

関東ロームの粒子表面特性とその工学的性質 に及ぼす影響について

DISTINCTION OF SURFACE PROPERTIES OF KANTO LOAM PARTICLE
AND THEIR CONTRIBUTION TO THE ENGINEERING PROPERTY

飯 竹 重 夫*・金 井 太 一**
By Shigeo IITAKE and Taichi KANAI

1. ま え が き

細粒土の物理化学的性質は土粒子の表面特性と深い関連をもっていると考えられ、その特性を示すものに比表面積やポア分布がある。これらの特性は活性炭などの粉粒体の性質の解明などに広く活用されているが土質工学の分野ではまだ多くは利用されていない。これまでに B.P. Warkentin, 葛上や中村らによって、LL, PL や凍結による膨張量は比表面積と比例の関係にある^{1)~3)} こと、西田らによってまき土の風化変質や土粒子破碎の程度と水分吸着特性は緊密な関係をもつ⁴⁾ ことなどが報告されている。

久野および著者の1人はこれまでに関東ロームの工学的性質について締めめやコンシステンシーの面から検討を行ってきたが、その特異性の原因が特殊な土構造と含有水分状態にあることを報告してきた^{5), 6)}。一方、関東ロームは火山灰性土であることから土粒子の表面特性も特異な性状を呈していると考えられ、それが土構造、含有水分と密接な関連をもっていると推察される。

本研究では関東ロームが工学的に特異性を示すおもな要因の1つと考えられる土粒子の表面特性について比表面積、ポア分布の面から考察するとともにそれと含有水分、膨潤性との関係について、他の細粒土とも比較しながら実験的に解明する。

2. 比表面積, ポア分布解析の原理

(1) 比表面積

粉粒体の比表面積測定の方法はいくつかあるが試料が

* 正会員 工修 木更津工業高等専門学校助教 土木工学科

** 正会員 木更津工業高等専門学校技官 土木工学科

微粒でしかも多孔質の場合は精度が高く比較的測定が簡単なガス吸着法がおもに利用されている。この方法による比表面積の算定は一般に次の式で表わされる。

$$S = s v_m N_A$$

ここで、 S : 比表面積, v_m : 単分子吸着量, s : 分子断面積, N_A : アボガドロ数である。 v_m は試料の表面を吸着ガスの分子が1層だけ吸着した場合の吸着量で、多分子層吸着理論に基づいた次の B.E.T. の理論式から求められる⁷⁾。

$$v = \frac{v_m c x}{(1-x)(1-x+cx)}$$

ここで、 v : 吸着ガス量, x : ($=P/P_0$) 相対圧, c : B.E.T. 定数

(2) ポア分布

粉粒体のポア分布 (Pore Size Distribution) の測定方法には各種の方法があるが一般にミクロなポアが多量に存在する試料の場合はガス吸着による方法あるいは X 線小角散乱法などが適しているといわれている⁸⁾。これらの方法は理論上あるいはポアに対するモデルについて多くの仮定を含んでいるため本研究では両者の方法で測定を行い結果を検証する。

a) ガス吸着法

この方法では B.E.T. による多分子層吸着と Kelvin による毛細管凝縮とが同時に生じるとする Wheeler らの考えをもとにする理論が一般的であり、特に 図-1 のようにポアに対し円筒形のモデルを仮定して理論を導いた Cranston & Inkley による方法 (C.I. 法) が広く利用されている⁹⁾。すなわち、考え方は r より大きい半径をもつポアは

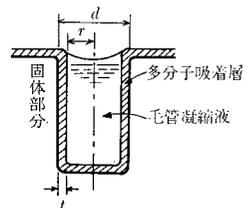


図-1 Cranston-Inkley の円筒モデル (吸着法)

すべてそのときの相対圧に相当する厚さの吸着層(図-1参照)を有し, r より小さい半径をもつポアーはすべて毛管凝縮によりつまっているとすもの, 各ポアーの径とその容積の関係は次式で示される(関係式の詳細は成書参照¹⁰⁾).

$$V_{1,2} = R_{1,2} \left(v_{1,2} - k_{1,2} \sum_{d_i + (1/2)\Delta d}^{d_{max}} \frac{d - 2t_{1,2}}{d^2} V_d \Delta d \right)$$

ここで, $V_{1,2}$: d_1 と d_2 の間の直径を有するポアー容積, d : ポアー直径で $2(r+t)$ (図-1参照), Δd : ポアーの直径の増分, $R_{1,2}$: ポアーの直径によって決まる定数, $v_{1,2}$: 吸着圧が P_1 から P_2 に変化したときの増加吸着量, $k_{1,2}$: $4(t_2 - t_1)$, d_{max} : ポアーの最大直径で 30 nm とする, t_1, t_2 : P_1, P_2 に対応するポアーのない試料の吸着層厚さ, $V_d \Delta d$: $(d - (1/2)\Delta d)$ と $(d + (1/2)\Delta d)$ との間の直径をもつポアー容積. ポアー分布は $V_{1,2}/\Delta d_{1,2}$ の値を $\bar{d}_{1,2}$ に対してプロットして求められる.

b) X線小角散乱法

この方法は主として活性炭などのマイクロなポアーの多い粉粒体のポアー分布を求める場合に多く用いられる. ポアーに対して図-2に示すような球形モデルを仮定することが多いこと, ガス吸着法と異なり閉じたポアーも測定されることが特長である¹¹⁾. 測定原理(図-3参照)は試料をX線が通過するとその入射方向に対し比較的小さな角度範囲(5° 以下)にポアーの大きさと量に応じて散乱が生じ, このときの角度(ϵ)と散乱強度(I)の関係よりポアー分布を求めることができる. 解析はGuinierの散乱強度式を基本にしFunkhuenに従い式を整理するとポアー径(r_i)とポアー容積(v_i)は次の式で示される(詳細は文献¹²⁾参照).



図-2 球形モデル(X線小角散乱法)

$$r_i = \sqrt{(15 \lambda^2 / 12 \pi^2) (-p_i)},$$

$$K'' v_i = 5/3 \cdot I_i^0 / r_i^2$$

ここに, λ : X線の波長, p_i, I_i^0 : $\log I \sim \epsilon^2$ 曲線(図-7参照)の接線の勾配とその接線の $\epsilon=0$ に対応する I の値(この図解方法の詳細は成書参照¹¹⁾), K'' : 物質などによる定数でこの値を実測することは困難であることから, 結局この方法でポアーの容積を定量的に求めることはできない.

3. 実験概要

(1) 試料

実験には立川ロームと思われる関東ロームと比較的低活性と思われる9種の土を用いたがそれらの物理的性質を表-1に, 粒径加積曲線を図-4に示す. 試料は

110°Cで炉乾燥のあと団粒を粉碎し250 μ mふるいを通した. 関東ローム, 木節粘土(A)は50~1000°Cで加熱したものを用いた.

(2) ガス吸着量の測定

比表面積, ポアー分布を求めるための吸着量の測定方法には窒素ガスなどによる容量法と水蒸気による重量法の2種の方法がある(測定装置およびその原理の詳細に

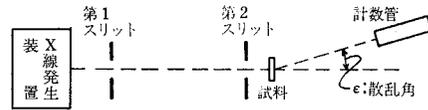


図-3 X線小角散乱強度測定原理

表-1 試料の物理的性質

試料名	G_s	コンシステンシー			比表面積 (m^2/g)	統一分類
		wL (%)	wP (%)	IP		
関東ローム(市原)	2.85	146	94	52	269	VH ₂
カオリン	2.71	49	30	19	8	CL
粘土(蓮子)	2.64	52	33	19	50	CL
粘土(木節A)	2.66	73	30	43	58	CH
粘土(木節B)	2.67	62	20	42	25	CH
粘土(木更津)	2.72	144	61	83	84	CH
シルト(川崎)	2.67	55	35	20	43	MH
シルト(木更津)	2.72	72	41	31	52	MH
標準砂	2.63	NP	NP	NP	2	SP

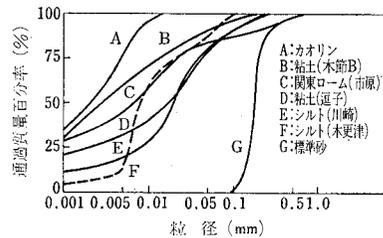
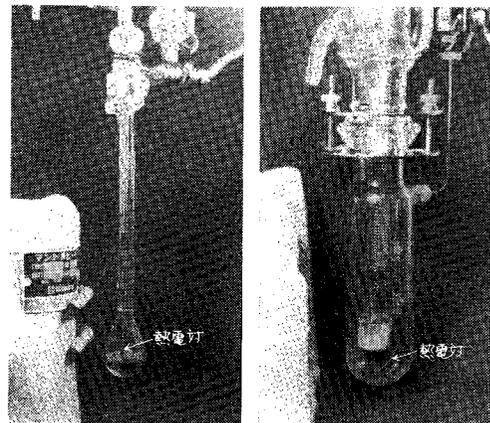


図-4 試料の粒径加積曲線



(a) 容量法

(b) 重量法

写真-1 試料加熱部および熱電対

については文献¹³⁾参照). 本研究では比表面積を両方法で求めた. 試料は炉乾燥処理のあと実験までの間に空気中の水分を吸着すると考えられるためこれを装置にセットした後再び処理時の温度で加熱すると同時に真空脱ガスした. この際の加熱は外部よりマントルヒータで行うが, このときの温度が吸着量に影響する(特に関東ロームではこの影響が大きい)ので写真-1(a), (b)に示すように試料管内部に熱電対をセットし試料に加わる温度が正しく所定の値になるように外部からコントロールした.

図-5は吸着量(v)と吸着時間の関係の例である. 標準砂, カオリンは短時間で平衡状態になるが関東ロームでは長時間を要している. したがって, どの時点で吸着終了とみなすかによっては結果に影響を及ぼすことになる. 本実験では吸着時間は相対圧(P/P_0)によっても異なるが関東ロームでは90~120分とした. 図-6は相対圧と吸着ガス量の関係すなわち吸着等温線の測定例である. 吸着ガスの種類, 試料の団粒径あるいは吸着方法(吸着と脱着)によって吸着量に違いが生じているが, これらは当然比表面積やポア分布の値に影響することになる. 吸着等温線のヒステリシスの原因については種種議論されている^{10), 14)}が, 一般には吸着時の値を採用することが多い. 一方, 関東ロームは他の試料に比し特に v が多いことが特徴である.

(3) X線散乱強度の測定

図-7に散乱角(ϵ)と散乱X線強度(I)の関係すなわち散乱強度曲線の測定結果を示す. 曲線はいずれも双曲線的であり, 多種類の径のポアをもつ試料の典型的な性状を示している. 一方, 関東ロームは他の粘土に比し I が大きく, 処理温度によってその値は異なり250°Cの場合が最も大きく1000°Cでは特に小さくなっている.

(4) その他

土中の含有水分を自由水と拘束水に分離するために超高速遠心機(最高速度40000 r.p.m.)を用い遠心脱水試験を行った(詳細は文献参照⁹⁾). また, 試料に314 kN/m² および1255 kN/m²の先行荷重を約12時間加えて供試体を作成し, 膨潤量を測定した. 一方, 高温で加熱した試料は液性限界試験ができないものもあるためフォールコーン試験を行った.

4. 関東ロームの比表面積, ポア分布特性

(1) 比表面積特性

表-2は吸着ガスの種類と吸着方法(吸着と脱着)が異なる場合の比表面積である. 関東ロームはこれまでに考えられているように他の粘土に比し特に大きな値とな

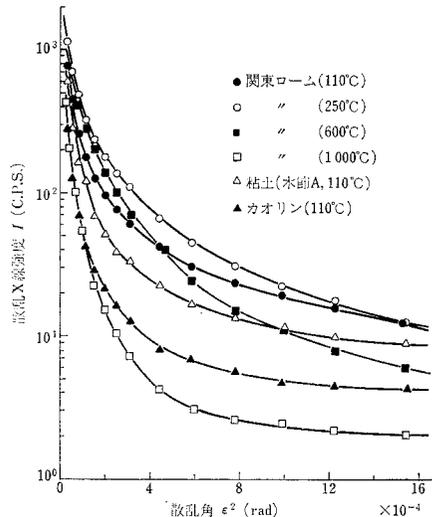


図-7 散乱X線強度の測定例

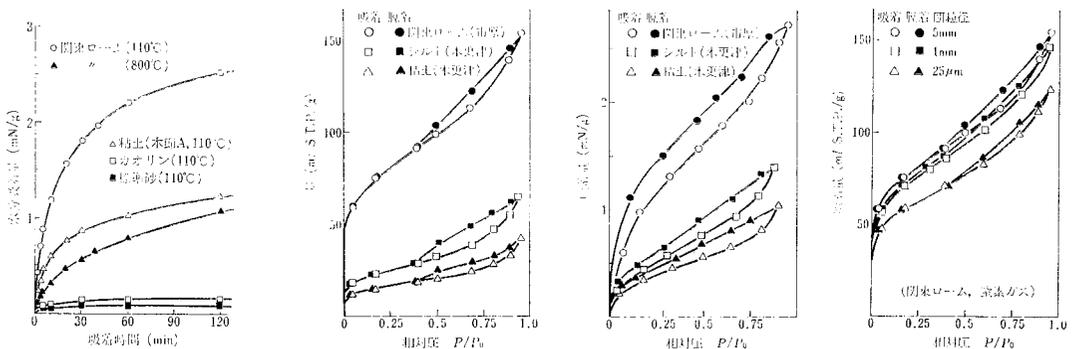


図-5 吸着時間と吸着量の関係の例 ($P/P_0=1.0$ の場合)

(a) 窒素ガスによる吸着の場合

(b) 水蒸気による吸着の場合

(c) 団粒径の異なる場合

図-6 吸着等温線の測定例

っている¹⁵⁾。また、吸着と脱着ではいずれの試料でも違いがみられるが、多孔質材料ほど両者の差は大きいといわれている。窒素ガスと水蒸気では後者の方が大きい値となっているが、これは水蒸気は土粒子表面との親和性が高くマイクロなポアー内で凝縮しやすいためといわれている¹⁶⁾。このことは水蒸気の方が吸着と脱着での差が大きいことから考えられる。図-8は試料の団粒径(D)と比表面積(S)の関係である。一般にポアーの少ない土粒子では粉碎により分割され S は増加するはずであるがこれらの試料のほとんどが D の減少とともに S も小さくなる傾向にある。これは土粒子の集合体(団粒)が粉碎される際に圧力を受けその内部の空隙あるいは土粒子内部の空隙が押しつぶされるためであろう。このことは電子顕微鏡観察によるとアロフェン試料では粉碎により微細粒子が押しつぶされ結合する¹⁷⁾との報告からも考えられる。関東ロームはその傾向が顕著であることから、外力により土構造が変わりやすいものと考えられる。図-9は関東ロームと木節粘土(A)についての熱処理温度(T °C)と S 、含水比(w)、土粒子比重(G_s)、遠心脱水後の残留水分量(w_c')の関係である。関東ロームの S は木節粘土に比し加熱温度による変化が大きく、250°Cで最大となり、600°C以上では著しく値が減少する。これは250°Cまでは w の増加が著しい(典型

的なアロフェンの特徴といわれている¹⁸⁾)ことから加熱により土粒子およびその集合体内のポアーより水分が消失し、ポアー壁面が露出する(これをCleaningと称する)ためであろう。また、600°C以上では G_s の増加、 w_c' の減少が著しいことから焼結による土粒子の凝集が生じていることによると考えられる。

(2) ポアー分布特性

4種の土についてガス吸着法で求めたポアー分布の例を図-10に示す。これは比表面積の大きい土ほどポアーの分布も多いという妥当な結果を示している。一方、関東ロームは他の土に比し特異な性状を示している。すなわち、10 nm以下のポアー量が特に多く、2 nmで鋭いピークを示していることから他の土に比しマイクロなポアーの多い多孔質構造であるといえる。このことは電子顕微鏡観察によるときわめてポーラスなようであるとの報告¹⁹⁾とも一致している。これらのマイクロなポアーが含有水分、コンシステンシー、膨潤性などにおいて特異な性質を示す原因の1つとなるのであろう。一方、カオリンは比較的細粒であるにもかかわらずポアーが少ないこ

表-2 吸着方法の異なる場合の比表面積 (m²/g)

試料名	N ₂		H ₂ O	
	吸着	脱着	吸着	脱着
関東ローム(市原)	269	271	345	365
シルト(木更津)	52	54	122	135
粘土(木更津)	84	83	168	177

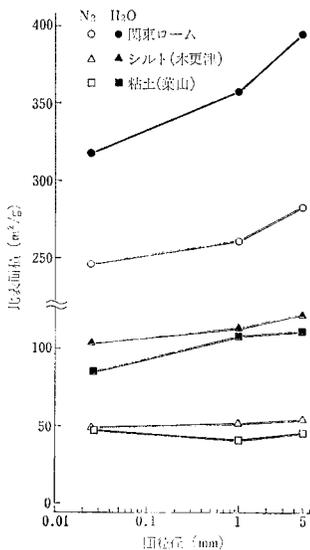


図-8 比表面積に及ぼす団粒径の影響

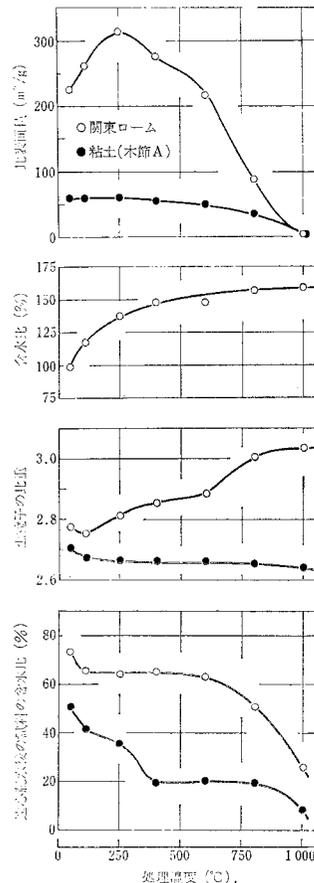


図-9 比表面積などに及ぼす処理温度の影響

とは興味深い。図-11に関東ロームと木節粘土(A)を熱処理した場合のポア分布を示す。関東ロームは木節粘土と比べ熱処理の影響が特に著しく、250°Cまでは処理温度の上昇とともにミクロなポアが増加している。これは加熱によりポア内の水分が消失し土粒子が完全にCleaningされるためであろう。しかし、さらに高温になるとポアは減少しており、特に600°C以上において著しい(これは比表面積の傾向と類似している)。これは5nm以下のミクロなポアが減少していることから、高温のため土粒子凝集体が焼結しその内部のポアが消失したものと考えられる。このことはこれまでに高温で処理すると非晶質のアロフェンが結晶化すると報告²⁰⁾からも考えられる。図-12にX線回折図、写真

1-2に電子顕微鏡観察結果を示す。これより高温で処理するとX線回折図でピークが増加していること、電子顕微鏡写真に結晶性を示すパターンが現われていることがわかる。また、木節粘土では800°C以上でミクロなポアはまったく消失していることから、非火山灰性土であっても高温になるとポアの状態が若干変わると思われる。

図-13はX線小角散乱法によって求めたポア分布である。これをガス吸着によって求めた結果(図-11)と比べると両者がまったく異なる原理によっている割には各曲線のピークに対応するポア径はオーダー的に近い値であり、各曲線の相対的な位置も一致しているといえよう。

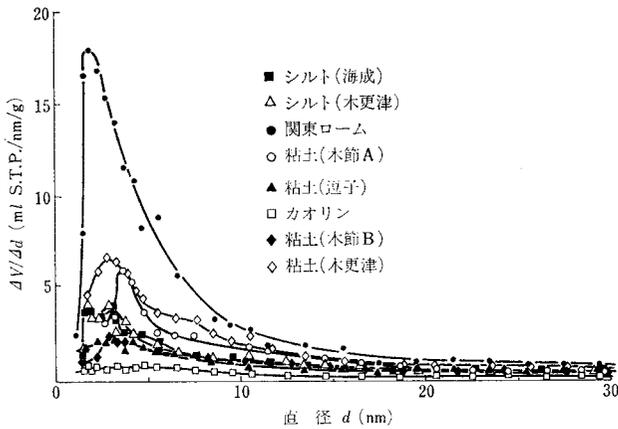


図-10 土の種類とポア分布 (C.I. 法)

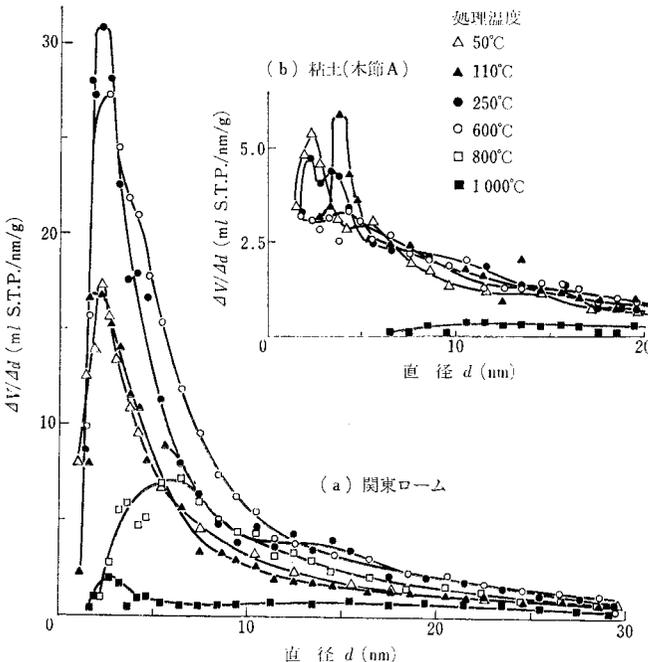


図-11 熱処理した土のポア分布 (C.I. 法)

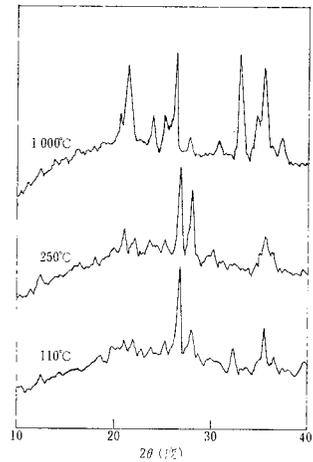


図-12 熱処理した関東ロームのX線回折図

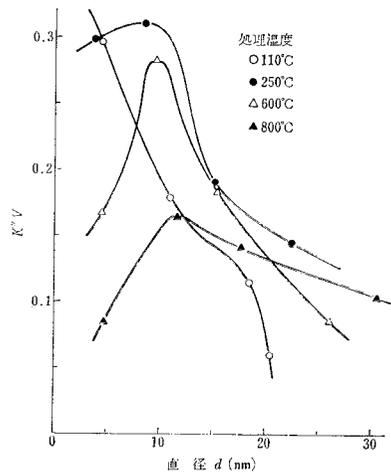


図-13 熱処理した関東ロームのポア分布 (X線小角散乱法)

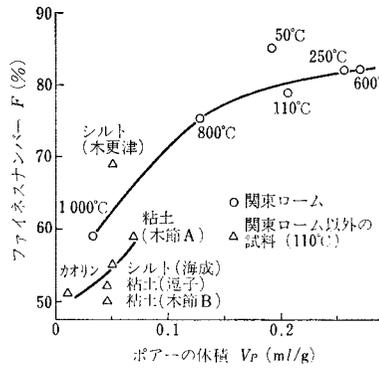


図-16 ポア-の体積とファイネスナンバーの関係

と異なる特性を示しているがこれは写真-3に示すモデルを考えると、加熱により脱水したミクロなポア-内の水分は水浸させても完全には戻らないためであろう。一方、全体的に $V_{wc} > V_P$ となっていることからポア-以外の部分にも水分が吸着していると考えられる。

図-16 は V_P とファイネスナンバー (F) の関係で両者は比例的な傾向にある。これより V_P は土の保水力にも関与しているといえる。これは比表面積と液性限界は比例関係にあるとの報告¹⁾とも一致している。

図-17 は吸水時間と膨潤量の関係で関東ロームはこれまでの報告²⁴⁾にもあるように他の粘性土に比し膨潤量は少ない。各試料とも膨潤量はほぼ 2000 分で一定になっているので、この時間に対応する土粒子単位質量当たりの膨潤量を S_w (mm/g) とする。図-18 に V_P と S_w の関係を示す。関東ローム以外の試料 (表-1 の試料) では両者は比例関係を示しているが、これはポア-の多い土 (このポア-のほとんどは土粒子間のポア-と考えられる) ほど吸水量も多いと考えると妥当な結果であろう。このことは低活性粘土では比表面積と膨潤量は理論的に比例関係にあるとの報告²⁵⁾とも一致する。関東ロームは V_P が多いにもかかわらず他の粘土に比し S_w がかなり小さくなっているが、これは写真-3 の土構造モデルを考えるとそれは粒子間がある結合をもっていて全体が骨格を形成しているためポア-内に吸水しても他の

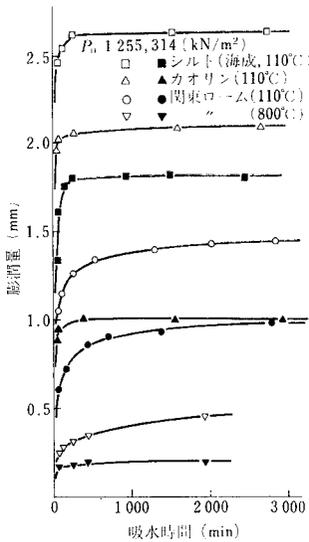


図-17 吸水時間と膨潤量の関係

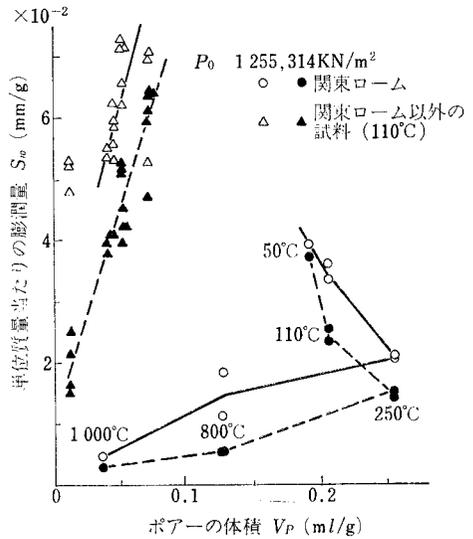


図-18 ポア-の体積と膨潤量の関係

粘土構造のように土粒子が移動できず拘束されているためと推察される。処理温度 50°C~250°C の試料は図-16 の V_{wc} の場合と同様に反比例の傾向を示していることから、これも加熱により若干土粒子が凝集していることとポア-への水の浸入が十分でないことによるのであろう。250°C 以上では加熱温度の上昇により写真-3 のモデルの単一粒子あるいは構造全体の焼結が進みしだいにポア-が消失し、膨潤しにくい土に変質しているものと思われる。

6. まとめ

関東ロームが工学的に特異な性質を示す1つの要因と思われる表面特性について比表面積、ポア-分布の面から実験的研究を行い考察を加えた。本研究で得られた結果を総合的に検討するとおもに次のことが明らかとなった。

(1) 関東ロームの比表面積は他の粘性土に比し吸着試験における吸着ガスの種類、吸着方法 (吸着と脱着) の違い、団粒径により値が大きく異なる。

(2) 関東ロームの比表面積は処理温度により値が著しく異なり、250°C で最大値を示し、600°C 以上では急減する。

(3) 関東ロームのポア-分布は処理温度 250°C まではポア-が増加するが 600°C 以上では急減する。

これらの原因は 250°C までは土粒子の Cleaning (ポア-内の水分が消失しその壁面が露出する) が進むことにあり、600°C 以上では土粒子比重の増加、保水力の低下、電子顕微鏡観察などから土粒子の結晶化の進行によりミクロなポア-が消失するためと考えられる。

(4) 関東ロームはポーア分布特性から他の粘性土に比しポーアが多く、特にマイクロなポーア (5 nm 以下) の多い多孔質構造といえる。

(5) 土の比表面積特性とポーア分布特性は対応しており、比表面積はマイクロなポーアの分布に影響される。

(6) ポーア容積の多い土ほど拘束水分量は多く、コンシステンシーも高い。これより関東ロームの自然含水比、液性限界が高いのは多孔質構造によるものと考えられる。

(7) 関東ロームを含め低活性の粘性土の膨潤量はポーア容積に比例する。

(8) 関東ロームは他の粘性土に比しポーア容積が多いにもかかわらず膨潤量が少ない。これはポーラスな土粒子がある骨格を形成した土構造を想定すれば説明できる。

謝辞: 本研究の遂行ならびに常にご指導をいただいている中央大学の久野悟郎教授に深謝の意を表わします。また、X線小角散乱法に関してご教示いただいた千葉大学、深尾謹之介教授、関東ロームの多孔性、力学的性質との関連などについてご意見をいただいた千葉大学、川崎逸郎助教授、中央大学、藤井斉昭助教授、東京大学、龍岡文夫助教授に深謝致します。

なお、この研究は文部省科学研究費 (一般研究B) の交付を受けて行ったものである。

参考文献

- 1) Warkentin, B.P.: Use of the Liquid Limit in Characterizing clay soils, *Can. J. Soil Sci.* 52, pp. 457~464, 1972.
- 2) 葛上 久・尾崎敏司・中谷三男: 比表面と液性限界の関係, *農業土木学会論文集*, 第37号, pp. 61~67, 1970.
- 3) 中村公道・高橋行茂・米山 潔: 土の凍結膨張性と粒度, 比表面積との相関について, 第14回土質工学研究発表会, D-8, 163, 1979.
- 4) 西田一彦・佐々木清一: 水蒸気吸着によるマサ土粒子の表面特性の検討, *土質工学学会論文報告集*, Vol. 15, No. 2, pp. 79~87, 1975.
- 5) 久野悟郎・飯竹重夫: 土の含有水分と締固めに及ぼす影

響について, *中央大学理工学部紀要*, 第12巻, pp. 19~34, 1969.

- 6) 飯竹重夫: 関東ロームのコンシステンシー特性について, *土木学会論文報告集*, 第277号, 1978.
- 7) 慶伊富長: 触媒反応速度論, 地人書館, p. 70, 1965.
- 8) 近藤連一: 多孔材料, 技報堂, pp. 45~47, 1973.
- 9) Cranston, R.W. and F.A. Inkley: The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms, *Adv. in Catalysis*, 9, 143, 1957.
- 10) 慶伊富長: 吸着 (共立全書), 共立出版, 1965.
- 11) 炭素材料学会編: 活性炭—基礎と応用—, 講談社, pp. 42~43, 1975.
- 12) 深尾謹之介: X線小角散乱による活性炭の孔径分布測定, *日本化学雑誌*, 第87巻, pp. 63~66, 1966.
- 13) 日本化学会編: 実験化学講座7 (界面化学), 丸善, pp. 435~448, 1956.
- 14) Gregg, S.J. and K.S.W. Swing: *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, pp. 144~150, 1967.
- 15) 竹中 肇: 関東ロームの非自由水分, *農業土木研究*, 別冊7号, pp. 73~75, 1963.
- 16) 土壌物理性測定法委員会: 土壌物理性測定法, 養賢堂, pp. 81~82, 1975.
- 17) 北川靖夫: アロフエンの微細形態, *土壌の物理性*, 34, pp. 32~36, 1976.
- 18) 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック, 技報堂, pp. 373~380, 1966.
- 19) 松尾新一郎・宋永 焜: 締固め土の構造と工学的性質の相関性に関する微視的研究, *土木学会論文報告集*, 第189号, pp. 63~76, 1971.
- 20) 浅川美利・星野佳久: 加熱処理した関東ロームの性質の変化について, 第22回土木学会年次学術講演会講演概要集, III-108, 1967.
- 21) 和田光史: 鉱物総合研究, 層状ケイ酸塩鉱物の産状と物性, 第2回討論会発表論文集, pp. 22~25, 1971.
- 22) Maeda, T., H. Takenaka and B.P. Warkentin: Physical Properties of Allophane Soils, *Advances in Agronomy*, 29, pp. 229~263, Academic Press Inc., 1977.
- 23) 関東ローム研究グループ: 関東ローム, 築地書館, 1965.
- 24) 斉藤孝夫・箭内寛治: 締固め土の二・三の膨潤特性について, *土木学会論文報告集*, 第172号, 1969.
- 25) Nisida, Y., S. Nakagawa and H. Koike: On Swelling Pressure of Clays. *4th Asian Reg. Conf. S.M. & F.E.*, Vol. 1, pp. 391~395, 1971.

(1981.9.17・受付)