



HAL
open science

Propriétés mécaniques de préimprégnés lin/époxyde = Mechanical properties of flax/epoxy industrial prepregs

Christophe Poilâne, Alexandre Vivet, Ladan Momayez, Bessem Ben Doudou,
M'Hamed Ayachi, Jun Chen

► To cite this version:

Christophe Poilâne, Alexandre Vivet, Ladan Momayez, Bessem Ben Doudou, M'Hamed Ayachi, et al..
Propriétés mécaniques de préimprégnés lin/époxyde = Mechanical properties of flax/epoxy industrial
prepregs. JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 10 p. hal-00390504

HAL Id: hal-00390504

<https://hal.science/hal-00390504>

Submitted on 11 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Propriétés mécaniques de préimprégnés lin/époxyde

Mechanical properties of flax/epoxy industrial prepregs

Christophe Poilâne, Alexandre Vivet, Ladan Momayez,
Bessem Ben Doudou, M'hamed Ayachi, et Jun Chen

Laboratoire de Recherche sur les Propriétés des Matériaux Nouveaux
L.R.P.M.N. E.A.4257
Université de Caen Basse-Normandie – IUT d'Alençon
e-mail : christophe-poilane@unicaen.fr

Résumé

La société Lineo NV produit des pré-imprégnés lin/époxyde destinés à un renfort unidirectionnel. Les fils de lin utilisés proviennent de l'industrie textile traditionnelle. Les propriétés mécaniques des quatre premiers modèles de pré-imprégnés élaborés ont été étudiées. L'évolution de la production a pour but de diminuer l'épaisseur des pré-imprégnés en augmentant le titrage des fils utilisés. On montre que le comportement des pré-imprégnés n'est pas linéaire. La rigidité évolue du module d'Young initial vers une rigidité finale 40% plus faible. La rigidité et les paramètres de rupture sont proportionnels au pourcentage de fibres et inversement proportionnel au titrage.

Abstract

Lineo NV company produces flax/epoxy prepreg intended for a unidirectional reinforcement. The utilized yarns of flax come from the traditional textile industry. The mechanical properties of the four primary developed models of prepreg were studied. The evolution of the production aims to reduce the thickness of prepreg by increasing the yarn numbering used. We show that the behavior of prepreg is not linear. The rigidity evolves from the initial Young's modulus to the final rigidity which is 40% weaker. Rigidity and fracture parameters are proportional to the percentage of fibers and inversely proportional to the yarn numbering.

Mots Clés : pré-imprégné, lin/époxyde, propriétés mécaniques

Keywords : prepreg, flax/epoxy, mechanical properties

1. Introduction

La France est le premier producteur mondial de fibres de lin. La Normandie est le leader national. Le débouché traditionnel est la filière textile. Suite à la délocalisation des industries du textile, la filière lin cherche de nouveaux marchés.

Les fibres utilisées habituellement dans les matériaux composites sont d'origines minérale ou pétrochimique : fibres de verre, fibres de carbone, fibres organiques. Les enjeux économiques liés à la gestion des structures en fin de vie, aux coûts croissants des ressources fossiles, et à leur disparition annoncée, font que l'utilisation de fibres naturelles constitue, pour l'industrie du composite, une solution d'avenir. Les renforts en fibres végétales représentent un nouveau débouché pour la filière lin.

Les performances des matériaux composites à base de fibres naturelles sont à l'étude depuis plusieurs années. On consultera par exemple les comptes rendus des journées scientifique de l'AMAC consacrées aux fibres végétales et les bibliographies y afférents [1-3].

Dans ce contexte, la société Lineo NV produit industriellement des pré-imprégnés constitués de fils de lin et d'une résine époxyde. Nous avons élaboré et testé quatre types de stratifiés à partir d'une catégorie de pré-imprégné destinée à un renfort unidirectionnel. Nous accompagnons ainsi l'optimisation du matériau qui vise à amincir les pré-imprégnés en augmentant le titrage des fils. Les résultats présentés permettent d'évaluer la tenue en température et de comparer les performances des produits en fonction du pourcentage de fibres et du titrage des fils utilisés.

2. Le matériau

2.1 Caractéristiques générales des fibres utilisées

2.1.1 Provenance

Les fibres utilisées dans l'élaboration des pré-imprégnés testés ne subissent pas de sélection particulière. Il faut noter que certains travaux ont démontré l'utilité, pour le secteur des composites, de sélectionner les variétés de lin et de ne conserver que la partie centrale de la plante [4]. Cette approche, que certains industriels tentent de mettre en pratique, n'est pas celle utilisée ici. L'objectif du fournisseur de pré-imprégné est en effet de pénétrer le marché des composites sans modifier en profondeur l'outil de travail des professionnels du lin.

La préparation des fibres de lin est ainsi effectuée selon les quatre étapes habituelles : le rouissage, le teillage, le peignage, et le doublage/étirage. Le rouissage est une action naturelle effectuée grâce au climat. Après arrachage, on laisse les tiges de la plante sur le sol, sous forme d'andains, subir l'action de micro-organismes naturels. La dégradation des ciments pectiques, favorisée par l'alternance de chaleur et d'humidité, permet d'obtenir une première séparation des fibres et du bois. Le teillage consiste à extraire les fibres contenues dans les tiges par broyage et battage des pailles. Les actions mécaniques exercées sur les fibres sont du tri, du battage, du broyage entre deux rouleaux cannelés, de l'étirage par laminage différentiel. Le peignage consiste à carder les mèches de fibres dans une succession de peignes de plus en plus fins. Le doublage/étirage du lin permet de conglomerer entre elles les fibres de sorte à obtenir un ruban de plusieurs mètres exploitable par les filatures. Les rubans sont uniformisés par mélange de fibres de différentes provenances.

2.1.2 Performances

Dans le monde des fibres végétales, les fibres de lin offrent des performances haut de gamme. On pondère souvent les propriétés des fibres par leur densité pour comparer le lin et les fibres conventionnelles (Tab. 1). Eu égard à la provenance du produit testé, nous retenons, pour le lin, des valeurs moyennes trouvées dans la littérature [5] et non les propriétés des fibres les plus performantes [4].

	Lin	Verre E	Aramide	Carbone HR
D (s.u)	1,45	2,54	1,45	1,94
E (GPa)	58	72	135	588
σ_R (MPa)	1340	2200	3000	3920
ε_R (%)	3,3	3	4,5	0,7
E / D (GPa)	38	28	93	303
σ_R / D (MPa)	875	866	2100	2020

Tab. 1. Propriétés des fibres de lin comparées à celles des fibres courantes.

La résistance thermique d'une fibre de lin a été étudiée au laboratoire par une étude thermogravimétrique. On montre que la fibre résiste à une température de 250°C (Fig. 1). La perte de masse pour cette température est évaluée à 2% dans le cas d'une fibre pré-étuvée.

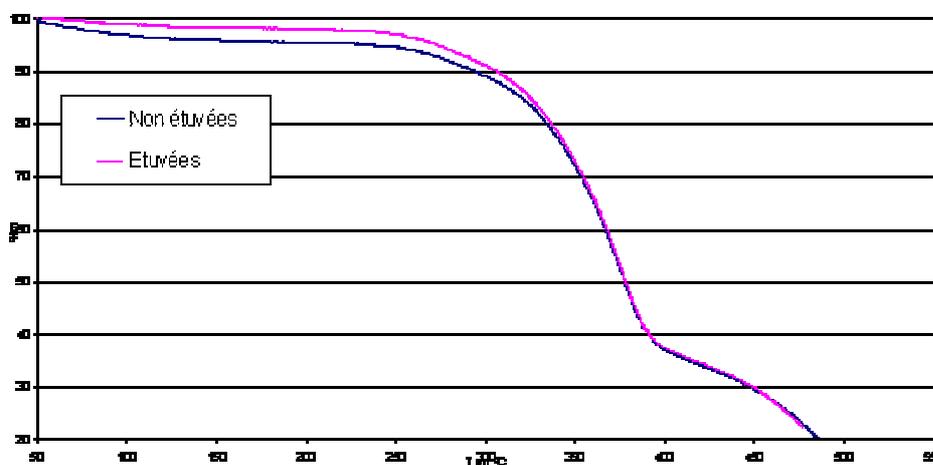


Fig. 1. Analyse thermogravimétrique d'une fibre étuvée et d'une fibre non étuvée.

2.2 Élaboration des fils

Les rubans de lin sont transformés en fils par les filatures. Le ruban subit des torsions et des étirements successifs dans le but d'obtenir le titrage désiré du fil. Le titrage s'exprime en tex, c'est à dire en gramme par kilomètre de fil. La cohésion du fil se fait essentiellement par adhérence entre les fibres constitutives. Suite à l'ensemble des étapes de travail de la fibre, on ne peut pas assurer une composition pure et homogène des fils de lin. Des ciments pectiques restent notamment piégés parmi les fibres.

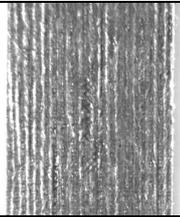
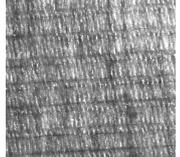
2.3 Pré-imprégnés testés

L'élaboration des pré-imprégnés est composée de deux étapes : l'étape de mise en forme, éventuellement en tissus, et l'étape d'imprégnation. La résine utilisée est une époxyde pour pré-imprégnés, de comportement quasi-linéaire, possédant les propriétés moyennes suivantes : module d'Young 3,6 GPa, déformation à rupture 2,5%, contrainte à rupture 73 MPa.

Entre ces deux étapes, les fils de lin subissent un séchage et un traitement chimique protégé par le fabricant. Ce protocole possède la double fonction d'assurer l'efficacité de l'interface entre la résine et les fibres et de limiter la reprise d'eau des fibres.

Nous avons testé quatre modèles de pré-imprégnés destinés à un renfort unidirectionnel. Les deux premiers sont composés uniquement de fils de chaîne. Les deux suivants contiennent des fils de trame permettant d'assurer une cohésion du produit et de faciliter sa manipulation. Les propriétés sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tab.2). Le taux de résine initial se situe entre 40% et 50% en volume. Il est clair que le terme unidirectionnel n'est pas approprié aux pré-imprégnés testés. Ceci est principalement vrai dans le cas des pré-imprégnés comportant des fils de trame. La densité de fils suivant la trame est cependant suffisamment faible pour permettre de comparer les pré-imprégnés dans l'orientation principale.

Les quatre pré-imprégnés sont conformes à l'évolution du matériau voulue par le fabricant pour répondre à la demande de ses clients. On doit donc comprendre que, dans cet esprit, le pré-imprégné 'UD180' est le plus élaboré des matériaux testés. L'amélioration du matériau a suivi deux voies, la diminution du titrage des fils de lin dans le but de diminuer l'épaisseur des produits, et le resserrage des chaînes dans le but de conserver un taux de fibres élevé.

Nom	Titrage du fil (tex)	Grammage du lin (g/m ²)	Rapport trame sur chaîne	Aspect
UD380	400	400	0	
UD200	105	223	0	
'UD115'	42	115	1/8	
'UD180'	42	180	1/19	

Tab. 2. Caractéristiques des pré-imprégnés testés.

3. Les échantillons

3.1 Élaboration des plaques

Le processus d'élaboration des échantillons est effectué à l'aide d'une matrice et d'une contre-matrice selon les étapes suivantes :

- découpage de plis de 200 mm x 110 mm selon l'orientation choisie,
- cirage de la matrice et de la contre-matrice,
- empilement des plis dans la matrice,
- pose de cales ajustées permettant de choisir l'entrefer du moule,
- pose et serrage par vis de la contre-matrice,
- réticulation en enceinte thermostatée à pression atmosphérique,
- démoulage de la plaque composite après retour à température ambiante.

Le rapport nombre de plis / épaisseur de la plaque permet d'agir légèrement sur le pourcentage de fibres. L'excédent de résine est en conséquence plus ou moins important selon ce rapport.

La cuisson est soit de 2h à 130°C pour les premiers essais, soit conforme au cycle ci-dessous (Fig. 2). Nous n'avons pas noté d'influence du changement de cycle de cuisson sur les propriétés mécaniques.

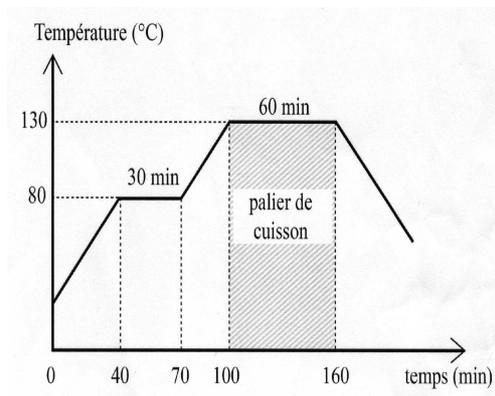


Fig. 2. Cycle de cuisson.

3.2 Mesure du pourcentage volumique de fibres

Le matériau final présente une bonne tenue. Il est d'aspect plus sec que les stratifiés verre/époxyde et les stratifiés carbone/époxyde.

Les photos ci-dessous montrent une section droite d'une éprouvette observée au microscope (Fig. 3). Sur la photo de gauche, grossissement X8, on distingue un fil enrobé de résine ainsi que trois fils voisins. Sur la photo de droite, grossissement X50, on distingue les fibres élémentaires. Le lumen, partie creuse au centre de la fibre, est visible, bien que comprimé, sur certaines fibres. La section des fibres est polygonale. La pénétration de la résine au sein des fibres semble très bonne.

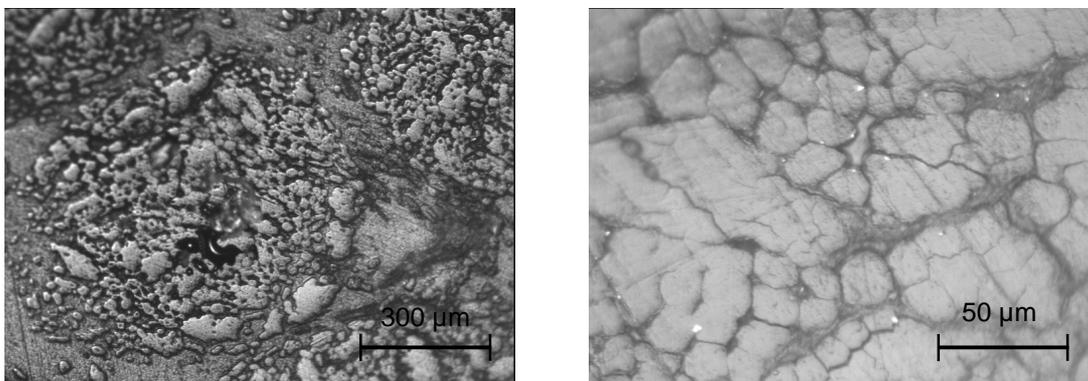


Fig. 3. Section d'une éprouvette : 8X à gauche, 50X à droite.

Nous n'observons pas de présence de bulle d'air entre les fibres. Ce point est donc négligé dans le calcul du pourcentage de fibres. Ceux-ci ont été mesurés par pesée. La densité finale est voisine de 1,3 pour tous les échantillons.

3.3 Les éprouvettes

Les éprouvettes, 200 mm x 20 mm pour la traction, 90 mm x 15 mm pour la flexion, sont découpées au disque diamanté. Un refroidissement à l'eau est utilisé pour éviter de brûler le composite. Des talons sont collés sur les éprouvettes de traction. Les caractéristiques des éprouvettes réalisées sont reportées ci-dessous (Tab. 3).

Matériau	Type	Id.	Nb plis	Consigne	Épaisseur	Orientation	V _F	D
UD380	traction	A	8	monotone	4 mm	0°	57 %	1,31
		B	6	CRP	3 mm	0°	55 %	1,31
	flexion	C	6	monotone	4 mm	0°	54 %	1,3
		D	6	CRP	4 mm	0°	55 %	1,31
UD200	traction	E	8	monotone	2,2 mm	0°	61 %	1,33
'UD115'	traction	F	10	monotone	1,8 mm	0°	46 %	1,27
'UD180'	traction	G	10	monotone	2 mm	0°	60 %	1,32
		H	10	monotone	2 mm	0°	59 %	1,31
		I	12	monotone	2,3 mm	0°	64 %	1,33
		J	10	monotone	2,1 mm	0°	60 %	1,32
	flexion	K	20	monotone	4 mm	0°	62 %	1,33
		L	24	monotone	4,7 mm	0°	66 %	1,33

Tab. 3. Principales caractéristiques des éprouvettes.

4. Les essais

Les campagnes d'essais réalisées comportent principalement :

- des essais de traction monotone à température ambiante,
- des essais de traction à 20°C, 50°C, 100°C et 150°C en CRP (Chargement Répétés Progressifs),
- des essais de flexion 3 points monotone à température ambiante,
- des essais de flexion 3 points à 20°C, 50°C, 100°C et 150°C en CRP.

La vitesse de sollicitation est de 2mm/min pour tous les essais. Les CRP correspondent à la consigne représentée ci-après (Fig. 4). Les résultats d'un essai monotone doivent être connus avant de lancer un essai de ce type.

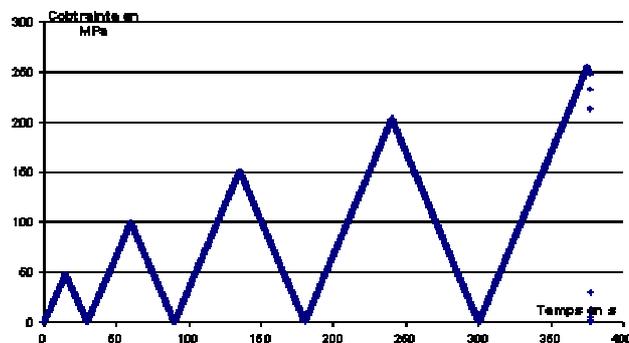


Fig. 4. Consigne de chargement répété progressif.

Chaque essai porte sur une série de cinq échantillons. Un essai de fluage a aussi été conduit pour confirmer un aspect du comportement du matériau sur lequel nous revenons par la suite.

5. Résultats

5.1 Traction monotone

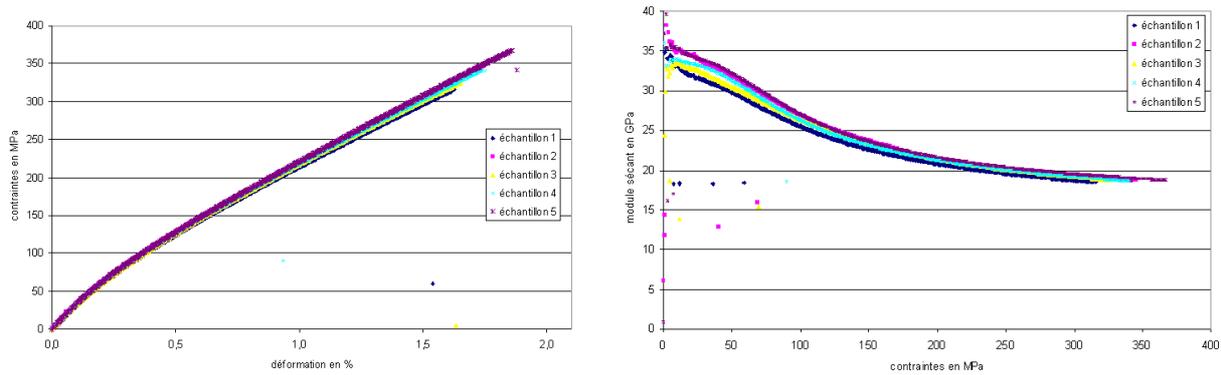


Fig. 5. Traction : courbe d'écouissage type à gauche, rigidité à droite – série H.

La figure précédente est représentative des résultats obtenus en traction à température ambiante pour les quatre pré-imprégnés (Fig.5). Les courbes sont assez peu dispersées. Ceci montre que le processus d'élaboration du matériau est reproductible.

La courbe type, à gauche, présente en première approche deux zones linéaires. La première est purement élastique et permet de mesurer le module longitudinal en traction E_T . La seconde zone est visco-élastoplastique. La limite entre la zone élastique et la zone inélastique permet d'introduire une limite d'élasticité de type Rp0.02. La figure de droite montre l'évolution de la rigidité en cours d'essai. La rigidité montre une décroissance asymptotique. Ce comportement général est rencontré, quelle que soit l'orientation de l'éprouvette, pour tous les types de pré-imprégnés lin/époxyde, y compris pour des sergés dont les résultats ne sont pas présentés ici.

La rupture est nette en traction. On ne rencontre jamais d'explosion de l'éprouvette sous l'action d'une rupture collective de fibres. En ce sens, le comportement du lin est différent de celui du carbone ou du verre.

Les principaux résultats obtenus en traction monotone sont listés dans le tableau ci-dessous (Tab.4).

Matériau	Id.	V_F (%)	E_T (GPa)	Rigidité finale (GPa)	σ_e (MPa)	ϵ_e (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
UD380	A	57	23,4	16	55	0,24	283	1,6
UD200	E	61	26,7	17	54	0,22	304	1,72
'UD115'	F	46	23,8	15	55	0,26	240	1,56
'UD180'	G	60	33,5	18	60	0,2	356	1,93
	H	59	32,7	19	63	0,21	351	1,77
	I	64	32,3	20	70	0,24	351	1,72
	J	60	31,6	17	62	0,22	331	1,69

Tab. 4. Principaux résultats obtenus en traction à 0°

5.2 CRP en traction

La figure suivante montre les résultats typiques de la traction en CRP à différentes températures (Fig. 6). La courbe de traction monotone à température ambiante y figure pour comparaison. On note que l'essai à 50°C est parfaitement calé sur celle-ci (il en va de même pour la courbe à 20°C, non représentée sur la figure). Le pré-imprégné n'est donc pas dégradé en traction au-dessous de 50°C. On note aussi que la première décharge ne présente pas de déformation permanente à 50°C. Cela confirme, pour ce matériau, une limite élastique supérieure à 50 MPa (consigne du premier chargement). L'hystérésis observée lors des décharges/recharges successives montre que le matériau absorbe une énergie non négligeable durant cette phase. Compte tenu de la complexité du matériau, et de l'absence d'essais complémentaires, nous ne nous prononçons pas sur l'origine de ce comportement.

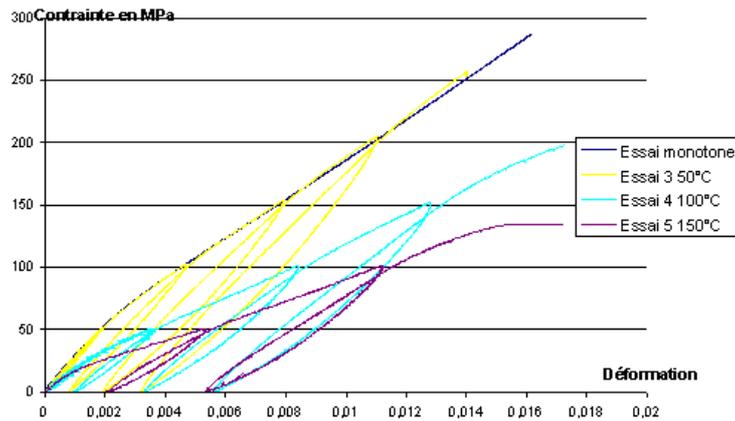


Fig. 6. CRP en traction selon la température – série B.

5.3 Flexion monotone

La figure ci-dessous est représentative des résultats obtenus en flexion 3 points monotone à température ambiante pour la face tendue des éprouvettes testées (Fig.7). L'allongement à rupture est sensiblement supérieur à celui obtenu en traction. Le « module de flexion » est classiquement plus faible que le « module de traction ». La rupture des éprouvettes est initiée par la rupture des fibres tendues et non par la pression superficielle exercée par l'appui central contrairement à ce que l'on peut observer sur du composite verre/époxyde. Les résultats sont plus dispersés qu'en traction mais l'essai de flexion est beaucoup plus sensible aux paramètres d'élaboration des stratifiés. On pense notamment aux distorsions locales de la maille représentative au sein même d'un pli. Ceci est visible sur les photographies des pré-impregnés (Tab. 2).

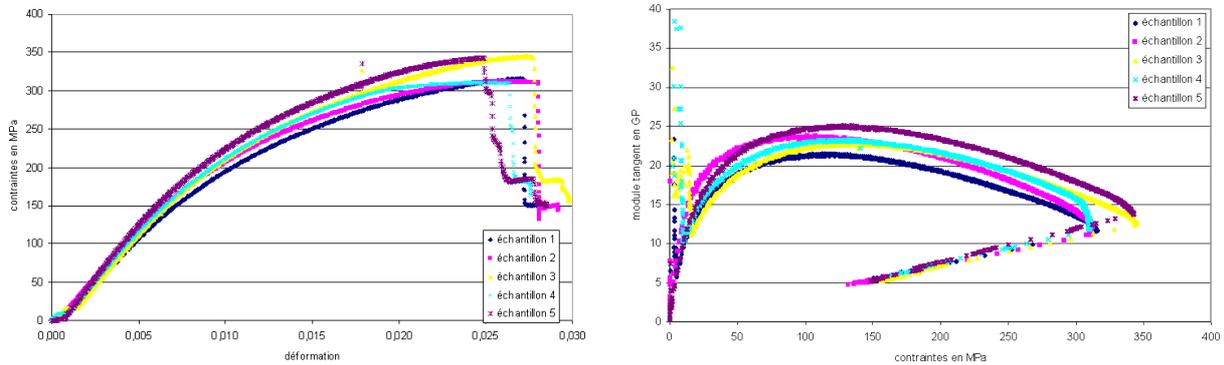


Fig. 7. Flexion : relation contrainte /déformation type à gauche, rigidité à droite – série K.

Les principaux résultats obtenus en flexion monotone sont listés dans le tableau ci-dessous (Tab. 5).

Matériau	Id.	V _F (%)	E _F (GPa)	σ _R (MPa)	ε _R (s.u)
UD380	C	54	18	260	3
'UD180'	K	62	23	315	2,6
	L	66	23	340	2,5

Tab. 5. Principaux résultats obtenus en flexion.

5.4 CRP en flexion

Les essais de CRP en flexion sont représentés par la figure ci-dessous (Fig.8). La courbe à 20°C se recale parfaitement sur la courbe de flexion monotone. On remarque que le matériau subit une dégradation importante dès 50°C, nettement plus marquée que celle rencontrée en traction. Il est probable que le délaminage des plis devient prépondérant dans les mécanismes d'endommagement du matériau lorsque la température augmente. L'aspect extérieur des éprouvettes montre en effet un délaminage évident pour

l'échantillon testé à 150 °C. Il présente une séparation nette entre les deux plis situés sur la face tendue de l'éprouvette. Le nombre d'essais effectués pour les campagnes de CRP ne nous permet cependant pas d'exprimer la variable d'endommagement.

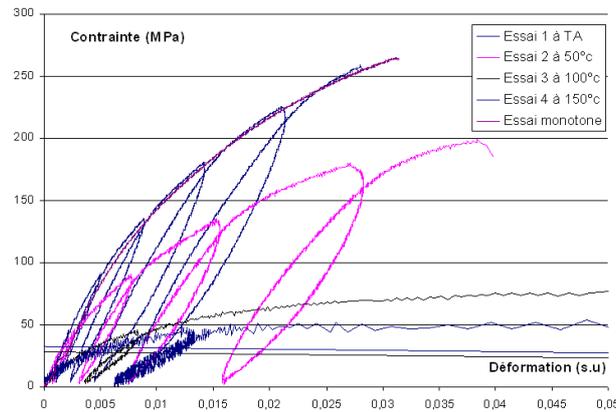


Fig. 8. CRP en flexion selon la température – série D.

6. Discussion

L'effet de la température est synthétisé par les figures ci-dessous (Fig. 9). On montre que la déformation à rupture est peu sensible la température, la limite d'élasticité décroît linéairement avec la température, le module et la contrainte à rupture chutent pour une température comprise entre 50°C et 100°C. Rappelons que les fibres supportent une température de 250°C.

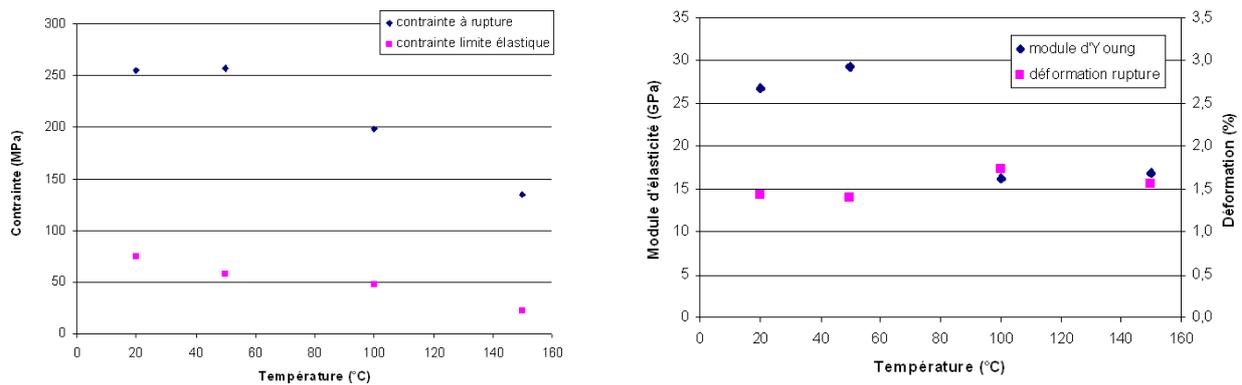


Fig. 9. Influence de la température – série B.

Les propriétés à température ambiante sont analysées en considérant d'une part, l'influence du pourcentage de fibres pour les pré-impregnés composés de fils de 42 tex, et, d'autre part, l'influence du titrage des fils pour les plaques composées environ de 60% de fibres en volume. On montre que σ_R , ϵ_R , E_T et la rigidité finale sont proportionnels à V_F et inversement proportionnel au titrage (Fig. 10). En ce sens, le choix d'utiliser des fils de titrage élevé pour diminuer l'épaisseur de pré-impregné est bénéfique.

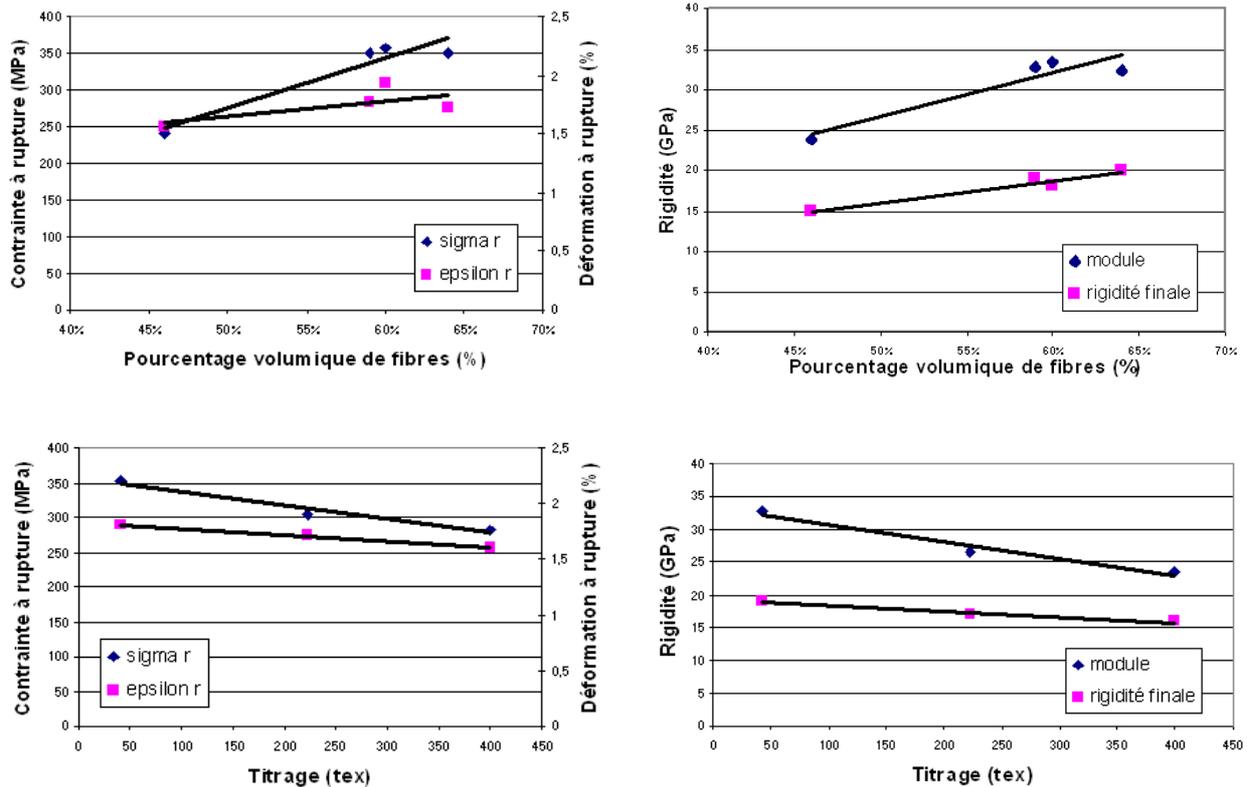


Fig. 10. Influence du pourcentage de fibres en haut, et du titrage en bas.

Nous ne notons, par contre, pas de tendance significative concernant la limite d'élasticité. Elle semble indépendante de V_F et du titrage. Les valeurs moyennes sur l'ensemble des essais sont de $\sigma_e=61\text{MPa}$ et $\epsilon_e=0,24\%$. Ce comportement non élastique est inhabituel pour un composite fibre longue. Deux essais de fluage, un dans la zone élastique, et l'autre dans la zone inélastique, ont permis de confirmer le caractère irréversible de la seconde zone. Quant à l'origine du phénomène, nous ne pouvons, au stade actuel du travail, qu'émettre seulement des hypothèses.

La résine a un comportement quasi-linéaire, nous avons pu le vérifier. Elle tolère une déformation en traction supérieure à 2%. Les fibres présentent, selon la bibliographie [5-6], une augmentation de la rigidité en traction, et possède aussi une déformation à rupture supérieure à 2%. La connaissance du comportement de la résine et des fibres de lin ne permet toutefois pas l'extrapolation vers le comportement du composite. En effet, on a vu que les fibres utilisées sont filées, les fils étant bien entendu torsadés. Le comportement des fils après réticulation de la résine est donc certainement l'un des facteurs les plus influents sur les propriétés finales du composite. Nous n'avons pas étudié à ce jour ce comportement. Il est par contre connu que la rigidité d'un fil vierge augmente en cours de traction sous l'effet de l'alignement des fibres constitutives [7]. Au final nous postulons que la limite d'élasticité correspond au début de l'endommagement.

Les sources d'endommagement habituellement observées pour les composites fibres longues sont amplifiées ici. La tendance des fils à se détorsader encourage les microfissures de résine aux interfaces. Si la cohésion des fibres au sein d'un fil n'est pas assurée par la matrice, les frottements entre fibres constituent une source d'endommagement. De plus, la population de fibres en présence est très diversifiée. La distribution des allongements à rupture des fibres est donc très étalée. On note par exemple des déformations ultimes variant de 1% à 3% pour une étude sur une seule variété de lin [4]. La cinétique de rupture des fibres peut donc aussi expliquer une baisse de rigidité du composite.

7. Conclusion

Quatre types de stratifiés ont été élaborés et testés à partir d'une catégorie de pré-imprégné destinée à un renfort unidirectionnel. Les pré-imprégnés ont été produits industriellement par la société Lineo NV à partir de fils de lin textile. Les quatre pré-imprégnés comportent des fils de 400, 105 ou 42 tex. Nos résultats montrent que la contrainte à rupture, la déformation à rupture, le module d'Young longitudinal et la rigidité finale sont proportionnels au pourcentage de fibres et inversement proportionnels au titrage des fils. Les fils de lin les plus fins réalisés industriellement dans l'industrie du textile ont un titrage de 28 tex. Bien que les

difficultés technologiques soit énormes, l'utilisation de ces fils pour l'élaboration de pré-imprégné nous semble une piste à tester.

La baisse de rigidité des composites lin/époxyde testés est un point remarquable qui a été peu étudié dans la littérature jusqu'à maintenant. Il est contraire au comportement des fibres unitaires, de la résine, et *a priori* des fils constitutifs du matériau composite. Une analyse poussée de l'endommagement s'avère donc nécessaire pour comprendre le comportement du composite.

Remerciement

Nous remercions la société Lineo NV pour la fourniture des pré-imprégnés.

Références

- [1] « Renforcement des polymères par des fibres végétales ». *Journée scientifique et technique AMAC*, 2006.
- [2] « Renforcement des polymères par des fibres végétales, éco-matériaux ». *Journée scientifique et technique AMAC*, 2007
- [3] « Éco-matériaux ». *Journée scientifique AMAC & MECAMAT*, 2008
- [4] K. Charlet et al., « Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, pp. 1912-1921, 2007.
- [5] C. Baley, « Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, pp. 939-948, 2002.
- [6] T. Nilsson, P. J. Gustafsson, « Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1722-1728, 2007.
- [7] B. Ben Boubaker et al., « Un modèle discret du couplage entre les fils dans une structure tissé ». *C.R.Mécanique*, Vol. 331, pp. 295-302, 2003.