

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-517948

(P2020-517948A)

(43) 公表日 令和2年6月18日 (2020.6.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 17/00 (2006.01)	GO 1 N 17/00	2 G O 5 O
GO 1 N 27/26 (2006.01)	GO 1 N 27/26	3 5 1 C
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/416	3 O 2 M

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2019-557751 (P2019-557751)	(71) 出願人	599130449
(86) (22) 出願日	平成30年4月25日 (2018. 4. 25)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	令和1年10月24日 (2019. 10. 24)		サウジアラビア王国 3 1 3 1 1 ダーラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2018/029290		ン, イースタン アベニュー 1
(87) 国際公開番号	W02018/200626	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成30年11月1日 (2018. 11. 1)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	15/530, 683	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成29年4月28日 (2017. 4. 28)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	カーミル・ウル・ラーマン・モハメッド・
			シブリー
			サウジアラビア・3 1 3 1 1・ダーラン・
			ピー・オー・ボックス・1 3 8 9 2・サウ
			ジ・アラビアン・オイル・カンパニー内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素拡散係数の非破壊測定のための装置および方法

(57) 【要約】

金属構造体の水素拡散係数を測定する方法が提供される。方法は、その構造体の外部表面上の第1の位置に水素充填表面と、その構造体の外部表面上の第1の位置に隣接する第2の位置に水素酸化表面とを設けることを含む。充填表面において、水素流束が発生し、金属表面の中に向けられる。充填表面によって発生し、その表面へ逸らされて戻る水素流束の少なくとも一部が検出され、逸らされた水素流束の過渡時間が測定される。次に、測定された過渡時間に基づき、金属構造体の水素拡散係数が決定される。

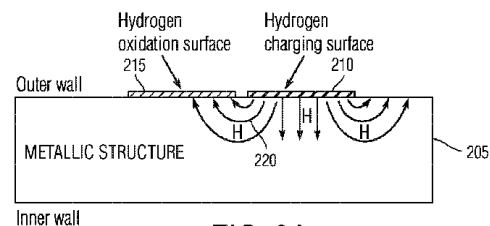


FIG. 2A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属構造体の水素拡散係数を測定する方法であって、
前記構造体の外部表面上の第 1 の位置に水素充填表面を設けることと、
前記構造体の前記外部表面上の前記第 1 の位置に隣接する第 2 の位置に水素酸化表面を設けることと、
前記充填表面において、金属表面の中に向けられる水素流束を発生させることと、
前記充填表面によって発生し、前記表面へ逸らされて戻る前記水素流束の少なくとも一部を検出することと、
前記逸らされた水素流束の過渡時間を測定することと、
前記測定された過渡時間に基づき、前記金属構造体の前記水素拡散係数を決定することと、を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記逸らされた水素流束を受け取るために、前記充填表面と前記酸化表面との間に水素流束センサを位置付けることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水素流束センサが、前記受け取られた水素流束の圧力を測定する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記水素流束センサが、イオンポンプを含む、請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記水素拡散係数が、実験装置に基づく初期条件を使用するフィックの拡散モデルに基づく直接シミュレーション技法を使用して、前記測定された過渡時間から決定される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記水素拡散係数用の値を設定することと、
水素拡散係数の前記設定値を使用して、前記拡散モデルを実行することと、
前記フィックの拡散モデルの結果を、前記実験装置を使用した結果と比較することと、
前記拡散モデルの前記結果と前記実験装置を使用した前記結果が最も緊密に一致するまで、水素拡散係数の様々な値で、前記先のステップを繰り返すことと、をさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記水素拡散係数が、特定の実験装置設計に関するシミュレーテッドマスターグラフを使用して、前記測定された過渡時間から決定され、前記シミュレーテッドマスターグラフが、幾何学的寸法および実験パラメータから独立している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

正規化過渡曲線に対する前記パラメータの影響を決定するために、各パラメータの感度分析を実行することと、

前記曲線が、パラメータにおける変更に対して不変である場合、前記パラメータに関して、前記曲線をマスター曲線として識別することと、をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記パラメータには、水素充填濃度、前記金属構造体の水素拡散係数、および金属構造体厚みが含まれる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記パラメータには、前記充填表面の半径、前記酸化表面の幅、および充填セルの壁厚がさらに含まれる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

金属構造体の水素拡散係数を測定するための装置であって、
前記金属構造体の外部表面上に位置付けられた第 1 のチャンバであって、水素流束セン

50

サを含む、第 1 のチャンバと、

前記第 1 のチャンバから壁によって分離され、かつ前記第 1 のチャンバに隣接し、前記金属構造体の前記外部表面上に位置付けられた第 2 のチャンバであって、水素を発生させるための水素充填セルを含み、水素流束を前記金属構造体の前記外部表面の中へ誘導する、第 2 のチャンバと、を備え、

前記水素流束の一部が内側チャンバへ向けて前記金属表面の外に逸らされ、前記内側チャンバでは、前記水素流束が前記水素流束センサによって測定される、装置。

【請求項 1 2】

第 1 のチャンバが、前記金属構造体の前記外部表面と接触している電解質溶液、および対電極を含む、請求項 1 1 に記載の装置。

【請求項 1 3】

前記金属構造体の前記外部表面、前記対電極、および基準電極に結合された電源をさらに備え、前記電源が、前記金属表面のカソード分極を提供するために、前記対電極と前記金属構造体の前記外部表面との間に定電流を提供するように動作可能である、請求項 1 2 に記載の装置。

【請求項 1 4】

前記第 1 のチャンバが、内側ケーシングによって囲まれた内側チャンバであり、前記第 2 のチャンバが、前記内側ケーシングと外側ケーシングとの間の外側チャンバ位置であり、前記外側ケーシングが前記内側ケーシングを取り囲んでいる、請求項 1 2 に記載の装置。

【請求項 1 5】

前記内側ケーシングおよび前記外側ケーシングが、円筒形であり、互いに同心である、請求項 1 4 に記載の装置。

【請求項 1 6】

前記内側チャンバが前記外側チャンバ内で同心であることを確実にするために、前記内側ケーシングと前記外側ケーシングとの間に位置付けられた位置合わせ要素をさらに備える、請求項 1 5 に記載の装置。

【請求項 1 7】

前記電解質溶液の漏れを防ぐように、前記外側ケーシングの底を前記金属構造体の前記外部表面に固定するための封止要素をさらに備える、請求項 1 4 に記載の装置。

【請求項 1 8】

前記封止要素には、磁石が含まれる、請求項 1 7 に記載の装置。

【請求項 1 9】

前記水素流束センサが、水素圧力センサである、請求項 1 1 に記載の装置。

【請求項 2 0】

前記水素流束センサが、イオンポンプを含む、請求項 1 1 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、材料検査に関し、具体的には、水素拡散係数の非破壊測定のための装置および方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素脆性は、引張強度や延性などの金属材料の力学的特質が水素の取り込みにより衰退する現象である。このような衰退は、鋼などの金属の破壊抵抗を低下させる。

【0003】

水素原子は、その要素の中で直径が最も小さなものとして位置付けられている。水素原子は、金属表面上で簡単に吸収され、その金属表面から水素元素が、四面体サイト／八面体サイトの間隙型格子間の跳び越しによって、内部に拡散する。水素はまた、結晶粒界、断層、包有物などの鋼における冶金的欠陥および不完全部においても捕捉され得る。原子

10

20

30

40

50

状水素が吸収されると、原子状水素は、再結合反応が起こり得る欠陥、包有物、空隙、または不連続部などの高応力ゾーンに沈殿する。再結合は、ついにはひび割れにつながる脆化を引き起こし得る。再結合は、ついにはひび割れにつながる脆化を引き起こし得る。水素が溜るにつれて、このような高応力ゾーンのつながりは、ひび割れが金属中を伝播することを許してしまう。

【0004】

水素拡散係数 (D_H) は、水素がその材料内を移動する速度を決定し、水素損傷進行における主要な役割を果たす金属の特質である。水素誘起ひび割れなどの水素損傷は、圧力蓄積率上昇により、高拡散係数材料では、より速く増大する可能性が高い。したがって、対象とする特定の材料に対する D_H の正確な知識は、水素損傷進展モデルおよび寿命予測ツールへの決定的な入力である。

10

【0005】

関連技術の再検討により、同じ鋼種でさえも、 D_H の公表値間の著しい不一致があることが分かる (表1参照)。例えば、X65パイプライン鋼では、拡散係数の報告値は、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ の範囲であり、2桁のバラツキがある。大きな不一致は、鋼微細構造、試験片厚み、表面処理、および透過試験条件における違いなどの複数の要因によって説明が付き得る。

【0006】

【表 1】

表 1

鋼種	実験方法	25C における水素拡散係数 (cm^2/s)
X65	透過	9.49×10^{-7}
X52		
X70	透過	$0.1 - 0.9 \times 10^{-7}$ $0.1 - 0.3 \times 10^{-7}$
X100	透過	1.04×10^{-8}
X80	透過	5.32×10^{-9}
X70	透過	2.63×10^{-7}
X65	透過	1.5×10^{-6}
X120	透過	$2.0 - 2.8 \times 10^{-7}$
X65	透過	$0.8 - 2.7 \times 10^{-9}$
X-52	透過	$7 \times 10^{-7} \sim 3.2 \times 10^{-5}$
X-60	透過	$5.6 - 11.5 \times 10^{-7}$
X-65		$0.9 - 4.6 \times 10^{-7}$
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	透過	3.5×10^{-6}

【0007】

測定 D_H 値におけるこの大きなバラツキにより、 D_H が、正確さを確保するために、対象とする金属構造体の一部に対して直接測定されることが重要である。それにより、 D_H の直接測定値は、予測モデルへの入力として使用され得る。このような直接測定の際の主要な課題は、ISO 17081 に記載のような標準測定技法が、この技法が対象とする機器からの試験片の抽出および機械加工を必要とすることから、事実上破壊的であることである。設置済みで、使用可能な金属構造体に対し、このようにして試験片を得ることは、普通、不可能である。

【0008】

ISO 17081 の標準技法は、図 1A に示される Devanathan および Stachurski の電気化学セルの使用に基づいている。電気化学セル 110 は、充填セル 110 および酸化セル 120 を含む。電気化学セル 110 は、白金補助（対）電極 114 およびカロメル基準電極 118 を含む。同様に、酸化セル 120 は、白金補助（対）電

極 1 2 4 およびカロメル基準電極 1 2 8 を含む。試料 1 3 0 は、充填セル 1 1 0 と酸化セル 1 2 0 との間に置かれる。作業時、充填セル 1 1 0 は、充填セルに露出された試料表面 1 3 0 側で水素の発生を誘起する。充填セル側で発生した水素の一部は、試料を通して酸化セル 1 2 0 に拡散し、酸化セル 1 2 0 では、水素原子が酸化される。試料 1 3 0 を標準カロメル電極 1 1 8 に対して約 (+300 mV) の正電位に保つことによって、酸化プロセスが促進される。出口側におけるパラジウム被覆の使用は、酸化プロセスをさらに高めることができる。酸化水素は、酸化電流密度の関数として、流出口ポートで測定される。経時の酸化電流の曲線から、 D_H は、通常、タイブラグ法を使用して計算される。

【0009】

タイムラグ法は、ただ 1 つの寸法にわたる D_H 、例えば、試験片の片側からもう一方の側への水素の拡散係数を決定するのに適している。それは、一次元拡散方程式から導き出される。ISO-17081 において、過渡透過流束に対する分析的解法が、以下のように提供されている。

【0010】

【数 1】

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

【0011】

ここで、 $J_{perm}(t)$ は、過渡透過流束であり、 J_{ss} は、定常状態透過流束であり（例えば、 $J_{ss} = J_{perm}(t = \infty)$ ）、 τ は、拡散係数の関数として表され、かつ試験片厚み L を以下とする、正規化時間である。

【0012】

【数 2】

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

【0013】

正規化透過流束

【0014】

【数 3】

$$\left(\frac{J_{perm}}{J_{ss}} \right)$$

10

【0015】

対正規化時間 τ のプロットが図 1 B に示される（時間軸上に対数目盛りがある）。この曲線（以下、「標準マスター曲線曲線」とする）の有用性は、この曲線が、水素充填濃度 C_0 、試験片厚み L 、および水素拡散係数 D_H から独立しているという点である。言い換えれば、図 1 A に示される一次元条件を満たすいずれの水素透過実験でも、

【0016】

【数 4】

$$\left(\frac{J_{perm}}{J_{ss}} \right)$$

20

【0017】

対 τ のプロットは、この標準マスター曲線に従うようになる。ISO 規格 17081 において、この曲線の表にまとめた値が提供され、この値は、試験片厚み L および透過過渡時間 $J_{perm}(t)$ が分かっている場合、水素拡散係数 D_H が、曲線上のいずれの点からも簡単に決定され得るようなものである。実際には、

30

【0018】

【数 5】

$$\frac{J_{perm}}{J_{\infty}}$$

40

【0019】

$= 0.63$ の場合の曲線上の点が、通常使用される。この点は、正規化時間

【0020】

【数 6】

$$\tau = \tau_{lag} = \frac{1}{6}$$

10

【0021】

に対応する。 τ_{lag} に対応する物理的時間は、 t_{lag} と記され、したがって、定義上は、

【0022】

【数 7】

$$t_{lag} = \frac{6L^2}{DH}$$

20

【0023】

に等しい。後者から、水素拡散係数 D_H は、以下のように簡単に導き出される。

【0024】

【数 8】

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

30

【0025】

上述の標準技法は、試験片、および試験片の両側の利用を必要とする。このように、この技法は、現場において金属構造体の水素拡散係数を決定するのには、または多次元水素透過流束には適用可能ではない。そのため、必要に応じて、水素拡散係数の現場および供用中の測定を実施することができる非破壊測定技法が求められている。本発明の実施形態は、この必要性に対処する。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0026】

本発明の1つの態様によれば、金属構造体の水素拡散係数を測定する方法が提供される。構造体の外部表面上の第1の位置に水素充填表面が設けられる。それに加え、構造体の外部表面上の第1の位置に隣接する第2の位置に水素酸化表面が設けられる。充填表面において、水素流束が発生し、金属表面の中に向けられる。充填表面によって発生した水素

50

流束の少なくとも一部が、その表面へ逸らされて戻る。逸らされた水素流束の過渡時間が測定され、この測定値を使用して、金属構造体の水素拡散係数を決定する。

【0027】

実施形態によっては、方法は、逸らされた水素流束を受け取るために、酸化表面の近位に水素流束センサを位置付けることをさらに含む。実装形態によっては、水素流束センサは、受け取られた水素流束の圧力を測定する。水素流束センサには、イオンポンプを含めることができる。

【0028】

水素拡散係数を測定するための方法の実施形態によっては、実験装置に基づく初期条件を使用するフィックの拡散モデルに基づく直接シミュレーション技法を使用して、水素拡散係数が決定される。これらの実施形態の実装形態は、水素拡散係数用の値を設定することと、水素拡散係数の設定値を使用して拡散モデルを実行することと、フィックの拡散モデルの結果を、実験装置を使用した結果と比較することと、拡散モデルの結果と実験装置を使用した結果との最も緊密な一致に達するまで、水素拡散係数の様々な値で、それまでのステップを繰り返すことと、をさらに含む。

【0029】

水素拡散係数を測定するための方法の代替の実施形態において、水素拡散係数が、特定の実験装置設計に関するシミュレーテッドマスターグラフを使用して決定され、シミュレーテッドマスターグラフは、幾何学的寸法および実験パラメータから独立している。これらの実施形態の実装形態は、

正規化過渡曲線に対する前記パラメータの影響を決定するために、各パラメータの感度分析を実行することと、曲線がパラメータにおける変更に対して不変である場合、そのパラメータに関して、曲線をマスター曲線として識別することと、を含む。パラメータには、金属構造体厚みなどの装置設計の一般的な幾何学的パラメータを含めることができ、さらなる実装形態において、パラメータには、充填表面の半径、酸化表面の幅、および充填セルの壁厚をさらに含めることができる。

【0030】

本発明の別の態様によれば、金属構造体の水素拡散係数を測定するための装置が提供される。装置は、金属構造体の外部表面上に位置付けられた第1のチャンバであって、水素流束センサを含む、第1のチャンバと、第1のチャンバから壁によって分離され、かつ第1のチャンバに隣接し、金属構造体の外部表面上に位置付けられた第2のチャンバであって、水素を発生させるための水素充填セルを含み、水素流束を金属構造体の外部表面の中へ誘導する、第2のチャンバと、を備える。水素流束の一部が、内側チャンバへ向けて、金属表面の外に逸らされ、内側チャンバでは、水素流束が水素流束センサによって測定可能である。

【0031】

実施形態によっては、第1のチャンバは、金属構造体の外部表面と接触している電解質溶液、対電極、また必要に応じて、基準電極を含む。

【0032】

装置の実装形態は、金属構造体の外部表面、対電極、および基準電極に結合された電源を含み、電源は、対電極と金属構造体の外部表面との間に定電流を提供するように働く。実施形態によっては、第1のチャンバは、内側ケーシングによって囲まれた内側チャンバであり、第2のチャンバは、内側ケーシングと外側ケーシングとの間の外側チャンバ位置であり、外側ケーシングは、内側ケーシングを取り囲んでいる。内側ケーシングおよび外側ケーシングは、両方とも円筒形で、互いに同心とすることができる。同心性を確保するために、装置のいくつかの実装形態は、内側チャンバが外側チャンバ内で同心であることを確実にするために、内側ケーシングと外側ケーシングとの間に位置付けられた位置合わせ要素を含む。装置のさらなる実装形態は、外側ケーシングの底を金属構造体の外部表面に固定して、電解質溶液の漏れを防ぐための封止要素を含む。封止要素は、磁石を使用して実装され得る。

【0033】

装置の実施形態によっては、水素流束センサは、水素圧力センサである。実装形態によっては、水素流束センサは、イオンポンプを含む。

【0034】

これらおよび他の態様、特徴、および利点は、本発明の特定の実施形態の以下の説明、ならびに添付の図面および特許請求の範囲から理解され得る。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1A】図1Aは、先行技術による、金属材料の水素拡散係数を決定するための装置の正面断面図である。

10

【図1B】図1Bは、先行技術による、正規化透過流束 (J_{perm} / J_{ss}) 対正規化時間 t のグラフである。

【図2A】図2Aは、充填表面および酸化表面を介して、本発明による、水素流束が透過する金属構造体の壁の概略断面図である。

【図2B】図2Bは、図2Aの充填表面に印加された充電電流の経時の例示的なグラフを示す。

【図2C】図2Cは、3つの異なる金属材料について測定した酸化電流の経時の例示的なグラフを示す。

【図3A】図3Aは、水素流束センサを採用した、本発明の例示的な実施形態による、水素拡散係数を測定するための装置の上面断面図である。

20

【図3B】図3Bは、図3Aの装置の側面断面図である。

【図3C】図3Cは、水素流束センサを採用した、本発明による、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の上面断面図である。

【図3D】図3Dは、図3Cの装置の側面断面図である。

【図3E】図3Eは、市販の水素流束センサを実装した図3Bの装置の断面図である。

【図3F】図3Fは、水素流束を測定するためのイオンポンプを実装した図3Bの装置の断面図である。

【図3G】図3Gは、水素流束センサを採用した、本発明による、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の側面断面図である。

【図3H】図3Hは、水素流束センサを採用した、本発明による、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の上面断面図である。

30

【図3I】図3Iは、図3A、図3Bの装置を使用して検出された水素流束の経時の実験結果を示すグラフである。

【図4A】図4Aは、充填および酸化用の電気化学セルを採用した、本発明の例示的な実施形態による、水素拡散係数を測定するための装置の上面断面図である。

【図4B】図4Bは、図4Aの装置の側面断面図である。

【図4C】図4Cは、充填および酸化用の電気化学セルを採用した、本発明による、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の上面断面図である。

【図4D】図4Dは、図4Cの装置の側面断面図である。

【図4E】図4Eは、充填および酸化用の電気化学セルを採用した、本発明による、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の上面断面図である。

40

【図4F】図4Fは、図4Eの装置の側面断面図である。

【図4G】図4Gは、充填および酸化用の電気化学セルを採用した、本発明による、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の側面断面図である。

【図5】図5は、本発明の一実施形態による、直接シミュレーション技法を使用して水素拡散係数を決定する方法の場合の例示的な境界条件の概略図である。

【図6】図6は、本発明による、直接シミュレーション技法の例示的な結果を示す。水素濃度 C の分布と、試験片の厚み全体にわたる水素流束の流線が示される。

【図7A】図7Aは、 C_0 のいくつかの異なる値に対する経時の水素流束（透過）のグラフである。

50

【図 7 B】図 7 B は、 C_0 の同じ値に対する経時の正規化水素流束のグラフである。

【図 8】図 8 は、本発明の一実施形態による、標準マスターグラフシミュレーション技法を使用して水素拡散係数を決定するための方法のフローチャートである。

【図 9】図 9 は、図 3 A、3 B の装置に対する、本発明のシミュレーテッドマスターグラフ技法に従って、値 C_0 を変え、他のパラメータを一定に保つことによる水素流束のシミュレーションの結果を示す。

【図 10】図 10 は、図 3 A、3 B の装置に対する、本発明のシミュレーテッドマスターグラフ技法に従って、値 D_H を変え、他のパラメータを一定に保つことによる水素流束のシミュレーションの結果を示す。

【図 11】図 11 は、図 3 A、3 B の装置に対する、本発明のシミュレーテッドマスターグラフ技法に従って、値 R_{c_h} を変え、他のパラメータを一定に保つことによる水素流束のシミュレーションの結果を示す。

【図 12】図 12 は、図 3 A、3 B の装置に対する、本発明のシミュレーテッドマスターグラフ技法に従って、値 W_{O_X} を変え、他のパラメータを一定に保つことによる水素流束のシミュレーションの結果を示す。

【図 13】図 13 は、図 3 A、3 B の装置に対する、本発明のシミュレーテッドマスターグラフ技法に従って、値 L_{C_C} を変え、他のパラメータを一定に保つことによる水素流束のシミュレーションの結果を示す。

【図 14】図 14 は、図 3 A、3 B の装置に対する、本発明のシミュレーテッドマスターグラフ技法に従って、値 L を変え、他のパラメータを一定に保つことによる水素流束のシミュレーションの結果を示す。

【図 15】図 15 は、図 3 A、3 B の装置に対する、本発明のシミュレーテッドマスターグラフ技法に従って、 L_{C_C}/L の様々な値に対して生成されたマスター曲線集合を含むグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0036】

概要として、本発明の実施形態は、調査対象の金属構造体の外部表面の一部を水素充填表面として使用し、外部表面の隣接部分を酸化表面として使用する。水素原子が、充填表面において発生し、金属に入り、次に、発生した水素原子の一部が、三次元流れパターンで酸化表面に向かって拡散する。酸化表面においてまたはその近くで収集された全水素の過渡流束を経時で測定することにより、水素拡散係数 D_H が、2 次元または 3 次元の水素流束に適合されたシミュレーション方法の実施形態を使用して決定され得る。

【0037】

水素が充填表面において金属に浸透すると、水素は、水素濃度の勾配に比例する速度で低化学ポテンシャル（すなわち、低水素濃度）エリアに拡散する傾向がある。言い換えれば、水素は、「最短の化学経路」を取ることによって金属から離れる傾向にある。1 ミリを超える壁厚を有する産業界で使用する金属構造体では、最短の化学経路は、外側表面から内側表面までの壁の厚みを必ずしも通るわけではない。その代わりに、複雑な 3 次元拡散パターンが生じる。図 2 A は、充填表面 210 および酸化表面 215 を介して、本発明による、水素流束が透過する金属構造体 205 の壁の概略断面図である。水素原子が、充填表面 210 から金属 205 の中に発散し、次に酸化表面 215 に向かって横方向かつ上方に拡散するのにつれて、水素原子がたどる半円形経路を示す水素流束線、例えば 220 が示される。本発明の実施形態は、これらの流束パターンを利用して、充填表面 210 の近くの外壁から金属構造体 205 を離れる残留水素を抽出し、測定する。この残留水素が、金属材料の特性（すなわち、特質）である水素拡散係数 D_H において、金属構造体内で拡散することから（適切な表面処理により、表面効果は、無視できるものである）、「過渡時間」と呼ばれる、水素流束の開始から、水素流速が酸化表面 215 において定常状態レベルに達する時間までを経る時間が、金属の D_H を決定するのに使用され得る。

【0038】

図 2 B は、充填表面 210 に印加される充電電流の経時の例示的なグラフを示し、図 2

Cは、3つの異なる金属材料について測定された酸化電流の経時の例示的なグラフを示す。図2Bに示される電流は、ゼロから即座に安定した電流レベルにジャンプするが、図2Cに示される酸化電流は、様々な金属材料の拡散係数(D_{H1} 、 D_{H2} 、 D_{H3})に応じて、相対的に素早くまたはゆっくり、定常状態レベルにまでランプアップする。酸化電流の定常状態レベルが、3つすべての曲線で同じであるが、酸化電流がゼロから定常状態レベルにまでランプアップする期間中の曲線232、234、236(すなわち、過渡曲線)が金属ごとに異なることに留意する。高い拡散係数は、短い過渡時間と急な曲線に対応している一方、低い拡散係数は、より長い過渡時間と緩やかに上がる曲線に対応している。したがって、図2Cは、材料によって異なる水素拡散係数(D_{H1} 、 D_{H2} 、 D_{H3})を決定するために、それが、水素拡散係数が導き出されるそれぞれの過渡曲線であることを示す。

10

【0039】

本発明は、水素流束過渡時間の測定値を得るための2つの異なる装置群を提供する。実施形態の第1の群では、水素流束探針が、水素流束の逸らされた流れへの露出用の充填表面に近接して置かれる。実施形態によっては、水素流束探針は、H2用の選択性検出器、例えばFIDにより水素の流束を測定する。実施形態の第2の群では、酸化電流を発生させるのに2つの電気化学セルが採用され、酸化電流の過渡時間が、水素流束変動の代用として使用される。実施形態の両方の組において、定常状態レベルに達する前に水素流束の過渡時間を決定するために、水素流束が経時で測定または導き出される。

【0040】

20

水素流束探針の実施形態

図3Aは、本明細書に開示された原理による、 D_H の非破壊測定のための装置の第1の実施形態の上面断面図であり、図3Bは、その側面断面図である。試験対象の金属の表面上に設置された装置300を示す図3Bを参照すると、装置300は、弱酸性電解質(例えば、3.5~4.5の範囲のpHの電解質)に対して化学的に耐性でもある電気絶縁材料で作られた外側ケーシング305を含む。これらの条件を満たす例示的な材料には、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PFTE)、ポリイミド11(PA11)、およびポリエーテルエーテルケトン(PEEK)などの高分子化合物が含まれる。外側ケーシング305は、中空であり、形状を円筒形とすることができるが、他の構成も可能である。外側ケーシング305よりも小さいサイズの内側ケーシング310が、第1のケーシング内に位置付けられている。内側ケーシング310も電気絶縁性であり、外側ケーシング305と同じまたは同様の材料で作られ得る。実装形態によっては、内側ケーシング310も中空であり、形状を円筒形とすることができる。試験対象の金属の表面上に設置される際、内側ケーシング310が外側ケーシング305内に同心円状に位置付けられることが好ましい。外側チャンバ315は、外側ケーシング305と内側ケーシング310との間の領域として画定され、内側チャンバ317は、第2のケーシング310の内部の領域として画定される。実装形態によっては、外側ケーシング305の底にある溝内に、第1のリング307が配置される。同様に、実装形態によっては、内側ケーシング310の底にある溝内に、第2のリング312が配置される。

30

40

【0041】

測定作業の間、外側ケーシング305および内側ケーシング310は、金属構造体の外部表面320上に置かれ、リング307、312によって、その表面に対して封止される。ケーシング305、310の底とその表面320との界面が封止されると、外側チャンバ315には、外側チャンバ内に破線として示される電解質溶液325がほぼ満たされる(例えば、チャンバ容積の70~90パーセント)。それにより、電解質325は、外側チャンバ315の底で対象とする金属構造体の表面320と直接接触するようになる。電解質325と金属表面320との界面は、「充填表面」と呼ばれる。この配置では、金属表面そのものが作用電極として働く。水素の目標レベルの変更と行われる水素透過測定の期間に応じて、様々な電解質溶液が採用され得る。緩衝液を使用して、測定全体を通し

50

て一定の pH を維持することができる。例示的な溶液には、0.1 / 1 M 水酸化ナトリウム溶液、3.5 % 塩化ナトリウム溶液、および 0.1 M 硫酸溶液が含まれる。

【0042】

対電極 330 は、外側チャンバ 315 において電解質 325 内に位置付けられている。実施形態によっては、対電極 330 は、白金メッシュを備える。他の実施形態では、費用を低減するために、印加電位において電解質溶液 325 と反応しない炭素電極または他の適切な電極が使用され得る。実施形態によっては、電圧を測定するために使用される基準電極 335 も外側チャンバ 315 に位置付けられている。カロメル電極または銀-塩化銀電極を含む、適切な市販の基準電極のいずれも使用され得る。しかし、充填セルにおける基準電極の使用は、任意選択であり、必須ではない。環状蓋 340 は、外側チャンバ 315 に適合し、その上全体に嵌り、外側ケーシング 305 および内側ケーシング 310 に結合する。実装形態によっては、蓋 340 は、電解質 325 の閉じ込めを確実にするように、1 つ以上の O リングを通して外側および内側ケーシング 305、310 に結合される。図 3A を参照すると、蓋 340 は、穴 342 を含み、この穴 342 を通して、リード線が対電極 330 および基準電極 335 へまたはそれらから延ばされ得る。

10

【0043】

電源 345 は、負端子において金属表面 320 に、正端子において対極 330 のリード線に結合される。実施形態によっては、電源 345 は、基準電極 335 のリード線への中性端子も含む。本開示全体を通して、充電装置が、任意選択である基準電極を必要とせずに、負極に金属、正極に対電極を備えた単純な DC でもよいことを理解されたい。電源 345 は、金属表面 320 (作用電極) と対電極 330 との間に定電流を維持するために、ガルバノスタット (すなわち、定電流) モードで動作することが好ましい。定電流は、金属表面 320 と電解質 325 との界面において電気分解と水素原子の発生とを誘発する。水素原子のほんの一部分が二水素として放出され、この部分のある小部分が金属の中に浸透する。金属表面の厚みが十分な場合、たとえば 1 ミリよりも厚い場合、金属表面に入る水素は、濃度勾配に基づく複雑な流束パターンで拡散する。水素流束の一部は、内側チャンバ 317 へ逸らされる。

20

【0044】

内側チャンバ 317 内に位置付けられるのは、内側チャンバ 317 の中へ逸らされた水素流束を検出するように働く、水素流束センサなどの水素流束センサ 350 である。実施形態によっては、市販の水素流束探針が採用される。適切な水素流束探針の例には、英国ケンブリッジの Ion Science 製の Hydrosteel 6000 計器がある。水素流束センサは、約 $1 \text{ pl} / \text{cm}^2 / \text{s}$ を検出するのに十分な感度を有するものが選択される。Hydrosteel 6000 計器 391 および付随するガス導管 392 を特に含む図 3A、3B による装置の実装形態の外観が図 3E に示される。

30

【0045】

図 3C および 3D は、異なる幾何学的構成を有する、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の上面断面図および側面断面図を描写する。装置 360 は、壁 375 によって第 1 および第 2 のチャンバ 370、372 に分割された単一のケーシング 365 を含む。ケーシング 360 は、第 1 および第 2 のチャンバ 370、372 と同様に、形状が長方形である。この実施形態では、対電極 377 および任意選択の基準電極 378 (図 3A、3B の第 1 の実施形態と同様とすることができる) が、第 2 のチャンバ 372 に位置付けられている。第 2 のチャンバ 372 には、電解質溶液 380 が満たされている。電解質溶液 380 は、金属構造体 320 の表面に直接接触する。ガス流出口ポート 384 を含む水素流束センサ 382 は、第 1 のチャンバ 370 へ逸らされた水素流束流を受け取るように、第 1 のチャンバ 370 の底に位置付けられている。図 3A および 3B の実施形態に見られるように、ガルバノスタット 385 (または代替として、単純な DC 電源) が、金属表面 320、対電極 377、および基準電極 378 に結合されている。ガルバノスタット 385 は、電解質中の水素原子の発生を誘発する充電電流を発生させ、次に水素原子は、金属表面 320 の中へ拡散する。蓋 387 は、第 1 および第 2 のチャンバ 370、37

40

50

2に適合してそれらを覆い、ガス流出口ポート384用の第1の開口388と、対電極377および基準電極378のリード線を通すためのさらなる開口389、390とを含む。

【0046】

通常、図3A～3Dの装置は、様々な市販の水素流束センサとともに使用されるように適応可能であり、チャンバの幾何学的設計は、特定の用途における望ましい水素流束センサの特性に合うように構成され得る。例えば、図3Fは、水素流束センサの代わりのイオンポンプ393用の入口を含む、図3A、3Bによる装置の実装形態の外観である。イオンポンプ（図3Fには図示せず）は、真空を生み出し、真空を維持するために必要な電流は、水素流束の表示を与える。

10

【0047】

水素拡散係数を測定するための装置の追加の実施形態が、図3G、3H、および3Iに示される。図3Gに示される装置は、金属表面上の充填セルおよび酸化セルの完全な封止を確実にするために含まれる封止要素396の追加を除けば、図3Bの装置300と同一である。封止要素396は、磁石として（図示のように）、または小さな構造体用に、試験対象の構造体に対して装置にセルを機械的に固定するためのストラップとして実装され得る。図3Hは、図3A、3Bの装置300とまた同一である別の実施形態の断面図であり、外側ケーシングと内側ケーシングとの位置合わせを確実にするために使用される位置合わせ要素が追加されている。描写の実装形態では、位置合わせ要素には、内側ケーシングと外側ケーシングとの相對運動を防ぐことができるリブ、例えば399を有する中空の環状インサートを含めることができる。別の実装形態において、位置合わせ要素には、蓋における溝（図示せず）を含めることができる。

20

【0048】

作業時、試験対象の金属構造体が非金属被覆を含む場合、少なくとも装置の充填表面と金属表面との直接接触を可能にするために、その被覆が取り除かれる。しかし、金属表面と被覆との界面および被覆そのものが水素透過性である場合、構造体表面上の酸化表面部分領域から被覆を取り除く必要はない。このような予備準備の後、装置は、最初に金属構造体の表面上に設置される。次に、電解質が外側チャンバに加えられる。電源の負電極が金属構造体（作用電極）に接続され、正電極が対電極に接続される。基準電極がガルバノスタットに接続される。次に、対電極間に定電流が印加される。水素流束センサを使用して、内側チャンバ内で、水素流束が経時で変化するのに従って（過渡時間）、その水素流束を測定する。次に、適切な方法を採用して、測定された水素流束過渡時間から金属の水素拡散係数を導き出す。

30

【0049】

図3A、3Bの装置300を用いて行われた実験は、この装置が低い電流密度においても高い水素流束を検出することができることを示している。このような実験の1つの間に取りられた水素流束の経時のグラフが図3Jに示される。検出された水素流束の高収率により、モデル化がより簡単になり、装置における感度の劣った水素流束センサの使用が可能になる。図に示すように、最終的な定常状態電流に達するように、試験を長時間にわたって行うことができる（例えば、約25～30時間）。

40

【0050】

上記の水素流束センサ（探針）を含む装置の実施形態には、いくつかの利益および利点がある。装置を使用して、現場において金属機器の水素拡散係数（ D_H ）を、その機器に損傷を与えることなく決定することができる。装置の適用は、表面処理をほとんど必要とせず、高価なパラジウム箔または被覆の使用を必要としない。さらに、装置の実施形態は、他の水素流束測定技法および既存の市販デバイスと組み合わせられ得る。上記のように、充填セル内の対電極に白金を使用することは、必須ではない。充填セルの電解質溶液と反応しない限り、炭素電極などの代替の電極が使用され得る。

【0051】

電気化学探針の実施形態

50

図 4 A は、本明細書に開示された原理による、 D_H の非破壊測定用の装置の別の実施形態の上面断面図であり、図 4 B は、その側面断面図である。試験対象の金属の表面上に設置された装置 400 を示す図 4 B を参照すると、装置 400 は、2 つの電気化学セル、充填セル 410 および酸化セル 420 を含む。充填セル 410 は、内側ケーシング 412 内に囲い込まれた内側チャンバ 411 に位置付けられている。今度は、内側ケーシング 411 が、外側ケーシング 414 内に位置付けられている。外側チャンバ 415 は、内側ケーシング 412 と外側ケーシング 414 との間に位置付けられている。外側ケーシング 414 および内側ケーシング 412 は両方とも、弱酸性電解質（例えば、3.5～4.5 の範囲の pH の電解質）に対して化学的に耐性でもある電気絶縁材料で作られている。これらの条件を満たす例示的な材料には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTE）、ポリイミド 11（PA11）、およびポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などの高分子化合物が含まれる。図 4 B の実施形態では、内側および外側ケーシング 412、414 は、中空であり、形状を円筒形とすることができるが、他の構成も使用され得る。試験対象の金属の表面に設置される際、内側ケーシング 412 が外側ケーシング 414 内に同心円状に位置付けられることが好ましい。内側チャンバ 411 には、試験対象の金属構造体の外部表面 430 と直接接触している電解質溶液 416 が入っている。電解質 416 と金属表面 430 との界面は、「充填表面」と呼ばれる。目標の水素レベルの変更と行われる水素透過測定の期間とに応じて、様々な電解質溶液が採用され得る。緩衝剤を使用して、測定全体を通して一定の pH を維持することができる。例示的な溶液には、0.1/1 M 水酸化ナトリウム溶液、3.5% 塩化ナトリウム溶液、および 0.1 M 硫酸溶液が含まれる。

【0052】

充填セルのカソードとして機能する対電極 417 と、正確な電圧測定に使用される任意選択の基準電極 418 が、電解質 416 に位置付けられている。実装形態によっては、対電極 417 は、標準電気化学セルにおいて使用されるものと同様の白金メッシュである。基準電極 418 は、標準カロメル電極として実装され得る。電解質 416 を内側チャンバ 411 内に含めるために、溝（図示せず）内の挿入によって、リング 419 が内側ケーシング 412 の底に結合され、リング 419 が外側ケーシング 414 の底に結合される。定電流を提供するように動作可能な直流電源 440 は、負端子において金属表面 430 に、正端子において対電極 417 に結合され、基準電極が採用される実施形態では、中性端子において基準電極 418 に結合される。電源 440 は、金属表面 430 と対電極 417 との間に電位差を生じさせ、その電位差が、イオン電流を誘発し、また、金属表面で水分子のある程度の加水分解を引き起こす。水素原子のほんの一部分が二水素として放出され、この部分の小部分が金属の中に浸透／拡散する。

【0053】

酸化セル 420 が、装置 400 の外側チャンバ 415 に位置付けられている。酸化セル 420 は、外側チャンバ 415 内に位置付けられた対電極 421 および基準電極 422 を含む。対電極 421、基準電極 422 は、それぞれ、対電極 417、基準電極 418 用に使用されるものと同様の材料を使用して実装され得る。外側チャンバ 415 には、「酸化表面」において金属表面 430 と直接接触する電解質溶液 423 が満たされている。電解質溶液 423 は、充填セル 410 の電解質 416 と同じ特性を有することができるが、そうする必要はない。実装形態によっては、0.1/1 M 水酸化ナトリウム溶液が電解質 423 用に使用され得るが、様々な他の溶液が使用されてもよい。電解質 423 を外側チャンバ 415 内に含めるために、リング 424 が外側ケーシング 414 の底に結合される。定電圧を提供するように動作可能な電源 445（電圧源モード）は、溝（図示せず）内の挿入によって、正端子において金属表面 430 に、負端子において対電極 421 に、また中性端子において基準電極 422 に結合される。

【0054】

パラジウムで作られているのが好ましい被覆 450 が、酸化セル 420 の電解質 423

と接触している金属の酸化表面上に付着される。被覆 450 は、酸化表面に達する水素原子の酸化を促進する。被覆は、当業者に知られているやり方のうちのいずれにおいても調製され得る。蓋 460 は、内側チャンバ 411 および外側チャンバ 415 両方に適合し、それらの上全体に嵌る。図 4A を参照すると、蓋 460 は、蓋が内側チャンバ 411 にわたって所定位置にあるときに、電気リード線が対向電極 417 および基準電極 418 を電源 440 に結合することを可能にするように位置付けられた第 1 の開口対 461、462 を含む。同様に、蓋 460 は、電気リード線が対向電極 421 および基準電極 422 を電源 445 に結合することを可能にするための第 2 の開口対 463、464 を含む。

【0055】

図 4C、図 4D は、充填セルの位置と酸化セルの位置とが置き換えられた、水素拡散係数を測定するための装置の別の実施形態の上面断面図、側面断面図を描写する。図 4D を参照すると、装置 470 は、2つの電気化学セル、酸化セル 475 および充填セル 485 を含む。充填セル 475 は、内側ケーシング 472 内に囲い込まれた内側チャンバ 471 に位置付けられている。今度は、内側ケーシング 472 が、外側ケーシング 474 内に位置付けられている。充填セル 485 は、内側ケーシング 472 と外側ケーシング 474 との間に位置付けられた外側チャンバ 476 に位置付けられている。内側ケーシング 472 および外側ケーシング 474 は両方とも、図 4A および 4B の装置に関して上に説明されたものなど、弱酸性電解質に対して化学的に耐性でもある電気絶縁材料で作られている。

【0056】

酸化セルを備える内部チャンバ 475 には、試験対象の金属構造体の外部表面 490 と直接接触している電解質溶液 477 が入っている。実装形態によっては、0.1/1M 水酸化ナトリウム溶液が電解質 477 用に使用され得るが、様々な他の溶液が使用されてもよい。内側ケーシング 472 の底は、電解質 477 の漏れを防ぐための Oリング 481 などの封止要素を含み得るか、またはそれに結合され得る。電解質 477 と金属表面 490 との界面は、この実施形態では酸化表面である。パラジウムで作られているのが好ましい被覆 484 は、酸化セル 475 の電解質 477 と接触している金属の酸化表面上に付着されている。対電極 478 および基準電極 479 は、電解質溶液 477 中に位置付けられている。定電圧源として動作可能な電源 495 は、正端子において金属表面 490 に結合され、負端子において対電極 478 に結合され、また中性端子において基準電極 479 に結合されている。充填セルを備える外側チャンバ 485 は、図 4A、4B を参照して上で説明された、充填セル用に使用される溶液と同様であり得る電解質溶液 486 も含む。外側ケーシング 474 の底は、電解質 486 の漏れを防ぐための Oリング 482 などの封止要素を含み得るか、またはそれに結合され得る。電解質 486 と金属表面 490 との界面は、この実施形態では充填表面である。対電極 487 および基準電極 488（任意選択）は、電解質溶液 486 中に位置付けられている。定電流源として動作可能な電源 497 は、正端子において金属表面 490 に、負端子において対電極 487 に、また必要に応じて、中性端子において基準電極 488 に結合される。蓋 483 は、内側チャンバ 471 および外側チャンバ 476 両方に適合し、それらの上全体に嵌り、装置 470 の電極への電気リード線用の開口（図示せず）を含む。

【0057】

描写の実施形態における電源 440、445、495、497 が、それぞれの印加電流および電圧を修正して、正確な水素検出をもたらすことができるコンピューティングデバイス（図示せず）に結合され、それによって制御されることに留意する。

【0058】

本発明による、水素拡散係数を測定するための装置のさらなる実施形態が図 4E および 4F に示される。装置 491 は、上記の図 3C および 3D に示される装置と構成が同様であるが（すなわち、長方形でダブルチャンバ型）、装置 491 が充填セル 492 および酸化セル 493 両方を含む点が異なる。その他の点では、図 4E および 4F の装置は、図 4A～4D を参照して説明された他の電気化学セルの実施形態と同様である。図 4G に示される、水素拡散係数を測定するための装置 498 の別の実施形態は、金属表面における充

10

20

30

40

50

填セルおよび酸化セルの完全な封止を確実にするために含まれている封止要素 499 の追加を除けば、図 4 B の装置 300 と同一である。封止要素 396 は、磁石として、または小さな構造体用に、試験対象のその構造体に対して装置にセルを機械的に固定するためのストラップとして実装され得る。

【0059】

作業時、試験対象の金属構造体が非金属被覆を含む場合、その被覆が取り除かれる。このような予備準備の後、装置は、最初に金属構造体の表面上に設置される。次に、酸化セルに電解質が加えられる。次に、作用電極の酸化表面と酸化セルの基準電極との間の電圧が、約 +300 mV の定電圧モードに構成された電源を使用して設定される。酸化セル内の酸化電流 I_{ox} が安定すると、充填セルに電解質が加えられる。次に、ガルバノスタットモードに構成された電源を使用して、一定の充電電流が設定される。充電電流が開始されると、水素流束を表す酸化セルにおける酸化電流 (I_{ox}) の過渡時間が、定常状態に達するまでモニタされる。次に、適切な方法を採用して、酸化電流の過渡時間から金属の水素拡散係数を導き出す。

【0060】

水素拡散係数を決定する方法

一次元拡散近似下で展開される標準タイムラグ法が、多次元水素流に対する D_H の決定には使用することができないため、本発明は、1) D_H を決定するための直接シミュレーション法と、2) D_H を決定するためのシミュレーテッドマスターグラフ法の両方を提供する。

【0061】

直接シミュレーション法

直接シミュレーション法では、水素拡散動特性を見かけの拡散係数 D_H を用いてフィックの拡散モデルで近似する最適化問題が、最適化ステップごとに D_H の異なる値を用いて (インクリメンタルアプローチ) 解法される (例えば、有限要素を使用して)。言い換えれば、直接シミュレーション法は、毎回毎回の現場測定で、現場結果をシミュレートし、最適に適合させる (または逆問題とも呼ばれる)。直接シミュレーション法は、この方法において有限要素分析手法を採用することができる。数値的にシミュレートされた透過曲線と実験的に測定された透過曲線との最良の一致が得られると、この反復シミュレーションが止められ、最適 D_H に達する。

【0062】

各反復において解法される拡散モデルは、方程式 4 において与えられる。装置設計およびサービス条件によって決まってくる一組の境界条件および初期条件が方程式 4 に対応付けられる。

【0063】

【数 9】

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

【0064】

例えば、図 3 A、3 B の設計の装置 300 に関連した境界条件が図 5 に示される。境界条件には、水素充填濃度 (C_0)、試験対象の金属の厚み (L)、充填セルの壁厚 (L_c)、充填表面の半径 (R_{ch}) (より一般的には、充填表面のサイズ)、および酸化表面の幅 (W_{ox}) が含まれる。上記の境界値問題の典型的な解法が図 6 に示され、その図

では、水素濃度 C の分布と、試験片の厚み全体にわたる水素流束の流線とを示す。

【0065】

この最適化では、充填セルによって提供される水素充填濃度 (C_0) の境界値は、任意であり、酸化表面における正規化定常状態透過流束の値には影響しない。これは、図7Aの図7Bとの比較によって示される。図7Aは、 C_0 のいくつかの異なる値に対する経時の水素流束（透過）のグラフである。示されるように、定常状態透過は、 C_0 の値によって異なる。図7Bは、 C_0 の同じ値に対する経時の正規化水素流束のグラフである。お分かりのように、図7Bは、正規化流束が C_0 の値のすべてに対して同じ値に収束することを示す1本の曲線を示す。言い換えれば、最適化問題は、実際の流束よりもむしろ正規化流束を考慮して実施されるものとする。

10

【0066】

シミュレーテッドマスターグラフ法

シミュレーテッドマスターグラフ法では、特定の装置設計に対して一連の「マスター曲線」が生成される。次に、マスター曲線を使用して、測定された透過過渡時間から D_H の値を決定することができる。所与の装置設計に対して展開されると、マスターグラフは、その特定の設計の特性になる。このセクションでは、マスター曲線集合が、図4A、4Bの装置設計から導き出される。しかし、同じ方法論が他の装置設計にも同様に適用可能であり、以下の説明のいずれも、この方法を特定の設計に限定するものとして解釈されるべきではない。

20

【0067】

定義上、マスター曲線は、当該装置の幾何学的寸法だけではなく、試験対象の金属表面の厚み、金属の水素拡散係数の値、および水素充填濃度からも独立している。これらのパラメータから独立しているマスター曲線を得るには、以下の手順が実施される。最初に、測定対象の透過過渡時間 $J_{perm}(t)$ に影響を及ぼすパラメータのすべてが挙げられる。次に、

【0068】

【数10】

$$\left(\frac{J_{perm}}{J_{\infty}} \right)$$

30

【0069】

対

【0070】

【数11】

40

$$\left(\tau = \frac{DH}{tL^2} \right)$$

50

【0071】

のプロットに対する各パラメータの影響を決定するために、一度に1つのパラメータを変えることにより、各パラメータに対して感度分析が実施される。プロット（「正規化透過過渡時間（NPT）プロット」と呼ばれる）が、パラメータが変更されても不変のままである場合、そのプロットは、マスター曲線であると考えられる。プロットが不変のままでない場合、x軸のパラメータが変更され、必要であれば、試験パラメータの変動性に対する制限が導入される。この手順は、以下により詳しく説明される。

【0072】

図8は、本発明による、標準マスターグラフを使用して水素拡散係数を決定するための方法800の一実施形態のフローチャートである。このフローチャートは、図4Aおよび4Bにおいて説明された装置に合わせてあり、通常、試験対象の特定のパラメータは、その物理パラメータを含めて採用される装置設計に応じて変わり得る。第1のステップ810において、透過過渡時間に影響し得るパラメータが挙げられる。パラメータには、この実施形態用に、水素充填表面の半径（ R_{ch} ）、酸化表面の幅（ W_{ox} ）、試験対象の金属（「試験片」）の厚み（ L ）、および充填セルの壁厚（ L_{cc} ）を含めることができる。続くステップ820において、各パラメータが基準値に固定される。例示的な基準値の表が以下の表2に示される。

【0073】

【表2】

表2

パラメータ	基準値	変動範囲	単位
L	10	$\setminus [5 \sim 30]$	Mm
R_{ch}	L	$\setminus [0.5L \sim 5L]$	Mm
W_{ox}	L	$\setminus [0.5L \sim 5L]$	Mm
L_{cc}	$L/2$	$\setminus [0.5L \sim 2L]$	Mm

【0074】

ステップ840において、他のすべてのパラメータを一定に保ちながら、 R_{ch} の値（充填表面の半径）が、変動範囲内の様々な値にわたって変えられる。各変動増分において、ステップ842では、 R_{ch} 値に基づいてパラメトリックシミュレーションが行われる。 R_{ch} を変えることによる実験シミュレーションの結果が図11に示される。 R_{ch} の値が、試験片の厚み以上に上げられると（すなわち、 $R_{ch} \geq L$ ）、この変数に対して、NPTプロットは、 R_{ch} におけるさらなる上昇に対して不変になる。したがって、NRTは、 $R_{ch} \geq L$ を条件とするマスター曲線と考えられ得る。

【0075】

ステップ844において、他のすべてのパラメータを一定に保ちながら、 W_{ox} の値（酸化表面の幅）が、変動範囲内の様々な値にわたって変えられる。各変動増分において、ステップ846では、 W_{ox} 値に基づいてパラメトリックシミュレーションが行われる。 W_{ox} を変えることによる実験シミュレーションの結果が図12に示される。 R_{ch} パラメータのように、 W_{ox} が、試験片の厚み以上に上げられると（ $W_{ox} \geq L$ ）、NPTプロットは、 W_{ox} におけるさらなる上昇に対して不変になる。したがって、NRTは、 $W_{ox} \geq L$ を条件とするマスター曲線と考えられ得る。

【0076】

ステップ848において、 L_{cc} （充填セルの壁厚）の値が、他のすべてのパラメータを一定に保ちながら、変動範囲内の様々な値にわたって変えられる。各変動増分において、ステップ850では、 L_{cc} 値に基づいてパラメトリックシミュレーションが行われる。 L_{cc} を変えることによる実験シミュレーションの結果が図13に示される。図13に示されるように、NPTプロットは、 L_{cc} の値への明確な依存性を示す（すなわち、NPTプロットは、 L_{cc} に関して不変ではない）。この依存性は、充填セルの幅が、水素が酸化表面に達するために移動することができる最短経路にかなりの影響を与えるという事実によって説明され得る。

【0077】

10

同様に、ステップ852において、 L の値（金属試験片の厚み）が、他のすべてのパラメータを一定に保ちながら、変動範囲内の様々な値にわたって変えられる。各変動増分において、ステップ854では、 L 値に基づいてパラメトリックシミュレーションが行われる。 L_{cc} を変えることによる実験シミュレーションの結果が図14に示される。図14は、NPTが、水素拡散用の最短経路にも影響する L に関しても不変ではないことを示す。

【0078】

L に対する L_{cc} の割合（すなわち、 L_{cc}/L ）を採用することによって、NPTプロットに影響する2つの変数がマスター曲線の位置に対して1つの制御パラメータに変換され得る。図4A、4Bの装置400に対して、水素透過マスター曲線集合が図15に示される。表3に、曲線の表にまとめた値が提示される。

20

【0079】

【表 3】

表 3

t	L_{cc}/L						
	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

10

20

30

40

【0080】

実施形態によっては、 L_{cc} のすべての値に対して1本のマスター曲線を生成するために、横座標パラメータ

【0081】

【数 1 2】

$$\left(\tau = \frac{D_H}{tL^2}\right)$$

10

【0082】

を異なるパラメータに置き換えることが可能であることに留意する。ただし、多くの場合、ISO-17081の標準プロットとの全体的な一貫性のために、横座標パラメータを保持することが好ましい。

【0083】

図8に戻ると、ステップ855において、パラメータのそれぞれに対してマスター曲線が組み立てられる（不変であるパラメータに対しては、NPTプロットがマスター曲線として使用される）。ステップ860において、マスター曲線が生成されると、その曲線を使用し、実験的に測定された水素流束過渡時間を使用して D_H の値を決定することができる。マスター曲線上のいずれの点でも使用され得るが、

20

【0084】

【数 1 3】

$$\frac{J_{perm}}{J_{\infty}}$$

30

【0085】

= 0.63である曲線上の点を使用するのが普通である。次に、 D_H が以下の式から計算され得る。

【0086】

【数 1 4】

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

40

【0087】

ここで、値 t_{lag} は、実験測定から決定される。 τ_{lag} の値は、 L_{cc}/L の実験値

50

に対応するマスター曲線から直接決定される。次に、方法は、ステップ 870 において終了する。

【0088】

【表 4】

表 4

	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

10

【0089】

開示された装置および方法は、いくつかの有利な特徴を提供する。開示された装置および方法が、機器が作動している間、すなわち金属構造体が内部圧力（フープ応力など）およびプロセス温度に晒されているときの金属機器の水素拡散係数の決定をもたらすことが顕著である。

20

【0090】

本明細書に開示された方法のいくつかは、プログラムされたコンピュータシステムを使用して実装されることが意図されている。このような方法を示すフローチャートおよびブロック図は、特定の論理機能を実装するための 1 つ以上の実行可能な命令を備える、モジュール、セグメント、またはコードの一部を表すことができる。いくつかの代替の実施態様では、ブロックに示された機能が、図に示された順序から外れて行われ得ることに留意されたい。例えば、連続して示された 2 つのブロックが、関わる機能性に応じて、実際には、ほぼ同時に実行されてもよく、または時には、逆の順序で実行されてもよい。ブロック図および／またはフローチャート図の各ブロック、ならびにブロック図および／またはフローチャート図におけるブロックの組み合わせは、特定の機能もしくは動作を行う特殊目的ハードウェアベースシステム、または特殊目的ハードウェアとコンピュータ命令との組み合わせによって実装され得ることに留意することになる。

30

【0091】

本明細書に開示されたいずれの構造および機能の細目も、システムおよび方法を限定するものとして解釈されるべきではなく、むしろ、当業者に、方法を実装するための 1 つ以上のやり方を教示するための典型的な実施形態および／または構成として提供されていることを理解されたい。

【0092】

上述の説明の多くは、フォトリソグラフィ材料を埋め込むためのシステムおよび方法を対象としているが、本明細書に開示された方法が、参照シナリオを超えるシナリオ、状況、および場面において他の「スマート」構造体を同様に展開することができることを理解されたい。このような実装形態および／または展開のいずれも、本明細書に記載のシステムおよび方法の範囲内であることをさらに理解されたい。

40

【0093】

図面中の類似の数字が、いくつかの図を通して類似の要素を表し、図に関連して説明され、示された構成要素および／またはステップのすべてが、すべての実施形態または構成に必要とされるわけではないことをさらに理解されたい。

【0094】

50

本明細書に使用されている専門用語は、特定の実施形態のみを説明する目的のものであり、本発明を限定することが意図されるものではない。本明細書で使用される際、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈上、他の意味を示すことが明らかな場合を除き、複数形も含むことが意図されるものである。「comprises（備える）」および／または「comprising（備える）」という用語が、本明細書で使用する際、述べた特徴、整数、ステップ、作業、要素、および／または構成要素の存在を明示するが、1つ以上の他の特徴、整数、ステップ、作業、要素、構成要素、および／またはそれらの群の存在または追加を排除しないことがさらに理解されるであろう。

【0095】

向きの用語は、本明細書では、単に慣例および参照の目的で使用され、限定するものとして解釈されるべきではない。ただし、これらの用語が見る人を基準にして使用されている可能性があることが分かる。したがって、限定が暗に意味されることもなく、推察されるべきでもない。

10

【0096】

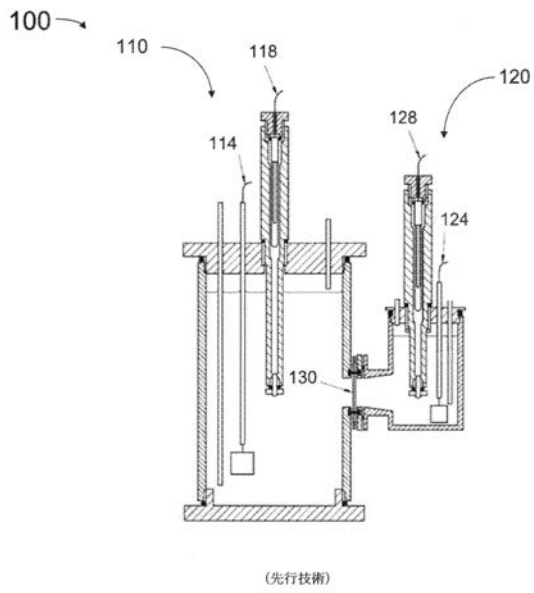
また、本明細書に使用されている表現および専門用語は、説明目的のものであり、限定するものと見なされるべきではない。本明細書における「including（含む）」、「comprising（備える）」、または「having（有する）」、「containing（含む）」、「involving（伴う）」、およびそれらの異形の使用は、それ以降に挙げられた項目、およびその均等物、ならびに追加項目を包含することを目的としている。

20

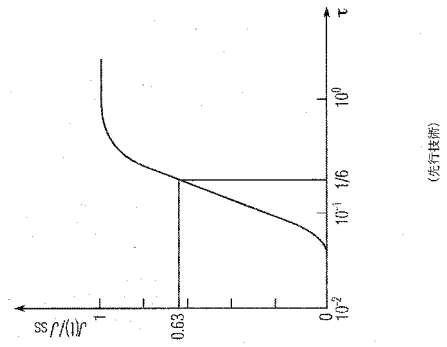
【0097】

例示的な実施形態に関連して本発明が説明されたが、本発明の範囲から逸脱しない限り、様々な変更が行われてもよく、その要素を均等物に置き換えてもよいことが、当業者には理解されるであろう。さらに、本発明の基本的な範囲から逸脱せずに、特定の計器、状況、または材料を本発明の教示に適合させるための多くの修正形態が当業者には理解されるであろう。したがって、本発明が、本発明を実施するのに向けて考えられた最良の形態として開示された特定の実施形態に限定されず、添付の特許請求の範囲内に含まれるすべての実施形態を含むようになることが意図されている。

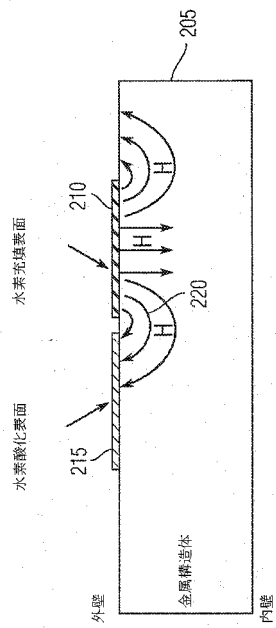
【図 1 A】



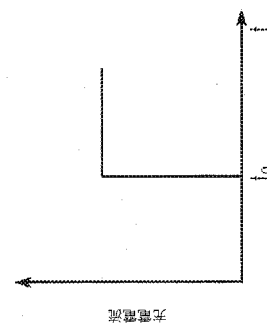
【図 1 B】



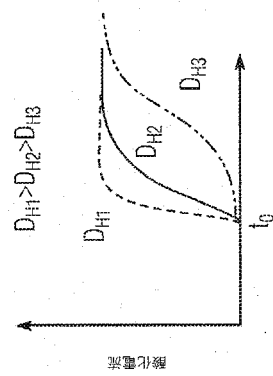
【図 2 A】



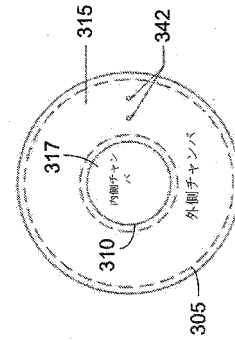
【図 2 B】



【図 2 C】

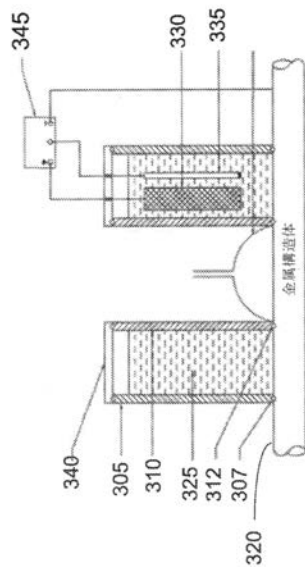


【図 3 A】

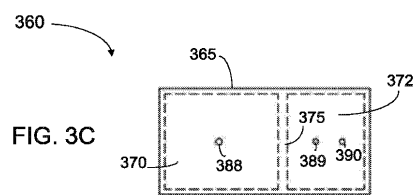


300

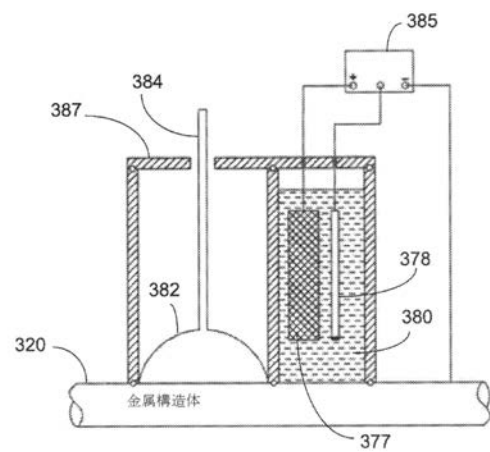
【図 3 B】



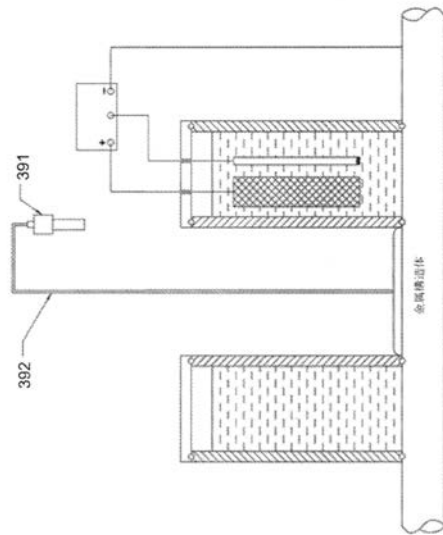
【図 3 C】



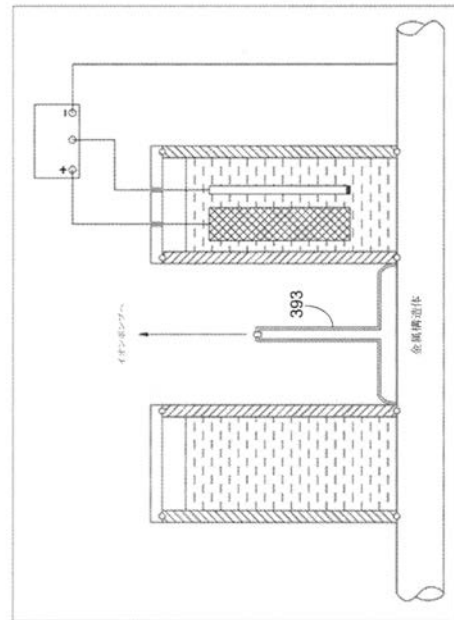
【図 3 D】



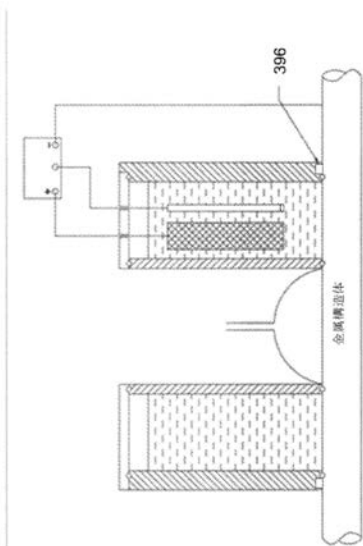
【図 3 E】



【図 3 F】



【図 3 G】



【図 3 H】

397

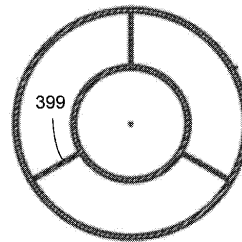
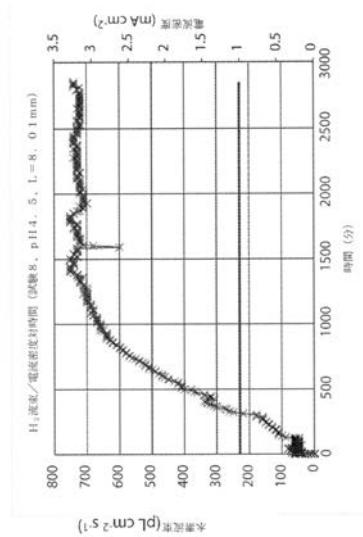
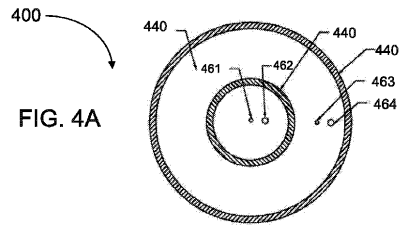


FIG. 3H

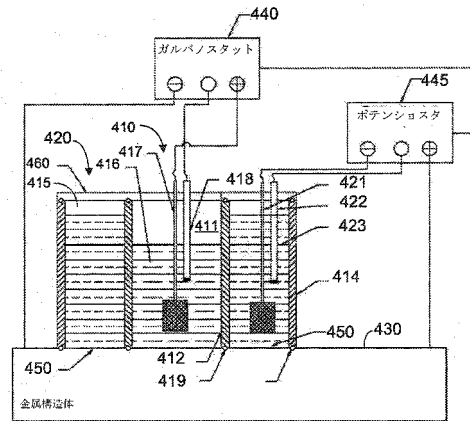
【図 3 I】



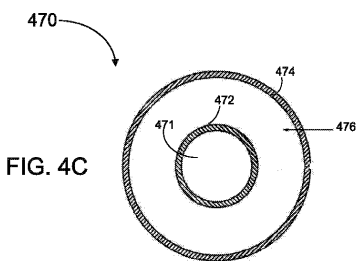
【図 4 A】



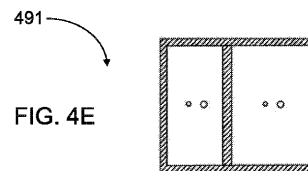
【図 4 B】



【図 4 C】

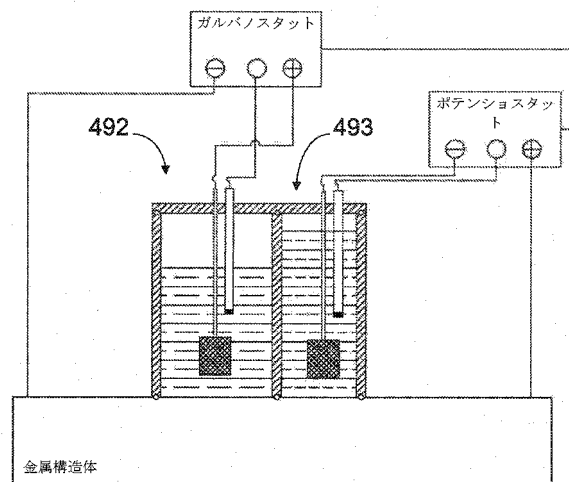
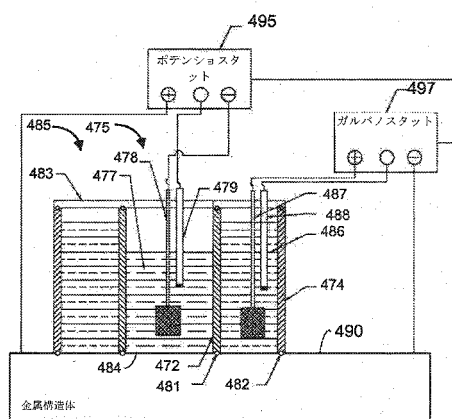


【図 4 E】

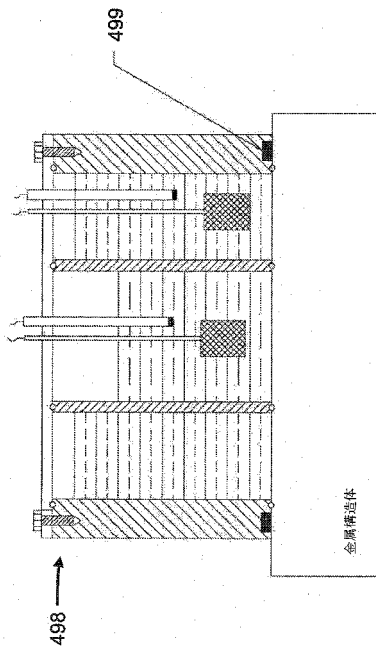


【図 4 F】

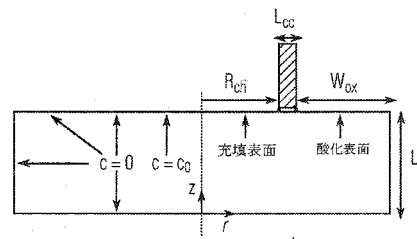
【図 4 D】



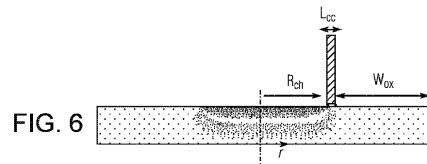
【図 4 G】



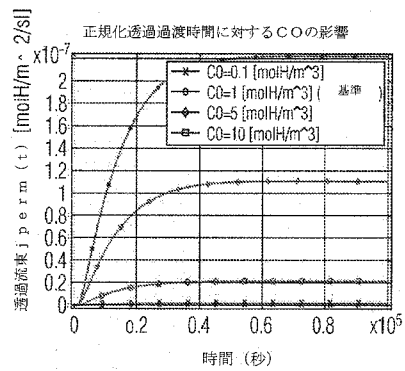
【図 5】



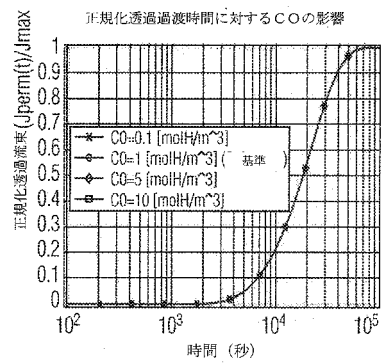
【図 6】



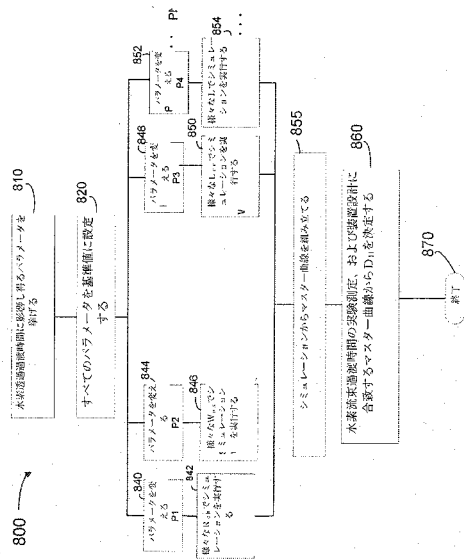
【図 7 A】



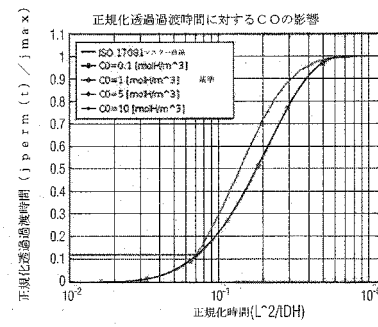
【図 7 B】



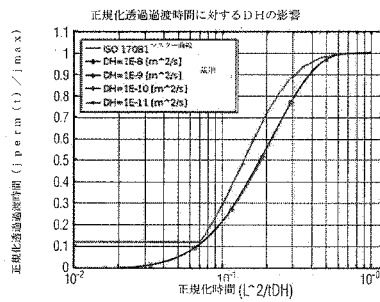
【図 8】



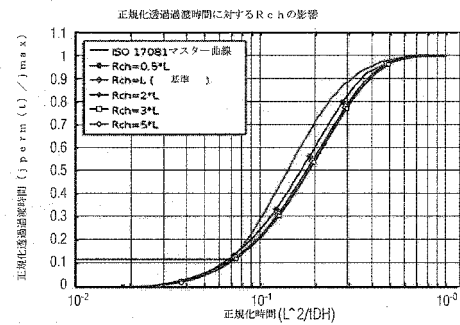
【図 9】



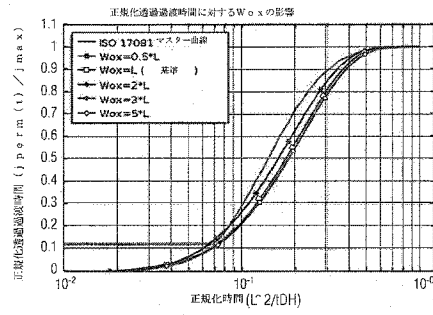
【図 10】



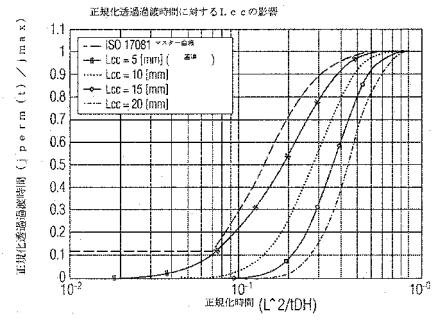
【図 11】



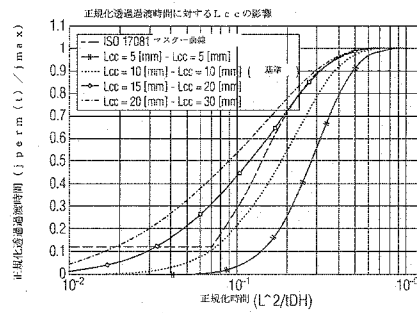
【図 1 2】



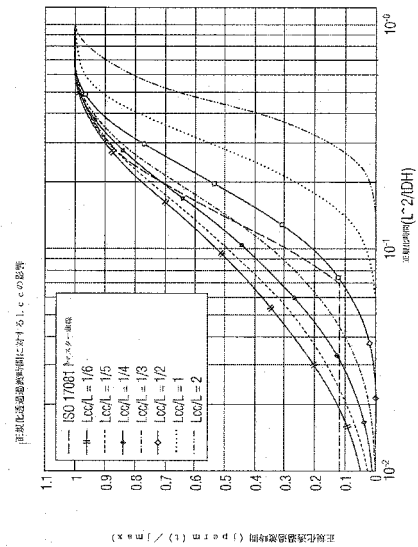
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2018/029290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G01N13/00 G01N15/08 G01N33/20 G01N17/00 G01N27/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015/301010 A1 (VALENTINI RENZO [IT]) 22 October 2015 (2015-10-22) paragraph [0102] paragraph [0103] paragraph [0104] paragraph [0106] paragraph [0107] figure 2 figure 3 figure 12 ----- -/--	1-20
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.		
☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 June 2018		03/07/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Traversa, Marzia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2018/029290

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 238 247 A2 (CORREA LUIZ AUGUSTO DEMARIA [BR]) 11 September 2002 (2002-09-11) paragraph [0005] paragraph [0008] paragraph [0009] paragraph [0021] figure 2 figure 3 -----	1-20
A	MOHTADI-BONAB M A ET AL: "Hydrogen induced cracking susceptibility in different layers of a hot rolled X70 pipeline steel", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 38, no. 31, 17 October 2013 (2013-10-17), pages 13831-13841, XP028730755, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2013.08.046 paragraph [02.4] figure 3 -----	1-20
A	US 5 405 513 A (LEWIS II ARNOLD L [US] ET AL) 11 April 1995 (1995-04-11) column 6, line 60 - column 7, line 25 figure 1 -----	1-20
A	GB 2 490 395 A (INST CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK [PL]) 31 October 2012 (2012-10-31) example 2 figure 1 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2018/029290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2015301010	A1	22-10-2015	BR 112015009391 A2 CN 105143878 A EP 2912452 A1 ES 2617670 T3 JP 6326421 B2 JP 2016500153 A KR 20150080529 A RU 2015119510 A US 2015301010 A1 WO 2014064658 A1	04-07-2017 09-12-2015 02-09-2015 19-06-2017 16-05-2018 07-01-2016 09-07-2015 20-12-2016 22-10-2015 01-05-2014
EP 1238247	A2	11-09-2002	AU 1977901 A BR 9905430 A CA 2393130 A1 EP 1238247 A2 US 6537824 B1 WO 0140782 A2	12-06-2001 14-08-2001 07-06-2001 11-09-2002 25-03-2003 07-06-2001
US 5405513	A	11-04-1995	NONE	
GB 2490395	A	31-10-2012	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 アブデラザック・トライディア

サウジアラビア・3 1 3 1 1・ダーラン・ピー・オー・ボックス・6 2・サウジ・アラビアン・オイル・カンパニー内

(72)発明者 アブドゥラー・エネジ

サウジアラビア・3 1 3 1 1・ダーラン・ピー・オー・ボックス・6 2・サウジ・アラビアン・オイル・カンパニー内

Fターム(参考) 2G050 AA01 BA04 CA04 EB03