

粘土粒子間に作用する力の測定について

安 富 六 郎*・軽 部 重 太 郎*

A Measurement Method of Forces Between
Clay Particles in Disperse System
Rokuro YASUTOMI and Jutarō KARUBE

I はじめに

土の物理性の最も基本となる土壌水分のエネルギー測定方法およびその理論的解析はここ10年間に飛躍的に進歩した¹⁻⁶⁾。一方、力学的視点に立てば、水分子が土粒子にどのように吸引されているかよりも粒子間にどの程度の力またはエネルギーが作用しているかが重要であろう。これらの研究は主に粘土の膨潤圧測定によって進められてきたが⁷⁾、ここで述べようとする粒子間作用力は必ずしも膨潤圧と同じ意味ではない。膨潤圧は内圧の増加を外力と平衡させて測られるから、これは拡張力の測定といえる。これに対し、粒子間作用力は外圧増加を粒子およびその構造系によって支えられる反力であるからこれは粒子構造の変形・流動、および崩壊を含む圧縮力の測定である。

ここではアロフェン粒子間作用力がどのように測定されるか、実験手法を中心に述べる。

II 反撓・吸引力の理論

反撓・吸引力の考えを土粒子へ適用するには粒子のスケールをどの程度にとるかが問題である。粒子径が1 μ 以下は粘土として区分されるが、ここでは、粒子はさらに1/10以下のものを扱う。したがって試料はコロイド分散系であると言った方がよいであろう。

一般に分散した粒子は系全体の比表面積をできるだけ少くする方向に向う。これはエネルギーレベルをより安定な低い状態に移行させることであり、凝集に他ならない。しかし粒子に N_0^+ のようなものを添加してやると系はエネルギーの高い状態でもかなり安定となり、容易に凝集しない。これは粒子のブラウン運動によるが、粒子間に電気的反撓力が作用しているためである。粒子間の電気二重層が重なると反撓力は強くなる。

土の粒子は一般にマクロには電氣的に中性であるが、ミクロには中性でない。これは粒子が接近すると、粒子表面の分極電荷が無視できなくなるためである。さらに

接近すると電荷による反撓力クーロン力のほかにファンデルワールス力が吸引力として作用してくると言われている。この吸引力圏に入ったものは結合しようとするが、反撓力がこれよりも大きいか、小さいかで、系の安定性が論じられる。(これをD.L.V.O.の理論という。)⁸⁾ 粒子を平板状と仮定すれば、反撓ポテンシャル PR は粒子間の距離 $2h$ として、平板相互間の作用力が小さいとき

$$PR(2h) = 2 \int_h^{\infty} RT(\Delta C) dh \quad \dots\dots(1)$$

但し RT を溶液のエネルギー、 ΔC バルク相の電解質濃度(mol/l)

二球形(半径 a)に相互に作用するエネルギーは

$$PR = 4.62 \times 10^{-6} \left(\frac{a\psi^2}{z^2} \right) \exp(-2h_0\kappa) \quad \dots\dots(2)$$

但し $2h_0$: 2粒子間の最短距離

κ : イオン半径の逆数

$\left(\frac{\psi}{z} \right)$: 電荷当りのエネルギーの状態を示す係数

また、ファンデルワールス力については次のような計算式が与えられている。

厚さ δ で表面間距離が $2h_0$ の板間の引力ポテンシャル PA は、

$$PA = \frac{-A}{48\pi} \left(\frac{1}{h_0^2} + \frac{1}{(h_0+\delta)^2} + \frac{2}{(h_0+\delta/2)^2} \right) \dots\dots(3)$$

2球形(半径 a)間では

$$PA = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{\xi(\xi+A)} + \frac{2}{(\xi+2)^2} + 1 \frac{\xi(\xi+A)}{(\xi+2)^2} \right) \dots\dots(4)$$

但し A : 常数で 10^{-12} erg (HAMAKER常数)

$$\xi = \left(\frac{2h_0}{a} \right)$$

以上の PR と PA の和は全ポテンシャル曲線 P であり、この曲線はD.L.V.O.による引力・反撓ポテンシャル曲線と呼ばれている。

$$P = PR + PA \quad \dots\dots(5)$$

* 茨城大学農学部

実際には外力による内部ポテンシャル変化は構造の変化によっても生ずるからこの構造変化のポテンシャルPsを加えたものと平衡が保たれると考えられる。PA, PRは以上の式からそれぞれの条件に応じて求めることができる。

Ⅲ 測定

(1) 装置について

装置の構造は図1に示すようである^{9,10}。加圧セル(C)に加えらるる油圧系統図では、ハンドル(H)をまわすと油圧ピストン(P)が動き、(C)内に外圧が作用する。セルの内部構造は図1のFに示されるようである。圧力はゴム膜(M)を通して試料を圧縮する。試料の圧縮による脱水は、試料上面にあるミリポアフィルタ(F)から、焼結板を通して上方に送られ垂直に立ったガラス管を上昇する。脱水の変化量はガラス管内の水柱高さから求められる。

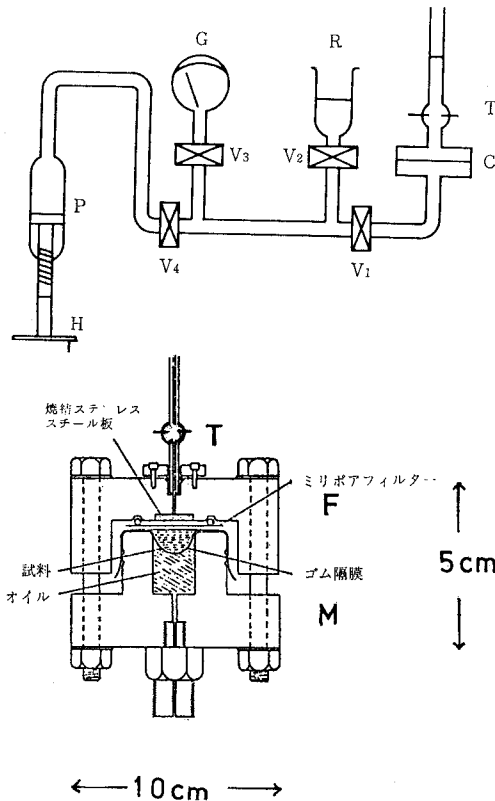


図-1 圧縮試験による粒子間力測定装置

(2) 試料作成

試料は理論的な解析を望むなら、できるだけ均一球状粒子、または板状のものがよい。粒子の均一性は遠心器利用で得られる。

関東ロームと過酸化水素水で有機物分解したのち、1

規定のNaClを加え1週間放置する。塩酸でpH3.3にしたのちよくかくはんし、遠心器で約500~1000 G程度で粒子を沈殿させ、水で洗じょうをくりかえす。洗じょうが進むと上ずみは白濁するから、この上ずみを集め試料とする。さらに調整し、(1)水素結合を弱める目的から濃厚な尿素溶液(5 Mol溶液)に浸し約3週間放置したもの、(2)脱鉄処理を行ったものを試料とした。脱鉄はクエン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムヒドロサルファイトによった。処理した試料はさらに高速遠心分離器によって 3.5×10^4 Gを1時間かけ、上ずみを集める。上ずみをセロハンチューブに入れ、空气中に放置し、濃度が1~2%程度になるまで乾燥させる(数日間かかる)。

得られた試料のpH調整は適当な塩酸溶液に透析させて行う。ここでは尿素処理したものpH6.7、脱鉄処理したもの5.6とした。

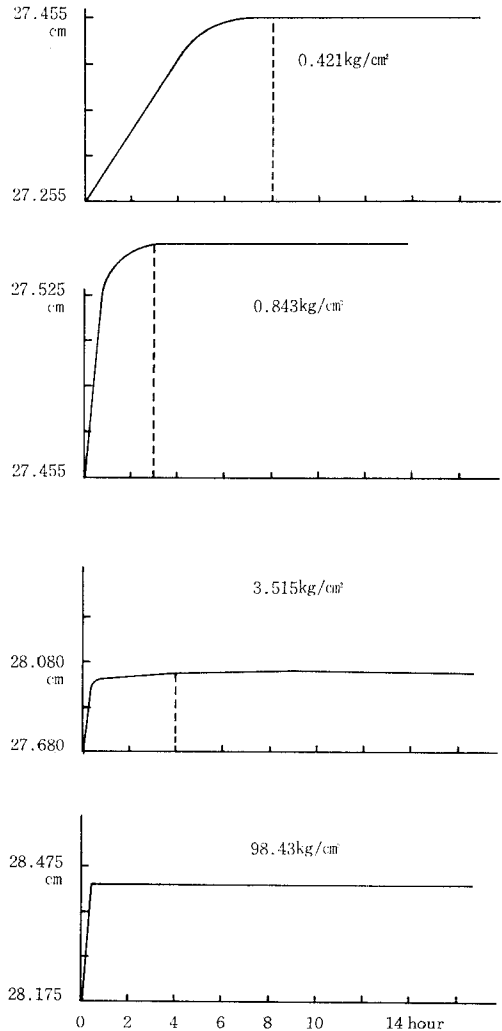


図-2 測定時間による水柱高さの変化

(3) 装置への試料充填

試料約10~15ccを図1のMに入れ、その上にフィルタF (250Åメッシュ) を空気の入らぬように覆い、密べいする。試料充填後、ハンドル(H)によって圧力を急変させ、セル内の空気を追い出す。追い出された気泡はガラス管のトラップ(T)で消え去る。この際(H)を減圧方向に急激にまわすとフィルタ(F)が破損するので注意を要する。セル内圧力を大気へ開放し、数時間放置し再び内部空気の追い出しを試みる。(バルブV₀のみ閉) 加圧に先立ち、オイルタンク(R)からポンプ(P)に給油する。Rを閉めた後セル(C)に加圧する。加圧には0.1~100気圧まで適当な幅で行う。低圧ではセル系外への水分移動量が大きく、平衡になるまでの時間はかかるが、高圧では数分程度の短時間で完了する。図2に加圧による平衡到達時間の1例を示す。

圧力平衡はガラス管内の水位変動が完全に停止するのを確かめて判断する。加圧を最大100気圧まで順次行いが、再び最大圧力から順次低圧へ平衡を保たせながら減圧する。この1行程を終えるには少なくとも1週間は必要であろう。水位測定にはカセットメータを用い1/10mmまで読む。

温度変化はできるだけ少ないのが望ましい。温度コントロールは尿素処理試料については1℃以内の精度であった。脱鉄処理試料については1~3℃の範囲の精度にとどまった。

(4) 試料のセル内からの取出し作業

測定を終えた直後はセル内は100気圧に保たれている。試料セルを減圧した直後、水分が試料へ吸収されないよう、速かに取出さねばならない。まずセルの圧力を保つためバルブ(V₁)を閉める。ガラス管をセルからはずし内部の水を容器に入れ、管とセルの接合部分にある水を拭き取る。直ちにセルを開ける。すばやく内部のフィルタ(F)に密着している試料をはがし取り、容器に入れ密べいする。残りの試料については時間をかけ、取り残しのないようにする。水を加えて溶かしスポイトで吸引するのもよい。(ガラス管から取り出した溶液のpHと電導度を測定しておく)と種々の計算に利用できる)

IV 計 算

(1) 試料の含水量の計算

セル内の試料は外圧による圧縮で脱水が進む。外圧と試料の水分変化の関係を求めるため、次のような計算を行う。

最も強く圧縮を受けた試料の含水量を求める。これをV₀とする

測定*i*の各圧力に相当する含水量V_iは

$$V_i = (X_0 - X_i)\pi r^2 + V_0 \quad \dots\dots(6)$$

但し *r* はガラス管の内半径

X₀ は V₀ に相当するガラス管の水位

X_i は V_i に相当する水位

(2) 平均粒子間隙の計算

粒子間隙はモンモリロナイトのような板状粒子の平均間隙距離(2*h*)では次のようである

$$2h = \frac{2V\rho}{SW} \quad \dots\dots(7)$$

但し *S* : 試料の比表面積 (cm²/g)

W : 試料の乾燥重量 (g)

V : 試料の含水量 (cm³)

ρ : 水の比重 1

試料が球形の場合もほぼ同様である。但し不整形の充填では補正が必要である。

外圧力(P)を気圧(P₀)を単位とし log P/P₀ とそのときの試料の平均粒子間距離の関係を求める。(図3)

V 結果および2, 3の考察

(1) 粒子の形状について

電子顕微鏡によってこの試料は球形状の粒子を多数含むことを確かめた。半径の平均は100~50nm (nm=10Å)程度であり団粒化した粒子とも考えられる。

(2) 粒子間に作用するポテンシャル

ここでかりに試料が単一の球形状粒子とし、外力の作用で粒子間距離の接近によるポテンシャルPRとPAを求めてみる。弁(2)および弁(4)から、仮定として電気2重層の厚さを10⁻⁸cm

粒子の半径 $a = 50 \times 10^{-4}$ cm とすれば

ϕ/a を変化させたとき図4のような曲線 *a* が求められる。

但し粒子の充填の状態は水平方向は圧縮初期の濃度から求められる粒子間距離(垂直方向には圧縮に対応した粒子間距離)とした。cm²当りに存在する粒子数は以上の充填を想定した。

一方、実験から求められた曲線 (log P/P₀ ~ 2*h*) について、圧縮による内部エネルギー増加*W*は次式で求められる。

$$W = 2 \int_{\infty}^{2h_0} P(dh_0) \quad \dots\dots(8)$$

各充填層間に蓄えられたエネルギーは二つの充填層間に単位面積当りに作用するエネルギー (erg) として求めることができる。1層の厚さは圧縮された試料の厚さと平均粒子径から計算できる。ここでは690層および圧力の基準を1気圧P₀として計算した。(図4の曲線*b*)

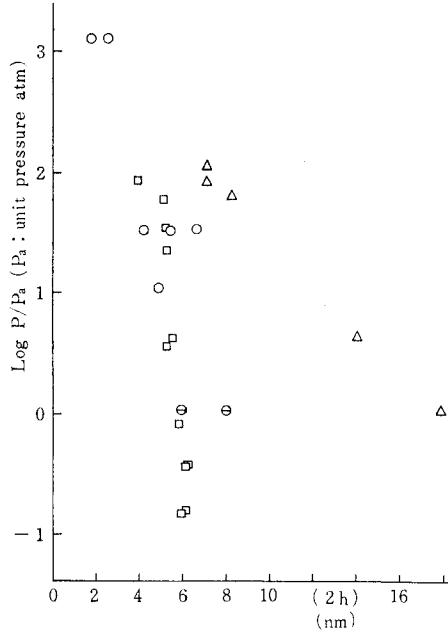


図-3 圧力と粒子間距離
 □ 尿素処理 (pH6.7) △ 脱鉄処理 (pH5.6)
 ○ 尿素処理アロフェンの蒸気圧

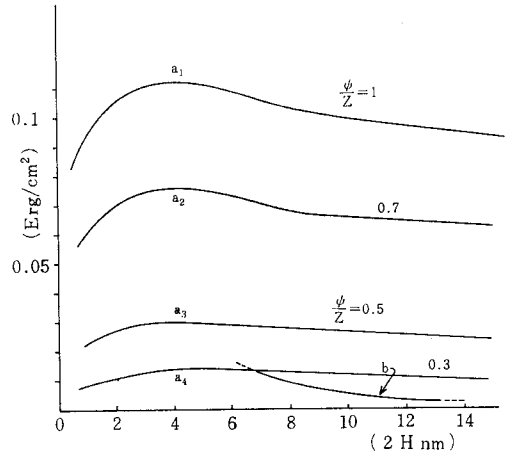


図-4 ポテンシャル曲線
 a : 計算値 b : 実測値

Ⅵ ま と め

このような圧縮装置によって得られる曲線は粒子の電氣的反撥力のほか、コロイド粒子が形成する構造的変形によって生じた力の合成されたものであろう。実測値と理論値の差は粒形の不整形充填によるもの、および理論値の常数のとりかたの不備によるものであろう。これらの差の是正には粒径の分布と圧縮された後の試料の粒子排列の顕微鏡的観察が役立つ。

アロフェンの場合に粒子相互が網目構造によって粒子間反撥力以外の作用が加わるであろう。網目構造は顕微鏡的には脱鉄処理により除去できるが、この網目構造が粘土挙動にどのような影響を与えているか今後の課題である。アロフェンの力学的構造解析には粒子間反撥力のほか水素結合の役割りについても明らかにされる必要がある。図3の○印で示された蒸気圧は圧縮試験結果に近い値を示すことは、水分蒸気圧 pF と粒子ポテンシャル反撥・吸引エネルギーとの相関があることを暗示していると思われる。

ここで扱った粘土分散系の力学性が実際の土の挙動とどのように対応するかは明らかでないが、少なくとも粘土系の力学的特徴と密接であると考えられる。

引用文献

- 1) IWATA, S. : Thermodynamics of Soil Water (1). Soil Sci. **113**, 3, 162-166 (1972)
- 2) IWATA, S. : Do. (2) Soil Sci. **113**, 5, 313-316 (1972)
- 3) IWATA, S. : Do. (3) Soil Sci. **117**, 2, 87-93 (1974)
- 4) IWATA, S. : Do. (4) Soil Sci. **117**, 3, 135-139 (1974)
- 5) 中村忠春 : 吸引法による毛管ポテンシャルの測定, 研資記, No.14,51-58 (1965)
- 6) 岩田進午・古賀潔 : 粘性土の土壤物理学的把握, 土と基礎 (土質工学会) **22**, 9, 11-18 (1974)
- 7) 古賀潔・河野英一・岩田進午 : 土の膨潤について, 土と基礎 (土質工学会) **21**, 12, 61-66 (1973)
- 8) 北原文雄・渡辺昌編 : 界面電気現象, 共立 (1972)
- 9) L.M. Barclay and R.H. Ottewill : measurement of forces between colloidal particles. Special Disc. of Faraday soc. 1970 No.1, 138-146 (1970)
- 10) I.C. Callaghan and R.H. Ottewill : Interparticle forces in montmorillonite gels. Faraday Discussion of Chem. Soc. No. 57, 110-118 (1974)

[1979.9.3.受稿]