

2011B1417

BL40B2

小角 X 線散乱法による高純度粘土の  
コンシステンシーメカニズムに関する研究  
**Research on Consistency Mechanism of High-purity Clay by SAXS**

大河原 正文<sup>a</sup>, 曾我 健一<sup>b</sup>, 斎野 崇<sup>a</sup>, 田中 政典<sup>c</sup>,  
齊藤 康明<sup>a</sup>, 内田 勝也<sup>a</sup>, 三田地 利之<sup>d</sup>  
Masafumi Okawara<sup>a</sup>, Kenichi Soga<sup>b</sup>, Takashi Saino<sup>a</sup>, Masanori Tanaka<sup>c</sup>,  
Yasuaki Saito<sup>a</sup>, Katsuya Uchida<sup>a</sup>, Toshiyuki Mitachi<sup>d</sup>

<sup>a</sup>岩手大学, <sup>b</sup>ケンブリッジ大学, <sup>c</sup>(独) 港湾空港技術研究所, <sup>d</sup> 日本大学  
<sup>a</sup>Iwate University, <sup>b</sup>University of Cambridge, <sup>c</sup>Port and Airport Research Institute, <sup>d</sup>Nihon University

土は含水量によってその状態を大きく変化させ、それに伴って外力に対する抵抗性も変化する。土のこのような性質をコンシステンシー特性といい、土木分野では土構造物の建設から土砂災害にまで関係する工学的に重要な特性である。本研究では小角 X 線散乱法を用いることで含水量の変化に伴う粘土粒子の構造の変化を明らかにし、土のコンシステンシーメカニズムの解明を試みた。その結果、Na 型スメクタイトのクニピア F および Ca 型スメクタイトのクニボンドはコンシステンシー限界時にその構造を大きく変化させることが明らかとなった。とくに、クニピア F は塑性体領域において層間距離を増加させ、層間距離 10–15 nm まで層構造を保つことが確認された。

**キーワード：** 粘土鉱物, 水分子, コンシステンシー特性, 層間距離, 配向性

**背景と研究目的：**

粘土などの粒径の小さい土は、含水量の多少によって力学的性質が大きく変化する。含水量の変化とともに粘土の状態が変化し、変形に対する抵抗の大きさが変わる性質をコンシステンシーとよぶ。粘土が水を多量に含んでいるときは液体と同様の性質を示すが、水の減少とともに塑性体の状態、半固体の状態、固体の状態へと変化する。なお、ここでいう状態とは、いわゆる behavior condition のことであり、粘土が融解するなどして結晶構造等が変わることではない。また、これらの状態の境界を総称してコンシステンシー限界という。力学的性質の変化という点で、粘土のこの性質は土木分野において非常に重要な意味を持っており、現在日本では土のコンシステンシー限界を定量的に調べるため、塑性限界試験や液性限界試験 (JIS A 1205) が行われている<sup>[1]</sup>。しかし、実際には土の固体の状態から塑性体の状態および塑性状態から液体の状態への状態変化は連続的であり、コンシステンシー限界値を境に急変するものではない。

そこで本研究では小角 X 線散乱法 (XSAS) により、コンシステンシー限界付近における粘土粒子構造の変化を評価することで、粘土のコンシステンシーメカニズムの解明を試みた。

**実験：**

実験は兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 内の BL40B2 に設置されている小角 X 線散乱装置により行った。この装置は高輝度 X 線を使用するため、厚い試料を短時間で測定することが可能である。本研究では試料厚さを 2.25 mm とした。また実験により得られる X 線散乱像を解析することで、粘土鉱物の層間距離および粒子の配向性を評価した。

粘土鉱物を構成する最小単位はシート状の単位ユニットであり、これが層状に積み重なることで粘土粒子が形成される。粘土鉱物の中には構成元素のアルミニウムやケイ素が荷数の低い原子に置換 (同形置換) されて、負の層電荷を帯びたものもあるが、このような粘土鉱物は層間に陽イオンなどを取り込み、電気的中性を保っている。

実験には表 1 に示す 7 種類の粘土試料を用いた。クニピア F およびクニボンドはそれぞれナトリウムとカルシウムを層間陽イオンとして持つスメクタイトである。これらは層電荷が小さい

め、加水に伴って層間に水分子を取り込み膨張する性質を持つ。また、これらの試料に関しては試料の純度を高めるため、鈴木らの方法<sup>[2]</sup>に従い精製を行った。ベンゲルブライト 11, ベンゲル FW はそれぞれ Na 型スメクタイト, Ca 型スメクタイトを主成分とするベントナイトであり、先の粘土試料とよく似た性質を持つ。鍋山劈開セリサイトは雲母粘土鉱物の一種であり、層電荷の発現位置が単位ユニットの表面付近であることから、層間に作用する力は比較的大きい。勝光山パイロフィライトは層電荷を持たず、層間に作用する力は弱いファンデルワールス力のみである。カオリン KH も層電荷を持たないが、層間は水素結合で結ばれている。

含水比の設定はコンシステンシー限界時の粘土粒子の挙動を詳しく見るため、塑性限界・液性限界付近では細かく行った。含水比  $w$  は土粒子の質量  $m_s$  と間隙に含まれる水の質量  $m_w$  の比であり、式(1)で表される。

$$w = \frac{m_w}{m_s} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

実験に用いたコンシステンシー限界値は、塑性限界試験・液性限界試験をそれぞれ 5 回ずつ行って求めた平均値である。塑性限界・液性限界付近では変化を詳しく調べるため、それぞれ塑性限界ゾーン・液性限界ゾーンを設け、含水比を細かく設定した。試料は含水比の増加に伴い、粘土から粘土と水の混合物になる。所定の含水比に調整した試料を試料セルに入れ、含水比が変化しないようにスライドガラスで封入した。このとき、試料充填率の違いやセル内部での応力の違いの影響を明らかにするため、固体の状態、塑性体の状態、液体の状態およびコンシステンシー限界に含水比調整した代表的試料に対して、充填率の異なる試料セルを 3 個ずつ作製し測定に供した。試料セルは 35×35×2.25 mm の金属板の中心に φ 10 mm の穴が開いたものを使用し、穴に試料を封入した。測定では試料セルは X 線に対して金属板が垂直となるよう設置した。また、X 線波長を 0.83 Å, カメラ長を 539.0 nm, 露光時間 3 秒とし、小角～広角までをイメージングプレート二次元検出器 (リガク製 R-AXIS) で測定した。

表 1 測定試料

商品名	鉱物名
クニピア F	Na 型スメクタイト (精製)
クニボンド	Ca 型スメクタイト (精製)
ベンゲル FW	Na 型ベントナイト
ベンゲルブライト 11	Ca 型ベントナイト
鍋山劈開セリサイト	雲母粘土鉱物
勝光山パイロフィライト	パイロフィライト
カオリン KH	カオリナイト

結果および考察：

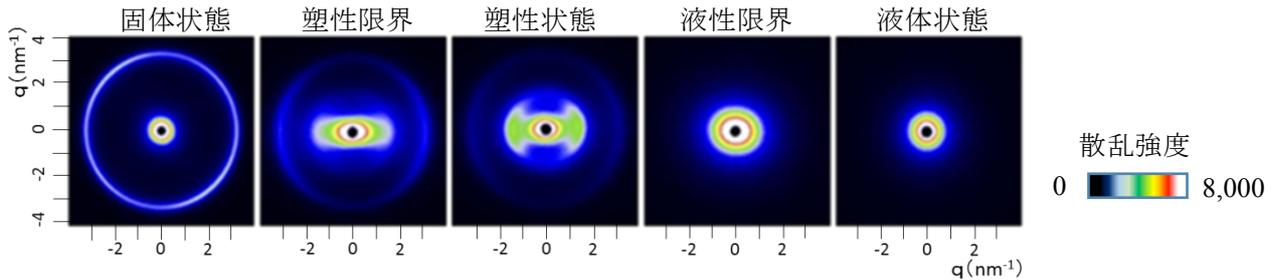


図 1 X 線散乱像 (イメージングプレートで撮影した二次元イメージ)

図 1 に示すような X 線散乱像が得られる。本研究ではこの散乱像から (1) 単位ユニットの層間距離と (2) 粘土粒子の配向性の評価を行った。

粘土鉱物の構造の周期性は散乱強度のピークとして散乱像上に反映される。そこで散乱像より横軸に散乱ベクトルの大きさ  $q$ , 縦軸に散乱強度  $I$  をとった  $I$ - $q$  グラフを作成し、散乱強度のピーク位置に対応する  $q$  を読み取り、ラウエ条件 (Laue conditions) より導かれる層間距離  $d$  と散乱ベクトルの大きさ  $q$  の関係式(2)

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (2)$$

から層間距離を求めた<sup>[3]</sup>。

各試料の層間距離の変化を図 2～図 8 に示す。クニピア F は含水比の増加に伴って、層間距離が 13–15 nm 程度まで広がっていく。塑性限界付近までの含水領域において、層間距離は約 0.3 nm ずつ段階的な増加を示す。この距離は水分子を球体と仮定した時の直径にほぼ一致する。そこでこの層間距離の増加は、層間に形成された水分子層の 1 層から 2 層、さらに 3 層への増加を示している。さらに、層間距離が変化する際には二つの層間距離が共存していることも確認された。塑性限界直後には僅かではあるが水分子層約 12 層分に相当する層間距離が現れ、急激に層間距離が増加することが明らかになった。3 層と 12 層以上が共存する含水比領域では、徐々に 12 層からの散乱強度が優勢となっていくことから、少しずつ層間距離が移行していくものと考えられる (図 9)。その後、層間距離は単調に増加するが、液性限界手前の 13–15 nm 程度で収束し、液性限界付近になると、この散乱強度はほとんど測定されない。

クニボンドは含水比が増加しても、層間距離がほぼ変化しないことを確認した。固体領域における含水比 29–34% の間で、層間距離が水分子層 2 層から 3 層分に増加し、その後は一定である。

ベンゲル FW はクニピア F と同様に含水比の増加に伴って、層間距離が 10–11 nm 程度まで広がる。固体領域では層間距離は水分子層 2 層から 3 層分に増加した。また、塑性体限界付近では水分子層約 12 層分に相当する層間距離が現れ、急激に層間距離が増加する。塑性体領域では含水比の増加に伴い層間距離は増加していき、11 nm 手前でこの増加は頭打ちとなる。液体領域に入ると層間からの散乱強度を測定することができない。

ベンゲルブライト 11 ではクニボンドと同様に層間距離の変化は確認されない。固体領域における含水比 10% から 20% までの間で、層間距離は水分子層 2 層から 3 層分に増加するが、その後は液体領域まで変化しない。

鍋山劈開セリサイト、勝光山パイロフィライト、カオリン KH の層間距離はそれぞれ約 1.0 nm, 0.92 nm, 0.72 nm が測定され、これらは常に一定である。

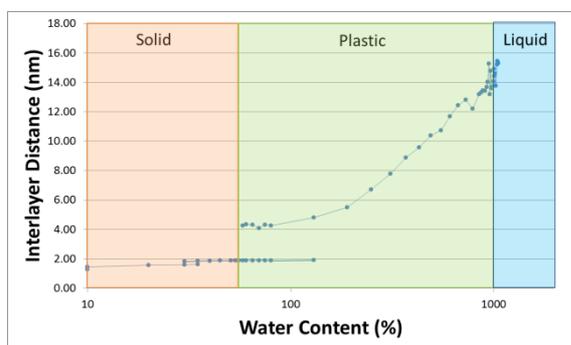


図 2 クニピア F の層間距離の変化

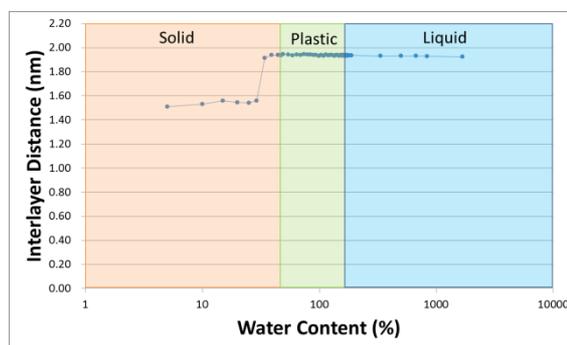


図 3 クニボンドの層間距離の変化

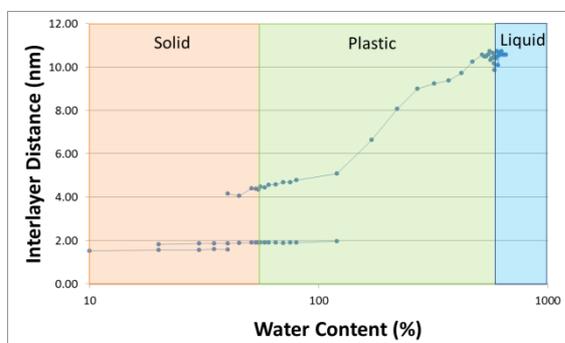


図 4 ベンゲル FW の層間距離の変化

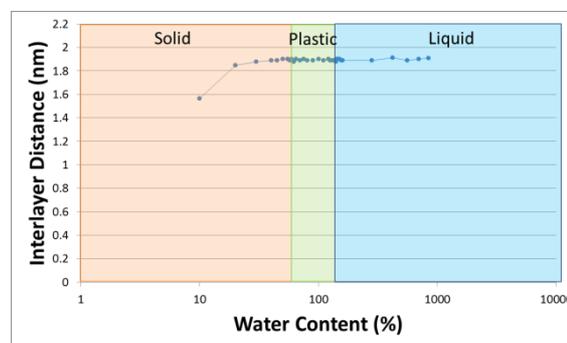


図 5 ベンゲルブライト 11 の層間距離の変化

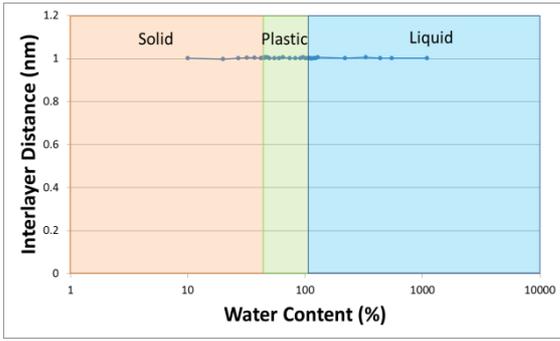


図 6 鍋山劈開セリサイトの層間距離の変化

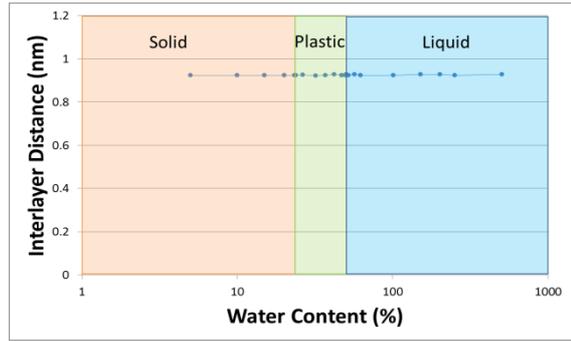


図 7 勝光山パイロフィライトの層間距離の変化

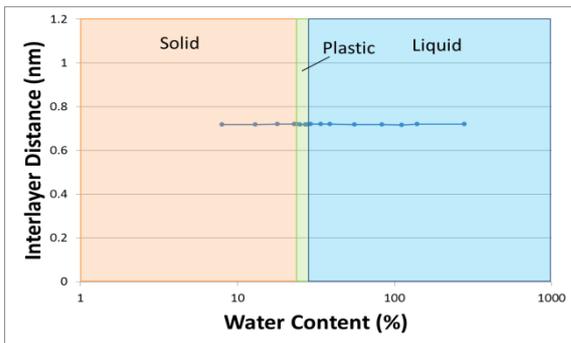


図 8 カオリン KH の層間距離の変化

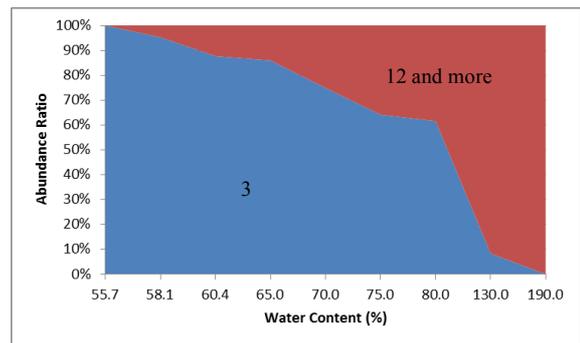


図 9 ピーク高さによるクニピア F の水分層 3 層と 12 層以上の存在比の変化

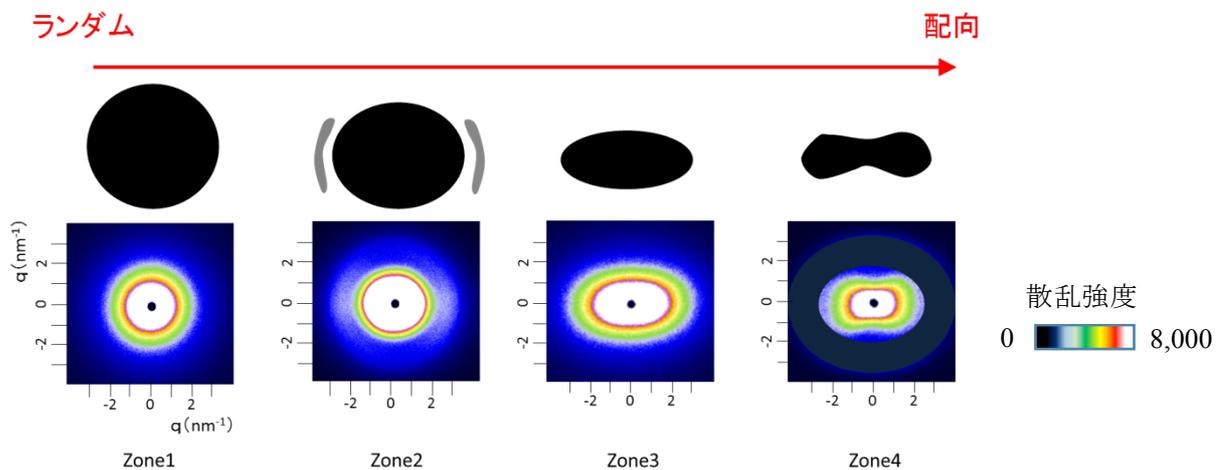


図 10 X 線散乱像の配向性による Zone 区分

X 線散乱像は粘土粒子の配向性に応じて、その形を変化させる。例えば、土粒子の配向性がランダムなほど等方的な形に、逆に土粒子の配向性が高まるほど異方的な形となる。本研究ではこのような散乱像の形状変化を図 10 のように Zone 分けし、含水比の変化に伴う粘土粒子の配向性の変化を評価した。散乱像が Zone1 から Zone4 の形に近づくほど、異方性が高まり配向する。さらに同じ Zone 内では散乱像の楕円率によって配向の強弱を評価した。なお、試料充填率の違いやそれに伴う内部応力の影響については、同じ含水比での充填率の異なる試料の測定結果から有意な違いが認められなかったため、その影響は小さいと判断した。配向には粘土の粒子サイズの影響も考えられるが、既往の研究から同じ試料の粒子サイズが  $0.1 \mu\text{m}$  オーダー<sup>[4]</sup>に収まっていることから、粒子サイズの大小が配向の違いに影響を及ぼす可能性は低いと考えられる。

次に、各試料の配向性の変化を図 11～図 17 に示す。クニピア F は固体領域ではランダムな状態であるが、塑性限界付近で急激に配向し、その配向度は Zone4 に分類される。塑性体領域においても Zone2 から Zone 3 に分類され、その配向性を保つが、液性限界付近で急激にランダムな状態となり、液体領域においても常にランダムな状態にある。

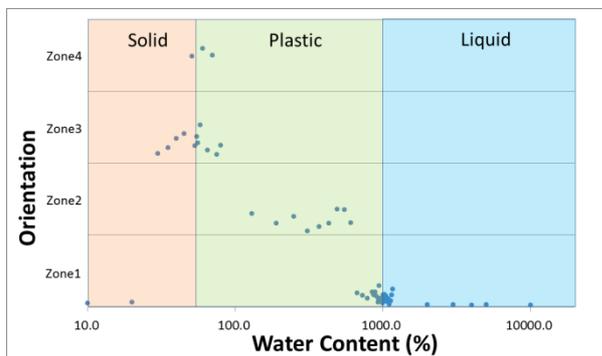


図 11 クニピア F の配向性の変化

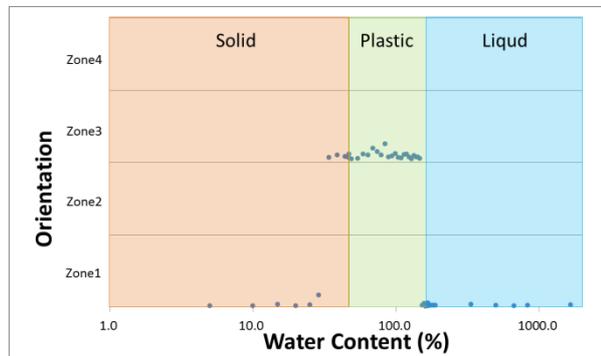


図 12 クニボンドの配向性の変化

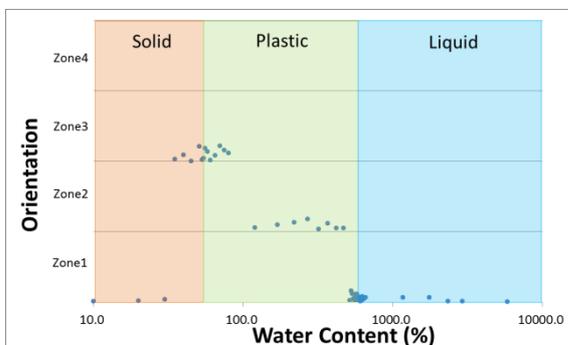


図 13 ベンゲルFW の配向性の変化

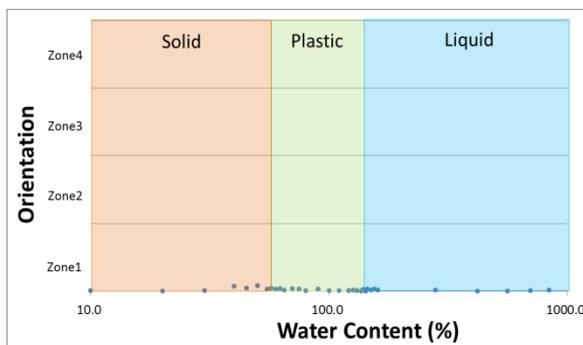


図 14 ベンゲルブライト 11 の配向性の変化

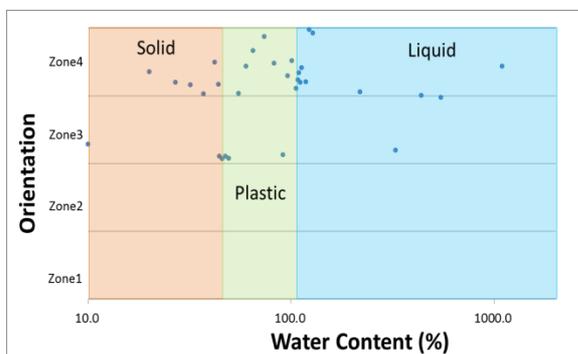


図 15 鍋山劈開セリサイトの配向性の変化

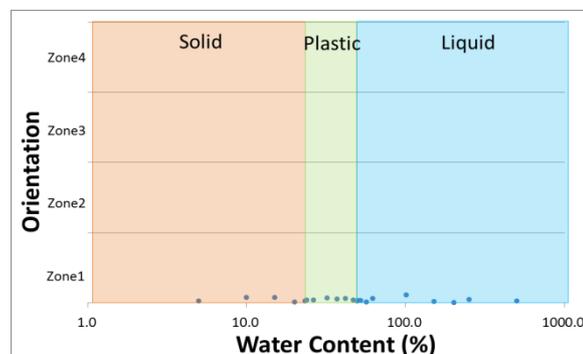


図 16 勝光山パイロフィライト配向性の変化

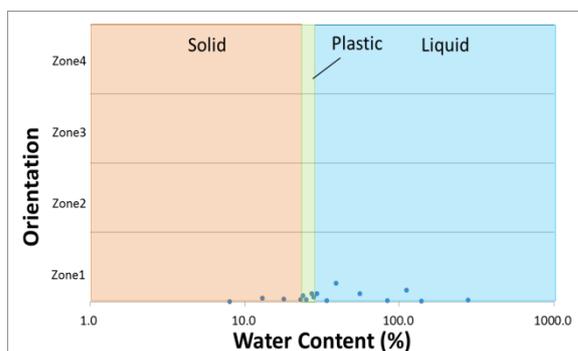


図 17 カオリン KH の配向性の変化

クニボンドはクニピア F と同様に固体、液体領域では常にランダムな配向性を示すが、塑性体領域においては常に Zone3 に分類される高い配向性を示した。

ベンゲル FW は含水比の変化に対してクニピア F とほぼ同様な配向性を示した。

ベンゲルブライト 11, 勝光山パイロフィライト, カオリン KH については含水比の変化によらず、常にランダムな配向性を示した。

鍋山劈開セリサイトについては、その散乱像は常に異方的であり、配向性が高いと考えられるが、Zone 分けが難しい非対称な形状のものも含まれるため、さらなる検討が必要である。

本研究では表 1 に示す 7 種類の粘土鉱物に対し、小角 X 線散乱法を用いることにより、単位ユニットの層間距離と粘土粒子の配向性の評価を行った。

クニピア F およびベンゲル FW はその主成分がともに Na 型スメクタイトであるため、その粘土粒子はよく似た挙動を示した。いずれの試料も塑性限界付近で層間距離が急激に広がるとともに、粒子の配向性も高まった。液性限界付近に近づくときそれまで単調に増加していた層間距離は 10–15 nm 程度で収束し散乱強度も弱まる。この時、配向もランダムになるため、液性限界付近で粘土粒子は単位ユニットまでばらばらになると考えられる。クニボンドおよびベンゲルブライト 11 はその主成分がともに Ca 型スメクタイトであるため、よく似た挙動を示した。固体領域において層間距離が水分子層の 2 層から 3 層分に広がるが、その後は常に一定であった。鍋山劈開セリサイトは単位ユニットと層間陽イオンの間に作用する力が非常に強く層間に水分子を取り込まないため、層間距離は常に一定であった。一方、粘土粒子の配向性は常に高いために、粒子間に作用する力も強いと考えられる。勝光山パイロフィライトおよびカオリン KH はともに層電荷を持たないため水分子との反応性は小さく、層間距離は一定で、配向性は常にランダムであった。

Na 型スメクタイトのクニピア F および Ca 型スメクタイトのクニボンドは塑性限界付近で粒子の配向が始まるが、これは粒子表面への吸着水の形成過程が影響していると考えられる。層間に大量の水を取り込むクニピア F に関してはさらにその傾向が強くなる。ここで、吸着水より外側の水は自由水とよばれ、拘束されることなく自由に挙動する。層電荷が小さく吸着水を形成しにくい粘土は与えた水のほとんどが自由水として振舞うため、流動性が増しやすく塑性体領域が狭いと考えられる。また、クニピア F に関しては塑性限界付近から水分子 12 層分に相当する層間距離になり、塑性体領域においても層間距離を大きく増加させることから、層間水も粘土の強度変化に関係している可能性がある。

#### 今後の課題：

粘土鉱物の層間に含まれる水分子を直径 0.28 nm の球体と仮定しているなど、層間の水分子の挙動についてまだ精度向上の余地がある。今後は、分子軌道法や分子動力学法によるシミュレーションにより原子間エネルギーなどを求め、スメクタイトにみられる水分子層の不連続的に増加する原因について明らかにしていきたい。

#### 参考文献：

- [1] 地盤工学会, 地盤材料試験の方法と解説, 丸善株式会社出版事業部, 53-78, (2009)
- [2] 鈴木啓三, 高木慎介, 佐藤努, 米田哲朗, 高精製モンモリロナイトの調整とキャラクターゼーション, 粘土科学, **46**(3), 147-155, (2007)
- [3] 松岡秀樹, 小角散乱の基礎, 日本結晶学会, **41**, 213-226, (1999)
- [4] 諸留章二, 河村雄行, X 線小角散乱実験による様々な粘土 - 水系の構造の解析, 粘土科学討論会講演要旨集, (52), 44-45, (2008)

©JASRI

(Received: February 19, 2015; Early edition: November 30, 2015;  
Accepted: December 11, 2015; Published: January 25, 2016)