(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0002857
(43) 공개일자 2020년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/2025 (2019.01) *C25B 1/02* (2006.01)
G01N 1/22 (2006.01) *G01N 13/00* (2006.01)
G01N 27/413 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 33/2025 (2019.01)
C25B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7031608
(22) 출원일자(국제) 2018년04월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년10월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/029298
(87) 국제공개번호 WO 2018/200633
국제공개일자 2018년11월01일
(30) 우선권주장
15/530,697 2017년04월28일 미국(US)

(71) 출원인
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아, 31311, 다란, 이스턴 애비뉴 1
(72) 발명자
티라이디아, 압데라작
사우디 아라비아, 31311, 디하란, 피.오. 박스 62, 씨/오 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
샤라니, 모하메드
사우디 아라비아, 31311, 디하란, 피.오. 박스 8180, 씨/오 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
듀발, 세바시티엔, 에이.
사우디 아라비아, 31311, 디하란, 피.오. 박스 62, 씨/오 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
(74) 대리인
허용록

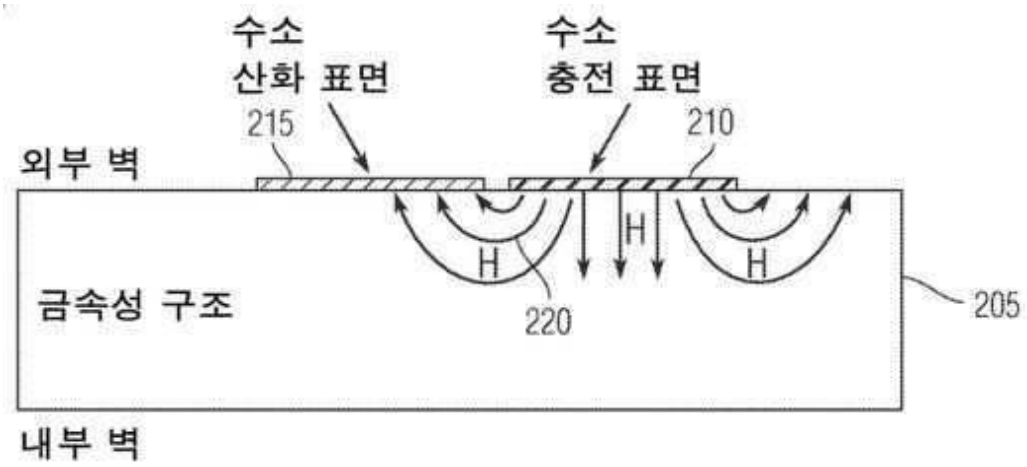
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **수소 확산성의 비-파괴적 측정용 장치 및 방법**

(57) 요 약

금속 구조의 작동 동안을 포함하는 금속 구조의 수소 확산성을 측정하는 장치 및 방법이 제공된다. 수소 충전 표면은 구조의 외부 표면 상의 제1 위치에서 제공된다. 또한, 수소 산화 표면은 상기 구조의 외부 표면 상의 제1 위치에 인접한 제2 위치에서 제공된다. 수소 유동이 생성되어 충전 표면에서 상기 금속 표면으로 지향된다. 충전 표면에 의해 생성된 수소 유동의 적어도 일부분은 표면을 향해 뒤로 방향전환된다. 방향전환된 수소 유동의 과도 전류가 측정되고, 이러한 측정은 서비스 중에 상기 금속 구조의 수소 확산성을 결정하기 위해 사용된다.

대 표 도 - 도2a



(52) CPC특허분류
G01N 13/00 (2013.01)
G01N 27/413 (2013.01)
G01N 2001/2241 (2013.01)
G01N 2013/003 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 금속 구조의 수소 확산성을 측정하는 방법:

구조의 외부 표면상의 제1 위치에 수소 충전 표면을 제공하는 단계;

구조의 외부 표면상의 제1 위치에 인접한 제2 위치에 수소 산화 표면을 제공하는 단계;

상기 충전 표면에서 금속 표면 안으로 지향된 수소 유동을 생성하는 단계;

금속 구조로부터 산화 표면을 향해 뒤로 방향전환된 수소 유동의 과도전류를 대표하는 전류를 검출하는 단계; 및

검출된 수소 유동을 기반으로 상기 금속 구조의 수소 확산성을 측정하는 단계.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 수소 충전 표면은 제1 전기화학 전지에 의해 생산되고, 그리고 상기 수소 산화 표면은 제2 전기화학 전지에 의해 생산되는, 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 수소의 산화를 촉진하기 위해 산화 표면에서 코팅을 첨가하는 것을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 코팅물은 팔라듐을 포함하는, 방법.

청구항 5

청구항 2에 있어서, 상기 과도전류를 측정하기 위해 산화 셀에서 산화 전류를 측정하는 것을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 수소 확산성은 실험 장치에 기반한 초기 조건을 사용하는 픽키안(Fickian) 확산 모델에 기반한 직접적인 모의실험 기술을 사용하여 수소 유동의 과도전류로부터 결정되는, 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 수소 확산성에 대한 값을 설정하는 단계;

상기 수소 확산성의 설정 값을 사용하여 상기 확산 모델을 실행하는 단계;

상기 실험 장치를 사용한 결과에 상기 픽키안 확산 모델의 결과를 비교하는 단계; 및

상기 확산 모델의 결과와 실험 장치를 사용한 결과 사이에 가장 근접한 매치가 도달될 때까지 상이한 값의 수소 확산성으로 이전 단계를 반복하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 수소 확산성은 특정 실험 장치 디자인에 대한 모의실험된 마스터 그래프, 기하학적 치수와 무관한 모의실험된 마스터 그래프 및 실험 파라미터를 사용하여 수소 유동의 과도전류부터 결정되는, 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

정규화된 과도전류 곡선에 대한 파라미터의 영향을 결정하기 위해 각각의 기하 파라미터에 대한 민감도 분석을 수행하는 단계; 및

상기 곡선이 파라미터에서의 변화에 불변인 경우, 파라미터에 관해 상기 곡선을 마스터 곡선으로서 식별하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 파라미터는 하기 중 적어도 2개를 포함하는, 방법: 금속 구조 두께, 충전 표면의 크기, 상기 산화 표면의 폭 및 상기 충전 전지의 벽 두께.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 수소 확산성의 측정은, 상기 금속 구조가 서비스 및 작동되는 동안에 수행되는, 방법.

청구항 12

금속 구조의 수소 확산성을 측정하는 장치로서,

상기 금속 구조의 외부 표면 상에 배치된 제1 챔버로서, 상기 금속 구조의 외부 표면으로 확산시키기 위해 수소 충전 표면에서 수소를 생성하는 수소 충전 전지를 포함하는 상기 제1 챔버; 및

제1 챔버로부터 벽에 의해 분리되고 상기 챔버에 인접하며 상기 금속 구조의 외부 표면 상에 배치된 제2 챔버로서, 상기 금속 구조로부터 방향전환된 수소 유동을 수용하기 위해 산화 표면을 생성하는 산화 셀을 포함하는 상기 제2 챔버를 포함하되,

상기 수소 확산성의 측정은 상기 산화 셀 내의 수소 산화 전류로부터 유도될 수 있는, 장치.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 수소의 산화를 촉진하기 위해 상기 산화 표면에 배치된 팔라듐 코팅물을 추가로 포함하는, 장치.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 수소 충전 전지는 제1 전해질 용액을 포함하고, 그리고 상기 산화 셀은 제2 전해질 용액을 포함하되, 제1 및 제2 전해질 용액 둘 모두는 상기 금속 구조의 외부 표면, 상대 전극, 및 기준 전극과 접촉되어 있는, 장치.

청구항 15

청구항 14에 있어서, 하기를 추가로 포함하는, 장치:

상기 수소 충전 전지 내제 배치된 제1 상대 전극;

상기 산화 셀 내에 배치된 제2 상대 전극 및 기준 전극 둘 모두;

상기 수소 충전 전지에 커플링되고 정전류를 제공하도록 작동되는 제1 전력 공급원; 및

산화 셀에 커플링되고 일정한 전압을 제공하도록 작동되는 제2 전력 공급원.

청구항 16

청구항 13에 있어서, 하기를 추가로 포함하는, 장치:

상기 수소 충전 전지를 둘러싸는 내부 케이싱; 및

상기 내부 케이싱과 상기 산화 셀을 둘러싸는 외부 케이싱으로서, 상기 산화 셀은 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치되는 외부 케이싱.

청구항 17

청구항 165에 있어서, 상기 내부 챔버가 상기 외부 챔버 내에서 동심성인 것을 보장하기 위해 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치된 정렬 요소를 추가로 포함하는, 장치.

청구항 18

청구항 13에 있어서, 하기를 추가로 포함하는, 장치:

상기 산화 셀을 둘러싸는 내부 케이싱; 및

상기 내부 케이싱과 상기 수소 충전 전지를 둘러싸는 외부 케이싱으로서, 상기 수소 충전 전지는 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치되는 외부 케이싱.

청구항 19

청구항 18에 있어서, 상기 내부 챔버가 상기 외부 챔버 내에서 동심성인 것을 보장하기 위해 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치된 정렬 요소를 추가로 포함하는, 장치.

청구항 20

청구항 14에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 장치:

상기 제1 전해질 용액의 누출을 방지하기 위한 제1 밀봉 요소; 및

상기 제2 전해질 용액의 누출을 방지하기 위한 제2 밀봉 요소.

청구항 21

청구항 20에 있어서, 상기 밀봉 요소는 자석을 포함하는, 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 물질 점검에 관한 것이고 특히 수소 확산성의 비-파괴적 측정용 장치 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소 취화는 수소의 흡수로 인해 금속 재료의 기계적 특성, 예컨대 인장 강도 및 연성이 저하되는 현상이다. 이러한 열화는 금속 예컨대 강철의 파손 저항을 감소시킨다.

[0003] 수소 원자는 원소 중에서 직경이 최소로 랭크된다. 수소 원자는 사면체/팔면체 부위의 간극 격자 사이를 뛰어넘어 내측으로 확산되어 금속 표면상에 쉽게 흡착된다. 수소는 또한 입자 경계, 전위, 내포물 등과 같은 강철에서의 결함 및 야금 결함에서 또한 포획될 수 있다. 원자 수소가 흡수되면, 이것은 재조합 반응이 일어날 수 있는 결함, 내포물, 공동 또는 불연속성과 같은 고-스트레스 영역에서 침전할 수 있다. 재조합은 취화를 야기할 수 있어, 결국 균열을 초래한다. 수소가 축적됨에 따라, 이러한 고-스트레스 영역의 연결은 균열이 금속을 통해 전파되도록 한다.

[0004] 수소 확산성 (D_H)은 물질 내에서 수소가 이동하는 속도를 결정하고 수소 손상 전개에서 주요한 역할을 하는 금속의 특성이다. 수소 손상 예컨대 수소-유도된 크래킹은 증가된 압력 빌드-업 비에 기인하여 높은 확산성 물질에서 더 빨리 성장하기 쉽다. 따라서, 특정한 관심 물질에 대한 D_H의 정확한 지식은 수소 손상 진화 모델 및 수명 예측 도구에 대한 결정적인 입력정보이다.

[0005] 관련 기술의 검토는 동일한 강철 등급 (표 1 참고)의 경우에도 D_H의 공개된 값 간에 상당한 차이가 있음을 나타낸다. 예를 들어, X65 파이프 라인 강철의 경우, 보고된 확산 값은 10^{-5} ㎠/s 내지 10^{-7} ㎠/s의 범위이며, 이는 두 자릿수의 변동이다. 큰 차이는 강철 미세 구조, 시료 두께, 표면 준비 및 침투 테스트 조건에서의 차이와 같은 여러 인자에 의해 설명될 수 있다.

[0006] 표 1

강철 유형	실험적 방법	25 C 에서 수소 확산성 (cm2/s)
X65	투과	9.49×10^{-7}
X52		
X70	투과	$0.1\text{-}0.9 \times 10^{-7}$
		$0.1\text{-}0.3 \times 10^{-7}$
X100	투과	1.04×10^{-8}
X80	투과	5.32×10^{-9}
X70	투과	2.63×10^{-7}
X65	투과	1.5×10^{-6}
X120	투과	$2.0\text{-}2.8 \times 10^{-7}$
X65	투과	$0.8\text{-}2.7 \times 10^{-9}$
X-52	투과	7×10^{-7} 내지 3.2×10^{-5}
X-60	투과	$5.6\text{-}11.5 \times 10^{-7}$
X-65		$0.9\text{-}4.6 \times 10^{-7}$
X-80		4.7×10^{-7}
X-100		3.9×10^{-7}
X-65		4.2×10^{-7}
X-85		4.0×10^{-7}
X-60	투과	3.5×10^{-6}

[0007]

[0008] 측정된 D_H 값에서 이 큰 가변성에 기인하여, 정확도를 보장하기 위해 관심 있는 금속 구조의 일부분 상에서 직접적으로 D_H를 측정하는 것이 중요하다. 직접적으로 측정된 D_H의 값은 그런 다음 예측 모델에 대한 입력정보로서 사용될 수 있다. 이러한 직접적인 측정을 위한 주요 과제는 ISO 17081에 기재된 바와 같은 표준 측정 기술은, 관심 있는 장비에서 테스트 시료를 추출하고 가공해야할 필요가 있기 때문에, 사실상 파괴적이라는 것이다. 이런 방식으로 테스트 시료를 얻는 것은 일반적으로 설치되어 작동하는 금속 구조의 경우 불가능하다.

[0009] ISO 17081의 표준 기술은 도 1A에 도시된 Devanathan 및 Stachurski의 전기화학 전지의 사용에 기반된다. 전기화학 전지 (100)는 충전 전지 (110) 및 산화 전지 (120)를 포함한다. 충전 전지 (110)는 백금 보조 (카운터) 전극 (114) 및 칼로멜 기준 전극 (118)을 포함한다. 유사하게, 산화 전지 (120)는 백금 보조 (카운터) 전극 (124) 및 칼로멜 기준 전극 (128)을 포함한다. 샘플 (130)은 충전 전지 (110)와 산화 전지 (120) 사이에 배치된다. 작동시, 충전 전지 (110)는 충전 전지에 노출된 샘플 표면 (130)의 측면 상에 수소의 생성을 유도한다. 충전 전지 상에서 생성된 수소의 일부는 샘플을 통해 산화 전지 (120)로 확산되고, 여기서 수소 원자는 산화된다. 산화 과정은 표준 칼로멜 전극 (118)에 대해 샘플 (130)을 약 (+300mV)의 양성 전위로 유지함에 의해 촉진된다. 출구 측면에서 팔라듐 코팅의 사용은 산화 과정을 더욱 향상시킬 수 있다. 산화된 수소는 산화된 전류 밀도의 함수로서 배출구 포트에서 측정된다. 시간에 따른 산화 전류의 곡선으로부터, D_H는 전형적으로 시간 지연 방법을 사용하여 계산된다.

[0010] 시간 지연 방법은 단일 차원, 예를 들어 시료의 일 측면에서 다른 측면으로의 수소의 확산에 대한 D_H를 결정하는데 적합하다. 이것은 1-차원 확산 방정식에서 유래된다. 과도전류 투과 유동에 대한 분석적 해결책은 다음과 같이 ISO-17081에 제공된다:

[0011]
$$\frac{J_{perm}(t)}{J_{ss}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2\pi^2\tau) \qquad (1)$$

[0012] 여기서 $J_{perm}(t)$는 과도전류 투과 유동이고, J_{ss}는 정상 상태 투과 유동 (즉, $J_{ss} = J_{perm}(t = \infty)$)이며 τ는 아

래와 같이 확산 계수와 시편 두께 L의 함수로 표현된 정규화된 시간이다:

[0013] $$\tau = \frac{D_H}{tL^2} \qquad (2)$$

[0014] 정규화된 투과 유동 $\left(\frac{J_{perm}}{J_{SS}}\right)$ 대 정규화된 시간 τ의 플롯이 도 1B에 (시간 축에 로그 스케일로) 도시되어있다. 이 곡선 (이후에 '표준 마스터 곡선'으로 칭함)의 유용성은 이것이 수소 충전 농도 C_0, 시료 두께 L 및 수소 확산도 D_H와 무관하다는 것이다. 환언하면, 도 1A에 도시된 1-차원 조건을 만족하는 임의의 투과 실험에 대해, $\left(\frac{J_{perm}}{J_{SS}}\right)$ 대 τ의 플롯은 이 표준 마스터 곡선에 충실할 것이다. 이 곡선의 표로 작성된 값은 ISO 표준 17081에 제공되어, 시료 두께 L과 투과 과도전류 $J_{perm}(t)$가 알려진 경우, 곡선의 어느 지점에서나 수소 확산성 D_H가 쉽게 결정될 수 있다. 실제로, $\frac{J_{perm}}{J_{\infty}}$=0.63인 곡선의 지점이 통상적으로 사용된다. 이 지점은 정규화된 시간 $\tau = \tau_{lag} = \frac{1}{6}$에 해당한다. τ_{lag}에 상응하는 물리적 시간은 t_{lag}로 표시되고, 따라서 $t_{lag} = \frac{6L^2}{D_H}$와 동등하게 정의된다. 후자에서 수소 확산도 D_H는 다음과 같이 쉽게 유래된다:

[0015] $$DH = \frac{L^2}{6t_{lag}} \qquad (3)$$

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 상기에서 논의된 표준 기술은 테스트 시료와 시료의 양면에 대한 접근이 필요하다. 지적된 바와 같이, 이 기술은 현장에서 금속 구조의 수소 확산성을 결정하거나 다중-차원의 수소 투과 유동에 적용할 수 없다. 따라서, 필요에 따라 수소 확산성의 현장 및 가동중 측정을 수행할 수 있는 비-파괴적 측정 기술에 대한 요구가 있다. 본 발명의 구현예는 이러한 요구를 해결한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 양태에 따르면, 금속 구조의 수소 확산성을 측정하는 방법이 제공된다. 수소 충전 표면은 구조의 외부 표면상의 제1 위치에 제공된다. 또한, 수소 산화 표면은 구조의 외부 표면상의 제1 위치에 인접한 제2 위치에 제공된다. 수소 유동이 생성되어 충전 표면에서 금속 표면 안으로 향하게 된다. 수소 유동의 일부는, 수소 유동의 과도전류를 대표하는 전류가 검출되는 산화 표면을 향해 금속 표면으로부터 방향전환된다. 수소 유동의 과도 전류는 상기 금속 구조의 수소 확산성을 결정하기 위해 사용된다. 수소 충전 표면은 제1 전기화학 전지에 의해 생성되고 상기 수소 산화 표면은 제2 전기화학 전지에 의해 생성된다. 일부 실행에서, 본 방법은 추가로, 과도전류를 측정하기 위해 산화 셀에서 산화 전류를 측정하는 것을 포함한다.

[0018] 일부 구현예에서, 수소의 산화를 초진하기 위해 산화 표면에 코팅이 첨가된다. 코팅은 팔라듐 또는 팔라듐 포일을 포함할 수 있다.

[0019] 수소 확산성을 측정하기 위한 방법의 일부 구현예에서, 수소 확산성은 실험 장치에 기반한 초기 조건을 사용하는 픽키안(Fickian) 확산 모델에 기초한 직접적인 모의실험 기술을 사용하여 수소 유동의 과도전류로부터 결정된다. 이들 구현예의 실행은 수소 확산성에 대한 값을 설정하는 단계, 수소 확산성의 설정 값을 사용하여 확산 모델을 실행하는 단계, 실험 장치를 사용하여 결과에 픽키안 확산 모델의 결과를 비교하는 단계, 및 확산 모델의 결과와 실험 장치를 사용한 결과 사이에 가장 근접한 매치가 도달될 때까지 상이한 값의 수소 확산성으로 이전의 단계를 반복하는 단계를 포함한다.

[0020] 수소 확산성을 측정하기 위한 방법의 대안적인 구현예에서, 수소 확산성은 특정 실험 장치 디자인에 대한 모의실험된 마스터 그래프, 기하학적 치수와 무관한 모의실험된 마스터 그래프 및 실험 파라미터를 사용하여 결정된다. 이들 구현예의 실행은 정규화된 과도전류 투과 곡선에 대한 파라미터의 영향을 결정하기 위해 각각의 파라미터에 대한 민감도 분석을 수행하는 단계, 및 곡선이 파라미터에서의 변화에 불변인 경우, 파라미터에 대해 곡

선을 마스터 곡선으로서 식별하는 단계를 포함한다. 파라미터는 수소 충전 농도, 상기 금속 구조의 수소 확산성, 및 장치 디자인의 일반적인 기하학적 파라미터 예컨대 금속 구조 두께, 충전 표면의 크기, 상기 산화 표면의 폭 및 상기 충전 전지의 벽 두께를 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 금속 구조의 수소 확산성을 측정하는 장치가 제공된다. 상기 장치는 상기 금속 구조의 외부 표면 상에 배치된 제1 챔버로서, 상기 금속 구조의 외부 표면으로 확산시키기 위해 수소 충전 표면에서 수소를 생성하는 수소 충전 전지를 포함하는 상기 제1 챔버, 및 제1 챔버로부터 벽에 의해 분리되고 상기 챔버에 인접하며 상기 금속 구조의 외부 표면 상에 배치된 제2 챔버로서, 상기 금속 구조로부터 방향전환된 수소 유동을 수용하기 위해 산화 표면을 생성하는 산화 셀을 포함하는 상기 제2 챔버를 포함한다. 수소 확산성의 측정은 상기 산화 셀 내의 수소 산화 전류로부터 유도될 수 있다.

[0022] 일부 구현예에서, 상기 장치는 침투된 수소의 산화를 촉진하기 위해 산화 표면에 배치된 팔라듐 코팅을 추가로 포함한다.

[0023] 본 발명의 장치의 구현예에 따르면, 상기 수소 충전 전지는 제1 전해질 용액을 포함하고, 상기 산화 셀은 제2 전해질 용액을 포함하되, 제1 및 제2 전해질 용액 둘 모두는 상기 금속 구조의 외부 표면과 접촉된다. 일부 실행에서, 제1 상대 전극은 수소 충전 전지 내에 배치되고, 그리고 제2 상대 전극 및 제2 기준 전극은 산화 셀 내에 배치된다. 제1 전력 공급원은 수소 충전 전지에 커플링되고, 정전류를 제공하고 위해 작동하고, 그리고 제2 전력 공급원은 산화 셀에 커플링되고 일정한 전압을 제공하기 위해 작동한다. 산화 셀 내에 위치한 기준 전극은 일정한 전위를 유지하고, 취해진 측정 품질을 게이징하기 위해 사용된다.

[0024] 장치의 일부 구현예는 상기 수소 충전 전지를 둘러싸는 내부 케이싱, 및 상기 내부 케이싱과 상기 산화 셀을 둘러싸는 외부 케이싱을 사용하여 수행될 수 있고, 상기 산화 셀은 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치된다. 추가 실행에서, 정렬 요소는 상기 내부 챔버가 상기 외부 챔버 내에서 동심성인 것을 보장하기 위해 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치된다.

[0025] 대안적인 구현예에서, 상기 장치는 상기 산화 셀을 둘러싸는 내부 케이싱, 및 상기 내부 케이싱과 상기 수소 충전 전지를 둘러싸는 외부 케이싱을 사용하여 수행될 수 있고, 상기 수소 충전 전지는 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치된다. 추가 실행에서, 정렬 요소는 상기 내부 챔버가 상기 외부 챔버 내에서 동심성인 것을 보장하기 위해 상기 내부 케이싱과 상기 외부 케이싱 사이에 배치된다.

[0026] 본 발명에 따른 장치의 추가 구현예는 상기 제1 전해질 용액의 누출을 방지하기 위한 제1 밀봉 요소, 및 상기 제2 전해질 용액의 누출을 방지하기 위한 제2 밀봉 요소를 포함한다. 일부 실행에서, 상기 밀봉 요소는 자석을 포함한다.

[0027] 이들 및 다른 양태, 특징 및 이점은 하기 본 발명의 특정 구현예들의 설명 및 첨부하는 도면들과 청구항들로부터 인정될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1A는 선행 기술에 따른 금속 물질의 수소 확산성을 결정하기 위한 장치의 정면 단면도이다.

도 1B는 선행 기술에 따른 정규화된 투과 유동 $\left(\frac{J_{perm}}{J_{ss}}\right)$ 대 정규화된 시간 τ의 그래프이다.

도 2A는 충전 표면 및 산화 표면을 통해 본 발명에 따른 수소 유동에 의해 침투된 금속 구조의 벽의 도식적 단면 예시이다.

도 2B는 도 2A의 충전 표면에 경시적으로 인가된 충전 전류의 예시적인 그래프를 도시한다.

도 2C는 3개의 상이한 금속 재료에 대해 경시적으로 측정된 산화 전류의 예시적인 그래프를 도시한다.

도 3A는 수소 유동 센서를 사용하는 본 발명의 예시적인 구현예에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 상부 단면도이다.

도 3B는 도 3A의 장치의 측면 단면도이다.

도 3C는 수소 유동 센서를 사용하는 본 발명에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도이다.

도 3D는 도 3C의 장치의 측면 단면도이다.

도 3E는 상업적 수소 유동 센서로 시행된 도 3B의 장치의 단면도이다.

도 3F는 수소 유동을 측정하기 위한 이온 펌프로 시행된 도 3B의 장치의 단면도이다.

도 3G는 수소 유동 센서를 사용하는 본 발명에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 측면 단면도이다.

도 3H는 수소 유동 센서를 사용하는 본 발명에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도이다.

도 3I는 도 3A, 3B의 장치를 사용하여 경시적으로 검출된 수소 유동의 실험 결과를 도시하는 그래프이다.

도 4A는 충전 및 산화를 위해 전기화학 전지를 사용하는 본 발명의 예시적인 구현예에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 상부 단면도이다.

도 4B는 도 4A의 장치의 측면 단면도이다.

도 4C는 충전 및 산화를 위해 전기화학 전지를 사용하는 본 발명에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도이다.

도 4D는 도 4C의 장치의 측면 단면도이다.

도 4E는 충전 및 산화를 위해 전기화학 전지를 사용하는 본 발명에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도이다.

도 4F는 도 4E의 장치의 측면 단면도이다.

도 4G는 충전 및 산화를 위해 전기화학 전지를 사용하는 본 발명에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도이다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 직접적인 모의실험 기술을 사용하여 수소 확산성을 결정하는 방법에 대한 예시적인 경계 조건의 도식적 예시이다.

도 6은 본 발명에 따른 직접적인 모의실험 기술의 예시적인 결과를 도시한다. 시료 두께 전반에 걸친 수소 농도 C의 분포 및 수소 유동의 흐름선이 예시되어 있다.

도 7A는 몇 개의 상이한 값의 C_0에 대해 경시적으로 수소 유동 (투과)의 그래프이다; 도 7B는 동일한 값의 C_0에 대해 경시적으로 정규화된 수소 유동의 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 표준 마스터 그래프 모의실험 기술을 사용하여 수소 확산성을 결정하는 방법의 흐름도이다.

도 9는 본 발명의 모의실험된 마스터 그래프 기술에 따라 값 C_0를 다양화하고 다른 파라미터를 일정하게 유지함에 의해 도 3A, 3B의 장치에 대해 수소 유동의 모의실험의 결과를 도시한다.

도 10은 본 발명의 모의실험된 마스터 그래프 기술에 따라 값 D_H를 다양화하고 다른 파라미터를 일정하게 유지함에 의해 도 3A, 3B의 장치에 대해 수소 유동의 모의실험의 결과를 도시한다.

도 11은 본 발명의 모의실험된 마스터 그래프 기술에 따라 값 R_{ch}를 다양화하고 다른 파라미터를 일정하게 유지함에 의해 도 3A, 3B의 장치에 대해 수소 유동의 모의실험의 결과를 도시한다.

도 12는 본 발명의 모의실험된 마스터 그래프 기술에 따라 값 W_{ox}를 다양화하고 다른 파라미터를 일정하게 유지함에 의해 도 3A, 3B의 장치에 대해 수소 유동의 모의실험의 결과를 도시한다.

도 13은 본 발명의 모의실험된 마스터 그래프 기술에 따라 값 L_{cc}를 다양화하고 다른 파라미터를 일정하게 유지하고 다른 파라미터를 일정하게 유지함에 의해 도 3A, 3B의 장치에 대해 수소 유동의 모의실험의 결과를 도시한다.

도 14는 본 발명의 모의실험된 마스터 그래프 기술에 따라 값 L을 다양화하고 다른 파라미터를 일정하게 유지하고 다른 파라미터를 일정하게 유지함에 의해 도 3A, 3B의 장치에 대해 수소 유동의 모의실험의 결과를

도시한다.

도 15는 본 발명의 모의실험된 마스터 그래프 기술에 따라 상이한 값의 L_{cc}/L에 대해 생성된 도 3A, 3B의 장치에 대한 한 세트의 마스터 곡선을 포함하는 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 개요의 방식으로, 본 발명의 구현예는 수소 충전 표면으로서 조사될 금속 구조의 외부 표면의 일부 및 산화 표면으로서 외부 표면의 인접한 부분을 사용한다. 수소 원자는 충전 표면에서 생성되어 금속에 유입되고, 그 다음 생성된 수소 원자의 일부가 3차원 스트림 패턴으로 산화 표면을 향해 확산한다. 산화 표면에서 또는 산화 표면 근처에서 수집된 총 수소의 시간에 걸친 과도전류 유동을 측정함으로써, 수소 확산 계수 D_H가 2차원 또는 3차원 수소 유동에 적합한 모의실험 방법의 구현예를 사용하여 결정될 수 있다.

[0030] 수소가 충전 표면에서 금속을 침투할 때, 수소 농도의 구배에 비례하는 속도로 낮은 화학 전위 (즉, 낮은 수소 농도) 영역으로 확산되는 경향이 있다. 환언하면, 수소는 "가장 짧은 화학적 경로"를 취함으로써 금속을 떠나는 경향이 있다. 밀리미터보다 더 높은 벽 두께를 갖는 산업에서 사용되는 금속 구조에서, 가장 짧은 화학적 경로는 반드시 외부 표면에서 내부 표면까지의 벽 두께를 통과할 필요는 없다. 대신에, 복잡한 3차원 확산 패턴이 발생한다. 도 2A는 충전 표면 (210) 및 산화 표면 (215)을 통해 본 발명에 따른 수소 유동에 의해 침투된 금속 구조 (205)의 벽의 도식적 단면 예시이다. 수소 원자가 충전 표면 (210)으로부터 금속 (205) 안으로 방출되고 그 다음 산화 표면 (215)을 향해 측면으로 그리고 위쪽으로 확산됨에 따라 이어지는 반-원형 경로를 설명하는 수소 유동 라인, 예를 들어, 220이 도시되어 있다. 본 발명의 구현예는 충전 표면 (210) 근처 외부 벽으로부터 금속 구조 (205)를 떠나는 잔존 수소를 추출하고 측정하기 위해 이들 유동 패턴을 이용한다. 이 잔존 수소는 금속 재료의 특징 (즉, 특성)인 수소 확산성 D_H (적절한 표면 준비로, 표면 효과는 무시할 수 있음)으로 금속 구조로 확산하기 때문에, "과도전류"로 언급되는, 수소 유동의 시작으로부터 유동이 산화 표면 (215)에서 정상 상태 수준에 도달하는 시간까지 경과한 시간은 금속의 D_H와 상관되며 이를 결정하는데 사용될 수 있다.

[0031] 도 2B는 충전 표면 (210)에 경시적으로 인가된 충전 전류의 예시적인 그래프를 도시한다; 도 2C는 3개의 상이한 금속 재료에 대해 경시적으로 측정된 산화 전류의 예시적인 그래프를 도시한다. 도 2B에 도시된 전류는 제로에서 즉시 정상 전류 수준으로 점프하고, 반면 2C에 도시된 산화 전류는 상이한 금속 재료의 확산성 (D_{H1}, D_{H2}, D_{H3})에 따라 정상 상태 수준까지 상대적으로 빠르게 또는 느리게 증가한다. 산화 전류의 정상 상태 수준은 3개 곡선 모두에 대해 동일한 반면, 산화 전류가 제로에서 정상 상태 수준까지 상승하는 기간 동안의 곡선 (232, 234, 236) (즉, 과도전류 곡선)은 각각의 금속에 대해 상이하다는 것이 나타나 있다. 높은 확산성은 짧은 과도전류 시간 및 샤프한 곡선과 연관되고 반면 낮은 확산성은 더 긴 과도전류 시간 및 느리게 상승하는 곡선과 연관된다. 도 2C는 따라서 상이한 물질의 상이한 수소 확산성 (D_{H1}, D_{H2}, D_{H3})을 결정하기 위해, 수소 확산성이 유래되는 각각의 과도전류 곡선인 것을 예시한다.

[0032] 본 발명은 수소 유동 과도전류의 측정을 얻기 위한 2개의 상이한 그룹의 장치를 제공한다. 제1 그룹의 구현예에서, 수소 유동 프로브는 방향전환된 수소 유동의 스트림에 노출되도록 충전 표면에 근접하여 배치된다. 일부 구현예에서, 수소 유동 프로브는 H2에 대한 선택적 검출기, 예를 들어 FID로 수소의 유동을 측정한다. 제2 그룹의 구현예에서, 산화 전류를 생성하기 위해 2개의 전기화학 전지가 사용되고, 산화 전류의 과도전류는 수소 유동 변동에 대한 대용으로 사용된다. 두 세트의 구현예에서, 수소 유동은 정상 상태 수준에 도달하기 전에 수소 유동의 과도전류를 결정하기 위해 경시적으로 측정되거나 유도된다.

[0033] 수소 유동 프로브 구현예

[0034] 도 3A는 본 명세서에 개시된 원리에 따른 D_H의 비-파괴적 측정을 위한 장치의 제1 구현예의 상부 단면도이고 도 3B는 측면 단면도이다. 시험되는 금속의 표면상에 설치된 장치 (300)를 도시하는 도 3B를 참고하면, 본 장치 (300)는 중 산성 전해질 (예를 들어, 3.5 내지 4.5의 범위인 pH의 전해질)에 대해 또한 내약품성인 전기 절연성 물질로 제조된 외부 케이싱 (305)을 포함한다. 이들 자격을 충족하는 예시적인 물질은 중합체 화합물 예컨대 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리메틸-메타크릴레이트 (PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리테트라플루오로-에틸렌(PFTE), 폴리이미드 11 (PA 11) 및 폴리에테르에테르케톤 (PEEK)을 포함한다. 외부 케이싱 (305)은 중공이고, 비록 다른 배치형태도 가능하지만, 원통형 형태로 될 수 있다. 외부 케이싱 (305)보다 더 작은 크기의 내부 케이싱 (310)은 제1 케이싱 내에 배치된다. 내부 케이싱 (310) 또한 전기 절연성이고 외부 케이

싱 (305)과 동일 또는 유사한 물질로 제조될 수 있다. 일부 실행에서, 내부 케이싱 (310)은 또한 중공이고 형태가 원통형일 수 있다. 시험되는 금속의 표면상에 설치될 때, 내부 케이싱 (310)은 외부 케이싱 (305) 내에서 동심성으로 배치되는 것이 바람직하다. 외부 챔버 (315)는 외부 케이싱 (305)과 내부 케이싱 (310) 사이의 영역으로 정의된다; 내부 챔버 (317)는 제2 케이싱 (310)의 내측 안의 영역으로 정의된다. 일부 실행에서, 제1 O-고리 (307)는 외부 케이싱 (305)의 하부 상의 그루브 내에 셋팅된다. 유사하게, 일부 실행에서 제2 O-고리 (312)는 내부 케이싱 (310)의 하부 상의 그루브 내에 셋팅된다.

[0035] 측정 조작 동안, 외부 케이싱 (305) 및 내부 케이싱 (310)은 금속 구조의 외부 표면 (320) 상에 배치되고 O-고리 (307, 312)에 의해 표면에 대해 밀봉된다. 일단 케이싱들 (305, 310)의 하부와 표면 (320) 사이의 계면이 밀봉되면, 외부 챔버 (315)는 외부 챔버 내에 파선으로 도시된 전해질 용액 (325)으로 실질적으로 (예를 들어, 챔버 용적의 70-90 퍼센트) 채워진다. 전해질 (325)은 따라서 외부 챔버 (315)의 하부에서 관심 있는 금속 구조의 표면 (320)과 직접 접촉하게 된다. 전해질 (325)과 금속 표면 (320) 사이의 계면은 "충전 표면"으로 지칭된다. 이 배열에서, 금속 표면 자체는 작동 전극으로서 작용한다. 수소 충전의 표적 수준 및 수행된 수소 투과 측정의 기간에 의존하여 다양한 전해질 용액이 이용될 수 있다. 완충액은 측정 전반에 걸쳐 일정한 pH를 유지하기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 용액은 0.1/1M 수산화나트륨, 3.5% 염화나트륨 및 0.1M 황산 용액을 포함한다.

[0036] 상대 전극 (330)은 외부 챔버 (315)의 전해질 (325) 내에 배치된다. 일부 구현예에서, 상대 전극 (330)은 백금 메쉬를 포함한다. 다른 구현예에서, 비용을 감소시키기 위해, 인가된 전위에서 전해질 용액 (325)과 반응하지 않는 탄소 전극 또는 다른 적합한 전극이 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 전압을 측정하기 위해 사용되는 기준 전극 (335)은 또한 외부 챔버 (315)에 배치된다. 칼로멜 전극 또는 은-은염화물 전극을 포함하여, 임의의 적합한 상업적으로 입수가능한 기준 전극이 사용될 수 있다. 그러나, 충전 전지에서 기준 전극의 사용은 선택적이며 요구되지는 않는다. 환형 덮개 (340)는 외부 챔버 (315)에 합치되고 그 위에 끼워지고 외부 케이싱 (305) 및 내부 케이싱 (310)에 결합된다. 일부 실행에서, 덮개 (340)는 하나 이상의 O-고리를 통해 외부 및 내부 케이싱 (305, 310)에 결합되어 전해질 (325)의 격납을 보장한다. 도 3A를 참고하면, 덮개 (340)는 납이 이를 통해 상대 전극 (330) 및 기준 전극 (335)으로 또는 이로부터 연장될 수 있는 홀 (342)을 포함한다.

[0037] 전력 공급장치 (345)은 음극 단자에서 금속 표면 (320)에, 양극 단자에서 상대 전극 (330)의 납에 연결된다. 일부 구현예에서, 전력 공급장치 (345)는 또한 기준 전극의 납에 대해 중성 단자를 포함한다. 본 개시내용을 통해, 충전 장치는 또한 선택적인 기준 전극을 필요로 하지 않고, 음극에서 금속 및 양극에서 상대 전극을 갖는 간단한 DC일 수 있음을 이해해야 한다. 전력 공급장치 (345)는 바람직하게는 금속 표면 (320) (작동 전극)과 상대 전극 (330) 사이에 정전류를 유지하기 위해 갈바노스태트 (즉, 정전류) 모드로 동작한다. 정전류는 금속 표면 (320)과 전해질 (325) 사이의 계면에서 전기 분해 및 수소 원자의 생성을 유도한다. 수소 원자의 분획은 이 분획의 디하이드로젼으로 변화하여, 특정 하위-분획은 금속 안으로 침투한다. 금속 표면이 충분한 두께, 예를 들어 1 밀리미터보다 큰 경우, 금속 표면으로 들어가는 수소는 농도 구배에 기반하여 복잡한 유동 패턴으로 확산한다. 수소 유동의 일부는 내부 챔버 (317)쪽으로 방향전환된다.

[0038] 수소 유동 센서 (350), 예컨대 내부 챔버 (317) 안으로 방향전환된 수소 유동을 검출하도록 동작하는 수소 유동 센서가 내부 챔버 (317) 내에 배치된다. 일부 구현예에서, 상업적으로 입수가능한 수소 유동 프로브가 이용된다. 적합한 수소 유동 프로브의 예는 영국 캠브리지의 IonScience에 의해 제조된 Hydrosteel 6000 기기이다. 수소 유동 센서는 대략 1 pl/㎠/s을 검출하기에 충분한 민감성을 갖도록 선택된다. 구체적으로 Hydrosteel 6000 기기 (391) 및 수반하는 가스 도관 (392)을 포함하는 도 3A, 3B에 따른 장치의 실행의 도면이 도 3E에 도시되어 있다.

[0039] 도 3C 및 3D는 상이한 기하학적 배치형태를 갖는 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도 및 측면 단면도를 묘사한다. 장치 (360)는 벽 (375)에 의해 제1 및 제2 챔버 (370, 372)로 분할되는 단일 케이싱 (365)을 포함한다. 케이싱 (360)은 제1 및 제2 챔버 (370, 372)와 같이 형태가 직사각형이다. 이 구현예에서, 상대 전극 (377) 및 선택적인 기준 전극 (378) (도 3A, 3B의 제1 구현예에 유사할 수 있음)이 제2 챔버 (372)에 배치된다. 제2 챔버 (372)는 전해질 용액 (380)으로 채워진다. 전해질 용액 (380)은 금속 구조 (320)의 표면과 직접적으로 접촉한다. 가스 배출구 포트 (384)르르 포함하는 수소 유동 센서 (382)는 제1 챔버 (370)를 향해 방향전환된 수소 유동 스트림을 수용하도록 제1 챔버 (370)의 바닥에 배치된다. 갈바노스태트 (385) (또는 대안적으로, 간단한 DC 전력 공급장치)는 도 3A 및 3B의 구현예에서와 같이 금속 표면 (320), 상대 전극 (377) 및 기준 (378)에 커플링된다. 갈바노스태트 (385)는 전해질에서 수소 원자의 생성을 유도하고 그런 다음 금속 표면 (320)으로 확산하는 충전 전류를 생성한다. 덮개 (387)는 제1 및 제2 챔버 (370, 372)에 합치하고 이를 덮고, 가스 배출구 포트 (384)에 대한 제1 개구 (388) 및 상대 전극 (377) 및 기준 전극 (378)의 납을

통과시키기 위한 추가의 개구들 (389, 390)을 포함한다.

[0040] 일반적으로, 도 3A-3D의 장치는 다양한 상업적으로 입수가능한 수소 유동 센서와 함께 사용되도록 적응가능하고, 챔버의 기하학적 디자인은 특정한 적용에서 원하는 수소 유동 센서의 특성에 맞게 구성될 수 있다. 예를 들어, 도 3F는 수소 유동 센서 대신에 이온 펌프 (393)에 대한 유입구를 포함하는 도 3A, 3B에 따른 장치의 실행의 도면이다. 이온 펌프 (도 3F에 도시되지 않음)는 진공을 생성하고 진공을 유지하는데 필요한 전류는 수소 유동의 표지를 제공한다.

[0041] 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 추가의 구현예가 도 3G, 3H 및 3I에 도시되어 있다. 도 3G에 도시된 장치는 금속 표면상의 충전 및 산화 전지의 완전한 밀봉을 보장하기 위해 포함되는 밀봉 요소 (396)의 첨가를 제외하고는 도 3B의 장치 (300)와 동일하다. 밀봉 요소 (396)는 시험되는 구조에 대해 장치에 전지를 기계적으로 고정하기 위한 자석으로 (도시된 바와 같음), 또는 작은 구조에 대해, 스트랩으로서 시행될 수 있다. 도 3H는 외부 케이싱과 내부 케이싱 사이에 정렬을 보장하기 위해 사용된 정렬 요소의 첨가를 갖는 도 3A, 3B의 장치 (300)에 또한 동일한 또 다른 구현예의 단면도이다. 묘사된 실행에서, 정렬 요소는 내부 케이싱과 외부 케이싱 사이의 상대적 이동을 방지할 수 있는, 예를 들어 리브 (399)를 갖는 중공 환상 인서트를 포함할 수 있다. 또 다른 실행에서, 정렬 요소는 덮개 (도시되지 않음)에 그루브를 포함할 수 있다.

[0042] 작동시에, 시험되는 금속 구조가 비-금속 코팅을 포함하는 경우, 코팅은 적어도 장치의 충전 표면과 금속 표면 사이에 직접 접촉을 허용하도록 제거된다. 그러나, 금속 표면과 코팅 사이의 계면과 코팅 자체가 수소 투과성인 경우, 코팅은 구조 표면상의 산화 표면 부분 영역으로부터 제거될 필요가 없다. 임의의 이러한 예비 준비 후에, 장치는 먼저 금속 구조의 표면상에 설치된다. 전해질은 그 다음 외부 챔버에 첨가된다. 전력 공급장치의 음극은 금속 구조 (작동 전극)에, 양극은 상대 전극에 연결된다. 기준 전극은 갈바노스태트에 연결된다. 상대 전극 사이에 정전류가 그 다음 인가된다. 수소 유동 센서는 내부 챔버 내에서 시간에 따라 변화하는 (과도전류) 수소 유동을 측정하는 데 사용된다. 그런 다음 측정된 수소 유동 과도전류로부터 금속의 수소 확산성을 유도하기 위해 적합한 방법이 이용된다.

[0043] 도 3A, 3B의 장치 (300)로 수행된 실험은 장치가 낮은 전류 밀도에서도 높은 수소 유동을 검출할 수 있음을 나타낸다. 하나의 이러한 실험 동안 경시적으로 취한 수소 유동의 그래프가 도 3J에 도시되어 있다. 검출된 수소 유동의 높은 수율은 모델링을 더 단순하게 하고 덜 민감한 수소 유동 센서를 장치에 사용할 수 있게 한다. 도면에 도시된 바와 같이, 시험은 최종 정상 상태 전류에 도달하기 위해 연장된 기간 (예를 들어, 약 25-30 시간)에 걸쳐 수행될 수 있다.

[0044] 상기에 기재된 수소 유동 센서 (프로브)를 포함하는 장치의 구현예는 다수의 이점 및 장점을 갖는다. 본 장치는 장비에 대한 손상 없이 현장에서 금속 장비의 수소 확산 계수 (D_H)를 결정하는 데 사용될 수 있다. 장치의 적용은 표면 준비가 거의 필요하지 않으며 고가의 팔라듐 포일 또는 코팅을 사용할 필요가 없다. 나아가, 장치의 구현예는 다른 수소 유동 측정 기술 및 현존하는 상업적 장치와 조합될 수 있다. 전술한 바와 같이, 충전 전지에서 상대 전극에 대해 백금의 사용은 필수적이지 않다. 대안적인 전극, 예컨대 탄소 전극이 이들이 충전 전지의 전해질 용액과 반응하지 않는 한 사용될 수 있다.

[0045] 전기화학적 프로브 구현예

[0046] 도 4A는 본 명세서에 개시된 원리에 따른 D_H의 비-파괴적 측정을 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도이고 도 4B는 측면 단면도이다. 시험되는 금속의 표면상에 설치된 장치 (400)를 도시하는 도 4B를 참조하면, 장치 (400)는 2개의 전기화학 전지, 충전 전지 (410) 및 산화 전지 (420)를 포함한다. 충전 전지 (410) 전지는 내부 케이싱 (412) 내에 둘러싸인 내부 챔버 (411)에 배치된다. 내부 케이싱은 차례로 외부 케이싱 (414) 내에 배치된다. 외부 챔버 (415)는 내부 케이싱 (412)과 외부 케이싱 (414) 사이에 배치된다. 외부 케이싱 (414)과 내부 케이싱 (412) 둘 모두는 중 산성 전해질 (예를 들어, 3.5 내지 4.5의 범위인 pH의 전해질)에 대해 또한 내약품성인 전기 절연성 물질로 제조된다. 이들 자격을 충족하는 예시적인 물질은 중합체 화합물 예컨대 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리메틸-메타크릴레이트 (PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리테트라플루오로-에틸렌(PFTE), 폴리이미드 11 (PA 11) 및 폴리에테르-에테르케톤 (PEEK)을 포함한다. 도 4B의 구현예에서 내부 및 외부 케이싱 (412, 414)은 중공이고, 비록 다른 배치형태도 사용될 수 있지만, 원통형 형태로 될 수 있다. 시험되는 금속의 표면상에 설치될 때, 내부 케이싱 (412)은 외부 케이싱 (414) 내에 동심성으로 배치되는 것이 바람직하다. 내부 챔버 (411)는 시험되는 금속 구조의 외부 표면 (430)과 직접 접촉하는 전해질 용액 (416)을 함유한다. 전해질 (416)과 금속 표면 (430) 사이의 계면은 "충전 표면"으로 지칭된다. 수소 충전의 표

적 수준 및 수행된 수소 투과 측정의 기간에 의존하여 다양한 전해질 용액이 이용될 수 있다. 완충액은 측정 전반에 걸쳐 일정한 pH를 유지하기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 용액은 0.1/1M 수산화나트륨, 3.5% 염화나트륨 및 0.1M 황산 용액을 포함한다.

[0047] 충전 전지의 캐소드로서 기능하는 상대 전극 (417) 및 정확한 전압 측정에 사용되는 선택적인 기준 전극 (418)이 전해질 (416)에 배치된다. 일부 실행에서, 상대 전극 (417)은 표준 전기화학 전지에서 사용된 것들에 유사한 백금 메쉬이다. 기준 전극 (418)은 표준 칼로멜 전극으로서 시행될 수 있다. 내부 챔버 (411) 내에 전해질 (416)을 함유하기 위해, O-고리 (419)가 내부 케이싱 (412)의 하부에 결합되고, O-고리 (419)는 그루브 (도시되지않음)에 삽입됨으로써 외부 케이싱 (414)의 하부에 결합된다. 정전류를 제공하도록 동작가능한 전기 DC 전원 공급장치 (440)는 음극 단자에서 금속 표면 (430)에, 양극 단자에서 상대 전극 (417)에, 그리고 기준 전극이 이용되는 구현예에서는, 중성 단자에서 기준 전극 (418)에 연결된다. 전원 공급장치 (440)는 금속 표면 (430)과 상대 전극 (417) 사이의 전위차를 발생시켜 이온 전류를 유도하고, 또한 금속 표면에서 물 분자의 특정 양의 가수 분해를 야기한다. 수소 원자의 분획은 디하이드로젼으로 변화하여, 이 분획의 하위-분획은 금속 안으로 침투/확산한다.

[0048] 산화 전지 (420)는 장치 (400)의 외부 챔버 (415)에 배치된다. 산화 전지 (420)는 외부 챔버 (415) 내에 배치된 상대 전극 (421) 및 기준 전극 (422)을 포함한다. 상대 전극 (421) 및 기준 전극 (422)은 각각 상대 전극 (417) 및 기준 전극 (418)에 대해 사용된 것들과 유사한 물질을 사용하여 시행될 수 있다. 외부 챔버 (415)는 "산화 표면"에서 금속 표면 (430)과 직접적으로 접촉하는 전해질 용액 (423)으로 채워진다. 전해질 용액 (423)은 충전 전지 (410)의 전해질 (416)과 동일한 특성을 가질 수 있지만 반드시 그럴 필요는 없다. 일부 실행에서, 0.1/1M 수산화나트륨 용액이 전해질 (423)에 사용될 수 있지만, 광범위한 다른 용액이 사용될 수 있다. 외부 챔버 (415) 내에 전해질 (423)을 함유하기 위해, O-고리 (424)가 외부 케이싱 (414)의 하부에 결합된다. 일정한 전압 (전압공급원 방식)을 제공하도록 작동가능한 전력 공급장치 (445)는 양성 단자에서 금속 표면 (430)에, 음성 단자에서 상대 전극 (421)에, 그리고 중성 단자에서 기준 전극 (422)에 그루브 (도시되지않음)에 삽입함에 의해 연결된다.

[0049] 바람직하게 팔라듐으로 만들어진 코팅 (450)은 산화 전지 (420)의 전해질 (423)과 접촉하는 금속의 산화 표면상에 침착된다. 코팅 (450)은 산화 표면에 도달하는 수소 원자의 산화를 촉진한다. 코팅은 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 방식으로 제조될 수 있다. 덮개 (460)는 내부 챔버 (411) 및 외부 챔버 (415) 둘 모두에 합치되고 그 위에 끼워진다. 도 4A를 참고하면, 덮개 (460)는 덮개가 상대 전극 (417)과 기준 전극 (418)을 전력 공급장치 (440)에 결합하도록 전기적 리드를 허용하도록 내부 챔버 (411) 위에 원위치에 있을 때 위치되는 제1 쌍의 개구들 (461, 462)을 포함한다. 유사하게, 덮개 (460)는 상대 전극 (421)과 기준 전극 (422)을 전력 공급장치 (445)에 결합하도록 전기적 리드를 허용하도록 제2 쌍의 개구들 (463, 464)을 포함한다.

[0050] 도 4C 및 4D는 충전 전지와 산화 전지의 위치가 스위칭된 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 또 다른 구현예의 상부 단면도 및 측면 단면도를 묘사한다. 도 4D를 참고로 하면, 장치 (470)는 2개의 전기화학 전지, 산화 전지 (475) 및 충전 전지 (485)를 포함한다. 산화 전지 (475)는 내부 케이싱 (472) 내에 둘러싸인 내부 챔버 (471)에 배치된다. 내부 케이싱 (472)은 차례로 외부 케이싱 (474) 내에 배치된다. 충전 전지 (485)는 내부 케이싱 (472)과 외부 케이싱 (474) 사이에 배치된 외부 챔버 (476)에 배치된다. 내부 케이싱 (472) 및 외부 케이싱 (474) 둘 모두는 도 4A 및 4B의 장치와 관련하여 상기에 기재된 것들과 같은 중 산성 전해질에 대해 또한 내약품성인 전기 절연성 물질로 제조된다.

[0051] 산화 전지를 포함하는 내부 챔버 (475)는 시험되는 금속 구조의 외부 표면 (490)과 직접 접촉하는 전해질 용액 (477)을 함유한다. 일부 실행에서, 0.1/1M 수산화나트륨 용액이 전해질 (477)에 사용될 수 있지만, 광범위한 다른 용액이 사용될 수 있다. 내부 케이싱 (472)의 하부는 전해질 (477)의 누출을 방지하기 위해 O-고리 (481)와 같은 밀봉 요소를 포함하거나 이에 커플링될 수 있다. 전해질 (477)과 금속 표면 (490) 사이의 계면은 이 구현예에서 산화 표면이다. 바람직하게는 팔라듐으로 만들어진 코팅 (484)은 산화 전지 (475)의 전해질 (477)과 접촉하는 금속의 산화 표면상에 침착된다. 상대 전극 (478) 및 기준 전극 (479)은 전해질 용액 (477) 내에 배치된다. 정전압 공급원으로서 동작가능한 전력 공급장치 (495)는 양극 단자에서 금속 표면 (490)에 커플링되고, 음극 단자에서 상대 전극 (478)에 커플링되고 그리고 중성 단자에서 기준 전극 (479)에 커플링된다. 충전 전지를 포함하는 외부 챔버 (485)는 또한 도 4A, 4B와 관련하여 상기에 기재된 충전 전지에 사용된 용액에 유사할 수 있는 전해질 용액 (486)을 포함한다. 외부 케이싱 (474)의 하부는 전해질 (486)의 누출을 방지하기 위해 O-고리 (482)와 같은 밀봉 요소를 포함하거나 이에 커플링될 수 있다. 전해질 (486)과 금속 표면 (490) 사이의 계면은 이 구현예에서 충전 표면이다. 상대 전극 (487) 및 기준 전극 (488) (선택적임)은 전해질 용액 (486)에 배치된

다. 정전류 공급원으로서 작동가능한 전력 공급장치 (497)는 양극 단자에서 금속 표면 (490)에, 음극 단자에서 상대 전극 (487)에, 그리고 선택적으로, 중성 단자에서 기준 전극 (488)에 연결된다. 덮개 (483)는 내부 챔버 (471) 및 외부 챔버 (476) 둘 모두에 합치되고 그 위에 끼워지고 장치 (470)의 전극으로 전기적 리드를 위한 개구들 (도시되지 않음)을 포함한다.

[0052] 묘사된 구현예에서 전력 공급장치들 (440, 445, 495, 497)은 정확한 수소 검출을 달성하기 위해 각각의 인가 전류 및 전압을 수정할 수 있는 컴퓨팅 장치 (도시되지 않음)에 커플링되고 이에 의해 제어됨에 유의한다.

[0053] 본 발명에 따른 수소 확산성을 측정하기 위한 장치의 추가의 구현예가 도 4E 및 4F에 도시되어 있다. 장치 (491)는 상기 도 3C 및 3D에 도시된 장치와 배치형태가 유사하고 (즉, 직사각형 및 이중-챔버임), 상기 장치 (491)는 충전 전지 (492)와 산화 전지 (493) 둘 모두를 포함한다는 점에서 차이가 있다. 달리, 도 4E 및 4F의 장치는 도 4A-4D와 관련하여 기재된 다른 전기화학 전지 구현예에 유사하다. 도 4G에 도시된 수소 확산성을 측정하기 위한 장치 (498)의 또 다른 구현예는 금속 표면상의 충전 및 산화 전지의 완전한 밀봉을 보장하기 위해 포함된 밀봉 요소 (499)의 첨가를 제외하고는 도 4B의 장치 (300)와 동일하다. 밀봉 요소 (499)는 시험되는 구조에 대해 장치에 전지를 기계적으로 고정하기 위해 자석으로, 또는 작은 구조에 대해, 스트랩으로서 시행될 수 있다.

[0054] 작동시에, 시험되는 금속 구조가 비-금속 코팅을 포함하는 경우, 코팅은 제거된다. 이러한 예비 준비 후에, 장치는 먼저 금속 구조의 표면상에 설치된다. 전해질은 그 다음 산화 전지에 첨가된다. 작동 전극의 산화 표면과 산화 전지의 기준 전극 사이의 전압은 그런 다음 정전압 모드로 구성된 전력 공급장치를 사용하여 대략 +300mV로 설정된다. 산화 전지에서 산화 전류 I_{ox}가 안정화되면, 전해질이 충전 전지에 첨가된다. 일정한 충전 전류는 그런 다음 갈바노스태트 모드로 구성된 전력 공급장치를 사용하여 설정된다. 일단 충전 전류가 개시되면, 수소 유동을 나타내는 산화 전지에서 산화 전류 (I_{ox})의 과도전류가 정상 상태에 도달할 때까지 모니터링다. 그런 다음 산화 전류의 과도전류로부터 금속의 수소 확산성을 유도하기 위해 적합한 방법이 이용된다.

[0055] 수소 확산성을 결정하는 방법

[0056] 1-차원 확산 근사치 하에서 개발된 표준 시간 지연 방법은 다-차원 수소 스트림에 대한 D_H를 결정하는데 사용될 수 없기 때문에, 본 발명은 D_H를 결정하기 위해 1) 직접적인 모의실험 방법 및 2) 모의실험된 마스터 그래프 방법 둘 모두를 제공한다.

[0057] 직접적인 모의실험 방법

[0058] 직접적인 모의실험 방법에서, 수소 확산 동력학이 명백한 확산성 D_H로 픽키안 확산 모델에 의해 근사치화된 최적화 문제는 상이한 값의 D_H (증분적 접근법)로 각각의 최적화 단계 (예를 들어 유한 요소를 사용함)에서 해결된다. 환언하면, 직접적인 모의실험 방법은 모든 단일 필드 측정 (또는 역 문제라고도 지칭함)에 대한 필드 결과를 시뮬레이션하고 가장 적합화한다. 직접적인 모의실험 방법은 이 방법에서 유한 원소 분석 기술을 사용할 수 있다. 이 반복적인 모의실험은 중단되고 수치로 모의실험된 투과 곡선과 실험적으로 측정된 곡선 사이에 최적의 적합이 얻어질 때 최적의 D_H가 도달된다.

[0059] 각각의 반복에서 해결되는 확산 모델은 방정식 4에 제공된다. 장치 디자인 및 서비스 조건에 의존하는 일련의 경계 조건 및 초기 조건은 방정식 4에 연관된다.

[0060] $$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \Delta^2 C = D_H \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \qquad (4)$$

[0061] 예를 들어, 도 3A, 3B 디자인의 장치 (300)와 연관된 경계 조건은 도 5에 도시되어 있다. 경계 조건은 수소 충전 농도 (C_0), 시험된 금속의 두께 (L), 충전 전지의 벽 두께 (L_{cc}), 충전 표면의 반경 (R_{ch}) (보다 일반적으로, 충전 표면의 크기), 및 산화 표면의 폭 (W_{ox})을 포함한다. 상기 경계 값 문제의 전형적인 해결책은 도 6에 예시되어 있으며, 이는 시료 두께에 걸친 수소 농도 C의 분포 및 수소 유동의 흐름 선을 예시한다.

[0062] 이 최적화에서, 충전 전지에 의해 제공된 수소 충전 농도 (C_0)에 대한 경계 값은 임의적이고, 산화 표면에서 정규화된 정상 상태 투과 유동의 값에 영향을 미치지 않는다. 이것은 도 7B와 도 7A의 비교에 의해 예시된다. 도 7A는 몇 개의 상이한 값의 C_0에 대해 경시적인 수소 유동 (투과)의 그래프이다. 나타낸 바와 같이, 정상 상태

투과는 다양한 값의 C_0에 대해 상이하다. 도 7B는 동일한 값의 C_0에 대해 경시적인 정규화된 수소 유동의 그래프이다. 식별될 수 있는 바와 같이, 도 7B는 정규화된 유동이 모든 값의 C_0에 대해 동일한 값으로 수렴함을 나타내는 단일 곡선을 도시한다. 환언하면, 최적화 문제는 실제 유동보다는 정규화된 유동을 고려하여 수행되어야 한다.

[0063] 모의실험된 마스터 그래프 방법

[0064] 모의실험된 마스터 그래프 방법에서, 일련의 "마스터 곡선"은 특정 장치 디자인에 대해 생성된다. 마스터 곡선은 그런 다음 측정된 투과 과도전류로부터 D_H의 값을 결정하기 위해 사용될 수 있다. 주어진 장치 디자인에 대해 일단 개발되면, 마스터 그래프는 특이적 디자인의 특징이 된다. 이 부문에서, 일련의 마스터 곡선은 도 4A, 4B의 장치 디자인으로부터 유래된다. 그러나, 동일한 방법론이 다른 장치 디자인에 대해 또한 적용될 수 있고, 하기 설명의 어느 것도 특이적 디자인으로 방법을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

[0065] 정의에 의하면, 마스터 곡선은 시험된 금속 표면의 두께, 금속의 수소 확산성의 값 및 수소 충전 농도뿐만 아니라 관련된 장치의 기하학적 치수와 무관하다. 이들 파라미터와 독립적인 마스터 곡선을 얻기 위해, 하기 절차가 수행된다. 먼저, 측정된 투과 과도전류 $J_{perm}(t)$에 영향을 미치는 모든 파라미터가 열거된다. 민감성 분석이 그런 다음 한번에 하나의 파라미터를 변경함에 의해 각각의 파라미터에 대해 수행되어 $\left(\frac{J_{perm}}{J_\infty}\right)$대 $\left(\tau = \frac{DH}{tL^2}\right)$의 플롯에 대한 각각의 파라미터의 영향을 결정한다. 만일 플롯 (일명 "정규화된 투과 과도전류 (NPT) 플롯")이 파라미터가 변화되는 동안 불변하는 경우, 상기 플롯은 마스터 곡선인 것으로 간주된다. 만일 플롯이 불변으로 남아있지 않은 경우, 그러면 x-축의 파라미터는 변화되고, 필요하면, 테스트 파라미터의 가변성에 대한 제한이 도입된다. 이 절차는 하기에 더 상세히 기재된다.

[0066] 도 8은 본 발명에 따른 표준 마스터 그래프를 사용하여 수소 확산성을 결정하기 위한 방법 (800)의 구현예의 흐름도이다. 이 흐름도는 도 4A 및 4B에 기재된 장치에 맞추어 지고, 일반적으로 시험된 특정한 파라미터는 그것의 물리적 파라미터를 포함하여 사용된 장치 디자인에 따라 변할 수 있다. 제1 단계 810에서, 투과 과도전류에 영향을 줄 수 있는 파라미터가 열거된다. 파라미터는 이 구현예에서 수소 충전 표면의 반경 (R_{ch}), 산화 표면의 폭 (W_{ox}), 시험된 금속 ("시료")의 두께 (L) 및 충전 전지의 벽 두께 (L_{cc})를 포함할 수 있다. 다음 단계 820에서, 각각의 파라미터는 기준 값으로 고정된다. 예시적인 기준 값의 표는 하기 표 2에 제공된다.

[0067] 표 2

파라미터	기준 값	변동 범위	단위
L	10	$[5-30]$	Mm
R_{ch}	L	$[0.5L-5L]$	Mm
W_{ox}	L	$[0.5L-5L]$	Mm
L_{cc}	$L/2$	$[0.5L-2L]$	Mm

[0068]

[0069] 단계 840에서, R_{ch}의 값 (충전 표면의 반경)은 모든 다른 파라미터를 일정하게 유지하면서 변동 범위 내의 상이한 값에 걸쳐 변화된다. 각각의 변동 증분에서, 단계 842에서, R_{ch} 값에 기반하여 매개변수 모의실험이 수행된다. R_{ch}를 다양화함에 의한 실험 모의실험의 결과가 도 11에 도시되어 있다. 이 가변성과 관련하여, R_{ch}의 값이 시료 두께로 또는 그 위로 증가될 때 (즉, $R_{ch} \geq L$), NPT 플롯은 R_{ch}의 추가의 증가에 대해 불변이 된다. 따라서, NPT는 $R_{ch} \geq L$인 경우 마스터 곡선으로 간주될 수 있다.

[0070] 단계 844에서, W_{ox} (산화 표면의 폭)의 값이 모든 다른 파라미터를 일정하게 유지하면서 변동 범위 내에서 상이한 값에 걸쳐 변화된다. 각각의 변동 증분에서, 단계 846에서, Wox 값에 기반하여 매개변수 모의실험이 수행된다. W_{ox}를 다양화함에 의한 실험 모의실험의 결과가 도 12에 도시되어 있다. Rch 파라미터와 마찬가지로, Wox가 시료 두께로 또는 그 위로 증가될 때 (즉, $W_{ox} \geq L$), NPT 플롯은 W_{ox}의 추가의 증가에 대해 불변이 된다. 따라서, NPT는 $W_{ox} \geq L$인 경우 마스터 곡선으로 간주될 수 있다.

[0071] 단계 848에서, L_{cc} (충전 전지의 벽 두께)의 값이 모든 다른 파라미터를 일정하게 유지하면서 변동 범위 내에서

상이한 값에 걸쳐 변화된다. 각각의 변동 증분에서, 단계 850에서, L_{cc} 값에 기반하여 매개변수 모의실험이 수행된다. L_{cc}를 다양화함에 의한 실험 모의실험의 결과가 도 13에 도시되어 있다. 도 13에서 나타난 바와 같이, NPT 플롯은 L_{cc}의 값에 대한 명확한 의존성을 나타낸다 (즉, 이것은 L_{cc}에 대해 불변이 아님). 이 의존성은 충전 전지의 폭이 수소가 산화 표면에 도달하기 위해 이동할 수 있는 최단 경로에 실질적인 영향을 미친다는 사실에 의해 설명될 수 있다.

[0072] 유사하게, 단계 852에서, L (금속 시료의 두께)의 값이 모든 다른 파라미터를 일정하게 유지하면서 변동 범위 내에서 상이한 값에 걸쳐 변화된다. 각각의 변동 증분에서, 단계 854에서, L 값에 기반하여 매개변수 모의실험이 수행된다. L_{cc}를 다양화함에 의한 실험 모의실험의 결과가 도 14에 도시되어 있다. 도 14는 NPT가 L에 관하여 또한 불변이 아니다는 것을 나타내고, 이것은 또한 수소 확산의 최단 경로에 영향을 준다.

[0073] L_{cc} 대 L의 비 (즉, L_{cc}/L)를 이용함으로써, NPT 플롯에 영향을 주는 2개의 변수는 마스터 곡선의 위치에 대한 단일 제어 파라미터로 전환될 수 있다. 조건 R_{ch}, $W_{ox} \geq L$인 경우, L_{cc}/L의 상이한 값에 대해 일련의 마스터 곡선이 생성될 수 있다. 도 4A, 4B의 장치 (400)에 대해, 일련의 수소 투과 마스터 곡선이 도 15에 도시되어 있다. 곡선의 표로 작성된 값이 표 3에 제시되어 있다.

[0074] 표 3

	L_{cc}/L						
τ	1/6	1/5	1/4	1/3	1/2	1	2
0.01	0.05	0.03	0.01	0	0	0	0
0.02	0.13	0.09	0.05	0.02	0	0	0
0.03	0.20	0.16	0.11	0.06	0.01	0	0
0.04	0.27	0.22	0.16	0.10	0.03	0	0
0.05	0.32	0.28	0.22	0.14	0.05	0	0
0.06	0.37	0.33	0.27	0.18	0.08	0	0
0.07	0.42	0.37	0.31	0.23	0.11	0.01	0
0.08	0.46	0.42	0.36	0.27	0.14	0.01	0
0.09	0.50	0.46	0.40	0.31	0.18	0.02	0
0.10	0.54	0.49	0.43	0.35	0.21	0.03	0
0.15	0.68	0.65	0.60	0.53	0.39	0.12	0
0.20	0.78	0.76	0.72	0.67	0.55	0.26	0.02
0.25	0.86	0.84	0.81	0.77	0.69	0.42	0.07
0.30	0.91	0.90	0.88	0.85	0.79	0.56	0.15
0.40	0.97	0.96	0.95	0.94	0.91	0.79	0.38
0.50	0.99	0.99	0.99	0.98	0.97	0.91	0.63
0.60	1	1	1	0.99	0.99	0.97	0.81
0.70	1	1	1	1	1	0.99	0.90
0.80	1	1	1	1	1	0.99	0.96
0.90	1	1	1	1	1	1	0.99
1.0	1	1	1	1	1	1	1

[0075]

[0076] 일부 구현예에서, Lcc의 모든 값에 대해 단일 마스터 곡선을 생성하기 위해 횡좌표 파라미터 ($\tau = \frac{D_H}{tL^2}$)에 대해 상이한 파라미터를 대체하는 것이 가능하다는 것이 인지된다. 그러나, ISO-17081의 표준 플롯과의 전체적인 일관성을 위해 횡좌표를 유지하는 것이 많은 사례에서 바람직하다.

[0077] 도 8로 돌아가서, 단계 855에서 마스터 곡선은 각각의 파라미터에 대해 조립된다 (불변인 이들 파라미터에 대해, NPT 플롯이 마스터 곡선으로 사용됨). 단계 860에서, 일단 마스터 곡선이 생성되면, 그것은 실험적으로 측정된 수소 유동 과도전류를 사용하여 D_H의 값을 결정하기 위해 사용될 수 있다. 마스터 곡선상의 임의의 지점이 사용될 수 있지만, $\frac{J_{perm}}{J_\infty}$ =0.63인 곡선상의 지점을 사용하는 것이 일반적이다. D_H는 그런 다음 하기 식으로부

터 계산될 수 있다

[0078] $$D_H = \frac{\tau_{lag} L^2}{t_{lag}}$$

[0079] 여기서 값 t_{lag}는 실험 측정으로부터 결정된다. τ_{lag} 의 값은 L_{cc}/L의 실험 값에 상응하는 마스터 곡선으로부터 직접적으로 결정된다. 상이한 마스터 곡선 (즉, 상이한 값의 L_{cc}/L)에 대해 τ_{lag}의 표로 작성된 값은 표 4에 나타나 있다. 본 방법은 그런 다음 단계 870에서 종료한다.

[0080] 표 4

[0081]

	L_{cc}/L						
	1/6	1/5	1/4	1/3	1/2	1	2
τ_{lag}	0.13	0.14	0.16	0.19	0.22	0.33	0.5

[0082] 개시된 장치 및 방법은 몇 가지 유리한 특징을 제공한다. 두드러지게는, 개시된 장치 및 방법은 장비가 작동하는 동안, 즉 금속 구조가 내부 압력 (후프 스트레스 등) 및 공정 온도를 거칠 때, 금속 장비의 수소 확산성의 결정을 제공한다.

[0083] 본 명세서에 개시된 방법 중 일부는 프로그래밍된 컴퓨터 시스템을 사용하여 시행되도록 의도된다. 그러한 방법을 예시하는 순서도 및 블록 선도는 명시된 논리적 기능(들)을 구현하기 위한 하나 이상의 실행 가능한 명령을 포함하는 모듈, 분절, 또는 코드의 일부를 나타낼 수 있다. 일부 대안적인 실행에서, 블록에서 언급된 기능은 도면에서 언급된 순서를 벗어나서 발생할 수 있음에 또한 유의해야 한다. 예를 들어, 연속으로 도시된 2개의 블록은 사실상 실질적으로 동시에 실행될 수 있거나, 또는 관련된 기능성에 의존하여 블록이 때때로 역순으로 실행될 수 있다. 블록 선도 및/또는 순서도 예시의 각각의 블록, 및 블록 선도 및/또는 순서도 예시에서 블록의 조합은 명시된 기능 또는 동작을 수행하는 특별한 목적의 하드웨어-기반 시스템, 또는 특별한 목적의 하드웨어와 컴퓨터 명령의 조합에 의해 시행될 수 있다는 것이 또한 인지될 것이다.

[0084] 본 명세서에 개시된 임의의 구조 및 기능적 세부사항은 시스템 및 방법을 제한하는 것으로 해석되지 않고, 당해 분야의 숙련가에게 방법을 실행하기 위한 하나 이상의 방식을 교시하기 위한 대표적인 구현예 및/또는 배열로서 제공된다는 것을 이해해야 한다.

[0085] 전술한 설명 중 많은 부분이 광자 물질을 주입하기 위한 시스템 및 방법에 관한 것이었지만, 본 명세서에 개시된 방법은 언급된 시나리오를 넘어서 시나리오, 상황 및 설정에서 다른 '스마트' 구조와 유사하게 전개될 수 있음을 이해해야 한다. 임의의 이러한 실행 및/또는 배치는 본 명세서에서 기재된 시스템 및 방법의 범위 내에 있음을 추가로 이해해야 한다.

[0086] 도면에서 유사한 숫자는 여러 도면을 통해 유사한 요소를 나타내고, 도면을 참조하여 기재되고 예시된 모든 성분 및/또는 단계가 모든 구현예 또는 배열에 필요한 것은 아님을 추가로 이해해야 한다.

[0087] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 구현예를 단지 설명하기 위한 목적이며 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다. 단수형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥상 달리 명확하게 나타내지 않는 한, 복수 형태를 또한 포함하는 것으로 의도된다. 본 명세서에서 사용될 때 용어들 "포함한다" 및/또는 "포함하는"은 언급된 특징, 정수, 단계, 작동, 요소 및/또는 성분의 존재를 명시하지만, 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 작동, 요소, 성분, 및/또는 이들의 군의 존재 또는 첨가를 배제하지는 않는 것으로 추가로 이해될 것이다.

[0088] 배향의 용어들은 본 명세서에서 단지 컨벤션 및 참조의 목적으로 사용되며 제한적인 것으로 해석되어서는 안된다. 그러나, 이들 용어들은 관찰자와 관련하여 사용될 수 있는 것으로 인식된다. 따라서, 어떠한 제한도 암시되거나 추론되지 않는다.

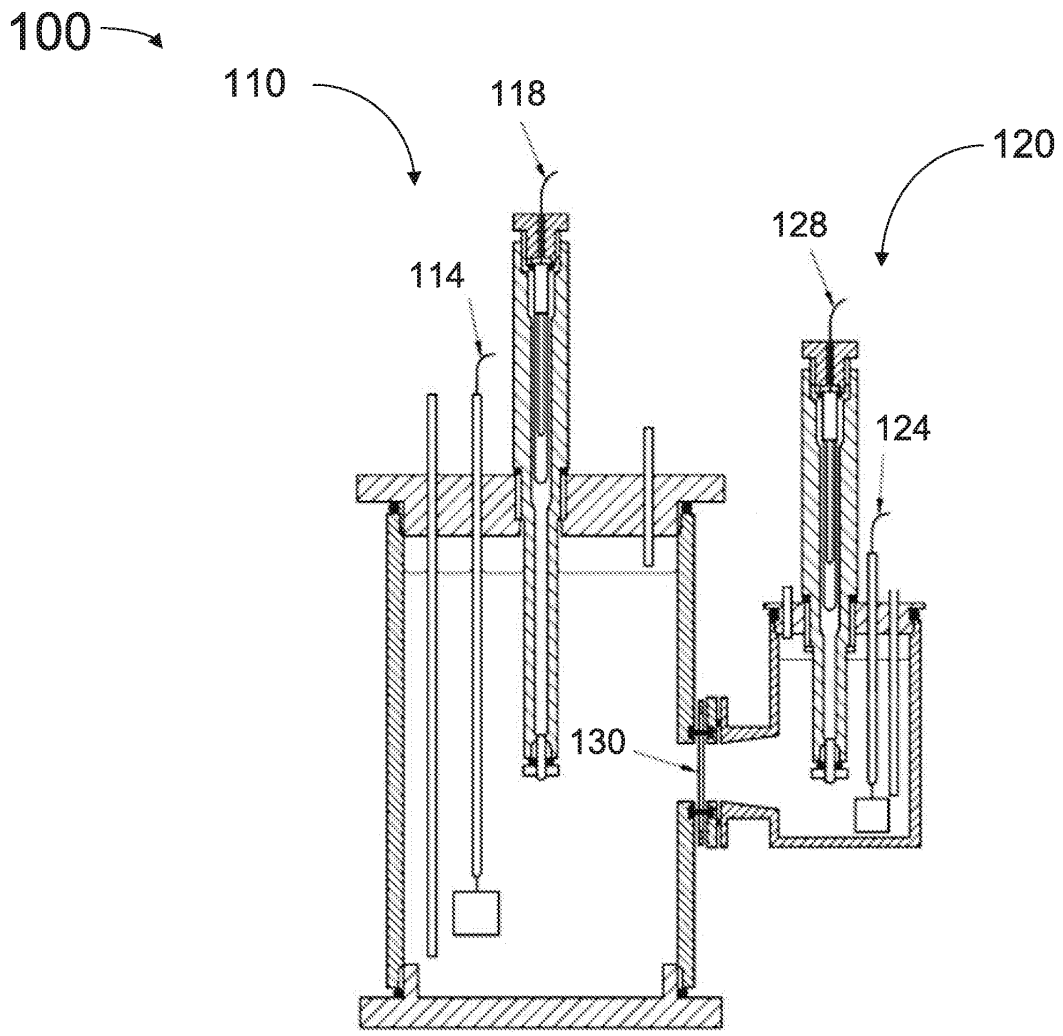
[0089] 또한, 본 명세서에 사용된 어법 및 용어는 설명의 목적을 위한 것이며 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 본 명세서에서 "포괄하는", "포함하는" 또는 "갖는", "함유하는", "관련하는" 및 그것의 변형의 사용은 그 이후에 열거된 항목 및 그것의 등가물뿐만 아니라 추가의 항목을 포괄하기 위한 것이다.

[0090] 본 발명은 예시적인 구현예와 관련하여 기재되었지만, 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변경이 이루어질 수 있고 그것의 요소에 대한 등가물이 치환될 수 있다는 것이 당해 분야의 숙련가에 의해 이해될 것이다.

또한, 본 발명의 필수적인 범위를 벗어나지 않으면서 특정 기기, 상황 또는 물질을 본 발명의 교시에 적응시키기 위해 많은 변형이 당해 분야의 숙련가에게 인정될 것이다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위해 고려된 최상의 방식으로 개시된 특정한 구현예에 제한되지 않고, 본 발명은 첨부된 청구항들의 범위 내에 속하는 모든 구현예를 포함할 것으로 의도된다.

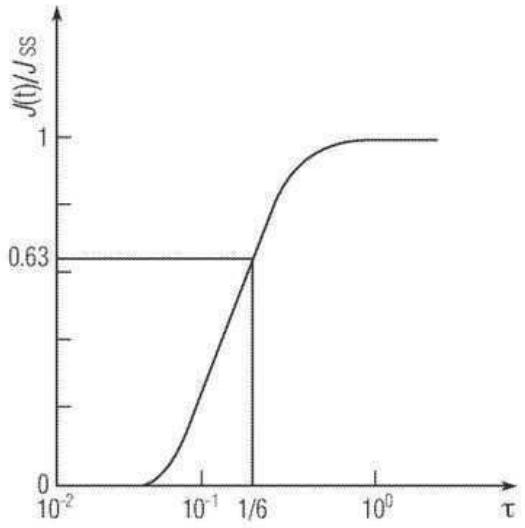
도면

도면1a



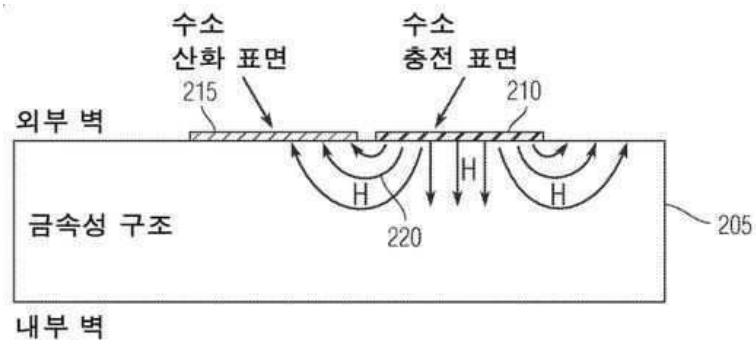
(종래 기술)

도면1b

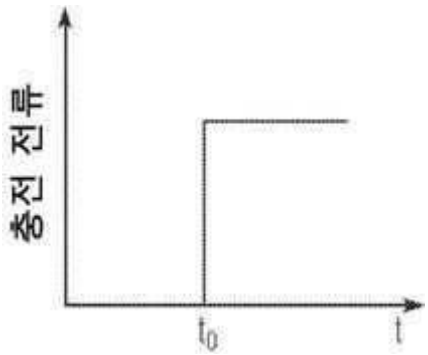


(종래 기술)

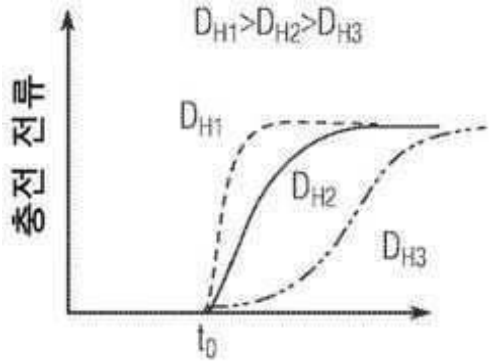
도면2a



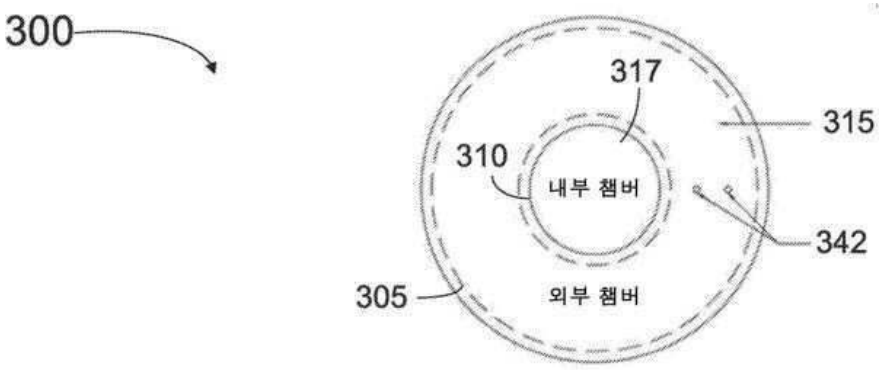
도면2b



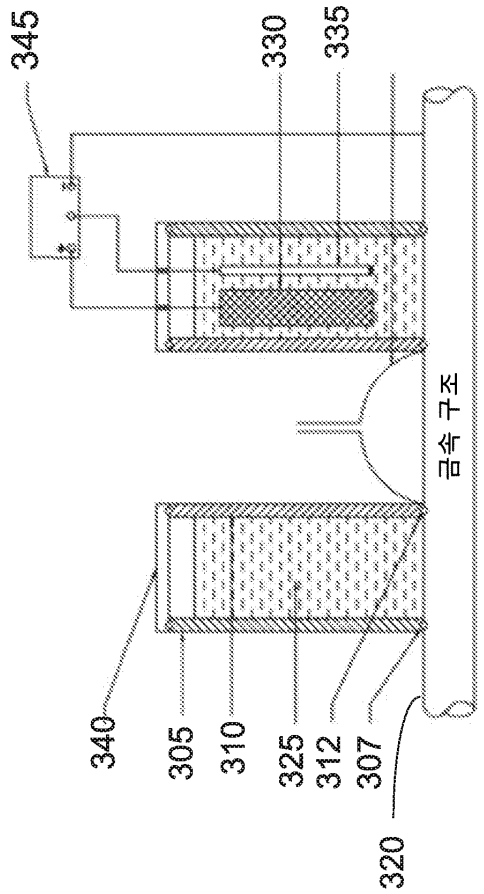
도면2c


$D_{H1}>D_{H2}>D_{H3}$
충전 전류
D_{H1}
D_{H2}
D_{H3}
t_0

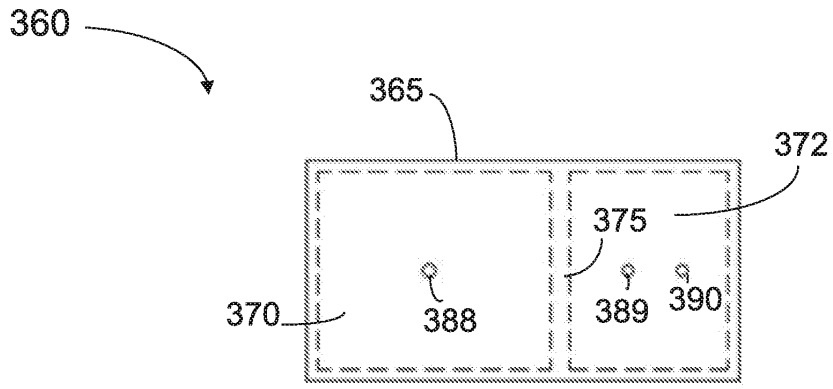
도면3a


300
317
315
310
내부 챔버
342
305
외부 챔버

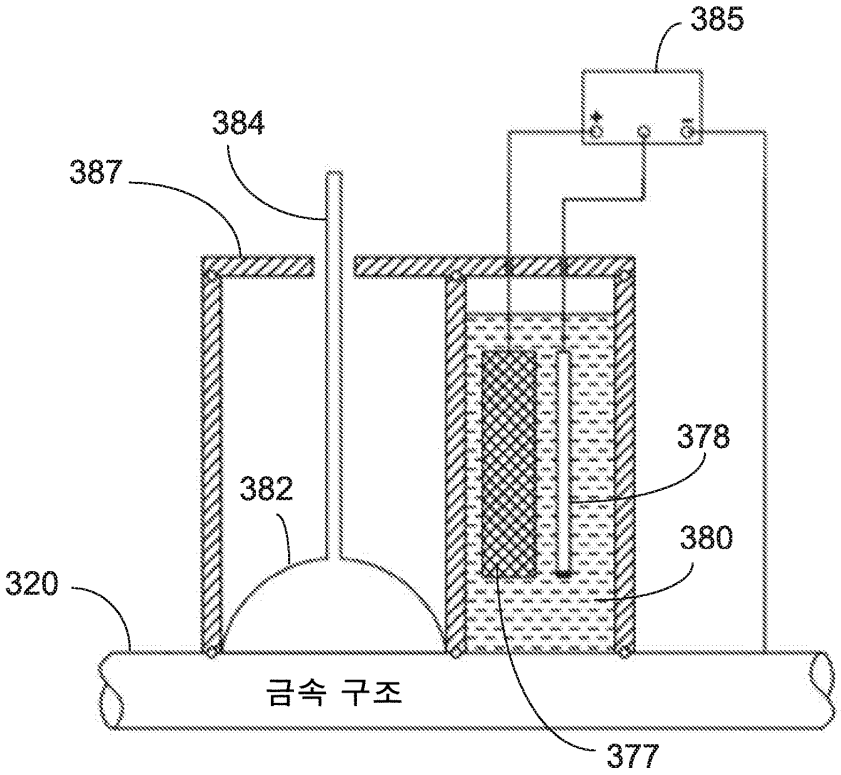
도면3b


345
330
335
금속 구조
340
305
310
325
312
307
320

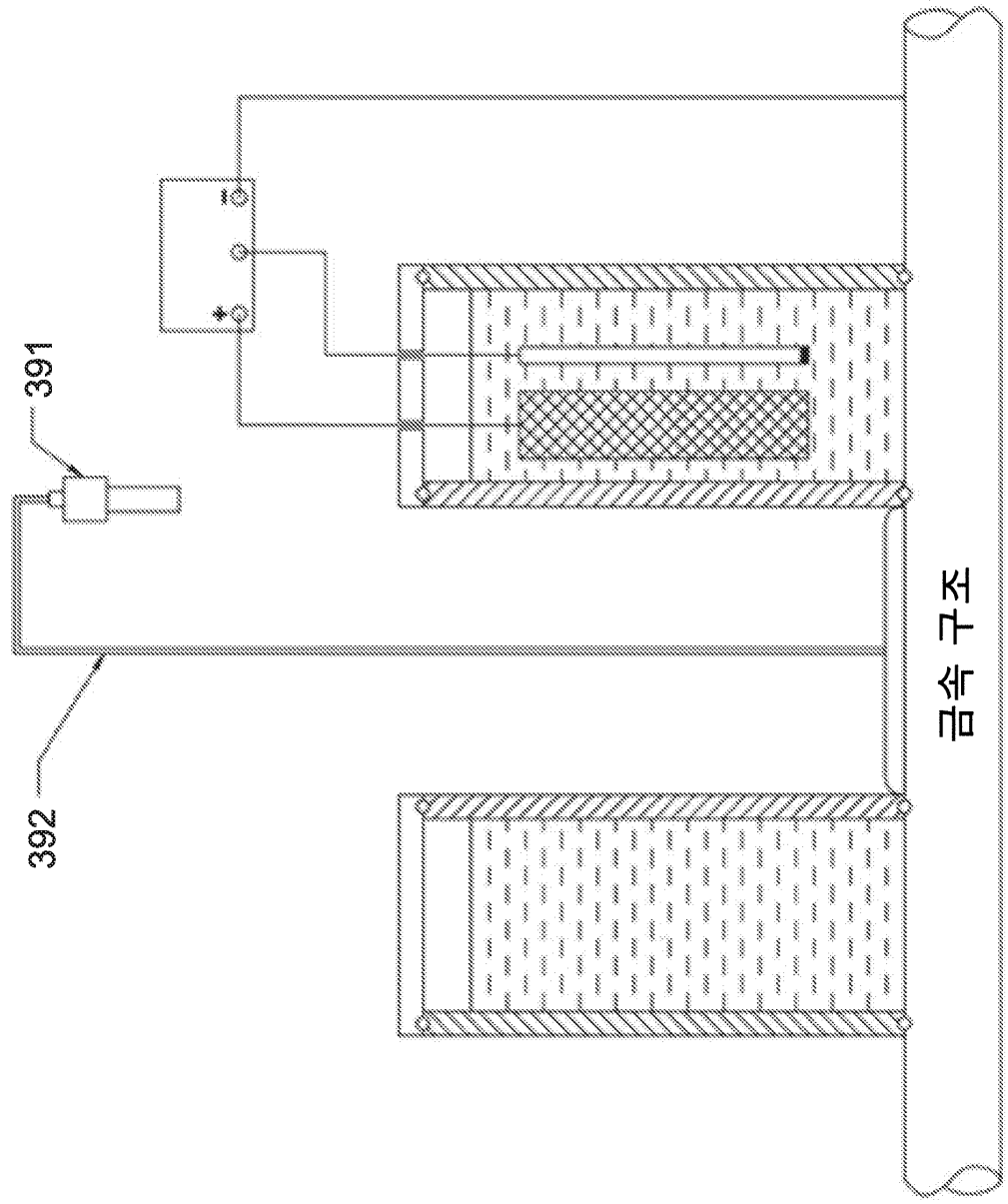
도면3c


360
365
372
375
370
388
389
390

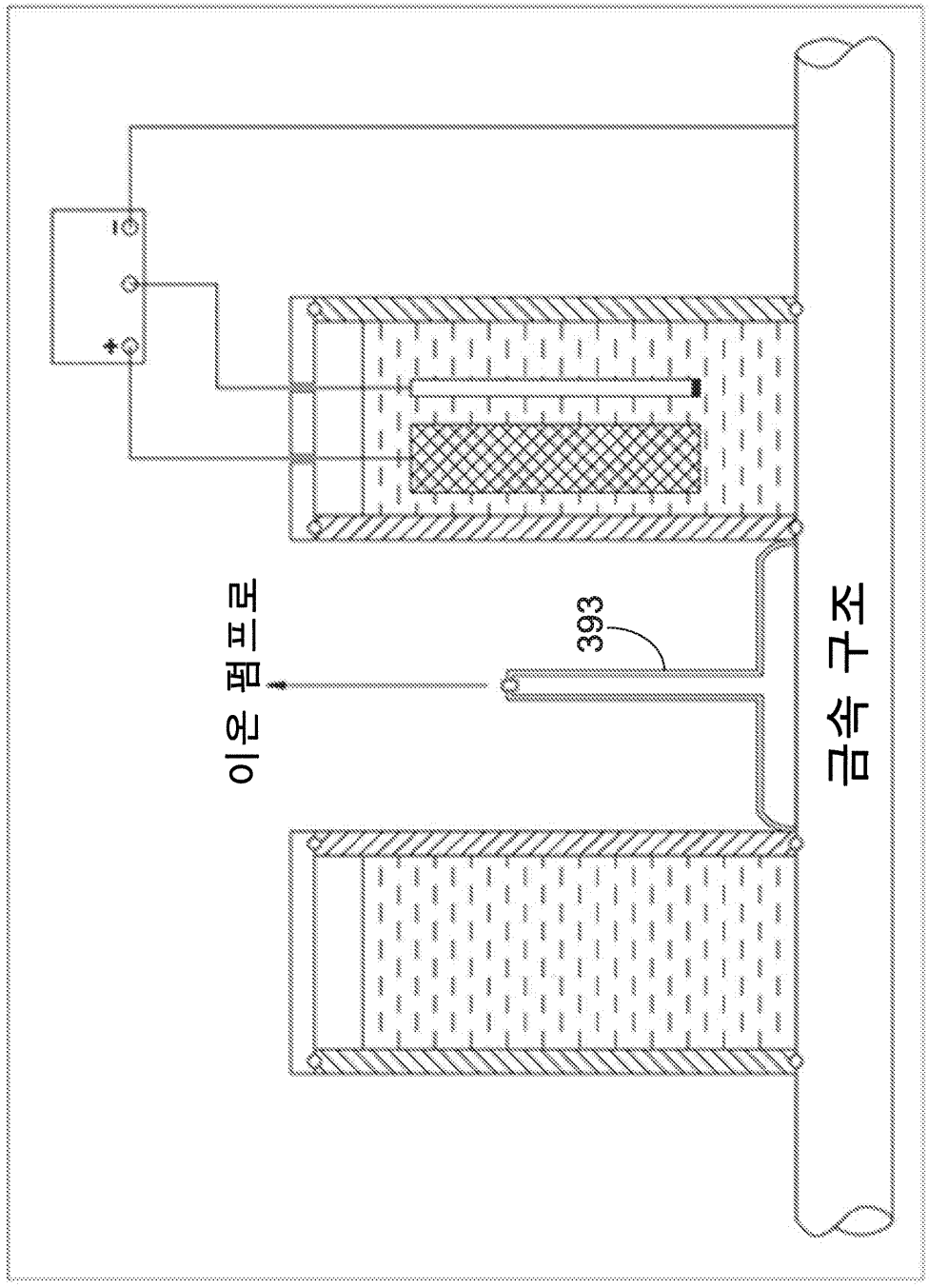
도면3d



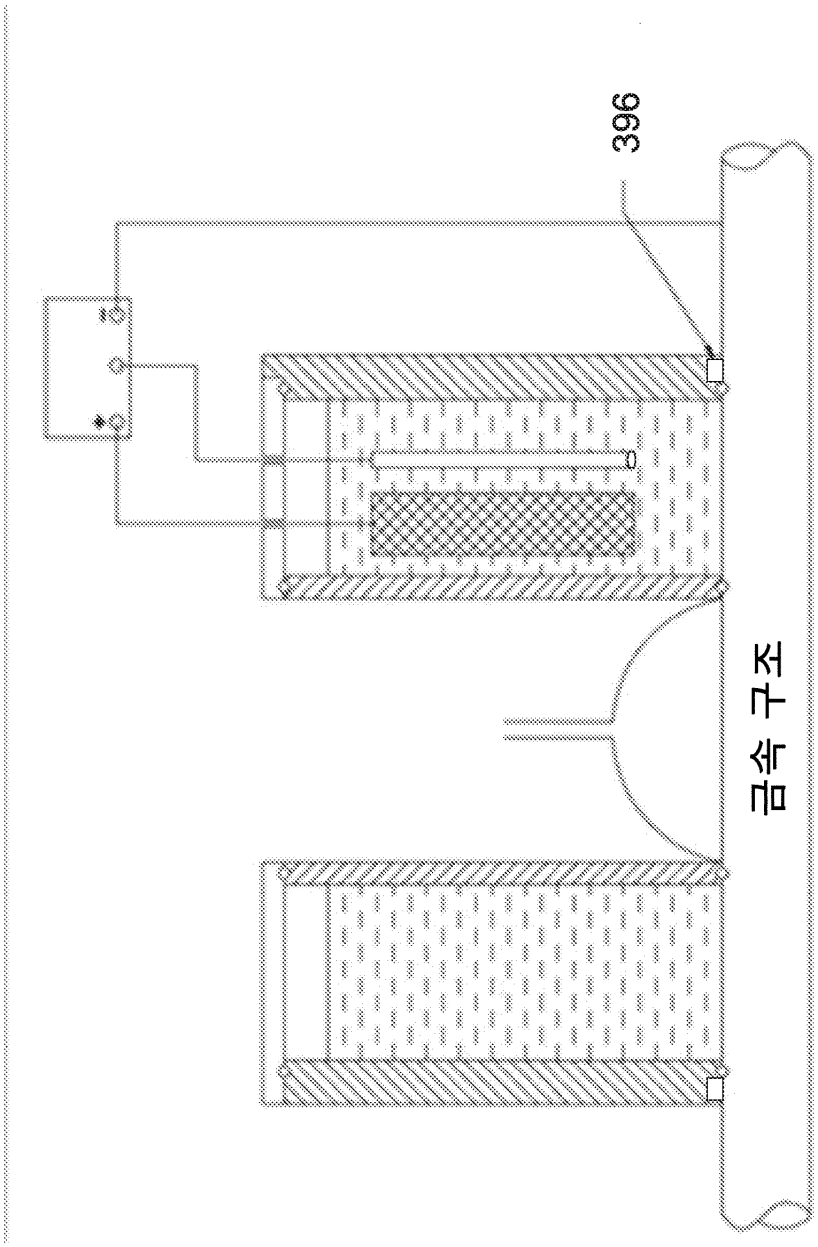
도면3e



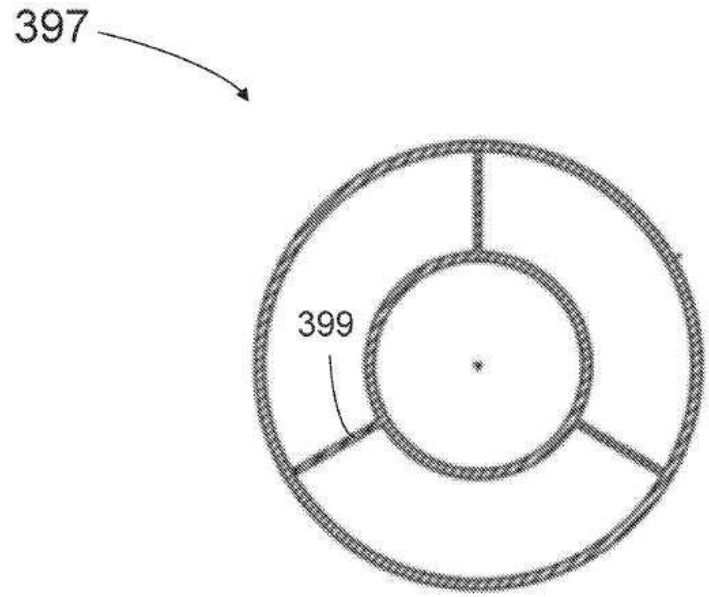
도면3f



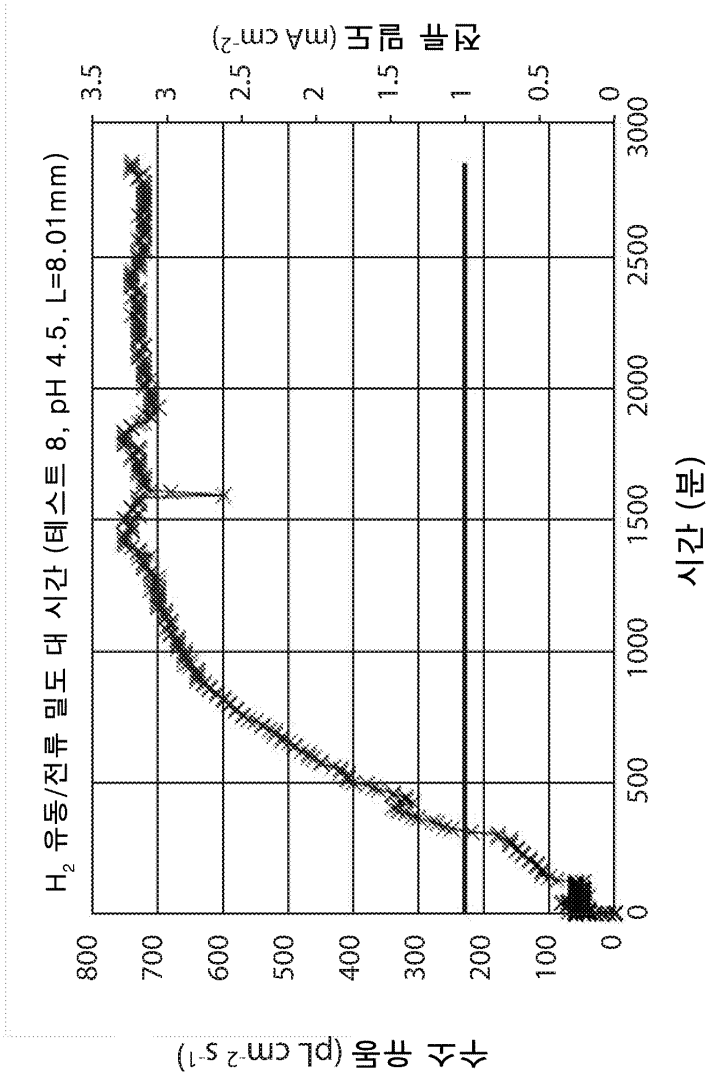
도면3g



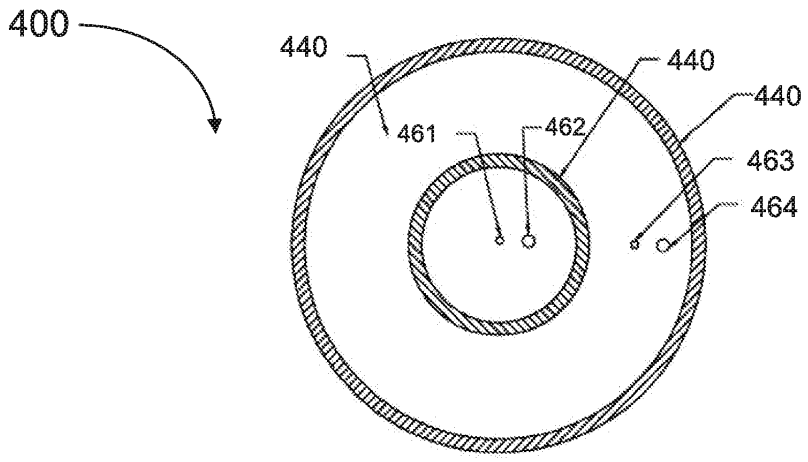
도면3h


397
399

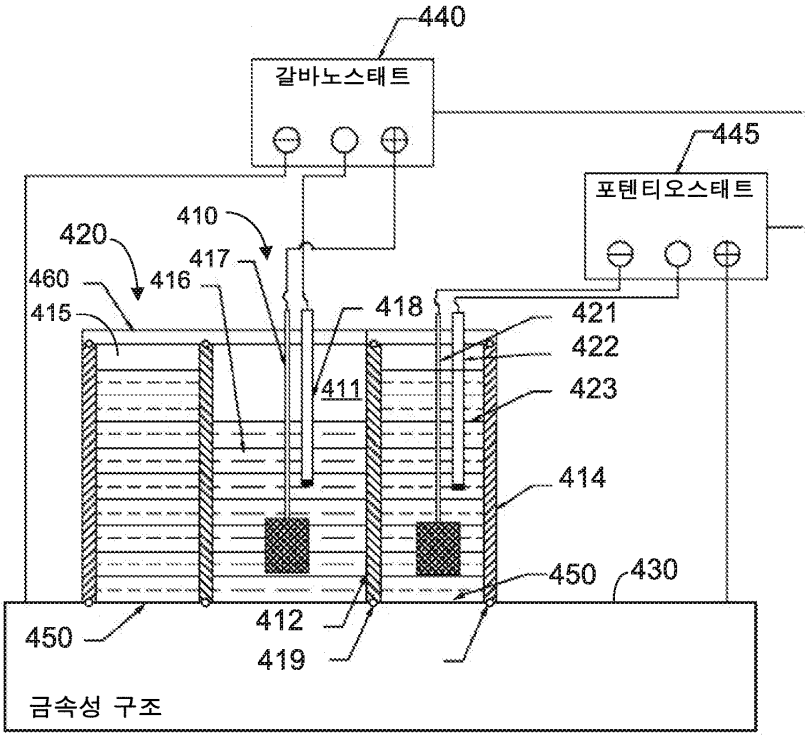
도면3i


H2 유동/전류 밀도 대 시간 (테스트 8, pH 4.5, L=8.01mm)
수소 유동 (pL cm-2 s-1)
전류 밀도 (mA cm-2)
시간 (분)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0

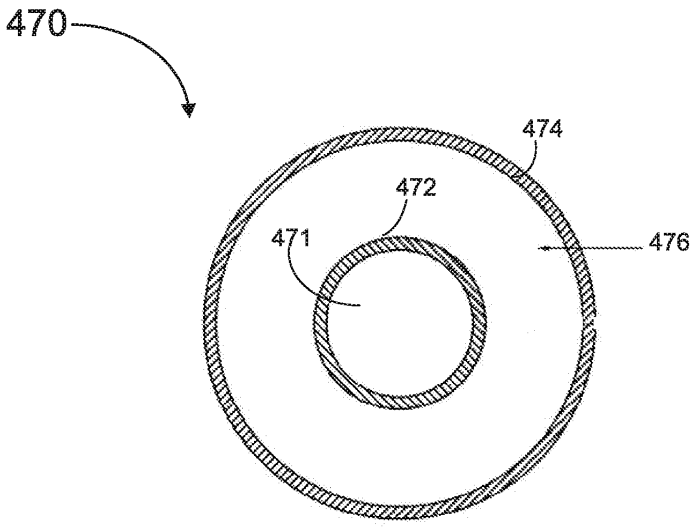
도면4a


400
440
440
440
461
462
463
464

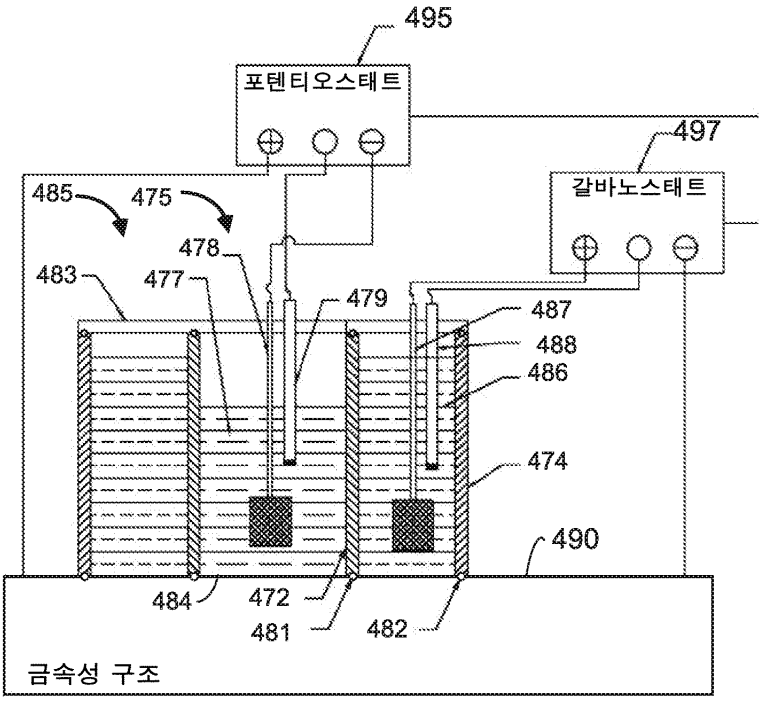
도면4b


440
갈바노스태트
445
포텐티오스태트
410
420
417
460
416
418
421
415
422
411
423
414
450
430
412
450
419
금속성 구조

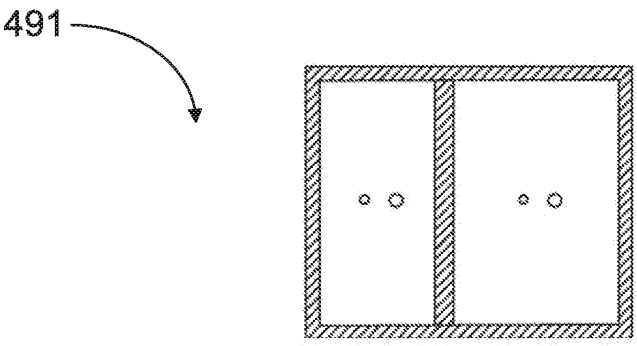
도면4c



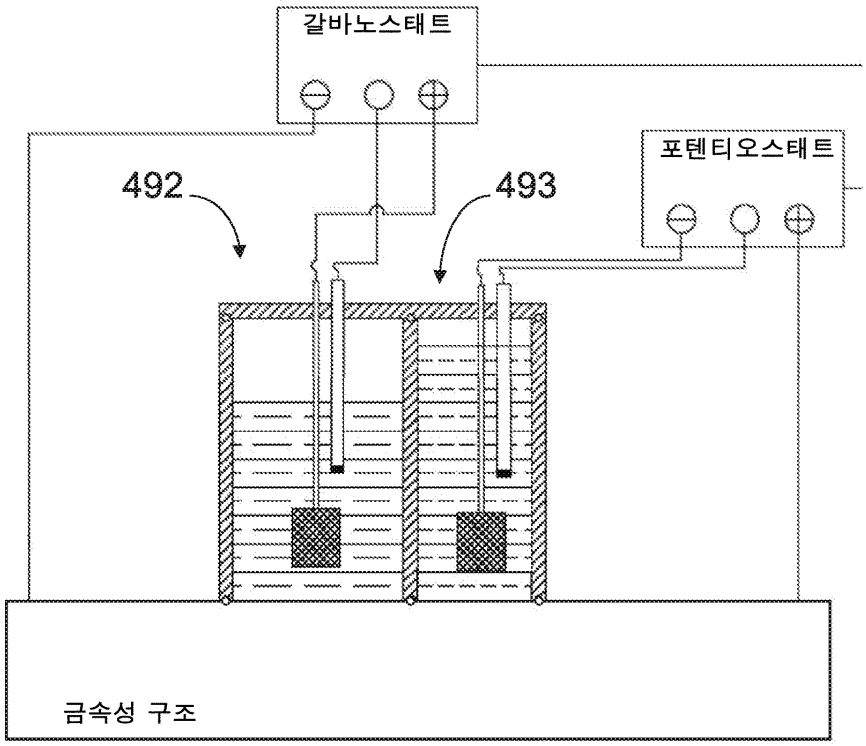
도면4d



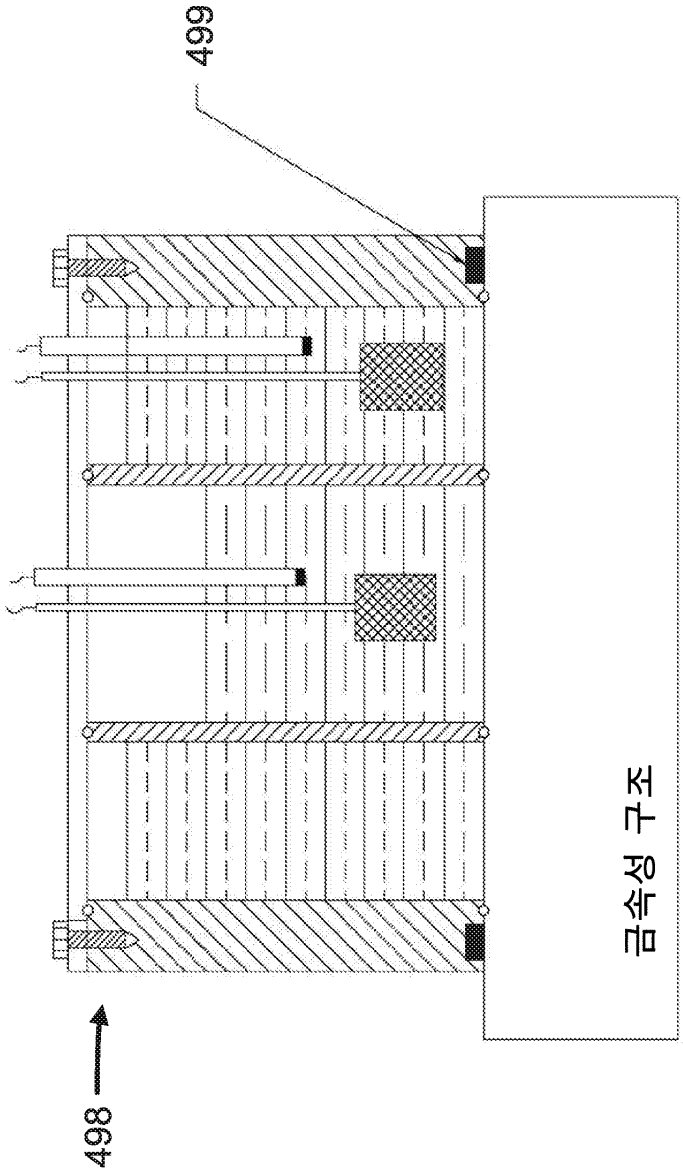
도면4e



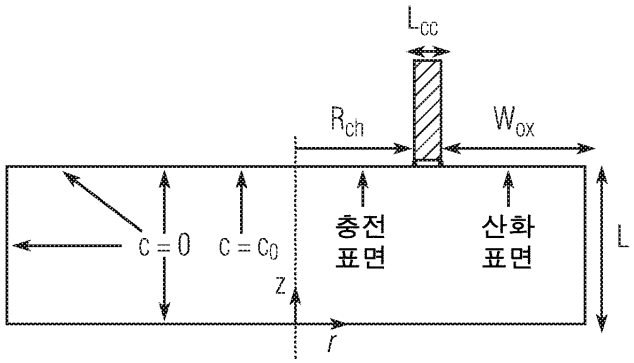
도면4f



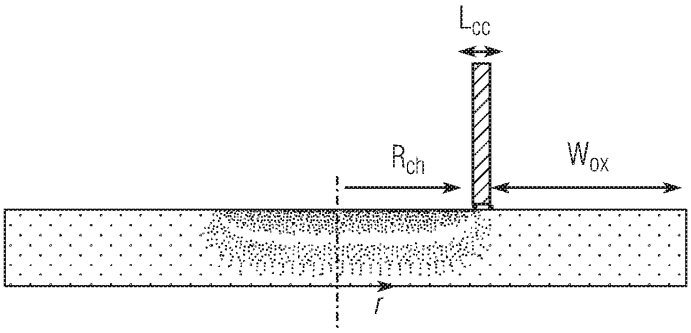
도면4g



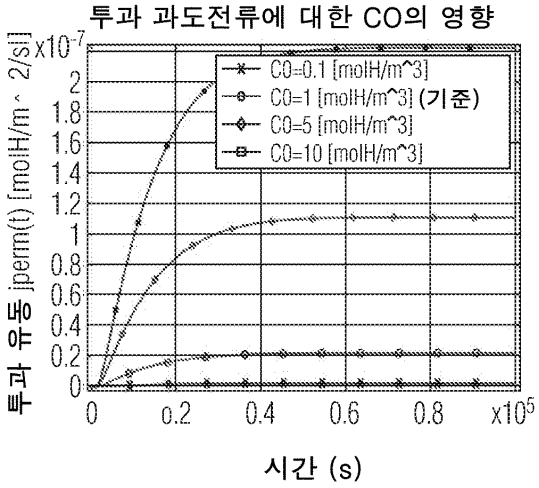
도면5



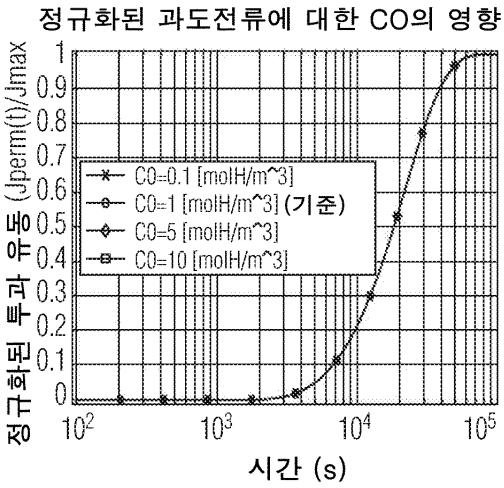
도면6



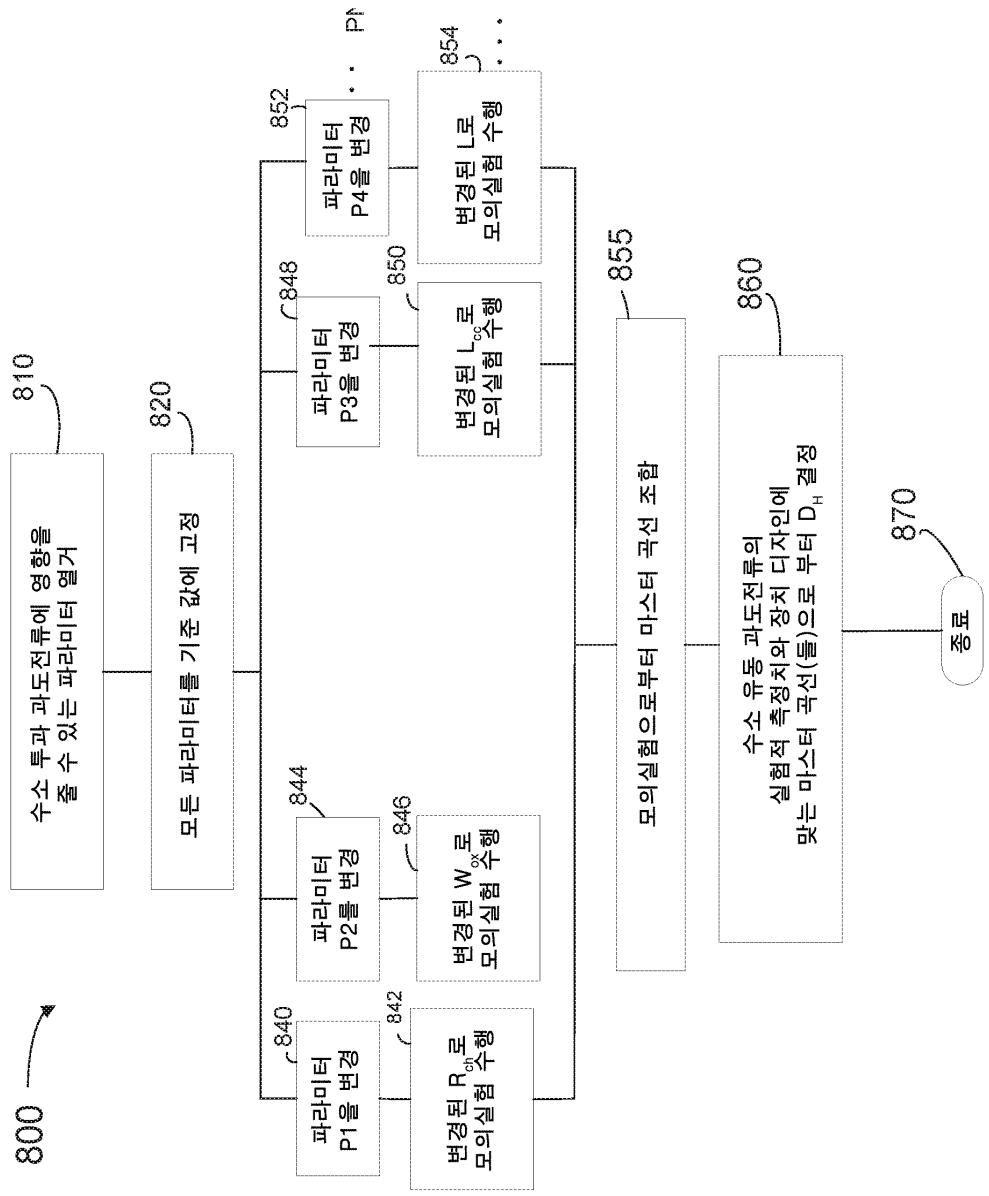
도면7a



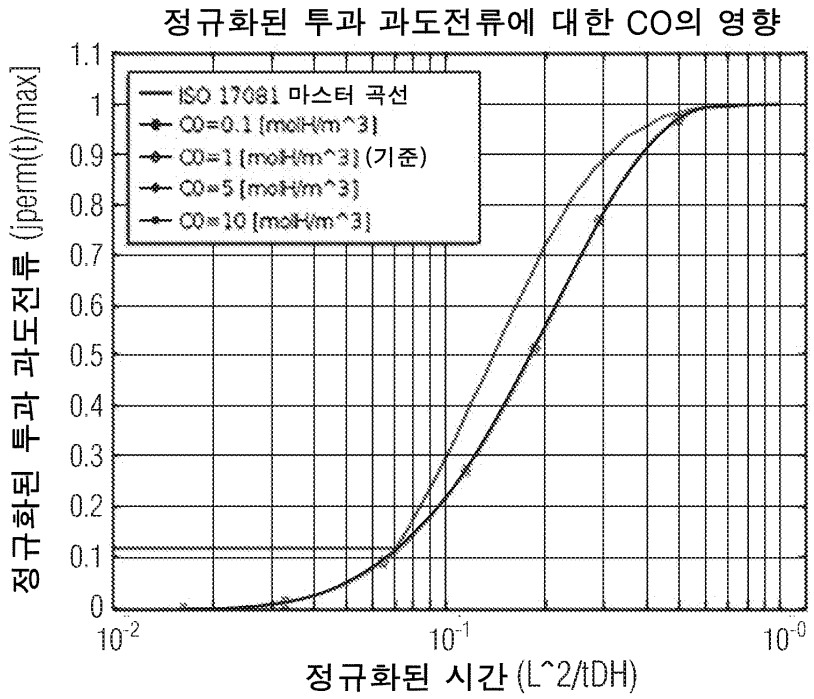
도면7b



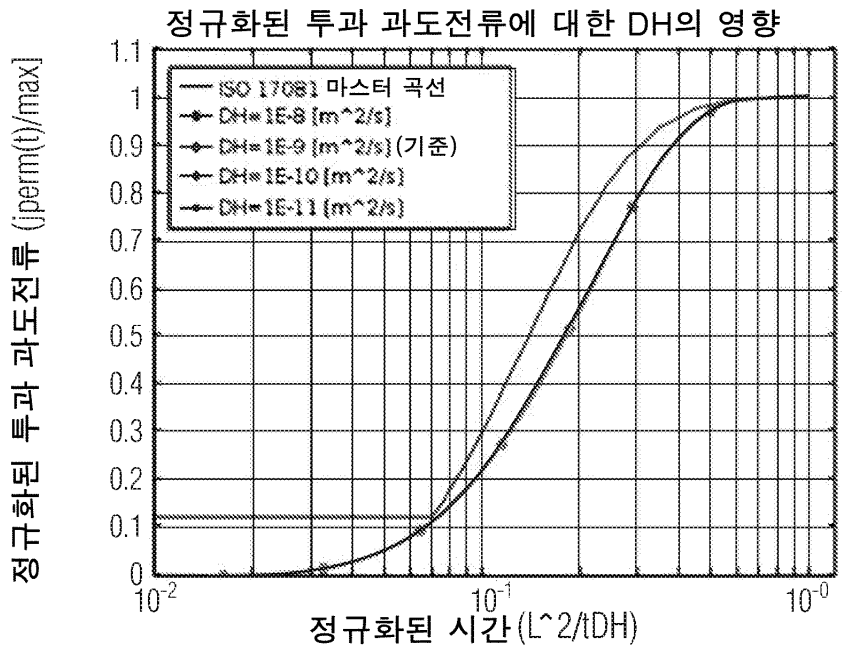
도면8


800
810
수소 투과 과도전류에 영향을 줄 수 있는 파라미터 열거
820
모든 파라미터를 기준 값에 고정
840
파라미터 P1을 변경
842
변경된 R_{ch}로 모의실험 수행
844
파라미터 P2를 변경
846
변경된 W_{ox}로 모의실험 수행
848
파라미터 P3을 변경
850
변경된 L_{ox}로 모의실험 수행
852
파라미터 P4을 변경
854
변경된 L로 모의실험 수행
855
모의실험으로부터 마스터 곡선 조합
860
수소 유동 과도전류의 실험적 측정치와 장치 디자인에 맞는 마스터 곡선(들)으로 부터 D_H 결정
870
종료

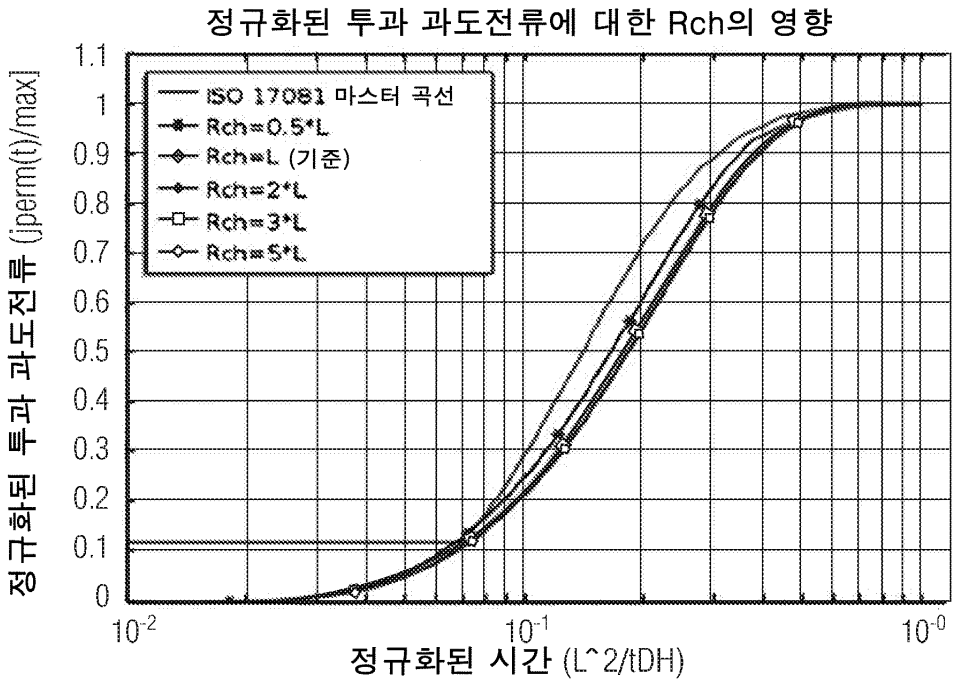
도면9


정규화된 투과 과도전류에 대한 CO의 영향
ISO 17081 마스터 곡선
CO=0.1 [molH/m^3]
CO=1 [molH/m^3] (기준)
CO=5 [molH/m^3]
CO=10 [molH/m^3]
정규화된 투과 과도전류 (jperm(t)/max)
정규화된 시간 (L^2/tDH)

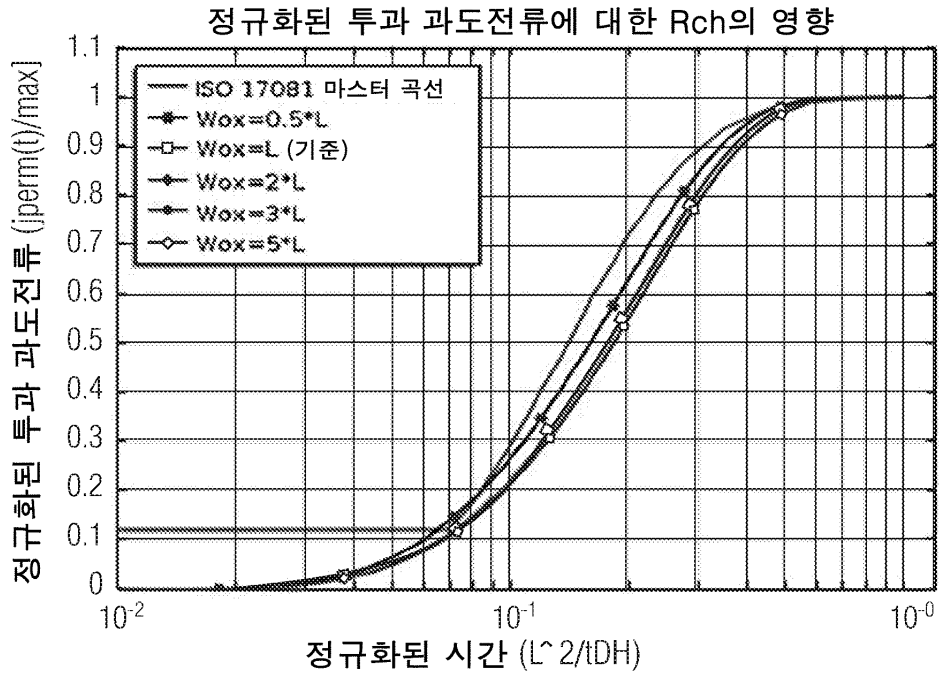
도면10


정규화된 투과 과도전류에 대한 DH의 영향
ISO 17081 마스터 곡선
DH=1E-8 [m^2/s]
DH=1E-9 [m^2/s] (기준)
DH=1E-10 [m^2/s]
DH=1E-11 [m^2/s]
정규화된 투과 과도전류 (jperm(t)/max)
정규화된 시간 (L^2/tDH)

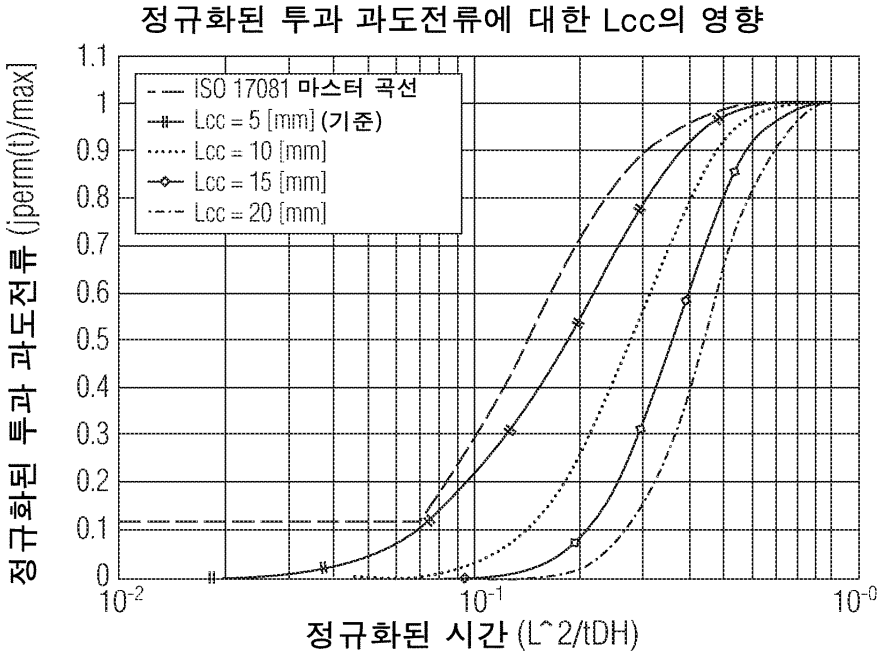
도면11


정규화된 투과 과도전류에 대한 Rch의 영향
ISO 17081 마스터 곡선
Rch=0.5*L
Rch=L (기준)
Rch=2*L
Rch=3*L
Rch=5*L
정규화된 투과 과도전류 (jperm(t)/max)
정규화된 시간 (L^2/tDH)

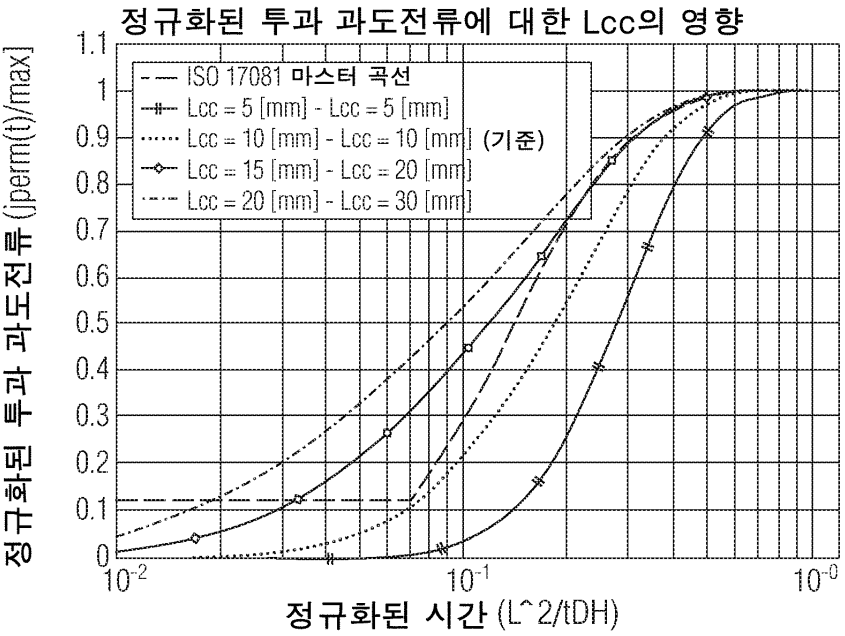
도면12


정규화된 투과 과도전류에 대한 Rch의 영향
ISO 17081 마스터 곡선
Wox=0.5*L
Wox=L (기준)
Wox=2*L
Wox=3*L
Wox=5*L
정규화된 투과 과도전류 (jperm(t)/max)
정규화된 시간 (L^2/tDH)

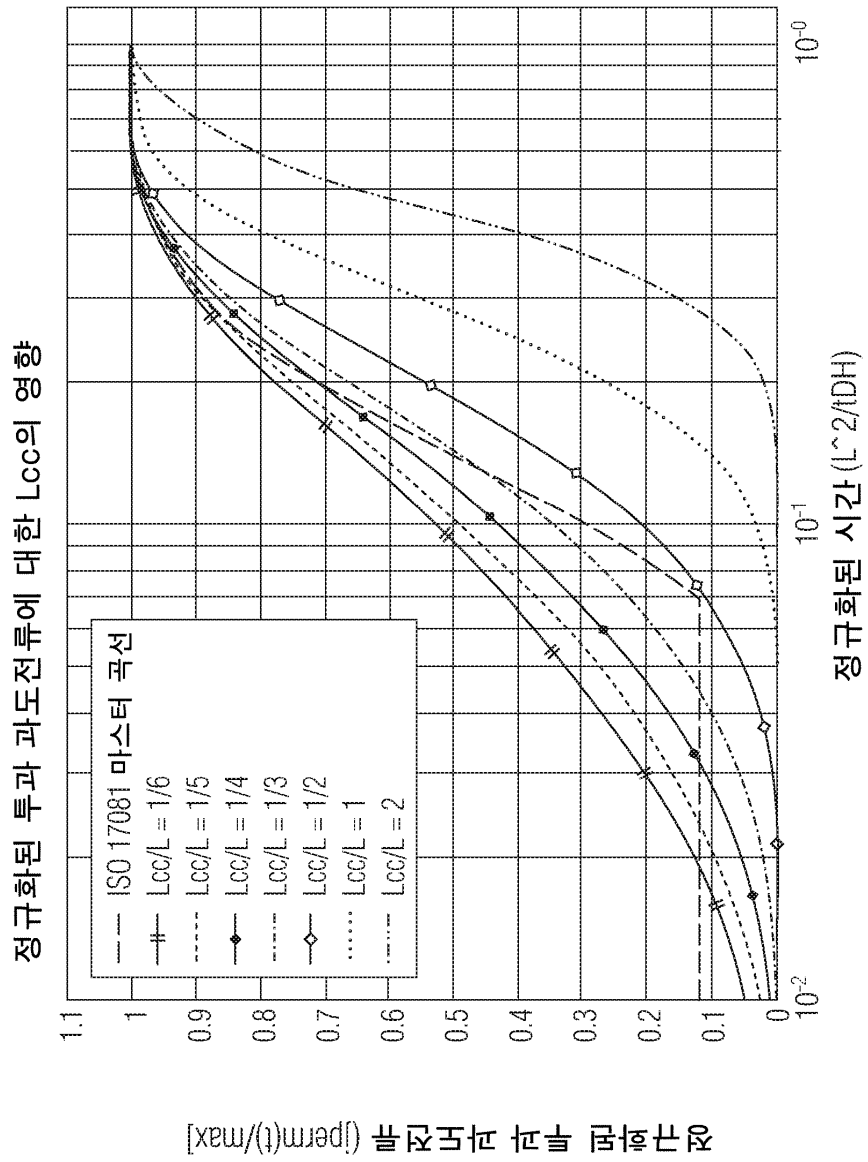
도면13


정규화된 투과 과도전류에 대한 Lcc의 영향
ISO 17081 마스터 곡선
Lcc = 5 [mm] (기준)
Lcc = 10 [mm]
Lcc = 15 [mm]
Lcc = 20 [mm]
정규화된 투과 과도전류 (jperm(t)/max)
정규화된 시간 (L^2/tDH)
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
10-2
10-1
10-0

도면14


정규화된 투과 과도전류에 대한 Lcc의 영향
ISO 17081 마스터 곡선
Lcc = 5 [mm] - Lcc = 5 [mm]
Lcc = 10 [mm] - Lcc = 10 [mm] (기준)
Lcc = 15 [mm] - Lcc = 20 [mm]
Lcc = 20 [mm] - Lcc = 30 [mm]
정규화된 투과 과도전류 (jperm(t)/max)
정규화된 시간 (L^2/tDH)
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
10-2
10-1
10-0

도면15


정규화된 투과 과도전류에 대한 Lcc의 영향
ISO 17081 마스터 곡선
Lcc/L = 1/6
Lcc/L = 1/5
Lcc/L = 1/4
Lcc/L = 1/3
Lcc/L = 1/2
Lcc/L = 1
Lcc/L = 2
정규화된 투과 과도전류 (jperm(t)/max]
정규화된 시간 (L^2/tDH)
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
10^-2
10^-1
10^-0