



Title	粉状物質における凍上量と比表面積との関係
Author(s)	堀口, 薫; HORIGUCHI, Kaoru
Citation	低温科学. 物理篇, 33, 237-242
Issue Date	1976-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18290
Type	departmental bulletin paper
File Information	33_p237-242.pdf



粉状物質における凍上量と比表面積との関係*

堀 口 薫

(低温科学研究所)

(昭和50年10月受理)

I. 緒 言

水を含んだ粉状物質を 0°C 以下に冷却すると、その中の水分は氷晶分離を起して純粋な氷として析出する。自然界におけるこの現象は凍上と呼ばれ、寒冷な地方ではよく観察される。この分離析出する氷の量は冷却条件、粉体を構成する粒子の大きさや形及び表面の性質に依存する。

粉体が土である場合には、土質工学的な立場から、土粒子の大きさとその土の凍上性との関係が多くの研究者によって調べられて来た。例えば Taber¹⁾ はこまかい土粒子が土の中にあることが氷晶分離に必要であることを強調している。Beskow²⁾ は土を篩けして、それぞれ粒径の異なる土について凍上の実験をし、粒径が約 50μ 以上の土粒子よりなる土は非凍上性であるが、これよりも粒子のこまかい土は凍上性であり、約 $2\sim 5\mu$ の土粒子からなる土が最もよく凍上すると述べている。Casagrande³⁾ は 0.02 mm の粒子の大きさを基準として、その含有量の多少によって土の凍上性を判別する方法を提案した。U. S. Army の Corps of Engineers⁴⁾ は北アメリカやグリーンランドの代表的な土数十種類について凍上の実験を行ない、凍上性の土質を粒度分布から4つに分類している。

ところが、Lambe⁵⁾ も指摘しているように主として土の中のこまかい部分を構成する粘土鉱物では、凍上性に関しては粒径そのものにはほとんど意味がない。それは粘土鉱物の中には板状なものから針状のものまで、その形状が複雑である上に、個々の粒子がいろいろな程度に凝集しているためである。粒度分布の測定に際しては、この凝集体を分散させるのであるが、そのしかたによって異なる粒度分布が得られる。例えばベントナイトのように完全に分散せると結晶片にまで分散してしまうものもある。しかし氷晶分離にはこのような粘土鉱物が重要な役割を果している。凍上には粒子表面を蔽う水分量が関係すると考えられる。従ってこの粘土鉱物のような単純な形態ではないものについては、粒径よりも比表面積の方が凍上性の判定材料として妥当と考えられる。筆者は、粘土鉱物をも含めた、より広い範囲の粉状物質を用いて凍上の実験を行ない、凍上性と比表面積との関係を調べた。

* 北海道大学低温科学研究所業績 第1706号

II. 実験材料

実験に用いた試料としては、土質工学的な粒度分布の測定において、凍上性と考えられている範囲の粒径を有し、しかも、ほぼ均一な粒子からなる粒体を用いた。これらの粉体試料の中には結晶水をもたないものから沸石水や層間水のような結晶水を有するものまでがある。

実験装置は前報(1970)⁵⁾と同じである。実験条件は試料の下部を1°Cに保ち、試料の表面を冷却する冷媒の温度は-15°Cと-30°Cの一定温度に保った。試料の中には水飽和の状態では表面が軟かく、直接凍上量を測定することができないものがあった。このために次のようにして求めた換算凍上量を用いて、その粉体試料の凍上性を表わす量とした。まず凍結前の水飽和状態での含水比を測定する。次に実験終了後、凍結した部分のうち表面から4 mmの厚さの凍結層を切り取り、この層の含水量を求め、これを M (g)とする。この4 mmの凍結層中にある試料の実質量が凍結前に有していた含水量を凍結前の含水比から求め、これを M_0 (g)とした。この2つの量から凍結による含水量の変化 $\Delta M = M - M_0$ が求まる。この ΔM は凍結層の厚さが4 mmに達するまでの間に、下部から凍結面に吸い寄せられた水の量に相当する。この量 ΔM を試料容器の断面積で割り、1.09倍したものが換算凍上量である。この換算凍上量の中には、本来含まれていた間隙水の凍結による体積膨脹の分は入っていない。したがって、この量は個々の試料が氷晶分離を起し易いかどうかを示す一つの指標となる。以後この換算凍上量を単に凍上量と呼ぶことにする。

個々の試料の表面積の測定には柴田表面積測定装置を用い、窒素ガスの等温吸着量からB. E. T.の方程式に従って単位重量当りの表面積を求めた。比表面積としては、乾燥した試料を装置に詰めた時の見かけの密度を用いて、単位体積当りの表面積を求め、この値を採用した。したがって比表面積の値は試料の詰まり方も反映している。

III. 実験結果と考察

実験に用いた粉体試料の比表面積の値と冷媒の温度が-15°Cと-30°Cのときの凍上量の値を第1表と第2表に示す。第2表において(Na)-Aと記したのは交換性陽イオンとしてNaイオンを含んでいるA型の沸石であることを示す。沸石A、X及びはいずれも粒子の大きさが0.5~5 μ の範囲にあり、立方体の形状をした結晶である。

個々の試料について求めた凍上量と比表面積との関係をグラフにして第1図と第2図に示す。第1図は冷媒の温度が-15°Cの場合であり、第2図は-30°Cの場合である。いずれのグラフにおいても縦軸は凍上量をmm単位でとり、横軸には比表面積の値の対数ととってある。これらの図で凍上量が2 mmということは、厚さ4 mmの凍結層のうち2 mmは氷晶分離によって生じた純粋な氷であることを意味する。第1図で●-で示した試料はいずれも粘土鉱物である。

図から明らかなように、氷晶分離を起し易い粉体は比表面積の異なる2つの領域に分かれていた。一つは比表面積の値が約4~10 M²/cm³のところで凍上量が最大になるグループであり、他は約400~700 M²/cm³のところで凍上量が最大になっている。このうち比表面積の小さ

第1表 比表面積と凍上量

試料	比表面積 (M^2/cm^3)	凍上量 (mm)	
		-15°C	-30°C
カーボランダム (5 μ)	2.25	2.24	0.46
〃 (8 μ)	3.63	1.57	0.42
〃 (48 μ)	2.15	0.22	0.02
〃 (100 μ)	0.34	0.00	0.00
アランダム (5 μ)	3.14	2.22	0.80
〃 (8 μ)	2.45	1.90	0.38
〃 (20 μ)	1.29	0.52	0.18
二酸化チタン TiO_2	6.73	3.45	2.85
酸化亜鉛 ZnO	6.08	3.20	2.10
炭酸カルシウム $CaCO_3$	2.65	3.00	0.60
ウルトラマリン	1.67	1.48	0.86
酸化銅 CuO	1.13	0.30	0.12
酸化第二鉄 Fe_2O_3	7.92	3.33	2.42
四三酸化鉄 Fe_3O_4	5.35	2.09	1.64
木炭 C	127.75	1.17	0.38
石墨 C	7.47	0.82	0.50
硫化亜鉛 ZnS	10.65	0.70	0.62
パームチット	32.66	1.29	0.85
ミリカゲル	167.60	0.94	0.38
活性アルミナ	170.50	0.60	0.06
タルク	3.31	2.52	1.42
クライト	95.74	1.50	1.02
モンモリナイト	125.00	1.76	0.50
メタハロイサイト	23.81	2.44	1.30
加水ハロイサイト	7.9	2.86	2.14
アロフェン	10.81	2.10	1.10

い方のグループに属する粉体はいずれも沸石水を持っていないが、比表面積が $300 M^2/cm^3$ 以上の粉体はいずれも沸石であり、結晶水として沸石水を持っている。凍上量と比表面積との関係は、第1図と第2図の比較から容易にわかるように、冷媒の温度に関係なく成り立った。

第1図と第2図には、この実験で調べた範囲での凍上量の上限を点線で示した。比表面積が約 $1 M^2/cm^3$ より小さいものは、媒粒が 100μ のグリーン・カーボランダムの例でわかるように、粒子の大きさが数十 μ 以上のものであり、これらの凍上量は少なかった。この結果は一般の土について既に得られている結果と一致する。比表面積が約 $5 \sim 10 M^2/cm^3$ 附近の粉体の中には凍上量の大きいものから小さいものまで存在していた。第1図に記入した如く、凍上量の特に大きいものには二酸化チタン TiO_2 、酸化第二鉄 Fe_2O_3 及び酸化亜鉛 ZnO の酸化物であり、凍上量の少ないものは石墨 C と硫化亜鉛 ZnS であった。粘土鉱物はこれらの中間位の凍上量を示した。この石墨と硫化亜鉛に共通した物理化学的な特徴は水との接触角が大きいことである。例えば水の前進接触角は石墨で $55 \sim 60^\circ$ 、硫化亜鉛で 46° である。このことから水との接触角が大きい物質、つまり疎水性の物質は氷晶分離を起し難いことがわかった。同じく疎水

第2表 粉状沸石の比表面積と凍上量

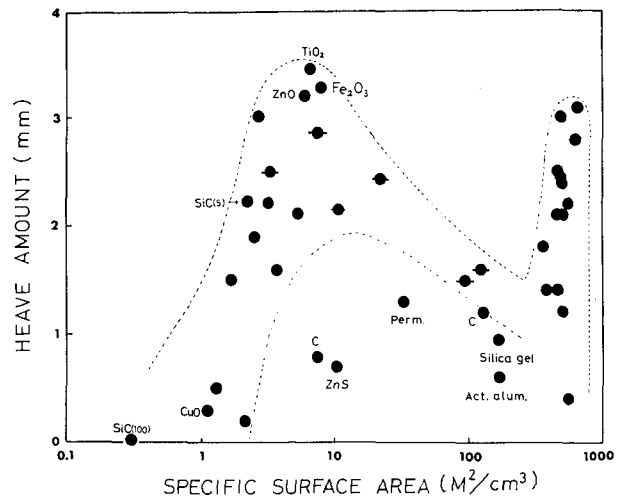
試 料	比表面積 (M^2/cm^3)	凍 上 量 (mm)	
		-15°C	-30°C
(K, Na)-A	471.6	2.06	0.70
(Na)-A	360.7	1.80	0.56
(Li, Na)-A	377.3	1.42	0.55
(Ba, Na)-A	466.6	1.40	0.03
(Sr, Na)-A	566.6	0.40	0.01
(Ca, Na)-A	496.8	2.40	0.14
(Cd, K)-A	641.0	3.10	0.24
(Mg, Na)-A	557.0	2.70	0.70
(Na)-X	498.2	2.12	1.42
(Ca, Na)-X	479.8	3.00	1.54
(Cd, Na)-X	614.9	2.82	0.66
(Mg, Na)-X	483.1	2.44	0.23
(Co, Na)-X	501.1	1.22	0.46
(Ni, Na)-X	563.0	2.23	0.23
(Na)-Y	455.1	2.52	1.77

性の二硫化モリブテン MoS_2 の粉末は、1日間水と接触させておいても湿らず、凍上の実験を行なうことができなかった。これに比べて凍上量の大きい二酸化チタンの水に対する接触角は 0° であり、水との親和力が大きいことがわかる。

第1図に示したパームチット perm., シリカゲル Silica gel 及び活性アルミナ Act. alum. はいずれも凍上量の少ない方に属する物質である。これらに共通した性質は親水性であるが、共に非晶質な多孔性粉体であることである。したがって、これらの粒子の表面に

は大小さまざまな凹凸が多数存在する。この実験から、このような物質も又氷晶分離を起し難いことが明らかになった。比表面積が約 $100 M^2/cm^3$ 近いモンモリロナイトやイライトの粘土鉱物にも表面に著しい凹凸が存在するものと思われる。第1図には疎水性な物質と非晶質な多孔質を他の物質より点線で区別して示した。

粉状沸石の場合にも凍上量の大きいものから小さいものまでいろいろな種類の粉体があった。この凍上量の違いは次のようにして整理された。まず沸石の種類、つまり結晶構造が同じ



第1図 冷媒の温度が $-15^\circ C$ のときの凍上量と比表面積との関係

黒丸印に横棒入りの印は粘土鉱物を示す

であれば、凍上量は交換性陽イオンの違いによって異なる。次に交換性陽イオンが同じであれば、凍上量は沸石の結晶構造によって異なるこの沸石に関しては別の報告を参照されたい^{5,6)}。

以上の結果から次のことが明らかになった。一般に凍上性であるといわれている粒径を有する粉体でもその比表面積には大きな違いがあった。そのうち氷に対する接触角の大きい疎水性物質と多孔性物質を除けば、比表面積が約5~10 M²/cm³の範囲にある粉体

が凍上性であることがわかった。更に結晶質で多孔性は均質である沸石の比表面積は約500~700 M²/cm³と非常に大きく、沸石の種類と交換性陽イオンの種類の違いによってよく凍上するものからあまり凍上しないものまであった。比表面積が約1 M²/cm³よりも大きいものはほとんど凍上しなかった。

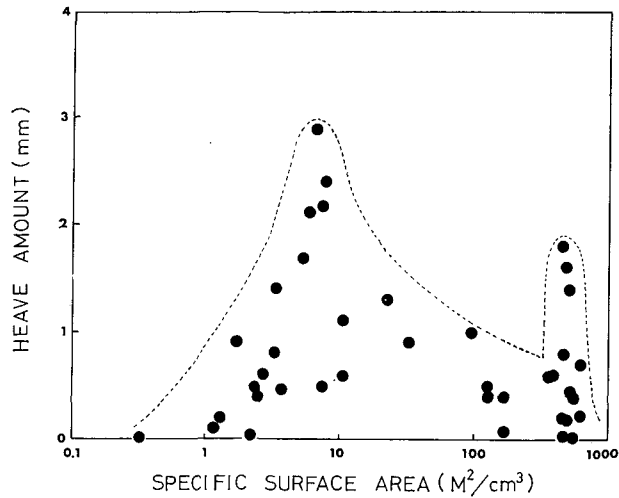
この研究に際し、木下誠一教授、鈴木義男助教授に有益な助言をいただいた。深く感謝いたします。また本研究は文部省の凍上研究に対する臨時事業費及び文部省科学研究費補助金自然災害科学特別研究費によって行なわれた。

文 献

- 1) Taber, S. 1930 The mechanics of frost heaving. *J. Geol.*, **38**, 303-317.
- 2) Beskow, F. D. G. 1935 Soil freezing and frost heaving with special application to roads and railroad. *Swed. Geol. Soc. Ser. C*, **375**, 26th Year Book No. 3: (Translation by J. O. Osterberg 1947 Tech. Inst. Northwestern Univ., Evanston, Ill. 145 pp.).
- 3) Casagrande, A. 1937 Bodenuntersuchungen im Dienste des Neuzeitlichen Strassenbaues. *Strassenbau*, **25**, 25-28.
- 4) Lambe, T. W. 1958 Cold room studies, third interim report of investigations. *ACFEL Tech. Rep.* **43**, 1-19.
- 5) 堀口 薫 1970 粉体の結晶構造と氷晶分離能. 低温科学, 物理篇, **28**, 345-358.
- 6) 堀口 薫 1975 粉状物質における冷却速度と凍上速度との関係. 低温科学, 物理篇, **33**, 227-236.

Summary

Relationships between the heave amount corresponding to a frozen layer of 4 mm thickness and the specific surface area per unit volume were examined of various powders under the same experimental apparatus⁵⁾ that was used previously. The surface area of each sample was measured by the B. E. T. method using N₂ gas at 196°C. The



第2図 冷媒の温度が-30°Cのときの凍上量と比表面積との関係

temperature of the bottom of a sample container was kept at 1°C and the temperature of coolant was kept at -15°C and -30°C. The particle sizes of the samples were all in the range which hitherto had been considered to make them frost susceptible.

The following results were obtained: High frost susceptible powders were found only in two regions as regards specific area, namely, 5-10 and 500-700 m²/cm³ (Figs. 1 and 2). As for those in the first region, such oxides as titanium dioxide, zinc oxide and ferric oxide were high frost susceptible, but those which have a large contact angle with water, such as graphite, zinc sulfide and molybdenum disulfide, were not high frost susceptible. As for those in the second region, they were three zeolites, Linde A, X and Y, all of which contain zeolitic water; their frost susceptibility depended on their crystal structures and exchangeable cations.