

鋁合金之應力腐蝕裂縫生長

廖啟民*譯

一、前言

鋁及鋁合金曝露於特定環境中且受足夠的應力值時，可沿著晶界而破裂，一般所知的特定環境有：水蒸氣、水溶液、有機液體和液態金屬。使裂縫起始和生長所需的應力值可能遠低於其降伏強度，尤其是在重要的合金／環境組合之下，例如高強度鋁合金在空氣中。此種由環境引起的（Environment Induced）沿晶破裂通常被稱為應力腐蝕破裂（Stress Corrosion Cracking, SCC），有關其報導文獻首見於1919年⁽¹⁾。

鋁合金的SCC是現代技術的一個問題，尤其是在飛行器結構上。在五十年前德國的齊柏林（Zeppelin）飛船上即有鋁合金因發生SCC而破壞的例子，在現代噴射飛機上仍然會發生相同種類的破壞，此外，也曾經發生在美國國家航空暨太空總署（NASA）的阿波羅（Apollo）計劃中的神農火箭和登月艇（Lunar Module）上。鋁合金的SCC大部分都發生於中、高強度的鋁合金。以機械和基礎觀點來回顧高強度鋁合金之SCC的論文最近已經完成⁽²⁾。

現在的合金開發已在減緩SCC問題有很多成就，抗SCC的合金將很快可以商業化，而且與現在之敏感性高的高強度鋁合金相比，其強度相較並不差⁽²⁾。但是SCC的問題將依然存在，因為此問題限制了更高強度合金之開發。另外，特殊的環境（Unusual Environments），例如火箭燃料（Hypergolics），可造成鋁合金的SCC，而在一般性的環境中，例如空氣或海水中，此鋁合金則不會有SCC發生。

環境引起的裂縫生長通常在低於降伏強度之應力下發生，因此可應用線彈性破壞分析（Linear Elastic Fracture Analysis）。線彈性破

壞力學（Linear Elastic Fracture Mechanics, LEFM）的基本理論是：當一裂縫尖端的應力強度（Stress Intensity）大於或等於一臨界值 K_{Ic} ，則此不穩定的機械裂縫將會繼續生長。此 K_{Ic} 即為破壞韌性。由於SCC是在應力強度低於臨界值 K_{Ic} 的狀況下發生的，因此，根據此定義，本文中所稱之SCC乃是指：在應力下由環境引起的次臨界裂縫生長。此定義包括液態金屬脆化（Liquid Metal Embrittlement, LME）和氫脆（Hydrogen Embrittlement, HE），但是不包括沿晶腐蝕（Intergranular Corrosion, IGC）、腐蝕疲勞（Corrosion Fatigue）以及因潛變（Creep）而引起的裂縫生長。

辨明SCC的起始和生長有時候是很有用的，本文中幾乎不談裂縫生長的動力學，因為現在對於結構物安全壽命的設計主要是假設結構體中含有次臨界裂縫，而朝著如何避免使此些次臨界裂縫生長成臨界裂縫而努力。

一個以力學、冶金學，及環境的參數為函數，而能使吾人量化地預測SCC裂縫生長的SCC理論在科學上和實用上都是很重要的，但是目前尚未有這樣的理論。這主要是由於目前廣泛使用的時間—破壞試驗只能定性，但最近的SCC試驗，利用線彈性破壞力學，已可提供那些對於鋁合金SCC有效應之參數的量化資料⁽²⁾。因此，我們現在可開始評估那些可量化預測的SCC理論。

在許多有關「SCC理論是什麼？」的定義中，其中有一個是既簡單又實用的，它的定義是：「SCC的理論是以可接受的科學原理或方法來量化解釋觀察到的事實」。這個定義可用作評估SCC理論的標準，甚至於可以做為如何提出SCC理論的依據。吾人認為下述五點是欲得

* 中國鋼鐵公司研究發展處工程師

SCC 理論的必要步驟：

- (1)現象的定性觀察 (Qualitative Observation of the Phenomenon)。

例如：環境中有害的物質是什麼？
裂縫尖端的反應是什麼？
什麼因素決定破裂的路徑？

- (2)有系統的量化量測 SCC (Systematic Quantitative Measurement of SCC)。

例如：下述式子中的函數，其數學形態為何？
 $v=f(K, T, \phi, \eta, \dots)$

- (3)假設一個假說 (Assume a Plausible Working Hypothesis)。

在此步驟中，前兩步驟之資料將甚有助益，例如，鋁合金在水溶液中的 SCC 只有在那些會使其發生孔蝕的離子存在才會發生，因此可假設其 SCC 為應力活化溶解 (Stress-Activated Dissolution)。此外，這些合金對於 IGSCC 亦極端敏感，因此可假設其 SCC 可能為環境促進了脆裂 (Environment-Assisted Brittle Cracking)。

- (4)將此假說發展為包括一組能預測特定狀況 (Specific Condition) 下裂縫生長之數學方程式的理論。

例如： $v=f(K, T, \phi, \eta, \dots)$

- (5)比較理論之預測與實驗觀察的結果 (Compare the Theoretical Predictions with Experimental Observations)。

若其比較結果一致，則此理論已完備；若不一致或此方法、原理不對，則從頭再開始。

本文的目的是要指出目前在朝向建立鋁合金 SCC 理論的路上我們所在的位置，因此在底下的章節中，我們將回顧上述五點，我們由實驗觀察的結論開始，然後討論各種所提出的理論並比較它們的預測與實際的觀察結果是否一致。

對於在鈦合金中 SCC 裂縫生長的實驗觀察和理論分析的解釋，可見於 Beck⁽⁴⁾ 及 Feeney 和 Blackburn⁽⁴⁾ 的論文。這樣將較易於比較鋁基和鈦基合金的 SCC 行為。

二、實驗觀察的結論

有關 SCC 研究的實驗結果不容易解說，因

為每一個實驗參數的觀察都會受一群其他的實驗參數所影響。底下略分為力學、環境和冶金學的觀點來探討，在此並不嚴格劃分，因為這些參數彼此間是有相關性的。本文僅簡略的說明目前有關鋁合金之 SCC 已知的資料，而其詳細的實驗及工程學觀點則見於參考資料(2)。

1. 力學的觀點 (Mechanical Aspects)

近來以線彈性破壞分析研究鋁合金的 SCC，發現控制裂縫生長的主要力學參數是裂縫尖端的應力強度，也就是近於裂縫尖端之局部應力的大小^(2,5)。在開口模式 (模式 I) 之彈性等方體 (Elastic Isotropic Body) 中，近於裂縫尖端的應力可依圖 1 之座標系統而以方程式(1)表示：

$$\sigma_x = \frac{K_I}{2\pi r} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{2\pi r} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{2\pi r} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}$$

.....(1)

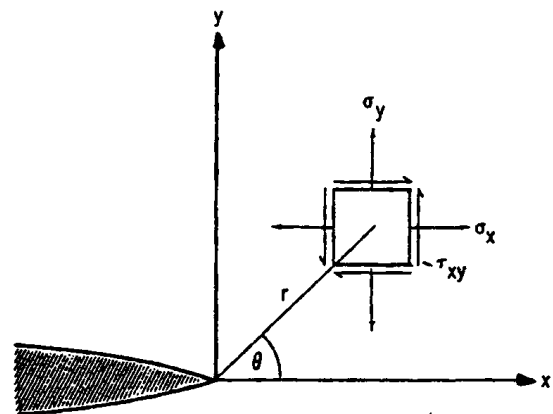


圖 1 裂縫尖端之應力場的應力分量

鋁合金之 SCC 裂縫生長當然絕非是真正彈性的，其在裂縫尖端有一塑性變形區，這將造成在實驗數據的理論分析上很大的問題，但是已經發現在鋁合金及許多合金中，負荷及試片幾何形狀 (包括裂縫長度) 的效應以及應力強度參數之間有關係^(3,6)，表示此塑性變形區與試片大小比

較起來很小。應用 LEFM 於 SCC 試驗已由 Smith 和 Piper 詳細描述過⁽⁶⁾，在此不再討論。目前用於鋁合金 SCC 試驗之最方便的試片形態是雙懸臂樑 (Double-Cantilever-Beam, DCB) 試片，尤其是對板料之短橫軸 (Short Transverse Direction) 的試驗 (TL, TW 破裂方向) 或是對於鍛件之分界面 (Parting Plane) 的試驗。這是由於商業用鋁合金通常都有強烈的晶粒優選方向，且鋁合金的 SCC 路徑幾乎全為沿晶方式。關於鋁合金板料之晶粒優選方向如圖 2 a 所示，而在高強度鋁合金中之 SCC 裂縫的沿晶性質則如圖 2 b 所示。因此，取 DCB 試片時要儘可能朝著使裂縫沿著吾人所欲之方向成長的方位來取。本文所舉之數據大部分都是由 DCB 試片所得，圖 3 a 即為 DCB 試片的形狀及其應力強度 K 的關係式。此試片通常以螺栓施以負荷而予以機械預裂，使其裂縫前端達某一長度 a_0 。在環境中可繼續進行 SCC 生長，且可由試片之兩面量測其生長量。若負荷線上 (在圖 3 a 之 B 和 C 之間) 的位移量 δ 和裂縫長度 a 已知，

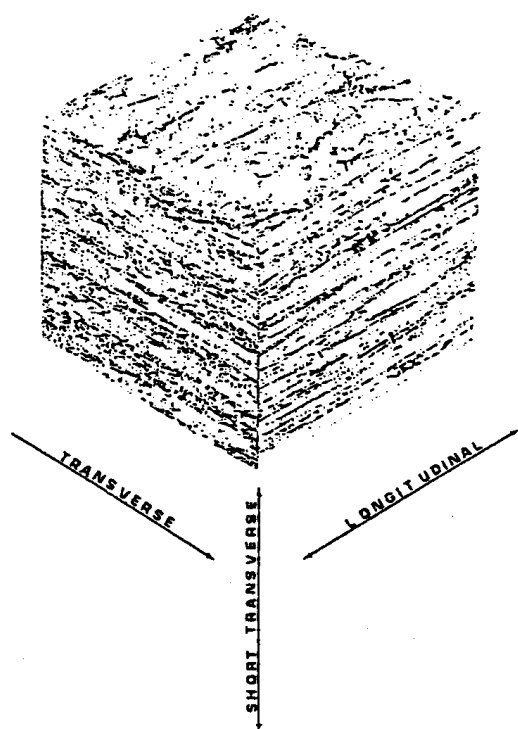


圖 2(a) 板狀合金中，晶粒的優選化方向與加工方向的關係，材料：7079-T651 合金。

則可由方程式 (1 a) 計算其裂縫尖端的應力強度值。當裂縫長度變長時，裂縫尖端應力強度會下降 (根據方程式 (1 a)) 且其裂縫生長速率減緩。最後將試片撕開而予以檢視其破裂面及裂縫前端，見圖 3 b，光亮的區域是由於 IGSCC 生長所造成。圖 3 c 是一個用以研究液態金屬脆化的 30cm 長 DCB 試片，試片沿著中心線破裂，這是由於在這個方向 (TL) 的晶粒優選方向及其沿晶破壞特性所致。

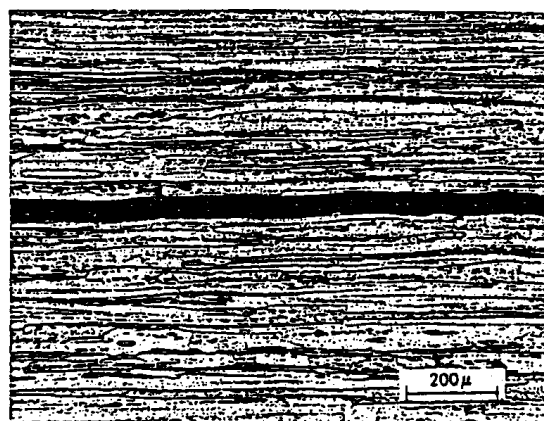


圖 2(b) 鋁合金之應力腐蝕破裂的沿晶特性，材料：7079-T651。

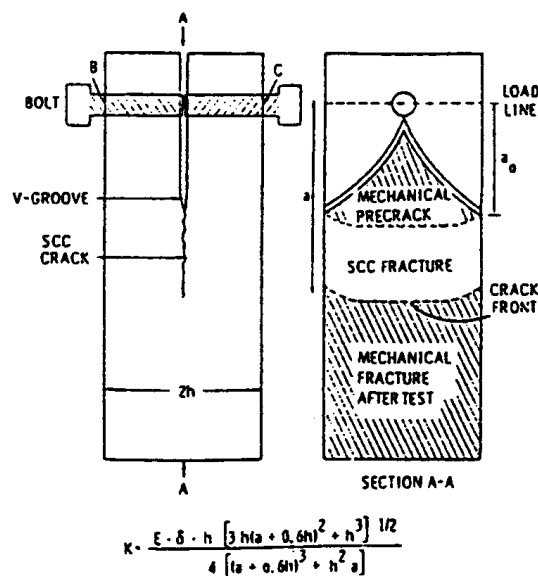


圖 3(a) 雙懸臂樑 (DCB) 試片及其應力強度之計算公式。

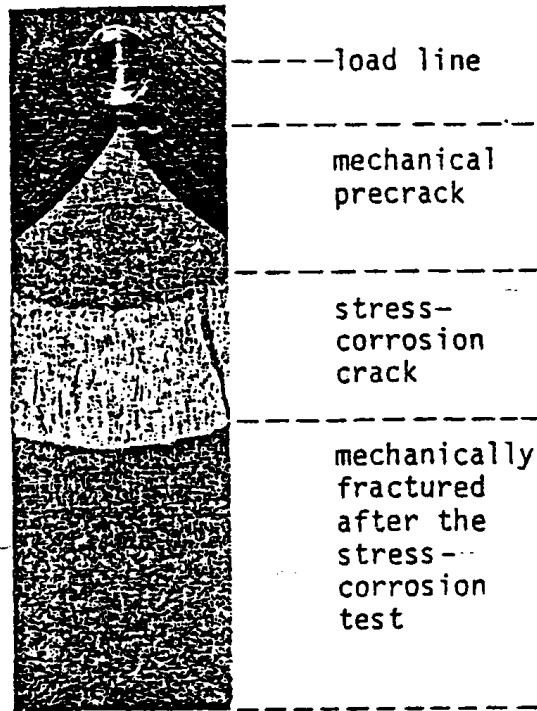


圖 3(b) 破裂的 DCB 試片，白色區域是由於應力腐蝕破裂生長所造成；陰暗區域則是機械拉斷的結果。

應力強度對 SCC 速率的效應可藉上述方法簡單而經濟的求得，其典型的結果如圖 4，此圖是兩種廣泛應用之合金的 SCC 速率與應力強度的關係，這些數據是由許多不同板料所取之試片的試驗結果。這些數據與其他實驗室對於不同的負荷、淨面積應力、裂縫長度和試片形狀等的研究結果^(2,7-12)相當一致，顯示如果冶金和環境參數維持不變，則 SCC 速率與裂縫尖端強度有相當一致的關係。

由圖 4 中可看到在 v-K 曲線中的低應力強度區，裂縫速率與應力強度有關；而在高應力強度區則裂縫速率與應力強度無關，也就是 v-K 曲線中有一高原區 (Plateau)。

圖 4 之 v-K 曲線的形狀是到目前為止大部分商用鋁合金所顯示的形狀⁽²⁾，但也有較複雜如圖 5 者。圖 5 中亦可見到在低應力強度時有一與應力強烈相關的裂縫速率區，但是却有兩個高原區，此兩區之速率值相差三個級數。圖 5 可視為是由兩個不同速率控制程序造成的兩組 v-K

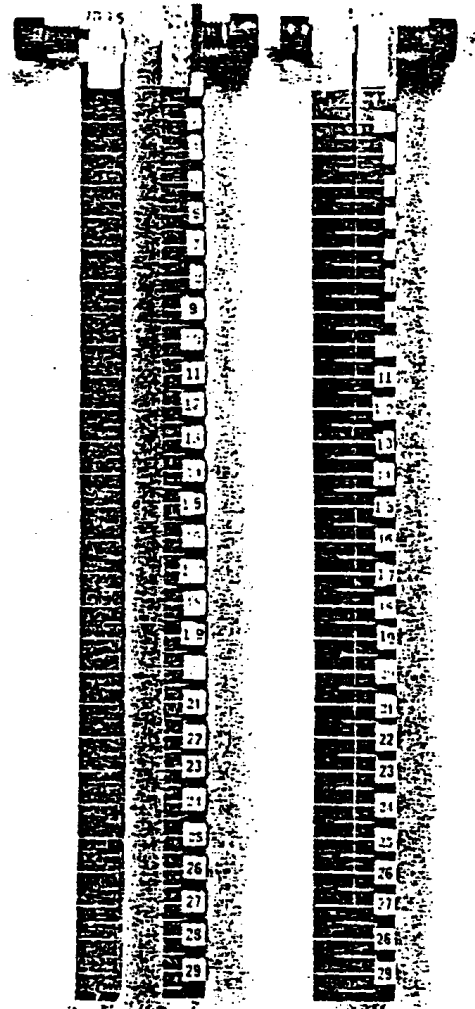


圖 3(c) 應用於液態金屬脆裂研究的 30 公分長 DCB 試片。

曲線重疊所致。這個解釋可藉表 1 所示之兩個高原期速率對不同環境的相依性而予以支持。有一更複雜的 v-K 曲線如圖 6 所示，此圖乃是高純度三元 Al-Mg-Zn 合金的試驗結果。除了在低應力強度時有一應力與速率相關的區域，在中應力強度有一高原區之外，在最高次臨界應力強度處又有另一與應力強烈相關的速率區，此區之裂縫速率不受溶液中碘離子存在與否的影響。

圖 7 是鋁合金之裂縫尖端應力強度與 SCC 生長速率關係的總結，此簡化的 v-K 曲線包括三部分：第一部分是在低應力強度，此區域裂縫生長速率與應力有關係 (區域 I)；第二部分是在中應力強度區，此區域之裂縫速率與應力無關

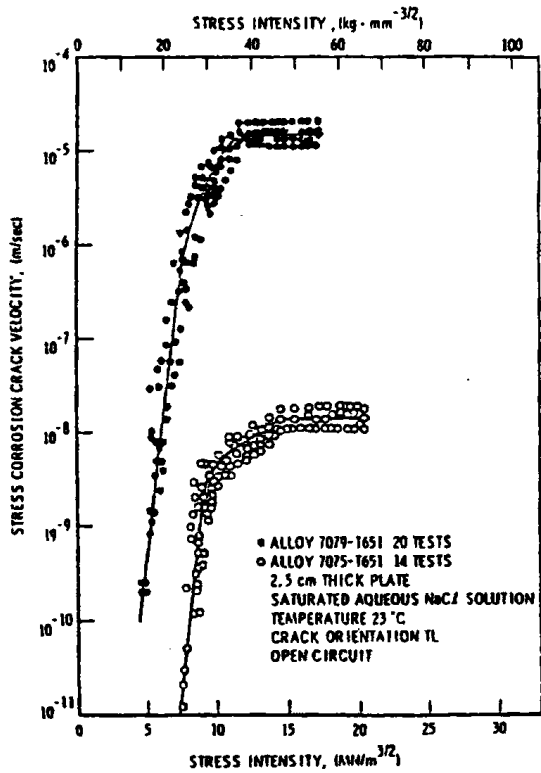


圖 4 應力強度對於 NaCl 溶液中的兩種高強度鋁合金之 SCC 生長速率的效應。

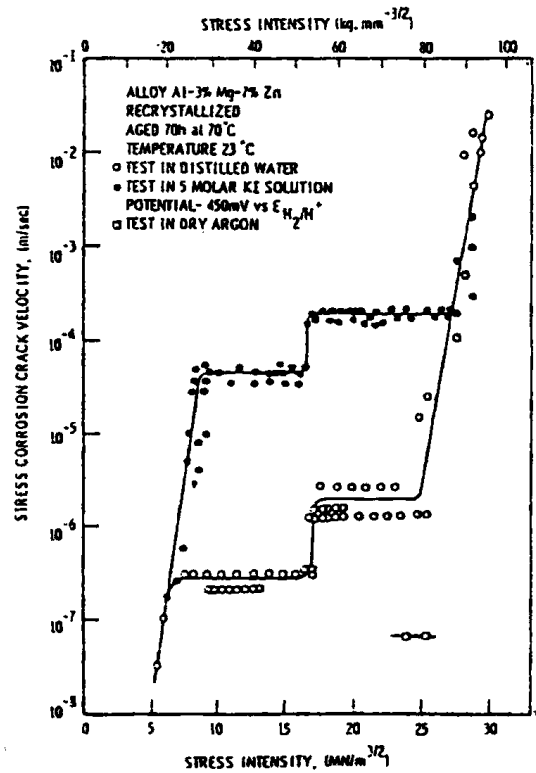


圖 6 應力強度對高純度鋁合金之 SCC 生長速率的效應。

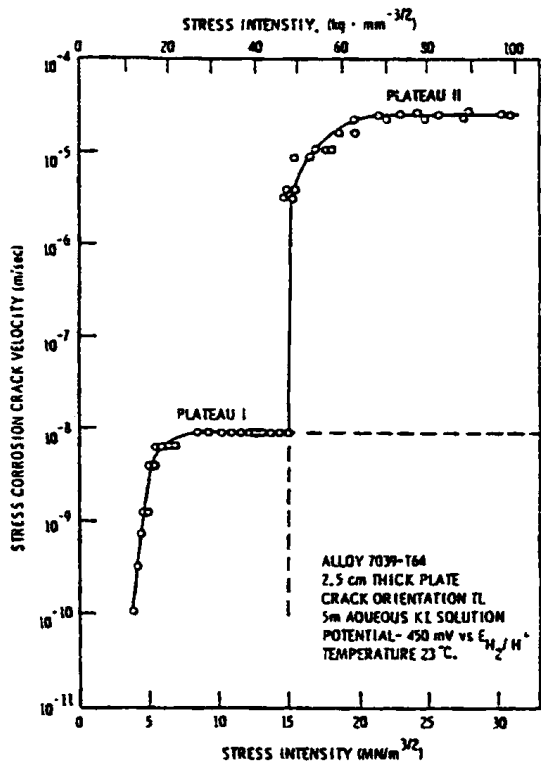


圖 5 應力強度對鋁合金7039-T64之 SCC 生長速率的效應。

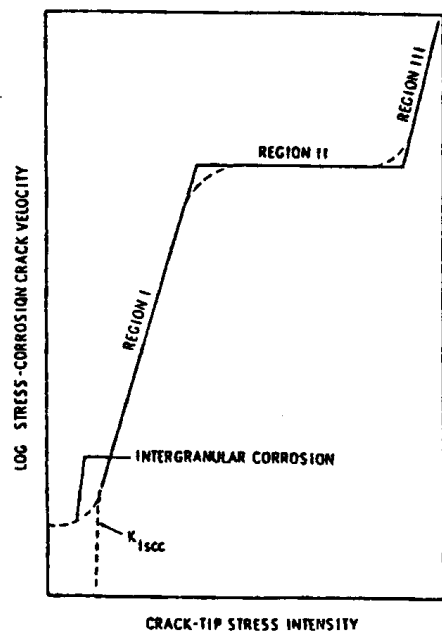


圖 7 應力強度對 SCC 生長速率之效應的示意圖。

表 1 7039-T64合金的兩段高原區速率與濃度、溫度和電化學電位有關

SCC of Alloy 7039-T64 in aqueous KI solution	Crack velocity in plateau I	Crack velocity in plateau II
dependence on iodide concentration	None	Linear
temperature dependence	exponential: apparent activation energy 20 kcal/mole	exponential: apparent activation energy 4 kcal/mole
dependence on electrochemical potential	None	exponential

(區域 II)；第三部分在高應力強度，其裂縫速率再次與應力強度有關(區域 III)到目前為止則只見於高純度和再結晶的鋁合金。在半對數圖中， v - K 曲線的區域 I 為線性，且可藉方程式(2)表示得更好：

$$v = v_0 \exp c_1 K_I \dots \dots \dots (2)$$

其中 v_0 和 c_1 都是常數。但是吾人之實驗結果顯示並無法確定區域 I 速率的對數值與 K_I^2 無關。

有些文獻⁽¹⁰⁻¹⁸⁾認為有一臨界應力強度(Threshold Stress Intensity) K_{ISCC} ，低於此值的受力狀況下不會發生 SCC，但是根據實驗證據分析，鋁合金的臨界應力尚未完全建立，甚至於真正的 K_{ISCC} 可能不存在。目前所有所謂鋁合金的臨界應力強度都是任意中斷實驗觀察所求得，因此這些鋁合金的 K_{ISCC} 數據與觀察者的耐心有關。在我們的實驗中，我們花了數年的功夫去量測裂縫生長速率，從 10^{-1} m/sec 直到 10^{-11} m/sec。由於在很小 K 值下的裂縫生長速率很慢，因此任意中斷實驗觀察(例如1000小時或10000小時)而求得的 K_{ISCC} 值，可能會使此值在應用於實際之設計時產生誤導，而且此一 K_{ISCC} 值對於基礎研究也沒有幫助。我們認為不論基礎研究或應用研究均應求得完整的 v - K 曲線，且不論因什麼目的而需要 K_{ISCC} 值時，均應指出其所相對的裂縫生長速率，例如 $v < 10^{-8}$ m/sec 或 $v < 10^{-10}$ m/sec。此值可用以對合金性質排名，但還是以完整的 v - K 曲線來說明合金之抗 SCC 性質要來得正確。

圖 8 是應力強度對於充滿液態汞之次臨界裂縫的生長速率的效應，與此一相同合金在碘化物

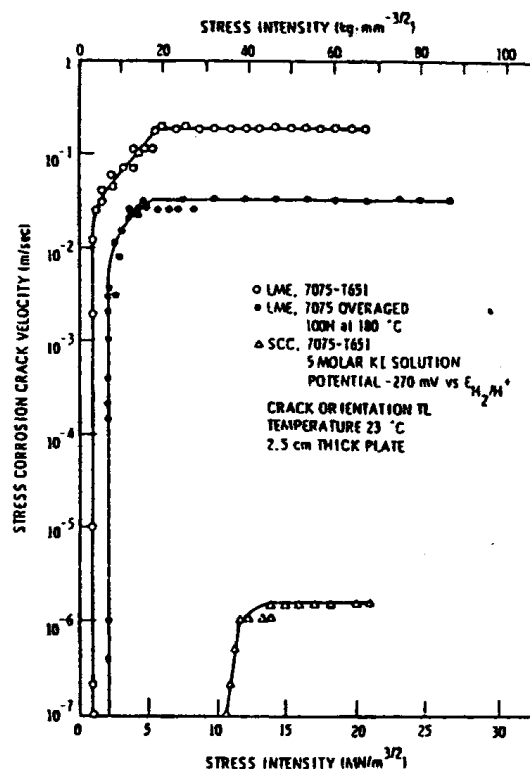


圖 8 應力強度對於充滿液態汞及碘離子水溶液之 SCC 裂縫速率的效應。

水溶液中的 SCC 試驗結果相比較時，發現其圖形相同，很明顯的，在 LME 和 SCC 狀況下所得的 v - K 曲線非常相似。此兩者的 v - K 曲線均有區域 I 和區域 II，而到目前為止，對於商用鋁合金的研究中，不論 SCC 或 LME 試驗均未發現有區域 III 存在。高強度鋁合金之 LME 的 v - K 曲線中，區域 I 的斜率很陡，顯示裂縫速率強烈

依附於應力強度，因此現在可以有意義地認為有一應力強度存在，我們稱之為 K_{lim} 。根據以上的說明，可知圖7不僅是 SCC 的，而且也是 LME 的 v - K 曲線。除了以上所述之外，鋁合金的 SCC 與 LME 尚有其他相似性，例如它們都強烈傾向於沿晶破壞（圖2 a 和 3 c），另外，冶金參數（例如析出硬化）對於它們的效應亦很相似。因此，廣義的 SCC 應該不只包括在水溶液中和空氣中的，而且也包括在液態金屬和其他環境中的次臨界裂縫生長。

由圖8可以明顯的知道液態汞是比水溶液更有害的環境，到目前所知，在最有水溶液中使 SCC 能發生之 K 值的10%，即能使 LME 之裂縫生長速率達到 SCC 之 10^4 倍之多。

裂縫尖端應力強度以外的其他力學參數，例如應力狀態和負荷速率等都較次要，但是有一個非常重要的是有關於未再結晶或等軸晶粒之鋁合金的應力和破裂方向。本文中所有關於商用鋁合金之裂縫生長速率的報告均指出其裂縫平行於晶粒優先方向，而垂直於所施應力方向。對於其他方向的觀察結果，顯示其他方向的裂縫速率要比此方向的速率小 10^4 以上。

2. 實驗的觀點 (Experimental Aspects)

本節將要說明一些已知之環境的物理性質和化學組成對於受力之鋁合金的次臨界裂縫生長的效應。

(1) 氣體 (Gases)

受力之鋁合金在乾燥氣體中的次臨界裂縫生長只有在某些特定狀況下才會發生，到目前為止，只有再結晶、粗晶粒、高純度的三元 Al-Zn-Mg 合金會顯示在乾的 Ar 中有少許裂縫生長，如圖6所示。我們不願意稱之為 SCC，因為並沒有在真空中進行的實驗數據可相比較，所以無法判別此裂縫生長是否是因為有 Ar 存在的關係。一般商用鋁合金在應力恰低於臨界應力強度時，在乾的 Ar、 H_2 、 N_2 及乾空氣中，經長時間曝露後並無可見的裂縫生長，例如圖9，在47天的觀察中，並無任何可見的裂縫生長，可結論到其裂縫生長速率（如果有任何裂縫生長）必定小於 3×10^{-11} m/sec。從圖9中亦可看到在乾的 H_2 中經過長時間不生長的裂縫一旦在相對濕度提高

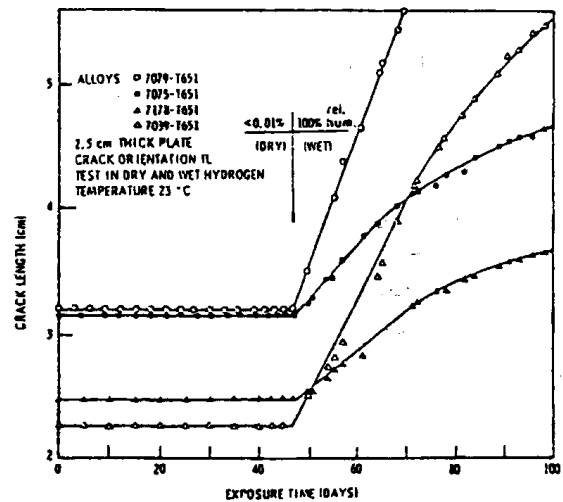


圖9 濕度對於不同鋁合金在氫中之 SCC 生長的效應。

到100%時，裂縫立即開始生長。

鋁合金在氣態 Ar、 H_2 、 O_2 、 N_2 及空氣中的 SCC 有如下的法則：

- ① SCC 在乾的氣體中不會起始亦不會生長（圖9）。
- ② 曝露在濕氣體中時，由預裂之應力到 K_{IC} 的應力值都可使裂縫生長立即發生（圖9）。
- ③ 充滿濕氣的 SCC 裂縫生長的路徑幾乎一定是沿晶方式，在液態金屬、水溶液或有機溶劑中的裂縫亦是。
- ④ 在濕氣中以及在液體環境中發生的 SCC，此二者的 v - K 曲線的形狀相似，亦即均可觀察到有區域 I 和區域 II 存在（圖10、11）。
- ⑤ 區域 II 之裂縫生長速率強烈依存於氣體中水蒸氣的分壓（圖9、11、12）。
- ⑥ 許多不同的商用鋁合金在曝露於相對濕度100%的氣體中時，顯示其區域 II 之裂縫生長速率介於 10^{-8} m/sec 與 10^{-9} m/sec 之間，也就是說冶金參數對於區域 II 裂縫生長只有少許影響（圖9、10）。
- ⑦ 鋁合金在濕氣中的區域 I 裂縫速率（與應力有關）受冶金參數強烈的影響（圖10）。

圖11 顯示空氣中水氣的含量對於7075-T651 合金之 SCC 裂縫生長的效應，因為高強度鋁合

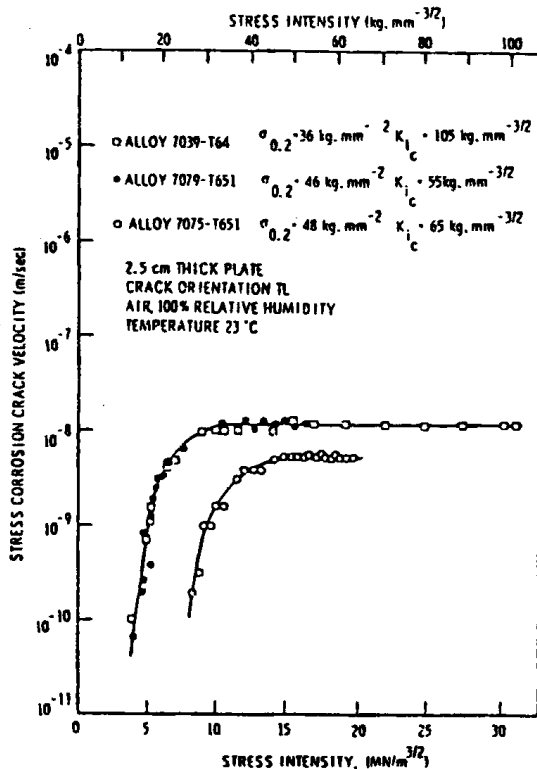


圖10 應力強度對於不同鋁合金在濕性空氣中之 SCC 生長的效應。

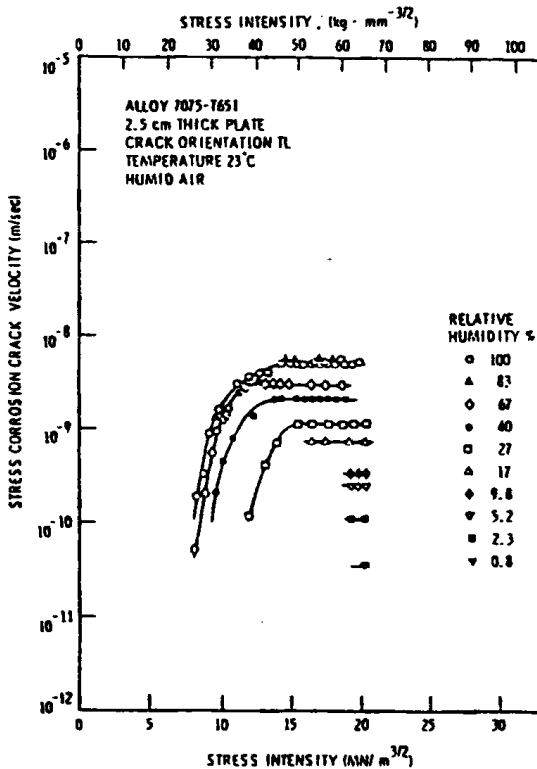


圖11 濕度和應力強度對於高強度鋁合金在空氣中之 SCC 生長的效應。

金廣泛應用於一般環境中，因此對於會發生 SCC 之合金／環境組合的了解很重要。很明顯的，從圖11可以見到空氣中相對濕度的降低可使裂縫生長速率以兩種形態降低。第一種，區域 II 移到較低速率值；第二種，區域 I 移向較高的 K 值。在區域 I 的較低部分有關水蒸氣壓的效應尚未廣泛研究，因為此處裂縫生長速率很低，研究極費時，要研究此處的裂縫生長與濕氣的量化關係需花數年的功夫。相反的，濕氣對於區域 II 裂縫生長的效應已經量化，其結果如圖12所示，很明顯的，在雙對數圖中區域 II 的裂縫生長速率是空氣中相對濕度的線性函數，因此：

$$v = v_1 + c_1 C_{H_2O} \quad \dots\dots\dots(3)$$

其中 C_{H_2O} 為空氣中水蒸氣濃度， c_1 為常數。

總言之，鋁合金在氣態環境中的 SCC 是由於水所造成的。

(2)有機液體 (Organic Liquids)

鋁合金在許多含少量水的有機液體中對 SCC 是敏感的，圖13是在九種現成的 (Off-the-Self) 有機溶劑 (大部分含有約0.05%的水) 中，應力強度對 SCC 裂縫速率的效應。此外，圖13亦顯示在蒸餾水中五個試驗結果的實驗變動帶 (Experimental Scatter Band)，可見到幾乎所有有機溶劑的 SCC 裂縫速率均落於在水中之 SCC 試驗的實驗變動帶中，此一觀察結果與「有機溶劑

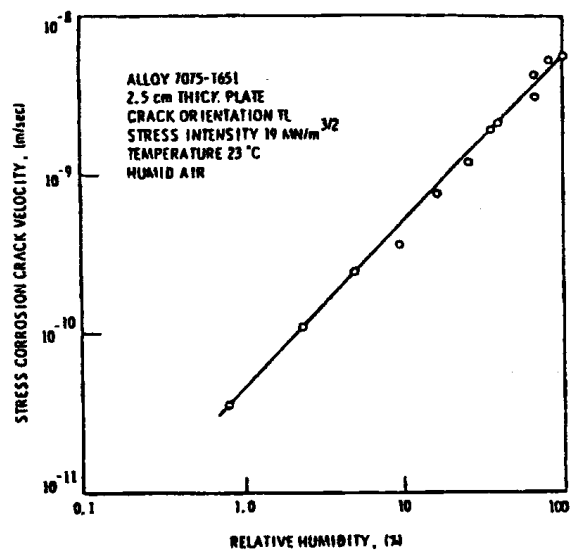


圖12 空氣濕度對於高強度鋁合金之應力無關區域之 SCC 生長速率的影響。

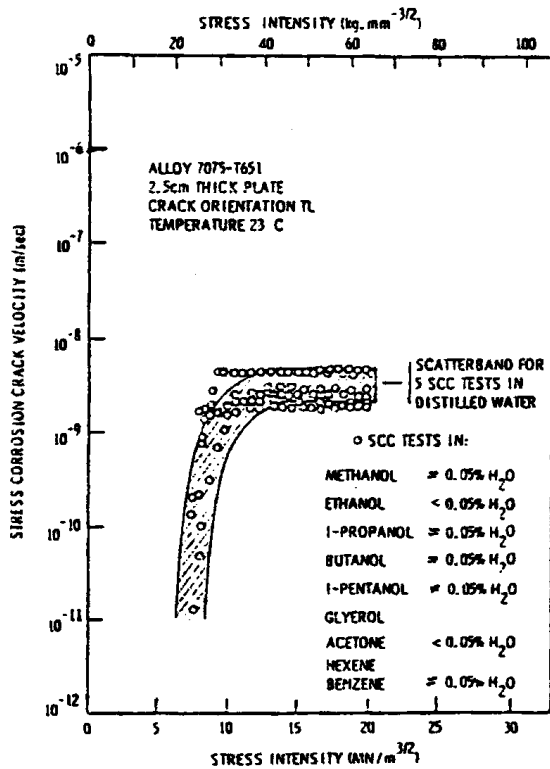


圖13 不同有機液體對於高強度鋁合金之次臨界裂縫生長的效應。

中的水含量造成鋁合金的 SCC」此一假說一致。而且當有機溶劑中的含水量降至0.01%以下時，將降低 SCC 的速率⁽²⁾。加0.05%的水於有機溶劑中是必要且亦足夠構成與在蒸餾水中相同程度的 SCC。有關於有機液體中的水含量與區域 I 之 SCC 裂縫生長速率的量化關係已經有所研究，這不只是因為學術上的興趣，而且也是因為在飛機燃油、液力液體 (Hydraulic Fluids) 和引擎油中通常都含有少量的水，而造成 SCC 生長⁽²⁾，其動力學類似於圖13中其他有機溶劑的行為。

鹵化物的添加以及電化學電位對於鋁合金在有機溶劑中之 SCC 的效應與在水溶液中的結果相當類似⁽²⁾。

(3) 水溶液 (Aqueous Solutions)

當環境由濕氣換成蒸餾水時，大部分商用鋁合金之 v - K 曲線區域 II 的 SCC 速率很小，如圖10與圖12、14比較，區域 I 的速率並不因為環境由濕氣換成蒸餾水而改變。這是試片曝露於相對

濕度100%氣體中，水凝結於裂縫時，吾人可預期的結果。

到目前為止，在中性的水溶液中，有關少數的陽離子之量化試驗 (亦即 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{++} 、 Al^{+++} 、 NH_4^+) 並未顯示對於 SCC 裂縫生長有任何特定的效應，除非它們影響到溶解度積 (Solubility Product) 且因而控制了特定離子的濃度⁽²⁾。 Hg^{++} 和 H^+ 是此規則的例外： Hg^{++} 可能藉著 Hg 的析出沉積而造成快速的 IGC 和可能的 SCC，而 H^+ 將在底下再討論。

目前的陰離子試驗中，只有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 會加速鋁合金在水溶液中的 SCC 生長速率，使其高於在蒸餾水中的速率，如圖14所示。並沒有其他的陰離子顯示對 SCC 有任何的加速性，即使在極端的冶金、力學和電化學狀況下亦如此。此些極端的狀況包括：(1)最敏感的合金 (例如 7079-T651)、(2)應力強度近於 K_{IC} 以及 (3)施以陽極電位，從 -1.55 V 到 +14 V (SCE)。應特別注意到的是，不論鹵素離子 F^- 或擬鹵化

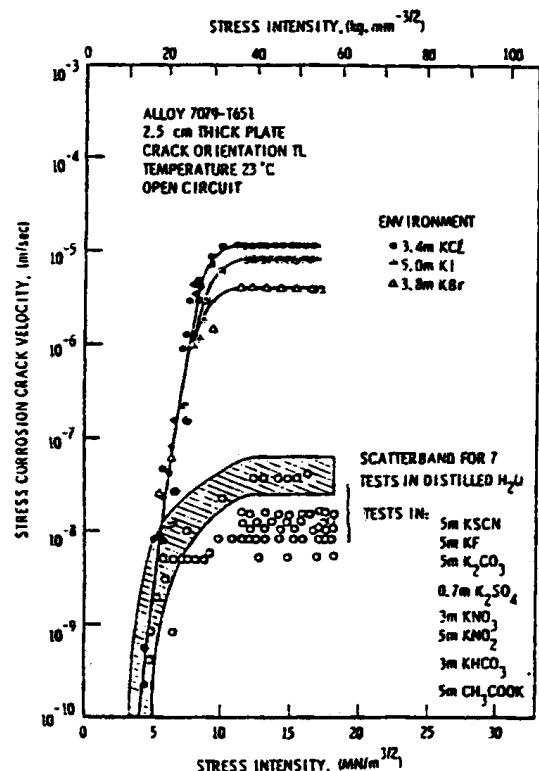


圖14 不同陰離子對於水溶液中高強度鋁合金之 SCC 生長速率的影響。

物離子 (Pseudo-Halide Ion) SCN^- 均不會像其他鹵化物離子一樣加速 SCC。 F^- 甚至會像抑制劑一般抑制 SCC⁽⁶⁾。因此，對於鋁合金的 SCC 而言， Cl^- 、 Br^- 、 I^- 可說是特定的陰離子。

Cl^- 、 Br^- 、 I^- 促進鋁合金 SCC 的問題之所以很重要有幾個原因，第一、由於這些鹵素離子在海洋環境下到處存在，因此必須了解它們對於鋁合金在此些環境中的影響。第二、由於含 Cl^- 水溶液被廣泛應用於加速 SCC 試驗，且直到近來我們才驚訝的知道吾人對於含氯離子溶液的加速現象了解很少。第三、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 對於鋁及鋁合金而言也是唯一造成孔蝕的離子。同時它們也會促進間隙腐蝕及沿晶腐蝕，因此，它們不只是影響應力腐蝕裂縫的生長，同時也影響其起始，例如造成應力集中點 (Stress Raisers) 等。 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 也是鈦合金在水溶液中唯一促進 SCC 的離子^(3,4)。

Cl^- 、 Br^- 、 I^- 對於 SCC 的加速作用強烈依附於冶金、化學、機械、電化學以及其他環境因素等的複雜影響，如果想要得到 SCC 試驗有意義的量化數據，上述諸因素必須予以控制⁽²⁾。例如：7075-T651 於水中的應力腐蝕試驗，在加了 NaCl 後其速率只比未加時提高了約 4 倍的效應 (比較圖 13 和 14)，而對於 7079-T651 則提高了至少 10^4 倍 (比較圖 14 和圖 4)，這表示鹵素離子對於 SCC 的效應與冶金因素有關。

I^- 濃度對於 SCC 的效應亦已曾詳細研究，其結果如圖 15 和圖 16 所示。圖 15 是 I^- 濃度對於 7079-T651 在水溶液中經電位控制狀況下的 SCC 速率—應力強度曲線 (v-K 曲線) 的效應，注意到最高 I^- 濃度的曲線以及蒸餾水的曲線在低應力強度值處合併，顯示 I^- 對於 SCC 並無加速效應，這很明顯的證明鹵素離子對於 SCC 的效應依存於裂縫尖端應力強度 (Crack Tip Stress Intensity)。

有關 I^- 濃度對於區域 I 裂縫生長的效應尚未曾予以詳細的討論，但是有關高原期的裂縫速率 (區域 II) 則已經有量化的了解，如圖 16 所示。注意到，當 I^- 濃度達 10^{-3} mole/l 時尚無效應，但超過之後則可加速高原期速率 (Plateau Velocity) 直到三個級數 (Order) 之多。經實

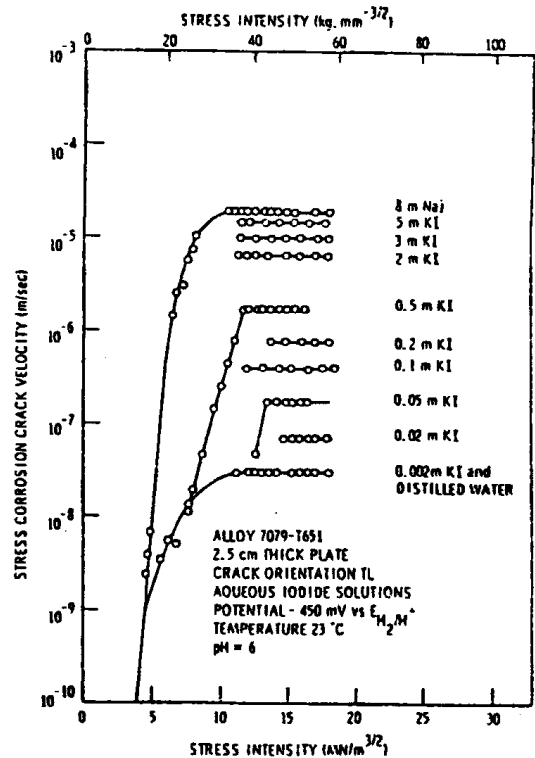


圖 15 浸於不同碘化物濃度之溶液中的高強度鋁合金之 SCC 速率。

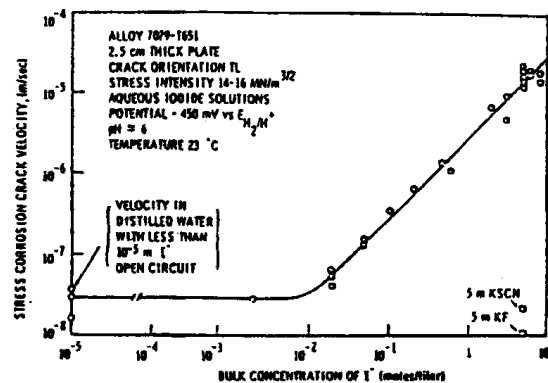


圖 16 碘化物濃度對於高強度鋁合金之應力無關區域之 SCC 生長速率的影響。

驗求得的 I^- 濃度與高原期裂縫速率的關係 (圖 14) 方程式為：

$$v = v_{\text{H}_2\text{O}} + c_0 \cdot C_{\text{iodide}}$$

其中 $v_{\text{H}_2\text{O}}$ 是在蒸餾水中的高原期速率， C_{iodide} 是整體溶液的 I^- ，而 c_0 則是個常數，當 I^- 濃度低於 10^{-3} mole/l 時， c_0 為零。

溶液的 pH 值對於鋁合金 SCC 生長速率的效應如圖17和圖18所示。比較自然酸和強酸中的 v-K 曲線，顯示當 pH 值由 6 降至 0 時，會使區域 I 迅速而明顯的降至較低應力強度，如圖17所示。在強酸溶液中，沿晶破裂速率約為 10^{-8} m/sec，而吾人極有興趣了解在圖17的 v-K 曲線中，與速率軸相接處的最低應力強度的確實形狀，在此處必定有 IGSCC 和 IGC 的轉換點存在。不幸的是，在酸性溶液中，因為試片表面的均勻腐蝕，使得低應力強度的動力學數據極不易求得，同時也缺乏足夠的系統化研究以使吾人確定 pH 值對於 v-K 曲線中區域 I 移動到較低應力強度的量化關係。

令人驚訝的是，在圖17的實驗狀況下，pH 值對於 v-K 曲線中區域 II 的 SCC 速率並無明顯的效應。比較有系統化的研究結果如圖18所示，顯示在與圖17相同的實驗條件下，在 pH 值小於 11 時，對區域 II 裂縫速率的影響極微。但是應記在心中的是，在不同的電化學狀況下，降低整體

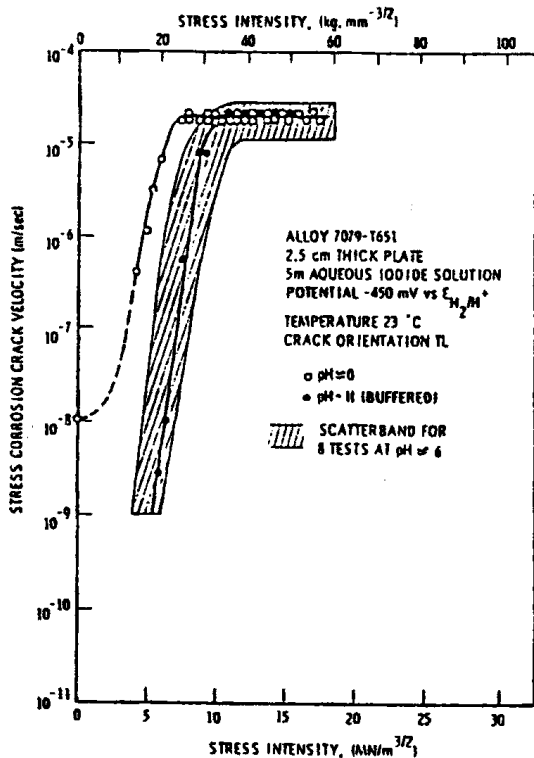


圖17 應力強度和 pH 值對於高強度鋁合金之 SCC 生長速率的效應。

溶液的 pH 值可提升裂縫速率，包括 v-K 曲線中區域 II 的速率。這一點將在底下有關電化學電位對於應力腐蝕裂縫生長速率的效應時再予以討論。

基本上，鋁合金在氯離子水溶液中會隨著溶液鹼性的增強而明顯的減少 SCC 的發生，但是在強鹼的溶液中，因為均勻腐蝕的影響，將使得其破裂的動力學數據難以求得，如圖18所示。

裂縫內溶液的化學性質可能與整體溶液差異極大，此點在許多年前已經被證實⁽¹⁴⁾。鋁合金在自然的 0.5 M NaCl 溶液中，若裂縫中充滿了這些溶液，則 $AlCl_3$ 將會生成，且使得此介值水解和酸化，理論計算預估其 pH 值為 3.5，而直接量測裂縫內之電解質的結果顯示其 pH 值為 3.2~3.4⁽¹⁴⁾，相似的結果亦可見於其他的 SCC 試驗⁽¹⁵⁾。

溫度對於 SCC 的效應不只是學術研究上的興趣，而且輪船、飛機以及壓力容器等結構體的使用經驗顯示 SCC 問題在熱帶地區遠比極地地區嚴重。而更進一步考慮到未來飛機在飛行時與高速空氣撞擊加熱的結果，我們更必須了解溫度

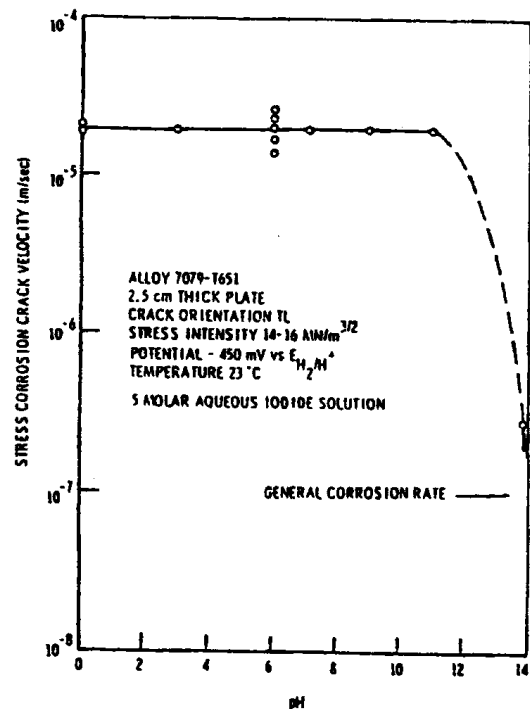


圖18 pH 值對於高強度鋁合金之區域 II SCC 速率的效應。

對於材料之環境誘起次臨界裂縫生長的效應究竟為何？

圖19顯示溫度和應力強度對於7079—T651之SCC速率的影響，顯示當溫度升高時，不只是提升 v - K 曲線中區域II的裂縫速率，而且也使區域I移向較低的應力強度，因此在較高溫度時，裂縫的生長不只是速率較快，同時所需的應力亦較低。圖20顯示區域II的SCC速率約有下述方程式的關係：

$$v = v_2 \exp(-Q/RT) \quad \dots\dots\dots(5)$$

其中 v_2 和 Q (活化能) 是常數。而在圖19中，區域I的SCC速率則符合下述的實驗方程式：

$$v = v_1 \exp[(-Q + c_1 K_I) / RT] \quad \dots\dots(6)$$

其中 v_1 、 Q 和 v_2 為常數， K_I 則為裂縫尖端應力強度。

區域II之裂縫生長的活化能為 $Q = 3.8$ Kcal/mole，而區域I則為 $Q = 27$ Kcal/mole。平滑試片或預裂試片的破壞時間試驗 (Time-

to-Failure Test) 中，可於 v - K 曲線的區域I、區域II以及此二區之轉折處積分，如此將可得到其活化能值為 $3.8 \sim 27$ Kcal/mole，但基本上偏向較大值，因為試片的大部分時間是花費在低速率生長的。根據經驗，破壞時間試驗的活化能計算確實是根據上面的描述方法。

鈦合金在水溶液中的區域I和區域II的SCC生長速率的活化能計算⁽⁴⁾很類似於圖20中鋁合金7079—T651所得的結果。而鋁合金7039—T64在 v - K 曲線之第二高原區的裂縫生長活化能亦類似於7079—T651；而7039—T64之第一高原區的裂縫生長活化能差異很大 (圖5和表1) 顯示可能有不同的速率控制程序。從圖5的觀察亦得知其第一高原區的裂縫速率與鹵素離子濃度及電化學電位無關 (見表1)。

簡言之，可以說 v - K 曲線中的不同部位可計算得不同的活化能。對於在鹼化物水溶液中，有機溶劑和熔融鹽中的許多鋁、鈦和鎂合金而言，其區域II的活化能都近於 4 Kcal/mole。區

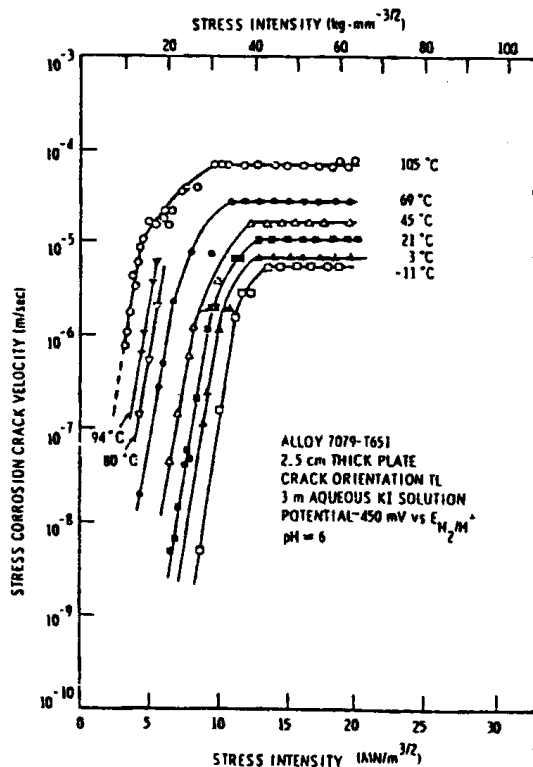


圖19 應力強度和溫度對7039—T651合金之SCC生長速率的效應。

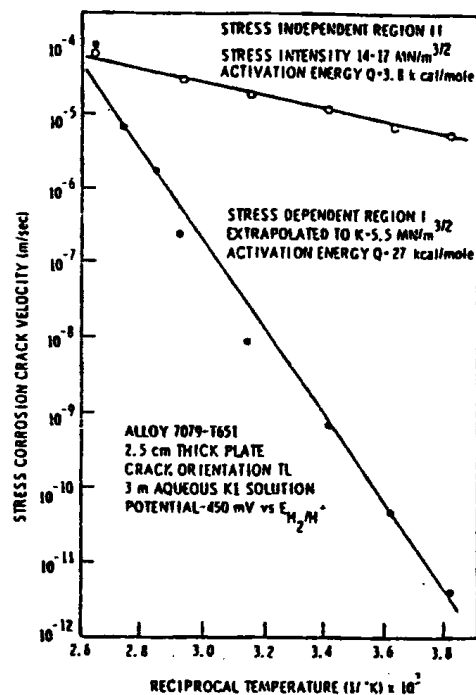


圖20 圖19中熱活化之SCC活化能的決定

域 I 的活化能約為 27 Kcal/mole，不只是鋁合金（圖 20），同時鈦合金⁽⁴⁾和玻璃⁽¹⁶⁾也是如此。

電化學電位對於 SCC 速率的效應可見於圖 21 中，注意到，從最正的電位，-250 mV (SHE)，開始朝較負的電位變化會促使 v - K 曲線的區域 I 朝向較高的應力強度移動，但是高原期速率則未改變，當電位更低時，高原期速率也開始下降，在電位達 -1 V (SHE) 時，高原期速率可達極低值，因此鋁合金的 SCC 可藉陰極保護來抑制。在圖 21 中，注意到只要施以陰極保護，在濃 I^- 溶液中的 SCC 速率可降低到比在蒸餾水中的速率還低。利用恆電位儀 (Electronic Potentiostat) 將所施的電位迅速變化數百個微伏特 (mV) 時，大約在 10 秒鐘後，裂縫速率將達一個新的相對值。

電化學電位對於 v - K 曲線區域 I 和區域 II 之 SCC 速率的效率曾被量化研究過，其結果如圖 22 所示。首先考慮在強酸溶液中（實心圓曲線）

的區域 II 速率，發現在此狀況下，電位對於裂縫速率並無效應：

$$v = v_{acid} \quad (\text{在所有電位下均為常數})$$

也就是說，在強酸溶液中，陰極保護是不會有效果的，有趣的是此結果與鈦合金在鹵素水溶液中相似，在極低 pH 狀況下，陰極保護對於抑制鈦合金的 SCC 並無效用⁽⁴⁾。

其次考慮圖 22 之實驗條件中，近中性 I^- (Cl^- 、 Br^-) 溶液中的區域 II 裂縫速率（空心圓曲線），在此環境中，當所施電位高於 -650 mV (SHE) 時，區域 II 裂縫速率與在強酸中的相似，但在低於 -650 mV 電位下，區域 II 裂縫速率則與所施之電位的指數成正比，且其實驗結果與下述方程式相當吻合：

$$v = v_0 \exp(c_s \Delta \phi) \quad \dots\dots\dots(8)$$

其中 v 為裂縫速率， $\Delta \phi$ 為電化學電位，而 c_s 則為常數。注意到，中性碘離子水溶液的裂縫速率—電位曲線 (v — $\Delta \phi$ 曲線，圖 22) 和其裂縫速率—應力強度曲線 (v - K 曲線，圖 4) 兩者的

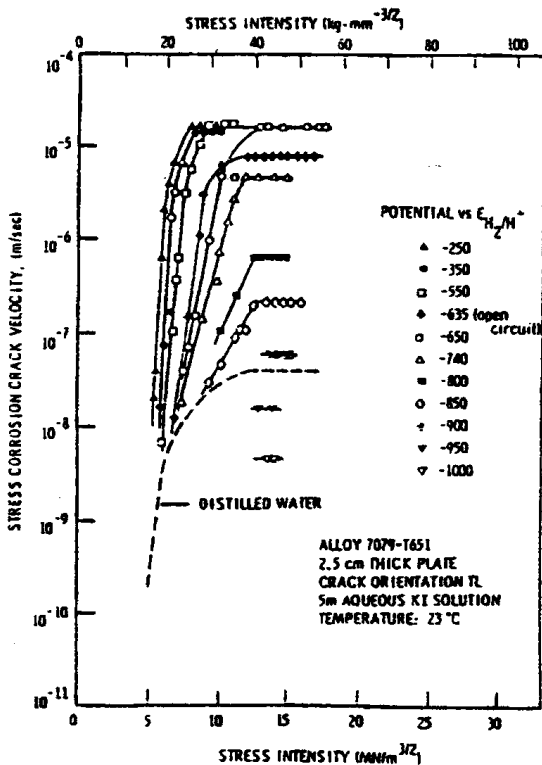


圖 21 電化學電位和應力強度對於高強度鋁合金之 SCC 生長速率的效應。

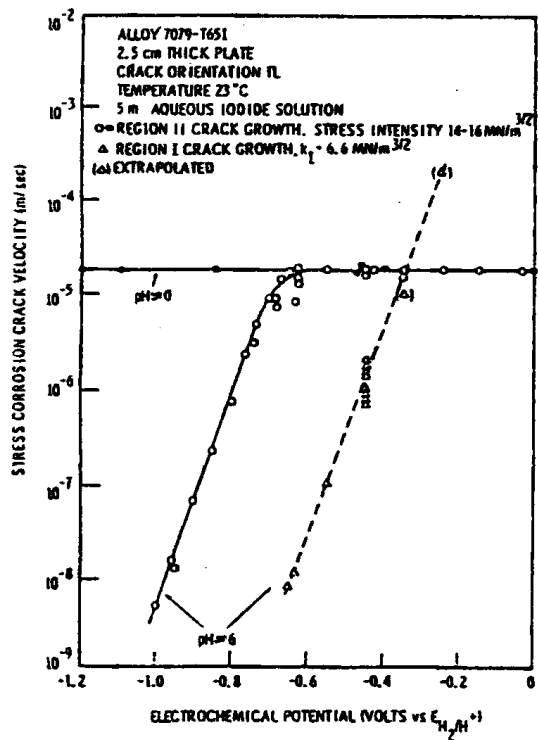


圖 22 電化學電位和 pH 值對於高強度鋁合金 7079-T651 之 SCC 生長速率的效應。

形狀非常相似，從現在起將開始討論 $v-\Delta\phi$ 曲線的區域 I 和區域 II。注意到，在圖21和圖22所提的特定材料—環境組合狀況下，若應力強度大於 $14 \text{ MN/m}^{3/2}$ 且電位高於 -650 mV (SHE) 時，SCC 速率與應力強度及電化學電位無關。同時，在圖22中， $v-K$ 曲線之區域 I 裂縫速率與電位的指數成正比，且其斜率與區域 II 裂縫速率的斜率大致相同，但有不同的指數前因子 (Preexponential Factor)：

$$v = v_0 \exp(c_0 \Delta\phi) \quad \dots\dots\dots(9)$$

此一與應力有關之裂縫生長 (區域 I) 的實驗關係式⁽⁹⁾並不像與應力無關之裂縫生長 (區域 II) 的方程式那般已經建立很完全。

圖23顯示另一不同合金之區域 II 裂縫生長與電位的依存關係，此 $v-\Delta\phi$ 曲線與圖22的 $v-\Delta\phi$ 曲線有相同的形狀，且此合金亦應用方程式(7)和(8)。但是此二 $v-\Delta\phi$ 的位置不同 (實線與虛線比較)，明顯顯示冶金因素 (合金組成或熱處理) 對於鋁合金 SCC 與電位間的關係有影響。

圖21、22和23可用來解釋力學、化學和冶金

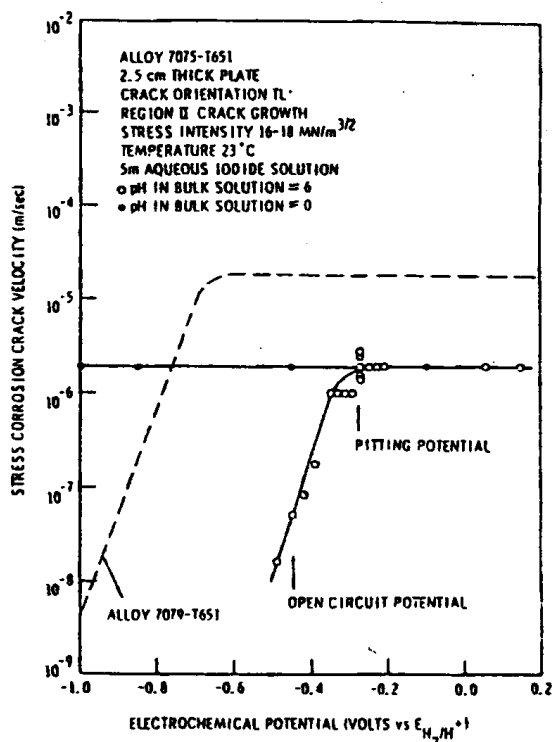


圖23 電化學電位和 pH 值對於高強度鋁合金 7075—T651 之 SCC 生長速率的效應。

學的因素對於 SCC 速率的影響是很複雜的，除非所有的主要因素都已經控制，否則將難以得到有意義的試驗。譬如說在陽極電位狀況下，pH 值對於區域 II 裂縫速率並無效應，如圖 8 所示，但是在施以陰極電位之後，pH 值對區域 II 裂縫速率則有很強的效應 (比較圖22中在 -1.0 V 時， $\text{pH}=6$ 和 $\text{pH}=0$ 時之速率)。7079—T651 鋁合金 (圖22) 的開路電位 (Open Circuit Potential) 正是 pH 效應消失之處，因此在開路狀況下，區域 II 速率幾乎與 pH 值無關，但是對於鋁合金 7075—T651 而言 (圖23)，在開路電位下，pH 值對裂縫速率有很明顯的效應 (雖然在更陽極的電位下，裂縫速率亦變成與 pH 值無關)。區域 I 裂縫速率與電位、pH 值、鹵素離子濃度以及冶金因素的關係相當複雜而且離完整的量化研究尚有很遠的距離。了解這些影響因素與裂縫速率間的關係是很重要的，因為傳統上這些關係被用以支持或反對 SCC 的模型和理論。甚至於這些關係被直接用於某環境下使用的合金開發以及材料選擇的依據。

鋁合金 7079—T651 曝露於 2 M KI 水溶液中，溶液的黏度對於其 SCC 速率的影響示於圖24，溶液的黏度乃是藉著添加 Glycerol 而予以調整。圖中顯示黏度只對高原期速率有影響而對區域 I 速率無效應。圖25顯示區域 II 速率對於溶液黏度的關係，在此雙對數圖中，其結果沿一斜率為 -1 的直線而變動，顯示 SCC 速率 v 與溶液黏度的倒數成線性關係：

$$v \propto 1/\eta \quad \dots\dots\dots(10)$$

η 為溶液黏度。

3. 冶金學觀點 (Metallurgical Aspect)

合金組成以及熱處理強烈的影響鋁合金的 SCC 行為。試驗、說明以及討論冶金因素對鋁合金 SCC 的影響因為兩個原因而變得不容易：第一、量化的試驗數據很少，第二、主題相當複雜，因為合金組成和熱處理的變化 (冶金參數) 不只影響與應力有關的裂縫速率 (力學參數)，而且也影響其環境的物理和化學特性 (環境參數)，因此到目前為止，吾人無法肯定任何單一冶金參數可控制不同鋁合金的不同 SCC 敏感度。

有些趨勢和相互關係是很明顯的，但很少有

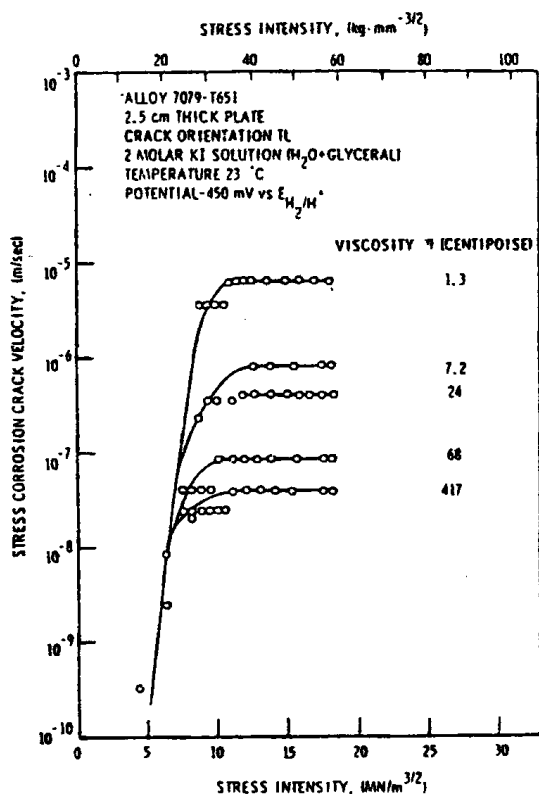


圖24 黏度和應力強度對於在水—甘油混合溶液中之高強度鋁合金之 SCC 生長速率的影響。

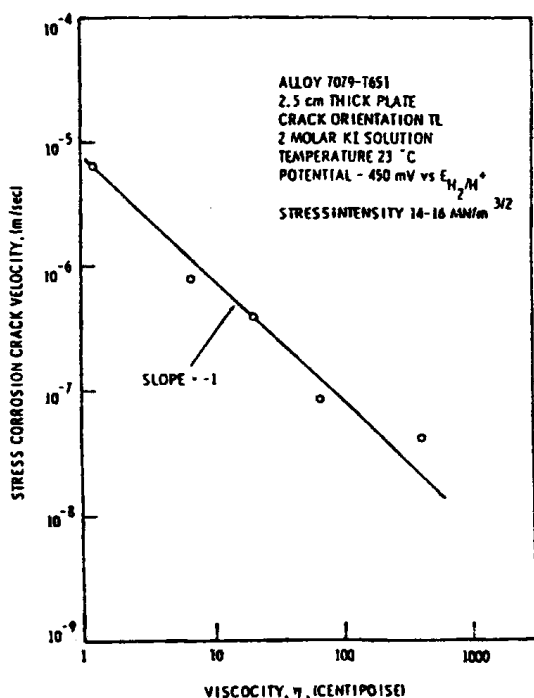


圖25 黏度對於高強度鋁合金之應力無關區域的 SCC 生長速率的效應。

用處，因為例外很多，例如，當降伏強度增高時，鋁合金之 SCC 敏感度變成較高，但圖10却證實此趨勢並不永遠正確：降伏強度有巨大差異的7039和7079鋁合金，其 v - K 曲線中的區域 I 和區域 II 的裂縫速率却相同，而有相似降伏強度的7079和7075合金却有差異很大的裂縫速率。

另一個基本趨勢是鋁合金的破壞韌性愈大則其 SCC 抗性愈強。同樣的，此趨勢的例外也很多，例如圖10： K_{IC} 有極大差異的7039和7079鋁合金，其 v - K 曲線的區域 I 和區域 II 的裂縫速率却相同。

因此，不論破壞韌性或降伏強度都無法單獨控制鋁合金的 SCC 敏感度。

(1) 合金組成 (Alloy Composition)

純鋁⁽¹⁷⁾和所有鋁基合金⁽¹⁸⁾在液態金屬中均有 SCC 的問題，而在水溶液中會發生 SCC 的鋁合金系為：Al-Ag、Al-Cu、Al-Cu-Mg、Al-Mg-Zn、Al-Zn、Al-Zn-Mg-Cu 和 Al-Mg-Si。雖然未曾對合金組成做過有系統的量化研究，但下述的規則似乎對於水溶液中⁽¹⁹⁾的 SCC 是有用的：

- ① 純鋁對 SCC 不敏感。
- ② 對任何鋁合金系而言，隨著過飽固溶合金添加量的增加會提高 SCC 敏感度。
- ③ 上述所列之三元（包括）以上鋁合金系的 SCC 抗性不只是受合金添加量的影響，同時也與其比例有關。
- ④ 對於上述之高純度二元、三元和四元鋁合金中，添加微量（數十分之一）Cr、Mn、Zr、Ti、V、Ni 和 Li 可降低其鍛造用產品的長軸（Longitudinal）和長橫軸（Long Transverse）之間的 SCC 敏感性。

(2) 析出硬化 (Precipitate Hardening)

析出硬化是高強度鋁合金最重要的用處，同時對 SCC 也有很強的效應。

鋁合金在淬火狀況 (As-quenched Condition) 下的過飽和固溶狀態是相當抗 SCC 的，雖然並無有系統的研究以證實此觀察。在室溫或較高溫的析出硬化會使許多鋁合金嚴重提升其 SCC 敏感度，通常在析出硬化得到最大強度之前 SCC 敏感度會達到最大⁽¹⁸⁾；得到最大強度後繼續析

出硬化（過時效）基本上可增強抗 SCC 性質。事實上，在高強度鋁合金藉冶金學方式來改善抗 SCC 性質的方法中，過時效是唯一最重要的，因此吾人將對此一現象予以詳細描述。

圖26表達出利用過時效來降低析出硬化型鋁合金的數種可能途徑：一則使區域 I 移向較高應力強度，二則使區域 II 移向較低裂縫速率，三則兩者兼具。

圖27顯示原先為最高硬度狀況（T651）的7079 鋁合金經過時效後的效應。注意到在頭一小時的過時效中，只是區域 II 的裂縫速率降低少許，然而更進一步的過時效對於區域 II 速率亦不再有效用。在此例子的狀況下，如果吾人定義使裂縫速率達 10^{-9} m/sec 時所需的應力強度為 K_{ISCC} ，則吾人可得到 K_{ISCC} 與時間的函數關係圖，如圖28中的實心圓曲線。注意到，由於過時效而使得破壞韌性（ K_{IC} ）和 K_{ISCC} 隨著強度之下降之後， K_{ISCC} 才會提升（圖28），但此時若處在高應力強度下，其 SCC 裂縫亦會快速生長（圖27）。因此對於降低7079—T651合金的 SCC 敏感度而言，過時效並不是一個實用的方法。

另一個完全不同的例子如圖29、30、31和32所示之富銅的7178和7075合金。圖29顯示7178合金在氯離子水溶液中過時效對於 SCC 之速率一

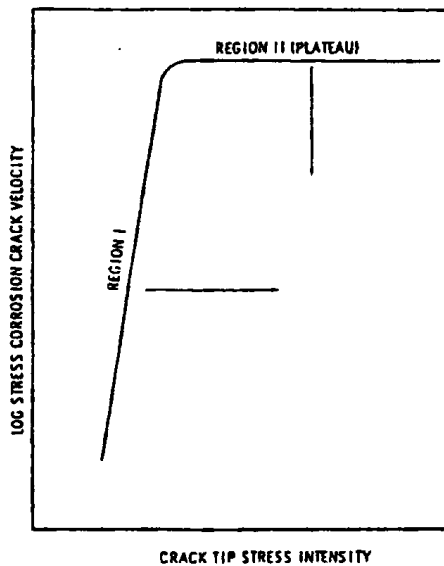


圖26 過時效對於析出硬化型合金之 SCC 生長速率可能影響的示意圖。

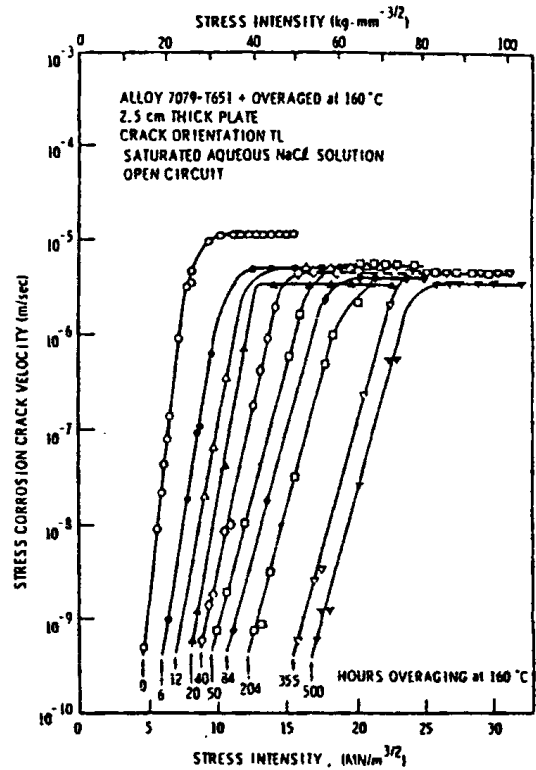


圖27 過時效對於高強度鋁合金7079之 SCC 生長速率的效應。

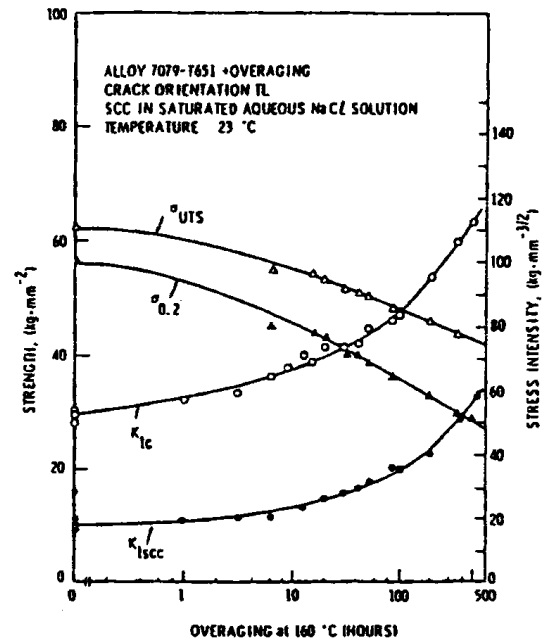


圖28 過時效對於7079合金之強度、韌性及 SCC 抗性的影響。

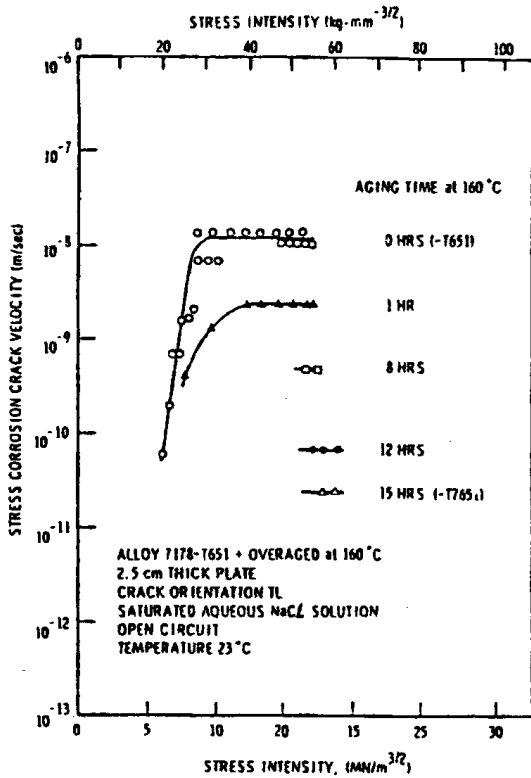


圖29 過時效對於7178合金之 SCC 生長速率的效應

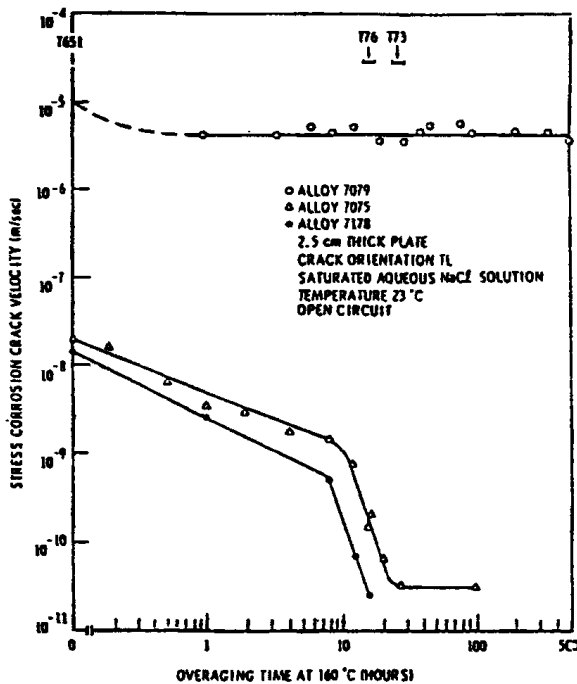


圖30 三種商用鋁合金，過時效對其應力無關區域之 SCC 生長速率之影響的比較。

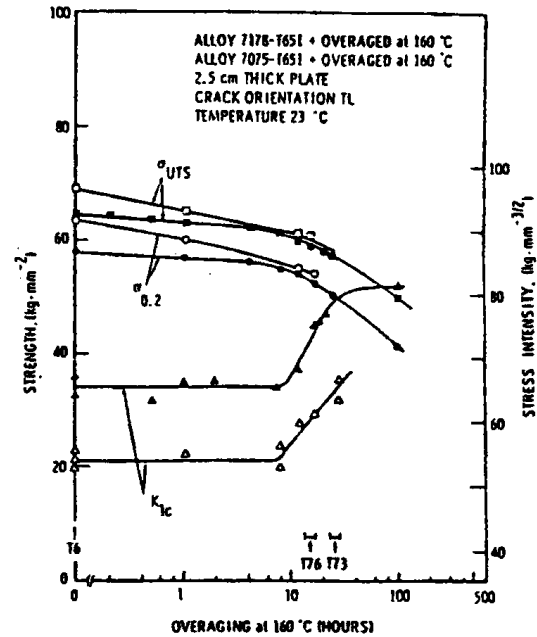


圖31 過時效對於兩種商用高強度鋁合金之強度和韌性的影響。三種商用煉為—T6，—T76和—T73。

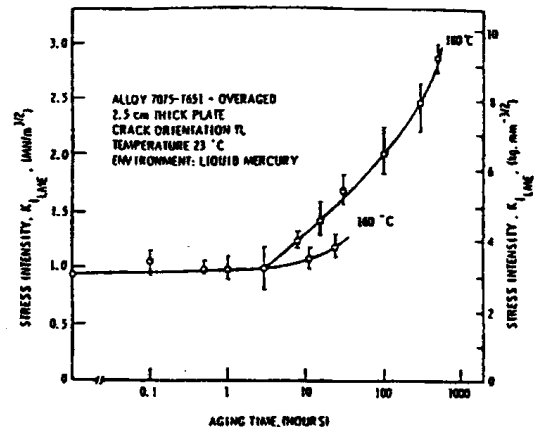


圖32 過時效對於鋁合金之液態金屬脆裂之抗性的影響。

應力強度曲線 (v-K 曲線) 的影響，注意到即使在最大硬度下 (—T651)，7178 合金之區域 II 的 SCC 速率已經比上面所討論之 7079—T651 (圖 27 之空心圓曲線) 的速率要小三個數量級，甚至於 7178 合金在經過 160 °C，15 個小時的過時效處理後 (T7651)，其區域 II 之 SCC 速率又降低了兩個數量級。實際上，由於過時效合金的裂縫速

率很小，必須花費數年才能得到完整的 v - K 曲線，因此吾人尚不知道在圖29所處的實驗條件下（即 NaCl 溶液中的 SCC），過時效是否會使 v - K 曲線的區域 I 移向較高的應力強度值。

圖30 比較過時效對三種不同鋁合金之 SCC 速率的效應，很明顯的，只需短時間的過時效即可有效降低7075和7178合金之區域 II 速率而只損失適量的降伏強度（圖31），因此7178和7075合金在商業上不僅只有 T651時效的產品，而且也有過時效的 T7651時效，而7075更有 T7351時效的產品。除了適量損失強度而大量增進時效，而7075更有 T7351時效的產品。除了適量損失強度而大量增進抗 SCC 性質這種優點之外，T7651和 T7351時效同時也可增進抗層剝腐蝕（Exfoliation Corrosion）性和破壞韌性（見圖31）。

如同上面所提的，無法在合理的時間內探討過時效之7075和7178合金完整的 v - K 曲線，因為其裂縫速率很慢，但是吾人有興趣去了解是否只有區域 II 速率被降低或是區域 I 亦被移往較高應力強度值。這個實驗上的問題可藉著有液態金屬存在的 SCC 試驗而輕易解決。圖 8 為充滿液態金屬之裂縫的兩個裂縫速率—應力強度曲線，顯示過效可使7075合金之區域 II 速率略降（雖然需要更多的實驗才能證實此觀察）。更重要的是，圖 8 指出充滿液態水銀之裂縫的 v - K 曲線中，區域 I 可因為過時效而移往較高的應力強度值。以這個例子而言，吾人把充滿水銀之裂縫的生長速率為 10^{-7} m/sec 所需的應力強度定義為 K_{lim} 。如此定義的 K_{lim} 可見於圖32中，鋁合金的 K_{lim} 與過時效的溫度和時間有關。圖中每一點代表六個量測值的平均，此結果明顯地顯示過時效對於7075合金之 K_{lim} 的提升非常類似於對7079合金之 K_{ISCC} 的提升（圖28）。

因此，過時效總是會使 v - K 曲線的區域 I 移向較高的應力強度值，但區域 II 速率則會因為合金的不同而不一定可因過時效而降低。這些因素的量化知識對於理論和實際的考慮都是同樣重要的。

三、討 論

一個可令人滿意的 SCC 理論必須能夠量化

預測以上章節所述的實驗結果，但目前尚未有這樣的理論。但是有一些假說、模型以及理論已被提出來用以解釋實驗所觀察到之現象的部分觀點，此處我們將予以討論。與上一章「實驗觀察」的順序一樣，我們將先討論應力對裂縫生長的效應，之後再討論環境效應，最後討論冶金效應。

1. 應力對應力腐蝕破裂生長的影響

吾人曾在第二章證實過 SCC 的速率與裂縫尖端的應力強度有關（ v - K 曲線的區域 I）且約略接近於方程式(2)。鋁合金之 v - K 曲線之區域 I 的斜率與合金所處環境及其熱處理有關。在濕氣中、有機溶劑及水溶液中，區域 I 的斜率變化在0.5~3 每一 MN/m^{3/2} 之間。應力強度增加 1 MN/m^{3/2} 將會使 SCC 速率提升一個級數。對於充滿液態金屬的裂縫而言，區域 I 之斜率可能會較陡，約可達到20每 MN/m^{3/2}，因此對於鋁合金的實驗結果為：

$$\frac{d \log v}{d K_I} = 0.5 \sim 20 / [\text{MN} / \text{m}^{3/2}] \quad \dots\dots(11)$$

更進一步，我們知道與應力強度有關的區域 I 速率同時也受下列因素的影響。

- (1)溫度（圖19、20及方程式(6)）。
- (2)電化學電位（圖21、22及方程式(9)）。
- (3)環境之組成（圖 8、15、17）。
- (4)合金組成（圖10）。
- (5)熱處理（圖 8、27、32）。

由於其行為之複雜，難怪吾人尚未能完全了解及量化預測應力腐蝕破裂的速率。底下將列舉一些嘗試預測與應力有關的 SCC 速率的理論。

- (1)應力促進的溶解（Stress-Assisted Dissolution）。

Charles 和 Hillig^(19,20) 表示，若固體中鈍的裂縫在溶解時，其溶解速率與應力有關，則此鈍的裂縫將被尖銳化。若應力以及此應力相關的溶解速率夠高，則將會造成 SCC 破壞。Craeger 和 Paris⁽²¹⁾ 導出在溶解狀況下的鈍裂縫的應力場方程式，利用座標系描繪如圖33：

$$\sigma_x = \frac{K_I}{(2\pi r)^{3/2}} \cdot \cos \frac{\theta}{2} \left[1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3}{2} \theta \right] -$$

$$\frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \frac{\rho}{2r} \cos \frac{3}{2} \theta \quad \dots\dots(11)$$

$$\sigma_r = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \cos \frac{\theta}{2} \left[1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3}{2} \theta \right] - \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \frac{\rho}{2r} \cos \frac{3}{2} \theta$$

注意到，這些應力場方程式類似於尖銳裂縫之算術式（方程式(1)）⁽²²⁾，唯一的差別是一個外加項，此外加項在 ρ/r 比 1 小很多時可以忽略不計。基於此方程式，依幾何學上的意義，可結論到：當裂縫的溶解速率以二分之一次方法則（One-half Power Law）⁽²¹⁾ 強烈依附於應力時，此裂縫尖端將會尖銳化。這個公式所提之溶解速率依存之應力的邊界值要比 Charles 和 Hillig^(19,20) 所提出的要低。

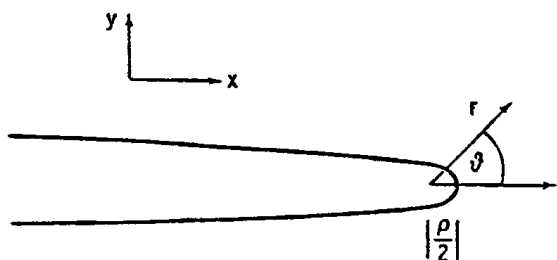


圖33 鈍化裂縫之應力場方程式的座標系（ref. 21）。

Charles 和 Hillig⁽²⁰⁾ 以下述方式提出一個應力促進溶解之裂縫生長的表示式，將裂縫生長速率表示為腐蝕（溶解）反應的速率：

$$v = v_0 \exp \left\{ - \left(\frac{\Delta F^* - \frac{1}{2} \Delta \bar{F}}{RT} \right) \right\} \quad \dots\dots(12)$$

$\Delta \bar{F}$ 是腐蝕反應的自由能， ΔF^* 是活化自由能。

反應的自由能可分解成下式：

$$\Delta \bar{F} = \Delta \bar{F}_0 - \frac{\Gamma V_m}{\rho} + \frac{\sigma^2 V_m}{2E} \quad \dots\dots(13)$$

Γ 是表面自由能， ρ 是裂縫尖端半徑， V_m 是莫

爾體積， E 則是彈性係數。將 ΔF^* 依應力 V 的級數展開，得到：

$$\Delta F^* = F^*(0) + \sigma \frac{\partial \Delta F^*}{\partial \sigma} + \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta F^*}{\partial \sigma^2} \quad \dots\dots(14)$$

方程式(12)現在可重寫為：

$$v = v_0 \exp \left\{ - \left[\Delta F^*(0) - \beta \sigma - C \sigma + \frac{\omega}{\rho} \right] \right\} \quad \dots\dots(15)$$

其中 $\Delta F^*(0)$ 是與應力無關之活化能，

$$\beta = - \frac{\partial \Delta F^* / \partial \sigma}{RT} = \frac{V^*}{RT}$$

(V^* ：活化體積) $\dots\dots(16)$

$$C = \frac{(V_m / 4 E) - \frac{1}{2} (\partial^2 \Delta F^* / \partial \sigma^2)}{RT} \quad \dots\dots(17)$$

$$\text{而 } \omega = \frac{\Gamma V_m}{RT} \quad \dots\dots(18)$$

簡言之，應力可促進反應速率，而表面能則可抑制之，而關於 $\partial^2 \Delta F^* / \partial \sigma^2$ 則不清楚。即使裂縫尖端的應力值高達 $E/10$ （即理論上的劈裂應力）， $\sigma^2 V_m / 4 E$ 項亦將小於 1 Kcal/mole，因此遠小於實驗上區域 I 裂縫生長所量測到的活化能（27 Kcal），因此，似乎方程式(15)中的 σ^2 項捨去是很合理的，如此將得到：

$$v = v_0 \exp \left\{ - \left[\Delta F^*(0) - \beta \sigma + \frac{\omega}{\rho} \right] \right\} \quad \dots\dots(19)$$

且若取 $K = \frac{1}{2} \sigma \sqrt{\pi \rho}$ $\dots\dots(20)$ 則可得到：

$$v = v_0 \exp \left\{ - \left[\Delta F^*(0) - \frac{V^* 2K}{\sqrt{\pi \rho}} + \frac{\omega}{\rho} \right] / RT \right\} \quad \dots\dots(21)$$

這個方程式就是對於 v - K 曲線之區域 I 中，有關裂縫速率、應力強度以及溫度間之關係的實驗觀察結果，與方程式(6)比較。活化體積 V^* 等於 Charles 和 Hillig^(19,20) 模型的活化自由能。因為其物理意義模糊，因此方程式(21)只不過是

一個能給我們“裂縫尖端之腐蝕反應的局部能障與應力有關”這個理念的一個數學式而已，而在其能表示應力對活化自由能的效應之前，難以引導吾人去了解 SCC 的機構。

(2)應變促進的溶解 (Strain Assisted Dissolution)

Hoar 曾經考慮應力對於曝露在電解質中之金屬的 SCC 速率的效應⁽²³⁾，陽極溶解速率可根據陽極電位 ϕ 而表為陽極電流密度 i_a ，方程式的一般形態為：

$$i_a = A n \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{azF(\phi - \phi_0)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta zF(\phi - \phi_0)}{RT}\right) \right] \dots\dots\dots(22)$$

A 是常數，n 是溶解點的表面密度， ΔG_a^* 是在電位 ϕ_0 之下，這些溶解點的標準自由能，而 $(\phi - \phi_0)$ 的函數是溶解離子須超越的能障，a 是 $(\phi - \phi_0)$ 的函數。在定電位下， i_a 的增高是 n 的增加或 ΔG_a^* 的降低或是兩者共同的效應。Hoar⁽²³⁾ 曾注意到：可藉彈性或塑性變形而進入金屬的多餘能量與一般所得到的值 $azF(\phi - \phi_0)$ 為小，因此應力對於溶解速率 i_a 不會有明顯而有意義的效應，這與導致方程式(15)中 σ^2 項的省略完全相似。Hoar⁽²³⁾ 亦提出溶解速率的升高是由於 n 的增高，他將此增高的現象歸因於發生在裂縫尖端的塑性變形使得金屬變雜亂。

為了使此觀點置於量化的基礎，吾人注意到 SCC 速率是與陽極電流密度有關的：

$$v = \frac{i_a V_m}{zF} \dots\dots\dots(23)$$

因此，

$$v = \frac{V_m A}{zF} n \exp\left(\frac{-\Delta G_a^* a}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{azF(\phi - \phi_0)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta zF(\phi - \phi_0)}{RT}\right) \right] \dots\dots\dots(24)$$

方程式(24)和方程式(2)比較顯示為了得到應力強度

對裂縫速率的影響，底下的關係應予以維持：

$$n = n_0 \exp K_1 \dots\dots\dots(25)$$

也就是說陽極溶解點的數目應與所施之應力強度的指數有關係。此一應變促進溶解模型的進一步發展應試圖去了解方程式(25)中 n 和 K 的關係。

(3)環境促進的脆裂生長 (Environment-Assisted Brittle Crack Propagation)

SCC 可視為是脆裂生長 (劈裂、沿晶破裂) 的一種特殊型態，而受裂縫尖端的環境中有害物質的促進，這種說法似乎很合理，因為會促進鋁合金脆性沿晶破裂的顯微組織變化與會促進鋁合金沿晶應力腐蝕破裂者相同，底下將予以說明。此一行為與鈦合金相似⁽⁴⁾，有些對 SCC 敏感的鈦合金在 SCC 和鈍機械破壞時，只沿相同的劈裂面 (基面 Basal Plane 的 15°) 破裂。

Stoloff 和 Johnston⁽²⁴⁾ 應用標準的方法導出使裂縫長度為 a 且尖端半徑為 ρ 的裂縫生長所需的拉伸應力表示式為：

$$\rho = \left(\frac{E_0 \nu_0 \rho}{a a_0} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(26)$$

a_0 是此固體之原子間距離， E_0 為裂縫尖端之應力鍵結的彈性係數，而 ν_0 為介於破裂面及腐蝕生成物之間的介面能。 E_0 和 ν_0 都與裂縫中的環境組成有關係。對於在真空中 ($E = E_0$) 的尖銳裂縫 ($\rho = a_0$) 而言，方程式(26)可變成小裂縫生長的 Griffith 狀態。

基於統計力學和化學反應速率的統計理論來解釋脆性破裂的生長^(25,26)，可得到下述之表示式：

$$v = v_0 e^{-f(\sigma, T, Q, E)} \dots\dots\dots(27)$$

σ 為外加應力，Q 是鍵結能。關於這些理論的爭論⁽²⁷⁾基本上包括：它們是依平衡系統而發展出來的 (但近於音速的脆性破裂生長則非平衡狀態)，且外觀上，外來應力被視為促進裂縫尖端的破裂。在 SCC 速率很低時，第一個爭論不會有問題，但第二個則難以克服。此一問題現在正有許多實驗室在研究中，在最近的將來，我們將可預期會有些基於化學速率理論和破壞力學的 SCC 理論可應用於有害環境中的脆性破裂。這是由於近來有第二章所提之各種實驗及 Beck⁽⁴⁾ 和 Feeney 及 Blackburn⁽⁴⁾ 等人的論文提供了許多 SCC 生長

的量化數據所致。

(4)應力促進有害物質的擴散 (Stress-Assisted Diffusion of Damaging Species) :

Liu⁽²⁸⁾ 曾分析裂縫尖端之溶質原子與應力場間的彈性作用，顯示若溶質原子是以間隙 (Interstitial) 狀態存在或是能使裂縫尖端應力場消弛，則裂縫尖端附近可快速凝集高濃度的溶質原子，此溶解的濃度為：

$$C = C_0 \exp\left(\frac{MK}{KT\sqrt{r}}\right) \dots\dots\dots(28)$$

C. 是直接裂縫表面之下的溶質體積濃度，r 是距裂縫尖端的距離，而 M 是一個描述溶質原子和應力場間彈性作用的參數。Liu 的基本 SCC 假說是：材料之裂縫尖端附近的高濃度溶質原子將會促進母材原子和溶質原子的反應，弱化其破裂強度而造成裂縫生長。假設在動力學上是一次 (一階) 反應，則他得到一個結論：SCC 速率將與 K^2 成正比，不論近於裂縫尖端之處是否有塑性變形發生。

但是，若裂縫生長速率是由反應速率所控制，則結構間距為 r. 之材料的裂縫生長速率可寫成：

$$v = v_0 \cdot C_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \exp\left(\frac{MK}{KT\sqrt{r_0}}\right) \dots\dots(29)$$

此與我們從實驗中所得之裂縫速率、應力強度和溫度間的方程式關係相符合，見方程式(6)。但是，此結構參數 r. 的實際物理意義尚不清楚。基於這個模型，有關裂縫速率、應力強度以及溫度之間的方程式關係的預測及觀察，吾人可輕易地以氫脆化來說明。這樣的說明有一個困擾，那就是商用鋁合金總是含有氫，而目前尚未在乾的大氣環境中觀察到有 SCC 現象。

2. 環境對應力腐蝕裂縫生長的影響

環境對於 SCC 速率的影響，如同我們在第二章中所看到的那般，對於 v-K 曲線的不同區域影響差別極大，但是不同環境對於 v-K 曲線之區域 II 的影響較易於研究，因此大部分裂縫生長的量化數據都是此一區域的。

決定環境中究竟有害物質為何是很困難的，過去許多應力腐蝕的研究曾經只投入於研究此一問題，但在許多材料—環境系統中找不到答案。表 2 是引起鋁合金 SCC 的環境，此可與 T.R. Beck⁽³¹⁾ 的論文中有關鈦合金的有害環境相比較。對於鋁合金而言，許多情況下，環境中的有害物質並十分肯定，但是水溶液中的氫、氯離子、溴離子，以及碘離子，則已確定是有害的。而只有當裂縫中存有液態金屬時才能肯定此液態金屬本身是有害的。

表 2 對鋁合金之 SCC 有無作用的一些已知的環境

	Environments known to cause		Additions known to	
	No SCC	SCC	induce SCC	accelerate SCC
Gases	Ar, He, O ₂ , N ₂ , dry air	H ₂ O, Hg	H ₂ O	H ₂ O
Liquid Metals	Li, Se, Bi, Te, Cd, Pb	Hg, Ga, Na, Te, Sn, Zn		
Molten Salts	AlCl ₃ -LiCl LiCl-KCl eutectic			
Inorganic Liquids	H ₂ SO ₄	H ₂ O	H ₂ O	Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻
Organic Liquids		CCl ₄ alcohols hydrocarbons ketones esters induced by traces of H ₂ O?		H ₂ O, Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻

(1)有害物質的濃度對於應力相關之裂縫生長速率的影響

在 v - K 曲線中的區域 I 中，裂縫速率隨著應力強度的增大而變快，根據方程式(2)可導得式(21)、(27)和(29)，這些方程式都是基於化學速率理論所建立的，因此在每一個例子中，如果動力學上一次反應能成立，則指數前因子 (Pre-Exponential Factor) v ，應該與有害物質之濃度成正比^(28,29)。若有 n 莫耳的有害物質與裂縫尖端的鍵反應，則下述方程式可預測區域 I 裂縫生長：

$$v = v_0 \cdot C^n \exp c_i K \dots\dots\dots(30)$$

C 是臨近裂縫尖端之環境的有害物質濃度； v_0 和 c_i 是常數。假設為一次反應 ($n=1$)，則可以理論來說明圖17中， pH 對區域 I 裂縫生長的效應。我們知道在鋁合金裂縫中的溶液會逐漸酸化，直到 $pH=3.5$ 為止^(14,16)，假設氫離子是有害物質，也許我們可藉著對溶解速率的效應或經過其脆化行為而了解為什麼當 pH 在 $3.5 \sim 11$ 之間變化時，整體溶液中的氫濃度對於區域 I 之 SCC 生長速率沒有效應，因為在裂縫中的 pH 值都一樣。若整體溶液的 pH 值低於 3.5 ，則可使其高氫離子濃度進入裂縫，則 pH 值便有其效應了。例如，根據方程式(30)， $pH=20$ 的溶液對於區域 I 速率的影響比 $pH>3.5$ 時大 3.5 次方，這也就是我們從圖17的實驗中所觀察到的結果。

(2)氣態環境中水蒸氣對裂縫生長的影響

在圖12和方程式(3)中，我們曾證明在高強度鋁合金之應力無關區域的 SCC 速率與空氣中的水氣濃度成線性關係，這可以用下述方式來解釋。考慮一個濕氣環境中的預裂試片在應力強度漸增狀況下，當此區域 I 的裂縫速率隨應力強度之增加而提升時，最後可能會達到一個極限值，而此極限值與有害物質到達裂縫尖端的速率有關。水氣到達裂縫尖端是速率控制步驟，且可假設裂縫尖端速率是由水經由覆在裂縫尖端之停滯空氣層的擴散所限制。此種狀況下，裂縫速率可表為：

$$v = v_0 \cdot C_{H_2O} \cdot D_{H_2O} / d \cdot n \dots\dots\dots(31)$$

C_{H_2O} 是空氣中水氣的濃度， D_{H_2O} 是水氣在空氣中的擴散係數， d 是覆在裂縫尖端之空氣層的厚度，而 n 與以前所提的意義相同。此裂縫速

率對於氣體的移動很敏感，也就是說，若有害空氣流經試片則會提升其裂縫速率。

方程式(31)明確地預測裂縫速率和水氣濃度間是線性關係，見方程式(3)，同時很明顯地，此一受傳導限制的速率應該與所施之裂縫尖端的應力強度無關。

如果裂縫被一層腐蝕生成物 (例如氧化物、氮氧化物) 所覆蓋，則裂縫生長的機構將有些許不同，因為現在水氣是要擴散經過腐蝕生成物以到達裂縫尖端，此狀況的數學處理可得一很類似於方程式(31)的結果。此時的厚度是指腐蝕生成物的厚度，而擴散係數則是水在腐蝕生成物中而非在空氣中的擴散係數。這樣取代的方程式與方程式(31)完全一樣，而其描述圖11和12的結果同樣令人滿意。關於水利用表面擴散 (Surface Diffusion) 到達裂縫尖端的情況下，以表面擴散係數及表面擴散厚度分別取代其相關的量，則亦可得到相同的結果。因此，有關高強度鋁合金在濕空氣和在其他濕氣體中的 SCC，並不容易明確地知道究竟是發生那一個途徑 (Process)。

我們實驗的結果顯示裂縫速率和濕氣濃度呈線性關係，間接表示裂縫尖端是乾燥的，除非量測到非常高的濕氣。如果在裂縫尖端一直有水泡，則潮濕對於裂縫速率的影響就不易了解。利用 Kelvin 方程式可以預期到在濕度低於 30% 以下時，裂縫處將不會有毛細管凝結 (Capillary Condensation) 現象發生。

(3)鹵化物水溶液中受物質傳導動力學限制的應力腐蝕裂縫生長。

Beck^(*) 曾假設裂縫速率是受電解質中之物質傳送動力學的限制，基於這個假設描述一個 v - K 曲線區域 II 之 SCC 速率的模型，這個模型最原先是描述鈦合金，但也可應用於鋁合金⁽⁴⁾。Beck 的模型發表在參考資料(3)中。根據這個模型，區域 II 之裂縫速率應直接與水溶液中 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的濃度成正比^(4,5)，此符合圖15、16及方程式(4)的結果。此外，Beck 的模型指出：與溫度有關的高原期速率 (區域 II 速率) 應該隨著鹵素離子在水溶液中的擴散係數 (與溫度有關) 之增高而提升^(2,5)。這點與我們的實驗 (圖19、20) 中觀察到的值 (約 4 Kcal/mole) 一致。

最後此模型指出區域Ⅱ速率應該與電解質之黏度成反比^(2,5)，這也與我們在圖24和25的觀察結果一致。

(4) 充滿液態金屬之裂縫的生長速率

在液態金屬脆化 (Liquid Metal Embrittlement, LME) 破裂中, v-K 曲線之區域Ⅱ速率有可能受制於液態金屬到達裂縫尖端的速率。由於已知液態金屬原子對於脆性過程有貢獻 (因為它們在破裂的新鮮表面處的吸附很穩定), 因此被認為可能是第二單層 (Second Monolayer) 的液態金屬擴散經過吸附的第一單層而傳遞到裂縫尖端⁽³⁰⁾, 在此狀況下, 裂縫速率可經過適當的取代而表為類似方程式(3)的樣子。此點將留待仔細研究, 但基於以上的假設, 我們可做如下之預測:

- ①常裂縫速率是受制於液體的傳送過程時, 裂縫速率應與應力強度無關 (此相當於圖8之 v-K 曲線的區域Ⅱ)。
- ②區域Ⅱ之裂縫速率與合金的熱處理無關。(在圖8中似乎顯示熱處理有其效應, 但這幾乎已是在精確度的極限範圍內, 而在圖30則又顯示熱處理無其效應。)
- ③區域Ⅱ的速率應該與合金組成無關。(吾人的觀察顯示許多高強度鋁合金在液態汞中的區域Ⅱ速率約為10 cm/sec, 而與組成無關, 圖8之數據與 Feeney 和 Blackman⁽⁴⁾對於鈦合金在汞中的 LME 數據比較時, 顯示區域Ⅱ的裂縫生長速率與合金的基材無關。)
- ④與溫度有關的 LME 之區域Ⅱ的裂縫生長速率應相當於液態金屬的擴散係數 (與溫度有關)。

3. 應力腐蝕裂縫生長的冶金學觀點

在本節中, 吾人將只以合金之顯微結構及組成為基礎, 來說明那些能定量化描述高強度鋁合金組成與 SCC 之 v-K 曲線的關係向未能建立, 甚至於對於能增進 SCC 抵抗性的最重要的冶金處理, 析出硬化型合金的過時效處理都向未能做量化的分析。

對於顯微結構和 SCC 抵抗性間關係的定性化假說仍是值得爭議的, 它們曾被充分地整理^(3,18,31,32),

使得此節得以較為精簡。如果下述兩情形能做得得到, 則有助於以冶金觀點來了解鋁合金的 SCC:

- ①能以量化方式來解釋及試驗此假說。
 - ②假說的基本假設能夠一一予以個別檢查。
- (1) 析出硬化

根據第二章所討論的實驗數據顯示析出硬化對於鋁合金的抗 SCC 性質似乎有下列結果:

- ①析出硬化的初期階段會使 SCC 抵抗性下降⁽¹⁸⁾。
- ②在過了最大硬度之後的析出硬化 (過時效) 可增進抗 SCC 性⁽¹⁸⁾。圖26、27、29、30和32顯示第二個結果。因為析出硬化對於高強度鋁合金最為重要, 因此有關研究 SCC 之冶金參數的研究通常都試圖解釋上述兩規則。底下即是目前有關這些討論的假說。

(a) 無析出區 (Precipitate Free Zone, PFZ)

Al-Zn-Mg 合金在時效過程中的優選化析出 (Preferential Precipitate) 將會導至在晶界形成無析出區。在三元合金中可輕易觀察到 PFZ, 而在商用鋁合金中, PFZ 較小而不易觀察到。因此, 大部分有關 PFZ 寬度與 SCC 抗性之關係的研究都集中於高純度 Al-Zn-Mg 合金。有三個理論學派, 每一個理論都與另兩個相抵觸:

- ①降低 PFZ 的寬度將增進 SCC 的抗性⁽³³⁾。
- ②降低 PFZ 寬度將降低 SCC 的抗性⁽³⁴⁾。
- ③PFZ 寬度對 SCC 抗性的影響不重要^(18,35,39)。

目前不論支持或反對 PFZ 的假說或實驗均尚未有量化的結果, 因此更值得思索與爭論。

(b) 差排與析出物的反應對 SCC 的影響

此假說支持析出硬化對於 SCC 抵抗的效應是由於析出物與差排反應所造成^(18,36,37,38)。高強度鋁合金在變形後有差排重新排列的特性, 在低 SCC 抗性的材料中, 直而窄的高密度差排穿過晶粒而擴張, 這些差排在晶界處聚積, 當材料經過時效以降低 SCC 敏感度之後, 滑移帶 (Slip Band) 會包含有不規則曲率的差排及許多差排環 (Dislocation Loop)。不同的差排一析出物反應會造成不同的滑移模式, 而其結論是: 析出物會因塑性變形而被撕裂者會使高強度鋁合金

的 SCC 抗性下降；而那些會使差排迂迴而過的析出物則會提高 SCC 抗性⁽¹⁸⁾。根據差排—析出物反應的假說，過時效之所以會造成 SCC 敏感度的下降是因為可被撕裂之析出物的體積分率降低的結果⁽¹⁸⁾。

有關差排—析出物作用假說對高強度鋁合金 SCC 抗性之效應的預測如下：

- ① 基地之析出物（亦即 GP Zone）以及非晶界析出物或 PFZ 控制著 SCC 的抵抗性。
- ② 鋁合金在氯離子水溶液中的 SCC 敏感度隨 GP Zone 之體積分率的增加而提升。

近來之研究與這些預測非常一致^(85,89,40)。

此差排—析出物作用的假說目前正在試圖轉變為可量化的 SCC 理論^(400,41)。

(2) 沿晶界之陽極路徑造成 SCC

大約三十年前，用以說明高強度鋁合金之「應力腐蝕破裂的一般理論」內容如下：腐蝕沿著局部路徑發生，造成裂縫，垂直於這些路徑的拉伸應力分量在這些裂縫上形成應力集中。對鋁合金而言，此預先即存在的陽極路徑是由於晶界析出物或晶界邊緣與晶粒之間的電位差所致⁽⁴¹⁾。應力在 SCC 中扮演的角色是使裂縫裂開而露出未受保護的新鮮金屬而受腐蝕的侵蝕。而由於新露出的金屬更具陽極性，因此沿著晶界的腐蝕更被加速。這樣的理論目前仍被廣泛接受，尤其是鋁合金工業，因為它符合許多實驗上對於熱處理與 SCC 之關係的觀察結果⁽³¹⁾。

這些觀念從不曾被轉變為可以藉裂縫尖端應力強度和冶金及環境參數為函數的量化理論，尤其，應力角色的定義含糊，且「應力腐蝕破裂的一般理論」也是一種誤稱，而應改為「沿晶腐蝕的一般理論」⁽³¹⁾。它可預測在晶界或其附近之陽極區的選擇性溶解，但無法解釋有些合金對沿晶腐蝕敏感，對 SCC 則反；反之，它亦無法解釋何以有些合金在未受力之狀況下對 SCC 敏感而對沿晶腐蝕不敏感。它顯示沿晶腐蝕是非必要也非足以使 SCC 發生⁽²⁾。這也表示鋁合金晶界或其附近之陽極區域的選擇性溶解也是非必要亦不足以使 SCC 發生的。現已注意到，在添加了抑制劑之後，原先會造成嚴重沿晶腐蝕的氯化鈉溶液已不再有其效應，足見 SCC 與沿晶腐蝕基

本上是不同的。

(3) 延性與脆性裂縫生長

Kelley 等人^(45,46)曾對於應力之下的預裂決定固體究竟將為延性或脆性行為的解釋作過分析。他們的議論基本上如下：受一漸增應力的固體內，平衡狀態的裂縫不是以脆性破裂方式擴張（劈裂）就是以剪斷方式生長，此乃決定於使裂縫尖端之鍵結 A-A₀ 斷裂所需的拉伸應力（ σ ）或使差排在其最適宜的滑動面上移動的剪應力（ τ ）。在此假說下，以劈裂方式破壞（或脆性沿晶破裂）的趨向隨（ σ/τ ）比例之降低而提升。

考慮一在裂縫尖端之表面，活化原子 B 的可能效應（圖34），曾有文獻⁽¹⁷⁾認為化學吸附可能會使原子 A 和 A₀ 間的鍵結強度有所變化，因此 σ 的大小也隨著改變；對於延性之 FCC 金屬，劈裂即可能發生，而這已確實於鋁在液態 Ga 中的脆化現象中觀察到⁽¹⁷⁾。很明顯地，根據上述模型之描述，破裂之路徑應該是鍵結最弱的面。在多晶之高強度鋁合金中，因其純機械沿晶脆裂面知此最弱的鍵結面即為界面。很明顯地，若環境可降低晶界的鍵結強度，則即可預期其為沿晶應力腐蝕。

另一降低（ σ/τ ）比例的方式是提升 τ ，這可藉添加合金及析出硬化方式而得到，而據此可使那些冶金參數對於 SCC 和 LME 的效應予

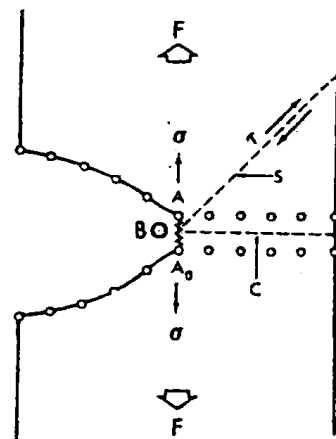


圖34 暴露於有害環境 B 之受力金屬的裂縫尖端示意圖。S=滑移面，C=劈裂面（ref. 17, 32）。

以合理化(以理論來說明這些冶金參數對於SCC和LME的效應)。

四、結 論

我們試著描述目前對於鋁合金SCC的實驗和理論知識的了解程度,以及其限制。吾人認為將來的發展可朝著增進試驗方法的準確度以及將量化的假說和模型轉變成量化的理論這兩個方向努力。

[本文摘自: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Edited by Dr. J. C. Scully.]

參考資料

- (1) W. Rosenhain and S. L. Archbutt, *Proc. R. Soc.*, A96, 55 (1919).
- (2) M. O. Speidel and M. V. Hyatt, *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 2, Plenum Press, to be published.
- (3) T. R. Beck, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, (ed. J. C. Scully), 64 (1971).
- (4) J. A. Feeney and M. J. Blackburn, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, (J. C. Scully), 355 (1971).
- (5) T. R. Beck, M. J. Blackburn and M. O. Speidel, *Contract NAS 7-489, Quarterly Progress Report No. 11*, March 1969.
- (5a) G. R. Irwin, *Encyclopedia of Physics* (ed. S. Flügge), Vol. VI, p. 551, Springer, Berlin (1958).
- (6) H. R. Smith and D. E. Piper, to be published.
- (7) E. P. Dahlberg, *ARPA Coupling Program on SCC 7th Quarterly Report*, p. 68 (1968).
- (8) M. V. Hyatt, *ibid.*, p. 72.
- (9) M. V. Hyatt, *Document D6-24466*, The Boeing Company, November 1969.
- (10) P. Dahlberg, *NRL Report* (1968).
- (11) H. P. Chu and G. A. Wacker, *Trans. ASME, J. Basic Engng.*, 565 (1969).
- (12) J. H. Mulherin, *Stress Corrosion Testing*, STP 425, p. 66, ASTM, Philadelphia (1967).
- (13) D. C. Baxter, *Private communication* (1970).
- (14) I. L. Rosenfeld and I. K. Marshakov, *Zhurn. Fizic, Khimii*, 31, 2328 (1957).
- (15) B. F. Brown, C. T. Fuji, and E. P. Dahlberg, *J. electrochem. Soc.*, 116, 218 (1969).
- (16) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 543 (1970).
- (17) A. R. C. Westwood, C. M. Preece, and M. H. Kamdar, *Trans. ASM*, 60, 723 (1967).
- (18) M. O. Speidel, *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking* (ed. R. W. Staehle, A. J. Forty, and D. Van Rooyen), p. 638, NACE, Houston (1969).
- (19) R. J. Charles and W. B. Hillig, *Symposium on Mechanical Strength of Glass*, Italy (1961).
- (20) W. B. Hillig and R. J. Charles, *High Strength Materials* (ed. V. F. Zackay), p. 682, Wiley, New York (1965).
- (21) M. Creager and P. C. Paris, *Int. J. Fract. Mech.*, 3, 247 (1967).
- (22) V. Weiss and S. Yukawa, *STP 381*, p. 1, ASTM Philadelphia (1967).
- (23) T. P. Hoar, *ref. 18*, p. 98.
- (24) N. S. Stoloff and T. L. Johnston, *Acta Met.*, 11, 251 (1963).
- (25) B. Rosen, *Fracture Process in Polymeric Solids*, p. 39, Interscience, New York (1964).
- (26) P. Gibbs and T. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 200 (1951).
- (27) F. Erdogan, *Fracture* (ed. H. Liebowitz), p. 497, Academic Press, New York (1968).
- (28) H. W. Liu, *Trans ASME, J. Basic Engng.*, 633 (1970).
- (29) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 407 (1967).
- (30) A. R. C. Westwood, C. M. Preece, and M. H. Kamdar, *A Treatise on Brittle Fracture* (ed. H. Liebowitz) Academic Press, to be published.
- (31) D. O. Sprowls and R. H. Brown, *ref. 18*, p. 466.
- (32) H. J. Engell and M. O. Speidel, *Werkstoffe Korros.*, 20, 281 (1969).
- (33) I. J. Polmear, *J. Australian Inst. Met.*, 89, 193 (1960).
- (34) A. J. Sedriks, P. W. Slattey and E. N. Pugh, *Trans. ASM* 62, 238 (1969).
- (35) A. J. DeArdo, *Ph. D. Thesis*, Carnegie Mellon University (1969).
- (36) E. Hornbogen, *Z. Metallkunde*, 58, 31 (1967).
- (37) H. A. Holl, *Corrosion*, 23, 173 (1967).
- (38) M. O. Speidel, *Phys. Stat. Sol.*, 22, 71 (1967).
- (39) A. J. DeArdo and R. D. Townsend, *Met. Trans.*, 1, 2573 (1970).
- (40) W. J. Kovacs and J. R. Low, to be published.
- (41) M. O. Speidel, to be published.
- (42) R. B. Mears, R. H. Brown, and E. H. Dix, *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals*, p. 329, ASTM/AIME (1944).
- (43) E. H. Dix, *Trans. ASM*, 42, 1057 (1950).
- (44) W. Gruhl, *Metall.*, 17, 197 (1963).
- (45) A. Kelly, W. R. Tyson, and A. H. Cottrell, *Phil. Mag.*, 15, 567 (1967).
- (46) A. Kelly, W. R. Tyson, and A. H. Cottrell, *Canadian J. Phys.*, 45, 883 (1967).