

# 練混ぜ水に含まれる多価陽イオンが コンクリートの流動性に及ぼす影響の考察

AUTHORS

坂本 恭裕<sup>\*1</sup> SAKAMOTO Yasuhiro  
中村 億泰<sup>\*2</sup> NAKAMURA Okuyasu

要 旨

ABSTRACT

本研究では、練混ぜ水に含まれる多価陽イオン(主にCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)がフレッシュコンクリートの流動性に及ぼす影響を検討した。多価陽イオン量が異なる練混ぜ水を用いてモルタルおよびコンクリートの流動性を確認した結果、普通コンクリート配合では流動性に与える影響は小さいが、高強度コンクリート配合では多価陽イオンが流動性を低下させることを確認した。その流動性が低下したモルタルの液相中には、未吸着の混和剤が多く残存することが化学的分析から確認され、セメント粒子の分散性を低下させる機構が考えられる。混和剤の分散効果が大きい高粉体配合で、多価陽イオンの影響が顕著に表れる結果となった。

キーワード: 多価陽イオン, ポリカルボン酸系混和剤, 流動性, 高強度コンクリート, 架橋, 熱分析

1. はじめに

コンクリートは現代社会の多様な基盤構造物に広く用いられる不可欠な建設材料であり、その性能は耐久性、安全性、施工性といった多面的な要求を満たす必要がある。その中でも、施工段階におけるフレッシュコンクリートの性状は、打込みや締固めの容易さ、ひび割れ抵抗性、さらには硬化後の品質に直結する極めて重要な要素である。したがって、フレッシュ性状を適切に制御することは、コンクリート工学における基礎的かつ実務的な課題といえる。

中でも、流動性はコンクリートの施工性に直接的に影響を及ぼす重要な性状である。主にセメントペーストの粘性や骨材の形状・配合、混和剤の種類・使用量によって調整される。また、使用する練混ぜ水の水質も流動性に影響を与える重要な因子である。

実際の製造現場では、地域によって練混ぜ水の水質が大きく異なり、軟水から硬水までが多様に使用されている<sup>1)</sup>。しかし、実務では上水道水の使用を前提とした最低限の規定が中心であり、水質が流動性に及ぼす影響の系統的評価は十分ではない。これらの課題に対し、近年のSDGsの観点からは、地域水質を考慮した配合設計により、高性能減水剤の合理的使用や高強度部材の充填安定化による省人化の両立が期待される。

先行研究において、水酸化カルシウム微粉末を添加することで高い強度発現性を示すことが分かっている<sup>2)</sup>。また、練混ぜ水にCa<sup>2+</sup>を多く添加した場合、負に帯電するシリカ表面とポリカルボン酸の官能基であるカルボキシル基にCa<sup>2+</sup>が架橋し、

ポリカルボン酸系混和剤の吸着によるフレッシュ性状の著しい流動化が報告されている<sup>3)</sup>。以上から、多価陽イオンと総称されるCa<sup>2+</sup>などのイオンは、セメントの水和反応を促進させることによる早期強度発現だけでなく、凝集体の形成や分散状態を左右させることで、フレッシュコンクリートの流動性に影響を及ぼすことが考えられる。しかし、これまでの先行研究の多くは強度を対象とした評価や単一配合条件の流動性に関する検討が中心であり、多価陽イオンが異なる配合条件で流動性に与える影響についての体系的データは不足している。

本研究では、多価陽イオン濃度の異なる練混ぜ水が、普通コンクリートおよび高強度コンクリートなどの多種配合におけるフレッシュコンクリートの流動性に及ぼす影響を系統的に評価し、水質成分の違いによる流動特性の変化を明らかにすることを目的とする。これにより、異なる水質条件下での施工性のばらつきを抑制し、最適な練混ぜ水選定や施工管理の指針作成に寄与することが期待される。加えて、本研究は地域水質に応じた高性能コンクリートの開発や現場施工の安定化にも重要な示唆を与える。

本報では、練混ぜ容量5Lのホバートミキサおよび練混ぜ容量60Lの二軸強制練りミキサを用いて、異なる練混ぜ水使用時のフレッシュコンクリート流動特性を比較し、練混ぜ水に含まれる多価陽イオン、特にCa<sup>2+</sup>およびMg<sup>2+</sup>がモルタルおよびコンクリートの練混ぜ性状に及ぼす影響を検討した。さらに、混和剤残存割合の測定による混和剤吸着挙動の把握を通じて、イオン濃度が分散性に与える影響メカニズムの解明を試みた。これらの検討により、水質が異なる条件下におけるフレッシュコン

クリートの性状変化を把握し、地域に応じた適切な練混ぜ水の活用や混和剤の選定、施工管理に寄与する基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 使用材料および配合

本項では、本報において記述する全ての実験において共通の概要を示す。実験に用いた使用材料の一覧を表-1に示す。なお、細骨材の表面水率を3.5%、粗骨材の表面水率を0.5%に調整して使用した。

実験対象としたコンクリートは、設計基準強度24 N/mm<sup>2</sup>の普通コンクリート配合および設計基準強度80N/mm<sup>2</sup>の高強度コンクリート配合の2種類とした。それぞれの配合を表-2および表-3に示す。

SP1とSP2は双方ともカルボキシル基を官能基とする化合物を含む混和剤であるが、SP1は流動性保持性に、SP2は初期流動性発現性にそれぞれ優れている。

混和剤は単位セメント量に対して添加した。添加量は試験当日に各配合で予備試験として練混ぜたモルタルおよびコンクリートから、配合調整を行った値に設定した。

また、実験環境は温度20±2℃、相対湿度60%RH以上の室内とした。

3. 練混ぜ水の分析結果

本研究では、練混ぜ水に含まれる多価陽イオンの濃度が流動性へ及ぼす影響を評価することを目的として、2種類の練混ぜ水(*Ws*、*Wh*)を準備した。この章では、それぞれの練混ぜ水に対する分析結果を示す。細骨材および粗骨材の表面水は、微量のため分析対象から除外している。

練混ぜ水に対しては、元素分析とpH試験の2種類の分析を実施した。元素分析は誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)および原子吸光法(AAS)を使用した。これは、ICP-OESではNaおよびKの真値が得られにくいことから、これらの元素についてはAASにより補完的に測定したものである。測定対象元素はCa、Mg、Na、Kの水に含まれる主要な陽イオンとなる4元素に加え、セメント中に含まれるAl、Si、Feの計7元素とした。また、pH試験はpHメーターによるガラス電極法(GE)により実施し、練混ぜ水のアルカリ性の程度を確認した。

元素分析結果とpH試験結果を表-4に示す。

表-1 使用材料

材料	種類および品質
練混ぜ水① <i>Ws</i>	軟水 兵庫県明石市の上水道水をイオン交換によって軟水化
練混ぜ水② <i>Wh</i>	硬水 ミネラルウォーター（フランス産）
セメント① <i>CN</i>	普通ポルトランドセメント 密度：3.16g/cm <sup>3</sup>
セメント② <i>CL</i>	低熱ポルトランドセメント 密度：3.23g/cm <sup>3</sup>
細骨材 <i>S</i>	砕砂（岩種：安山岩） 表乾密度：2.54g/cm <sup>3</sup> 、吸水率：1.65 産地：兵庫県姫路市家島町西島
粗骨材 <i>G</i>	碎石（岩種：安山岩） 表乾密度：2.67g/cm <sup>3</sup> 、吸水率：0.96 産地：兵庫県加古川市志方町大澤
混和剤① <i>SP1</i>	AE 減水剤 主成分：リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体
混和剤② <i>SP2</i>	高性能減水剤 主成分：ポリカルボン酸系化合物

表-2 普通コンクリート示方配合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位粗骨材 かさ容積 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
			水 ( <i>Ws</i> , <i>Wh</i> )	セメント ( <i>CN</i> )	細骨材 ( <i>S</i> )	粗骨材 ( <i>G</i> )	混和剤 ( <i>SP1</i> )
57.2	48.8	0.581	187	327	820	905	変動値

表-3 高強度コンクリート示方配合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位粗骨材 かさ容積 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
			水 ( <i>Ws</i> , <i>Wh</i> )	セメント ( <i>CL</i> )	細骨材 ( <i>S</i> )	粗骨材 ( <i>G</i> )	混和剤 ( <i>SP2</i> )
21.4	45.6	0.522	175	818	650	815	変動値

表-4 練混ぜ水分析結果

	元素濃度 (mg/L)							pH 値
	Na	K	Mg	Ca	Al	Si	Fe	
<i>Ws</i>	90	0.2	0.03	0.18	0.03	6.6	<0.01	7.85
<i>Wh</i>	9.4	3.0	67	480	<0.01	4.5	<0.01	7.26
測定方法	AAS		ICP-OES					GE

\*1 日工株式会社 技術本部 R&Dセンター 技術開発部 主幹 博士(工学)

\*2 日工株式会社 技術本部 R&Dセンター 技術開発部





なお、分析値として得られる元素量を示す場合は元素記号(Na, Ca等)、溶液中の化学形態を示す場合はイオン記号( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 等)で表記している。一般に、中性付近の水溶液中ではNa, K, Ca, Mgなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属元素はほぼ電離して存在する。

元素分析結果によって算出されたCaとMgの濃度より、水の硬度は、それぞれWsで0.6mg/L、Whで1475mg/Lと算出された。USGSによればWsはsoft(軟水)、Whはvery hard(非常に硬水)と分類される<sup>4)</sup>。

また、Wsは軟水化の過程において、上水道水に含まれる $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ を $\text{Na}^+$ に置換する処理を施しており、処理前の上水道水からNaが増加し、Whよりも高い値を示した。一方、先行研究<sup>5)</sup>でNa<sup>+</sup>濃度に約1000倍の差を有する練混ぜ水を用いた際のフロー値差は1~10cm程度となっていた。本研究で用いた練混ぜ水に含まれるNa濃度の差は10倍程度である。したがって、本研究でのNaの差による影響は小さいと考えられる。

なお、pH値の差は0.39であった。先行研究<sup>6)</sup>において、pH値が1.5と7の差では流動性への影響が認められているが、本研究で対象とした練混ぜ水のpH範囲は先行研究範囲と比べて極めて狭く、流動性に及ぼす影響は小さいと考えられる。

4. ホバートミキサのモルタルに及ぼす影響

本章では、元素分析によって測定された練混ぜ水に含まれる多価陽イオン量差を踏まえ、練混ぜ水がホバートミキサによるモルタルの流動性に及ぼす影響を把握する。

4.1 実験概要

練混ぜ容量5Lのホバートミキサを用い、2種類の練混ぜ水を使用して各種コンクリート配合にて試験を行った。各材料の計量値は表-2、表-3に示した示方配合から、1L当たりの必要材料値を計算してモルタルを練混ぜた。普通コンクリート配合および高強度コンクリート配合の練混ぜ工程については、図-1に記載する通りである。練混ぜ工程を終了した後、練混ぜたモルタルをJIS R 5201に示されたフローコーンに充填し、フローコーンを引き上げてモルタルフローを測定した。

4.2 普通コンクリート配合のモルタルフロー

各練混ぜ水を用いた場合のモルタルフローを図-2に示す。練混ぜ水をWsおよびWhとした場合、それぞれのモルタルフロー値差は0.5cmであった。

4.3 高強度コンクリート配合のモルタルフロー

各練混ぜ水を用いた場合のモルタルフローを図-3に示す。練混ぜ水をWsおよびWhとした場合、それぞれのモルタルフロー値差は1.5cmであった。ホバートミキサを用いた練混ぜでは、練混ぜ容量が小さいため、練混ぜ水の違いによる流動性

の変化を明確に把握することは困難であった。しかしながら、フロー値にわずかな差が確認されたことから、練混ぜ水の種類がモルタルの流動性に影響を及ぼす可能性が示唆された。

次章では、より実施工に近い試験での検証を実施するため、少量のモルタルではなく、粗骨材も投入したコンクリートでの影響の明確化を図る。

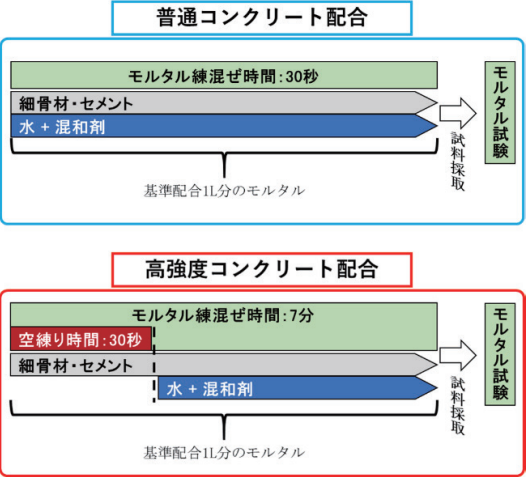


図-1 ホバートミキサ練混ぜ工程

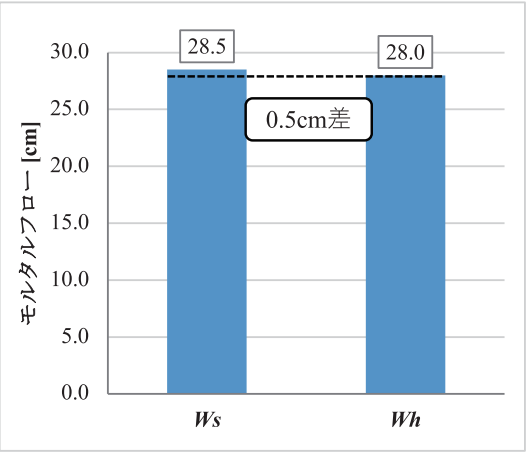


図-2 普通コンクリート配合におけるモルタルフロー値差

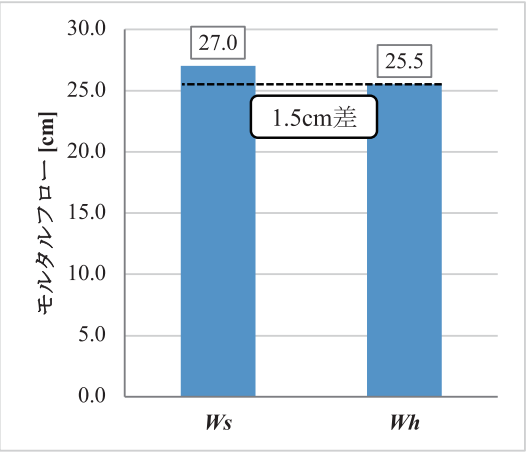


図-3 高強度コンクリート配合におけるモルタルフロー値差

5. 二軸強制練りミキサのコンクリートに及ぼす影響

4章の結果より、ホバートミキサによる小規模な練混ぜでは練混ぜ水の影響を十分に把握することが難しいことが示された。本章では、より実施工に近い二軸強制練りミキサを用い、練混ぜ水の多価陽イオン濃度差がコンクリートの流動性に及ぼす影響を確認した。

5.1 実験概要

練混ぜ容量60Lの二軸強制練りミキサを用い、2種類の練混ぜ水を使用して各種コンクリート配合にて試験を行った。各材料の計量値は表-2、表-3に示した示方配合から配合ごとの必要材料値を計算してコンクリートを練混ぜた。ミキサ所要動力の関係上、普通コンクリート配合はミキサの定格練混ぜ容量である60Lとし、高強度コンクリート配合は定格練混ぜ容量の6割である36Lとした。普通コンクリート配合および高強度コンクリート配合の練混ぜ工程については図-4に記載する通りである。練混ぜ工程の関係から、普通コンクリート配合はスランプのみを、高強度コンクリート配合はモルタルフローとスランプフローを測定した。

5.2 普通コンクリート配合のスランプ

本試験で用いた配合は呼びスランプ18cmの普通コンクリートであり、スランプ値はJIS A 1101に示された手順で測定した。各練混ぜ水を用いた場合のスランプを図-5に示す。Wsを用いた場合のスランプは16.0cm、Whを用いた場合のスランプは17.5cmとなった。

JIS A 5308に示されている管理基準では呼びスランプ8~18cmの範囲において、±2.5cmの許容差が適用される。本試験で得られた両コンクリートともに、スランプ差は適合範囲内であり、管理基準を満足している。

したがって、本研究で使用した普通コンクリート配合においては、練混ぜ水の変更によるスランプへの影響は顕著には表れず、多価陽イオンは流動性に大きく寄与しないと考えられる。

5.3 高強度コンクリート配合のスランプフロー

本試験で用いた配合は呼びスランプフロー60cmの高強度コンクリートである。モルタルフローは4章同様に、スランプフローはJIS A 1150に示された手順で測定した。

各練混ぜ水を用いた場合のモルタルフローおよびスランプフローを図-6に示す。Wsを用いた際のスランプフローは57.0cm、Whを用いた際のスランプフローは49.0cmとなった。モルタルフロー値差はスランプフロー値差ほど大きくはないが、WsおよびWhの傾向はスランプフローと同様である。JIS A 5308に示された管理基準では、呼びスランプフロー60cmの場合、±10cmの許容差が適用される。この基準に照らすと、Wsを用いたコンクリートは適用範囲内であるのに対し、Whを用いたコンクリートは適用範囲を下回っている。したがって、高強度コンクリート配合においては、練混ぜ水の変更がスランプ

フロー特性に明確な影響を及ぼしており、練混ぜ水に含まれる多価陽イオン濃度がコンクリートの流動特性に重要な役割を果たしていることが示唆された。

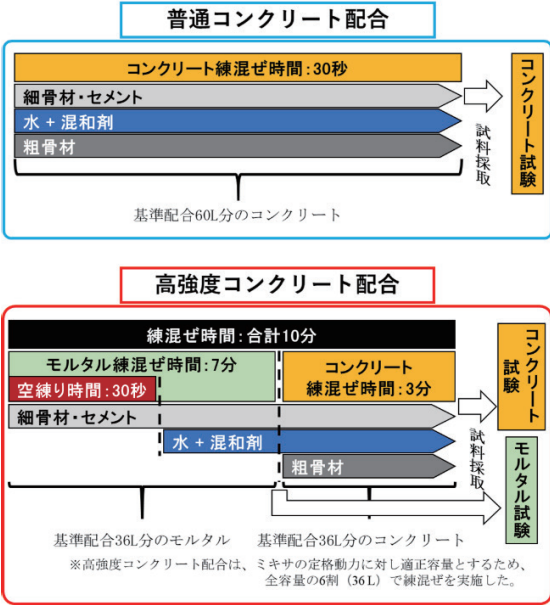


図-4 二軸強制練りミキサ練混ぜ工程

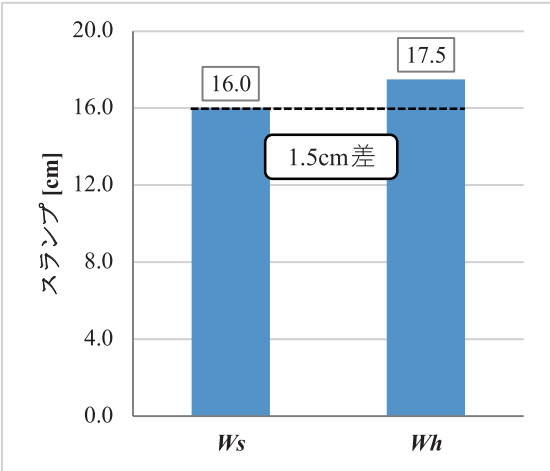


図-5 普通コンクリート配合におけるスランプ値差

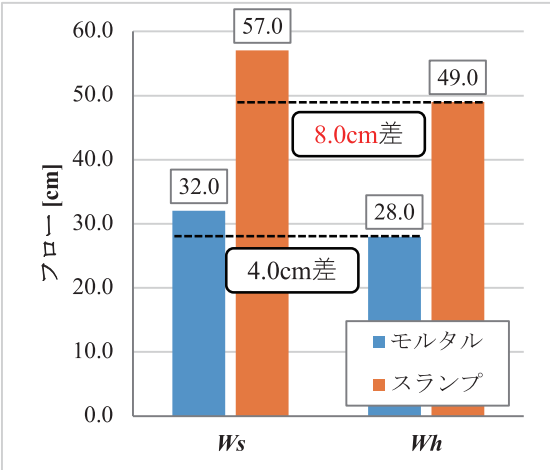


図-6 高強度コンクリート配合におけるモルタルフローおよびスランプフロー値差





6. 混和剤残存割合の確認

4章および5章の結果より、高強度コンクリート配合において練混ぜ水に含まれる多価陽イオンが流動性低下を引き起こす傾向が確認された。本章では、その要因の一つとして混和剤（ポリカルボン酸系）の吸着挙動に着目し、液相中の残存割合を測定することで多価陽イオンが流動性に与える影響を検討した。

既報<sup>7)</sup>からも、液相中の混和剤残存割合と流動性に関連性があるとされており、本現象についても同検証を実施することでその影響を考察できると考えられる。

6.1 実験概要

高強度コンクリート配合において、二軸強制練りミキサによるモルタルを採取して測定を行った。試料採取に関しては、図-4に示した高強度コンクリート配合の練混ぜ工程で実施した。

測定手順として、遠心分離機で液相と固相に分離し、抽出した液相を熱分析することで、液相中の混和剤の残存割合を測定した。

6.2 結果および考察

二軸強制練りミキサで練混ぜたモルタルにおける混和剤残存割合を図-7に示す。*Wh*を用いたモルタルの液中混和剤残存割合は*Ws*と比較してより高い値を示した。これは5章で示したモルタルフローと逆相関を示す結果となった。混和剤残存割合の差は既報<sup>7)</sup>と同程度であり、混和剤残存割合の絶対量が既報と異なるのは、練混ぜ条件が異なることによる差であると考えられる。

これらの結果から、*Wh*では $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ の濃度が*Ws*より多く、これらの多価陽イオンが混和剤の分散性に影響を及ぼしたと考えられる。一方、 $\text{Na}^+$ については3章で示す通り、先行研究との対比から、影響は小さいものと考えられる。また、 $\text{K}^+$ や $\text{Fe}^{2+}$ などの他のイオンについても、両練混ぜ水での濃度差は小さく、流動性への影響は限定的であると推察される。したがって、 $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ を主体とする多価陽イオンが、ポリカルボン酸系混和剤の吸着挙動を変化させた可能性が高い。

次章では、化学的観点から多価陽イオンが流動性に及ぼす影響のメカニズムについて考察する。

7. 多価陽イオンによる流動性低下メカニズムの考察

多価陽イオンが比較的小さい練混ぜ水を使用した場合の流動性メカニズムの概略を図-8に示す。これを踏まえ、本研究結果から考察される練混ぜ水に含まれる多価陽イオンの影響を図-9に示す。

練混ぜ水に多く含まれる $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ などの多価陽イオンは、ポリカルボン酸系混和剤のカルボキシル基と錯形成し、負の電荷をもつセメント粒子表面に吸着する。吸着後は立体障

害作用によって分散性を向上させる。

ただし、イオン量が過多となる場合、多価陽イオンがセメント表面と混和剤の双方に吸着することで、セメント表面とカルボキシル基がどちらも正電荷を帯びる。その結果、セメント粒子と混和剤が電氣的に反発を起し、分散性の低下による流動性低下につながる。このとき、多価陽イオンと錯形成した混和剤は、セメント粒子表面へ吸着せず液相中に残存するため、液相中の混和剤残存割合が増加したと考察できる。

一方、普通コンクリート配合の混和剤はAE減水剤を使用しており、ポリカルボン酸エーテルによって減水性能を得ているものの、流動性発現性ではなく流動性保持性に優れた設計となっている。そのため、練混ぜ水に含まれる多価陽イオンと即

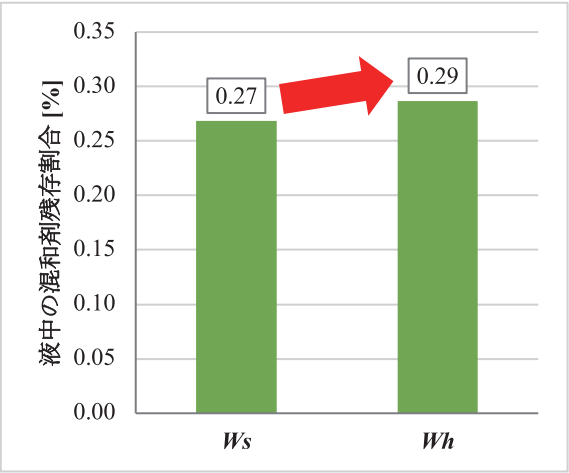


図-7 二軸強制練りミキサによる混和剤残存割合

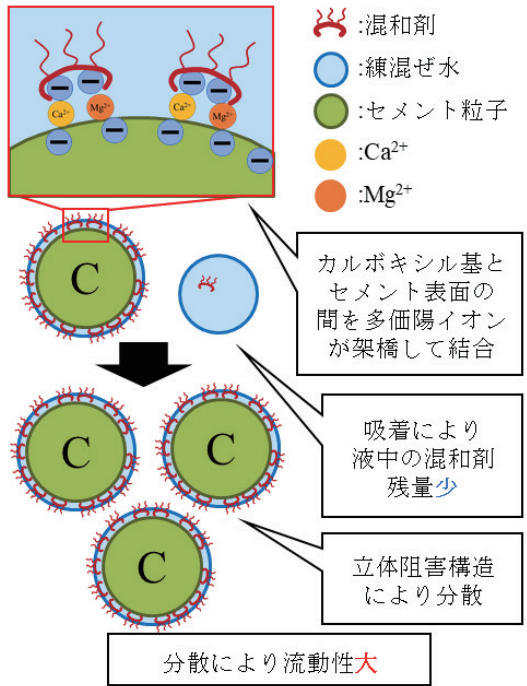


図-8 流動性発現メカニズム

時吸着せず、流動性変化は管理範囲内に収まったのだと考えられる。

多価陽イオン量が過多となる場合には、先行研究<sup>3)</sup>で示された流動性向上が確認された範囲を超え、ポリカルボン酸系混和剤の吸着挙動が変化することで、流動性に与える効果が反転することが示された。

8. まとめ

本研究で得られた知見について、以下にまとめる。

- (1) 練混ぜ水に含まれる多価陽イオン濃度が高い場合、高強度コンクリート配合におけるモルタルおよびコンクリートの流動性は、ホバートミキサおよび二軸強制練りミキサのいずれにおいても低下するという共通した傾向が確認された。
- (2) 多価陽イオンの影響は、混和剤の種類および水セメント比によって異なる。ポリカルボン酸系の高性能減水剤を使用した高強度コンクリート配合では流動性低下が顕著であり、AE減水剤を使用した普通コンクリート配合では影響が小さかった。
- (3) 多価陽イオンは混和剤分子のカルボキシル基とセメント表面の双方に吸着することで、混和剤の吸着を阻害し流動性を低下させるメカニズムを有することが考察できる。

以上より、本研究で使用した*Wh*と同等の多価陽イオン( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )濃度をもつ練混ぜ水は、高強度コンクリート配合におけるフレッシュコンクリートの流動性に影響を与えることが明らかとなった。

ただし、適度な濃度の多価陽イオンは混和剤の吸着を促進し、流動性の向上をもたらす報告もされていることから、多価陽イオン濃度が過度に高い場合において、多価陽イオン濃度を低下させることで、流動性を発現させることができると考察できる。

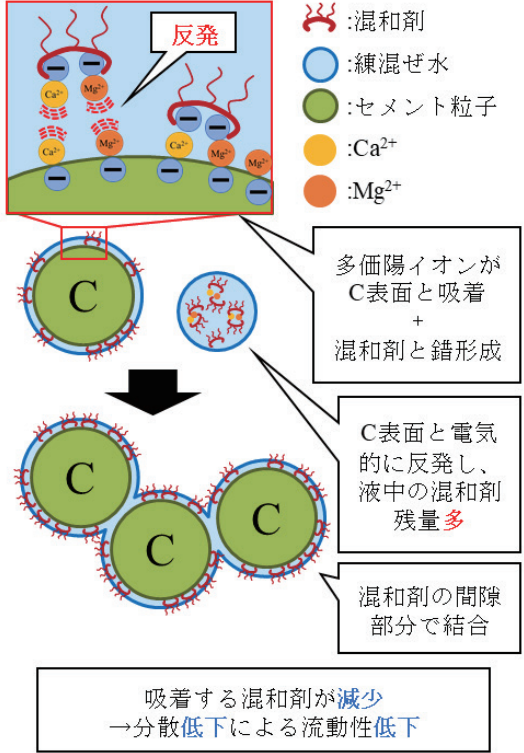


図-9 多価陽イオンによる流動発現阻害メカニズム

参考文献 REFERENCES

- 1) Hori, M., Shozugawa, K., Sugimori, K. et al. A survey of monitoring tap water hardness in Japan and its distribution patterns. *SciRep*11,13546(2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92949-8>
- 2) 新見 龍男, 加藤 弘義, 茶林 敬司, 土井 宏行: 蒸気養生を行った水酸化カルシウム微粉末添加コンクリートの強度特性について, コンクリート工学年次論文集, Vol. 29, No. 1, pp. 249-254, 2007.
- 3) Walkley, B., Geddes, D. A., Matsuda, T., & Provis, J. L. (2022). Reversible adsorption of polycarboxylates on silica fume in high pH, high ionic strength environments for control of concrete fluidity. *Langmuir*, 38(5), 1662-1671. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02419>
- 4) U.S. Geological Survey. (2018). Hardness of water. Retrieved October 23, 2025, from <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/hardness-water>
- 5) Ren, J., Li, H., Zhang, J., Yan, S., Zhu, H., Xu, S., Shi, S., & Mao, J. (2023). Effect of salinity and polycarboxylate superplasticizer on fresh property of seawater-blended cement. *Polymers*, 15(3), 541. <https://doi.org/10.3390/polym15030541>
- 6) Chomyn, C., & Plank, J. (2020). Impact of different pH-values of polycarboxylate (PCE) superplasticizer solutions on their dispersing effectiveness. *Construction and Building Materials*, 246, 118440. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118440>
- 7) 坂本恭裕, 川崎佑磨, 福山智子, 金倫美: 高強度コンクリートを対象とした空練りがモルタルフローに与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.850-855, 2022.6

