

MLFにおけるガスフロー式調湿実験環境の運用

総合科学研究機構(CROSS) 中性子科学センター 有馬 寛, 森川利明

Operation of gas flow humidity generator at MLF

Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society
(CROSS),

Hiroshi Arima, Toshiaki Morikawa

e-mail: h_arima@cross.or.jp

Published online: 22 December 2023

要約

湿度環境においては軽水と重水の飽和蒸気圧曲線が異なることがしばしば問題となる。本報告では分流法および二温度法による2台の湿度発生装置についてそれぞれの機器における軽水蒸気および重水蒸気の露点を計測し、入力パラメータと露点の関係性を調べた。飽和蒸気圧曲線に基づく補正パラメータの有効性を検証した結果、軽水または重水を単一組成とする湿度環境において、これらの湿度発生装置で $\pm 1\%RH$ の精度の範囲で湿度制御が可能となった。このような互換性の確認は、大強度陽子加速器施設J-PARC 物質・生命科学実験施設 MLF における調湿発生装置の需要が高い時期や装置の故障時に、2台の調湿発生装置の運用によるビームタイム利用の最適化に資する。

Abstract

In humid environments, differences in the saturated vapor pressure curves between light and heavy water frequently pose challenges. For compatible use of two humidity vapor generators employing different humidity regulation techniques, we measured the dew points of light and heavy water vapor in two distinct humidity generators, the divided-flow and two-temperature methods, and explored the relationship between input parameters and dew points. The correction parameters, based on the saturated vapor pressure curve, were validated, enabling humidity control within an accuracy range of $\pm 1\%RH$ in humid environments, using either light or heavy water as a single composition. This compatibility is crucial for optimizing beamtime at the J-PARC Materials and Life Science Experimental Facility (MLF), especially during high-demand periods and equipment failures.

Keywords

試料環境、調湿、軽水、重水

Sample environment, Humidity control, H₂O, D₂O

1. 導入

1.1 調湿試料環境

近年、機能性高分子の基礎科学および工業的研究において、高分子マトリックス中の水が注目を集めている。特に、高分子フィルムにおける水の取着は、燃料電池に使用される高分子電解質膜から、コーティング、センサー、接着剤に至るまで、工業的応用の観点を含めて様々な評価技術を駆使して研究さ

れてきた。これらの材料の性能を向上させるには、マトリックスへの水の浸透と拡散の挙動を理解することが極めて重要である。

中性子散乱は、ナノメートルオーダーで高分子フィルム、ナノ複合材料、金属/樹脂接合材料中の水の分布およびマトリックス構造を評価するための有用なツールである。高分子材料研究における中性子散乱の利点のひとつは水素に代表される軽元素に感度があることである。そしてもうひとつの利点が、同位体を用いたコントラスト実験[1]が可能であることである。例えば、溶媒として重水を使用することで、重水ドメインと周囲のポリマーマトリックスを区別することができる。あるいは溶媒中の水素と重水素の比率を調整することで、多成分系の材料中の特定のドメインの構造情報（環境構造）を取得することができる。

以上のような背景を踏まえて、世界各地の中性子散乱実験施設では近年、湿度を正確に制御する試料環境開発が活発に進められている[2,3]。湿度を生成する手段としては、飽和塩溶液法、ガスフロー方式、温浴水槽などが採用されている。それぞれの手法には、到達可能な湿度範囲、安定化に必要な時間、そして溶媒交換の手間などに得手不得手がある。この点については、欧州におけるコンソーシアム；Integrated Infrastructure Initiative for Neutron Scattering and Muon Spectroscopy (NMI3) での湿度チャンバーの開発 [4]において詳しく報告されているので、参照していただきたい。

1.2 MLF SE における調湿発生装置

J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) 試料環境 (SE) チーム調湿グループは、ビームライン (BL) 15 グループ[5]が所有する ME240 (マイクロ・イクイップメント株式会社) と BL17 グループ[6]が所有する Humi Cruise (株式会社第一科学) という二台のガスフロー式調湿発生装置を運用している[7,8]。ME240 と Humi Cruise の主な仕様を表 1 に示す。これらの装置における発生湿度およびユーザーとしての操作性に大きな違いはない。どちらの装置も、温度 85°C において相対湿度 85% までの H₂O (または D₂O) 調湿ガスを試料槽に供給することが可能である。また、長さ 2 メートルから 8 メートルの高湿度ガス供給ホースが備わっている。実験制御ソフトウェアフレームワーク IROHA/IROHA2[9]からの制御にも対応している。MLF ではこれらガスフロー式調湿装置は複数のビームライン (BL02, 14, 15, 16 および 17) で使用されており、また課題数も急増している (図 1)。

表 1. MLF SE チームで運用する調湿発生装置の仕様

	BL17 Humicruise	BL15 ME240
製造会社	株式会社第一科学	マイクロ・イクイップメント株式会社
湿度発生方式	分流法	二温度法/分流法(発生露点による)
発生露点	-36℃~+81℃	-15℃~+85℃
導入乾燥ガス量	max. 1 L/min	max. 3 L/min
精度	1%RH	1%RH
湿度切り替え時間	~秒	~分
運転パラメータ	試料温度、相対湿度	露点
導入時期	2018年3月	2021年3月
使用実績	BL02, 15, 16, 17	BL02, 14, 15, 17

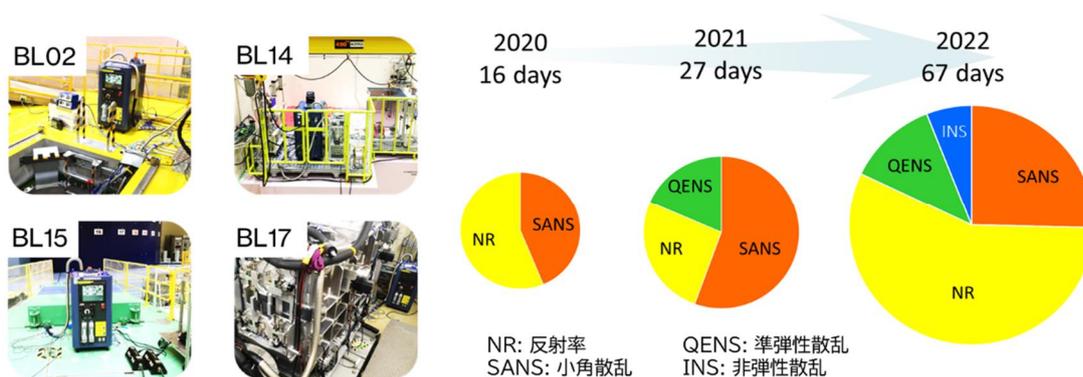


図 1. MLF SE チームによる調湿試料環境の 1 年あたり使用のべ日数と測定手法の割合

需要の拡大に合わせて我々は各 BL グループの理解と協力の元、“共通機器”として J-PARC MLF の課題募集ページへ掲載する[10]など二台の装置の効率的な運用の検討を進めてきた。ME240 が二つの飽和槽を有することを除くと、運用に際しての最も顕著な違いは、湿度制御の機構である。ME240 は二温度法に基づく制御（露点制御）を行う。一方、Humi Cruise は分流法に基づく制御（相対湿度制御）を行う。これら二台の調湿発生装置で同一の温度湿度条件を実現するには、露点制御（入力パラメータ：温度）と相対湿度制御（入力パラメータ：相対湿度）という制御方式の違いを考慮し、入力パラメータを選択する必要がある。

2. 課題

2.1 湿度制御方式の違いによって生じる問題

各湿度発生装置における湿度制御方式の違いが実験に及ぼす影響とその対策について述べる。特に、高相対湿度で実験を行う際は露点と試料温度が近づくため、コンマ数度の温度エラーが結露の原因とな

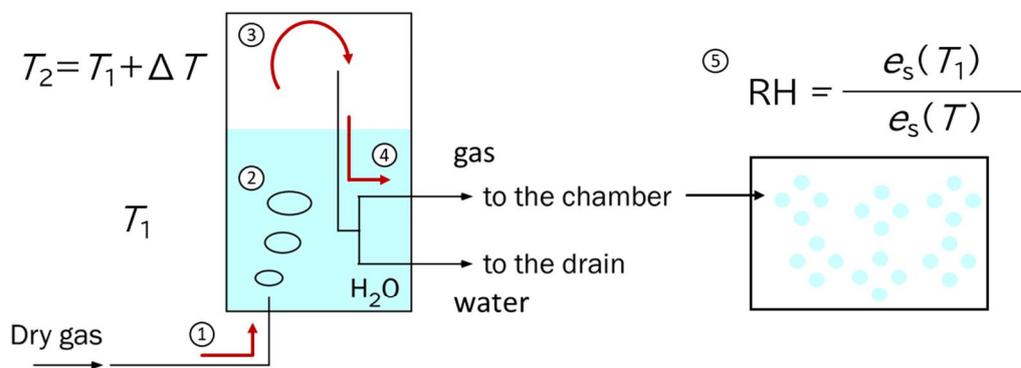
りうる。従って、以下に述べる制御方式および重水と 軽水の飽和蒸気圧曲線の違いを認識し、試料槽中の露点を精密に制御することが実験成功の肝となる。

二温度法による湿度発生は以下に示す温度 T における相対湿度の定義に基づく。

$$RH = \frac{e_s(T_d)}{e_s(T)} \quad (1)$$

ここで RH は相対湿度、 T_d は調湿ガスの露点、そして $e_s(T)$ は温度 T での溶媒の飽和蒸気圧である。装置の使用法としては温度 T の試料槽に露点 T_d を持つ調湿ガスを導入することで目的とする相対湿度を達成する。ここでは、調湿ガスの露点を精密に制御することが湿度発生肝となる。ME240 ではこれを還流式飽和槽による水温 T_1 に一致した露点をもつ飽和蒸気の生成によって実現している (図 2)。

一方、分流法では図 3 に示すように乾燥ガスの流量 (Q_{dry}) と温度 T の飽和槽に導入するガスの流量



- ① ガスポンペ/コンプレッサーからの乾燥空気は、タンク内の水を通過する。
- ② ガスは、露点が水の温度 (T_1) とほぼ等しい飽和蒸気となる。
- ③ タンクの上部空間は T_1 より数度高い温度 T_2 に設定されている。飽和蒸気は露点 T_1 に対して過剰な水分を含む。
- ④ 蒸気は出口ラインを通過する際に水槽温度 T_1 まで冷却される。 T_1 の正確な露点が得られる。
- ⑤ 相対湿度 (RH) は、露点 (T_1) と試料槽温度 (T) のそれぞれの飽和蒸気圧 (e_s) から求まる。

図 2. 還流式飽和槽を用いた二温度法による調湿環境 (ME240)

(Q_{wet}) を制御することで温度 T の試料槽に対して目的の相対湿度をもったガスを供給する。 Q_{dry} と Q_{wet} から分流比 γ を

$$\gamma = \frac{Q_{wet}}{Q_{wet} + Q_{dry}} \quad (2)$$

と定義する。このとき温度 T における相対湿度 RH は

$$RH = 100 \cdot \frac{P_{atm} \times \gamma}{P_{atm} - (1 - \gamma) \times e_s(T)} \quad (3)$$

となる。 P_{atm} は大気圧、 $e_s(T)$ は温度 T での溶媒の飽和蒸気圧である。飽和槽の前後でガスの体積が変化するので、低露点 ($e_s(T) \ll P_{atm}$) の場合以外は単純に $RH = 100\gamma$ とはならないことに注意が必要である。

これら湿度（露点）制御の違いから生じる運用上の課題に関して、ME240 と Humi Cruise それぞれを用いた場合の調湿実験の流れに沿って説明する。概略を図 4 に示した。まず、実験者は温度 T と相対湿度 RH を指定する。それに従い、試料槽の温度を T に設定する。次に調湿発生装置を運転する。ME240 では飽和槽温度（＝露点）を指定する。Humi Cruise では相対湿度を指定する。この際、ME240 の場合は、目的の相対湿度に対して軽水と重水のそれぞれの飽和蒸気圧曲線に基づき露点を算出し、入力する。しかし、Humi Cruise は入力された相対湿度に対して、あくまでも装置内部でもつ軽水の飽和蒸気圧曲線

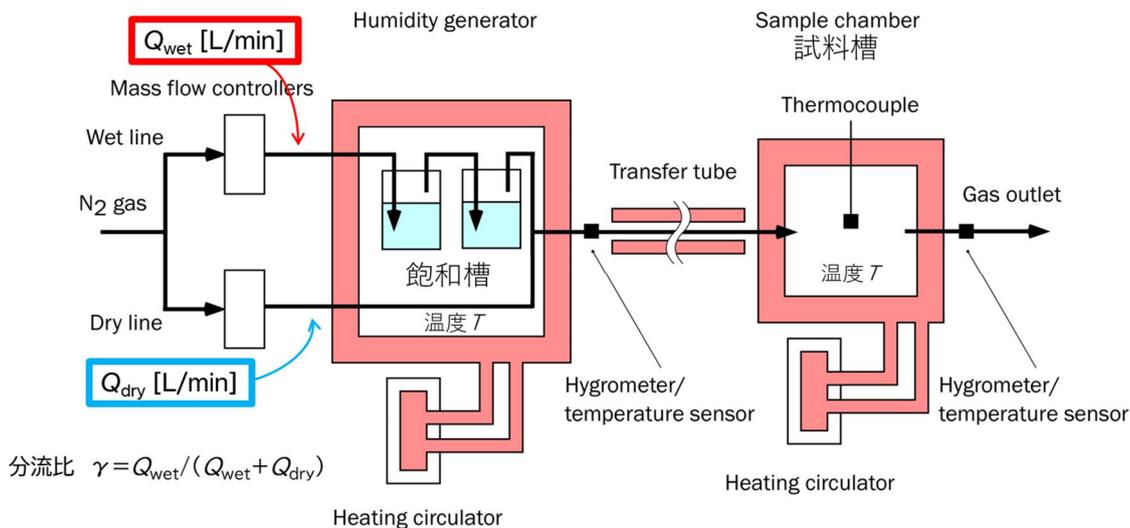


図 3. 分流法による調湿ガスの発生 (Humi Cruise)

に基づき分流比を自動的に算出する。ここで二つの問題が生じる。まず、軽水と重水の飽和蒸気圧曲線の違いから、重水の場合は目的の相対湿度に対して、正しい分流比とはならない。次に、湿度センサーを用いてフィードバック制御を行うとしても、湿度センサーの重水と軽水に対する感受性の違いおよび絶対湿度の違い、そして湿度センサーのそもそもの精度から、目的とする相対湿度を数パーセントの誤差で実現することは困難である。

2.2 運転パラメータの検討

先に述べたように Humi Cruise の運用においては軽水[11]と重水[12]の飽和蒸気圧の違いが考慮されていなかった。また、湿度センサーを基準とした制御が行われていたため、露点制御を用いる ME240 と湿度条件を正確に揃えることが困難であった。これら問題に対して二つのアプローチがある。一つ目は式(1)から(3)を用いて、重水調湿の場合の目的の相対湿度 RH に対する Humi Cruise への入力パラメータの補正值 RH' を導く方法である。二つ目は湿度センサーを湿度発生標準を用いて重水に対して校正する方法である。本稿では前者の RH' の検討結果について述べる。後者の湿度センサーの校正に関しては別途、BL17 グループにおいて実施されている。

以降に述べる取り組みでは Humi Cruise および ME240 のどちらにおいても実験者が重水と軽水の単成分それぞれにおいて任意の露点を発生できることを目標とする。前提として、これまでに鏡面露点計を用いた露点計測によって ME240 からの調湿ガスの炉露点は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ で制御されていることを確認済みである。本検討ではまず、Humi Cruise から供給される軽水調湿ガスの露点を計測し、装置性能（流量制御の精度および校正具合）を把握する。次に、重水調湿ガスの露点を計測し、式(2)における相対湿度と分

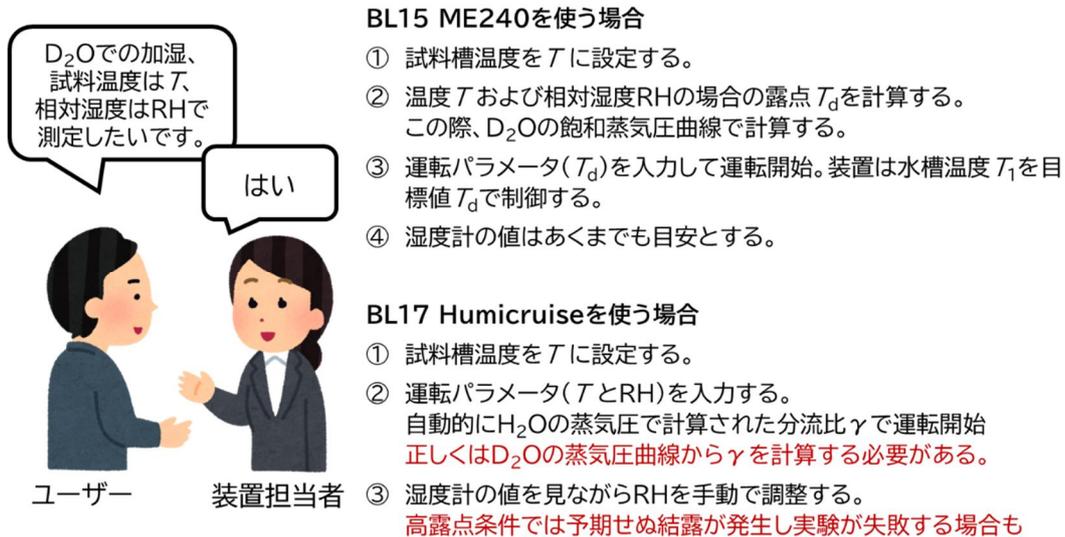


図 4. 各調湿発生装置における運用手順

流比の関係を確認する。以上の結果から軽水調湿および重水調湿における Humi Cruise への入力パラメータ RH' (と T) を決定する。以上の作業によって、二台の調湿発生装置で実現する調湿試料環境を統一することは装置の効率的な運用と実験精度の向上に資する。

3. 方法

実験機器のセットアップを図 5 に示す。作業は 2022 年 5 月 25 日から 28 日にかけて BL17 分光器室遮蔽体の上で行われた。使用機器は分流式調湿ガス発生装置 (Humi Cruise, 株式会社第一科学)、鏡面露点計 (Dewstar S-3, 神栄精機) およびレコーダ (TRW-500, キーエンス) である。鏡面露点計のカタログ値における測定精度は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ である。発生装置に供給する乾燥ガスとして窒素ガスボンベを使用した。想定試料温度 30,60,80 $^\circ\text{C}$ に対して、相対湿度 20~90%RH の間で露点を測定した。

Humi Cruise と ME240 で重水を用いた場合と同じ露点/相対湿度を実現する方法は次のとおりである。まず、目標の相対湿度 RH と(3)式から分流比 γ を求める。このとき、重水の飽和蒸気圧曲線を用いる。次に同じく(3)式より、分流比 γ のときの軽水の場合の相対湿度 RH' を軽水の飽和蒸気圧曲線から求める。この RH' が重水で相対湿度 RH の調湿ガスを発生させる際に、Humi Cruise に入力すべきパラメータと

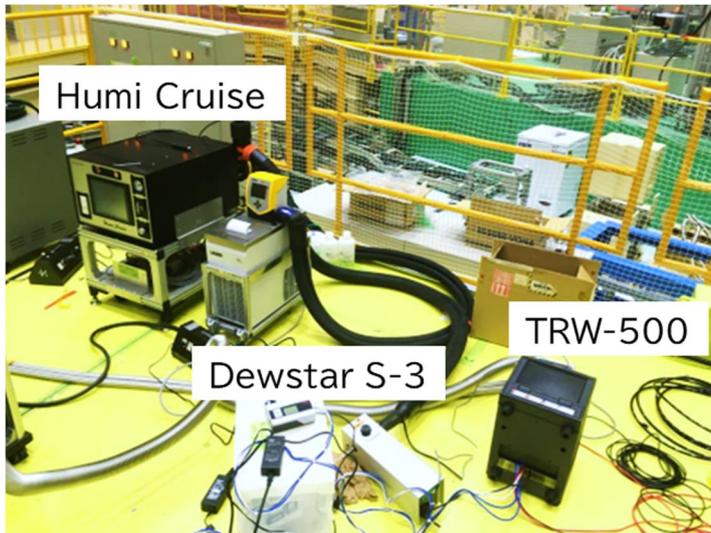


図 5. 露点計測の様子

表 2 軽水用のパラメータで重水調湿ガスを発生させたときの相対湿度 (計算値)。黄色の影付きは 1%RH 以上の誤差が予想される範囲を示す。

T=30 (°C)				T=80 (°C)			
"RH"入力	γ	露点 (°C)	RH	"RH"入力	γ	露点 (°C)	RH
10	0.096	-4.0	9.9	10	0.056	32.2	9.5
20	0.193	5.3	19.9	20	0.117	44.7	19.1
30	0.291	11.1	29.9	30	0.186	52.7	28.8
40	0.390	15.3	39.9	40	0.262	58.7	38.6
50	0.489	18.8	49.9	50	0.347	63.5	48.6
60	0.590	21.6	59.9	60	0.444	67.7	58.6
70	0.691	24.1	69.9	70	0.554	71.2	68.8
80	0.793	26.3	79.9	80	0.680	74.4	79.1
90	0.896	28.2	89.9	90	0.827	77.3	89.5

なるはずである。軽水と重水の飽和蒸気圧曲線の違いがどの程度影響するかについて計算した結果を表 2 に示す。飽和蒸気圧曲線の影響は $T = 80^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{RH} = 30 \sim 70\% \text{RH}$ において顕著であり、Humi Cruise への入力値と生成した重水調湿ガスの相対湿度には 1%RH 以上の誤差が生じる可能性がある

4. 結果

4.1 軽水調湿の結果：Humi Cruise の性能

まず、Humi Cruise による軽水調湿ガスの露点の精度を評価した。Humi Cruise は試験槽温度 T と相対湿度 RH を運転パラメータとしてもつ。これら運転パラメータから計算した“露点入力値”と調湿ガス露点 (露点出力値) の関係を図 6 に示す。試料温度 30°C 、 60°C 、 80°C に対して 10%RH ごとに計測した。

露点入力値に対して、生成ガスの露点は $\pm 0.5^{\circ}\text{Cdp}$ の範囲におさまっている。相对湿度にすると $\sim \pm 1\% \text{RH}$ 程度の誤差である。

4.2 重水調湿の結果：飽和蒸気圧曲線の影響

次に重水調湿ガスの露点計測結果について述べる。Humi Cruise は装置内部で軽水の飽和蒸気圧曲線に基づいて分流比を算出し、流量を制御しているので重水調湿の場合は単に T と RH を入力するだけでは目的の露点の調湿ガスを得ることはできない。図 7 に試料温度 30°C および 80°C で $\text{RH} = 20\sim 90\% \text{RH}$ を運転パラメータとして入力したときの重水調湿ガスの露点計測結果を示す。表 2 から予想されるように試料温度が 30°C の場合は軽水と重水の違いは無視できるが、試料温度が 80°C の場合は目的の露点と生成露点の差が明らかに大きくなる。

ここで 3 節で述べた手順で Humi Cruise に入力する RH を補正し RH' で運転した場合、 $T = 80^{\circ}\text{C}$ での測定では露点入力値と露点出力値の差とばらつきが小さくなり、補正なしで運転した場合、平均で $0.5^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の誤差が生じているのに対して入力値を RH' で運転した場合、平均で $0.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の誤差に改善された。この結果から、本稿で示した補正の方法は Humi Cruise の運転において重水を用いた調湿発生において精度を高める手段として妥当であると考えられる。

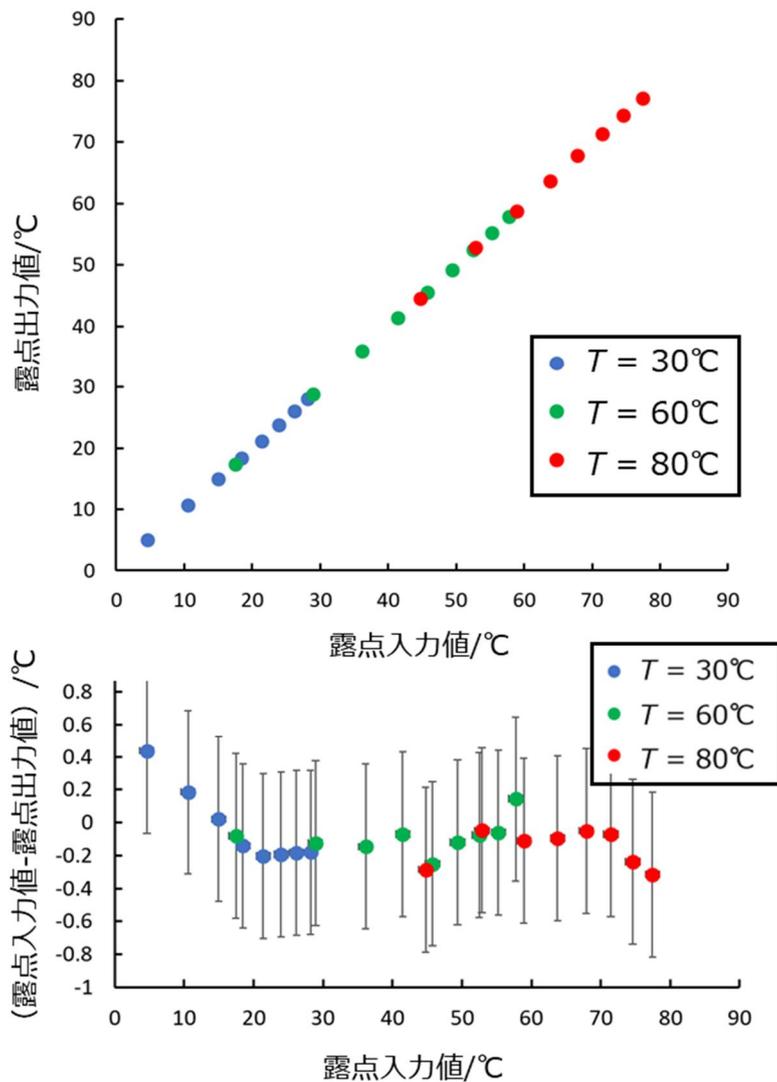


図 6. Humi Cruise における軽水調湿運転時の入力パラメータと発生露点の関係。

Humi Cruise への入力値（水槽温度 T と RH）から露点入力値を計算した。

4.3 湿度センサーの値について

最後に Humi Cruise に備え付けの湿度計の値と鏡面露点計の値の関係について図 8 に示す。重水調湿ガスの場合、湿度計が示す計算露点は実際の露点よりも 1~2°C 小さい値であった。このため湿度計が示す露点を信じて発生湿度を調整すると、高湿度環境では結露を生じさせる危険が高い。これまでに示した結果から、Humi Cruise の流量計および温度計は十分な校正がなされていることから、湿度計はあくまでも目安として用い、分流比と飽和槽温度を信じて運転するのがよい。あるいは、湿度標準となる発生装置を用いて十分に湿度センサーを校正する必要がある。

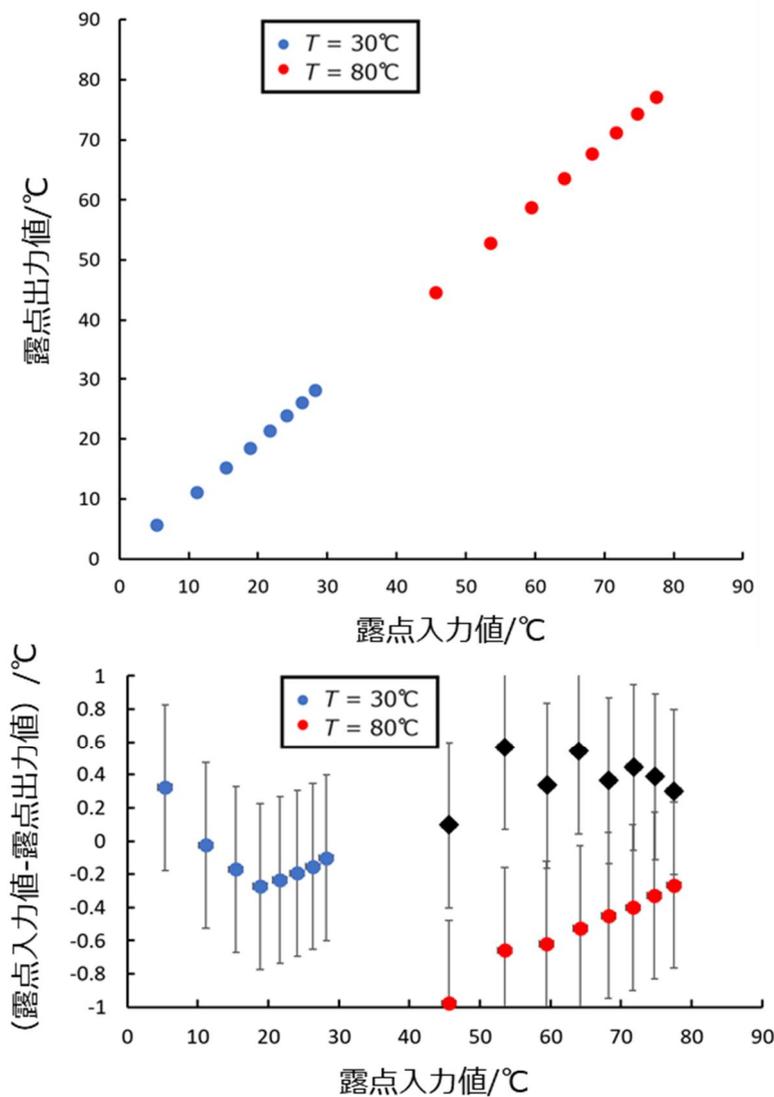


図 7. Humicruise における重水調湿運転時の入力パラメータと発生露点の関係。

Humi Cruise への入力値 (水槽温度 T と RH) から露点入力値を計算した。

5. 結論

重水および軽水のそれぞれの飽和蒸気圧曲線を考慮することで MLF SE チーム調湿グループで運用を支援している二台の調湿発生装置はどちらも $\pm 1\%RH$ 程度の精度で相対湿度を制御することが可能であることを露点計測より示した。実験の目的に応じてこれら装置を使い分けることが効率的な運用において必要となる。例えば相対湿度を秒オーダーで切り替える必要がある場合はガスフローメータで相対湿度の変更を行う Humi Cruise の使用が最適である。一方、重水と軽水の混合、もしくは切り替えが必要

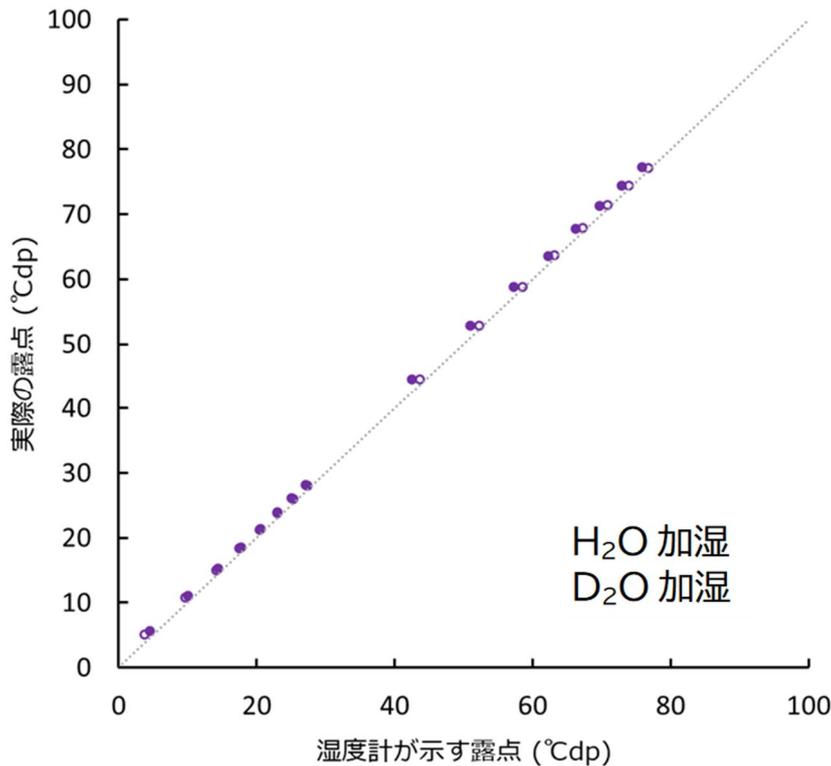


図 8. Humi Cruise に備え付けの湿度計(Rotronic Hygromer ht-1)による
軽水および重水調湿ガスの計測結果

な場合は ME240 が必要となる。今後は装置製作の段階で軽水と重水の違いを認識した上で制御パラメータを用意しておくことが望ましい。

補足

軽水に関しては水分パラメータを計算してくれる web ページが数多く存在しており、露点を初め多様なパラメータを容易に取得することができる[13]。しかし、重水に関してそのようなパラメータが得られる web ページは我々が知る限りない。MLF SE 調湿グループでは PyScript[14]を使用した web ページを用意し、公開している[15]。相対湿度、露点、重水と軽水の混合調湿ガスの組成や補正值を計算することができる。一方、BL17 グループは独自に計測システムに同様のユーティリティを組み込んでおり、実験者に提供している。

謝辞

本報告書で述べた活動に対する CROSS 宮田登氏、日本原子力研究開発機構 高田慎一氏と青木裕之氏からの貴重なアドバイスと洞察に心から感謝いたします。PyScript の使い方については CROSS 伊藤崇芳氏に助言をいただきました。

References

- [1] 日本語による解説として例えば 遠藤仁, 波紋 **18**, (2008) 35-37.
- [2] J. Gonthier *et al.*, Journal of Neutron Research **21**, (2019) 65-76.
- [3] T. Widmann *et al.*, Applied Sciences **11**, (2021) 4036.
- [4] M. Barrett, Humidity Chamber (2012) <https://nmi3.org/about-nmi3/joint-research-activities/tools-for-soft-and-bio-materials-/meetings.html>.

- [5] J-PARC MLF, BL15 大観 <https://mlfinfo.jp/ja/bl15/>.
- [6] J-PARC MLF, BL17 写楽 <https://mlfinfo.jp/ja/bl17/>.
- [7] Arima-Osonoi *et al.*, Review of Scientific Instruments **91**, (2020) 104103.
- [8] Arima-Osonoi *et al.*, *submitted*.
- [9] J-PARC MLF, IROHA2 ポータルサイト (2023) <https://mlfinfo.jp/groups/comp/ja/iroha2.html>.
- [10] J-PARC MLF, 試料環境 (2023) <https://mlfinfo.jp/groups/se/ja/>.
- [11] W. Wagner & A. Prus, J. Phys. Chem. Ref. Data **31**, (2002) 387-535.
- [12] S. Herrig *et al.*, J. Phys. Chem. Ref. Data **47**, (2018) 043102.
- [13] 例えば 神栄テクノロジー株式会社, 水分パラメータ計算ツール(2018), https://www.shinyei.co.jp/stc/service/water_converter.html.
- [14] PyScript (2022) <https://pyscript.net/>.
- [15] MLF SE, Humidity Calculator (2023) <https://mlfinfo.jp/se/humidity/humicalc.html>.