

應力腐蝕及腐蝕疲勞的簡介

成功大學冶金及材料工程系副教授

蔡文達

壹、前 言

由於具有腐蝕性環境的影響而引起的材料裂縫生長或斷裂，可通稱為腐蝕破裂（Corrosion Cracking），並可區分為以下三大類別：(1) 應力腐蝕（Stress Corrosion Cracking，簡稱 SCC），(2) 腐蝕疲勞（Corrosion Fatigue，簡稱 CF），以及(3)氫輔助裂縫生長（Hydrogen Assisted Cracking），一般人習稱為氫脆（Hydrogen Embrittlement，簡稱 HE）。材料由於以上三種原因而產生破裂的例子不勝枚舉，而其所涵蓋的範圍包括核能工業、電力工業、石油化學工業、食品工業、汽車工業、以及航空太空工業等。由於材料的腐蝕破裂所造成的損失，是相當可觀地。單從經濟的觀點而言，研究材料的腐蝕破裂是很必要，而且是刻不容緩地。為了使大家對常見的腐蝕破裂有基本的認識，在本文中將就應力腐蝕以及腐蝕疲勞作一簡單的介紹。

貳、應力腐蝕

一、應力腐蝕的條件及生長順序

應力腐蝕是材料在應力（外加或內餘）、環境以及材料的微觀組織同時相互作用之下所引起的一種現象，三者缺一不可。其相互間的關係如圖一所示。如果這三個條件之一，有一項被改變或著移去，則應力腐蝕即可能停止發展。

與腐蝕疲勞的過程相類似，應力腐蝕也可以區分為三個階段，第一階段是裂紋的發生（Crack Initiation），第二階段是裂紋的生長（Crack Propagation），第三階段則為最後的破裂（Final Fracture）。對於鈍態金屬（Passive Metal）其發生的步驟順序可以圖二來說明。¹首先，材料在具有侵蝕性的環境（不論液態或氣態）中，其表面可能生成一層氧化膜，這層氧化膜（或者腐

蝕產物)可以防止或者減少材料的繼續腐蝕。可是在受力的狀況之下，這層化膜可能發生局部的破裂，在這局部破損的區域，材料可能繼續腐蝕，而產生蝕孔(Pit)。通常在蝕孔的地方會引起環境的局部酸化(在水溶液的環境中)，這種現象可以使蝕孔繼續發展。在受力的狀態之下，這些蝕孔是應力的提昇者(Stress Raiser)。換言之，在蝕洞之尖端會引起應力集中(Stress Concentration)。若是應力強度(Stress Intensity)， K ，超過某一臨界值(K_{Iscc})，則蝕洞以裂縫的型態繼續往內延伸生長。當裂縫的長度增加至某一限度，以至於應力強度達到另一臨界的破裂韌性強度(Fracture Toughness, K_c)時，裂縫就以近於聲音的速度傳播，而產生瞬間斷裂。通常，第一階段裂縫的萌芽也受材料表面均勻度(Surface Homogeneity)的影響至鉅，例如表面粗糙或是化學成分不均勻的地方，均是裂縫之可能發祥地；因此，材料表面的情況，對於其使用壽命也有很重要的關係。

二、應力腐蝕的裂斷金相

應力腐蝕的裂縫通常以兩種方式發展，一是所謂的穿晶式(Transgranular Cracking)，在這種情況之下，裂縫是穿越金屬材料的晶粒而生長。它可能沿著某一特定的結晶面或方向發展而呈現出平滑的斷裂表面；也可能以不規則或粗糙的型態出現。二是所謂的晶界式(Intergranular Cracking)，在此種情況之下，裂紋只是沿著金屬晶粒的界面(Grain Boundary)而生長。以上這兩種形式的裂縫，其發展的趨勢與材料的物理性質、機械性質、化學性質以及熱處理的過程，具有密切的關係。例如：304不鏽鋼在受過敏化(Sensitization)的處理之後，易於呈現晶界式的破裂。

研究應力腐蝕的斷裂金相(Fractography)通常以掃描式電子顯微鏡(SEM)為之，但是以高倍率的光學顯微鏡(Optical Microscope)也可以觀察裂縫的發展形式。

三、應力腐蝕裂縫生長的機構

目前有不少的模式用來解釋應力腐蝕裂縫生長的機構(Mechanism)。其中以滑動一溶解機構(Slip-Dissolution Mechanism)²⁻³模式較為被廣泛的接受。依照這個模式，裂縫是以三個步驟依次輪流進行而繼續成長。其步驟依次為：(一)金屬表面的保護膜因為受力而破裂，(二)因保護膜破裂而暴露在溶液中的金屬發生溶解，(三)保護膜再生成。由於以上三個步驟的順序交互進行，

使得裂縫得以繼續生長。

另外一個類似於滑動一溶解模式的機構稱為銹蝕一破裂 (Tarnish-Fracture) ⁴⁻⁵ 機構，或稱為脆膜 (Brittle Film) 模式。根據這個模式，裂紋的生長也是因為裂縫尖端腐蝕所產生的銹 (腐蝕產物) 連續反覆破裂而引起的。但是與滑動一溶解模式不同的是：這層氧化物 (銹) 是在裂縫尖端往金屬內部生長，而破裂也局限在此較脆的氧化物層。當裂縫進展到較具韌性的金屬層時，在裂縫尖端 (金屬層) 會產生塑性變形，而裂縫馬上受阻而停止生長。然後氧化反應又在裂縫尖端進行，產生新的一層氧化物，當這一層銹長到某一厚度時，又再度破裂，使得裂縫又往前進展。

除了以上兩種模式之外，其他裂縫生長機構模式有(一)氫脆⁶ (嚴格來講，氫脆是一種現象，不能視為一種機構)，(二)選擇性溶解⁷ (Selective Dissolution)，以及(三)隧道式⁸ (Tunneling) 等等。然而不管是那一種模式，每一機構通常只能解釋部份材料 / 環境的應力腐蝕行為，而不能說明所有應力腐蝕的現象。

四、應力腐蝕的實例

在一聚合物反應槽中，為了要控制反應的速度，常需冷卻裝置來控制溫度從而達到控制反應速度的目的，在某一化工廠之聚合反應槽內置有板狀之熱交換器，此熱交換器之材料為 304 不鏽鋼，經過數年的使用之後，發生滲漏之現象，經過分析檢驗之後，發現滲漏是由於冷凝管板受到應力腐蝕的作用發生破裂，而造成損壞，以致不堪使用必需停機修補。此破損之冷凝管板的截面經過拋光浸蝕後，在光學顯微鏡下之應力腐蝕裂縫分別示於圖三和圖四，這兩張相片很清楚的顯示樹枝狀的裂縫，這是應力腐蝕裂縫典型的特徵。在電子顯微鏡下，冷凝管板表面之應力腐蝕裂縫則示於圖五，此一照片很明顯的可以看出表面裂縫的形態。進一步的探討分析此一應力腐蝕破裂的肇因，乃是緣於加工殘留應力以及反應中催化劑之作用，而促使此一非敏化之 304 不鏽鋼造成穿晶式的應力腐蝕破裂。

五、應力腐蝕研究試驗的方法

研究應力腐蝕的方法，目前較為通行的有二，(一)是所謂定速拉伸試驗⁹ (Constant Extension Rate Test, 簡稱 CERT)，或稱為低應變速率試驗 (Slow Strain Rate Test, 簡稱 SSRT)；(二)是破壞力學的試驗¹⁰。當然，

不管用那一種方法，試片都是處在具有侵蝕性的環境中。應力腐蝕的定速拉伸試驗的設備與一般材料拉伸試驗的機器相類似，其主要不同點之一是前者的拉伸速率控制在非常低的定值—拉力桿的移動速度通常是維持在 10^{-7} 到 10^{-8} cm/sec 的範圍之內。CERT 試驗的結果可以做為應力腐蝕的定性分析，諸如環境及材料的比較與評估，但是其結果不適宜用來預測結構材料的使用壽命。

應力腐蝕裂縫生長速度的定量分析，以破壞力學試驗的結果較為可靠。目前較通用的測試方法有三種：(一)定負荷 (Constant Load)，(二)定位移 (Constant Displacement)，以及(三)定應力強度 (Constant Stress Intensity)。而實驗的結果通常以裂縫生長速度， da/dt ，對應力強度，K，的關係來表示。 a 代表裂縫的長度， t 代表時間，而 d 表示變化量。 da/dt 是應力強度 (K) 的函數，其關係可以圖三示之。在圖三中，應力腐蝕裂縫生長速度與應力強度的關係可以分為三個區域。在區域 I，裂縫生長速度與應力強度成強烈的正比關係，意即 da/dt 的值對於 K 的變化量相當敏感。同時，在區域 I 也顯示了一個特徵，那就是存在一個臨界值， K_{Iscc} 。對於某一特定的材料及環境，在此臨界值之下，即使是在受力的狀況，裂縫也不會生長。在區域 II， da/dt 對於 K 的變化並不敏感。在這種情況之下，裂縫生長的主要驅動力在本質上是與質量的傳播與擴散等有密切的關連，而受負荷的影響較小。如果改變環境的溫度，將會影響 da/dt 的數值。在更大的應力強度—即在區域 III，裂縫生長速度隨著 K 的增加而迅速增加；當 K 達到並超過材料所能忍受的最大負荷 K_c 時，材料即瞬間破裂。

除了以上所介紹的二種測試方法之外，第三種用來研究應力腐蝕的方法是所謂 C 一環” (C-Ring) 試驗。這種實驗是把試片做成 C 的形狀，然後在開口的兩端施加荷重，把試片放在欲研究的溶液中，經過一段時間後，觀察是否有裂紋產生。這種實驗很簡單，但是相當費時。

叁、腐蝕疲勞

一、疲勞及腐蝕疲勞的三個階段

許多工程結構材料的損壞，是由於這些材料長期受到連續性反覆式應力的

作用而引起的；這種緣於反覆式應力而造成材料之破裂現象，就是我們所習稱的材料疲勞。如果疲勞現象是在具有侵蝕性之環境中（不論是氣態或液態）發生，則稱為腐蝕疲勞。金屬材料之疲勞或是腐蝕疲勞現象，通常可分為三個階段：(一)裂縫的發生或萌芽 (Crack Initiation)，(二)裂縫的成長 (Crack Propagation)，和(三)最後斷裂 (Final Fracture)。

(一)萌芽階段

材料中如果不含有任何缺陷，則在鈍態環境中，裂縫萌芽的階段可能是材料疲勞壽命中最重要的部份。有關疲勞裂縫萌芽的理論有幾種不同的模式，譬如：Cottrell和Hull¹² 的簡單雙滑移機構 (Simple Duplex Slip Mechanism，如圖七)，或者Wood¹³的進入一突出機構 (Intrusion-Extrusion-Model，如圖八)等。不過對於金屬材料而言，疲勞初始裂紋的發生，都是由於局部塑性變形的結果，亦即由於差排 (Dislocation) 的移動所造成的。如果材料在使用之前已具有一些缺陷（譬如：空隙 (Voids)，介在物 (Inclusions) 等），則疲勞裂縫的萌芽階段，就可能縮短或者甚至變為不重要。在具有侵蝕性的環境中（包括空氣、水等），有些金屬材料可能由於局部的氧化或腐蝕等作用，而有助於初始裂紋的發生，進而縮短了這一階段所需的時間。一旦疲勞裂縫成“核” (Nucleus) 之後，則材料之疲勞壽命就決定於其成長的速度了。

(二)成長階段

疲勞裂縫成核之後，裂縫可以反覆滑移¹⁴ (Reversed Slip) 的機構繼續延長，裂縫成長的過程可以如圖九分成數個階段來說明。當一個尖銳的裂縫受到拉伸應力作用時，在最大剪應力的方向，可能會發生平面滑移的現象；由於這種滑移的現象，疲勞裂縫的尖端會張開並且導致裂縫長度的增長（如圖九之第一及第二階段）。然後在另一同樣具有最大剪應力的平面上，也可能發生另一個方面的滑移（第三階段）。由於加工硬化效應 (Strain Hardening) 以及應力增加的關係，其他平面上也可能發生滑移的現象，而導致裂縫尖端的鈍化（第四階段）。在整個週期中，疲勞裂縫在應力增加的部份生長了 Δa 的長度。而同時在裂縫尖端附近，由於高度應力集中的關係，會形成局部的塑性變形區。

在應力放鬆（或減少）的過程中，在尖端局部塑性變形區的材料會承受到

周圍彈性變形區材料所施予的壓縮應力。這種壓縮應力可以造成相反方向的塑性變形，而導致裂縫尖端的緊縮，並再次使其形成尖銳的形狀（第五階段）。裂縫尖端開口區的反覆張開及緊縮的過程，是促使裂縫成長的主要原因。

會影響疲勞裂縫生長的因素，除了應力大小之外，還有許多其他的變數。Wei 和 Speidel¹⁵ 兩人經過仔細地分析研究後，曾指出各種不同而可能改變疲勞裂縫生長率的因素，現在列述如下：

1. 機械因素：

- (1) 最大應力 (σ_{max}) 或最大應力強度因素 (Maximum Stress Intensity Factor, K_{max}) *。
- (2) 應力振幅 ($\Delta \sigma$) 或應力強度因素範圍 (Stress Intensity Factor Range, ΔK)。
- (3) 應力比 ($R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$)
- (4) 負載頻率 (f)。
- (5) 負載波形。
- (6) 可變振幅負載之作用。
- (7) 應力狀態。
- (8) 殘餘應力。
- (9) 裂縫大小及形狀，及其與物體大小及形狀的關係。

* K 是「破壞力學」所常用之因子

$K = Y \sigma \sqrt{a}$ ，其中 Y 是形狀函數， σ 是外加應力， a 是裂縫長度。

2. 治金因素：

- (1) 合金成份。
- (2) 合金元素及雜質的分佈。
- (3) 結晶構造及微觀組織。
- (4) 热處理。
- (5) 機械加工。
- (6) 晶粒或晶界的優先方位。
- (7) 機械性質 (強度、破壞韌性等)。

3. 環境因素：

- (1) 溫度 (T)。
- (2) 介質的種類：氣體、液體或液態金屬。
- (3) 有害元素在氣體中的分壓 (P_i)。
- (4) 有害元素在液體或其他液態金屬中的濃度 (C)。
- (5) 電化學電位 (ϕ)。
- (6) 酸鹼度 (pH)。
- (7) 流體介質的黏度 (η)。
- (8) 塗漆被覆，腐蝕抑制劑等。

當疲勞的過程中有以上第三大類中任何一個以上的因素參與介入時，就是屬於腐蝕疲勞的範疇。圖十為腐蝕疲勞的一個例子，在栓孔部份的應力集中以及酸性環境的作用，導致 304 不鏽鋼之腐蝕疲勞破裂。圖中可以明顯的看出疲勞的特徵——海灘紋 (Beach Marks)，此海灘紋傳遞的方向可以回溯裂縫初始的位置；在此例中即為栓孔的邊緣，且為波紋之中心點處。圖十中亦很清楚的顯示在第一圈海灘紋上，有明顯的銹蝕現象，亦即腐蝕疲勞是整個結構損壞的主要成因，尤其是在裂縫成核的初始階段。

二、疲勞及腐蝕疲勞數據的表示法

通常疲勞和腐蝕疲勞的數據是依以下三種方式之一表示，那就是：(一)低週疲勞 (Low Cycle Fatigue) 數據，(二)高週疲勞 (High Cycle Fatigue) 數據，和(三)疲勞裂縫生長速率 (Fatigue Crack Growth Rate) 數據；現分別簡介如下：

(一) 低週疲勞

材料受反覆式外力作用，在 10^4 至 10^5 週次後即損壞者，稱為低週疲勞。低週疲勞的現象，一般大致認為主要是裂縫生長的過程。為了要模擬低週疲勞的現象，在實驗室中通常是以應變控制 (Strain Control) 方式，對一平滑試片施以一固定之應變振幅來試驗。而所施材料之應變數值，一般都是在塑性應變的範圍內。

材料低週疲勞的壽命，是以損壞所需週次數 (Number of Cycles to Failure)， N_f 來表示，而 N_f 與塑性應變振幅 $\Delta \epsilon_p$ 的關係可以下式來表示：

$$N_f^n \cdot \Delta \epsilon_p = C \quad (1)$$

在上式中， C 是一常數， n 是指數， n 之值大約是 0.5。 N_f 及 $\Delta\epsilon_f$ 的關係可以圖十一之示意圖表示。在真空或鈍態環境中，通常疲勞壽命較長；而在具侵蝕性的環境中，疲勞壽命常與外力頻率具有密切的關係。

(二) 高週疲勞

材料在受到 10^5 以上週次數的反覆應力作用下才損壞的疲勞現象叫做高週疲勞。在這種情況下，外加應力通常是在此材料的彈性範圍內，而僅在局部的區域造成塑性反應。在實驗室的模擬試驗，通常是以平滑或有刻痕的試片來測試。實驗數據一般是以所謂的 S – N 曲線表示，其中 S 是外加應力振幅，而 N 是疲勞損壞的週次數。典型的 S – N 曲線圖如圖十二所示。在較溫和的環境中，S – N 曲線圖在較大 N 值區域常顯示一水平曲線部份，這就是所謂的疲勞限 (Fatigue Limit 或 Endurance Limit)。

如果材料所處介質的腐蝕性越強，則 S – N 曲線可能就往左下方移動。這種改變大致可分為以下三種原因：(1) 腐蝕造成試片截面積的縮小，(2) 腐蝕現象加速疲勞裂縫的萌芽，和(3) 疲勞裂縫的成長因為腐蝕而加速。

(三) 疲勞裂縫生長速率

Paris¹⁶ 在 1960 年就指出，當疲勞裂縫成核之後，裂縫成長的速率與應力強度因素範圍 (ΔK) 具有密切的關係，亦即裂縫生長速率是 ΔK 的函數。裂縫成長速率以 $\Delta a/\Delta N$ 來表示，其中 a 為裂縫長度， N 為外加應力的週次數。典型的 $\Delta a/\Delta N$ 與 ΔK 的對數關係表示於圖十三。當 ΔK 值小於 ΔK_{cr} 時疲勞裂縫將不會成長；而當 ΔK 值達到 K_c 或 K_{eo} 時，材料即發生瞬間破裂。

在圖十三中，當 ΔK 在第二區域範圍時，Paris 認為 $\Delta a/\Delta N$ 值是 ΔK 的 n 次方函數，可以以下式表示：

$$\Delta a/\Delta N = C (\Delta K)^n \quad (2)$$

這就是所謂的 Paris 定律，其中 C 是常數，與材料性質和施力狀況有關。至於指數 n 即是圖十三在第二區域範圍曲線之斜率， n 之值一般在 2 左右，然而在某些材料 / 環境系統中， n 可能遠大於此值。

為了使 Paris 定律可使用於整個測試的 ΔK 範圍，Speidel¹⁷⁻¹⁸ - 依據 Foreman¹⁹ 等人的修正公式，得出以下的公式：

$$\Delta a/\Delta N = C (\Delta K - \Delta K_{cr})^n / [(1-R)K_c - \Delta K] \quad (3)$$

其中 ΔK_{th} 是 ΔK 的臨界值，即外力振幅使 ΔK 小於 ΔK_{th} 時，疲勞裂縫不會生長；至於 K_c 則是材料的破壞韌性。公式(3)可以描述一般類似圖十三 S 形之 $\Delta a / \Delta N$ 對 ΔK 的對數圖。除了以上公式(2)及(3)之外，還有許多其他的公式可以表示疲勞裂縫生長的速率，然而仍以公式(2)為最適用及常見。

當腐蝕的作用參與於疲勞過程時，腐蝕裂縫生長速率將受到許多因素的影響，亦即 $\Delta a / \Delta N$ 是這些因素的函數：

$$\Delta a / \Delta N = f(K, R, f, T, C, \phi, \dots) \quad (4)$$

而在腐蝕疲勞的情況下，對於裂縫的生長，時間的影響 (Time-Dependent) 也許會重於週次數的影響 (Cycle-Dependent)。

三、腐蝕疲勞裂縫生長行爲的分類

腐蝕疲勞裂縫生長行爲的分類法有許多種。在本文中，我們將只介紹 McEvily 及 Wei²⁰ 兩人所共同提出的模式。他們認為一般腐蝕疲勞裂縫生長速率，可依其數值分為三類（如圖十四）。第一類（A型）是環境和應力互相作用，而促進裂縫的生長速率，這種現象他們稱之為“真正的腐蝕疲勞”（True Corrosion Fatigue）。第二類（B型）是代表一些材料/環境系統，其腐蝕疲勞裂縫生長速率是材料在鈍態環境中之疲勞裂縫生長速率，以及此種材料在所考慮的環境中在反覆式應力下的應力腐蝕裂縫生長速率之和。在下一節所要介紹的「加成性模式」，即是由此類系統的數據發展而成。第三類（C型）則代表更廣泛的材料/環境系統的腐蝕疲勞行爲。可以簡略的來說，C型是A型和B型的綜合。

除了以上的分類之外，還有 Speidel²¹ 等人和其他的分類，譬如： K_{Iscc} 之下 (Below K_{Iscc}) 和 K_{Iscc} 之上 (Above K_{Iscc}) 之腐蝕疲勞行爲，即是其中一種分類法。

四、加成模式和競爭模式

過去十幾年來從數值上分析研究的結果，就導至兩種不同理論的發展，來說明腐蝕疲勞裂縫生長的速率。這兩種理論就是(一)加成模式²²⁻²³ (Super-Position Model) 和(二)競爭模式²⁴ (Competition Model)。但是不管是那一個理論，基本上都認為材料在腐蝕性環境中之疲勞行爲，大致上包含機械成份和環境成份兩部份。在 Wei 和 Landes²² 以及 Bucci²³ 等人所提出的加成模

式理論中，腐蝕疲勞裂縫生長速率可以下式表示：

$$(\Delta a / \Delta N)_c = (\Delta a / \Delta N)_r + (\Delta a / \Delta N)_e \quad (5)$$

或者

$$\begin{aligned} & (\Delta a / dN)_c \\ &= (\Delta a / dN)_r + \int_{\tau} (\Delta a / dt)_e dt \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $(\Delta a / \Delta N)_c$ 或 $(da / dN)_c$ 是腐蝕疲勞裂縫生長速率； $(\Delta a / \Delta N)_r$ 或 $(da / dN)_r$ 是材料在鈍態環境（譬如真空中）疲勞裂縫生長速率； $(\Delta a / \Delta N)_e$ 或 $(da / dN)_e$ 是腐蝕環境對材料的侵蝕速率； $(da / dt)_e$ 是以時間來表示腐蝕環境對材料之侵蝕速率。至於 τ 則是一週期所需的時間。

為了便於探討頻率對腐蝕疲勞裂紋生長速率的影響，以週數為底的公式(5)和(6)可以改寫如下以時間來表示的式子：

$$(da / dt)_c = (da / dt)_e + f(\Delta a / dN)_r \quad (7)$$

公式(5)至(7)基本上只適用於 B 型的腐蝕疲勞行為，而其中 $(da / dt)_e$ 這一項可視為應力腐蝕速率 $(da / dt)_{scc}$ 。

自從加成模式被提出之後，曾經引起廣泛的討論，有些人認為這個模式太過簡化，不過也有一些人認為這個模式可以用為估計腐蝕疲勞裂縫的生長速率。

把公式(7)稍為加以修正，則可以用來說明 C 型之腐蝕疲勞現象。Kawakubo²³ 等人以「真正」腐蝕疲勞裂縫生長速率 (True Corrosion Fatigue Crack Growth Rate)， $(da / dN)_{rcf}$ 取代 $(da / dN)_r$ ，則公式(7)改寫為：

$$(da / dt)_c = (da / dt)_e + f(\Delta a / dN)_{rcf} \quad (8)$$

而 $(da / dN)_{rcf}$ 的大小可視為圖十四第一類型之值，因此公式(8)不再是純粹是線性加成，因為 $(da / dN)_{rcf}$ 是頻率以及環境等其他因素之函數。

至於「競爭模式」則是由 Austen 和 Walker²⁴ 兩人所提出。基本上他們也把腐蝕疲勞現象分解為純粹疲勞和應力腐蝕兩部份，不過他們認為 $(da / dN)_c$ 是決定於以上兩成份中之最大值，而非此兩成份之和。亦即在腐蝕疲勞過

程中，疲勞和應力腐蝕行為是互相競爭的，此兩者中佔優勢者即為腐蝕疲勞裂縫生長的模式。

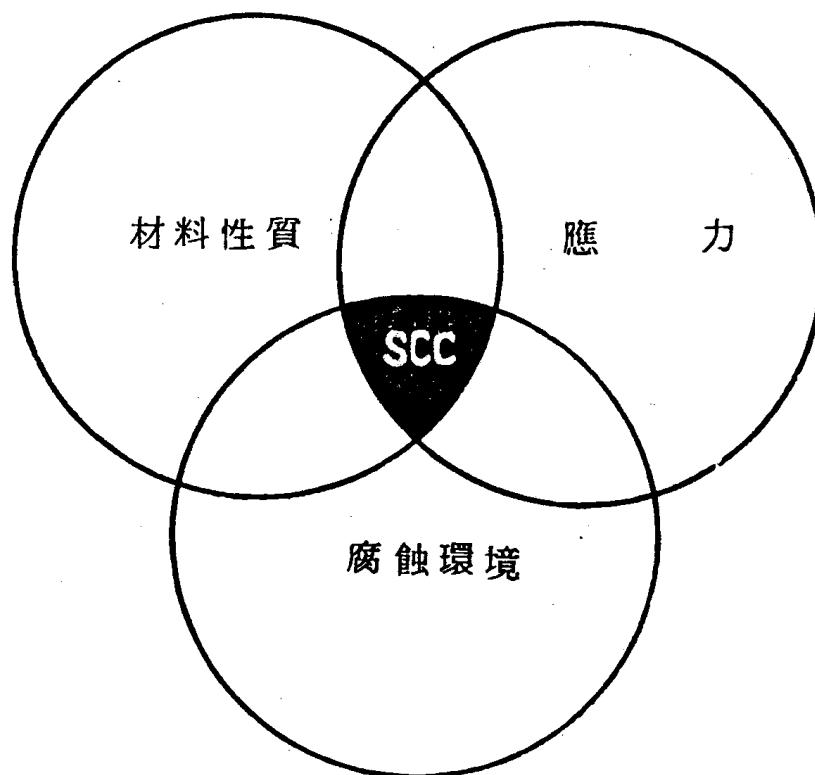
以上兩種用來描述腐蝕疲勞裂縫生長的理論，分別僅能適用於部份材料／環境系統。例如 304 不鏽鋼在高溫水溶液中之疲勞現象，可以引用加成模式，而高強度低合金鋼 835M40 在室溫 3.5%NaCl 溶液中，其腐蝕疲勞裂縫生長速率，則可用競爭模式來預測。

肆、結論

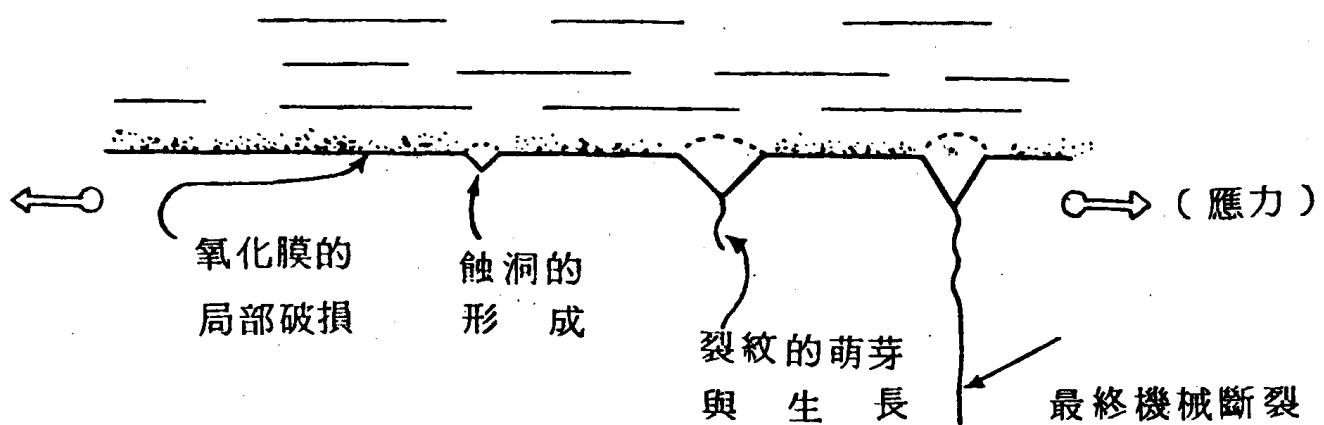
在具有侵蝕性的環境中，大部份的金屬材料在受力的情況下，都有發生腐蝕破裂的可能。而每一特定材料和環境之組合，各有其腐蝕破裂之特定行為，若是瞭解了這個材料／環境組合之腐蝕破裂特性之後，對於工程材料的結構設計，腐蝕破裂的防範或抑制，具有莫大的助益。此外，由於科技發展的要求，新材料不斷的被發展出來，但是這些新材料在其使用的環境中發生腐蝕破裂的可能性 (Susceptibility) 以及特性皆鮮為人知，若是我們對此有所瞭解，則對於新材料開發的價值，具有建設性的意義。基於以上這些淺顯的體認，我們就可以瞭解到為什麼要重視腐蝕破裂的問題。而腐蝕破裂的研究，不管在學理上、工程上、經濟上，甚至安全的考慮上，都具有相當的價值，其重要性不容忽視。

1. B. F. Brown, in "Theory of stress corrosion cracking in Alloys", NATO, Brussels, p. 186, 1971.
2. R. W. Staehel, in " Theory of stress corrosion cracking in Alloys", NATO, Brussels, p. 223, 1971.
3. J. C. Scully, Corrosion Science, Vol. 8, p. 513, 1968.
4. A. J. Forty and P. Humble, Phil Mag., Vol. 8, p. 247, 1963.
5. A. J. McEvily, Jr., and A. P. Bond, J. Electrochem. Soc., Vol. 112, P. 131, 1965.
6. R. F. Hehemann, Met. Trans. Vol. 16A, p. 1909, 1985.
7. T. P. Hoar, in " The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys" NATO, Brussels, p. 105, 1971 .
8. N. A. Nielsen, Corrosion, Vol. 20, p. 105t, 1964.
9. R. N. Parkins, in "Fundamental Aspects of Strees Corrosion Cracking", NACE, HOuston, Tx, p. 361, 1969,
10. H. R. Smith and D. E. Piper, in "Stress Corrosion Cracking in High Strength Steels and in Titanium and Alloys", ed. by B. F. Brown, Naval Research Laboratary, Washington, D. C. p. 17, 1972.
11. ASTM Designation: G30-79.
12. A. H. Cottrell and D. Hull, Proc, Roy. Soc., A242, p.211, 1957.
13. W. A. Wood, ASTM STP 237, p. 110, 1958.
14. D. Broek, "Elementary Engineering Fracture Mechanics", Sijthoff & Nordhoff, Alphen aan den Rijn, The Netherlands, p. 51, 1978.
- 15.R. P. Wei and M. O. Speidel, in "Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure", NACE Houston, Tx, p.379, 1979.

16. P. C. Paris, "Fatigue-An Interdisciplinary Approach", Syracuse University Press, p. 107, 1960.
17. M. O. Speidel, in " High Temperature Materials in Gas Turbine", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, p.207, 1974.
18. M. O. Speidel, in "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", NACE Houston, Tx, p. 1071, 1973.
19. R. G. Foreman, Numerical Analysis of Crack Propagation in Cyclic Loaded Structure, ASME Paper 66 WA/Met, 4 1966.
20. A. J. MoEuily and R. P. Wei, in "Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure, NACE, Houston, Tx, p. 381, 1972.
21. M. O. Speidel M. J. Blackburn, T. R. Beck, and J. A. Feeney, in "Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanic and Microstucture", NACE, Houston, Tx, p.324, 1972.
22. R. P. Wei and J. P. Landes, Materials Research and Standards, Vol. 9, p. 25, July, 1969.
23. R. I. Bucci, Ph. D. Dissertation, Lehigh University, 1970.
24. I. M. Austen and E. F. Walker, in "The Influence of Environment on Fatigue", I. MECH E Conference publication, London, C98, 1977.
25. T. Kawakubo, M. Hishida, K. Amano, and M. Katsucta, Corrosion, Vol. 36, p. 638, 1980.

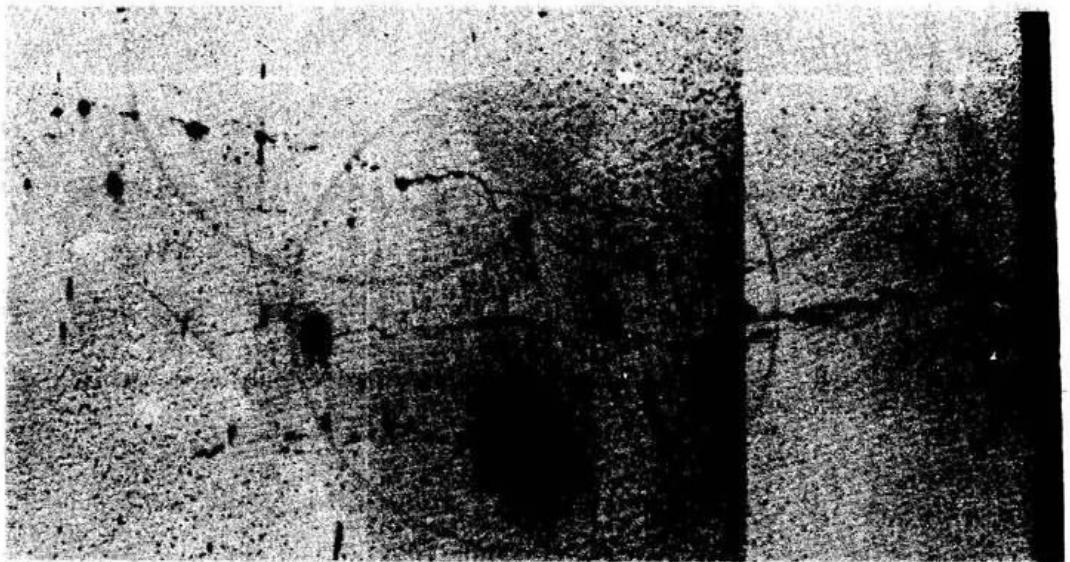


圖一 應力腐蝕 (SCC) 發生的條件

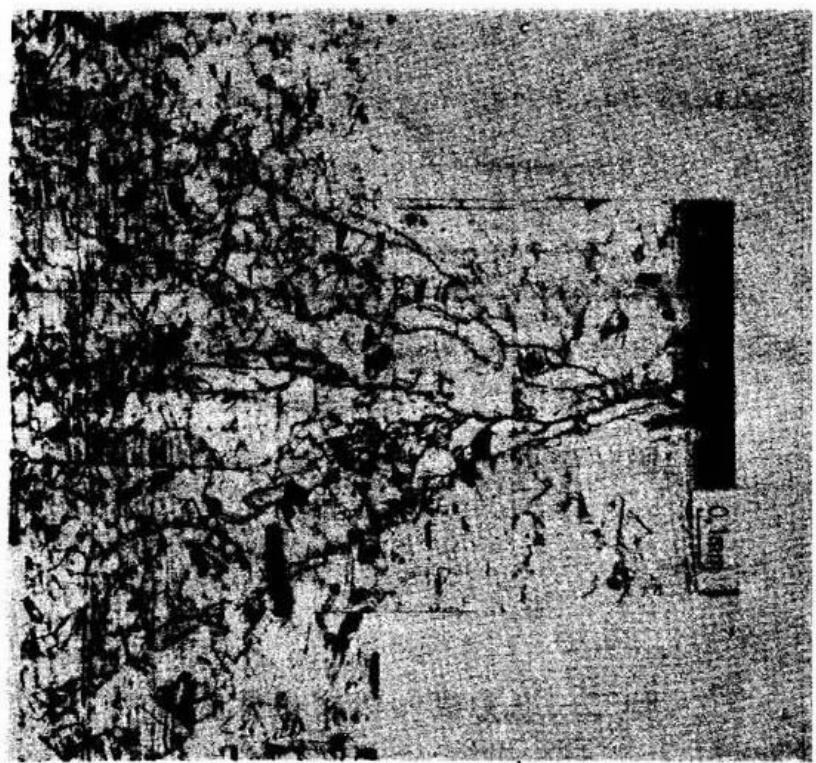


圖二 應力腐蝕裂紋生長的順序

圖三 304 不銹鋼之應力腐蝕裂縫

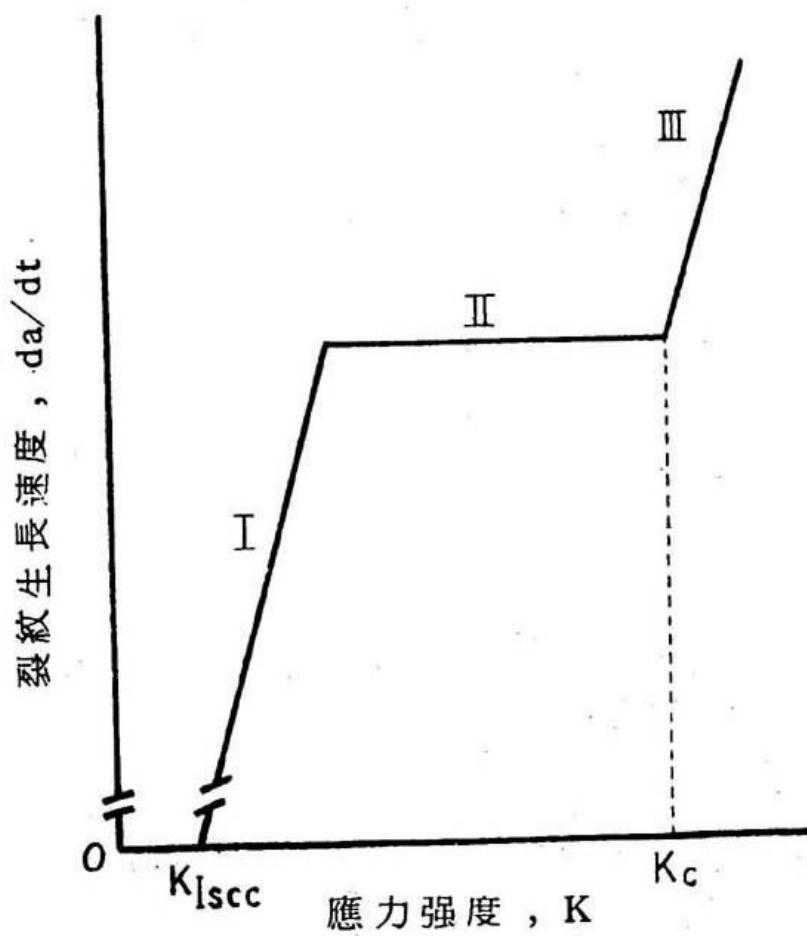


圖四 304 不銹鋼之應力腐蝕裂縫

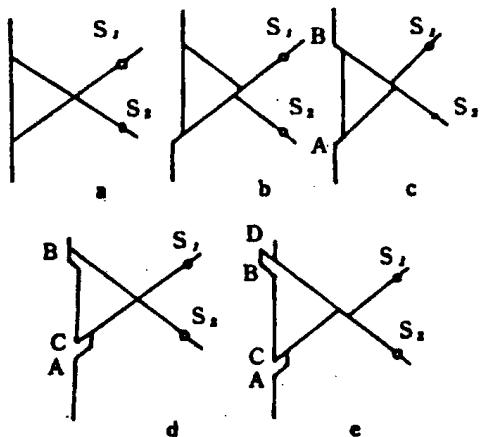




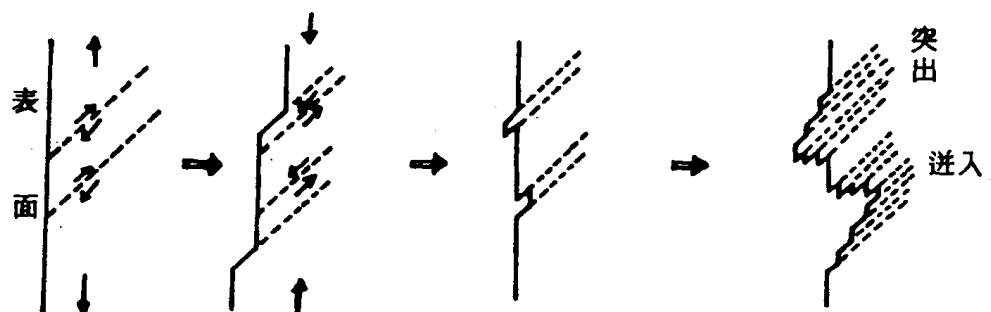
圖五 在電子顯微鏡下 304 不鏽鋼之應力腐蝕裂縫



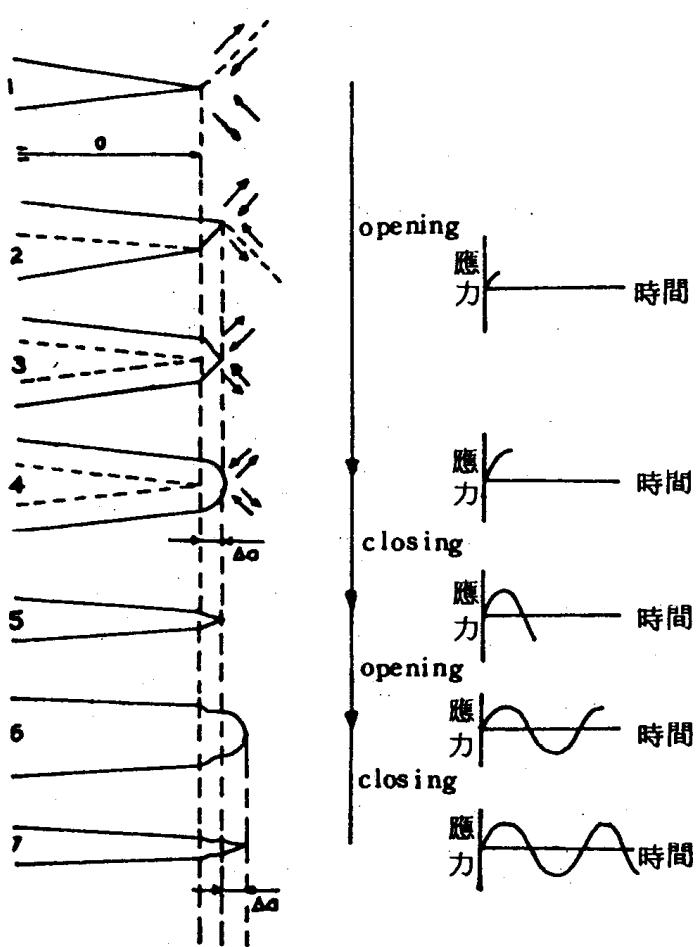
圖六 應力腐蝕裂紋生長速度(da/dt)與應力強度(K)的關係



圖七 Cottrell-Hull 機構， S_1 和 S_2 是差排源。
 (a) 最初狀態，(b) S_1 在前半週期發生作用，
 (c) S_1 在前半週期發生作用，(d) S_1 在後半週期發生作用，(e) S_1 在後半週期發生作用。



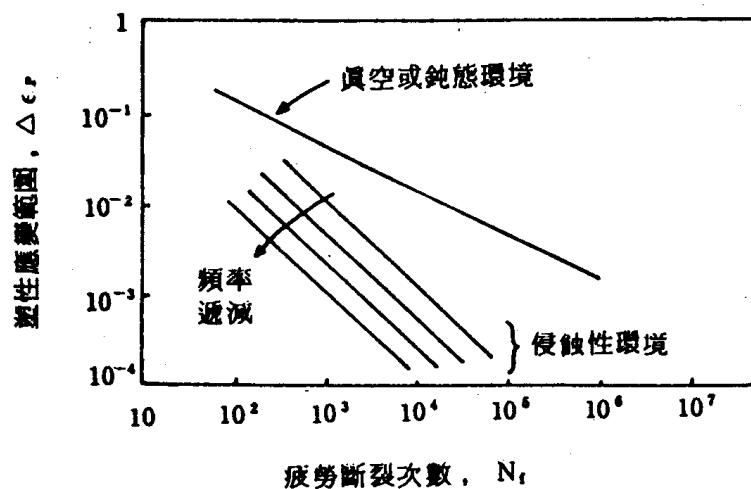
圖八 Wood 機構，顯示疲勞裂縫萌芽的過程



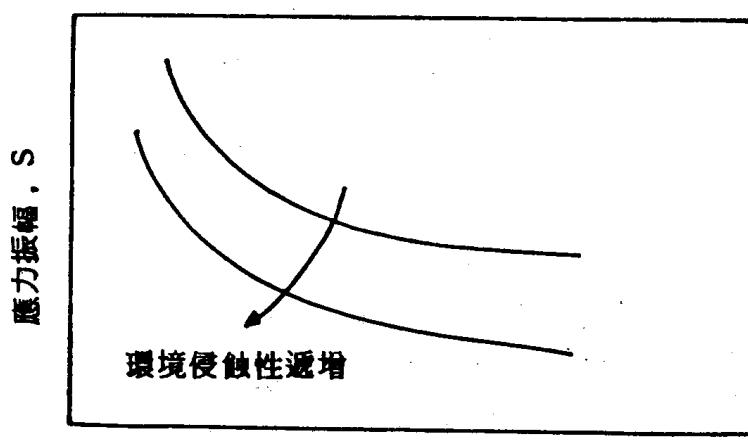
圖九 疲勞裂縫生長的可能次序



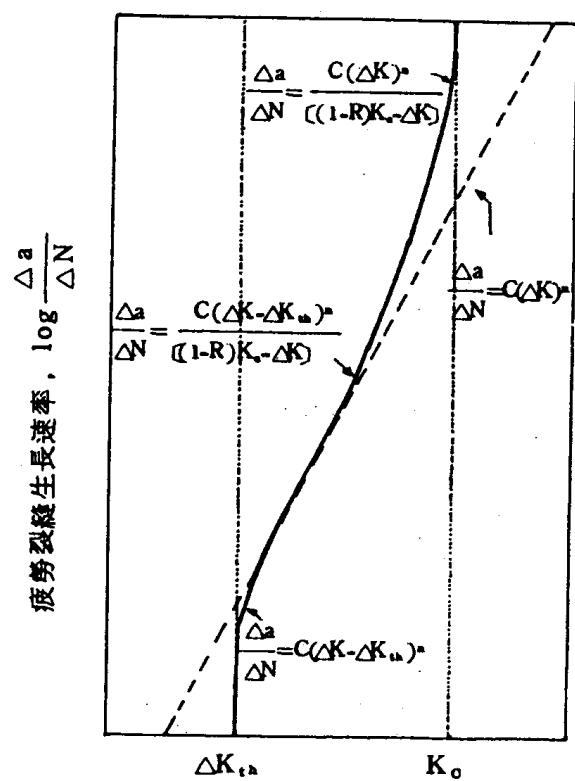
圖十 304不銹鋼之腐蝕疲勞破裂



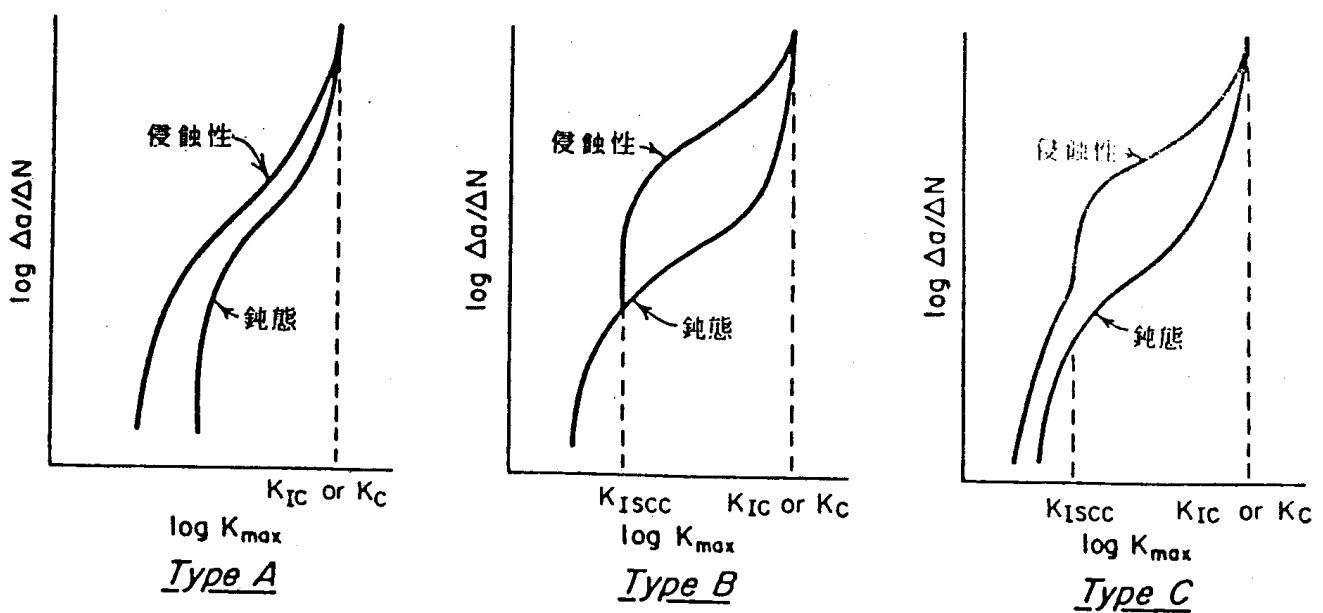
圖十一 低週疲勞斷裂週次數 (N_f) 與塑性應變範圍
 圖中亦顯示環境及頻率的影響
 $(\Delta \epsilon_p)$ 關係示意圖



圖十二 高週疲勞斷裂週次數 (N_f) 與應力振幅 (S)
 關係示意圖。



圖十三 疲勞裂縫生長速率定律示意圖



圖十四 腐蝕疲勞裂縫生長速率的分類