

X線回折による圧密時の粘土構造に関する研究

村山 朔郎・平山 英喜

STUDY OF THE FABRIC OF CONSOLIDATED CLAYS BY X-RAY DIFFRACTION

By *Sakuro* MURAYAMA and *Hideki* HIRAYAMA

Synopsis

In order to investigate the effects of consolidation pressure and loading period on the soil fabric, the X-ray diffractometer equipped with a pole figure device is used. To express particle orientation quantitatively, P.R. which is the ratio of peak amplitudes of (002) to (020), and O.R. which is the ratio of P.R.'s of H-section to V-section are employed, and then the meanig of these values is discussed with a simple clay model.

Main results obtained are as follows: clay particles tend to be reoriented into the plane perpendicular to the consolidation pressure with increasing consolidation pressure; remarkable re-orientation also occurs during secondary consolidation having large consolidation pressures.

1. 緒 論

1.1 概 説

粘土の構造 (structure) が、粘土の力学的・工学的挙動に大きな影響を及ぼすことは、以前から広く知られている。構造は一般に、粒子配列 (fabric) すなわち粒子の幾何学的配列と、粒子間力の性質と強さの2つの要素から成るとみなされる。近年、粘土の粒子配列を測定する方法が発達し、粒子配列と力学的・工学的挙動との関係に注目した研究が盛んに行なわれている。このような粒子配列の研究には、主に電子顕微鏡・偏光顕微鏡やX線回折装置が用いられる。

X線回折は間接的な測定方法であり、粘土の構造を直接知ることはできないが、X線回折強度を媒介として粒子配列を測定することができる。特に、ディフラクトメーター (diffractometer) によると、非常に多数の粘土粒子による統計的に満足できる数値が得られるので定量的な評価が容易である。さらに、極点図 (pole figure) 試料台を用いることにより、3次元的な粒子配列の定量的な評価も可能となる。

多結晶材料における結晶の配向の研究に用いられるX線回折の手法は、金属学などで広く用いられてきた。これと同じ手法が、粘土の研究にも用いられてきたが、金属学などに比べて、ずっと少ないようである。

与えられた粘土に対して、試料面からのX線回折強度は、主に照射部分の粘土の密度と、その部分の粘土粒子の配向によって決まる。なぜなら Fig. 1 に示すように、ある入射角 θ に対し、計数管は常に 2θ の位

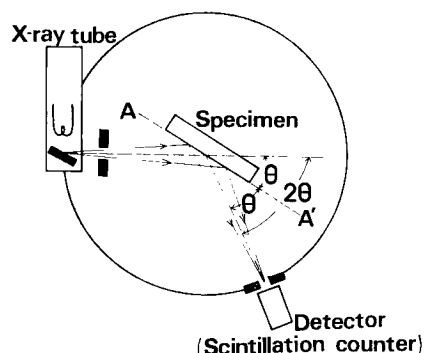


Fig. 1 Diffractometer.

置にあって回折強度を測定するのであるから、回折強度に寄与するのは、次の2つの条件を同時に満たす格子面に限られるからである。

- (1) Bragg の式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ (d : 格子面間隔 n : 正の整数 λ : X線の波長) を満たす
- (2) 試料面 AA' に平行な位置にある

極点図試料台の場合は 3軸のまわりに回転が可能のため、(2)の条件を満たさない粘土粒子も回折強度に寄与する位置にくるようにすることができる。これが、極点図試料台が3次元的な粒子配列を知ることを可能とする原理である。

本研究は、圧密荷重の増加とともに生ずる配向性の変化ならびに、2次圧密時に生ずる配向性の変化を極点図試料台を備えたX線回折装置によって測定し、圧密時の粘土構造について調べようとするものである。

そのため、(020)反射が明瞭に観察できる純粋なカオリナイトを8段階の圧密荷重で圧密した。その際載荷方法として荷重増加率 $\Delta p/p$ はともに1.0であるが、24時間ごとに載荷する方法と、 \sqrt{t} 法による1次圧密終了時に載荷する方法の2種類を用いた。これらの載荷方法において、実質的な差は最終段階圧密荷重によるクリープのみと考えられるが、統一をとるためにこのような方法によった。

このようにして得られた16種類の試料の水平断面と垂直断面の(020)反射と(002)反射に注目して配向性の評価をおこなった。ディフラクトメーターによる配向性の評価基準としては、種々のものが提案されているが、従来のものは完全にランダムな場合と、完全に配向した両極端の場合しか定量的な数値と結びつけられていないようである。本研究では、定量的な数値が実際の配向性と、どう結びつくかについて考察を加えた。また極点図によって3次元的な粒子配列についても考察を加えた。

1.2 従来の研究

X線回折による粘土構造の研究の原理とテクニックについては Meade¹⁾ と Martin²⁾ によって詳しく述べられている。Meade はモンモリロナイトの(001)反射と(020)反射のピーク強度を用いて Orientation Ratio (O.R.) を計算している。一方 Martin はカオリナイトの(002)反射と(020)反射のピーク強度の比より、Peak Ratio (P.R.) を計算している。また極点図試料台による粘土構造の研究についても述べている。

X線回折に用いる試料は平滑な表面を持つことを必要とする。粘土のようにやわらかい物質に対しては、実際の粘土の粒子配列を乱さないで、測定用の試料を作成するために、細心の注意がはらわれねばならない。このために Meade は、自然乾燥させたサンプルの塊から切り出した試料を、しだいにきめの細かいすりガラス上で段階的に磨いたが、Martin は Carbowax (ポリエチレングリコール) で飽和した粘土を、ガラス板上で灯油に浸したカーボラダムで磨く方法を用いた。この2つの試料作成法による構造の乱れについて Barden and Sides³⁾ が、研究を行なっている。その結果、Meade の方法によって準備された気乾サンプルでは、乱された薄層を除去するため、セロテープによるピーリング (peeling) をしなければ、その表面の乱れはX線回折によって得られる値を全く無意味なものにしてしまうことがわかった。一方 Martin の方法による試料は、走査型電子顕微鏡による観察では、表面が完全に乱されているにもかかわらず、重大なエラーを生じないことが確かめられた。これは、固結剤の存在により表面の乱れが 1μ 程度におさえられ、そしてそれがX線回折における照射深さ $35\sim 50\mu$ に比べて小さなものであることによるとされている。

Quigley and Thompson⁴⁾ は、鋭敏な Leda clay の乱さない試料と繰り返した試料を標準圧密試験機 (oedometer) で数段階の荷重によって圧密し、その水平断面から Martin の方法に従ってX線回折法の試料を作成し、X線回折を行なった。各試料のイライトの(001)反射のピーク強度を測定して、 $e\text{-log } k$ 曲線におよぼす乱れの影響を、構造の観点から考察している。彼らの場合、自然粘土を用いているため、配向性が変化しても強度の変化を受けない ($hk0$) 反射強度との比をとって、反射強度におよぼす粘土の密度の影響を除去しようとする試みは、($hk0$) 反射強度が弱かったためになされなかった。これはディフラクトメーターで、自然粘土の配向性を研究するときの問題点であろう。

2. X線回折の基礎

2.1 結晶によるX線の回折⁹⁾

2.1.1 Braggの法則

回折は本質的に2つまたはそれ以上の波の間に、ある位相関係が存在することによって起こる。結晶によるX線の回折は“X線が結晶内の原子の並んでいる面（格子面）から反射される”というBraggのモデルで簡単に説明される。これらの経路差が波長の整数倍のときには反射したX線は強められ、それ以外ときには打ち消し合って弱められるから、結局X線は

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (d: \text{格子面間隔} \quad \theta: \text{入射角} \quad n: \text{正の整数} \quad \lambda: \text{X線の波長})$$

で定まる方向のみ回折される。この関係式はW. L. Braggによって導かれ、Braggの法則として知られている。 n は反射の次数とよばれている。(Fig. 2 参照)

結晶によるX線の回折と、鏡による可視光線の反射とは非常によく似ているが、次の3つの点で根本的に異なっていることに注意しなければならない。

(1) 回折X線は、入射X線の経路にある結晶の全ての原子によって散乱されたX線からできているが、可視光線の反射は薄い表面層の中においてのみ起こる。

(2) 単色X線の回折は、Braggの条件を満足する特別な入射角においてのみ起こるが、可視光線の反射はどのような入射角においても起こる。

(3) 鏡による可視光線の反射の効率率は、ほとんど100%であるが、回折X線の強度は、入射X線と比べ極めて小さい。

なお、本質的なことではないが、X線回折の場合の入射角の定義は、一般光学の場合と異なることに注意しなくてはならない。

以上により、反射といっても回折の意味であることを常に心にとめておく必要がある。総括していうならば、回折は本質的に、多くの原子がそれに関与する散乱現象である。

2.1.2 Braggの法則についての注意⁹⁾

< n 次の反射について >

ある格子面 (hkl) については $n\lambda/2d = \sin \theta < 1$ を満たす整数値 n と同じ数だけの反射角が可能である。“ n 次の反射”とは、ある特定の値 n に対するものである。この n 次の反射は、また (hkl) 面に平行で、面間隔が d/n の面からの1次の反射とも考えられる。Miller 指数の定義によれば、これらの面の指数は (nh, nk, nl) ということになる。たとえば(001)面の中間に(002)面を仮想することにより(002)反射が定義される。したがって2次(001)反射と1次(002)反射とは同等であることがわかる。

このように架空の格子面を考えることにより、Braggの式は簡単になり、与えられた指数をもつ格子面に

$$\lambda = 2d_n \sin \theta \quad (d_n = d/n)$$

なる、ただ1つの反射角が対応することになる。

< 単位格子中に数個の原子を持つ結晶の場合 >

先に、格子点だけに原子が存在する簡単な場合より、Braggの法則を導いた。一般には、単位格子は数個の原子を含み、それが結晶の構成単位となって各単位格子でそのまま繰り返されている。その1例としてカオリナイトの結晶構造を Fig. 3 に示した。

しかし、結晶はたがいに平行移動によって他に移り得る何個かの単純な格子を重ね合わせることによってできていると考えることもできる。もし入射X線が単純な格子に対して選択反射の方向になければ、各格子の格子

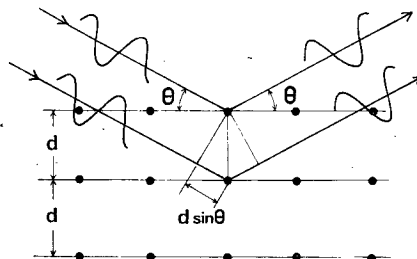


Fig. 2 Bragg's model.

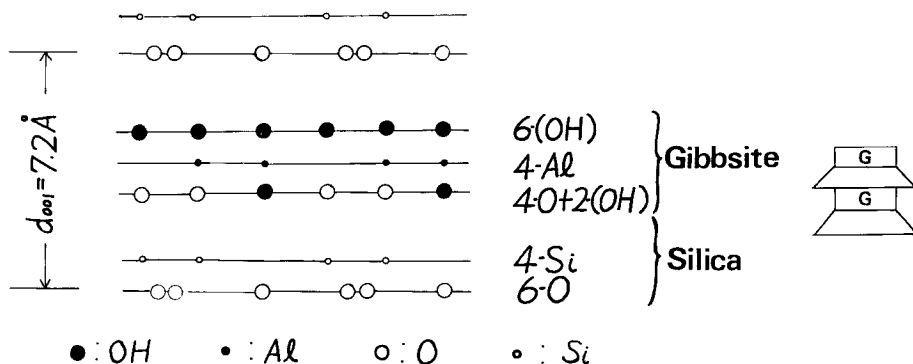


Fig. 3 Crystal structure of kaolinite.

点にある原子により散乱される波は干渉しあい完全に消滅する。その結果、結晶全体から散乱される波もまたゼロである。

したがって結晶が複合構成単位をもっている、単純な格子に対する反射方向以外には反射は存在しない。格子に導き入れられた単位模様は回折線の位置には影響を与えない。それからくる影響は回折線の強度が変わることだけである。

2.2 X線回折による粒子配列の測定

2.2.1 ディフラクトメーターによる粒子配列の測定原理

ディフラクトメーターの構造は、Fig. 1 に示したようなものである。計数管が (hkl) 反射強度を記録するのは、 2θ が Bragg の法則を満たす角度のときである。そして入射角が θ のとき、計数管は 2θ の位置にくるように運動する機構になっているので、この (hkl) 反射に寄与するのは、照射部分内の多数の粘土粒子のなかで、試料表面 AA' に平行なものだけである。したがって与えられた粘土に対して (hkl) 反射強度は、照射部分の粘土粒子の密度と、その部分内の粘土粒子の配向に影響される。逆にいえば、粘土のある (hkl) 反射強度から、粘土粒子の配向性の傾向を知ることができる。

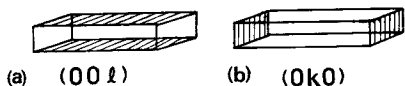


Fig. 4 Model of clay particle.

粘土粒子を Fig. 4 のような薄板のモデルとして考えてみる。(a) 図のように面部 (flat) による反射は $(00l)$ 反射であり、(b) 図のように端部 (edge) による反射は $(0k0)$ 反射となる。カオリナイトでは $(h00)$ 反射は (200) 反射のみで (113) 、 (112) 反射と重なる上、強度が小さい。

粒子が平行配列の傾向をもつ粘土の水平断面が、試料面となるように切り出した試料では $(00l)$ 反射は強く、 $(0k0)$ 反射は弱くなる。逆に同じ粘土を垂直に切り出して作った試料では、 $(00l)$ 反射は弱くなり、 $(0k0)$ 反射が強くなる。このことは、Fig. 11 の X線回折図によく示されている。

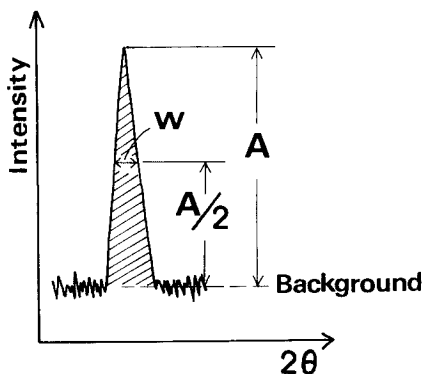


Fig. 5 Integrated intensity.

このような考えのもとに、Martin はカオリナイトの (002) 反射のピーク強度 A_{002} と (020) 反射のピーク強度 A_{020} の比から、Peak Ratio を $P.R. = A_{002}/A_{020}$ として定義した。また Fig. 5 に示したような (002) 反射のピーク強度 A_{002} と、その半幅値でのピークの幅 w_{002} と、

そして(060)反射の A_{060} と w_{060} とから、Intensity Ratio を $I.R. = (A_{002} \times w_{002}) / (A_{060} \times w_{060})$ と定義した。**Fig. 5** の斜線部分の面積は、積分強度 (integrated intensity) とよばれ、回折ビームの全エネルギーを表わす。積分強度はピーク強度よりずっと重要である。なぜなら、前者は試料に固有な値であるが、後者は装置を少しさわることによって、その値は影響されるからである。したがって積分強度の比とみなせる I.R. のほうが配向性の評価基準としてすぐれていると考えられるが、(002) 反射が $2\theta = 24.9^\circ$ であるのに対し、(060) 反射は $2\theta = 62.3^\circ$ であるため、照射体積は等しいものの、その照射部分はかなり異なる。(020) 反射は $2\theta = 19.9^\circ$ で、 $2\theta = 20.4^\circ$ の(110)反射と一部分重なるため w を決められないので、積分強度の比較は不可能であるが、回折角が(002)反射と近いため、照射部分がほとんど等しいという長所をもつ。Martin は P.R. と I.R. の相関は非常に強いことを確かめている。いずれにせよ、比をとっているのは、回折強度に及ぼす配向性以外の因子の影響、特に照射部分の粘土の密度の影響を除くためである。

Meade は、モンモリロナイトの(001)反射と(020)反射から、水平断面の (P.R.)_H と垂直断面の (P.R.)_V を計算し、さらに Orientation Ratio を $O.R. = (P.R.)_H / (P.R.)_V$ と定義している。ただし彼は P.R. の記号は用いておらず、また V 断面のみ、2断面の平均値によっている。全く方位配列のない試料、すなわちランダム試料に対しては $O.R. = 1.0$ となる。

2.2.2 極点図試料台による粒子配列の測定原理⁵⁾⁶⁾⁷⁾

方位配列 (preferred orientation) は、極点図でもっともよく表わされる。これはある結晶面の配向とともにその極の密度の変化を示すステレオ投影である。

極点図の測定法には透過法と反射法があるが、透過法で粘土試料の極点図を測定するには、厚さが数 10μ で両面が平行である X線回折用の試料を作成しなければならないと考えられるので、透過法は不可能であると思われる。

反射法による Schulz の方法は、**Fig. 6** に示すようなもので、図での試料の状態は、 $\beta = 0^\circ, \gamma = 90^\circ$ で、 θ は今求めようとする (hkl) 極点図に対応する Bragg 角にあるものとする。

まず、この状態で 2° から 10° 程度までの角度のある角度きざみで β 回転させながら (hkl) 反射の強度を測定する。この β 回転のきざみ幅は要求される精度によって決められる。 $\beta = 10^\circ$ ならば、36個の測定値が得られる。この状態は、**Fig. 7** に示す極ステレオネットでは中心の A 点にあたる。

次に γ を要求される精度にしたがって 1° から 5° 回転させ、再び $\beta = 0^\circ \sim 360^\circ$ の回転を行なう。この状態は **Fig. 7** では $B_0, B_1, B_2, \dots, B_n$ に対応する。この測定が終わると、さらに γ が前と同じ角度だけ回転し、その状態でまた $\beta = 0^\circ \sim 360^\circ$ の回転を行ないながら、(hkl) 反射の強度を測定する。これは図では $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$ に対応する。同様にして、外周に相当する $\gamma = 0^\circ$ まで、 $\beta = 0^\circ \sim 360^\circ$ の回転を行ないながら (hkl) 反射の強度を測定することにより、極点図を完成する。

原理的には以上より反射法のみで極点図が作成されるが、実際には死角が存在するため外周部は測定

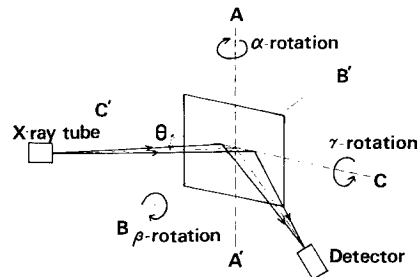


Fig. 6 Schulz's method.

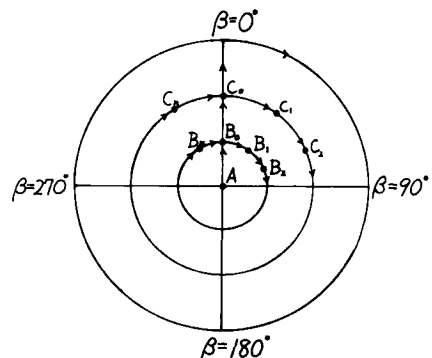


Fig. 7 Explanation of pole figure.

できない。また、機構的な問題、特にスリット系によるものと考えられる影響のため、 γ の高角側と低角側の回折強度が異なる。したがって、全く方位配列のない試料、すなわちランダム試料による吸収補正が必要となる。またバックグラウンドに関する補正も必要である。

普通は、 $\gamma=90^\circ\sim 40^\circ$ を反射法で、 $\alpha=0^\circ\sim 50^\circ$ を透過法で測定し、完全な極点図を作成する。極点図の外観は記入された極の指数によって変わるので、目的に応じて選択すればよい。その場合、誤差が生じないように、他の反射とよく分離された反射を使うように注意しなければならない。

3. 実験方法および実験結果

3.1 実験方法

3.1.1 圧密

用いた試料は、純粋なカオリナイト（市販のクラウンクレー）で、その諸元は次表のとおりである。

圧密荷重が 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4, 12.8 (kg/cm²) である 8 種類の試料を作成した。その際、荷重増加率 $\Delta p/p$ は 1.0 としたが、その載荷方法は

- (1) 24時間ごとに荷重を加える
- (2) \sqrt{t} 法による 1 次圧密終了時（試料厚さ 2 cm で 60 分程度）ごとに荷重を加える

の 2 つの方法によったので、準備した試料は 16 種類になる。なお、1 次圧密終了時を \sqrt{t} 法によって決めたのは、 d_{90} を求めることにより、事前に 1 次圧密終了時のダイヤルゲージの値を計算できるからである。以後 (1) の載荷法による試料を A 試料、(2) の載荷法による試料を B 試料とよぶことにする。そして 16 種類の試料を 0.1A, 0.2A, ..., 12.8A, 0.1B, 0.2B, ..., 12.8B と表わすことにする。

圧密が終了して除荷する際、試料が膨潤することは避けえない現象であるが、X線回折用の試料作成のためには無視せざるをえない。しかし膨潤は粘土の弾性的性質によるものと考えられるので、本研究の結果に及ぼす影響はさほど大きくないと思われる。

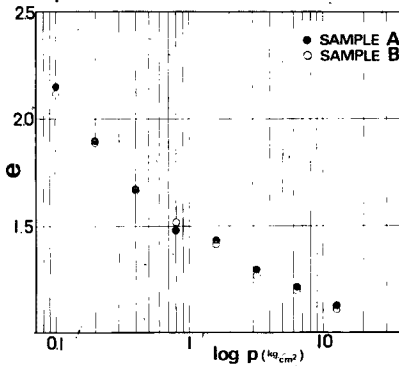


Fig. 8 e - $\log p$ curve.

Table 1. Properties of used kaolinite

LL(%)	PL(%)	PI	γ_s (g/cm ³)	less than 2 μ
122.7	40.2	82.5	2.605	80%

Hansen⁸⁾によれば、2次圧密に関して、その最終的な間げき比 e_n は、最終段階圧密荷重 p_n の載荷時間 Δt_n に関係し、それ以前の圧密荷重の載荷時間にはあまり関係しないことが確かめられているから、A試料とB試料の間げき比の差は、最終段階圧密荷重によるクリープの差のみと考えられる。したがってA試料とB試料の間げき比は、A試料のほうが少しだけ小さいものと考えられる。ところが得られた e と $\log p$ の関係は Fig. 8 に示したように、一般にB試料のほうが少し小さかった。B試料の続きとしてA試料を作成すれば、このようなことは起きるはずがないのだが、実験上別々に作成する必要があったため、このような結果となった。その原因として

- (1) 含水比の測定を少量の試験片から行なったための誤差によるもの
- (2) まずA試料をまとめて作成した後、B試料をまとめて作成したことによる影響
- (3) 圧密に際し、初期状態のスラリーの含水比は、全て約 100% としたが、各試料の圧密沈下量などが必ずしも一致しなかったことによるもの

などが考えられるが、Fig. 8 から同じ圧密荷重のA, B両試料の間げき比は、ほぼ等しいとみなせるであろう。

3.1.2 X線回折用試料の作成法

X線回折用試料を作成する際、もとの粘土の粒子配列を乱さずに、表面の平滑な試料を作成することが要求される。先に述べたように、現在のところ Martin の方法がもっとも簡単かつ信頼性があると思われるので、この方法にしたがって試料を作成した。

この方法は、粘土試料を Carbowax 6000 (ポリエチレングリコール6000:半井化学薬品, 京都) で固結するものである。まず粘土塊から適当な大きさの試料を切り出し、それを約 60°C で融解させておいた Carbowax 中に浸す。Fig. 9 に示すように第 1 日目は、試料中に存在する気体を追い出すために、試料の一部分を Carbowax から出しておく。その時、この部分が乾燥のため著しい体積減少を起こすので、上面を Carbowax で薄くおおっておくほうがよいと思われる。本研究における粘土試料は飽和粘土であるが、念のためこの操作を行なった。第 2 日目以降は Carbowax の量を増して、試料の全部をその中に浸してしまふ。粘土中の水分が、完全に Carbowax と入れかわるのに要する時間は、その粘土試料の大きさや含水比によって異なるが、本研究の場合、約 2 週間浸した。

試料を Carbowax から取り出し、室温で除々に冷やすと固結する。これをガラス板上で灯油に浸したカーボランダム600によって磨き、平滑な表面に仕上げればよい。

この場合、カーボランダムにより磨く方法は時間を要するので、他の方法で荒仕上げをする方法を用いることが考えられる。本研究の場合は、Carbowax から取り出した直後に、ナイフでX線回折用試料として望ましい大きさに切った。なぜなら、Carbowax に浸す前に切ると、小さい圧密荷重の試料では、やわらかいために乱れてしまうからである。そして数時間後には内部まで完全に固まるので、そこでガラス板上を水でぬらし、その上で試料を磨いた。この方法はサンドペーパーで磨くよりも、平滑な表面が得やすい利点を持っている。ただし、表面は乱される恐れがあるので、最後に灯油に浸したカーボランダムで磨く際に、乱された恐れのある表面部分は完全に除去するように注意した。

なお、試料の切り出しは、圧密方向に垂直な面 (H断面) と、圧密方向に平行な面 (V断面) を各々 2 個ずつ切り出した。残った部分は、含水比の測定に用いている。

3.1.3 X線回折法

用いたX線回折装置は、島津自記X線回折装置 VD-1A 形である。0.1A~12.8A, 0.1B~12.8B の16種の試料に対してH断面, V断面を各々 2 つ切り出したので、合計 64 個のX線回折用試料が準備された。

ディフラクトメーターによる粒子配列測定のためには (002) 反射と (020) 反射のピーク強度をステップ スキ

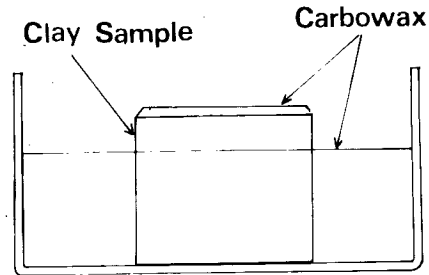


Fig. 9 Impregnation of the clay sample with Carbowax.

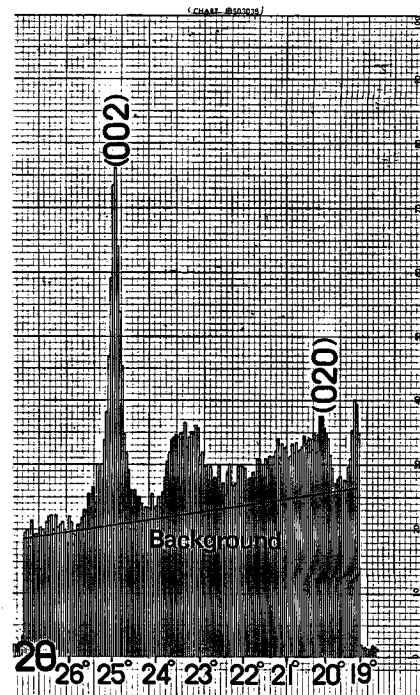


Fig. 10 Background.

ャニング法 (step-scanning method)⁹⁾ によって測定した。ステップ スキャニング法とは計数管がステップ送りされるとともに、回折X線が一定時間 counting rate computer によって積分されるもので、通常のレートメーター法に比べてX線強度の確率誤差が小さい。また、将来電子計算機を利用する場合に、非常に便利になる。なお(020)反射は $2\theta=19.9^\circ$ で、(002)反射は $2\theta=24.9^\circ$ であり、その間のバックグラウンドは非常にゆるやかな曲線を描くが、直線とみなしてもほとんど誤差がないので、Fig. 10 に示すように直線とした。また(020)反射は(110)反射と一部分重なるため積分強度を求めることができないので、ピーク強度により評価したが、確率誤差を小さくするために、ピーク値とその前後の値の3つの値をもって各反射のピーク強度とした。なおステップ スキャニング法による測定条件は次のとおりである。

ターゲット：Cu 管電圧：40 kV 管電流：20 mA 発散スリット：1.0 mm 検出スリット：0.1 mm
ステップ幅： $(1/20)^\circ$ 積分時間：5 sec.

準備された64個のX線回折用試料に対して、上の条件で2回ずつ計128回の測定が行なわれた。したがって、ある荷重段階のH、V各断面に対して、4つの測定値が得られる。これにより、H断面の(P.R.)_Hと、V断面の(P.R.)_Vが各々4個計算される。

また、12.8Aと12.8Bについて、極点図試料台により(002)極点図の測定をSchulz法で行なった。

3.2 実験結果

まず圧密荷重の変化によるX線回折結果の変化が具体的にわかるように Fig. 11 に粉末(ランダム)試料

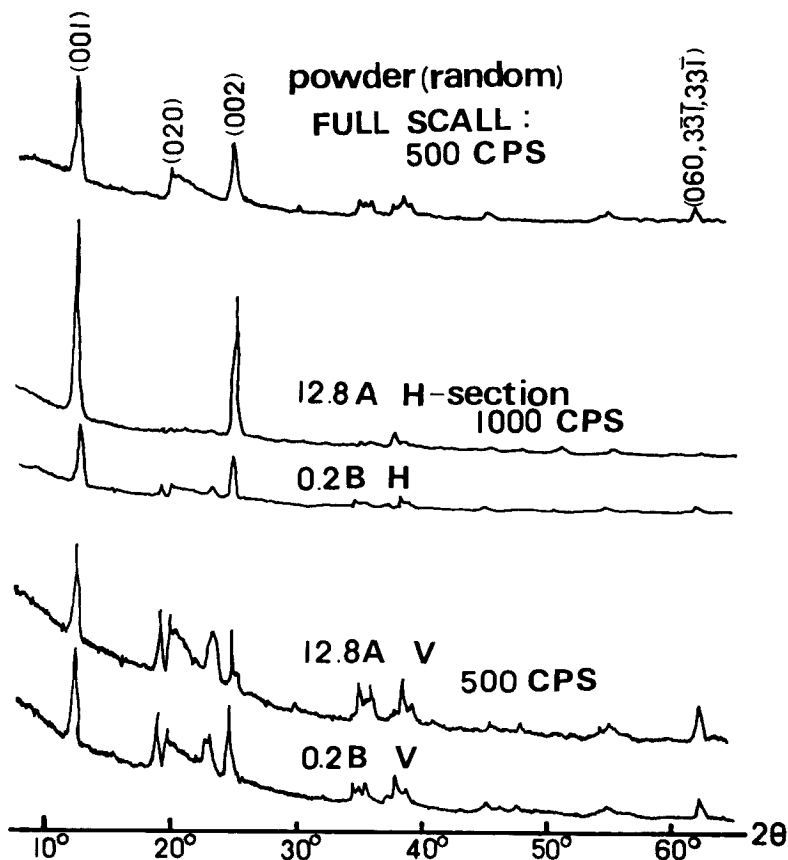


Fig. 11 X-ray diffractometer traces.

と、12.8A および 0.2B の各H, V断面のX線回折図を示す。

ステップ スキャン法によって測定したX線回折の結果を Figs. 12~14 に示した。(P.R.)_H および (P.R.)_V は各々4つの測定値を得たが、その平均値とともに最大値と最小値も示した。O.R. は (P.R.)_H と (P.R.)_V の各平均値から計算した。

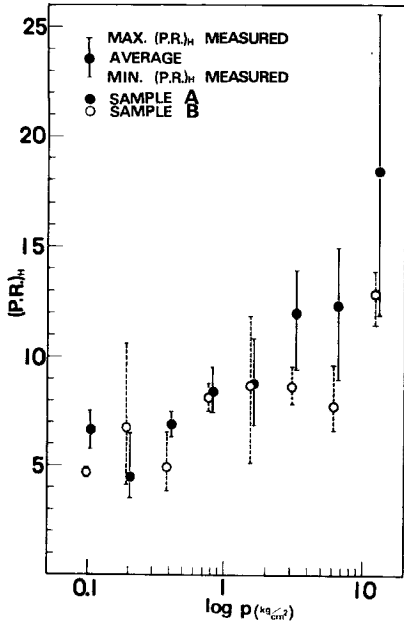


Fig. 12 Relationship between (P.R.)_H and log p .

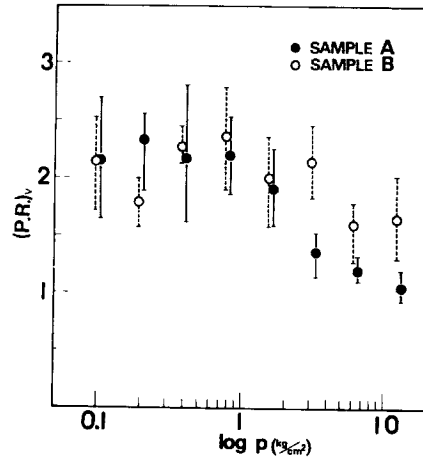


Fig. 13 Relationship between (P.R.)_V and log p .

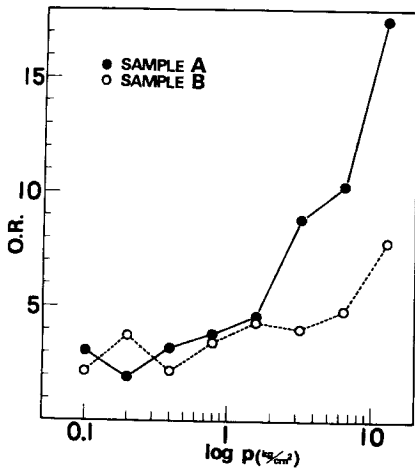


Fig. 14 Relationship between O.R. and log p .

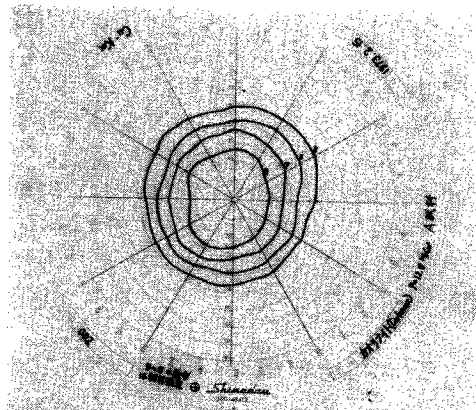


Fig. 15 Pole figure for (002) kaolinite peak, 12.8A sample, H-section.

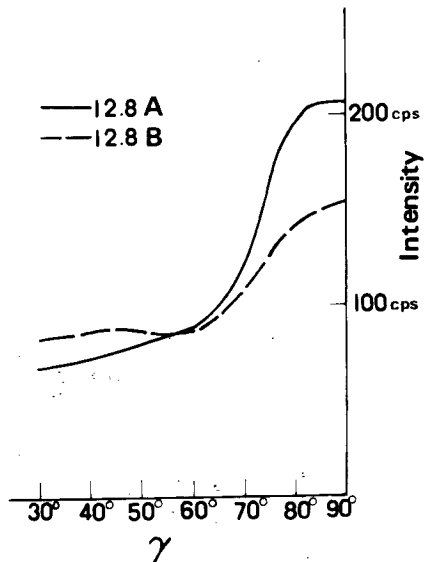


Fig. 16 Comparison of γ rotation on the (002) kaolinite peak.

不均一、試料切り出しの際に生じる乱れ、Carbowax で置換する際に生じる乱れ、試料を磨く際に生じる乱れなど

X線回折の段階に原因があるもの：X線回折装置の電圧や電流の変動および温度や湿度の影響など

X線回折結果の解析の段階に原因があるもの：得られたチャートにおいてバックグラウンドの決定や目盛の読み取りの際の誤差など

得られた結果におけるばらつきは、これらの多くの原因が重なり合ったものと思われる。Figs. 12, 13に示したように回折結果は、かなりのばらつきを持つものの、0.2A および 0.2B を除いて、その平均値は全体としてある傾向を示していることから、圧密を何度も行ない試料数を多くし、X線回折結果を多く得て、その平均値をとるという操作を行なうことにより、得られた結果は信頼性を増すであろう。

なお、0.2A および 0.2B は全体の傾向からはずれた値を与えているが、 $(P.R.)_H$ および $(P.R.)_V$ の両者がともにそのような値を与えていることから、原因はX線回折用試料作成の段階にあると考えられる。この場合、圧密荷重が小さいことから、試料圧密時の周辺摩擦などが大きく影響したのではないかとと思われる。

また圧密荷重が大きい場合の $(P.R.)_H$ において、特にばらつきが大きいのは、Fig. 11 に示すように、(020) 反射強度が小さいために、そのちょっとした変動が $(P.R.)_H$ に大きな変化を生ぜしめるためである。

4.2 ティフラクトメーターによる測定結果について

4.2.1 粘土の配向性の定量的評価基準

評価基準として用いた $(P.R.)_H$, $(P.R.)_V$, O.R. の数

Fig. 15 は、補正のほとんど必要でない $\gamma=90^\circ \sim 60^\circ$ における 12.8A 試料の (002) 極点図である。なお、これに用いた極ステレオネットは、もっとも容易に記入できるように $\gamma=90^\circ \sim 45^\circ$ の部分のみのものである。また同心円の半径は γ の変化に比例して変化しているものであり、本当の意味での極ステレオネットではない。Fig. 16 は極点図試料台において β 回転を省略し、(002) 反射の γ 回転による強度の変化を示したもので、以後 γ 曲線とよぶことにする。なお Figs. 15, 16 において吸収補正のためのランダム試料としては粉末試料を用いた。

4. 考 察

4.1 測定値のばらつきについて

まずデータの信頼性を確かめるために、X線回折結果のばらつきについて考察してみる。ばらつきの原因としては、次のようなものが考えられる。

X線回折用試料作成の段階に原因があるもの：周辺摩擦などの原因による圧密時に生じる試料の

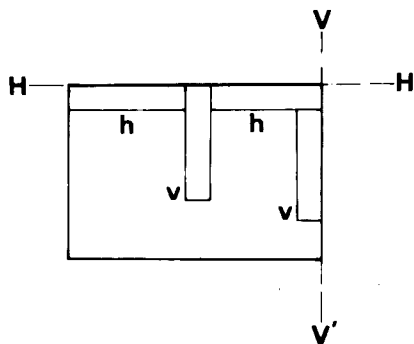


Fig. 17 Simple clay model.

値の意味するものについて考察してみる。Fig. 17 に示すような、全て等しい板状の粒子からなる粘土モデルを仮定し、圧密方向と垂直な粒子を k 粒子、圧密方向と平行な粒子を v 粒子とよぶことにする。簡単のため、ここではこれ以外の粘土粒子は考えない。

H断面は HH' 面がX線回折用試料の平滑面になるから、(002)反射強度は k 粒子の数によって、また(020)反射強度は v 粒子の数によって規定されるものと考えられる。一方、V断面は VV' 面がX線回折用試料の平滑面になるから、(020)反射強度が k 粒子、(002)反射強度が v 粒子の各数によって規定されると考えられる。ところが粉末図形の(020)反射と(002)反射の相対強度は、構造因子などの影響で異なる⁵⁾。そこで理想的なランダム試料においては $(P.R.)_H$ と $(P.R.)_V$ が等しくなるが、これを $(P.R.)_H = (P.R.)_V = k$ とする。Fig. 11 によれば $k \approx 2.1$ である。

Fig. 18 のような粘土モデルに対して、各評価基準の値は、Table 2 のとおりになると考えられる。Figs. 12, 13 より計算した $(P.R.)_H \times (P.R.)_V$ は Fig. 19 のとおりであり、かなりばらつきがあるものの一定とみなせないこともない。これによると A 試料では $k = \sqrt{15.6} = 3.95$, B 試料では $k = \sqrt{15.3} = 3.91$ となり、両者はほぼ等しいが粉末試料から定まる $k \approx 2.1$ に比べてかなり大きくなっている。

この原因として、粉末試料には固結剤がないのに対し、X線回折用試料作成の際は Carbowax で固結する

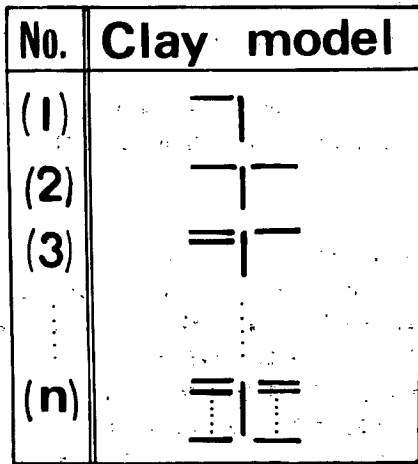


Fig. 18 Clay models.

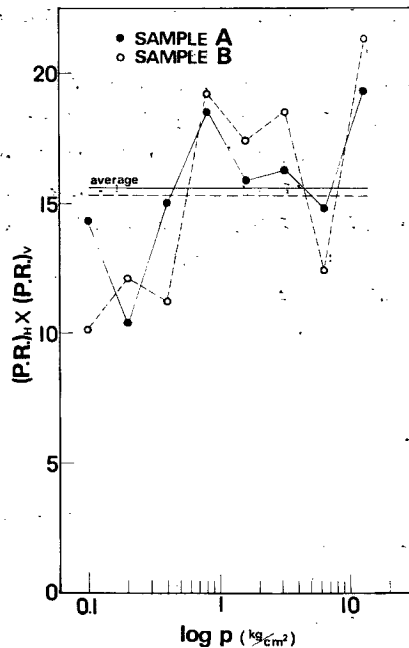


Fig. 19 Relationship between $(P.R.)_H \times (P.R.)_V$ and $\log \rho$.

Table 2. Relationships among clay models and standards for estimating particle orientation

No.	k 粒子量	v 粒子量	$(P.R.)_H$	$(P.R.)_V$	O.R.	$(P.R.)_H \times (P.R.)_V$
(1)	1	1	k	k	1	k^2
(2)	2	1	$2k$	$k/2$	4	k^2
(3)	3	1	$3k$	$k/3$	9	k^2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
(n)	n	1	nk	k/n	n^2	k^2

ために生じる差や、切り出しの際の粒子配列の乱れ、特にV断面において v 粒子が実際以上に多くなるような乱れや、説明に用いたモデルが簡単すぎることによる実際の粘土粒子との差によるものなどが考えられる。

Figs. 12~14 に示した結果から、実際の粘土における k 粒子数と v 粒子数の比を推定するには、**Fig. 16** の γ 曲線の結果も考慮して $k=3.0\sim 4.0$ 程度の値を**Table 2**に代入すればよいと考えられる。ただしO.R.は k に無関係である。

4.2.2 実験結果について

Figs. 12~14 に示したように、X線回折の結果はかなりのばらつきを持つにもかかわらず $(P.R.)_H$ 、 $(P.R.)_V$ 、O.R.のいずれもが、圧密荷重の増加とともに平行配列が生じていることを示している。特に 3.2 kg/cm^2 以上において、その傾向は著しい。また 0.2 kg/cm^2 の場合を除いて、A試料のほうがB試料よりも配向性が大きいことを示している。これも 3.2 kg/cm^2 以上においてその差は顕著であるが、 1.6 kg/cm^2 以下では結果のばらつきを考慮すると、その差は決定的なものではないと思われる。

以上のことから、圧密により粘土粒子は力の方向と直角方向に配向することが推定できる。そして、この粒子配列は1次圧密の間にも起きているが、かなりの部分が2次圧密時に起きていると考えられる。このことは、特に圧密荷重が大きい場合に顕著である。**Fig. 8**に示したように同じ圧密荷重におけるA、B両試料の間げき比がほとんど等しいにもかかわらず、このような結果が生じたことは、同じ量の間げき比の変化 Δe に対しても、1次圧密時と2次圧密時ではそのメカニズムが異なっていると考えられる。

一般に、2次圧密は、Terzaghiの理論に合う圧密、すなわち1次圧密に対して、過剰間げき水圧消散後も継続する沈下と定義される。そして1次圧密では、粘土の透水性、圧縮性および排水距離に関連した水理学的遅れが主要な役割を果たしているのに対し、2次圧密は粘土のレオロジー的性質に関連した塑性的遅れが主要な役割を果たしているといわれる。

X線回折の結果は、従来のような定説と一致するものである。したがって試料厚さが2cm程度の標準圧密試験機においては、従来からいわれているようにクリープ沈下すなわち2次圧密がかなり歴然と分離した形で生じていると考えられる。

4.3 極点図試料台による測定結果について

Fig. 15は12.8A試料H断面の(002)極点図であるが、その等強度線がほぼ円形を描いていることから、圧密された試料は β 回転、すなわち圧密応力と垂直な面内においては、ほとんど方向性を持たないことがわかる。したがって12.8Aおよび12.8Bの各H断面の(002)極点図を比較する場合、**Fig. 16**のように β を固定して得た γ 曲線によって比較しても、さほど影響はないと思われる。 γ 曲線は、極点図において等強度線を完全な円と仮定したものと全く同じ内容を持っている。極点図が、山の姿を等高線で表わした地形図に相当するのに対し、 γ 曲線は、山が回転体とみなせるときに、山の姿を立面図で表わしたものに相当する。 β 回転を省略することにより、極点図作成に要する時間は数10分の1に短縮されるので、このような場合は非常に有利になる。

Fig. 16の場合は、12.8A、12.8Bの各1回の測定結果のみであり、 γ 曲線の測定においてもかなりのばらつきが存在すると思われることから、定量的な評価は避けるが、12.8Aと12.8Bの配向性にはかなり差があることがわかる。12.8Aでは、力の方向と直角方向に配向した粘土粒子が全体に占める割合が大きく、傾いた粘土粒子は、その水平方向からの傾きが増すにつれて急激に減少しているが、12.8Bでは12.8Aに比べてその傾向はさほど著しいものではない。

先に述べたように、 $(P.R.)_H$ 、 $(P.R.)_V$ 、O.R.などが圧密応力と垂直あるいは平行な一部の粘土粒子による配向性の評価であるのに比べ、極点図あるいは γ 曲線は全体的な粘土粒子による配向性の評価を可能にする。このことから、3次元的な粒子配列の、本当の意味での定量的な評価は、完全な極点図によってはじめて可能になると考えられる。

そこで、完全な極点図作成の際に問題となる点について考察してみる。まず、透過法が行なえないことによ

る測定不可能な外周部 ($\gamma=30^\circ\sim 0^\circ$) については、V断面の $\gamma=90^\circ\sim 60^\circ$ を測定することにより解決が可能と思われる。この場合、V断面においても $\gamma=90^\circ\sim 30^\circ$ の測定が可能であるから $\gamma=60^\circ\sim 30^\circ$ の部分が二重に測定されうるが、この部分で両者の調整を行えばよいであろう。

次に、吸収補正の問題であるが、これは粘土だけではなく極点図による研究一般に関する問題である。粘土では粉末試料が最も容易で、かなりランダムに近いと思われるが、粉末試料が自立するためにはかなり押えつけねばならず、完全にランダムとはいいがたい。ランダムで、かつX線回折に適する平滑な表面を持つ試料の作成はむずかしい問題ではあるが、極点図の精度向上のためには、より完全なランダム試料作成法の確立が望まれる。

4.4 圧密時の粘土粒子の挙動について

圧密時の粘土構造の実際の挙動について、間接的な測定法であるX線回折は全く情報を与えない。走査型電子顕微鏡による最近の研究¹⁰⁾¹¹⁾によれば、粘土粒子が1つ1つ独立して存在することはまれであり、したがって cardhouse 構造は非常に少ないといわれる。そして Fig. 20 に示すように、粘土粒子は集合状態で存在し、綿毛状の bookhouse 構造、あるいは分散状の turbostratic 構造をとるのが一般的であるといわれる。

繰り返したカオリナイト試料における圧密時の粘土構造は turbostratic 構造の状態にあるものと考えられるので、粘土粒子の挙動は非常に複雑なものと思われる。



Bookhouse

Turbostratic

Fig. 20 Idealized clay structures.

1次圧密時は、おもに間げき水の逸脱によって沈下が、生じるものと思われるが、それにともなって粒子配列の変化も生じていると考えられる。 \sqrt{t} 法を用いて2次圧密による沈下の全く存在しないとされているB試料においても、圧密荷重の増加とともにO.R.が大きくなっていることは、その裏付けとなろう。

一方、2次圧密時には、おもに接触粒子間における塑性変形による粒子配列の変化が生じていると考えられる。粘土粒子の再配列は、垂直粒子や傾いた粒子が、水平になるように回転するような、微視的なせん断変形であろうといわれている⁴⁾。また Fig. 14 のO.R.の変化が $\log \rho$ の大きいところで顕著なことから圧密荷重が大きい場合の2次圧密時には、間げき比の減少 Δe に比べ、配向性の変化が大きいと推定されているので、この場合のような粒子間距離がある程度以下の粘土粒子では、その粒子間距離をほとんど変えないで、圧密応力と直角な軸まわりに回転を行なうような挙動をしめすものが存在することも考えられる。

5. 結 論

本研究は、極点図試料台を備えたX線回折装置により、カオリナイト粘土の圧密時の配向性の変化に及ぼす圧密荷重の大きさと、その時間的な影響について調べたものであるが、それにより次のような結論を得た。

- (1) 圧密荷重の増加とともに、粘土粒子は圧密応力と直角方向に配向する。
- (2) 標準圧密試験機における圧密に関しては、同じ量の間げき比の変化 Δe が粒子配列に及ぼす影響は、2次圧密時のほうが大きい。したがって、1次圧密と2次圧密では、圧密のメカニズムが異なると考えられる。
- (3) 粘土の粒子配列の定量的評価に、X線回折は有力な手段となると思われる。ディフラクトメーターによる測定の場合、ランダム試料における $(P.R.)_H = (P.R.)_V = k$ の値を、 $k = \sqrt{(P.R.)_H \times (P.R.)_V}$ より求めることにより、粘土試料における圧密応力と垂直な粒子の量と平行な粒子の量の比を知ることが可能であると考えられる。これによるとその比は、圧密応力の小さい場合で1.5:1、圧密応力の大きい場合で4:1程度である。

最後に、本研究に対して有益なる助言を載いた福尾義昭理学博士、松岡元工学博士、関口秀雄工学修士ならびに京都大学工学部助手嘉門雅史工学修士に厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Meade, R. H.: X-ray Diffractometer Method for Measuring Preferred Orientation in Clays, U.S. Geological Survey. Professional Paper 424-B, 1961, pp. 273-276.
- 2) Martin, R. T.: Quantitative Fabric of Wet Kaolinite, Clays and Clay Minerals 14, 1966, pp. 271-287.
- 3) Barden, L. and G. Sidés: Sample Disturbance in the Investigation of Clay Structure, Géotechnique 21, No. 3, 1971, pp. 211-222.
- 4) Quigley, R. M. and C. D. Thompson: The Fabric of Anisotropically Consolidated Sensitive Marine Clay, Canadian Geotechnical Journal, Vol. 3, 1966, pp. 61-73.
- 5) Cullity, B. D. 松村源太郎訳: X線回折要論, アグネ, 1961.
- 6) Guinier, A. 高良和武他3名共訳: X線結晶学の理論と実際, 理学電機, 1967.
- 7) 伊藤隆夫・築山 宏: 極点図測定用試料台, 島津評論, Vol. 26, No. 3, 1969, pp. 123-128.
- 8) Hansen, J. B.: Tests and Formulas Concerning Secondary Consolidation, Proc. of 7th Int. Conf. Soil Mechanics and Foundation Engineering, Mexico, Vol. 1, 1969, pp. 45-53.
- 9) 岡下英男・川辺泰嗣・築山 宏: X線分析におけるステップスキニング法の応用, 島津評論, Vol. 26, No. 3, 1969, pp. 105-121.
- 10) Barden, L.: Example of Clay Structure and its Influence on Engineering Behaviour, Proc. of the Roscoe Memorial Symposium. G. T. Foulis & Co., 1972, pp. 195-205.
- 11) 松尾新一郎・嘉門雅史: 粘性土の圧密構造の走査型電子顕微鏡による考察, 土木学会第27回年次学術講演会概要集, 第3部, 昭47, pp. 55-58.