

令和元年6月12日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06485

研究課題名（和文）土のコンシステンシー限界（w<sub>S</sub>, w<sub>P</sub>, w<sub>L</sub>）のメカニズムに関する研究

研究課題名（英文）Study on the Mechanism of Consistency Limit of Clay

研究代表者

大河原 正文（Okawara, Masafumi）

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：80223741

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：地盤工学分野における重要な物性値であるコンシステンシー限界のメカニズム解明のため、X線小角散乱法・中性子準弾性散乱法・コンピュータシミュレーションを組み合わせ、粘土鉱物の構造とその中の水の定性・定量分析を行った。コンシステンシー限界付近において粘土鉱物の構造はダイナミックに変化し、それに伴って結晶構造内に束縛される水分子の性質（拡散係数・滞在時間）も変化することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

土の基本物性として重要なコンシステンシー限界について、ミクロの観点から解釈を与えている。すなわち塑性限界が水分子を急激に吸水する点であり、液性限界は粘土が塑性体から液体に徐々に変化していくときの境界であり、実際は幅を持っていることが明らかになった。地盤工学上、重要な基本物性の理解に貢献している。

研究成果の概要（英文）：Type tests using small-angle X-ray scattering method were conducted to elucidate the mechanism of consistency in Na-montmorillonite. Based on the test results, in the solid state to semi-solid state, there was crystalline swelling in which the molecular water layer thickness increased stepwise, whereas in the plastic state to liquid state, there was osmotic swelling in which the distance between particles continually increased. An evaluation of the orientation of the clay particles from the X-ray scattering images revealed that, while the particles were randomly oriented in the solid state to semi-solid state, they became oriented ordered in the plastic state. Furthermore, in the liquid state, it was observed that the particle orientation became random again.

研究分野：地盤工学

キーワード：コンシステンシー限界 分子動力学 加速器実験 水分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

土は含水量の多少によって、状態を固体状～半固体状～塑性状～液体状と変化する。土質力学ではこのような土の性質を**コンシステンシー**とよび、これら状態の変化点における含水比を総称して**コンシステンシー限界**(収縮限界  $w_s$ ・塑性限界  $w_p$ ・液性限界  $w_L$ )とよぶ。コンシステンシー限界は地盤工学分野において重要な物性値であるものの、これらの含水比において土粒子と水がどのように変化しているのか、すなわち**コンシステンシーのメカニズムは未解明**である。

土のコンシステンシーについては、提唱者である Atterberg(1911)はもとより実に多くの研究がなされてきた(Casagrande, 1932; Norman, 1958; Hovayni, 1958; Mendoza & Orozco, 2001; Schmitz & Schroeder, 2004; Orhan et al., 2006)。しかし、いずれも測定方法や試料によるコンシステンシー限界の違いについて論じたものであり、土粒子と水の相互作用の観点からそのメカニズムについて言及したものはない。Casagrande(1932)は土の塑性の発現には粘土鉱物の存在が必要不可欠であるとした。したがって、**コンシステンシーのメカニズムの解明は、粘土鉱物と水の相互作用を明らかにすることに帰着する。**

筆者らはこれまでに「**土のコンシステンシー特性に関わる吸着水と粒子構造に関する研究**」と題して、**大型放射光施設 SPring-8 において粘土鉱物を用いた X 線小角散乱実験を行ってきた。**これらの実験から、含水比の変化に伴い X 線散乱像も変化することを発見した(図 1)。これは粘土鉱物の構造が含水状態によって異なることを示唆する結果である。

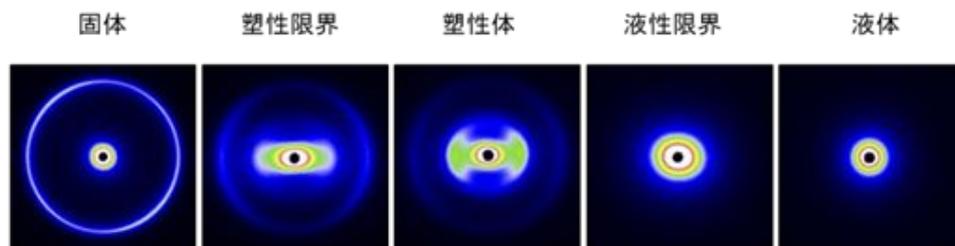


図 1 含水状態による X 線散乱像の変化 (Na 型粘土鉱物)

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、土の物理的特性値として重要な**土のコンシステンシー限界(収縮限界  $w_s$ ・塑性限界  $w_p$ ・液性限界  $w_L$ )のメカニズム解明**である。すなわち、固体状・半固体状・塑性体状・液体状の各状態における土粒子と水の構造および物性を明らかにすることでメカニズム解明を試みるものである。上記のことを達成するための具体的な目的は以下の 3 つである。

- 粘土の固体状・半固体状・塑性体状・液体状における土粒子の構造(形状・底面間隔・配向度)を明らかにする。
- 各状態における水の構造および吸着水・自由水の存在割合を明らかにする。
- 各状態における水の諸物性(吸着力・粘性係数・拡散係数)を明らかにする。

### 3. 研究の方法

X 線小角散乱法・中性子準弾性散乱法・コンピュータシミュレーションの 3 つの手法を組み合わせることで、粘土鉱物 - 水系の状態を明らかにする。試料には精製した高純度粘土鉱物を用いた。具体的には以下の通りである。

- (1) X 線小角散乱法(SAXS): 固体状～液体状に含水比調整した粘土試料の小角散乱実験を行い、粘土鉱物の構造(底面間隔・配向度)を測定した。
- (2) 中性子準弾性散乱法(QENS): 湿度制御下で精密に含水比調整した粘土試料の散乱実験を行い、粘土鉱物中の水分子の運動(拡散係数・滞在時間)を測定した。
- (3) コンピュータシミュレーション: SAXS および QENS から得られたパラメータをもとに、粘土鉱物 - 水系のモデルを作成し、粘土鉱物 - 水分子間の結合エネルギーの計算(分子軌道法)や層間水の構造ならびに自由水量の算定(分子動力学法)を行った。

### 4. 研究成果

(1) 底面間隔: Na 型粘土鉱物では底面間隔の著しい変化が認められた(図 2)。固体状では含水比の増加に伴って底面間隔が 1.25nm (1 水層), 1.55nm (2 水層), 1.87nm (3 水層)と微視的な段階的増加を示すが、塑性限界付近で 4nm (12 水層相当)へと急激に増加することが明らかになった。塑性体状では底面間隔の巨視的な連続的増加がみられ、液性限界付近では底面間隔は 15nm にも達する。液体状では 001 反射が確認できないことから、単位層が剥離しバラバラの状態に移行するものと考えられる。Ca 型粘土鉱物では、固体状で底面間隔が 1.55nm (2 水層)から 1.94nm (3 水層)へと増加するが、さらに含水比が増加しても底面間隔は増加しない。このように Na 型と Ca 型では底面間隔がダイナミックに変化するのに対し、無イオン型粘土鉱物で

は変化が認められなかった。Na 型の塑性指数がとりわけ大きいことには、巨視的な底面間隔の増加が関係するものと考えられる。

(2) 配向度：Na 型と Ca 型では塑性状において粘土粒子の配向性が高まることになった。特に塑性限界付近では高い配向度を示す。しかし、固体状と液体状では配向性は低く、粒子はランダムな状態にあると考えられる。このような配向性の変化は排除体積効果によるものと考えられる。一方、無イオン型ではこうした配向性の変化は認められず、粒子は常にランダムな状態にあるものと考えられる。Na 型と Ca 型の塑性指数が大きいことには、粒子配向が関係する可能性がある。

(3) 水分子の運動：湿度制御下において含水状態は脱水状態から 3 水層まで段階的に変化する 1 水層・2 水層・3 水層に含水比調整した試料を測定したところ、層間水分子には速い拡散成分と遅い拡散成分が存在することが明らかになった(図3)。いずれの成分も水分子層数が多いほど、拡散係数は大きくなる。しかし、バルク水に比べるとその運動能は 1/2~1/10 程度である。滞在時間に至ってはバルクの約 30 倍と、強く束縛を受けていることが分かった。また、含水比の測定も行ったところ、収縮限界は 1 水層付近に存在することが明らかになった。

(4) 水分子の結合エネルギー：無イオン型では水分子は水素原子を珪酸塩層に向けて吸着するのに対し、Na 型と Ca 型では水分子は酸素原子をイオンに向けて吸着する。また、結合エネルギーは無イオン型では 7.9kcal/mol と水素結合オーダーであるのに対し、Na 型と Ca 型ではそれぞれ 13.6kcal/mol、29.3kcal/mol といずれも共有結合オーダーである。

(5) 層間水の構造：層間水も吸着水も珪酸塩層表面では構造化しており(図4)、その傾向は無イオン型より Na 型と Ca 型のほうが顕著であった。さらに、イオンの価数が大きいほど周りの水分子は拡散せず纏まった構造をとる。

(6) 自由水量の変化：図5に SAXS および分子動力学法から算定した Na 型の層間水量+吸着水量の変化を示す。これらの水量と全水量との差が自由水量にあたる。したがって、塑性限界付近まではほとんどが層間水・吸着水であるが、それ以上の含水比では自由水が生成し始めることが分かる。粘土の塑性の発現には自由水が関係している可能性が示された。

(7) 以上の成果は、土のコンシステンシーを理解するうえでの有力な知見となりえる。

#### < 引用文献 >

J.-C.P. Gabriel et al., Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays, J. Phys. Chem., Vol. 100, 1996, 11139-11143.

J. Teixeira et al., Experimental Determination of the Nature of Diffusive Motions of Water Molecules at Low Temperatures, Phys Rev A Gen Phys., Vol. 31, 1985, 1913-1917.

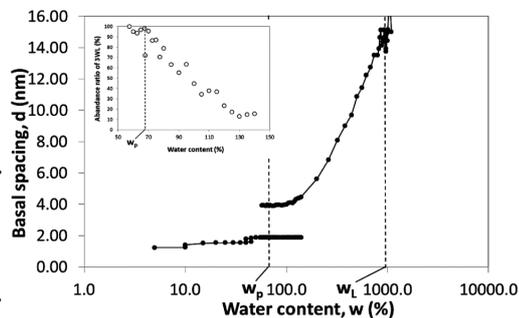


図2 含水比と底面間隔(Na 型粘土鉱物)

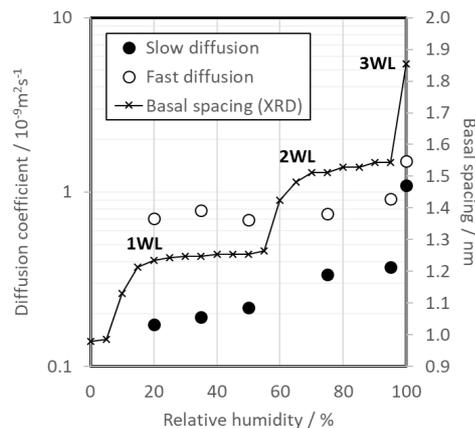


図3 含水比と拡散係数(Na 型粘土鉱物)

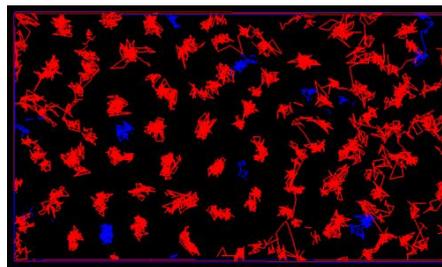


図4 c 軸方向からの層間水の軌跡 (Na 型)

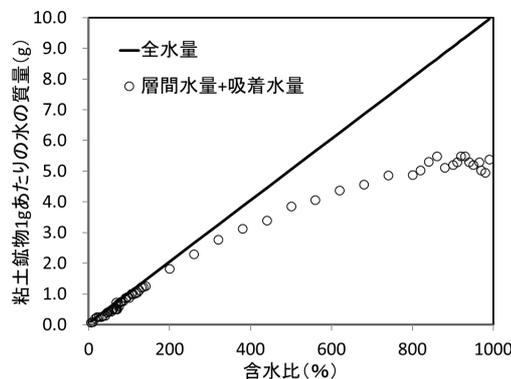


図5 層間水+吸着水量の変化 (Na 型)

朴鐘華, 甲本達也, 粘土の収縮限界特性について, 農業土木学会論文集, 207 巻, 2000, 21-27.

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計1件)

MASAFUMI OKAWARA, YASUAKI SAITO, KENICHI SOGA, STUDY ON THE MECHANISM OF CONSISTENCY CHARACTERISTICS OF NA-MONTOMORILLONITE USING SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING METHOD, Clay Science, 査読有, in press, 2019.

### [学会発表](計8件)

齊藤康明, 大河原正文, 近赤外分光法による精製モンモリロナイトの層間水・吸着水スペクトルと含水比との関係, 第61回粘土科学討論会, 2017.

八木橋綾, 佐々木邦明, 大河原正文, 透過電子顕微鏡による精製モンモリロナイトのa軸方向の観察, 第61回粘土科学討論会, 2017.

齊藤康明, 大河原正文, 近赤外分光法による精製スメクタイトの層間水・吸着水の測定, 平成29年度土木学会東北支部技術研究発表会, 2017.

八木橋綾, 佐々木邦明, 大河原正文, 透過型電子顕微鏡による粘土鉱物の底面間隔の測定, 平成29年度土木学会東北支部技術研究発表会, 2017.

中山雅, 八木橋綾, 佐々木邦明, 大河原正文, TEMによる粘土鉱物の膨潤挙動観察, 平成28年度土木学会東北支部技術研究発表会, 2017.

齊藤康明, 田中政典, 山川祐美恵, 大河原正文, X線小角散乱法による種々の粘土鉱物のコンシステンシー特性比較, 平成28年度土木学会東北支部技術研究発表会, 2017.

中山雅, 八木橋綾, 佐々木邦明, 大河原正文, 透過電子顕微鏡による湿潤状態での精製粘土の観察, 第51回地盤工学研究発表会, 2016.

八木橋綾, 佐々木邦明, 山川祐美恵, 齊藤康明, 中山雅, 大河原正文, 透過電子顕微鏡による湿潤状態における粘土の観察, 第60回粘土科学討論会, 2016.