$ les valeurs : f_0 : 20-50 MPa et S_0 : 2-5 MPa (Tab.1). Le temps de relaxation de la diffusion augmente avec la température, et comme l'écart de température n'est pas assez important nous considérons dans ce cas : $\tau_0 \approx 5s$ [8].

Tableau 1: Evaluation numérique des paramètres S_0 et f_0 en fonction de la température.

| T(K) | ΔF (MPa) | n = 1/3 | | n = 2/3 | |
|------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | f_0 (MPa) | S_0 (MPa) | f_0 (MPa) | S_0 (MPa) |
| 293 | 17 | 48 | 2.5 | 34 | 2.5 |
| 353 | 5 | 40 | 3.5 | 24 | 3.5 |
| 393 | ≈ 0 | 20 | 4.5 | 20 | 4.5 |

La synthèse de l'étude théorique et expérimentale [16] montre que l'exposant 1/3 à température ambiante tend à augmenter lorsque la température croît pour atteindre la valeur 2/3. La diffusion est de cœur à température ambiante et est en volume à température intermédiaire. Ces résultats confirment les prévisions des mécanismes de "pipe-diffusion" et de diffusion en volume et qui correspondent respectivement aux valeurs 1/3 et 2/3 pour lesquelles l'amplitude ΔF augmente avec le temps de vieillissement, i.e. quand la vitesse de déformation diminue (Fig.4).

La figure 5 montre l'influence de la température sur l'amplitude totale de l'instabilité. L'exposant du vieillissement passe de 1/3 à 2/3 lorsque la température passe de 353 K et 393 K à $\dot{\epsilon}$ donnée. La diffusion du soluté conduit à l'augmentation d'amplitude de l'instabilité et met en évidence un palier précurseur de l'effet PLC à 393 K pour $n=2/3$ (Fig.5), résultat en accord avec les données expérimentales [21]. A température croissante, l'effet de la diffusion en volume est prépondérant et l'instabilité PLC apparaît à des vitesses de déformation de plus en plus élevées.

Enfin, l'amplitude totale de l'instabilité ΔF est fonction de l'exposant de vieillissement 1/3 ou 2/3. Ces valeurs correspondent aux faibles vitesses de déformation (température ambiante) et aux vitesses élevées (353K et

393K), respectivement. L'approche proposée est en bon accord avec les données expérimentales [16]. La figure 6 montre que l'évolution de ΔF n'est pas sensible aux variations des valeurs arbitraires de τ_0 entre 1 et 100 s. La figure 7 résume l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction du temps d'attente et de la température, l'accent est mis sur l'influence de l'exposant du vieillissement 1/3 et 2/3.

CONCLUSION

Dans une approche micro-physique du vieillissement dynamique, on montre que l'élévation de la contrainte de rechargement et le durcissement d'écrouissage élémentaire pendant le temps d'attente des dislocations mobiles aux obstacles de la forêt permet de rendre compte de certaines caractéristiques de l'effet Portevin - Le Chatelier. L'amplitude totale de l'instabilité et la contrainte de désancrage dynamique dépendent de la vitesse de déformation imposée et présentent une sensibilité négative à la vitesse de déformation. L'exposant de vieillissement, et par conséquent l'amplitude de l'instabilité, sont caractéristiques de l'effet PLC et dépendent notamment du mécanisme de diffusion considéré.

REFERENCES

- [1]- Cuddy L.J., Leslie W.C., *Acta Met.*, 20, (1972), p.1157.
- [2]- Chihab K., Estrin Y., Kubin L.P., Vergnol J., *Scripta Met.*, 21, (1987), p.203.
- [3]- Chihab K., Fressengeas C., *Mater. Sci. Eng.*, A356, (2003), p.102.
- [4]- Kubin L.P., Chihab K., Estrin Y., *NATO ASI Series E: App. Sci.*, 121, (1987), p.220.
- [5]- Van den Beukel A., *Phys. Stat. Sol. (a)* 30, (1975), p.197.
- [6]- Kubin L.P., Estrin Y., *Acta Met.*, Vol.33, 3, (1985), p.397.
- [7]- Penning P., *Acta Met.*, Vol. 20, (1972), 1169.
- [8]- Kubin L.P., Chihab K., Estrin Y., *Acta Met.*, Vol.36, 10, (1988), p.2707.
- [9]- Estrin Y., Kubin L.P., *J. Mech. Behav. Metals*, Vol. 2, Nos, 3-4, (1990), p.255.
- [10]- Kubin L.P., Estrin Y., *Acta Met.*, 38, (1990), p.697.
- [11]- Louat N., *Scripta Met.*, 15, (1981), 1167.
- [12]- Cottrell H., Bilby B.A., *Proc. R. Soc. Lond. B*, 62, (1949), p.229.
- [13]- Springer F., Schwink Ch., *Scripta Met.*, 25, (1991), p.2739.
- [14]- Ling C.P., McCormick P.G., *Acta Met. Mat.*, 41, (1993), p.3127.
- [15]- Balik J., *Mater. Sci. Eng.*, A316, (2001), p.102.
- [16]- Chihab K., Ait-Amokhtar H., Bouabdellah K., *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 27, (2002), p.69.
- [17]- Chihab K., *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 29, (2004), p.15.
- [18]- Mesarovic S. Dj., *J. Mech. Phys. Solids*, Vol.43, 5, (1995), p.671.
- [19]- Chihab K., Baccouche M., Bouabdellah K., *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 24, (1999), p.47.
- [20]- Chihab K., Bouabdellah K., *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 25, (2000), p.171.
- [21]- Chihab K., thèse de Doctorat, Univ. Poitiers-France (1986). □