

分子動力学法によるスメクタイト粒子の挙動解析

岩手大学	学生会員	○齊藤康明
岩手大学	正会員	内田勝也
岩手大学	正会員	大河原正文
ケンブリッジ大学	正会員	曾我健一
日本大学	フェロー会員	三田地利之

1. はじめに

土のコンシステンシー特性とは、含水比の増加に伴って土が外力に対する抵抗性を変化させる特性のことである。塑性限界試験・液性限界試験（JIS A 1205）から求められるコンシステンシー限界値は土木分野において重要な物性値の一つであり、土の分類や路盤材量の品質規格などに利用されている。

塑性指数 IP が大きいなど明瞭なコンシステンシー特性を示す粘土鉱物としてスメクタイトがある。この粘土鉱物は水との反応性に富み、膨潤性を有する。特に層間にナトリウムイオンを含む Na 型スメクタイトは高い膨潤性を示し、これを主成分とする Na 型ベントナイトは加水によってその体積を十倍以上にまで膨潤させる。この膨潤のメカニズムは層間陽イオンおよび粘土の単位層表面の水和過程で、粘土が層間に水分子を取り込むことで説明される。この水和過程では層間に水分子層が形成され、Na 型スメクタイトの層間距離は相対湿度の増加に伴い、水分子を全く挟まない状態から水分子層 3 層を挟んだ状態まで段階的に増加することが知られている¹⁾。また、X 線小角散乱法を用いた測定によると、この層間距離は塑性限界付近で約 1.9nm から約 4.0nm まで急激に変化することが確認されている²⁾。これは水分子層 3 層から 11 層への増加に相当し、不連続に層間距離が変化していることが分かる。これより Na 型スメクタイトのコンシステンシー特性の発現には層間水の増加に伴う層間距離の変化が関係すると考えられる。

そこで本研究では粘土のコンシステンシーメカニズムの解明を目的とし、分子動力学ソフト（MATERIALS EXPLORER Ver. 5.0）を用いて Na 型スメクタイトと層間水の挙動のシミュレーションを行った。計算結果から層間水と自由水の存在比を求め、Na 型スメクタイトのコンシステンシー特性について検討した。

2. X 線小角散乱法（SAXS）による Na 型スメクタイト粒子の挙動

（1）測定方法

試料には Na 型スメクタイトを主成分とするクニピア F（クニミネ工業）を鈴木らの方法³⁾により精製したものを使用した。固体から液体状態までに含水比調整した 71 試料に対して小角散乱実験を行い Na 型スメクタイトの層間距離を測定した。

（2）測定結果

測定の結果、含水比 $w=5-10\%$ では層間距離 $d=1.24-1.25\text{nm}$ 、 $w=10-45\%$ では $d=1.44-1.60\text{nm}$ 、 $w=40-380\%$ では $d=1.79-1.92\text{nm}$ が測定され、それぞれ水分子層 1, 2, 3 層に相当する。また、塑性限界 w_P 付近になると層間は水分子 11 層と急激に増加することが明らかとなった。さらに、層間距離は含水比の増加に伴って大きくなり、 $w=1000\%$ 付近で約 13-14nm に達する。また、散乱強度のピーク高さ比による解析から、2 層が混在する部分では徐々に層間距離の移行が進行することが分かった。

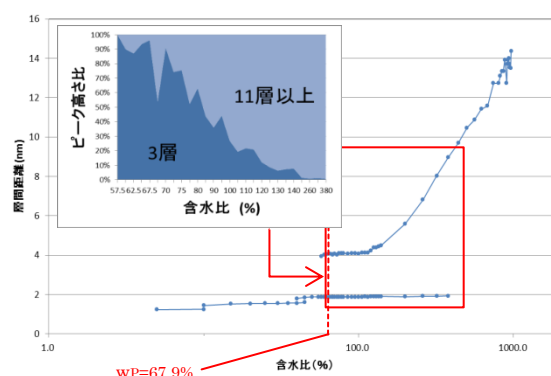


図 1. SAXS による含水比と層間距離およびピーク高さ比の関係

キーワード：スメクタイト、水分子、含水比、コンシステンシー

連絡先：岩手県盛岡市上田四丁目 3-5 岩手大学工学部 地盤工学研究室 (019-621-6444)

3. Na 型スメクタイトと層間水のシミュレーション

(1) シミュレーション方法

分子動力学法 (MD 法) による粘土粒子および水分子挙動のシミュレーションにあたり、スメクタイトの一種であるモンモリロナイトのモデルを作成した (図 2)。Na 型モンモリロナイトは以下に示す構造式で表される。



式中の $n\text{H}_2\text{O}$ は粘土粒子の層間および表面に吸着した水分子を表し、図 2 のモデルでは層間水を表す。本シミュレーションでは NTP アンサンブル (粒子数, 温度, 圧力一定) を用いることで、層間水分子数 n の設定によって層間距離が変化するモデルを作成した。

(2) 分子動力学計算の結果

図 3 にシミュレーションより得られた層間水分子数 n と層間距離の関係を示す。全体として層間距離は増加傾向にあるが、 $n=0.8-2.3$ と $n=3.0-5.0$ ではほぼ一定値をとることが分かった。この時の層間距離はそれぞれ水分子層 1, 2 層が形成したときのそれに対応する。よって、水分子層 1, 2 層では層間の水分子数が増加しても層間距離を維持できることが分かる。一方、 $n>5.0$ において層間距離は単調に増加することから、層間に形成される水分子層の安定性は 3 層以降において低下すると考えられる。これより、この安定性の低下は X 線小角散乱法を用いた測定での塑性限界付近における層間距離の不連続な増加の要因と考えられる。

図 2. Na 型スメクタイトモデル

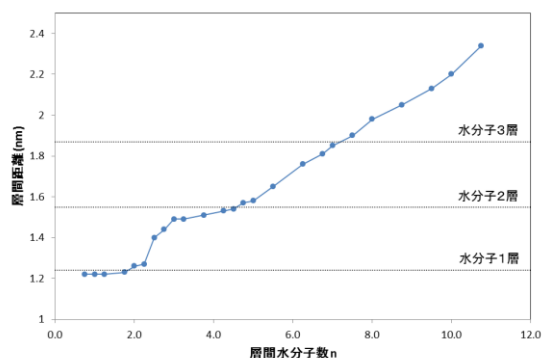
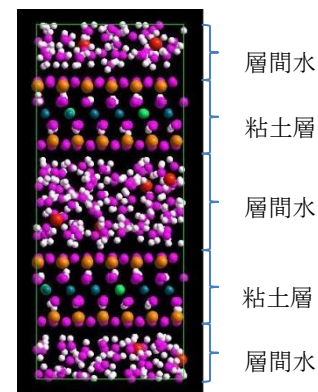


図 3. MD による層間水分子数 n と層間距離の関係

4. 層間水と自由水の解析および考察

図 4 に示す手順で層間水と層間に含まれない水である自由水の存在比を求めた。ただし、粘土粒子表面に存在する吸着水は層間水に比べその存在比が十分に小さいとし、ここでは考慮しない。また、 $n>5.0$ において層間距離は直線的に増加することから、プロットを直線近似することによって水分子層 11 層より大きい層間距離における層間水分子数を求めた。このようにして得られた自由水量の割合の変化を図 5 に示す。図より、塑性限界領域において自由水の割合は 50% 近くに達し、一度 0% まで減少したのち含水比が 140% を超えると再び増加する。実際には液性限界 w_L に近づくと粘土粒子が分解し、層間数が減少することでさらに自由水割合は増加するため、粘土の流動性が増加するものと考えられる。

以上より、層間水構造の安定性の低下と自由水量の変化が Na 型スメクタイトのコンシステンシー特性の発現に関わっている可能性がある。

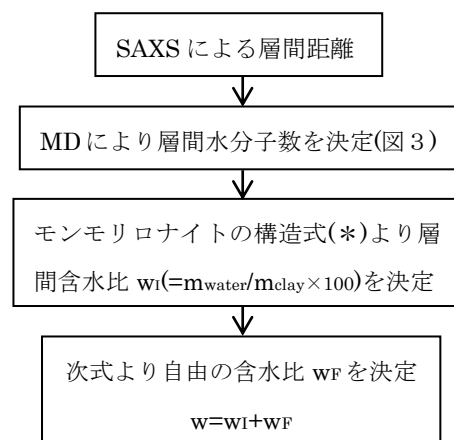


図 4. 自由水－層間水割合の解析手順

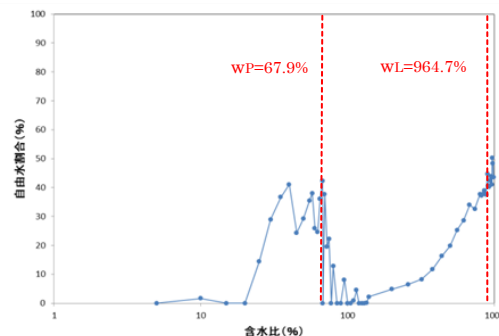


図 5. 含水比と自由水の存在割合の関係

《参考文献》

- 1) 佐藤努：粘土鉱物の水和と吸着水の構造，鉱物学雑誌，第 25 巻，第 3 号，99-110
- 2) 齊藤康明・大河原正文・山川裕美恵・曾我健一・田中政典・小澤一喜・三田地利之
：小角散乱法によるスメクタイトのコンシステンシー限界時の粒子間距離/配向，第 58 回粘土科学論会 講演要旨集，134-135
- 3) 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リゼーション，粘土科学，第 46 巻，第 3 号，147-155