(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110603445 A
(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201880027468.6

(22)申请日 2018.04.25

(30)优先权数据
15/530,697 2017.04.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.10.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/029298 2018.04.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/200633 EN 2018.11.01

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 A.特雷迪亚 M.沙拉尼
S.A.杜瓦尔

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 王增强

(51)Int.Cl.
G01N 33/204(2019.01)
G01N 33/2022(2019.01)
G01N 27/416(2006.01)

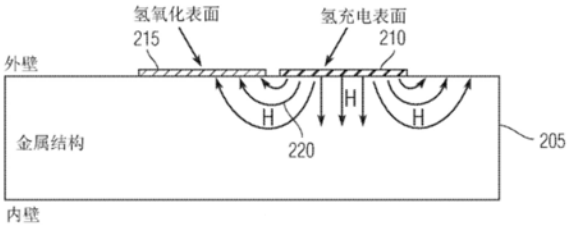
权利要求书2页 说明书15页 附图22页

(54)发明名称

用于无损测量氢扩散率的设备和方法

(57)摘要

提供包含在金属结构的操作期间测量所述金属结构的氢扩散率的设备和方法。将氢充电表面设置在所述结构的外表面上的第一位置处。另外,将氢氧化表面设置在邻近于所述结构的所述外表面上的所述第一位置的第二位置处。产生氢通量并将其引导到所述充电表面处的金属表面中。将由所述充电表面产生的所述氢通量的至少一部分转回到所述表面。测量转移的氢通量的瞬态,并使用此测量来确定使用中的所述金属结构的所述氢扩散率。



CN 110603445 A

1.一种测量金属结构的氢扩散率的方法,其包括:

将氢充电表面设置在所述结构的外表面上的第一位置处;

将氢氧化表面设置在邻近于所述结构的所述外表面上的所述第一位置的第二位置处;

产生氢通量,所述氢通量被引导到所述充电表面处的金属表面中;

检测表示所述氢通量的瞬态的电流,所述氢通量从所述金属结构转回到所述氧化表面;和

基于检测到的氢通量确定所述金属结构的所述氢扩散率。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述氢充电表面是由第一电化学电池产生,并且所述氢氧化表面是由第二电化学电池产生。

3.根据权利要求2所述的方法,其进一步包括在所述氧化表面处添加涂层以促进氢的氧化。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述涂层包含钯。

5.根据权利要求2所述的方法,其进一步包括在所述氧化电池中测量氧化电流以便测量所述瞬态。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述氢扩散率是使用基于菲克扩散模型的直接模拟技术根据氢通量的所述瞬态来确定,所述菲克扩散模型使用基于实验设备的初始条件。

7.根据权利要求6所述的方法,其进一步包括:

设定所述氢扩散率的值;

使用氢扩散率的设定值来执行所述扩散模型;

将所述菲克扩散模型的结果与使用所述实验设备的结果进行比较;和

利用不同的氢扩散率值重复先前步骤,直到所述扩散模型的所述结果与使用所述实验设备的所述结果之间达到最接近的匹配。

8.根据权利要求1所述的方法,其中所述氢扩散率是使用特定实验设备设计的模拟主图根据氢通量的所述瞬态来确定,所述模拟主图与几何尺寸和实验参数无关。

9.根据权利要求8所述的方法,其进一步包括:

对每个几何参数执行灵敏度分析以确定所述参数对归一化瞬态渗透曲线的影响;和

如果所述曲线对于参数的变化不变,那么相对于所述参数将所述曲线识别为主曲线。

10.根据权利要求9所述的方法,其中所述参数包含以下中的至少两个:金属结构厚度、所述充电表面的大小、所述氧化表面的宽度和所述充电电池的壁厚度。

11.根据权利要求1所述的方法,其中氢扩散率的测量是在所述金属结构处于使用中并且可操作的同时执行。

12.一种用于测量金属结构的氢扩散率的设备,其包括:

第一腔室,其定位在所述金属结构的外表面上,所述第一腔室包含氢充电电池,所述氢充电电池在氢充电表面处产生氢以供扩散到所述金属结构的所述外表面中;和

第二腔室,其通过壁与所述第一腔室分离并邻近于所述第一腔室,并且

定位在所述金属结构的所述外表面上,所述第二腔室包含氧化电池,所述氧化电池产生氧化表面以接收从所述金属结构转移的氢通量,

其中氢扩散率的测量结果能够从所述氧化电池内的氢氧化电流导出。

13.根据权利要求12所述的设备,其进一步包括:

钯涂层，其定位在所述氧化表面处以促进渗透氢的氧化。

14.根据权利要求13所述的设备，其中所述氢充电电池包含第一电解质溶液，并且所述氧化电池包含第二电解质溶液，所述第一电解质溶液和所述第二电解质溶液均与所述金属结构的所述外表面、对电极和参比电极接触。

15.根据权利要求14所述的设备，其进一步包括：

第一对电极，其定位在所述氢充电电池中；

第二对电极和参比电极，其均定位在所述氧化电池中；

第一电源，其联接到所述氢充电电池并用以提供恒定电流；和

第二电源，其联接到所述氧化电池并用以提供恒定电压。

16.根据权利要求13所述的设备，其进一步包括：

内壳体，其包围所述氢充电电池；和

外壳体，其包围所述内壳体和所述氧化电池，所述氧化电池定位在所述内壳体与所述外壳体之间。

17.根据权利要求165所述的设备，其进一步包括定位在所述内壳体与所述外壳体之间以确保所述内腔室在所述外腔室内同心的对准元件。

18.根据权利要求13所述的设备，其进一步包括：

内壳体，其包围所述氧化电池；和

外壳体，其包围所述内壳体和所述氢充电电池，所述氢充电电池定位在所述内壳体与所述外壳体之间。

19.根据权利要求18所述的设备，其进一步包括定位在所述内壳体与所述外壳体之间以确保所述内腔室在所述外腔室内同心的对准元件。

20.根据权利要求14所述的设备，其进一步包括：

第一密封元件，其用于防止所述第一电解质溶液泄漏；和

第二密封元件，其用于防止所述第二电解质溶液泄漏。

21.根据权利要求20所述的设备，其中所述密封元件包括磁体。

用于无损测量氢扩散率的设备和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料检查，并且确切地说涉及用于氢扩散率的无损测量的设备和方法。

背景技术

[0002] 氢脆化是由于氢的吸收而导致金属材料的例如拉伸强度和延展性等机械性质恶化的一种现象。这种降解降低了例如钢等金属的抗断裂性。

[0003] 在元素中，氢原子的直径最小。氢原子很容易吸附在金属表面上，通过在四面体/八面体位点的间隙晶格之间跳跃，氢原子从金属表面扩散到内部。氢也可能留在冶金缺陷和钢中的瑕疵处，所述瑕疵例如晶界、位错、夹杂物等。一旦原子氢被吸收，它就可能在例如缺陷、夹杂物、空隙或不连续部分等可能发生再结合反应的高应力区处沉淀。再结合可能导致脆化，最终导致开裂。随着氢累积，这种高应力区的连接允许裂纹通过金属传播。

[0004] 氢扩散率(D_H)是金属的一种性质，其确定氢在材料中行进的速率并在氢损伤发展中起主要作用。由于压力累积速率增加，在高扩散率材料中例如氢致裂纹等氢损伤有可能增长得更快。因此，准确了解特定感兴趣材料的D_H是氢损伤演化模型和寿命预测工具的关键输入。

[0005] 相关技术的评审表明，即使是相同的钢级，公布的D_H值之间也存在显著差异(见表1)。例如，对于X65管线钢，报告的扩散率值在$10^{-5}cm^2/s$到$10^{-7}cm^2/s$范围内，这是两个数量级的变化。大的差异可以通过多种因素来解释，例如钢微观结构、试样厚度、表面制备和渗透测试条件的差异。

[0006] 表1

[0007]

钢种	实验方法	在25 C（cm2/s）下的氢扩散率
X65	渗透	9.49×10^{-7}
X52		
X70	渗透	$0.1\text{-}0.9 \times 10^{-7}$
		$0.1\text{-}0.3 \times 10^{-7}$
X100	渗透	1.04×10^{-8}
X80	渗透	5.32×10^{-9}
X70	渗透	2.63×10^{-7}
X65	渗透	1.5×10^{-6}
X120	渗透	$2.0\text{-}2.8 \times 10^{-7}$
X65	渗透	$0.8\text{-}2.7 \times 10^{-9}$
X-52	渗透	7×10^{-7} to 3.2×10^{-5}
X-60	渗透	$5.6\text{-}11.5 \times 10^{-7}$
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	渗透	3.5×10^{-6}

[0008] 由于测得的D_H值的这种大的变化，重要的是直接在感兴趣的金属结构的一部分上测量D_H以确保准确性。直接测量值D_H接着可用作到预测模型的输入。这种直接测量的主要挑战在于，ISO 17081中描述的标准测量技术本质上是破坏性的，因为它需要从感兴趣的设备中提取和加工试样。以这种方式获得试样通常不可能用于安装和操作的金属结构。

[0009] ISO 17081的标准技术是基于使用Devanathan和Stachurski的电化学电池，示于图1A中。电化学电池100包含充电电池110和氧化电池120。充电电池110包含铂辅助(对)电极114和甘汞参比电极118。类似地，氧化电池120包含铂辅助(对)电极124和甘汞参比电极128。样品130放置在充电电池110与氧化电池120之间。在操作中，充电电池110在暴露于充电电池的样品表面130的一侧引发氢的产生。在充电电池侧产生的一些氢通过样品扩散到氧化电池120，氢原子在所述氧化电池处被氧化。通过将样品130保持在相对于标准甘汞电极118约(+300mV)的正电势来促进氧化过程。在出口侧使用钯涂层可以进一步增强氧化过程。依据氧化电流密度变化在出口端处测量氧化氢。根据氧化电流随时间的曲线，通常使用时滞法计算D_H。

[0010] 时滞法适合于在单个维度上确定D_H，例如，氢从试样的一侧到另一侧的扩散率。所述扩散率是从一维扩散方程推导出的。用于瞬态渗透通量的分析方案在ISO-17081中提供为：

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

[0012] 其中$J_{perm}(t)$是瞬态渗透通量，J_{SS}是稳定状态渗透通量(即，$J_{SS}=J_{perm}(t=\infty)$)，并且τ是表示为扩散系数的函数的归一化时间，并且试样厚度L如下：

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

[0014] 归一化渗透通量$\left(\frac{J_{perm}}{J_{SS}}\right)$与归一化时间τ的标绘图示出于图1B中(时间轴上有对数尺度)。这种曲线的实用性(在下文被称作‘标准主曲线’)在于,其独立于氢充电浓度C_0、试样厚度L和氢扩散率D_H。换句话说,对于满足图1A中所示的一维条件的任何氢渗透实验,$\left(\frac{J_{perm}}{J_{SS}}\right)$对τ的标绘图将遵循此标准主曲线。此曲线的列表值在ISO标准17081中提供,使得如果已知试样厚度L和渗透瞬态$J_{perm}(t)$,那么可以从曲线上的任何点容易地确定氢扩散率D_H。实际上,通常使用曲线上的点,其中$\frac{J_{perm}}{J_\infty}=0.63$。此点对应于归一化时间$\tau = \tau_{lag} = \frac{1}{6}$。对应于$\tau_{lag}$的物理时间标注为$t_{lag}$,因此根据定义等于$t_{lag} = \frac{6L^2}{DH}$。从后者来看,氢扩散率$D_H$很容易导出为:

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

[0016] 上文所论述的标准技术需要测试样品并且需要接近试样的两侧。如上所述,此技术不适用于确定领域中金属结构的氢扩散率,或不适用于多维氢渗透通量。因此,需要一种能够根据需要进行氢扩散率的现场和服务中测量的无损测量技术。本发明的实施例解决了这种需要。

发明内容

[0017] 根据本发明的一个方面,提供了一种测量金属结构的氢扩散率的方法。将氢充电表面设置在结构的外表面上的第一位置处。此外,将氢氧化表面设置在邻近于结构的外表面上的第一位置的第二位置处。产生氢通量并将其引导到充电表面处的金属表面中。将氢通量的一部分从金属表面朝向氧化表面转移,在所述氧化表面处检测表示氢通量的瞬态的电流。氢通量的瞬态用于确定金属结构的氢扩散率。氢充电表面是由第一电化学电池产生,并且氢氧化表面是由第二电化学电池产生。在一些实施方案中,所述方法进一步包括在氧化电池中测量氧化电流以便测量瞬态。

[0018] 在一些实施例中,在氧化表面处添加涂层以促进氢的氧化。涂层可包含沉积的钯或钯箔。

[0019] 在测量氢扩散率的方法的一些实施例中,氢扩散率是使用基于菲克(Fickian)扩散模型的直接模拟技术根据氢通量的瞬态来确定,所述菲克扩散模型使用基于实验设备的初始条件。这些实施例的实施方案包含设定氢扩散率的值,使用氢扩散率的设定值执行扩散模型,将菲克扩散模型的结果与使用实验设备的结果进行比较,以及利用不同的氢扩散率值重复先前步骤,直到扩散模型的结果与使用实验设备的结果之间达到最接近的匹配。

[0020] 在用于测量氢扩散率的方法的替代实施例中,使用特定实验设备设计的模拟主图来确定氢扩散率,所述模拟主图与几何尺寸和实验参数无关。这些实施例的实施方案包含对每个参数执行灵敏度分析以确定参数对归一化瞬态渗透曲线的影响,以及如果曲线对于

参数的变化不变，那么相对于参数将所述曲线识别为主曲线。参数可包含氢充电浓度、金属结构的氢扩散率和设备设计的一般几何参数，例如金属结构厚度、充电表面的大小、氧化表面的宽度和充电电池的壁厚度。

[0021] 根据本发明的另一个方面，提供了一种测量金属结构的氢扩散率的设备。所述设备包括：第一腔室，其定位在金属结构的外表面上，所述第一腔室包含氢充电电池，所述氢充电电池在氢充电表面处产生氢以供扩散到金属结构的外表面中；和第二腔室，其通过壁与所述第一腔室分离并邻近于所述第一腔室，并且定位在金属结构的外表面上，所述第二腔室包含氧化电池，所述氧化电池产生氧化表面以接收从金属结构转移的氢通量。氢扩散率的测量结果可从氧化电池内的氢氧化电流导出。

[0022] 在一些实施例中，所述设备进一步包括钯涂层，所述钯涂层定位在氧化表面处以促进渗透氢的氧化。

[0023] 根据本发明的设备的实施例，氢充电电池包含第一电解质溶液，并且氧化电池包含第二电解质溶液，第一电解质溶液和第二电解质溶液均与金属结构的外表面接触。在一些实施方案中，第一对电极定位在氢充电电池中，并且第二对电极和第二参比电极定位在氧化电池中。第一电源联接到氢充电电池并用以提供恒定电流，并且第二电源联接到氧化电池并用以提供恒定电压。位于氧化电池中的参比电极保持恒定电势，并且用以测定所进行的测量的质量。

[0024] 所述设备的一些实施例可使用包围氢充电电池的内壳体以及包围内壳体和氧化电池的外壳体来实施，所述氧化电池定位在内壳体与外壳体之间。在另外的实施方案中，对准元件定位在内壳体与外壳体之间以确保内腔室在外腔室内同心。

[0025] 在替代实施例中，所述设备可使用包围氧化电池的内壳体以及包围内壳体和氢充电电池的外壳体来实施，所述氢充电电池定位在内壳体与外壳体之间。在另外的实施方案中，对准元件定位在内壳体与外壳体之间以确保内腔室在外腔室内同心。

[0026] 根据本发明的设备的另外的实施例包含：第一密封元件，其用于防止第一电解质溶液泄漏；第二密封元件，其用于防止第二电解质溶液泄漏。在一些实施方案中，密封元件包括磁体。

[0027] 这些和其它方面、特征和优点可从本发明的某些实施例和附图以及权利要求的以下描述中理解。

附图说明

[0028] 图1A是根据现有技术的用于确定金属材料的氢扩散率的设备的正面横截面图。

[0029] 图1B是根据现有技术的归一化渗透通量$\left(\frac{J_{perm}}{J_{SS}}\right)$与归一化时间τ的图。

[0030] 图2A是根据本发明的被氢通量经由充电表面和氧化表面渗透的金属结构的壁的示意性横截面图示。

[0031] 图2B示出了在图2A的充电表面处施加的充电电流随时间的示例性图。

[0032] 图2C示出了针对三种不同金属材料测量的氧化电流随时间的示例性图。

[0033] 图3A是根据本发明的示例性实施例的用于测量氢扩散率的设备的俯视横截面图，所述设备采用氢通量传感器。

[0034] 图3B是图3A的设备的侧视横截面图。

[0035] 图3C是根据本发明的用于测量氢扩散率的设备的另一实施例的俯视横截面图,所述设备采用氢通量传感器。

[0036] 图3D是图3C的设备的侧视横截面图。

[0037] 图3E是利用商用氢通量传感器实施的图3B的设备的横截面图。

[0038] 图3F是利用用于测量氢通量的离子泵实施的图3B的设备的横截面图。

[0039] 图3G是根据本发明的用于测量氢扩散率的设备的另一实施例的侧视横截面图,所述设备采用氢通量传感器。

[0040] 图3H是根据本发明的用于测量氢扩散率的设备的另一实施例的俯视横截面图,所述设备采用氢通量传感器。

[0041] 图3I是示出了使用图3A、3B的设备检测的氢通量随时间的实验结果的图。

[0042] 图4A是根据本发明的示例性实施例的用于测量氢扩散率的设备的俯视横截面图,所述设备采用电化学电池进行充电和氧化。

[0043] 图4B是图4A的设备的侧视横截面图。

[0044] 图4C是根据本发明的用于测量氢扩散率的设备的另一实施例的俯视横截面图,所述设备采用电化学电池进行充电和氧化。

[0045] 图4D是图4C的设备的侧视横截面图。

[0046] 图4E是根据本发明的用于测量氢扩散率的设备的另一实施例的俯视横截面图,所述设备采用电化学电池进行充电和氧化。

[0047] 图4F是图4E的设备的侧视横截面图。

[0048] 图4G是根据本发明的用于测量氢扩散率的设备的另一实施例的侧视横截面图,所述设备采用电化学电池进行充电和氧化。

[0049] 图5是根据本发明的实施例的使用直接模拟技术来确定氢扩散率的方法的示例性边界条件的示意性图示。

[0050] 图6示出了根据本发明的直接模拟技术的示例性结果。示出了整个试样厚度中氢浓度C和氢通量的流线的分布。

[0051] 图7A是针对若干不同值C_0的氢通量(渗透)随时间的图;图7B是针对相同值C_0的归一化氢通量随时间的图。

[0052] 图8是根据本发明的实施例的使用标准主图模拟技术来确定氢扩散率的方法的流程图。

[0053] 图9示出了根据本发明的模拟主图技术通过改变值C_0并使其它参数保持恒定来模拟图3A、3B的设备的氢通量的结果。

[0054] 图10示出了根据本发明的模拟主图技术通过改变值D_H并使其它参数保持恒定来模拟图3A、3B的设备的氢通量的结果。

[0055] 图11示出了根据本发明的模拟主图技术通过改变值R_{ch}并使其它参数保持恒定来模拟图3A、3B的设备的氢通量的结果。

[0056] 图12示出了根据本发明的模拟主图技术通过改变值W_{ox}并使其它参数保持恒定来模拟图3A、3B的设备的氢通量的结果。

[0057] 图13示出了根据本发明的模拟主图技术通过改变值L_{cc}并使其它参数保持恒定来

模拟图3A、3B的设备的氢通量的结果。

[0058] 图14示出了根据本发明的模拟主图技术通过改变值L并使其它参数保持恒定来模拟图3A、3B的设备的氢通量的结果。

[0059] 图15示出了根据本发明的模拟主图技术的包含针对不同值L_{cc}/L产生的图3A、3B的设备的一组主曲线的图。

具体实施方式

[0060] 借助于概述，本发明的实施例使用待研究的金属结构的外表面的一部分作为氢充电表面，并且使用外表面的邻近部分作为氧化表面。氢原子在充电表面处产生，进入金属，并且接着所产生的氢原子的一部分以三维流图案朝向氧化表面扩散。通过测量在氧化表面处或附近收集的全部氢随时间的瞬态通量，可以使用适于二维或三维氢通量的模拟方法的实施例来确定氢扩散系数D_H。

[0061] 当氢在充电表面处穿透金属时，其趋向于以与氢浓度的梯度成比例的速度扩散到低化学势(即，低氢浓度)区域。换句话说，氢倾向于通过采用“最短化学路径”来离开金属。在工业中使用的壁厚度大于一毫米的金属结构中，最短化学路径不一定穿过从外表面到内表面的壁厚度。而是出现复杂的三维扩散图案。图2A是根据本发明的被氢通量经由充电表面210和氧化表面215渗透的金属结构205的壁的示意性横截面图示。示出氢通量管线，例如220，其示出当氢原子从充电表面210发射到金属205中然后朝向氧化表面215横向和向上扩散时氢原子所遵循的半圆形路径。本发明的实施例利用这些通量图案来提取和测量从充电表面210附近的外壁离开金属结构205的残余氢。由于这种残留的氢在金属结构中以作为金属材料的特性(即，性质)的氢扩散率D_H扩散(在有适当的表面制备的情况下，表面效应可忽略不计)，从氢通量开始一直到通量在氧化表面215处达到稳态水平(被称作“瞬态”)的时间所经过的时间与金属的D_H相关并且可以用于确定金属的D_H。

[0062] 图2B示出了在充电表面210处施加的充电电流随时间的示例性图；图2C示出了针对三种不同金属材料测量的氧化电流随时间的示例性图。图2B中所示的电流从零立即跳跃到稳定电流电平，而图2C中所示的氧化电流取决于不同金属材料的扩散率(D_{H1}、D_{H2}、D_{H3})相对快速或缓慢地升高到稳态水平。应注意，虽然氧化电流的稳态水平对于所有三个曲线都相同，但在氧化电流从零升高到稳态水平(即，瞬态曲线)的时段内，每个金属的曲线232、234、236是不同的。高扩散率与短的瞬态时间和急剧的曲线相关联，而低扩散率与较长的瞬态时间和缓慢上升的曲线相关联。因此，图2C示出了推导出氢扩散率所借以的相应瞬态曲线以便确定不同材料的不同氢扩散率(D_{H1}、D_{H2}、D_{H3})。

[0063] 本发明提供用于获得氢通量瞬态的测量值的两组不同的设备。在第一组实施例中，将氢通量探针放置在充电表面附近以暴露于转移的氢通量流。在一些实施例中，氢通量探针利用用于H2的选择性检测器测量氢通量，所述检测器例如FID。在第二组实施例中，采用两个电化学电池来产生氧化电流，并且使用氧化电流的瞬态来代表氢通量变化。在两组实施例中，在达到稳态水平之前随时间测量或推导出氢通量以确定氢通量的瞬态。

[0064] 氢通量探针实施例

[0065] 图3A是根据本文公开的原理的用于无损测量D_H的设备的第一实施例的俯视横截面图，并且图3B是侧视横截面。参考图3B，其示出了安装在待测试的金属的表面上的设备

300，设备300包含由电绝缘材料制成的外壳体305，所述电绝缘材料还对弱酸性电解质(例如，pH在3.5到4.5范围内的电解质)具有化学抗性。满足这些资格的示例性材料包含聚合化合物，例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PFTE)、聚酰亚胺11(PA 11)和聚醚醚酮(PEEK)。外壳体305是中空的并且可以是圆柱形的，但是其它配置也是可能的。尺寸小于外壳体305的内壳体310定位在第一壳体内。内壳体310也是电绝缘的，并且可以由与外壳体305相同或类似的材料制成。在一些实施方案中，内壳体310也是中空的并且可以是圆柱形的。当安装在待测试的金属的表面上时，内壳体310优选地同心地定位在外壳体305内。外腔室315被限定为外壳体305与内壳体310之间的区域；内腔室317被限定为第二壳体310内部的区域。在一些实施方案中，第一O形环307安放在外壳体305的底部上的凹槽内。类似地，在一些实施方案中，第二O形环312安放在内壳体310的底部上的凹槽内。

[0066] 在测量操作期间，外壳体305和内壳体310放置在金属结构的外表面320上并通过O形环307、312相对于表面密封。一旦壳体305、310的底部与表面320之间的界面被密封，就用外腔室内的虚线示出的电解质溶液325基本上填充外腔室315(例如，腔室体积的70％到90％)。因此，电解质325在外腔室315的底部与感兴趣的金属结构的表面320直接接触。电解质325与金属表面320之间的界面称为“充电表面”。在这种布置中，金属表面本身用作工作电极。取决于氢变化的目标水平和执行的氢渗透测量的持续时间，可以采用一系列电解质溶液。可以使用缓冲液在整个测量过程中保持恒定的pH。示例性溶液包含0.1/1M氢氧化钠、3.5％氯化钠和0.1M硫酸溶液。

[0067] 对电极330定位在外腔室315中的电解质325内。在一些实施例中，对电极330包括铂网。在其它实施例中，为了降低成本，可以使用碳电极或在所施加的电势下不与电解质溶液325反应的其它合适电极。在一些实施例中，用于测量电压的参比电极335也定位在外腔室315中。可以使用任何合适的市售参比电极，包括甘汞电极或银-氯化银电极。然而，在充电电池中使用参比电极是任选的并且不是必需的。环形盖340符合并装配在外腔室315上并且联接到外壳体305和内壳体310。在一些实施方案中，盖340通过一个或多个O形环联接到外壳体305和内壳体310，以确保容纳电解质325。参考图3A，盖340包含孔342，引线可以通过孔342延伸到对电极330和参比电极335或从对电极330和参比电极335延伸。

[0068] 电源345在负端子处联接到金属表面320，在正端子处联接到对电极330的引线。在一些实施例中，电源345还包含到参比电极335的引线的中性端子。贯穿本公开，应该理解的是，充电设备也可以是在负极处具有金属并且在正极处具有对电极的简单DC，而不需要参比电极，参比电极是任选的。电源345优选地以恒电流(即，恒定电流)模式运行，以便在金属表面320(工作电极)与对电极330之间保持恒定电流。恒定电流在金属表面320与电解质325之间的界面处引发氢原子的电解和产生。氢原子的一部分进化(evolve)为二氢，并且此部分中的某一子部分穿透到金属中。如果金属表面具有足够的厚度，例如，大于一毫米，那么进入金属表面的氢基于浓度梯度以复杂的通量图案扩散。一些氢通量被转移到内腔室317。

[0069] 氢通量传感器350定位在内腔室317内，所述氢通量传感器例如用以检测转移到内腔室317中的氢通量的氢通量传感器。在一些实施例中，采用市售的氢通量探针。合适的氢通量探针的一个实例是由英国剑桥的IonScience制造的Hydrosteel 6000仪器。选择具有足够灵敏度的氢通量传感器以检测大约1pl/cm^2/s。图3E示出了根据图3A、3B的设备的实施

方案的视图，所述设备具体包含Hydrosteel 6000仪器391和伴随的气体导管392。

[0070] 图3C和3D描绘了用于测量氢扩散率的具有不同几何配置的设备的另一实施例的俯视横截面图和侧视横截面图。设备360包含被壁375分成第一腔室370和第二腔室372的单个壳体365。壳体360是矩形的，第一腔室370和第二腔室372也是如此。在此实施例中，对电极377和任选的参比电极378(可以类似于图3A、3B的第一实施例)定位在第二腔室372中。第二腔室372填充有电解质溶液380。电解质溶液380直接接触金属结构320的表面。包含气体出口端口384的氢通量传感器382定位在第一腔室370的底部，以便接收转移到第一腔室370的氢通量流。恒电流仪385(或者，简单的DC电源)联接到金属表面320、对电极377和参比电极378，如图3A和3B的实施例中那样。恒电流仪385产生充电电流，所述充电电流在电解质中引发氢原子的产生，氢原子接着扩散到金属表面320中。盖387符合并覆盖第一腔室370和第二腔室372，并且包含用于气体出口端384的第一开口388和用于使对电极377和参比电极378的引线通过的另外的开口389、390。

[0071] 通常，图3A到3D的设备适用于各种市售氢通量传感器，并且腔室的几何设计可以配置成适合特定应用中所需的氢通量传感器的特性。例如，图3F是根据图3A、3B的设备的实施方案的视图，所述设备包含用于离子泵393而非氢通量传感器的入口。离子泵(图3F中未示出)形成真空，并且维持真空所需的电流给出氢通量的指示。

[0072] 图3G、3H和3I示出了用于测量氢扩散率的设备的另外的实施例。图3G所示的设备与图3B的设备300相同，但增加了密封元件396，所述密封元件396被包含以确保金属表面上的充电和氧化电池的完全密封。密封元件396可以实施为磁体(如图所示)，或者对于小结构，可以实施为带以将电池机械地固定到设备，固定到待测试的结构。图3H是同样与图3A、3B的设备300相同的另一实施例的横截面图，但增加了用以确保外壳体与内壳体之间的对准的对准元件。在所描绘的实施方案中，对准元件可包括具有肋状物的中空环形插入件，例如399，其可防止内壳体与外壳体之间的相对移动。在另一实施方案中，对准元件可包括盖中的凹槽(未示出)。

[0073] 在操作中，如果待测试的金属结构包含非金属涂层，那么去除涂层以允许至少设备的充电表面与金属表面之间的直接接触。然而，如果金属表面与涂层之间的界面和涂层本身是氢可渗透的，那么不需要从结构表面上的氧化表面部分区域去除涂层。在任何这种初步制备之后，首先将设备安装在金属结构的表面上。然后将电解质添加到外腔室。电源的负电极连接到金属结构(工作电极)，并将正电极连接到对电极。参比电极连接到恒电流仪。然后在对电极之间施加恒定电流。当氢通量在内腔室内随时间(瞬态)变化时，使用氢通量传感器来测量氢通量。然后采用合适的方法从测量到的氢通量瞬态中推导出金属的氢扩散率。

[0074] 利用图3A、3B的设备300执行的实验示出，所述设备即使在低电流密度下也能够检测高氢通量。图3J示出了在一个这种实验期间获得的氢通量随时间的图。检测到的氢通量的高产率使得建模更简单，并且使得能够在设备中使用灵敏度较低的氢通量传感器。如图所示，可以在延长的时段内执行测试以达到最终的稳态电流(例如，约25到30小时)。

[0075] 包含上述氢通量传感器(探针)的设备的实施例具有许多益处和优点。所述设备可用于确定领域中的金属设备的氢扩散系数(D_H)而不损坏设备。所述设备的应用只需要很少的表面制备，并且不需要使用昂贵的钯箔或涂层。此外，所述设备的实施例可以与其它氢通

量测量技术和现有商业装置组合。如上所述，在充电电池中将铂用于对电极不是强制性的。可以使用替代电极，例如碳电极，只要它们不与充电电池的电解质溶液反应即可。

[0076] 电化学探针实施例

[0077] 图4A是根据本文公开的原理的用于无损测量D_H的设备的另一实施例的俯视横截面图，并且图4B是侧视横截面图。参考图4B，其示出了安装在待测试的金属的表面上的设备400，所述设备400包含两个电化学电池：充电电池410和氧化电池420。充电电池410定位在被包围在内壳体412内的内腔室411中。内壳体又定位在外壳体414内。外腔室415定位在内壳体412与外壳体414之间。外壳体414和内壳体412两者均由电绝缘材料制成，所述电绝缘材料还对弱酸性电解质(例如，pH在3.5到4.5范围内的电解质)具有化学抗性。满足这些资格的示例性材料包含聚合化合物，例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PFTE)、聚酰亚胺11(PA 11)和聚醚醚酮(PEEK)。在图4B的实施例中，内壳体412和外壳体414是中空的并且可以是圆柱形的，但可使用其它配置。当安装在待测试的金属的表面上时，内壳体412优选地同心地定位在外壳体414内。内腔室411容纳电解质溶液416，电解质溶液416与待测试的金属结构的外表面430直接接触。电解质416与金属表面430之间的界面称为“充电表面”。取决于氢变化的目标水平和执行的氢渗透测量的持续时间，可以采用一系列电解质溶液。可以使用缓冲液在整个测量过程中保持恒定的pH。示例性溶液包含0.1/1M氢氧化钠、3.5％氯化钠和0.1M硫酸溶液。

[0078] 用作充电电池的阴极的对电极417和用于准确电压测量的任选参比电极418定位在电解质416中。在一些实施方案中，对电极417是与标准电化学电池中使用的铂网类似的铂网。参比电极418可以实施为标准甘汞电极。为了将电解质416容纳在内腔室411内，O形环419联接到内壳体412的底部，并且O形环419通过插入凹槽(未示出)中而联接到外壳体414的底部。用以提供恒定电流的电DC电源440在负端子处联接到金属表面430，在正端子处联接到对电极417，并且在采用参比电极的实施例中，在中性端子处联接到参比电极418。电源440在金属表面430与对电极417之间产生电势差，这引起离子电流，并且还在金属表面引起水分子一定量的水解。氢原子的一部分进化为二氢，并且此部分中的某一子部分穿透/扩散到金属中。

[0079] 氧化电池420位于设备400的外腔室415中。氧化电池420包含对电极421和定位在外腔室415内的参比电极422。对电极421和参比电极422可以分别使用与用于对电极417和参比电极418的材料类似的材料来实施。外腔室415填充有电解质溶液423，电解质溶液423在“氧化表面”处直接接触金属表面430。电解质溶液423可以但不必具有与充电电池410的电解质416相同的特性。在一些实施方案中，0.1/1M氢氧化钠溶液可用于电解质423，但可使用多种其它溶液。为了将电解质423容纳在外腔室415内，O形环424联接到外壳体414的底部。用以提供恒定电压(电压源模式)的电源445在正端子处联接到金属表面430，在负端子处联接到对电极421，并且在中性端子处通过插入凹槽中(未示出)而联接到参比电极422。

[0080] 优选地由钯制成的涂层450沉积在与氧化电池420的电解质423接触的金属的氧化表面上。涂层450促进到达氧化表面的氢原子的氧化。涂层可以以本领域技术人员已知的任何方式制备。盖460符合并装配在内腔室411和外腔室415上。参考图4A，盖460包含第一对开口461、462，所述第一对开口461、462被定位成当盖在内腔室411上方的适当位置时，允许电引线将对电极417和参比电极418联接到电源440。类似地，盖460包括第二对开口463、464，

以允许电引线将对电极421和参比电极422联接到电源445。

[0081] 图4C和4D描绘了用于测量氢扩散率的设备的另一实施例的俯视横截面图和侧视横截面图，其中充电电池和氧化电池的位置被交换。参考图4D，设备470包含两个电化学电池：氧化电池475和充电电池485。氧化电池475定位在包围在内壳体472内的内腔室471中。内壳体472又定位在外壳体474内。充电电池485定位在外腔室476中，外腔室476定位在内壳体472与外壳体474之间。内壳体472和外壳体474两者均由电绝缘材料制成，所述电绝缘材料还对弱酸性电解质具有化学抗性，例如上文关于图4A和4B的设备所描述的那些电绝缘材料。

[0082] 包括氧化电池的内腔室475容纳电解质溶液477，电解质溶液477与待测试的金属结构的外表面490直接接触。在一些实施方案中，0.1/1M氢氧化钠溶液可用于电解质477，但可使用多种其它溶液。内壳体472的底部可包含或联接到例如O形环481的密封元件，以防止电解质477泄漏。在此实施例中，电解质477与金属表面490之间的界面是氧化表面。优选地由钯制成的涂层484沉积在与氧化电池475的电解质477接触的金属的氧化表面上。对电极478和参比电极479定位在电解质溶液477中。可操作为恒定电压源的电源495在正端子处联接到金属表面490，在负端子处联接到对电极478并且在中性端子处联接到参比电极479。包括充电电池的外腔室485还包含电解质溶液486，电解质溶液486可以类似于上文参考图4A、4B描述的用于充电电池的溶液。外壳体474的底部可包含或联接到例如O形环482的密封元件，以防止电解质486泄漏。在此实施例中，电解质486与金属表面490之间的界面是充电表面。对电极487和参比电极488(任选的)定位在电解质溶液486中。可操作为恒定电流源的电源497在正端子处联接到金属表面490，在负端子处联接到对电极487，并且任选地在中性端子处联接到参比电极488。盖483符合并装配在内腔室471和外腔室476两者上，并且包含用于到设备470的电极的电引线的开口(未示出)。

[0083] 值得注意的是，在所描绘的实施例中的电源440、445、495、497联接到计算装置(未示出)并由计算装置控制，所述计算装置可以修改相应的施加电流和电压，以实现准确的氢检测控制。

[0084] 图4E和4F示出根据本发明的用于测量氢扩散率的设备的另一实施例。设备491的配置类似于上图3C和3D中所示的设备(即，矩形和双腔室)，不同之处在于设备491包含充电电池492和氧化电池493两者。否则，图4E和4F的设备类似于参考图4A到4D描述的其它电化学电池实施例。图4G所示的用于测量氢扩散率的设备498的另一个实施例与图4B的设备300相同，但添加了密封元件499，所述密封元件499被包含以确保金属表面上的充电和氧化电池的完全密封。密封元件499可以实施为磁体，或者对于小结构，可以实施为带，以将电池机械地固定到设备，固定到待测试的结构。

[0085] 在操作中，如果待测试的金属结构包含非金属涂层，那么去除涂层。在这样的初步准备之后，首先将设备安装在金属结构的表面上。然后将电解质加入氧化电池中。然后，使用以恒定电压模式配置的电源在大约+300mV下设定工作电极的氧化表面与氧化电池的参比电极之间的电压。一旦氧化电池中的氧化电流I_{ox}稳定，就将电解质添加到充电电池中。然后使用在恒电流模式中配置的电源设置恒定的充电电流。一旦充电电流开始，就监测氧化电池的氧化电流(I_{ox})的瞬态，直到达到稳态，所述瞬态代表氢通量。然后采用合适的方法从氧化电流的瞬态推导出金属的氢扩散率。

[0086] 确定氢扩散率的方法

[0087] 由于在一维扩散近似下开发的标准时滞法无法用于确定多维氢流的D_H,所以本发明提供1)直接模拟方法和2)模拟主图方法以确定D_H.

[0088] 直接模拟方法

[0089] 在直接模拟方法中,在每个优化步骤(例如使用有限元)利用不同的D_H值(增量法)来解决优化问题,其中氢扩散动力学由具有表观扩散率D_H的菲克扩散模型估计)。换句话说,直接模拟方法模拟并最好地拟合每个单场测量的场结果(或者也称为逆问题)。在此方法中,直接模拟方法可以采用有限元分析技术。当获得数值模拟的渗透曲线与实验测量的渗透曲线之间的最佳拟合时,停止次迭代模拟,并达到最佳D_H。

[0090] 每次迭代时要求解的扩散模型在式4中给出。取决于设备设计和服务条件的一组边界条件和初始条件与式4相关联。

[0091] $$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \Delta^2 C = D_H \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \qquad (4)$$

[0092] 图5示出了与例如图3A、3B设计的设备300相关联的边界条件。边界条件包含氢充电浓度(C_0)、测试金属的厚度(L)、充电电池的壁厚度(L_{cc})、充电表面的半径(R_{ch})(更一般地,充电表面的尺寸)和氧化表面的宽度(W_{ox})。图6示出了上述边界值问题的典型解决方案,图6示出了整个试样厚度中氢浓度C和氢通量的流线的分布。

[0093] 在此优化中,由充电电池提供的氢充电浓度(C_0)的边界值是任意的,并且不影响氧化表面处的归一化稳态渗透通量的值。这通过比较图7A与图7B来说明。图7A是针对若干不同C_0值,氢通量(渗透)随时间的图。如图所示,对于各种C_0值,稳态渗透是不同的。图7B是针对相同的C_0值,归一化氢通量随时间的图。可以看出,图7B示出了单个曲线,这表明归一化通量收敛于所有C_0值的相同值。换句话说,优化问题应考虑归一化通量而不是实际通量来进行。

[0094] 模拟主图方法

[0095] 在模拟主图方法中,为特定设备设计生成一系列“主曲线”。然后可以使用主曲线从测量的渗透瞬态确定D_H的值。一旦针对给定的设备设计进行开发,主图就成为特定设计的特征。在此部分中,从图4A、4B的设备设计导出一组主曲线。然而,相同的方法也可以应用于其它设备设计,并且以下描述都不应被视为将方法限制于特定设计。

[0096] 根据定义,主曲线与所涉及设备的几何尺寸,以及测试金属表面的厚度、金属的氢扩散率值和氢充电浓度无关。为了获得与这些参数无关的主曲线,进行以下步骤。首先,列出了对测量到的渗透瞬态$J_{perm}(t)$有影响的所有参数。然后通过一次改变一个参数来对每个参数进行灵敏度分析,以确定每个参数对$\left(\frac{J_{perm}}{J_\infty}\right)$与$\left(\tau = \frac{DH}{tL^2}\right)$.的标绘图的影响。如果标绘图(称为“归一化渗透瞬态(NPT)标绘图”)在参数变化时保持不变,那么所述标绘图被认为是主曲线。如果标绘图不保持不变,那么改变x轴的参数,并且如果需要,引入对测试参数的可变性的限制。下面更详细地描述此过程。

[0097] 图8是根据本发明的使用标准主图模拟技术来确定氢扩散率的方法800的实施例的流程图。此流程图适合于图4A和4B中描述的设备,并且通常所测试的特定参数可以取决于所采用的设备设计而变化,所述设备设计包含其物理参数。在第一步骤810中,列出可能

影响渗透瞬态的参数。对于此实施例，参数可包含氢充电表面的半径(R_{ch})、氧化表面的宽度(W_{ox})、所测试的金属的厚度("试样")(L)和充电电池的壁厚度(L_{cc})。在以下步骤820中，将每个参数固定为参考值。示例性参考值的表在下表2中给出。

[0098] 表2

[0099]

参数	参考值	变化范围	单元
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

[0100] 在步骤840中，对于在变化范围内的不同值改变R_{ch}(充电表面的半径)的值，同时使所有其它参数保持恒定。在每个变化增量处，在步骤842中，基于R_{ch}值执行参数模拟。图11示出了通过改变R_{ch}进行的实验模拟的结果。关于此变量，当R_{ch}的值增大到或高于试样厚度(即，$R_{ch}\geq L$)时，NPT标绘图变得对于R_{ch}的进一步增加恒定。因此，假设$R_{ch}\geq L$，那么可将NPT视为主曲线。

[0101] 在步骤844中，对于在变化范围内的不同值改变W_{ox}(氧化表面的宽度)的值，同时使所有其它参数保持恒定。在每个变化增量处，在步骤846中，基于Wox值执行参数模拟。图12示出了通过改变W_{ox}进行的实验模拟的结果。类似于Rch参数，当Wox增大到或高于试样厚度($W_{ox}\geq L$)时，NPT标绘图变得对于W_{ox}的进一步增加恒定。因此，假设$W_{ox}\geq L$，那么可将NPT视为主曲线。

[0102] 在步骤848中，对于在变化范围内的不同值改变L_{cc}(充电电池的壁厚度)的值，同时使所有其它参数保持恒定。在每个变化增量处，在步骤850中，基于L_{cc}值执行参数模拟。图13示出了通过改变L_{cc}进行的实验模拟的结果。如图13中所指示，NPT标绘图示出了对L_{cc}值的明显相依性(即，它相对于L_{cc}不恒定)。这种相依性可以通过以下事实来解释：充电电池的宽度对于氢可以行进以到达氧化表面的最短路径具有实质性影响。

[0103] 类似地，在步骤852中，对于在变化范围内的不同值改变L(金属试样的厚度)的值，同时使所有其它参数保持恒定。在每个变化增量处，在步骤854中，基于L值执行参数模拟。图14示出了通过改变L_{cc}进行的实验模拟的结果。图14指示NPT同样相对于L不恒定，这也会影响氢扩散的最短路径。

[0104] 通过采用L_{cc}与L的比率(即，L_{cc}/L)，可以将影响NPT标绘图的两个变量转换为主曲线位置的单个控制参数。假设条件R_{ch}、$W_{ox}\geq L$，那么可针对不同的L_{cc}/L值产生一组主曲线。对于图4A、4B的设备400，图15示出了一组氢渗透主曲线。曲线的列表值呈现在表3中。

[0105] 表3

[0106]

	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

[0107]

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

[0108] 应注意，在一些实施例中，有可能用不同的参数代替横坐标参数（$\tau = \frac{D_H}{tL^2}$），以便针对所有Lcc值生成单个主曲线。然而，在许多情况下，为了与ISO-17081的标准标绘图整体一致，保持横坐标参数是优选的。

[0109] 返回到图8，在步骤855中，针对参数中的每一个组合主曲线(对于不变的参数，将NPT标绘图用作主曲线)。在步骤860中，一旦产生主曲线，就可使用主曲线，使用以实验方式测量的氢通量瞬态来确定D_H的值。虽然可以使用主曲线上的任何点，但通常使用其中$\frac{J_{perm}}{J_\infty}=0.63$的曲线上的点。然后可以根据下式计算$D_H$：

[0110] $$D_H = \frac{\tau_{lag} L^2}{t_{lag}}$$

[0111] 其中值t_{lag}是根据实验测量确定的。τ_{lag}的值是根据对应于实验值L_{cc}/L的主曲线直接确定的。表4示出了不同主曲线的列表值τ_{lag}(即,不同的值L_{cc}/L)。所述方法然后在步骤870处结束。

[0112] 表4

[0113]

	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

[0114] 所公开的设备和方法提供了若干有利特征。显然,所公开的设备和方法实现了在设备运行时,即当金属结构受到内部压力(环向应力等)和处理温度时,确定金属设备的氢扩散率。

[0115] 本文公开的方法中的一些意图使用编程的计算机系统来实施。示出这些方法的流程图和框图可以表示代码的模块、片段或部分,其包括用于实施指定的逻辑功能的一个或多个可执行指令。还应注意,在一些替代实施方案中,各个块中提及的功能可以不按图中所提及的顺序出现。举例来说,连续示出的两个框实际上可基本上同时执行,或所述框有时可能以相反次序执行,这取决于所涉及的功能性。还将注意到,框图和/或流程图图示中的每个块,以及框图和/或流程图图示中的块的组合可以通过专用的基于硬件的系统实施,所述系统执行指定功能或动作,或专用硬件和计算机指令的组合。

[0116] 应理解,本文公开的任何结构和功能细节不应被解释为限制系统和方法,而是提供为用于教示本领域的技术人员实施方法的一种或多种方式的代表性实施例和/或布置。

[0117] 应理解,尽管许多前述描述已经针对用于植入光子材料的系统和方法,但本文中所公开的方法可类似地在超出所引用情境的情境、情形和场景中采用其它‘智能’结构。应进一步理解,任何此类实施方案和/或部署都在本文描述的系统和方法的范围内。

[0118] 应进一步理解,贯穿若干图式,附图中相同的数字表示相同的元件,并且对于所有实施例或布置并不需要参考图式描述和说明的所有组件和/或步骤。

[0119] 本文所使用的术语仅出于描述特定实施例的目的,并且并不意图限制本发明。如本文所使用,除非上下文另外清楚地指示,否则单数形式“一”和“所述”意图还包含复数形式。将进一步理解,术语“包括”在用于本说明书中时指定所陈述的特征、整数、步骤、操作、元件和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其群组的存在或添加。

[0120] 本文使用的取向术语仅用于约定和参考的目的,而不应被解释为限制。然而,应认识到,这些术语可参考观看者使用。因此,不暗示或推断出任何限制。

[0121] 此外,本文使用的措词和术语是出于描述的目的并且不应被视为限制。本文“包含”、“包括”或“具有”、“含有”、“涉及”和其变化形式的使用意指涵盖在其后所列出的项目和其等效物以及附加项目。

[0122] 虽然已参考例示性实施例描述了本发明,但本领域的技术人员应了解,在不脱离本发明范围的情况下可以进行不同的改变并且其多种元素可以由多种等效物代替。此外,在不脱离本发明的基本范围的情况下,所属领域的技术人员将理解许多修改以使特定仪

器、情形或材料适于本发明的教示。因此，希望本发明不限于作为实现本发明设想的最佳模式公开的特定实施例，但是本发明将包含属于所附权利要求书范围内的所有实施例。

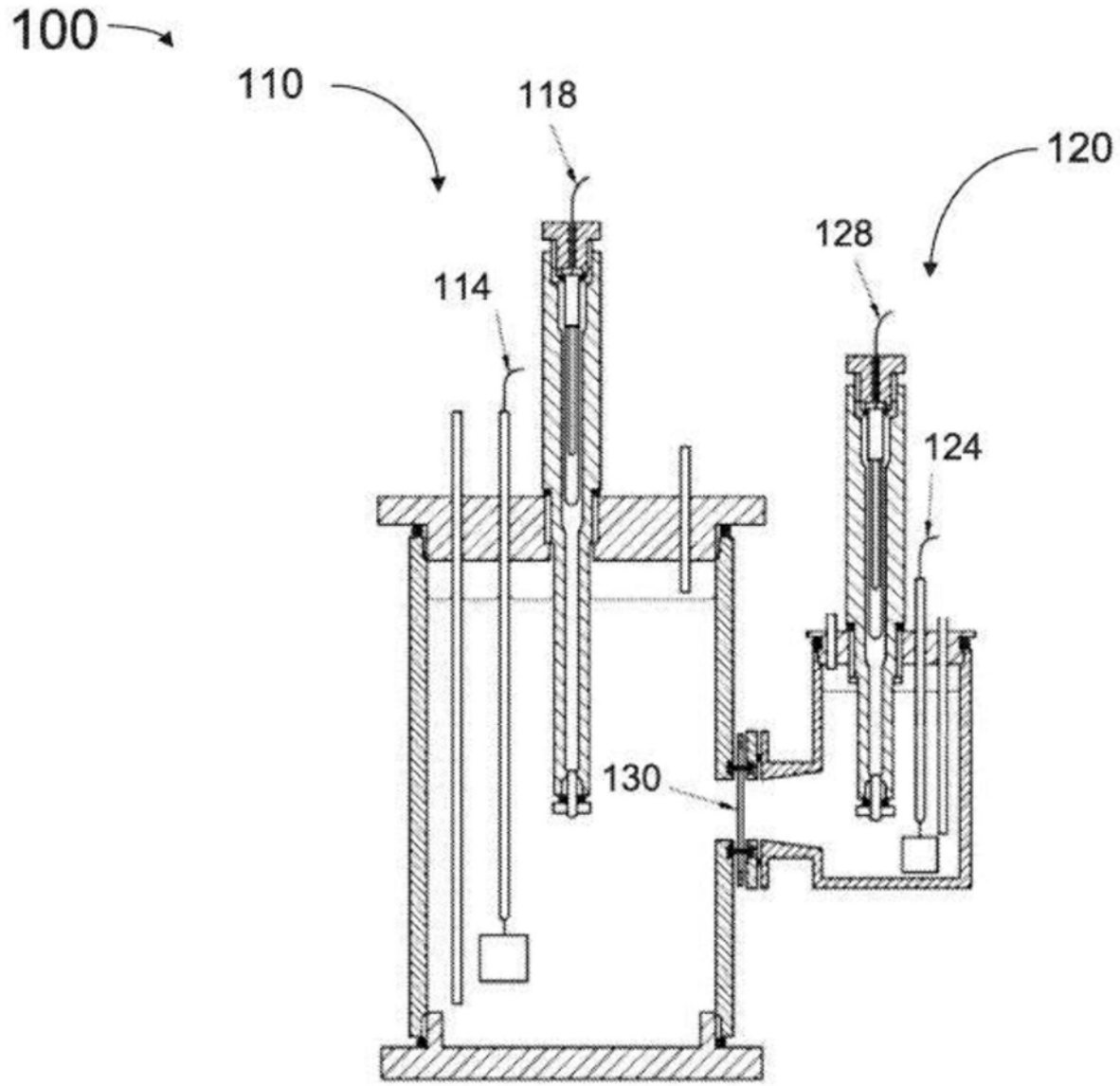


图1A(现有技术)

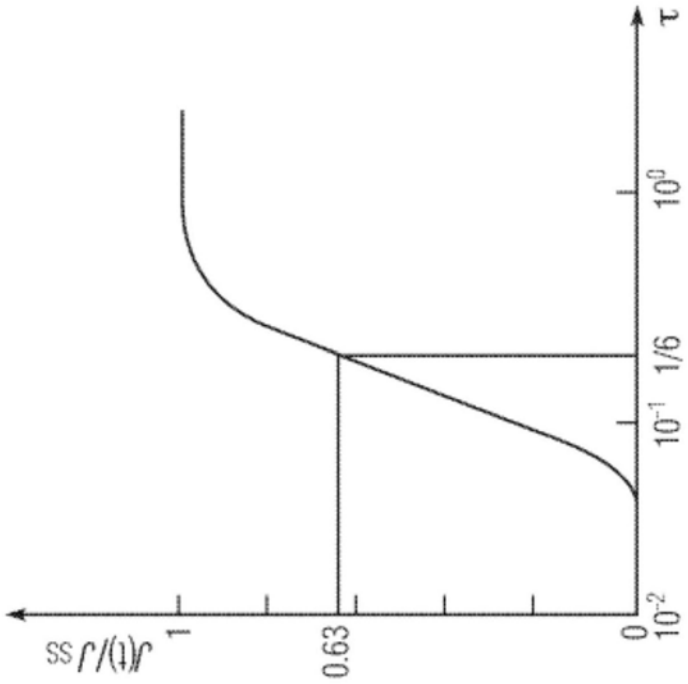


图1B(现有技术)

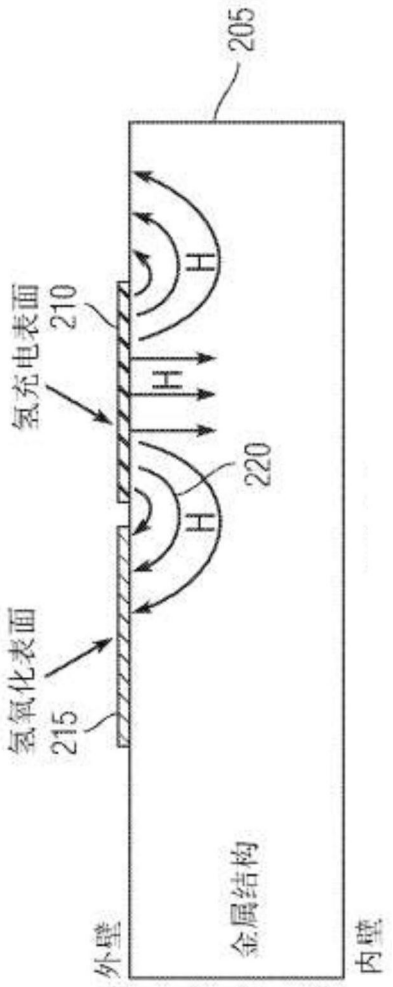


图2A

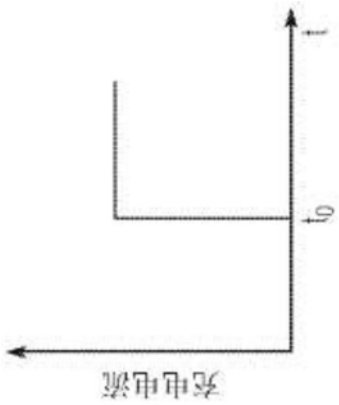


图2B

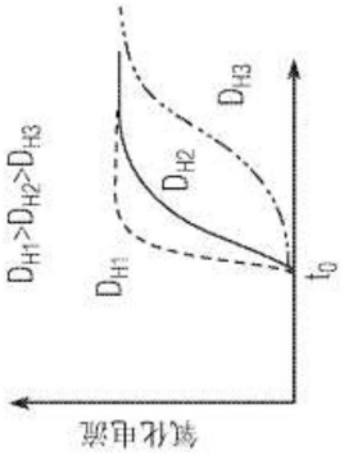


图2C

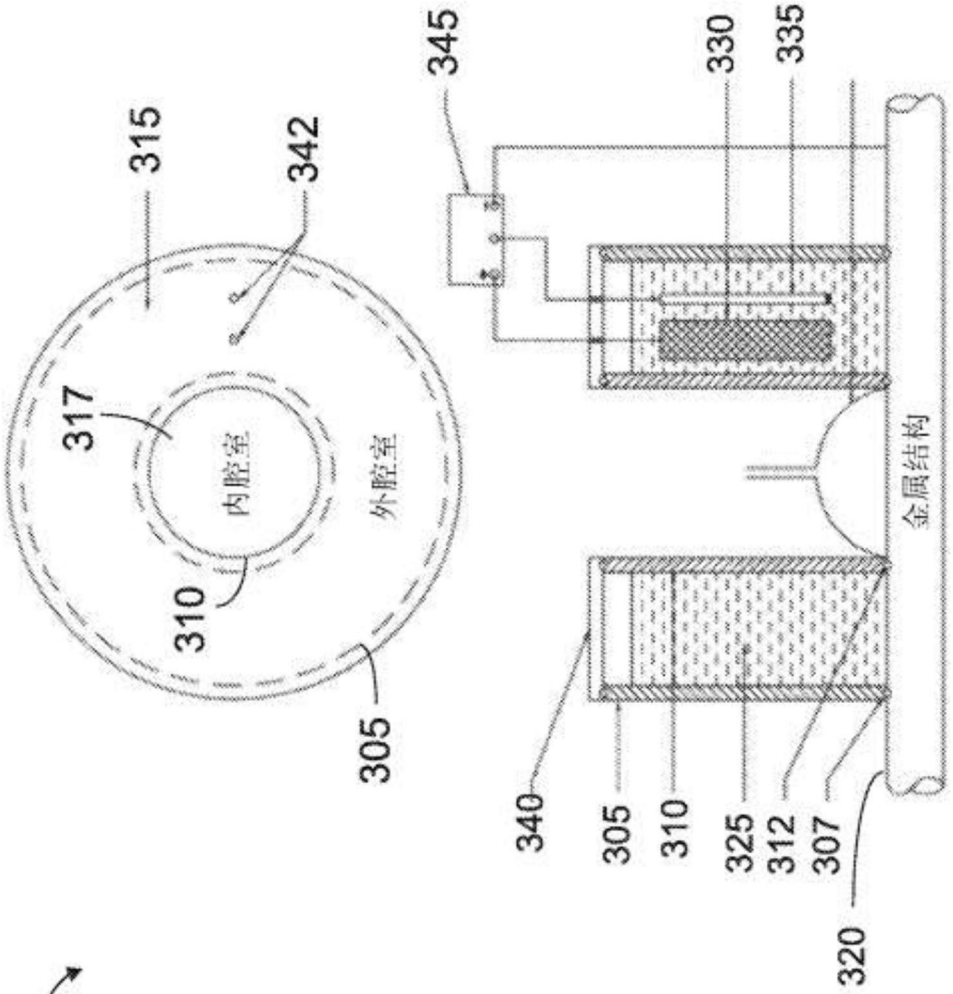

300
315
342
317
内腔室
外腔室
310
305
345
330
335
金属结构
340
305
310
325
312
307
320

图3A 图3B

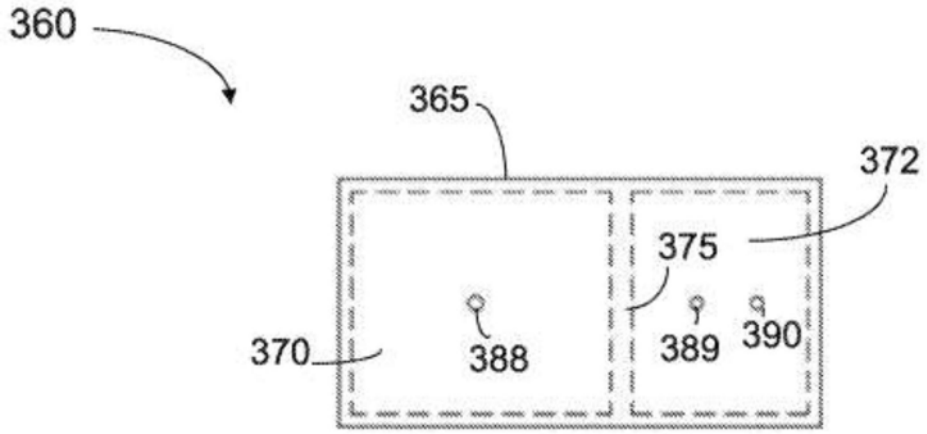

360
365
372
375
370
388
389
390

图3C

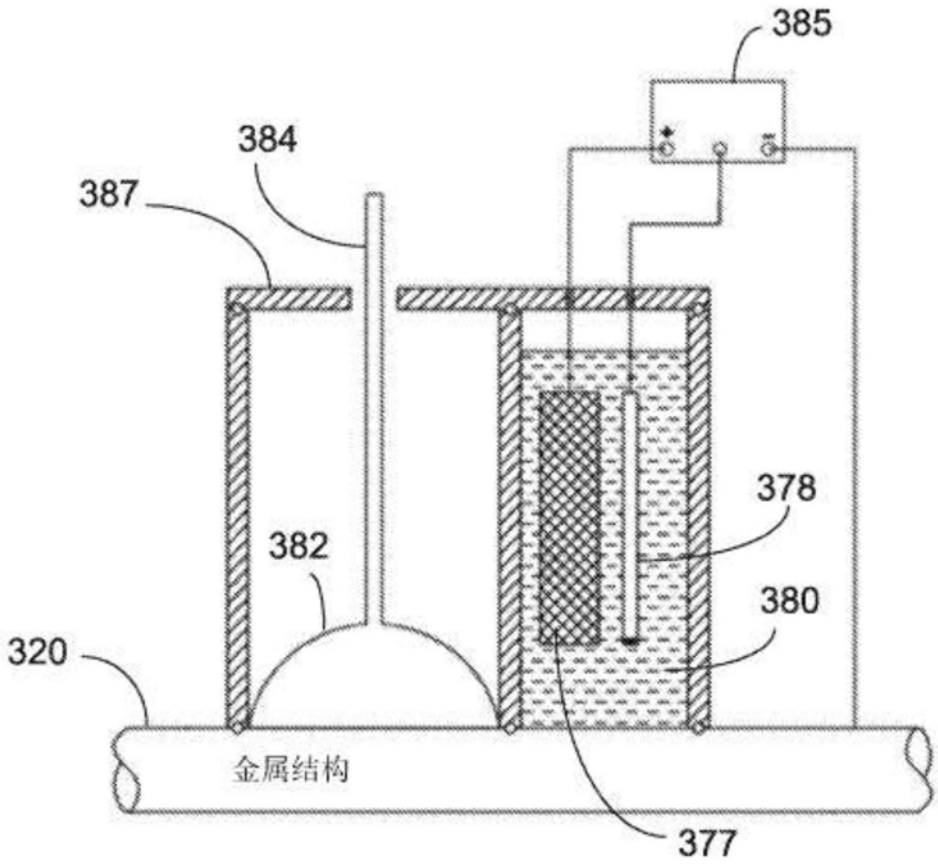

385
384
387
378
382
380
320
金属结构
377

图3D

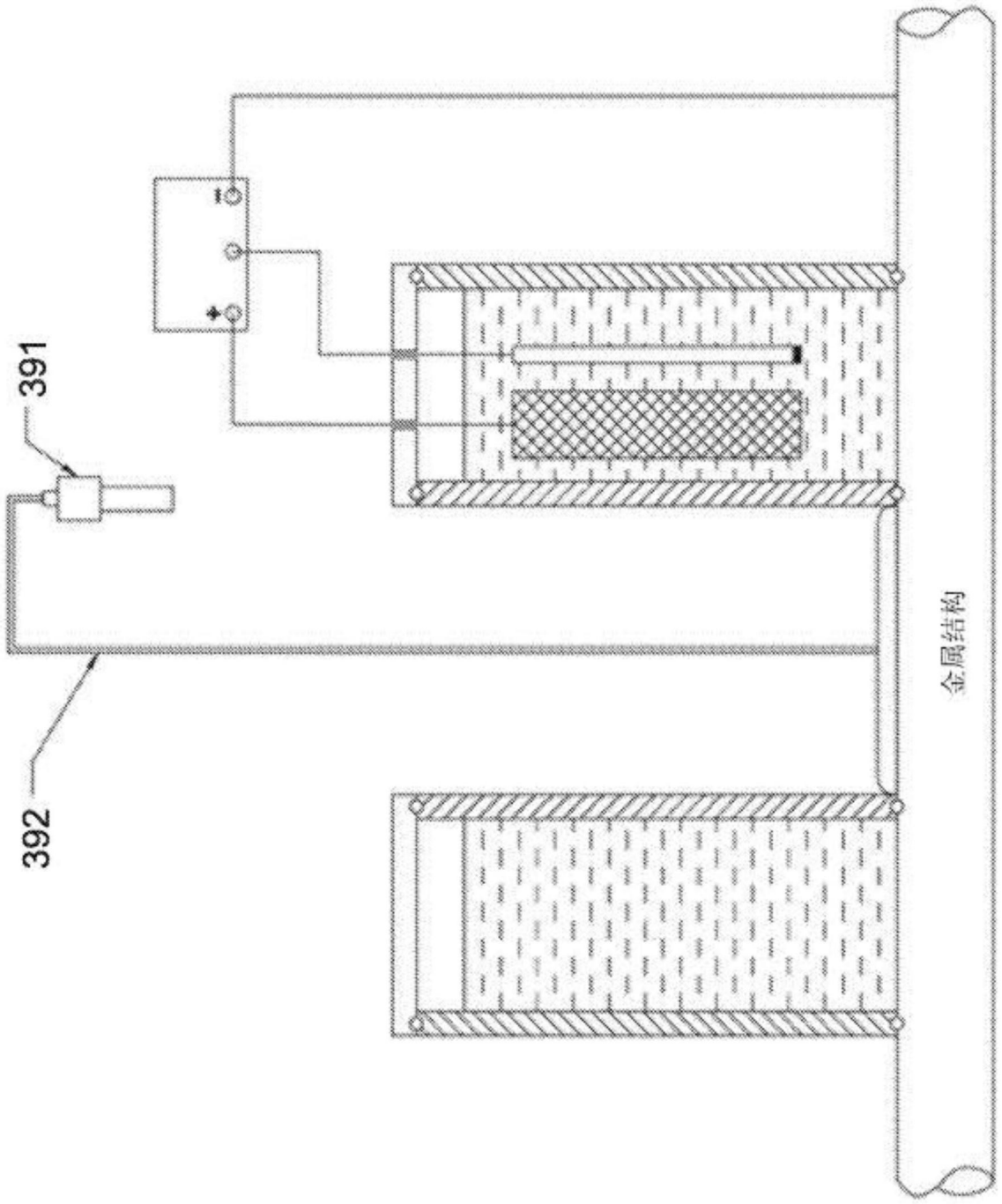


图3E

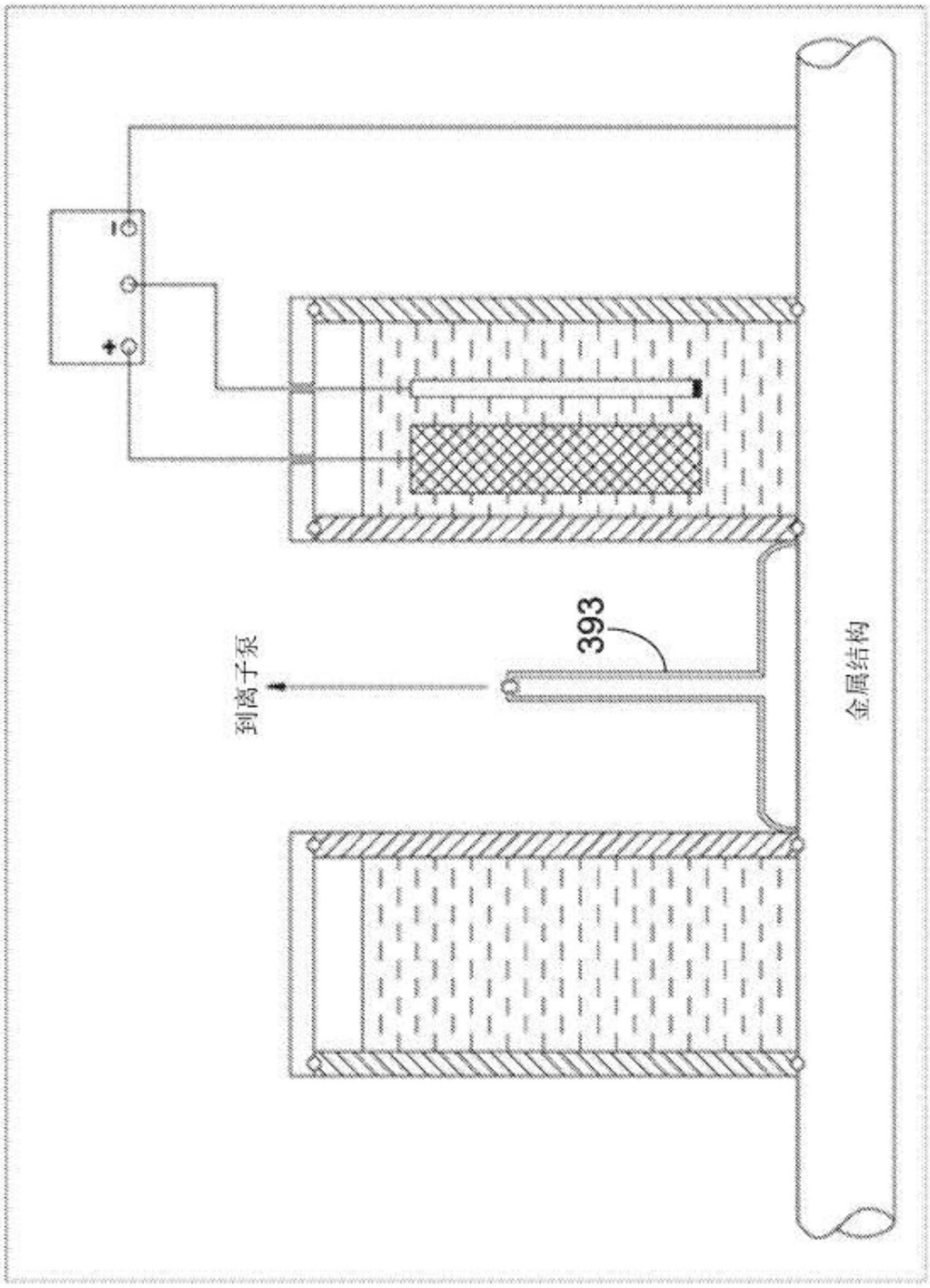


图3F

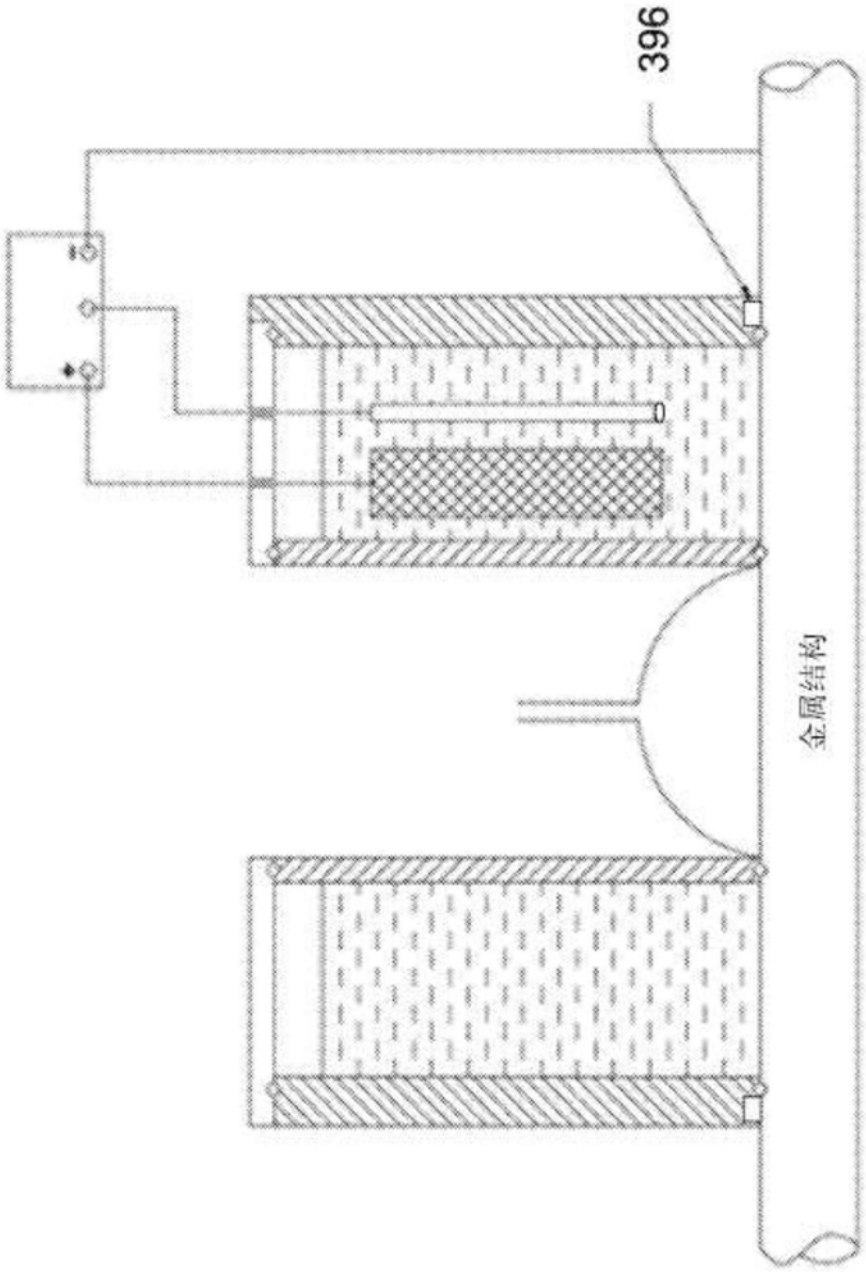


图3G

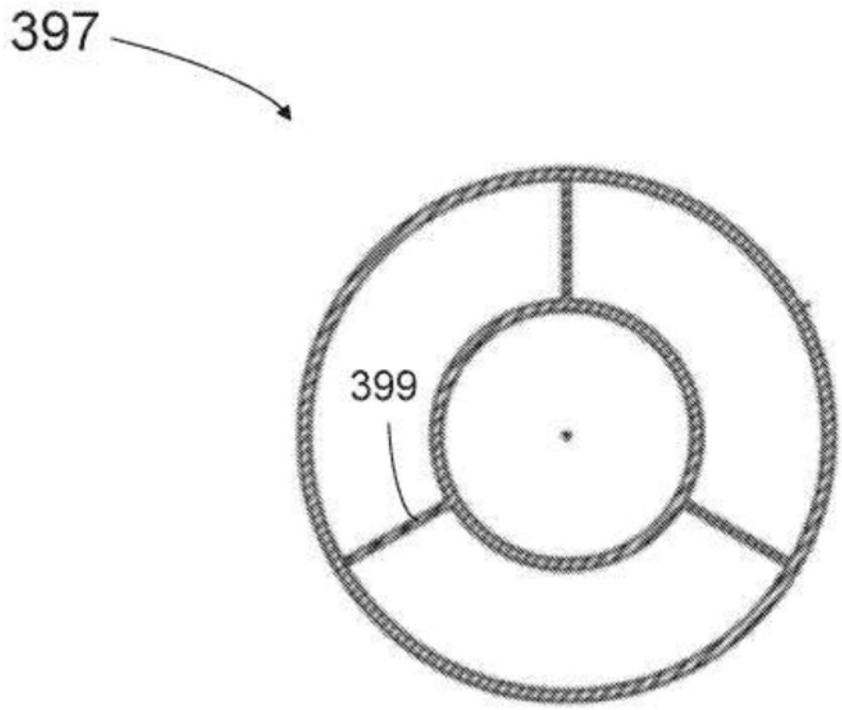


图3H

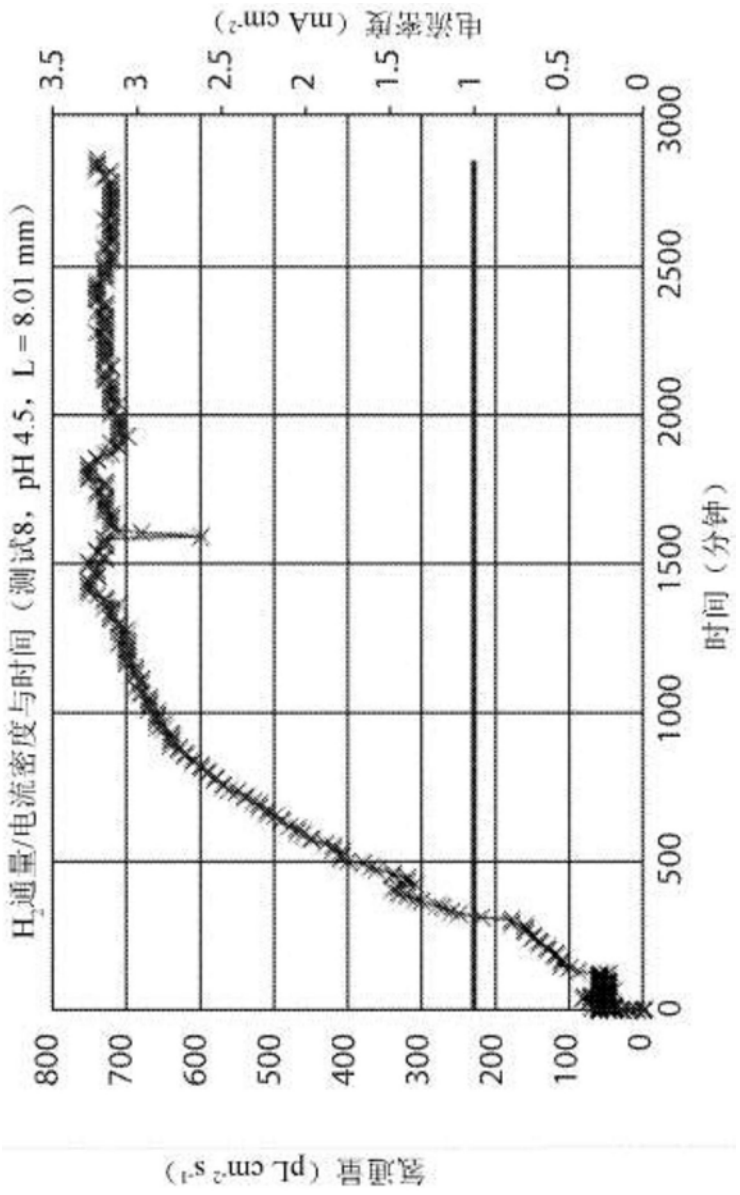

H2通量/电流密度与时间（测试8，pH 4.5，L = 8.01 mm）
氢通量（pL cm-2 s-1）
电流密度（mA cm-2）
时间（分钟）
800
700
600
500
400
300
200
100
0
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0

图3I

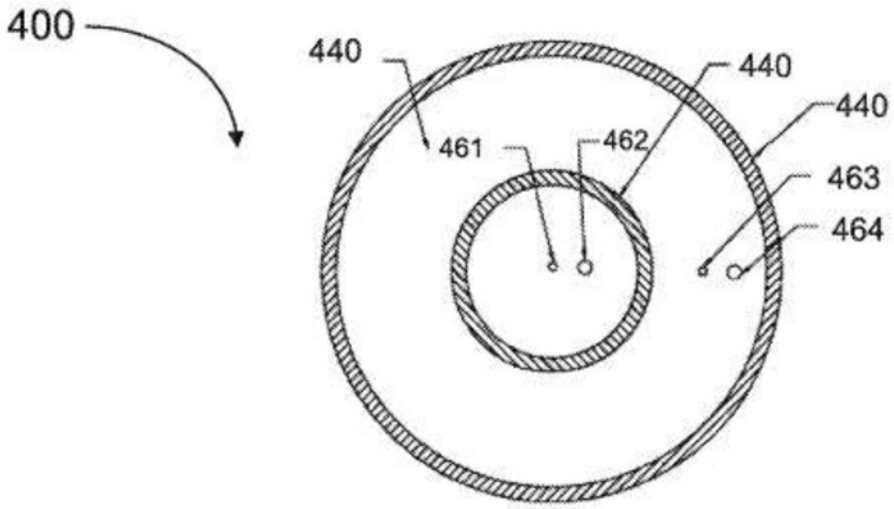

400
440
440
440
461
462
463
464

图4A

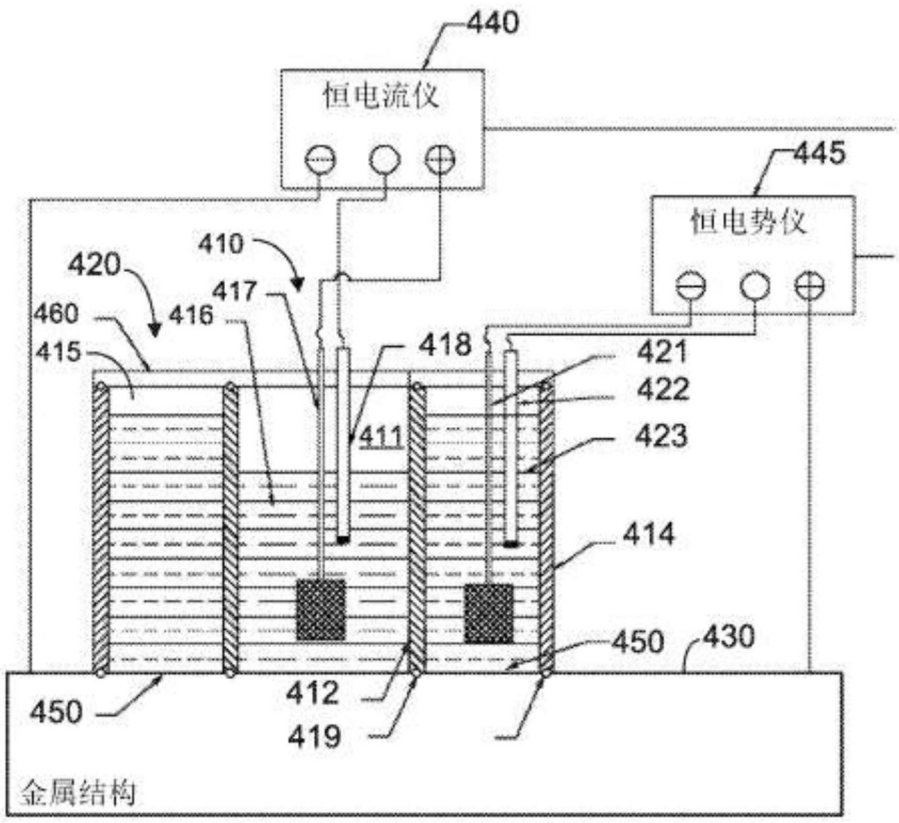

440
恒电流仪
445
恒电势仪
410
420
417
460
416
415
418
421
422
411
423
414
450
430
412
450
419
金属结构

图4B

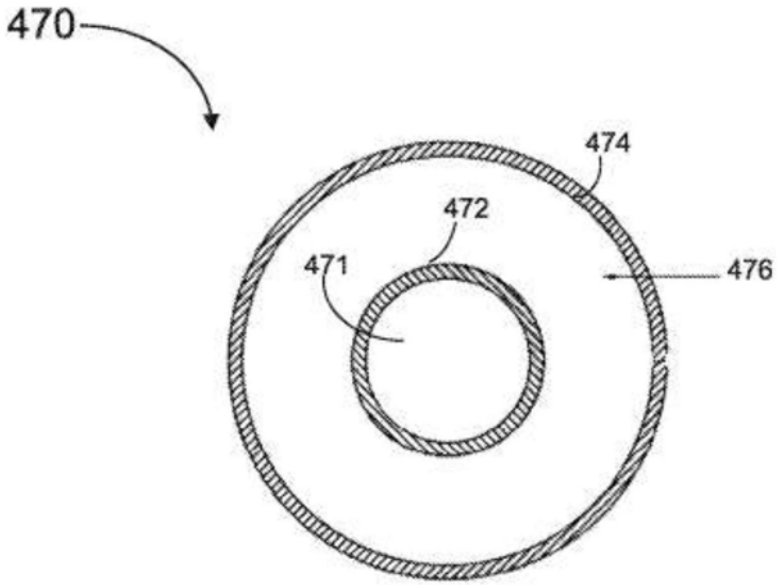

470
474
472
471
476

图4C

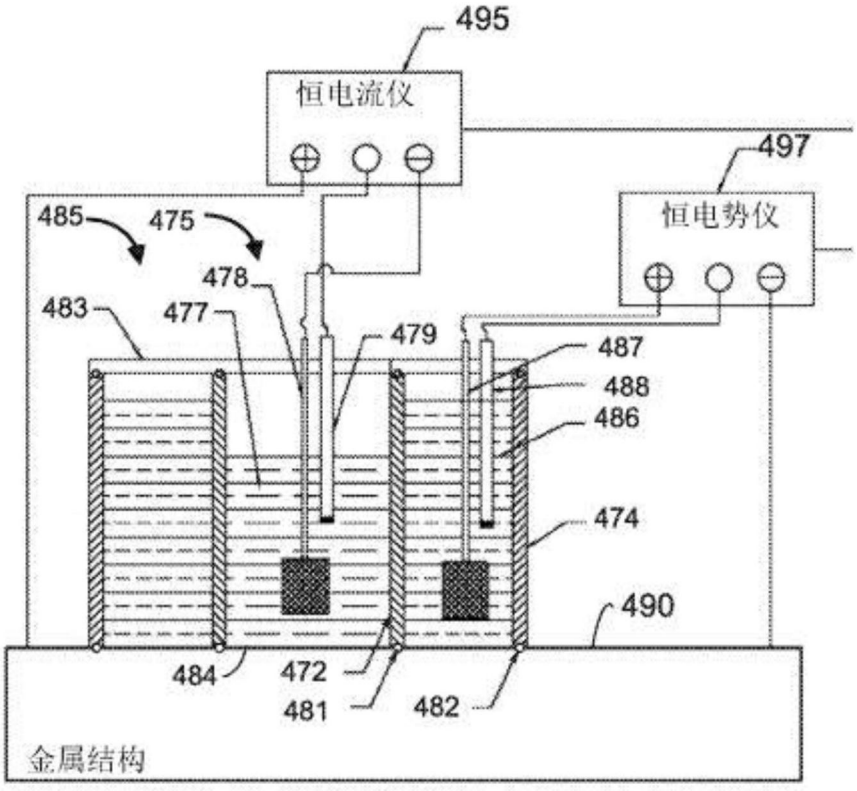

495
恒电流仪
497
恒电势仪
485
475
478
483
477
479
487
488
486
474
490
484
472
481
482
金属结构

图4D

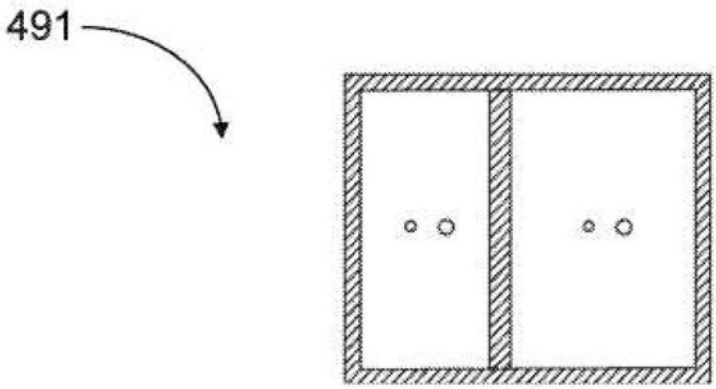


图4E

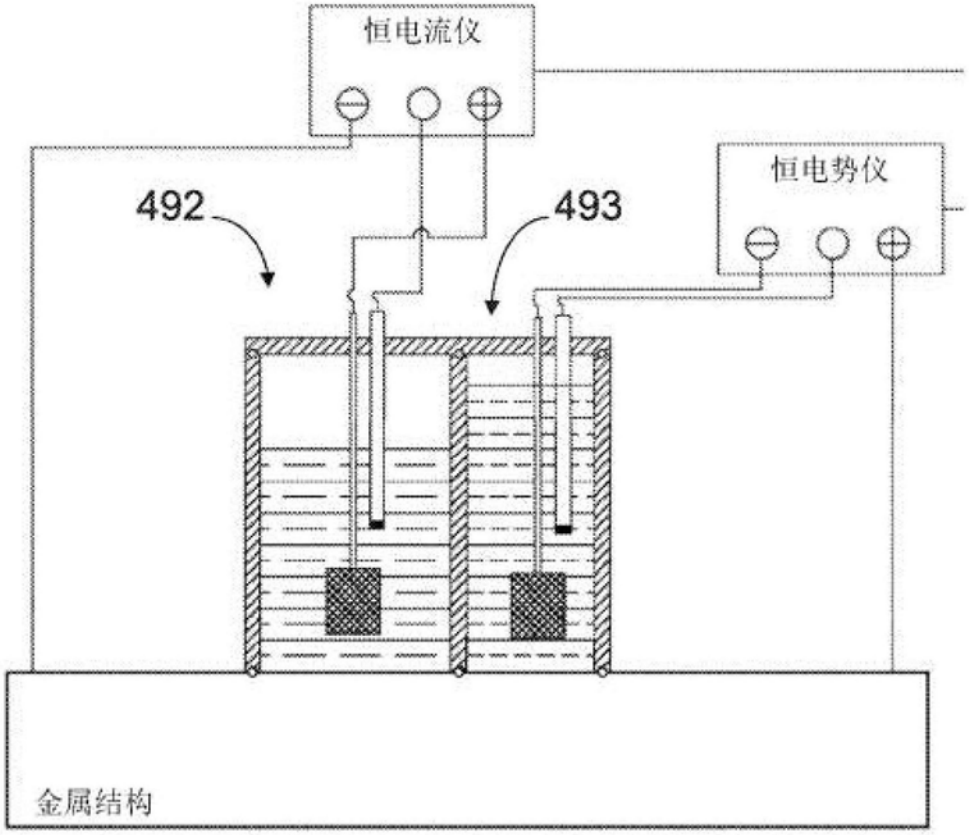


图4F

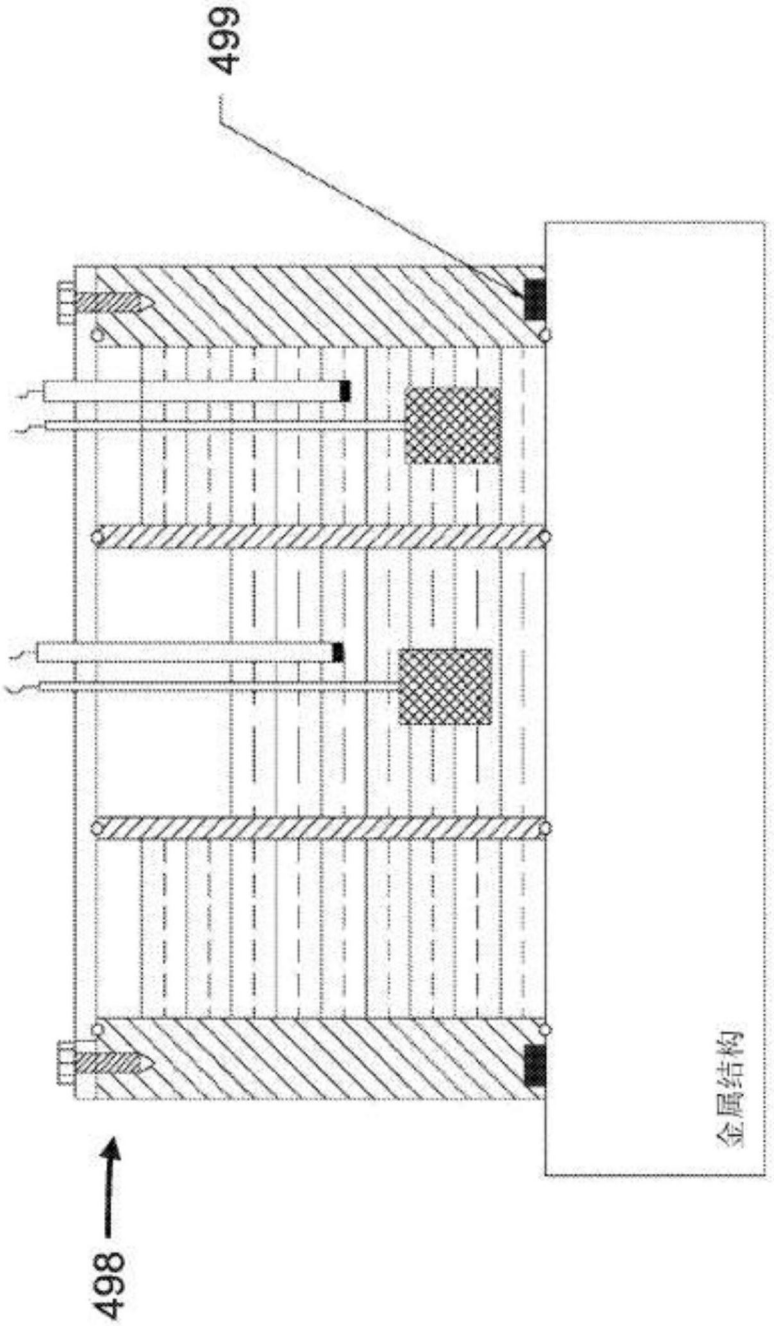


图4G

图5

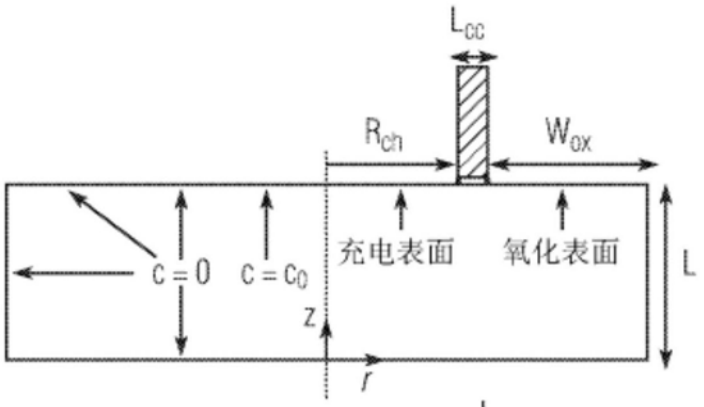
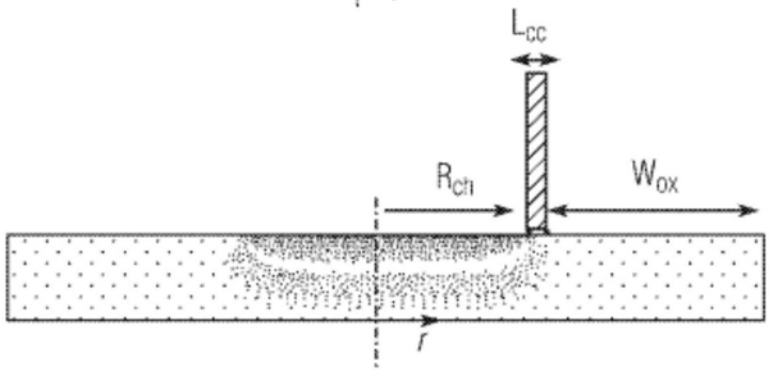

L_{cc}
R_{ch}
W_{ox}
c = 0
c = c_0
充电表面
氧化表面
L
z
r

图6


L_{cc}
R_{ch}
W_{ox}
r

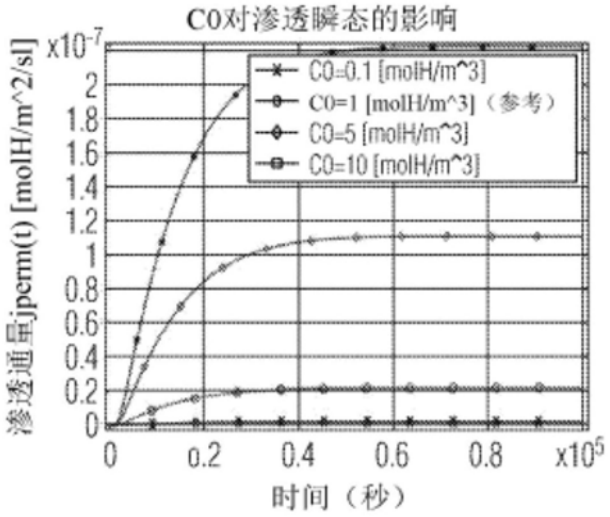

C0对渗透瞬态的影响
x10^-7
渗透通量jperm(t) [molH/m^2/s]
C0=0.1 [molH/m^3]
C0=1 [molH/m^3]（参考）
C0=5 [molH/m^3]
C0=10 [molH/m^3]
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
x10^5
时间（秒）

图7A

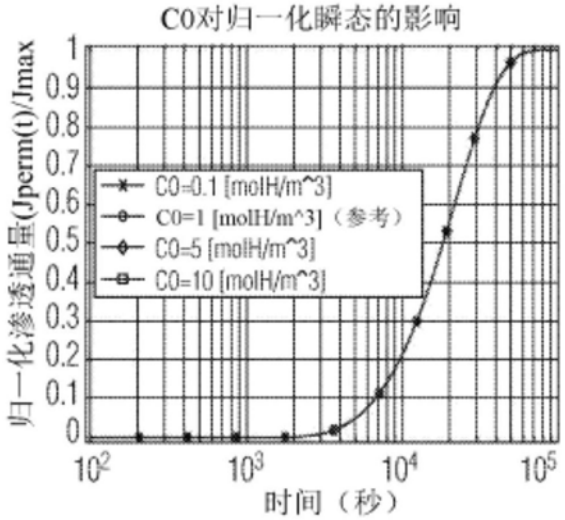

C0对归一化瞬态的影响
归一化渗透通量(Jperm(t)/Jmax
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
C0=0.1 [molH/m^3]
C0=1 [molH/m^3]（参考）
C0=5 [molH/m^3]
C0=10 [molH/m^3]
10^2
10^3
10^4
10^5
时间（秒）

图7B

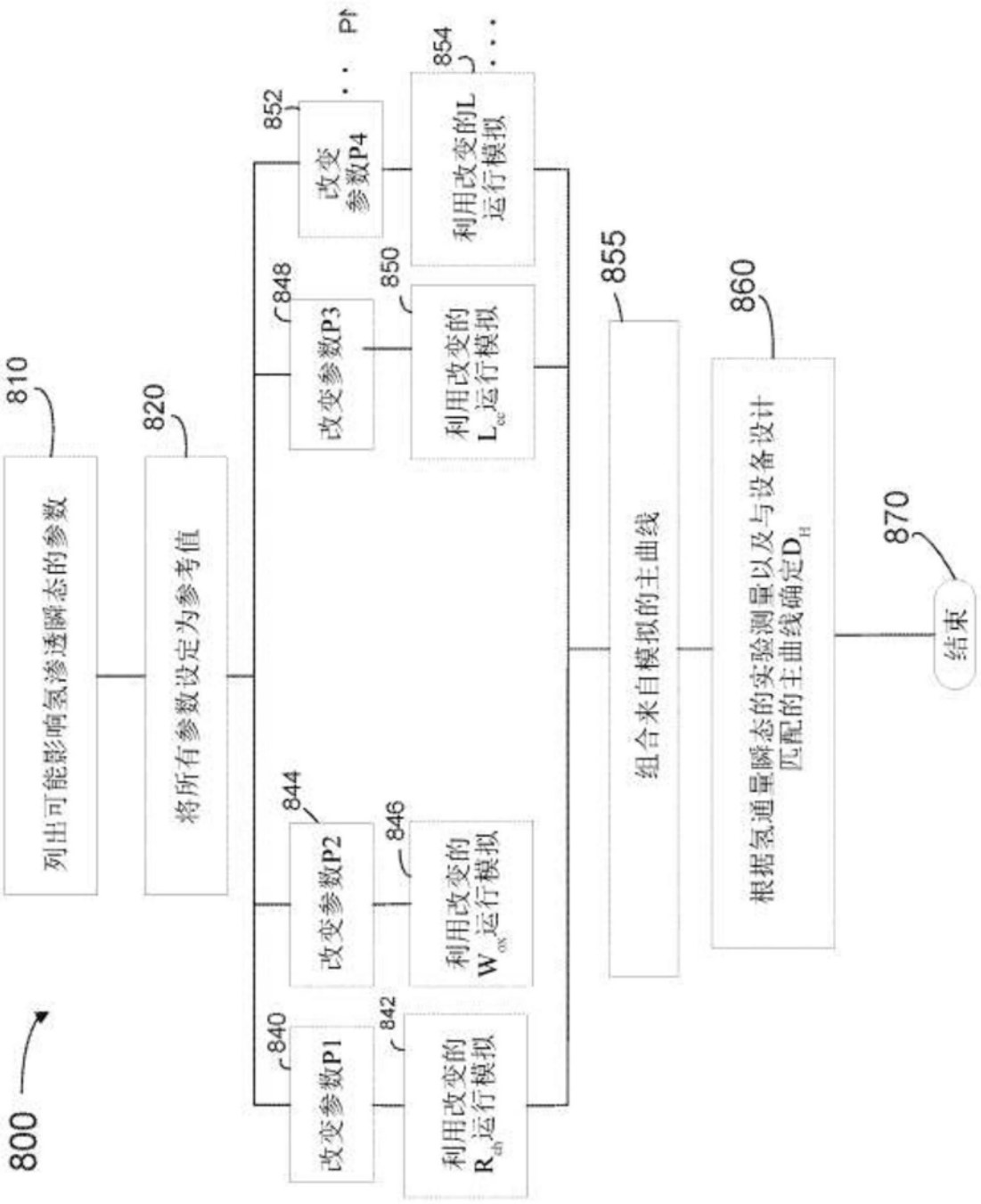

800
810
列出可能影响氢渗透瞬态的参数
820
将所有参数设定为参考值
840
改变参数P1
842
利用改变的 R_{ch} 运行模拟
844
改变参数P2
846
利用改变的 W_{ox} 运行模拟
848
改变参数P3
850
利用改变的 L_{cc} 运行模拟
852
改变参数P4
854
利用改变的L运行模拟
855
组合来自模拟的主曲线
860
根据氢通量瞬态的实验测量以及与设备设计匹配的主曲线确定 D_H
870
结束

图8

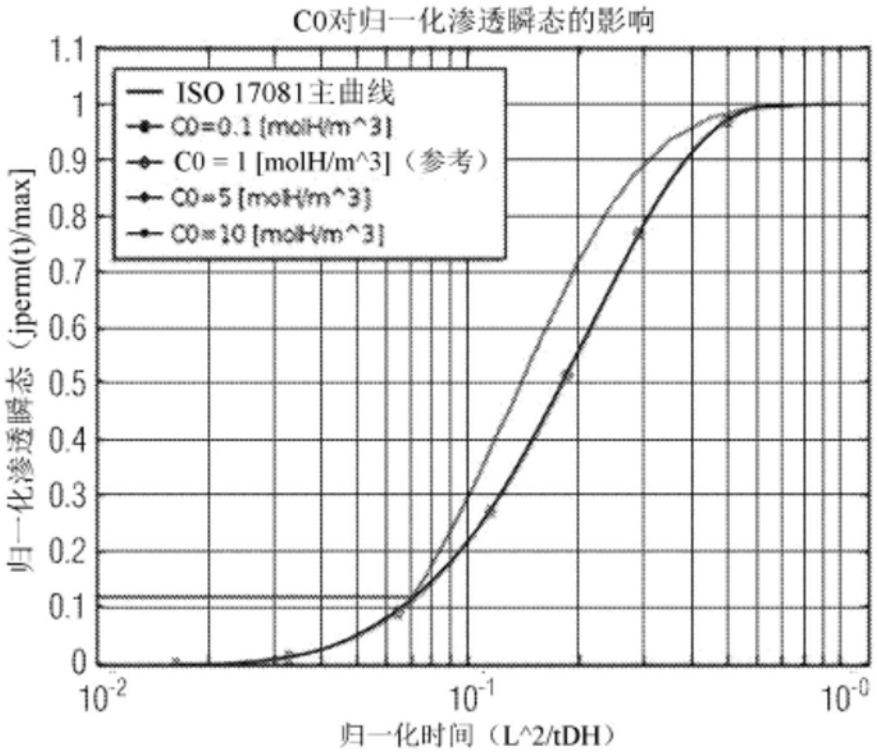

C0对归一化渗透瞬态的影响
ISO 17081主曲线
C0=0.1 [molH/m^3]
C0 = 1 [molH/m^3]（参考）
C0=5 [molH/m^3]
C0=10 [molH/m^3]
归一化渗透瞬态（jperm(t)/max）
归一化时间（L^2/tDH）

图9

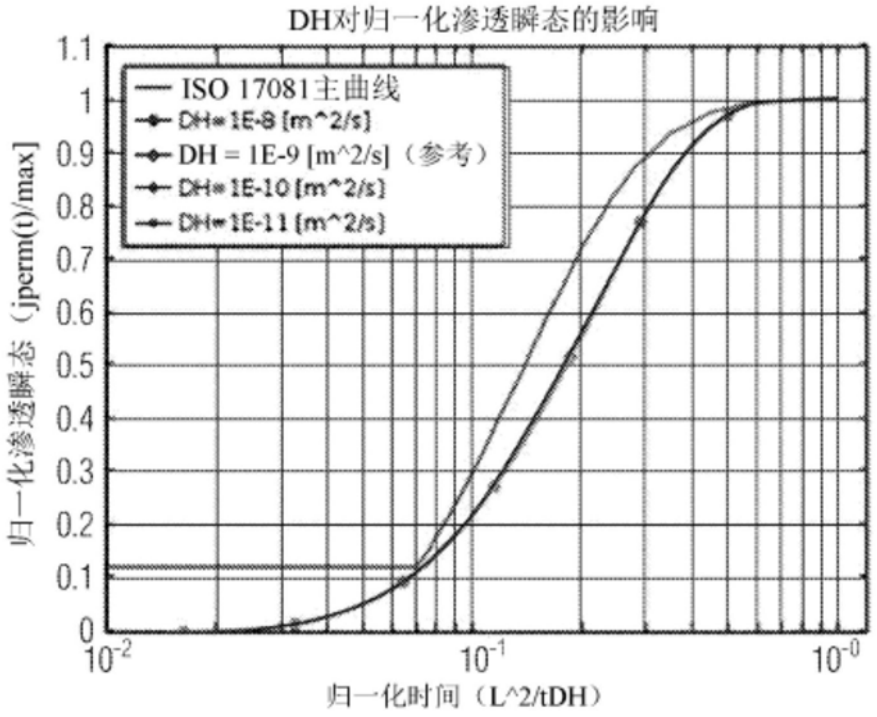

DH对归一化渗透瞬态的影响
ISO 17081主曲线
DH=1E-8 [m^2/s]
DH = 1E-9 [m^2/s]（参考）
DH=1E-10 [m^2/s]
DH=1E-11 [m^2/s]
归一化渗透瞬态（jperm(t)/max）
归一化时间（L^2/tDH）

图10

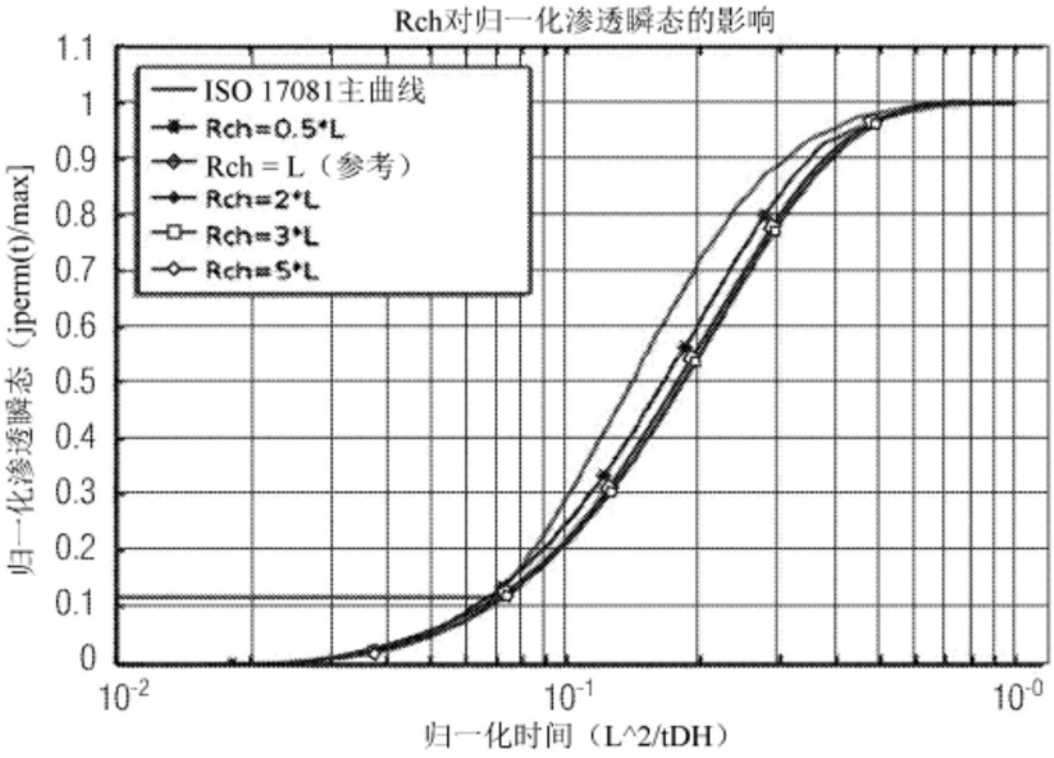

Rch对归一化渗透瞬态的影响
ISO 17081主曲线
Rch=0.5*L
Rch = L（参考）
Rch=2*L
Rch=3*L
Rch=5*L
归一化渗透瞬态（jperm(t)/max]
归一化时间（L^2/tDH）
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
10-2
10-1
10-0

图11

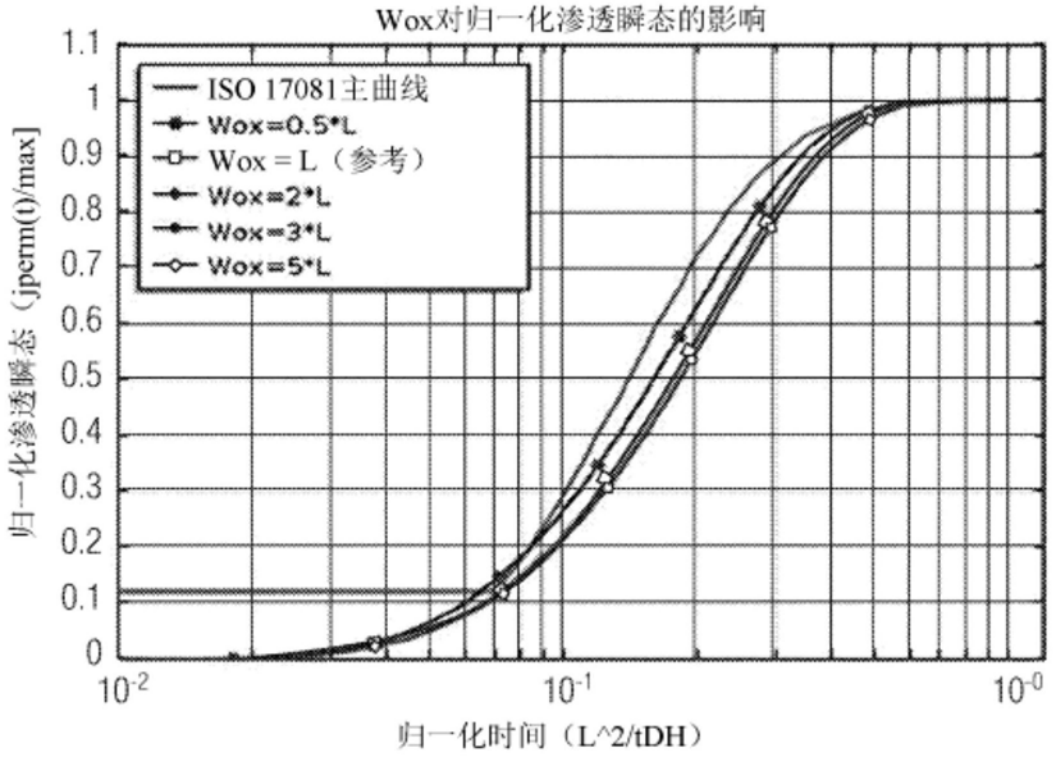

Wox对归一化渗透瞬态的影响
ISO 17081主曲线
Wox=0.5*L
Wox = L（参考）
Wox=2*L
Wox=3*L
Wox=5*L
归一化渗透瞬态（jperm(t)/max]
归一化时间（L^2/tDH）
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
10-2
10-1
10-0

图12

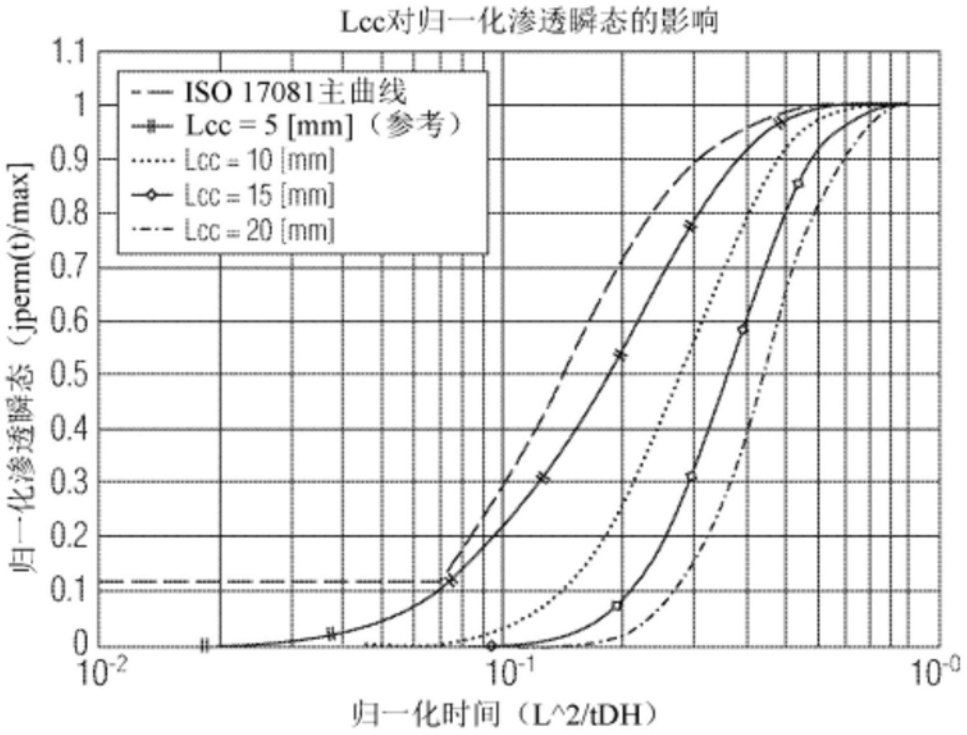

Lcc对归一化渗透瞬态的影响
ISO 17081主曲线
Lcc = 5 [mm]（参考）
Lcc = 10 [mm]
Lcc = 15 [mm]
Lcc = 20 [mm]
归一化渗透瞬态（jperm(t)/max]
归一化时间（L^2/tDH）

图13

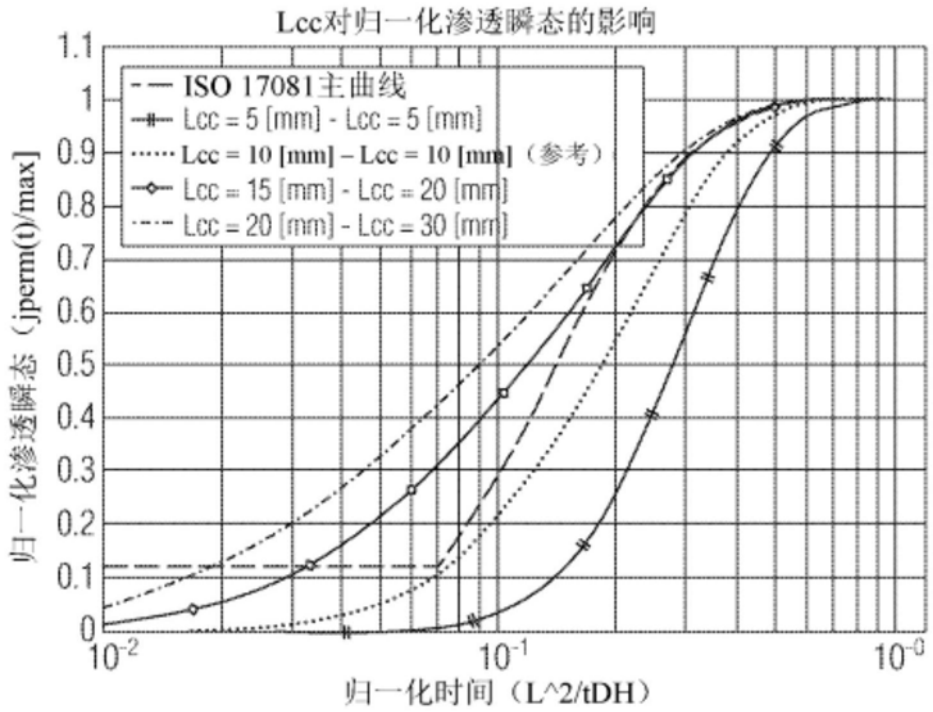

Lcc对归一化渗透瞬态的影响
ISO 17081主曲线
Lcc = 5 [mm] - Lcc = 5 [mm]
Lcc = 10 [mm] – Lcc = 10 [mm]（参考）
Lcc = 15 [mm] - Lcc = 20 [mm]
Lcc = 20 [mm] - Lcc = 30 [mm]
归一化渗透瞬态（jperm(t)/max]
归一化时间（L^2/tDH）

图14

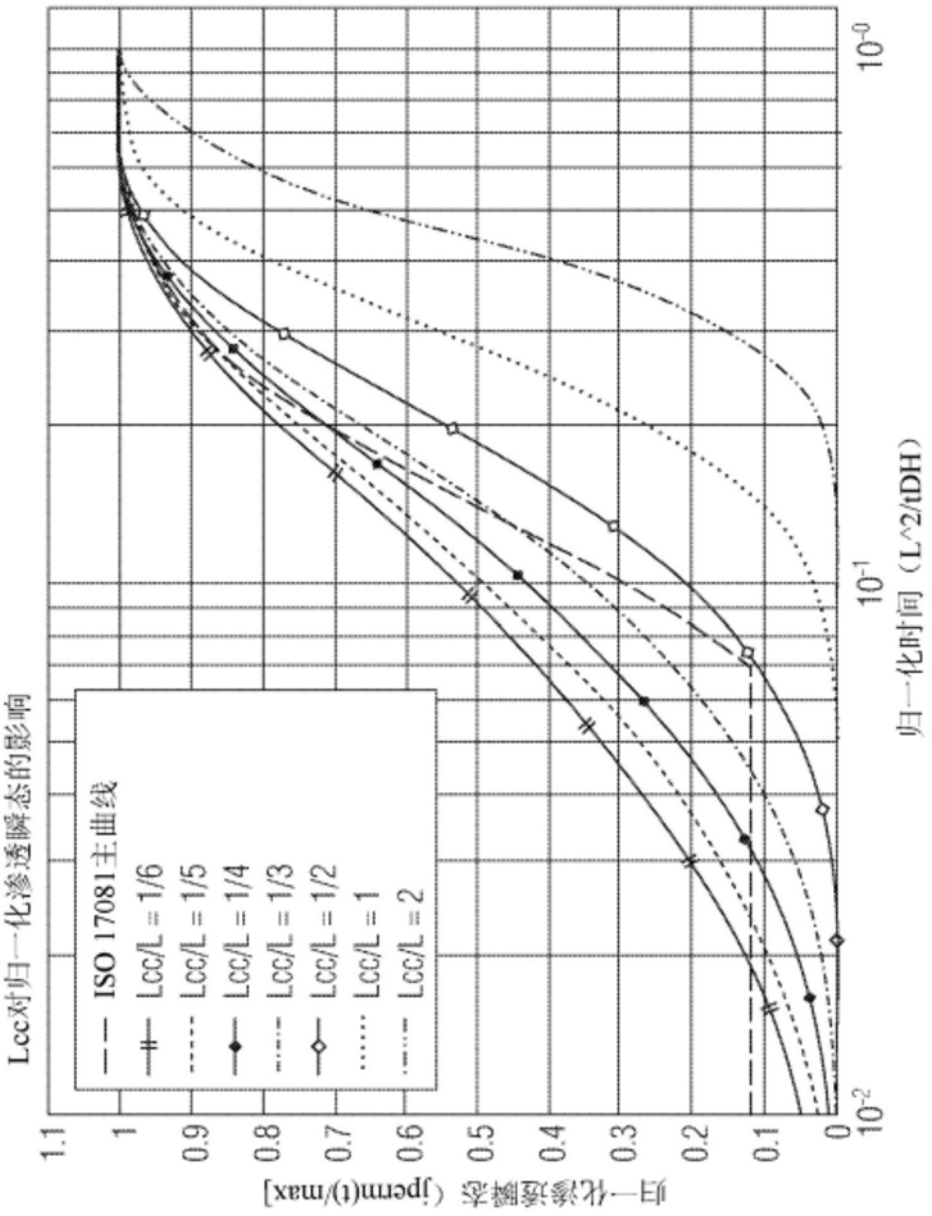

Lcc对归一化渗透瞬态的影响
ISO 17081主曲线
Lcc/L = 1/6
Lcc/L = 1/5
Lcc/L = 1/4
Lcc/L = 1/3
Lcc/L = 1/2
Lcc/L = 1
Lcc/L = 2
归一化渗透瞬态 (jperm(t)/max)
归一化时间（L^2/tDH）
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
10^{-2}
10^{-1}
10^{-0}

图15