Oxydation comparée d'un dépôt de chrome, par traitement thermique classique et par laser CO2 continu, à température constante

S. Beauvais, S. Fritsch, A. Huntz, G. Moulin, L. Beylat, J. Bléchet

► To cite this version:

S. Beauvais, S. Fritsch, A. Huntz, G. Moulin, L. Beylat, et al.. Oxydation comparée d'un dépôt de chrome, par traitement thermique classique et par laser CO2 continu, à température constante. Journal de Physique IV Proceedings, 1993, 03 (C9), pp.C9-615-C9-624. 10.1051/jp4:1993965 . jpa-00252405

HAL Id: jpa-00252405

<https://hal.science/jpa-00252405>

Submitted on 1 Jan 1993

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.

Oxydation comparée d'un dépôt de chrome, par traitement thermique classique et par laser CO₂ continu, à température constante

S. Beauvais⁽¹⁾, S. Fritsch⁽¹⁾, A.M. Huntz⁽¹⁾, G. Moulin⁽¹⁾, L. Beylat⁽²⁾ et J.J. Bléchet⁽³⁾

⁽¹⁾ Laboratoire de Métallurgie Structurale, (U.R.A. CNRS 1107), UPS, 91405 Orsay, France

⁽²⁾ CERAM, 151 Bd de l'Hopital, 75013 Paris, France

⁽³⁾ ETCA, CREA/PS-LA, 16 bis Avenue Prieur de la Côte d'Or, 94114 Arcueil, France

Résumé. — En vue de bénéficier des bonnes propriétés tribologiques de l'oxyde de chrome, un dépôt de chrome a été effectué par pulvérisation cathodique sur un acier faiblement allié, puis oxydé soit au moyen d'un laser CO₂ continu, sous pression partielle d'oxygène, à *température constante*, soit classiquement en four. A ce stade de l'étude, les mécanismes d'oxydation ont été particulièrement approfondis dans le cas des échantillons oxydés classiquement. Ainsi, nous avons montré que la couche de Cr₂O₃ croît essentiellement par diffusion cationique avec $D_{Cr_2O_3}^{Cr} = 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 800 °C. L'oxygène diffuse environ 100 fois plus lentement avec $D_{Cr_2O_3}^O = 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à la même température. D'ores et déjà, il apparaît que l'oxydation assistée par laser conduit à une couche d'oxyde plus épaisse et à une surconcentration en carbone plus importante.

Abstract. — In order to improve the wear resistance of a PVD chromium coating on a Z32CDV13 steel, a Cr₂O₃ surface layer was developed by laser oxidation. A comparison between classical and laser oxidation is done to clarify the diffusion laws which govern such an oxidation process. Oxidation treatments took place in 1 atm pure oxygen between 600 and 800 °C. For laser oxidation, a 5 kW continuous CO₂ laser beam was used in oxidizing atmosphere (1 atm pO₂) at a constant temperature (600-800 °C). In all cases the oxidized layer is thin (100-300 nm) and made of Cr₂O₃. In case of classical oxidation, a parabolic law is observed, indicating that the oxide growth is controlled by diffusion. The complexity of such diffusion processes is studied especially with the help of ¹⁸O₂-¹⁶O₂ alternative oxidations together with SIMS analyses. A bulk diffusion parameter of oxygen through the oxide scale of nearly 10⁻¹⁴ cm²/s is then calculated. The study also shows interdiffusion phenomena between the substrate and the chromium coating and a specific influence of carbon.

1. Introduction.

Le laser peut être utilisé comme source d'énergie pour la réalisation de traitements de surface. Les très fortes densités de puissance apportées par le faisceau (qui provoquent un chauffage et une trempe rapide de zones bien localisées) permettent d'importantes modifications structurales de la surface et donc des applications variées tant pour les matériaux traités que pour les propriétés de surface recherchées (résistance à l'usure, à l'érosion, à la corrosion...).

L'incorporation d'oxygène et la formation de films d'oxyde résultant d'irradiations par laser pulsé ou CO_2 continu ont été mises en évidence sur la surface de métaux cristallins [1-4]. Sous irradiations laser, le film de métal chauffé à une température inférieure au point de fusion. Durant ce chauffage, l'oxygène adsorbé à la surface du métal réagit avec les atomes du métal et une fine couche d'oxyde de chrome de structure et composition variables peut se développer [5]. Cette couche d'oxyde change les propriétés physicochimiques de la surface du métal. En particulier elle augmente l'absorption effective du rayonnement, qui résulte en une variation de la vitesse de chauffage et respectivement une variation de la cinétique d'oxydation [4].

Toutefois ces études n'ont été effectuées que sur des temps très courts (quelques dizaines de nanosecondes), ne développant que des couches d'oxyde de quelques Å. Dans notre cas, nous envisageons d'améliorer le comportement tribologique de dépôts de chrome par formation d'une couche d'oxyde suffisamment épaisse, après traitement d'oxydation par laser pendant des temps plus longs (10 à 20 mn).

L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de l'oxydation par faisceau laser d'un dépôt de chrome (PVD) sur acier (Fig. 1). Une comparaison est effectuée avec des essais d'oxydation en four.

Le but de ce travail est de comprendre les modifications physicochimiques et métallurgiques mises en jeu lors de l'oxydation classique (en four) et par la suite lors de l'oxydation assistée par laser.

2. Conditions expérimentales.

Le substrat utilisé est un acier Z32CDV13 dont la composition est donnée dans le tableau I. Il a été soumis aux traitements thermiques suivants : traitement d'austénitisation à 910°C pendant une heure suivi d'une trempe à l'huile et d'un revenu de deux heures à 610°C .

Fig. 1. — Principe de fonctionnement d'un laser CO_2 continu.

Tableau I. — *Composition pondérale de l'acier Z32CDV13.*

El.	C	Cr	Mn	Mo	Si	Va	S	P
%	0,32	3,05	0,55	0,95	0,25	0,25	0,035	0,035

La couche de chrome, de 25 μm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation cathodique (pression : 2×10^{-3} mbar, vitesse de dépôt : 6 $\mu\text{m/h}$). On obtient ainsi des dépôts homogènes, adhérents et non fissurés.

Les échantillons, de $10 \times 10 \times 1$ mm, sont alors recuits à 850 °C, pendant 1 heure, afin d'avoir une structure stable et, par là, éviter le grossissement des grains colonnaires de chrome durant les essais d'oxydation.

L'oxydation a été effectuée dans une atmosphère d'oxygène soit classiquement (en four) avec enregistrement en continu de prises de poids par une thermobalance CAHN 2000 (sensibilité max. : ± 2 μg), soit assistée par laser (Spectra Physic-CO₂ continu- Puissance max. 5kW), à température de surface [6] et pression en oxygène constantes.

Les conditions expérimentales sont : $p_{\text{O}_2} = 1$ atm, durées des traitements : 10 à 20 mn, température de surface : 600 et 800 °C.

Ces températures ont été choisies pour former un film continu de Cr₂O₃, avec une possibilité de modification du mécanisme de croissance (par voie cationique ou anionique) dans cet intervalle de températures, si l'on se réfère à l'étude d'autres alliages contenant du chrome [7].

Les couches d'oxyde ainsi obtenues ont été caractérisées par : microscopie électronique à balayage, microsonde électronique et analyse dispersive en longueur d'onde (tension accélératrice : 15 keV, programme informatisé de correction : ZAF), SIMS (ions primaires : Ar⁺, tension accélératrice : 12,5 keV, intensité de courant : 1 μA) et XPS.

Ensuite, afin de comprendre les mécanismes de diffusion mis en jeu, des oxydations successives en ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂ ont été réalisées à 800 °C, 10 mn sous ¹⁶O₂ ($p_{\text{O}_2} = 0,4$ atm) puis 12 mn sous ¹⁸O₂ ($p_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ atm).

3. Résultats.

3.1 ETUDE CINÉTIQUE. — La cinétique d'oxydation (en four) obéit à une loi parabolique (Fig. 2) associée usuellement à un mécanisme de croissance de l'oxyde contrôlé par diffusion. Les constantes paraboliques d'oxydation sont calculées en prenant en compte une correction de l'oxydation des faces latérales du substrat non recouvertes de chrome. Les prises de poids des échantillons témoins de substrat (acier Z32CDV13) ont donc été mesurées en thermogravimétrie et ramenées à la surface des faces latérales, pour être soustraites de la prise de poids totale des échantillons déposés. On constate alors (cf. Fig. 2) une perte de poids importante après correction des courbes $\Delta m/s = f(t)$. On peut émettre 2 hypothèses :

- l'influence des pertes de poids liées aux microclaquages peut devenir non négligeable au bout d'un certain temps ;
- la correction effectuée est en partie erronée par le fait que l'on ne prend pas en compte l'influence des effets de bords lors de l'oxydation, (cette hypothèse est en cours de vérification).

Fig. 2. — Cinétique d'oxydation à 800 °C (avant et après correction de l'oxydation des faces latérales, non recouvertes par le dépôt de chrome) : a) courbe brute $\Delta m/s = f(t)$; b) courbe parabolique $\Delta m/s = f(t^{1/2})$.

Les valeurs de k_p corrigées (calculées en début de courbes) sont regroupées dans le tableau II et comparées à celles données dans la littérature.

A partir d'un graphe d'Arrhenius $\ln k_p = f(1/T)$ tracé entre 600 et 800 °C (Fig. 3), on a pu déterminer une énergie d'activation entre 700 et 800 °C de l'ordre de 167 kJ/mol. Aux températures comprises entre 600 et 900 °C, il a été observé que l'énergie d'activation pour la croissance de l'oxyde de chrome est de l'ordre de 150 kJ/mol [10]. Nous constatons une transition entre 600 et 700 °C.

Tableau II. — Constantes paraboliques d'oxydation.

T (°C)	k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_c ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	k_c littérature
800	$1,57 \times 10^{-10}$	$5,80 \times 10^{-11}$	2×10^{-11} - 5×10^{-13} [7]
750	$4,70 \times 10^{-11}$	$1,74 \times 10^{-11}$	
700	$2,60 \times 10^{-11}$	$6,61 \times 10^{-12}$	
600	$7,40 \times 10^{-11}$	$2,73 \times 10^{-11}$	7×10^{-14} [8]

3.2 ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'OXYGÈNE DANS LA COUCHE D'OXYDE. — La technique de diffusion d'un marqueur isotopique, l'oxygène 18, a été utilisée pour préciser les mécanismes de pénétration de l'oxygène à travers la couche barrière Cr_2O_3 , à 800 °C.

Dans la strate externe enrichie en ^{18}O et dans le chrome, il est possible de détecter un profil en ^{18}O qui décroît rapidement et n'atteint que la couche de chrome (Fig. 4).

A partir des courbes correspondant à la concentration relative en oxygène 18 nous obtenons un profil de diffusion. L'oxygène diffuse dans l'oxyde et se surconcentre à l'interface

Fig. 3. — Graphe d'Arrhenius des constantes paraboliques expérimentales k_p entre 800 et 600 °C (avant et après correction de l'oxydation des faces latérales, non recouvertes par le dépôt de chrome).

Fig. 4. — Profil de concentration en ^{18}O à 800 °C en fonction du temps d'oxydation ($\equiv$ profondeur). Traitement de diffusion en $^{16}\text{O}_2$ pendant 10 mn et en $^{18}\text{O}_2$ pendant 12 mn ($p_{^{16}\text{O}_2} = 0,4 \text{ atm}$, $p_{^{18}\text{O}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$).

oxyde de chrome / couche de chrome, puis pénètre légèrement dans le chrome.

Dans la couche d'oxyde, seule une loi de diffusion telle que Argerf $(C - C_s) / (C_o - C_s) = f(x)$ se présente sous la forme d'une droite (Fig. 5). Nous obtenons donc un modèle d'échange isotopique avec une concentration constante en élément diffusant à la surface externe.

Dans ce modèle les diverses conditions sont les suivantes :

- conditions initiales : $t = 0$, $x > 0$, $C(x, 0) = C_o$, C_o étant la concentration correspondant à l'abondance isotopique naturelle de l'oxygène 18 dans le substrat ;

Fig. 5. — Modèle de diffusion avec : concentration superficielle constante en élément diffusant $((C - C_s) / (C_o - C_s)) = \text{erf}(x/2(D \cdot t)^{1/2})$.

- conditions aux limites : $t > 0$, $x = 0$, $C(0, t) = C_s$, C_s étant la concentration superficielle en oxygène dans l'oxyde.

La solution s'écrit : $(C - C_s) / (C_o - C_s) = \text{erf}(x/2(D \cdot t)^{1/2})$

avec :

- C : concentration en ^{18}O à tout instant ;
- x : profondeur dans la couche d'oxyde ;
- t : temps d'oxydation ;
- D : coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène 18 dans Cr_2O_3 déterminé à partir de ce modèle est de l'ordre de $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 800°C .

3.3 ETUDE MORPHOLOGIQUE. — La figure 6 montre des morphologies différentes entre les couches d'oxydes obtenues par oxydation classique et par oxydation assistée par laser. Dans le cas de l'oxydation classique (Fig. 6a), les grains semblent rassemblés sous forme de plaquettes. Dans l'autre cas (Fig. 6b), la couche d'oxyde résulte en une coalescence de petits grains.

3.4 ETUDE ANALYTIQUE. — Une première approche analytique par microsonde a été effectuée sur des échantillons oxydés, à 800°C , pendant 20 mn, par laser et en four (Fig. 7), pour obtenir la distribution d'éléments dans la totalité du système, depuis la couche oxydée vers le substrat, à travers le dépôt de chrome.

L'analyse qualitative nous montre, en premier lieu, la présence d'un pic de carbone à l'interface chrome / acier (Fig. 7), aussi bien pour les échantillons oxydés en four que pour ceux oxydés par laser. Le carbone se combine probablement avec le chrome et/ou le fer pour donner des carbures. Cette zone de "carbures" est plus épaisse dans le cas de l'oxydation laser.

L'oxyde est mis en évidence par le pic d'oxygène (Fig. 7). L'élément semble diffuser légèrement dans le dépôt de chrome immédiatement sous la couche oxydée externe dans les deux types d'oxydation. Toutefois le pic correspondant à l'oxygène est plus intense pour les échantillons oxydés laser.

Fig. 6. — Micrographies des couches d'oxyde superficielles après oxydation classique (a) ou oxydation assistée par laser (b). Sous $p_{O_2} = 1$ atm à 800 °C pendant 20 mn.

Dans un deuxième temps, une étude plus précise de la nature des liaisons entre éléments en surface externe a été effectuée par XPS sur des échantillons oxydés, à 800 °C, pendant 10 mn, par laser et en four (Figs. 8 a et b). L'analyse des spectres a permis de mettre en évidence le chrome engagé dans une liaison Cr_2O_3 avec en profondeur dans la couche, un dédoublement de ce pic correspondant à l'apparition du chrome métallique. Ce dédoublement se produit au bout de 3 heures d'abrasion, dans le cas de l'oxydation classique, (ce qui correspond à une épaisseur d'oxyde d'environ 1000 Å), et après 8 heures d'abrasion pour les échantillons oxydés laser (ce qui correspond à une épaisseur d'oxyde d'environ 3000 Å). Dans les deux cas d'oxydation, la transition chrome oxydé / chrome métallique n'est pas vraiment franche, ce qui laisse supposer soit que l'interface chrome / Cr_2O_3 n'est pas nette, soit qu'il y a eu formation d'oxyde interne ou diffusion d'oxygène en solution solide dans la couche de chrome.

En extrême surface une pollution en carbone a été mise en évidence par les liaisons C-O. Ce pic de carbone est d'intensité très faible et diminue fortement au bout de 30 mn dans le cas de l'oxydation en four, tandis que le carbone est en quantité beaucoup plus importante dans les échantillons oxydés par laser et ceci dans toute l'épaisseur de la couche analysée.

4. Discussion.

L'oxydation suit une loi parabolique, ce qui traduit un mécanisme de croissance par diffusion. La strate de Cr_2O_3 obtenue est continue et relativement homogène. Mais il existe un désaccord apparent entre les épaisseurs des couches d'oxyde très fines déduites des analyses XPS et celles calculées expérimentalement à partir des lois cinétiques $x^2 = k_c \cdot t$. On trouve 1000 Å environ pour l'oxydation classique déterminée par XPS et environ 2 μm par thermogravimétrie. On peut donc supposer que $\Delta m/S$ prend en compte d'une part l'oxygène diffusant sous forme de solution solide dans la couche de chrome, et d'autre part l'oxygène incorporé sous forme d'oxydes internes (précipités) dans le chrome.

L'énergie d'activation calculée à partir de nos constantes d'oxydation k_p selon la loi $k_p = k_0 \exp(-E_a/RT)$ est de l'ordre de 167 kJ/mol ; cette valeur correspond aux données de la littérature où il a été observé que l'énergie d'activation pour la croissance de l'oxyde de

Fig. 7. — Exemples de profils (analysés par microsonde) de carbone et d'oxygène ; oxydation classique et oxydation assistée par laser (Sous $p_{O_2} = 1$ atm à 800°C pendant 20 mn).

chrome est de l'ordre de 150 kJ/mol , dans le même domaine de températures [10]. On note, sur le diagramme d'Arrhenius (Fig. 3), une transition entre 700 et 600°C , qui pourrait correspondre à un changement de mécanisme d'oxydation (diffusion du chrome ou de l'oxygène, en volume ou dans les joints de grains), qui intervient lors de la croissance de Cr_2O_3 .

A partir des valeurs des constantes d'oxydation k_c ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), on peut estimer un coefficient de diffusion, en considérant la théorie d'oxydation des métaux développée par Wagner. Dans notre cas, ce coefficient serait donc de l'ordre de 10^{-11} - $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. D'autre part, en considérant l'évolution du profil de concentration relative en oxygène 18 en fonction de l'épaisseur, analysée dans Cr_2O_3 (Fig. 4), il nous a été possible de déterminer un coefficient de diffusion en volume de l'oxygène dans Cr_2O_3 , de l'ordre de $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Nous pouvons donc en conclure que le coefficient de diffusion déterminé à partir de la théorie de Wagner

Fig. 8. — Distribution des éléments (analysée par XPS) : oxydation classique (a), oxydation assistée par laser (b). Sous $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ à 800°C pendant 10 mn.

correspond à un coefficient de diffusion du chrome dans Cr_2O_3 . La comparaison entre D_O et D_{Cr} montre donc que l'oxygène diffuse 100 fois plus lentement que le chrome. Le mécanisme de croissance de Cr_2O_3 serait alors contrôlé par la diffusion externe du chrome.

Par ailleurs, d'après les analyses XPS, la transition chrome oxydé / chrome métallique n'est pas nette. En effet, on observe les 2 états de liaison du chrome sur plusieurs centaines d'Å (cf. Fig. 8a). D'autre part, le pic d'oxygène est toujours présent mais diminue fortement dans une faible épaisseur du dépôt de chrome. Ce résultat va dans le sens d'une oxydation interne du chrome.

Toutes les techniques d'analyses nous ont montré une surconcentration en carbone à l'interface chrome / substrat. On peut supposer que le carbone précipite sous forme de carbures, soit de chrome, soit de fer-chrome, qui probablement auront une influence sur les contraintes, voire sur l'adhérence de la couche de chrome.

Par ailleurs, il y a une légère diffusion du carbone dans le chrome puis dans l'oxyde de chrome ; en effet les analyses XPS sur les échantillons oxydés par laser ont montré une contamination en carbone plus importante sur les échantillons oxydés par faisceau laser, que sur ceux oxydés classiquement ; cette contamination pourrait correspondre : soit à une contamination en surface provenant d'un mauvais vide lors de l'oxydation laser, soit à une diffusion du carbone provenant du substrat.

5. Conclusion.

L'oxydation d'un dépôt de chrome obtenu par PVD sur un acier Z32CDV13 a été effectuée soit par voie classique, soit assistée par un laser CO₂ continu de forte puissance.

Les strates oxydées de Cr_2O_3 formées sont compactes et homogènes, mais se développent toujours sur des épaisseurs très faibles, de l'ordre de 1000 Å en oxydation classique et 3000 Å en oxydation assistée par laser.

L'énergie d'activation mesurée (entre 700 et 800 °C) pour la croissance de l'oxyde de chrome est de l'ordre de 167 kJ/mol.

Un coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de chrome (obtenu par oxydation classique) a été déterminé à 800 °C, à l'aide d'oxydation alternée $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$, à partir d'un

modèle considérant une concentration superficielle constante en élément diffusant ; ce coefficient est de l'ordre de $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

L'influence d'une pollution par le carbone en zone externe de l'oxyde et d'une surconcentration en carbone à l'interface chrome / substrat devient importante après le traitement d'oxydation par laser.

Afin de mieux comprendre les mécanismes diffusionnels mis en jeu lors de l'oxydation, par laser CO_2 continu, du dépôt de chrome sur acier, l'étape ultérieure de cette étude consistera donc à réaliser un dépôt de chrome sur des matériaux modèles (purs) : fer et chrome de haute pureté. Le rôle du carbone sera mis en évidence à partir d'essais comparatifs sur des dépôts de chrome soit sur fer pur, soit sur fer dopé en carbone.

Enfin, le rôle d'un autre paramètre très important, comme l'évolution du taux de contraintes du système durant l'oxydation mérite d'être approfondi (par exemple, par essais de déflexion de lames minces préalablement protégées sur un côté ou par des expériences de diffraction X).

Bibliographie

- [1] WAUTELET M., BAUFAY L., *Thin Solid Films* **100** (1983) L9.
- [2] URSU I., APOSTOL I., CRACIUN D., DINESCU M., MIHAILESCU I.N., NISTOR L.C., POPA A., TEODORESCU V.S., PROKHOROV A.M., CHAPLIEV N.I., KONOV V.I., *J. Phys. D* **17** (1984) 709.
- [3] URSU I., NISTOR L.C., TEODORESCU V.S., MIHAILESCU I.N., NANU L., PROKHOROV A.M., CHAPLIEV N.I., KONOV V.I., *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 188.
- [4] METEV S.M., SAVTCHENKO S.K., STAMENOV K.V., VEIKO V.P., KOTOV G.A., SHANDIBINA G.D., *IEEE J. Quantum Electron.* **17** (1981) 2004.
- [5] BIRJEGA M.I., NANU L., MIHAILESCU I.N., DINESCU M., POPESCU N. et SARBU, *Opt. Acta* **33** (1986) 1073-1082.
- [6] BATAILLE F., KECHEMAIR D., HOUDJA R., *Proceeding of 8th GCL Conference, SPIE*, Vol 1397-159 (Madrid, Sept. 1990).
- [7] ROUSSELET J.M., Influence d'une prédéformation et des impuretés S et C sur la résistance à l'oxydation d'un alliage $\text{Ni}_{76}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_8$, Thèse de doctorat d'Etat, Université Paris Sud (Orsay, 1988) (Thèse publiée dans *Mx, Corr, Ind*, 1989) n°767, 769, 770...
- [8] LILLERUD K.P., KOFSTAD P., *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2397.
- [9] YOUNG D.J., COHEN M., *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 769.
- [10] SALOMONSEN G., NORMAN N., LONSJO O., FINSTAD T.G., *J. Phys. : Condens. Matter* **1** (1989) 7843-7850.