2015年1月 January 2015

文章编号: 1004-0609(2015)-01-0030-06

Si 和 Zn 对铝/钢异种金属熔钎焊接头 界面组织的影响



石 玗,李 杰,黄健康,顾玉芬,樊 丁

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要:采用脉冲旁路耦合电弧 MIG 熔钎焊方法用 ER4043 铝合金焊丝对 5052 铝合金/镀锌钢异种金属进行搭接 焊,通过扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪对所获得的铝/钢连接界面进行了分析与研究。结果表明:焊接接头焊 趾处是一个 Zn 的富集区,通过对该区域组织进行分析发现,焊趾处的物相由靠近钢侧的 Fe₂Al₃Zn_{0.4} 和焊缝中的 Al-Zn 固溶体组成。焊缝中的 Si 元素参与了界面处化合物层的反应,并生成了 Al₈Fe₂Si 三元金属间化合物,该三 元金属间化合物沿着焊缝侧金属间化合物 FeAl₃的边缘分布。进一步线扫描发现: Si 元素在整个界面反应层中有 明显富集现象。此外,在测试结果的基础上对 Fe-Al-Si 三元金属间化合物的生长过程进行探讨。 关键词:铝/钢熔钎焊;扩散;金属间化合物;接头界面 **文献标志码:**A

Effects of Si and Zn on interface microstructures of aluminum/steel welding-brazing joint

SHI Yu, LI Jie, HUANG Jian-kang, GU Yu-fen, FAN Ding

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The dissimilar metals of 5052 aluminum alloy/galvanized steel were joined with lap joint by pulsed double electrode gas metal arc welding-brazing with ER4043 filler metal. The interfacial microstructures of the joints were analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffractometry. The results show that a zinc-rich zone locates at the weld toe, which is mainly composed of Al-Zn solid solution at the weld seam side and Fe₂Al₅Zn_{0.4} at the galvanized steel side. Si element in weld seam involves in metallurgy reaction of intermetallic compound formation and the Al₈Fe₂Si ternary phase is found, the phase Al₈Fe₂Si forms along FeAl₃ side. The results of linear scanning indicate that Si atom obviously aggregates in the intermetallic compound layers. Further, the formation process of Fe-Al-Si ternary intermetallic compound was discussed on the basis of the test results.

Key Words: aluminum/steel welding-brazing; diffusion; intermetallic compounds; interface microstructure

汽车轻量化等工业发展的要求使得低密度和高比 强度的铝合金得到了广泛应用。既能降低汽车质量又 能满足结构性能要求的铝/钢复合结构被人们广泛关 注。目前,国内外学者对铝/钢异种金属的焊接开展了 大量的研究^[1-5],特别是合金元素对铝/钢界面的影响 成了学者们研究的热点。 镀锌钢板是重要的汽车车身用钢,在铝与镀锌钢 板异种金属焊接的过程中常采用 4043 等 Al-Si 焊丝。 现有大量研究已表明:镀锌层和 Al-Si 焊丝较低的熔 点一定程度上均有助于液态铝在钢表面的浸润与铺 展,但是关于合金元素 Si、Zn 对铝/钢异种金属界面 反应层金属间化合物组成及形态影响的研究,目前尚

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51165023);兰州理工大学红柳杰出人才培养计划项目(J201201)

收稿日期: 2014-05-07; 修订日期: 2014-07-20

通信作者:石 玗,教授,博士;电话: 0931-2972765; E-mail: shiyu73@gmail.com

未形成统一的定论。一部分学者认为 Si 在金属间化合 物层没有参与反应,只是以第二相的形式存在。雷振 等^[6]分析了铝/镀锌钢复合热源熔钎焊接头中 Al-Fe 金 属间化合物层的相结构,认为 Si 元素以第二相的形式 在 Al-Fe 化合物周边析出并富集,未发现有 Al-Fe-Si 三元化合物存在。另一部分学者提出: Si 在铝铁界面 层参与了反应并生成了 Al-Fe-Si 三元金属间化合物。 赵旭东等^[7]研究了铝/钢光纤激光填充粉末熔钎焊接 头的界面组织,填充粉末为AlSi12,研究发现界面反 应层中生成了 Al₂Fe₃Si₃ 的金属间化合物。SONG 等^[8] 研究了 Si 对铝/钢熔钎焊金属间化合物层的影响, 当 使用 Al-Si 焊丝时在铝侧生成的金属间化合物为 Al₇₂Fe₁₈Si, 钢侧发现了 Fe(Al,Si)3 的金属间化合物。 HADDADI 等^[9]研究发现采用不同镀锌层钢板进行铝/ 钢焊接时,其接头的浸润性及力学性能有明显的差异。 在铝/镀锌钢异种金属熔钎焊焊接过程中 Zn 除了可增 加液态铝在钢表面的浸润与铺展外,还可改变电弧的 加热行为、降低焊接过程中的热输入^[10]。由此可见, 合金元素 Si、Zn 对铝/钢焊接接头的界面组织及力学 性能有显著的影响,因此,有必要进一步研究 Si、Zn 对铝/钢焊接接头界面组织的影响。

本文作者针对铝/镀锌钢板焊接中合金元素 Si、Zn 对金属间化合物组成、形态影响的问题,采用脉冲旁 路耦合电弧 MIG 熔钎焊方法(Pulsed DE-GMAW welding-brazing)用 ER4043 铝合金焊丝进行了铝/钢搭 接焊试验。采用扫描电镜(SEM)、X 射线能量色散谱 仪(EDS)测试手段对熔钎焊接头界面区的化合物层进 行了分析,通过对剥落面进行 X 射线衍射(XRD)分析 发现界面处生成 Fe-Al-Si 及 Fe₂Al₅Zn_{0.4} 的三元金属间 化合物。采用能谱仪分析发现 Si 元素在整个金属间化 合物层有富集现象,最后基于试验结果提出 Fe-Al-Si 三元金属间化合物的生长过程。

1 实验

试验采用脉冲旁路耦合电弧 MIG 熔钎焊的方法 进行了铝/镀锌钢板异种金属的搭接焊,该焊接方法可 以实现铝/钢异种金属的连接^[11-12]。试验中用氩气作为 保护气,主路氩气流量为 20 L/min,旁路氩气流量为 5 L/min。焊接主路平均电流 35 A,旁路平均电流 27 A, 旁路、主路采用同步脉冲,脉冲频率 80 Hz,焊接速 度 0.8 m/min。本试验采用直径 1.2 mm 的 4043(Al-Si) 铝合金焊丝进行了镀锌钢板(基体为 Q235 低碳钢)与 5052 铝合金的搭接焊。焊丝化学成分如表 1 所列,板 材规格均为 200 mm×80 mm×1 mm。在上述焊接参数下焊接得到的焊缝形貌如图 1 所示。

表1 ER4043 铝合金焊丝的化学成分

Table I	Chemical	composition	of ER4043	(mass fraction, %)	
					-

Si	Fe	Zn	Ti	Cu	Mn	Al
5.00	0.40	0.15	0.15	0.05	0.05	Bal.



图1 铝/镀锌钢板熔钎焊焊缝形貌

Fig. 1 Weld seam morphology of aluminum/galvanized steel welding-brazing

2 结果与分析

2.1 铝/钢熔钎焊接头

采用扫描电镜对铝/钢熔钎焊焊缝宏观形貌进行 了观察,由于铝和钢的熔点差异很大,在焊接过程中 铝熔化而镀锌钢板未熔化,形成了铝/钢异种金属的熔 钎焊连接,如图2所示。整个焊接接头由铝熔合区、 焊缝、富锌区、界面反应区组成。

Fusion zone	Weld metal Zinc-rich zone		
	Interfacial reaction layer	r	
	Galvanized steel	<u>1 mm</u>	

图 2 铝/钢脉冲旁路耦合电弧 MIG 熔钎焊焊缝宏观形貌 Fig. 2 Macrostructure of cross-section of aluminum/steel by pulsed DE-GMAW welding-brazing

焊后试样采用线切割横向切取铝/镀锌钢熔钎焊 搭接接头试样,按要求制成金相试样,用 5%硝酸+95% 酒精(体积分数)腐蚀镀锌钢的一侧,用 5%(体积分数) 的氢氟酸腐蚀铝的一侧。采用金相显微镜、SEM 及 EDS 对铝和镀锌钢熔钎焊接头的显微组织进行观察和 分析;采用 XRD 对焊缝剥落面上的化合物进行分析。

2.2 熔钎焊焊接接头微观组织及物相组成

为了深入分析铝/钢熔钎焊焊接接头的显微组织, 采用 SEM 对焊接接头不同区域的组织进行了观察, 如图 3 所示。图 3(a)为二次电子像,图 3(b)为背散射 电子像。由图 3 可以发现,在铝/钢熔钎焊界面处生成 了厚度约 10 μm 的金属间化合物层且化合物层包含两 层,靠近铝一侧化合物呈枝晶状向铝方向生长;靠近 镀锌钢板一侧的化合物以层状向镀锌钢板侧生长。由 背散射电子像可以看出,金属间化合物层至少有 3 种 物相组成,靠近镀锌钢侧层状的化合物为一种物相, 而靠近 Al 侧呈枝晶状的化合物由两种不同的物相组 成。为了分析界面层金属间化合物层的物相组成,用 EDS 对图 3(b)中 A、B、C处物相进行了点分析,根据 表 2 中 EDS 结果显示A区域中的 Fe 和 Al 的摩尔比约 为 2:5, B 区域中的 Fe 和 Al 的摩尔比约为 1:3, C区 域中 Fe, Al 和 Si 的摩尔比约为 2:8:1。结合已有的研 究^[11, 13-14]确定A 区域中的物相是 Fe₂Al₅, B 区域中的



图 3 铝/钢熔钎焊界面微观组织

Fig. 3 Interfacial microstructures of cross-section by aluminum/steel welding-brazing: (a) Secondary electron image; (b) Back scattered electron image

表2 图3中界面处不同区域的成分

 Table 2
 Compositions of different areas of interface in Fig. 3

Area	Mole fraction/%			
	Fe	Al	Si	
A	28.7	68.6	1.7	
В	23.5	73.3	2.0	
С	19.8	71.0	8.7	

是 FeAl₃, *C* 区域中的物相是 Al₈Fe₂Si(τ_5)。金属间化 合物 τ_5 层的拉伸性能要略高于 Fe₂Al₅ 层和 Fe(Al,Si)₃ 层的拉伸性能^[8],所以,金属间化合物 Al₈Fe₂Si 在一 定程度上对提高焊接接头的力学性能是有利的。

通过对熔钎焊焊接接头焊趾处不同区域进行分析 发现,该区域是一个锌的富集区。焊趾处的显微形貌 如图 4 所示,用 EDS 对图中 D、E 两处进行点分析, 表 3 中分析结果表明 D 区域中的 Fe、Al 和 Zn 摩尔比 约为 2:5:0.4, E 区域 Fe 的含量很少。由此可以推断, 焊趾处的物相由靠近钢侧的 Fe₂Al₅Zn_{0.4} 和焊缝中的 Al-Zn 固溶体组成。Fe₂Al₅Zn_{0.4} 是非脆性金属间化合 物^[15],一定程度上有利于改善接头的力学性能。为了 分析 Al-Zn 固溶体对焊接接头力学性能的影响,对焊 缝侧不同区域的显微硬度进行了测试,其结果如图 5 所示。从测试结果可以看出,焊趾区 Al-Zn 固溶体的 显微硬度要高于其他区域的显微硬度。此外,越接近 焊趾处的区域,其显微硬度越高,这是由于在接近焊 趾处的位置,会有更多的锌固溶在铝中,Al-Zn 固溶 体固溶强化的效果更为显著所致。

进一步对 Al 熔合区的显微组织进行了分析,发现



图 4 铝/钢焊接接头富锌区组织

Fig. 4 Microstructures of zinc-rich region by aluminum/steel welded joint

熔合区两侧组织分布不均匀(见图 6),用 EDS 并结合 Al-Si 合金相图确定焊缝侧组织主要由白色的 Al-Si 共 晶体和 a(Al)组成,且 Al-Si 共晶体组织沿晶界分布。 为了进一步确定界面反应层化合物的物相组成,

表3 界面处不同区域的成分

Table 3 Compositions of different areas of zinc-rich region inFig. 4

Area	Mole fraction/%				
	Fe	Al	Zn	Si	
D	24.3	59.4	6.0	10.3	
Ε	1.0	80.3	17.3	1.4	



图5 焊缝侧显微硬度分布

Fig. 5 Distribution of vickers hardness at weld metal side



图 6 铝/钢焊接接头 Al 熔合区显微组织

Fig. 6 Microstructure of aluminum fusion area by aluminum/steel welded joint

将铝/钢熔钎焊界面进行了机械分离并对分离界面进行了 XRD 分析,其结果如图 7 所示。XRD 结果表明: 在铝/钢界面处有 FeAl₃、Al₈Fe₂Si、Fe₂Al₅Zn_{0.4}金属间 化合物生成。综上所述,铝/镀锌钢熔钎焊界面反应层 靠近钢侧层状金属间化合物为 Fe₂Al₅,靠近 Al 侧金属 间化合物为 FeAl₃及靠近 FeAl₃边缘的 Al₈Fe₂Si 组成, 焊接接头焊趾处界面反应层的金属间化合物为 Fe₂Al₅Zn_{0.4}。



图 7 铝/钢熔钎焊界面 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of interface by aluminum/steel weldingbrazing: (a) Aluminum side; (b) Steel side

2.3 熔钎焊焊接接头元素扩散

为了研究铝/钢界面反应区的元素扩散,用 EDS 对其进行了线扫描,其结果如图 8 所示。通过线扫描 可以看出,Al 原子在界面反应区有两个明显的平台, 即是金属间化合物 Fe₂Al₅和 FeAl₃层。由线扫描并结 合表 2 中 Si 元素的 EDS 结果发现,Si 元素向镀锌钢 侧基本没有发生扩散,但在整个金属间化合物层有明 显富集现象。由文献[16]可知:Fe₂Al₅相的 C 轴方向 存在着大量的空位,在焊接过程中合金元素 Si 融入 Fe₂Al₅中占据了大量空穴,从而减缓了 Al 原子向铁中 扩散的速度,最终导致 Fe₂Al₅以层状的形态向铁基体 侧生长。Al、Fe 原子反应生成 Fe₂Al₅时体积会发生明 显的膨胀,这样冷却过程中,在基体与金属间化合物 层间会产生较大的热应力,影响了钎接面的力学性 能^[17-18],Si的加入可以减小Fe₂Al₅层的厚度从而对提 高铝/钢钎接面的力学性能是十分有利的。靠近焊缝侧 的Si在金属间化合物层中分布并不均匀且有明显的 起伏,是因为在部分FeAl₃边缘生成了Fe-Al-Si的三 元金属间化合物。在电弧热的作用下,位于电弧下方 一定区域镀锌钢表面的Zn发生了大量挥发,因此, 在界面反应层中几乎没有检测到Zn的存在,只有在 焊趾处存在较多的Zn。



图8 铝/钢熔钎焊界面线扫描分析图

Fig. 8 Linear scanning image of cross-section by aluminum/steel welding-brazing

3 Al-Fe-Si 金属间化合物生长过程

从测试结果可知,界面反应区靠近铝侧的金属间 化合物由 FeAl₃和靠近 FeAl₃边缘的 Al₈Fe₂Si 组成。图 9 所示为 Al 侧金属间化合物形成过程的示意图。图 9(a) 所示为 Fe 原子向液态 Al 中的溶解阶段,当液态 Al 中的 Si 含量从 0%、5%增加到 10%(质量分数)时,Fe 在液态铝中的溶解度将从 5.30%、8.7%增加到 12%(质 量分数)^[19]。因此,采用 Al-Si 合金丝作为填充金属时 可增加 Fe 在液态铝中的溶解度和溶解速率。随着温度 的降低,Fe 在液态 Al 中的溶解度降低,大多数 FeAl₃ 优先在 Al、Fe 界面上形核,少量会在液态 Al 液中形 核如图 9(b)所示。图 9(c)所示为金属间化合物 FeAl₃的长大阶段,由于 FeAl₃是小平面相,晶面择优取向特别强,在通常生长条件下,FeAl₃相将以(100)和(001)两个晶面沿[010]晶向生长^[20],因此,焊缝中长大的FeAl₃相呈枝晶状。在枝晶状 FeAl₃形成的同时破坏了局部区域 Al-Si 体系的平衡, FeAl₃形成的过程中将有多余的 Si 原子在 FeAl₃周边析出,这样就会提高周围液态 Al 中的 Si 含量。图 9(d)所示为 Al-Fe-Si 金属间化合物的形成阶段,结合 Al-Fe-Si 合金相图,大约在 650 ℃时,满足浓度条件的液态 Al 会与 FeAl₃发生包晶反应,金属间化合物 Al₈Fe₂Si 将沿着 FeAl₃边缘 生成。



图9 Al-Fe-Si 金属间化合物形成过程示意图

Fig. 9 Schematic diagram of formation process of Al-Fe-Si interfacial compound

4 结论

 焊缝中的 Si 元素参与了界面反应区金属间化 合物层的反应并生成了 Al₈Fe₂Si 的三元金属间化合 物,金属间化合物 Al₈Fe₂Si 沿着焊缝侧金属间化合物 FeAl₃的边缘分布。

2) Si 元素在整个界面反应层中有明显富集现象, 且富集在 Fe₂Al₅ 中的 Si 元素可抑制金属间化合物 Fe₂Al₅的生长,对改善接头的力学性能是有利的。

3) 焊趾处界面反应区的金属间化合物为

Fe₂Al₅Zn_{0.4},焊缝中组织为 Al-Zn 固溶体且越靠近焊趾 处的区域,该组织显微硬度越高。

REFERENCES

- [1] MATHIEU A, SHABADI R, DESCHAMPS A, SUERY M, MATTEI S, GREVEY D, CICALA E. Dissimilar material joining using laser (aluminum to steel using zinc-based filler wire)[J]. Optics and Laser Technology, 2007, 39(3): 652-661.
- TORKAMANY M J, TAHAMTAN S, SABBAGHZADEH J. [2] Dissimilar welding of carbon steel to 5754 aluminum alloy by Nd:YAG pulsed laser[J]. Materials and Design, 2010, 31(1): 458-465.
- [3] ZHANG H T, FENG J C, HE P. Interfacial phenomena of cold metal transfer(CMT) welding of zinc coated steel and wrought aluminium[J]. Materials Science and Technology, 2008, 24(11): 1346-1349.
- [4] LIN Jian, MA Nin-shu, LEI Yong-ping, MURAKAWA Hidekazu. Shear strength of CMT brazed lap joints between aluminum and zinc-coated steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(8): 1303-1310.
- 周惦武, 吴 平, 彭 利, 张 屹, 陈根余. 镀 Zn 钢-6016 铝 [5] 合金异种金属的激光熔钎焊及数值模拟[J]. 中国有色金属学 报,2012,22(6):1738-1746.

ZHOU Dian-wu, WU Ping, PENG Li, ZHANG Yi, CHEN Gen-yu. Laser welding-brazing and numerical simulation of zinc-coated steel and 6016 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1738-1746.

雷 振, 王旭友, 王伟波, 林尚扬. 铝/镀锌钢复合热源熔--钎 [6] 接头中的 Al-Fe 金属间化合物层分析[J]. 焊接学报, 2007, 28(11): 65-68.

LEI Zhen, WANG Xu-you, WANG Wei-bo, LIN Shang-yang. Analysis for Al-Fe intermetallic compounds layer of fusion-brazed joints between aluminium and zinc-coated steel by hybrid welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(11): 65-68.

- [7] 赵旭东,肖荣诗. 铝/钢光纤激光填充粉末熔钎焊接头界组织 与力学性能[J]. 焊接学报, 2013, 34(5): 41-44. ZHAO Xu-dong, XIAO Rong-shi. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy and galvanized steel joints by fiber laser fusion welding brazing using a rectangular spot with filler powder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(5): 41-44.
- SONG J L, LIN S B, YANG C L, FAN C L. Effects of Si [8] additions on intermetallic compound layer of aluminum-steel TIG welding-brazing joint[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1): 217-222.
- [9] HADDADI F, STRONG D, PRANGNELL P B. Effect of zinc coatings on joint properties and interfacial reactions in aluminum to steel ultrasonic spot welding[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2012, 64(3): 407-413.
- [10] 张洪涛, 冯吉才, 何 鹏, 赵洪运. 镀锌层对铝/镀锌钢板

CMT 熔-钎焊电弧加热行为的影响[J]. 焊接学报, 2009, 30(8): 37-40.

ZHANG Hong-tao, FENG Ji-cai, HE Peng, ZHAO Hong-yun. Effect of zinc coating on arc heating behavior for joining Al and zinc coated steel by welding-brazing process[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(8): 37-40.

- [11] 石 玗, 温俊霞, 黄健康, 卢立晖, 樊 丁, 张裕明. 基于旁 路耦合电弧的铝钢 MIG 熔钎焊研究[J]. 机械工程学报, 2011, 47(16): 25-29. SHI Yu, WEN Jun-xia, HUANG Jian-kang, LU Li-hui, FAN Ding, ZHANG Yu-ming. Study on DE-GMAW MIG-brazing method for bonding steel with aluminum[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(16): 25-29.
- [12] 石 玗, 王 钊, 黄健康, 卢立晖, 樊 丁. 铝/镀锌钢板脉冲 旁路耦合电弧 MIG 熔钎焊工艺及接头组织分析[J]. 焊接学 报, 2013, 34(5): 1-4. SHI Yu, WANG Zhao, HUANG Jian-kang, LU Li-hui, FAN

Ding. Study on microstructure of fusing-brazing joint of aluminum to galvanized steel by pulsed DE-MIG welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(5): 1-4.

- [13] ZHANG M J, CHEN G Y, ZHANG Y, WU K R. Research on microstructure and mechanical properties of laser keyhole Welding-brazing of automotive galvanized steel to aluminum alloy[J]. Materials and Design, 2013, 45: 24-30.
- [14] CHENG W J, WANG C J. High-temperature oxidation behavior of hot-dipped aluminide mild steel with various silicon contents[J]. Applied Surface Science, 2013, 274: 258-265.
- [15] 石 玗, 邵 玲, 黄健康, 顾玉芬. 铝与镀锌钢板熔钎焊界面 中 Fe₂Al₅Zn_{0.4} 性能与形成[J]. 稀有金属学报, 2013, 42(2): 432-435

SHI Yu, SHAO Ling, HUANG Jian-kang, GU Yu-fen. Performance of Fe2Al5Zn0.4 at interface of aluminum and galvanized steel welding-brazing and its formation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(2): 432-435.

- [16] YIN Fu-cheng, ZHAO Man-xiu, LIU Yong-xiong, HAN Wei, LI Zhi. Effect of Si on growth kinetics of intermetallic compounds during reaction between solid iron and molten aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 556-561
- [17] CHEN Z W, GREGORY J T, SHARP R M. Intermetallic phases formed during hot dipping of [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1992, 23(9): 1073-5623.
- [18] WANG Qian, LENG Xue-song, YANG Tian-hao, YAN Jiu-chun. Effects of Fe-Al intermetallic compounds on interfacial bonding of clad materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 279-284.
- [19] CHANG Y Y, CHENG W J, WANG C J. Growth and surface morphology of hot-dip Al-Si on 9Cr-1Mo steel[J]. Materials Characterization, 2009, 60(2): 144-149.
- [20] MCLEOD A J, HOGAN L M, ADAM C M. Growth Mode of the aluminum phase in Al-Si and Al-Al3Fe eutectics[J]. Journal of Crystal Growth, 1973, 19: 301-309.