

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560587

研究課題名(和文)粘土の粘着力 c のメカニズムに関する研究

研究課題名(英文)Research on the mechanism of cohesion of clay

研究代表者

大河原 正文 (OKAWARA, Masafumi)

岩手大学・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) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：粘着力 c は、土のせん断特性を表す強度パラメータのひとつで、直応力に無関係な成分を表している。粘着力 c は、斜面安定解析に用いられるなど、地盤防災上、極めて重要であるにもかかわらず、そのメカニズムは不明であった。本研究の成果として、分子軌道法、分子動力学法から得られた粘着力は、土質試験から得られる実測値より 1～2桁程度大きい。このことは、電気化学的作用のみでは粘着力の発現に説明がつかないことを示している。

研究成果の概要(英文)：The cohesion is one of the strength parameters which exhibit the shear characteristic of soil. Cohesion is unrelated to normal stress. This parameter is important on disaster prevention, such as being used for slope stability analysis, but the mechanism was unclear. Cohesion was calculated by the molecular dynamics method. The calculated value is larger than experimental measured value double digits. These results shows that expression of cohesion cannot be explained only in an electrochemical effects.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・地盤工学

キーワード：粘着力 分子軌道法 分子動力学 原子間力顕微鏡 一面せん断試験

1. 研究開始当初の背景

土の破壊規準として広く適用が認められているクーロンの破壊規準において、式を構成する2つのパラメータ (c , τ) のうち、垂直応力とは無関係な強度成分である粘着力 c について、せん断試験による膨大なデータはあるものの、その発現メカニズムは未解明の問題である。

2. 研究の目的

本研究は、クーロンの破壊規準 $\tau = c + \sigma \tan \phi$ における粘着力 c のメカニズム解明を目的とした。粘着力 c は、土粒子と吸着水との相互作用により発現していると考えられ、メカニズム解明には原子・分子レベルでの定性、定量的評価が不可欠である。そこで、分子軌道法および分子動力学法により土粒子 - 水間の電気化学的作用について検討した。具体的には、水分子の挙動、結合エネルギー、拡散係数、粘性係数、せん断力などである。さらに原子間力顕微鏡や一面せん断試験等から得られた実測値と計算値を比較することで、粘着力 c の発現メカニズムについて考察した。

3. 研究の方法

(1) 分子軌道法による計算

分子軌道法により粘土鉱物 (2:1 型粘土鉱物) の構造最適化を行い、分子が最も安定な状態となる構造を探った。計算には分子軌道計算プログラムとして世界的に広く利用されている GAUSSIAN を用いて、表1の条件により計算した。さらに、粘土鉱物 - 水分子間に作用している結合力を求めた。解析対象は次の3モデルである。

2:1 型粘土鉱物 (無イオンのスメクタイト)	水分子
2:1 型粘土鉱物 (Na 型スメクタイト)	水分子
2:1 型粘土鉱物 (Ca 型スメクタイト)	水分子

表1 計算条件

プロセッサ数 : %Nproc=3
 波動関数 : RHF/6-31g(d,p)
 座標 : opt=z-matrix
 構造最適化サイクル数 : optcyc=256

(2) 分子動力学法による計算

分子軌道法の計算結果をもとに、分子動力学法により水の挙動を解析した。対象とした水は、粘土表面に分布する吸着水とスメクタイトの層間水である。解析項目は、水分子の軌跡、粘性係数 η 、拡散係数 D 、せん断力である。拡散係数は、水の自由度を理解するのに役立つ。計算には、水分子のポテンシャルとして全自由度計算が可能な K K Y ポテンシャルを用いた。計算モデルは次の3ケースである。

水分子のみ

水分子 - 2:1 型粘土鉱物 (Na 型スメクタイト)
 水分子 - 2:1 型粘土鉱物 (Ca 型スメクタイト)

表2 計算条件

総ステップ数 : 2000000steps
 時間刻み幅 : 0.3fs
 水分子ポテンシャル : K K Y ポテンシャル
 温度 : 20

(3) 原子間力顕微鏡による測定

原子間力顕微鏡により、粘土表面に分布する水の粘性係数 η を測定した。測定値は分子動力学により得られた粘性係数と比較した。また、粘土表面の摩擦力 F を表面を平らに加工したプローブを使用し、コンタクトモードで直接測定した。これにより摩擦力は応力として求まる。さらに、せん断面の様子を共焦点レーザー顕微鏡により観察した。

(4) 一面せん断試験による測定

圧密定圧条件での一面せん断試験を行い粘着力 c を測定した。測定対象は次の2試料である。

2:1 型粘土鉱物 (Na 型スメクタイト)
 2:2 型粘土鉱物 (Ca 型スメクタイト)

以上より(1)分子軌道法、(2)分子動力学法、(3)原子間力顕微鏡から得られた結果はミクロ領域に関するものであり、(4)一面せん断試験から得られた結果はマクロ領域に関するものである。

4. 研究成果

(1) 分子軌道法による計算結果

分子軌道法 (MO法) により、2:1 型粘土鉱物であるスメクタイトの構造最適化および結合エネルギーを求めた。最適化計算後のモデルを図1に、結合エネルギーを表3に示す。対象とした計算モデルは、無イオン、Na 型、Ca 型で、HF 法、B3LYP 法により軌道計算した。

図1に示されたとおり、粘土鉱物と水分子の結合の仕方は、無イオン型では水分子の水素原子を粘土鉱物側に向けて吸着し、Na 型と Ca 型では、酸素原子を陽イオンを介して粘土鉱物側に向けて吸着している。

HF 法、B3LYP 法ともに結合距離 d は同じであるが、結合エネルギーに差が認められる。この差についてはさらなる検討が必要であるが、無イオンでは水素結合レベルと大変弱く、Na 型と Ca 型では共有結合レベルと非常に強い。無イオンでは、水分子は自由に動けるが、Na 型と Ca 型の場合、陽イオンに強く拘束されているため、容易に動くことができない。なお、Na 型と Ca 型の結合距離に違いが認められるのは、イオン半径の大きさによるものである。

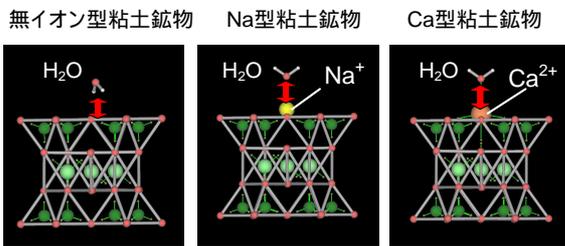


図1 各モデルの構造最適化

表3 分子軌道法による結合エネルギー

計算方法	粘土鉱物	結合距離(Å)	結合エネルギー(kcal/mol)
HF法	無イオン型	2.16	7.908
	Na型	2.29	13.57
	Ca型	2.41	29.29
B3LYP法	無イオン型	2.16	21.80
	Na型	2.29	43.24
	Ca型	2.41	48.33

(2)分子動力学法による計算結果

分子動力学法(MD法)により、粘土ユニット周囲の水の挙動、粘性係数、拡散係数Dを計算するとともに、系全体のせん断力を求めた。さらにせん断力についてはAFM(原子間力顕微鏡)により測定されたマイクロ摩擦力(実測値)と比較した。

図2に水分子の軌跡図(赤線)を示す。粘土表面に最も近接している第1層は、無イオン、Na型、Ca型のいずれも強く拘束されており、第2層になると無イオンでは拘束が外れ自由に動くが、Na型とCa型は六員環の軌道上を動いていることが分かる。

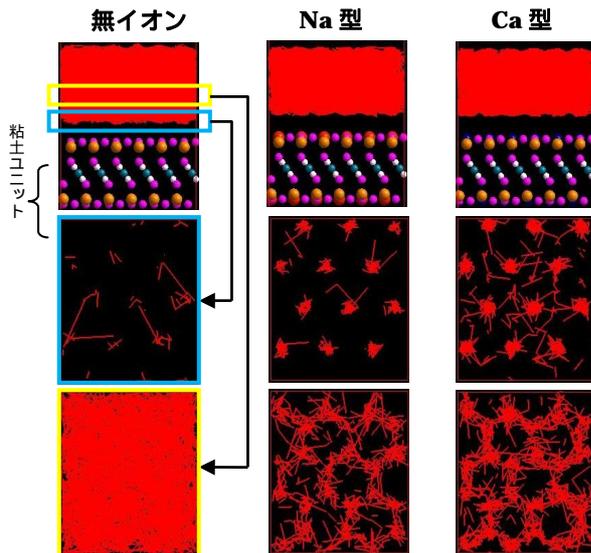


図2 分子動力学法による水分子の軌跡
(上段:全体の断面図,中段:最近接層,第1層の平面図,下段:第2層の平面図)

次に、水分子の層数の変化による粘性係数の計算結果を図3に示す。水分子1層のとき $\eta = 2.1 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$, 2層のとき $\eta = 2.0 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$, 3層のとき $\eta = 1.8 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$, ラン

ダムするとき $\eta = 0.8 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、粘性係数は水分子の積層数が増えるほど小さくなる。図4は拡散係数Dの計算結果である。水分子1層のとき $D = 0.4 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, 2層のとき $D = 4.1 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, 3層のとき $D = 5.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, ランダムで $D = 6.2 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ となり、水の拡散係数は積層数が増えるほど大きくなる。図5は系全体のせん断力である。水分子1層のとき $\tau = 125 \text{kPa}$, 2層のとき $\tau = 122 \text{kPa}$, 3層のとき $\tau = 105 \text{kPa}$, ランダムで $\tau = 81 \text{kPa}$ であり、分子動力学法から得られた粘着力cに相当する。水分子の積層数が増えるほどせん断力は小さくなる。

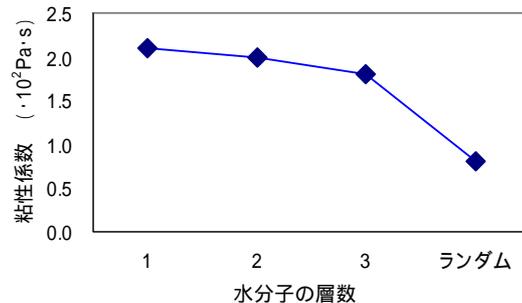


図3 水分子の層数と粘性係数の関係

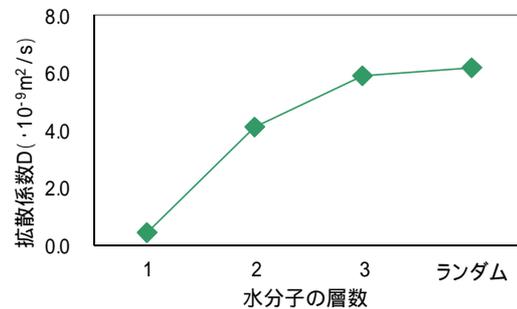


図4 水分子の層数と拡散係数Dの関係

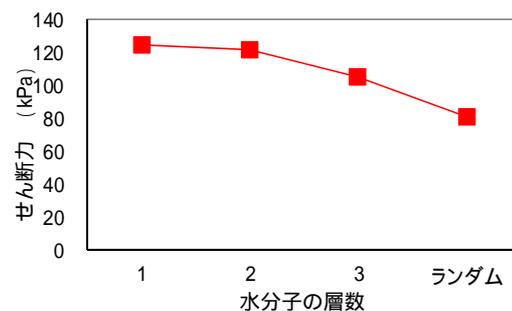


図5 水分子の層数とせん断力の関係

(3)原子間力顕微鏡による測定結果

AFMは、試料表面とプローブ先端との間に働く原子間力を測定することで表面の摩擦力を求めることができる装置である。MD計算と同じく原子・分子レベルのマイクロ領域における摩擦力を測定しているため、MD法によるせん断力の計算値との比較が可能と考えた。表4にMD法による計算結果とAFMによる摩擦力の測定結果を示す。MD計算値はAFMの50~60%程度であり、MD計算値が実測値より小さい。両者の違いは、MD

表4 MD法とAFM測定値のせん断力比較

	MD法計算値 [kPa]	AFM実測値 [kPa]
Na型スメクタイト	101.9	168.3
Ca型スメクタイト	110.6	209.0

計算は系全体，すなわち水分子同士のせん断力であるのに対し，AFMは吸着水とシリコン製プローブとの摩擦力であるため，厳密には両者は異なる。水分子同士だけのせん断力という点ではMD計算値が妥当と思われる。

(4) 一面せん断試験結果

図6にNa型スメクタイト，図7にCa型スメクタイトの垂直応力 σ_v - せん断応力 τ の関係をそれぞれ示す。Na型スメクタイトの乾燥状態における粘着力は $c = 8.5\text{kPa}$ ($\tan \phi = 19.0^\circ$)，湿潤状態では $c = 1.7\text{kPa}$ ($\tan \phi = 2.3^\circ$) で，Ca型スメクタイトの粘着力 c は，乾燥状態において $c = 6.5\text{kPa}$ ($\tan \phi = 33.2^\circ$)，湿潤状態では $c = 20.7\text{kPa}$ ($\tan \phi = 2.5^\circ$) である。ちなみに，乾燥状態と湿潤状態における差は，Na型が 6.8kPa ，Ca型が 14.2kPa である。

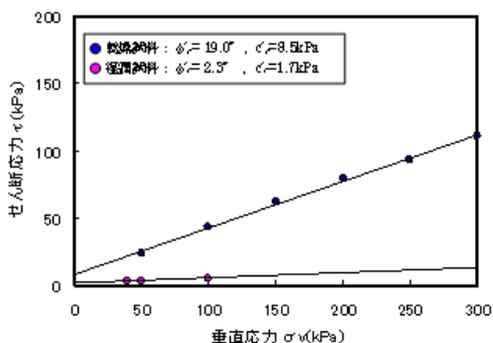


図6 Na型スメクタイトの垂直応力 せん断力関係

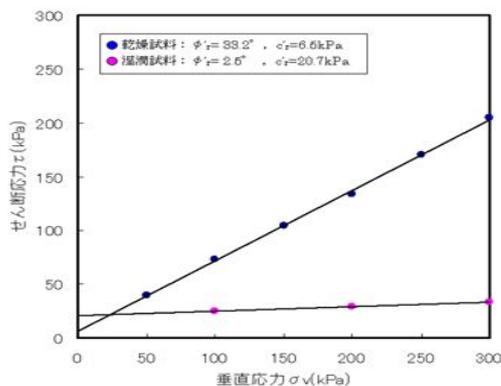


図7 Ca型スメクタイトの垂直応力 せん断力関係

(5) 粘着力 c の発現メカニズム

表5にMD法によるせん断力（マイクロ粘着力に相当）と一面せん断試験による粘着力 c （マクロ実測値）を示す。マイクロ値とマクロ値は一致しない。MD法は，静電クーロン力など原子・分子に作用する電気化学的な力をもとにニュートンの運動方程式を解くことで物質の様々な物性を解析するものである。粘

表5 MD法と一面せん断試験の粘着力比較

	MD法計算値 [kPa]	一面せん断試験値[kPa]
Na型スメクタイト	101.9	1.7
Ca型スメクタイト	110.6	20.7

着力は，このような電気化学的作用により発現すると想定していたが，一面せん断試験結果に比べるとかなり大きい。マイクロ強度とマクロ強度が一致しない原因として，せん断面の接触面積の違いが考えられ，共焦点レーザー顕微鏡による観察，原子間力顕微鏡による表面形状測定を行った。その結果，高純度スメクタイトの表面粗さは，表面積増加率で1～3%の範囲で，表面は非常に滑らかである。スメクタイトの粘着力の違いが表面形状によるものとは考えにくい。そこで，吸着水の厚さについて検討した。マイクロ領域では原子間力顕微鏡により測定し，マクロ領域ではストライベック曲線により検討した。その結果，マイクロ領域では吸着水層の厚さは0.9nm程度と非常に薄く，マクロ領域においてもストライベック曲線から境界潤滑に分類され，マイクロと同じく薄いことが明らかになった。

本研究により粘土（スメクタイトの場合）の粘着力は，マイクロ領域とマクロ領域では一致せず，両者の違いが表面形状と吸着水の厚さによらないことが確認された。この違いが何に起因するのか，マイクロとマクロをつなぐメソメカニズムなど，今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計5件)

佐々木萌奈美，山口潤，大河原正文，三田地利之，共焦点レーザー顕微鏡による粘土の残留強度発現時におけるせん断面のその場観察，土木学会東北支部技術研究発表会，2013.3.9，東北大学（宮城県）

中西正樹，Navchmaa Misheel，大河原正文，分子動力学法による粘土の粘着力 c に関する研究，第47回地盤工学研究発表会，2012.7.14，八戸工業大学（青森県）

山口潤，大河原正文，三田地利之，共焦点レーザー顕微鏡による粘土のせん断面その場観察，第47回地盤工学研究発表会，2012.7.14，八戸工業大学（青森県）

山崎聡樹，Navchmaa Misheel，中西正樹，大河原正文，分子動力学法による粘土鉱物のせん断力計算，土木学会東北支部技術研究発表会，2012.3.3，秋田大学

中西正樹，大河原正文，三田地利之，分子動力学法による粘土-水分子の拡散係数計算，第46回地盤工学研究発表会，2011.7.5，神戸国際会議場（兵庫県）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大河原 正文 (OKAWARA Masafumi)

岩手大学 工学部 准教授

研究者番号：80223741