

イオン交換ベントナイトの2,3の力学的特性

金沢大 正 員 西田義親

金沢大 正 員 八木則男

金沢大 学生員 〇松村夏樹

1. はじめに : 高活性な粘土の特異な挙動も、コロイド粒子間の相互作用を扱った Verwey-Overbeek 理論により、かなり説明されてきた。しかしこの界面化学理論で十分ではない。なぜならこれらの理論は理想化された球状ないし平行板状粒子について解いたものであり、任意に配列した粒子の持った構造条件は考慮されていないからである。実際、粒子の骨組構造が粘土の巨視的な性状に及ぼす影響は大きい。従って我々は、水-粘土系における、構造を見極め定量化するという極めて困難な問題を解かずに決して、真に解析的な粘土の研究は不可能であると考えている。その意味で著者らは数年来、粘土をコロイドとして扱うとともに、この粘土粒子構造に注目し続けて来た。今回の発表も、圧密試験を中心に行ったイオン交換ベントナイトの2,3の力学的特性の結果について、粒子構造の立場から、若干の考察を行ったものである。

2. 実験及び試料 : 使用ベントナイトは 市販のNa-型モンモリロナイトで、これにイオン交換を施し H-型、Mg-型、Ca-型、Al-型のベントナイトを作成した。イオン交換は次の如く行った。ベントナイトの交換容量を最大150 (meq/100g) と仮定し、この交換能の2倍のイオン当量を持つ酢酸、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウムの溶液中に原試料を24~48時間分散静置した。その後 これらの分散液をろ過(5号フィルター)し、さらにアルコール溶液(50~80%)で十分に攪拌ろ過する洗浄法を3回繰り返した。残留アルコール分の除去は、粒度変化をさけるため炉乾燥によらず、試料をさらに蒸留水で洗浄し後に気乾燥する方法で行った。作成した試料の化学分析結果は下表に示す。イオンプロポーションを取って見ると、Na-型、Al-型、Ca-型の交換は、比較的うまく行ったが、Mg-型のMg-イオン交換率は低く、Mg-型ベントナイトとはいえない。しかし本実験では一応これをMg-型ベントナイトとすることにした。

粒度分析は、Na-型ベントナイトでは2%分散液でスエーデン転移して、従来の比重計による沈降分析は不可能なので低濃度で測定可能な日立走光分析機を使用した。用いた分散解剤はヘキサメタリン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.2%)である。この様な粘土ではチクソトロピックな性質が著しいため、Atterberg 限界試験は、試料を十分に練返した後、直ちに試験することで条件の統一を計った。さらに圧密係数 C_u の算出には最終ひずみ $\bar{\epsilon}_f$ の大きさによる時間係数 T の変化を考慮して、 T_{90} は三笠正人著「軟弱粘土の圧密」中の値を使用した。圧密は荷重増加率 $\frac{\Delta P}{P} = 1$ で、各段階での圧密時間は原則として24時間とし、2次

圧密カーブの明確でないものに限って48時間とした。膨潤過程は途中を略すずに順次除荷し、各膨潤時間は24~92時間かけて十分に膨潤させた。

Tab. -1 ベントナイトの化学組成

	Na-TYPE	H-	Mg-	Ca-	Al-
SiO ₂	66.02	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	15.66	16.49	16.68	16.67	(18.32)
Fe ₂ O ₃	1.60	1.90	1.92	2.05	1.90
CaO	2.17	1.12-0.61	1.41-0.45	(2.24-1.80)	0.17
MgO	0.12	1.16-0.11	(1.16-0.57)	1.09-0.73	0.45
Na ₂ O	(6.85)	0.54	1.16	0.84	0.16

3. 実験結果及び考察 : 《粒度分析》結果は右図に示す様に、総て原試料 Na ベントナイトよりも大きな粒径を示している。しかしこれは吸着イオンの種類による変化とみるより、イオン交換時のソルトフロキエレーションの程度の差とみるべきであらう。特に Al-型では肉眼でもフロックが認められたし、ヘキサメタリン酸ナトリウムによる分散効果も最も少なかった。

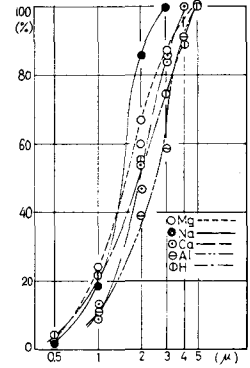


Fig-1 ベントナイト粒径加積曲線

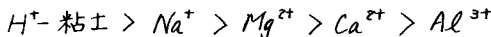
《Atterberg 限界値》液性限界は流動抵抗値の或る大きさを示すものであるが、この流動抵抗は粘性或は凝集力と考えるべきではない。粘性は流動に伴う粒子同志の相互接触による内部摩擦抵抗の様なものと考えられている。無論 粒子そのものの接触摩擦ではなく、吸着水膜をも含めたミセル同志の接触と考えるべきである。従って液性限界値は、其れに対応する吸着膜が厚い程、大きくなるはずである。

Tab-2 ベントナイト Atterberg 値及び他指数

	LL	PL	Ip	I _f	I _c
Na-TYPE	458	66	392	80	4.9
H	226	52	174	36	4.8
Mg	174	38	136	25	5.4
Ca	158	38	120	44	2.7
Al	146	75	71	37	1.9

拡散二重層論によれば吸着カチオン価数が増加す

れば、吸着膜は薄くなる。そこで、同価数のカチオンでイオン水和半径が大きい程、吸着膜は厚いと仮定すれば、同一の粘土において液性限界値の吸着カチオンによる変化は次の様にならう。



今回の実験ではイオン交換課程で粒径の変化があり比表面積が一定とはいえないが、H-型と Na-型の逆転を除き、よい傾向が見られる (Tab-2 参照)。この様なカチオン種による変化傾向は自然粘土でも見ることが出来る。例えば、能登市の谷粘土は、原試料では L.L. = 64.0 で其の大小関係は次の様になる。Na-型 (L.L. = 68.4) > H (65.2) > Mg (64.2) > Ca (60.2) > Al (58.7)。

また能登上正力粘土では、原試料 L.L. = 89.5 で

Na (114.0) > Mg (110.0) > Ca (102.0) > H (94.5) > Al (76.5) となる。さて

塑性限界は凝集力の大小を示すものであるが、不飽和の状態であることは少ないので、毛管圧による凝集力を無視すれば、液性限界値と同様に吸着水量の大小のみで論議しても大過はないようである。吸着水には明確な定義はなく土粒子表面に近づく程、間隙水はしだいに自由水からより高い粘性係数を示す抱束水へと遷移する。従って土粒子表面に近い吸着水は、液性を失ない固化した状態になっている。すなわち、含水量が低下すると粘土-水系は、しだいに脆化することになり、粒子の大きな相対移動を要求される塑性試験下の粘土では、吸着水に十分な液性がないと、ねじりや引張により粘土の系は破壊分断することになる。塑性限界の物理的意味を上述の様に考えれば、固着水分量の多い粘土程一般に塑性限界値は高くなると考えられる。従って、液性限界値と同様に吸着カチオン価数が高い粘土程、塑性限界値が低くなっている実験結果が説明できる。前記自然粘土では次の様になる。

市の谷粘土 (原試 P.L. = 28.5) Na (31.5) > H (29.8) > Mg (29.0) > Ca (28.5) > Al (28.0)
上正力粘土 (原試 P.L. = 38.7) Al (50.5) > Na (39.7) > H (38.5) > Mg (36.9) > Ca (36.1)
上正力の場合の傾向の乱れは大きい。これらからいえることは、一般に液性限界値の高い程、塑性限界値も高いということである。さて、ベントナイトと上正力粘土における Al-型の塑性限界の高さ

は上述の考え方では説明し得ない。AL-型の場合、イオン交換後に目に見える団粒の形成や、二次圧密量の増大など他のカチオン型に比べ特異な挙動を示す。これらを説明するには単に3価のカチオンによる拡散層の縮小のみでは説明できず、他に原因を求める必要がある。すなわち、我々は粒度分析時におけるヘキサメタリン酸ナトリウムの分散効果が十分に現われなかったこと、イオン交換時に酢酸アルミニウムを用いた

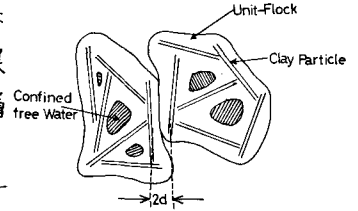


Fig-2 フロック構造を持つ粘土の有効粒子間距離 $2d$

ことから、AL-型ベントナイト中に水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ コロイドが沈殿しているものと考えた。 $Al(OH)_3$ コロイドは正に帯電しているために、負コロイドであるベントナイト粒子を凝集させるのである。すなわち AL-型ベントナイトは Fig-2 に示してある様なパケットフロックを形成しているのであって、PL 値の増加は、このパケットフロック中に取り込まれた抱束水分量が原因しているのである。Tab.-2 中のタフネス指数 ($I_t = I_p / I_f$) は塑性限界付近での剪断強度を示す指標とされているが、今回は剪断試験を行っていないので、 I_t が示される様になるのか否かは明らかではない。

《圧縮性》 Fig-3 よりイオン交換処理粘土は、間隙の大きい間は原試料 (Na-型) よりも圧縮係数 m_v は大きい、間隙が減少すると m_v が約 1.0×10^{-1} (cm^3/kg) から逆転しているのが判る。特に AL-型は圧縮性は小さく、骨格構造の変形抵抗が非常に大きいことを示している。分散性のよい Na-型では、圧縮は拡散2重層の圧縮変形が重なるのであって、低含水比でも粒子間の直接の相互干渉はない様である。又、低含水比における交換ベントナイトの圧縮性の減少は骨組構造の変形、すなわち粒子の曲げや結合点のスライドや破壊の影響が徐々に大きくなることを示している。分散性の最も悪い、つまり $Al(OH)_3$ コロ

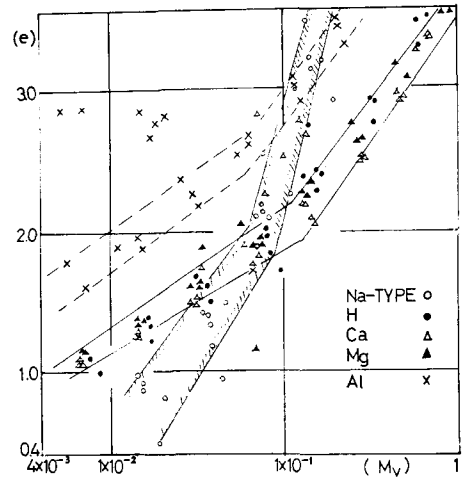


Fig-3 ベントナイトの間隙比-体積圧縮係数

イドを核としたフロック構造の十分に発達している AL-型は構造による変形抵抗が非常に大きいことを示している。一般に骨格構造の変形は粘性的な挙動を伴うと考えられるから、AL-型が最も粘性的であり Na-型は分散性が良好であるから粘性は小さく Terzaghi モデルに近いと考えられる。Fig-4 の圧密時間曲線例によれば、

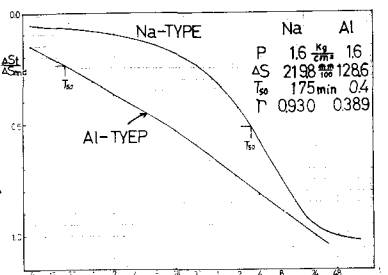


Fig-4 Na, AL-型の圧密-時間曲線

AL-型の1次圧密比 $R=0.389$ での沈下の様相は全試料中最もクリープ的なもので構造変形抵抗の粘性成分が著しく現われている。一方、Na-型は Terzaghi モデルの典型的な曲線形を示している。次ページの e-P 曲線の比較において、圧密初期での抗圧密力はイオン交換により大きく減少している。これは拡散論より納得されることであるが、圧密が進行すると Na-型の抗圧力が かって小さくなっている。これは分散性の問題で、分散度の高い粒子は移動回転がスムーズなため十分な配列が可能で粒子は密に詰まるのである。一方イオン交換によりラフになった

ベントナイトは、粒子が互にかみ合ったまま圧縮された状態にあると思われる。従って当然のことながら構造の発達した Al-型は粒子のつまりが最も粗なわけである。さてこの様な圧密進行に伴う粒子の配向の変化を、透水係数と間隙比の関係より求める Lambe の表示法より定量化した結果、圧密中に粒子が平行配列からランダム配列へ変化する矛盾が生じた。結論からいえば、ベントナイトの様な圧密変形量の大きい粘土の配向構造を定量化するには Lambe の方法は不適當である。

《透水性》他の力学的性質と違い透水の場合は、純粋に間隙水の性状によって決まる。従って紙面の関係上グラフは略するが、吸着カチオン価数の差が明瞭に現われ、カチオン価数が増加するに伴ない透水性はよくなっている。又、透水係数と間隙比 e には、両対数紙上に Data をプロットすると、よい直線性が認められ、 $k = m \cdot e^n$ (m, n は定数) で示される関係がある。

《吸着膜厚さについて》間隙比の大きい場合の圧縮指数、つまり C_c が一定とみなせる範囲での C_c は、拡散と重層論より近似的に次式で与えられている。(西田, 中川, 小池 1971)

$$C_c = 1.15 \frac{GS}{K}, \quad K^2 = \frac{8\pi \varepsilon^2 v^2 n_0}{\lambda e T} \quad (1)$$

ここに G : 土粒子比重, S : 土粒子比表面積
 ε : 電子素量, v : 吸着カチオン価数
 n_0 : ベルク水のイオン濃度, λ : 活電定数
 e : ボルツマン定数, T : 絶対温度

ここで $\frac{1}{K}$ は、2重層厚さと定義されているのであるが、今この $\frac{1}{K}$ を吸着膜厚さと同義に解釈すれば、液性限界値における水膜厚さ α は $\alpha = LL/100S$ で現われるから其の内の $A\%$ が2重層(吸着層)部分であるとすると、 $C_c = 1.15 GS \left(\frac{A \cdot LL}{S} \right) = 1.15 GA(LL)$ (2)

となる。 G 及び A は総ての土に対してほぼ一定とする事が許されるならば、圧縮指数と液性限界には直線関係があることとなる。この関係は、すでに豊富な実験 Data より Skempton が次式で与えている。

$$C_c = 0.009 (LL - 10)$$

無論、圧縮指数は前にも強調した通り土粒子の構造変化の影響を含むし、(1)式は2枚の平板粒子について解かれたものである。従って厳密に言えば多くの問題を含んでいるが、先の Atterberg の変化傾向における議論と、(2)式の Skempton 式との比較を合せて考えれば液性限界は吸着膜厚さを示す1つの指標であるといえよう。

4. 参考及び引用文献

- (1) 榎井俊男, 玉井康勝: 応用界面化学, 朝倉書店
 (2) Lamb, T. W. (1938): The structure of Compacted Clay, Proc. ASCE, J. SM 7FE, SM2
 (3) 橋爪一生 (1966): ベントナイトの特性とそのコロイダル粒子表面の粘結効果, ベントナイト誌 No. 7 PP 7-18
 (4) Y. Nisid & others (1971): A Study of Compression Index of Clays Based on the Double Layer, 2nd South Asian Conf. on S. Eng. (5) 西田義親, 小池宏男, 松村豊樹 (1971): 土木学会講演要録集 III (6) 西田義親, 松村豊樹, 大島英次 (1972): 土木学会講演集 III (7) 土と基礎: セナー「粘土の力学」 Vol. 12 No. 4, 6, 8, 11 Vol. 13 No. 3, 4, 7.

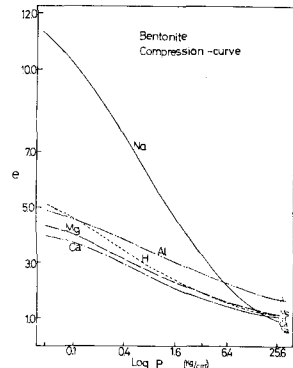


Fig-5 ベントナイトの圧密曲線

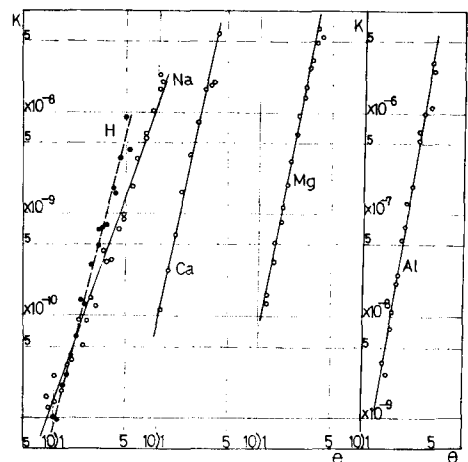


Fig-6 ベントナイト間隙比-透水係数