論文　硫酸劣化に起因するコンクリートの中性化深さの予測に関する研究

永野　敬喜*1・岡部　泰治*2・佐藤　嘉昭*3・大谷　俊浩*4

要旨：本研究では，硫酸劣化によるコンクリートの中性化深さの予測式を構築するために，コンクリートの硫酸溶液浸漬試験を実施した。次に，それらの実験データおよび既往の文献から収集したデータを用いて，コンクリートの中性化深さ予測式を構築し，既報のモルタルの予測式と比較した。その結果，コンクリートの硫酸による中性化深さは，pH とセメント水比を用いたモルタルと同様の手法で予測可能であり，またコンクリートとモルタルの予測式に明確な差はなく，実用上は同一の予測式の利用が可能であることがわかった。

キーワード：硫酸劣化，中性化深さ，コンクリート，粗骨材，pH，セメント水比

1. はじめに

コンクリートは，硫酸によって著しい劣化を受けることはよく知られている。硫酸による劣化は，下水道処理施設や硫黄泉系地帯などで認められ，その対策が必要となっている。しかしながら，その劣化の進行については，古くから検討されているものの，いまだ明確になっておらず，その予測手法についても確立されていない現状にある。

そのような現状から，筆者らはこれまでに硫酸によるコンクリートの劣化を予測し，その対策を適切に選定できるようなリハビリテーションシステムの構築を目指し，まずモルタルの中性化深さ予測の検討を行った[1)]。日本国内で報告された既往の実験データも含めて検討した結果，使用セメントを普通ポルトランドセメントで限定した場合，硫酸による中性化深さの進行には浸漬する硫酸溶液の pH とモルタルのセメント水比の 2 つが大きく関与していること，中性化深さの進行は曝露期間の平方根（以下，ルート t 則）よりも曝露期間（以下，t 則）に比例することなどを明らかにし，それらを考慮した劣化予測式を構築した。その結果，予測式はばらつきはあるものの，中性化の進行の傾向は捉えていることを示した。

コンクリートの硫酸による劣化を考えた場合，硫酸と反応するのがセメントの水和生成物であることから，セメントペーストと骨材，もしくはモルタルと粗骨材に分けて考えることも可能であると考えられる。このような考え方で同一の水セメント比のモルタルとコンクリートで検討されたものに蔵重ら[2)]と寺林ら[3)]の報告がある。これらの報告では，コンクリートの方が中性化深さの進行が遅いことが示されているが，コンクリートの硫酸による劣化に関する研究事例は少なく，骨材の影響を明らかにするにはより多くのデータの蓄積が必要である。

そこで，本研究ではコンクリートで硫酸溶液浸漬試験を実施し，それら実験データおよび既往の文献から収集したデータを用いて，コンクリートの中性化深さの予測式の構築を行った。以下は，その報告である。

2. 硫酸溶液浸漬実験

2.1 実験方法

(1) 供試体作製

実験には，呼び強度の異なる 3 種類のレディーミクストコンクリートを使用した。**表－1** に使用材料を，**表－2** に調合を示す。

供試体は，φ100×200mm 円柱供試体とし，材齢 28 日まで 20℃水中養生を行い，両端面をエポキシ樹脂でコーティングし，硫酸溶液浸漬試験に供した。

(2) 硫酸溶液浸漬試験

硫酸溶液浸漬試験は，硫酸溶液濃度を 5%，3%および 1%の 3 水準とし，材齢 31 日から開始した。硫酸溶液の濃度調整は，JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法（案）」[4)]に準拠し，浸漬期間 4 週までは 1 週間に 1 回，その後 12 週までは 2 週間に 1 回，その後は 1 ヶ月に 1 回，全量交換とした。

(3) 中性化深さ測定

中性化深さの測定は，硫酸溶液浸漬期間 4，8 および 13 週に行った。所定の期間が終了した供試体の中央部をコンクリートカッタで切断し，ただちにその切断面に 1%フェノールフタレイン溶液を吹き付け，供試体表面から呈色境界までの深さ（中性化厚さ）を測定した。ここで言う中性化深さは，その中性化厚さに，初期表面位置か

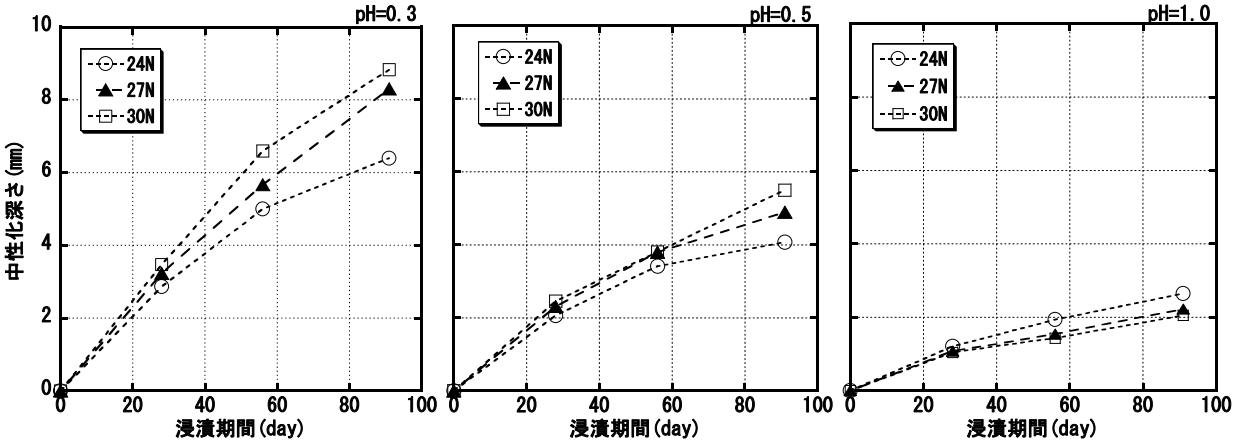
表－1　使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント	C	密度：3.16(g/cm³)
細骨材	混合砂	S	表乾密度：2.58(g/cm³)
粗骨材	砕石(小屋産)	G1	表乾密度：2.65(g/cm³)
	砕石(久原産)	G2	表乾密度：2.65(g/cm³)
混和剤	AE 減水剤　標準形 1 種	Ad	－

*1 大分大学大学院　工学研究科博士後期課程環境工学専攻（（株）永野工業）　（正会員）
*2 大分大学大学院　工学研究科博士前期課程建設工学専攻
*3 大分大学　工学部福祉環境工学科建築コース教授　工博　（正会員）
*4 大分大学　工学部福祉環境工学科建築コース准教授　博士（工学）　（正会員）

表－2　調合

No.	W/C (%)	単位量(kg/m³)						設計条件		スランプ (cm)	空気量 (%)	温度 (℃)	略称	圧縮強度 (N/mm²)
		C	W	S	G1	G2	Ad	呼び強度	スランプ(cm)					
1	54.9	321	176	795	488	490	3.21	24	15	16.0	5.1	31	24N	31.2
2	51.1	345	176	777	488	490	3.45	27	15	14.5	5.6	31	27N	34.4
3	48.4	383	185	771	464	464	3.83	30	18	17.5	5.0	31	30N	38.0



図－1　中性化深さの経時変化

ら硫酸侵食により欠損した深さ（侵食深さ）を加えた値である[1)]。

2.2 実験結果

今回の実験では3種類の呼び強度の異なるレディーミクストコンクリートを使用した。これらのコンクリートの水セメント比の差は，6%程度であるが，目視観察の結果，表面の劣化の程度に大きな差が認められ，呼び強度が大きいものほど劣化の程度が大きかった。

図－1 に中性化深さの経時変化を示す。図より，硫酸濃度が高いほど，呼び強度が大きいほど（水セメント比が小さく単位セメント量が多いほど）中性化深さの進行が速いことがわかる。また，水セメント比による中性化深さの差は，硫酸濃度が高く強酸であるほど，大きい傾向にあることがわかる。

3. 収集文献データ

(1) 調査対象論文

コンクリートの中性化深さ予測式の構築のために，国内で報告された硫酸劣化に関する研究を調査した。調査の結果,収集した文献数はコンクリート工学(1978～1988年)から2件,コンクリート工学年次論文集(2000～2006年）から7件，セメント・コンクリート論文集（セメント技術年報含む）（1983～2004年）から9件，日本建築学会構造系論文集（2006年）から1件，日本建築学会大会学術講演梗概集（1983～2002年）から2件，土木学会年次学術講演会講演梗概集（2005年）から1件，その他公表されている文献より3件の計25件であり,それにより得られた実験条件は253個である。

(2) 実験要因の概要

収集したデータの概要を**表－3** に示す。収集したデータの実験条件で,pHが示されず硫酸濃度のみ示されたものについては,式(1)に示すような近似式で換算した[1)]。

$$pH = -\log_{10}(S) \tag{1}$$

ただし，S：硫酸濃度（%）

収集したデータの各要因（曝露環境，水セメント比，pHおよびセメント種類）の頻度分布を**図－2** に示す。図より，曝露環境では硫酸溶液浸漬が約半数の133個で，次いで温泉と土壌埋設のデータが多かった。水セメント比は，25～79%と幅広く検討されていたが，50～60%が約半数の115個，次いで30～50%の範囲が多かった。pHは，強酸から中性域まで幅広く存在していたが，0～3の範囲が7割以上を占めていた。セメント種類は，約7割が普通ポルトランドセメントであった。

4. 中性化深さ予測式の構築

(1) 使用データ

コンクリートの硫酸劣化による中性化深さ予測式を構築するために，モルタルの場合と同様に，硫酸溶液に浸漬し，かつ普通ポルトランドセメントを使用した実験データに限定した。その結果，実験条件は19個（測定データ数69個）であった。使用したデータの実験条件は，**表－3** に○印を付けて示したものである。なお，各実験において，硫酸濃度の調整方法に違いが認められたが，調整時のpHを用いて評価することとした。

表－3　収集データの概要

著者	セメント種類	W/C	供試体寸法(cm)	曝露環境	pH	濃度(%)	濃度(mol/l)	pH換算値	温度(℃)	調整方法*	期間	使用データ
蔵重[3]	普通	30,40,55,70	φ10×20	硫酸溶液浸漬	－	3	－	0.5	－	A,H	91日	○
寺林ら[4]	普通	55	10×10×8	硫酸溶液浸漬	－	3	－	0.5	－	G	9ヶ月	○
山地ら[5]	普通	35,50,65	φ15×30	硫酸溶液浸漬	- 0.7,0.1,0.7	－	2.0,1.0,0.1	- 0.7,0.1,0.7		A	30週	
	エコ	35,50										
渡辺ら[6]	普通	52.3	10×10×40	硫酸溶液浸漬	1	－	－	1	20,40,60	－	6ヶ月	－
	普通	31.0,40.0,52.3,79.0		温泉浸漬（明礬）	2～3			2～3	70-80		3年	
	耐硫酸塩	46.4										
	普通	52.3		土壌埋設（明礬）	1.7,3.7,3.5			1.7,3.7,3.5	50,90			
徳光ら[7]	耐硫酸塩	46.4	φ15×30	温泉浸漬（塚原）	1.5,	－	－	1.5,	12-75,	－	12ヶ月	－
	普通	31.0,40.0,52.3,79.0		温泉浸漬（明礬）	2.3			2.3	42-72			
				温泉浸漬（堀田）	6.5			6.5	31-64			
			10×10×80	土壌埋設 空中曝露（明礬）	2～4			2～4	50-97			
横室ら[8]	普通，高炉C,耐硫酸塩	55	10×10×40 φ10×20	温泉浸漬（万代,白旗）	1.0,1.1	－	－	1.0,1.1	93,63	－	13週	－
依田ら[9]	普通,高炉C,耐硫酸塩	45,50,55	10×10×40 φ10×20	硫酸溶液浸漬	－	5	－	0.3	20	B	91日	－
				温泉浸漬（万代,白旗）	1.0,1.1	－		1.0,1.1	93,63	－		
依田ら[10]	普通,耐硫酸塩,高炉A種,B種,C種,	45,55	10×10×40 φ10×20	温泉浸漬（白旗）	1.1	－	－	1.1	63	－	182日	－
吉田ら[11]	普通,中庸熱+フライアッシュ,高炉B種	55	－	温泉浸漬（中ノ湯）	6.6	－	－	6.6	60	－	5年	－
添田ら[12]	普通	50,67,71,72,77	10×10×40	硫酸溶液浸漬	－	5	－	0.3	－	C	32週	－
上原ら[13]	中庸熱,フライアッシュ,高炉B種,普通	55	－	温泉浸漬（中ノ湯,平湯）	6.6,7.4	－	－	6.6,7.4	50,60	－	5年	－
齊藤ら[14]	普通	25,30,35	φ20×30 φ10×20	硫酸・塩酸溶液浸漬	1.5	－	－	1.5	－	D	112日	－
蔵重ら[15]	普通	40,55,70	10×10×40	硫酸溶液浸漬	0.5,1.0,3.0	－	－	0.5 1.0 3.0	20	A	49日	－
蔵重ら[16]	普通	30,40,55,70	φ10×20	硫酸溶液浸漬	0.5,1.0,1.5,3.0	－	－	0.5,1.0,1.5,3.0	20	A	91日	－
原田ら[17]	普通	30,50	－	硫酸土壌埋設	2.0～4.5	－	－	2.0～4.5	－	－	7年	－
小西ら[18]	普通,早強	42.8,42.9,33.8,53.4	10×10×40, φ10×20	硫酸溶液浸漬	－	5	－	0.3	－	C	13週	－
佐藤ら[19]	シリカフューム混合セメント	44.4	φ10×20	硫酸土壌埋設 硫酸溶液浸漬	－	0.1	－	2	－	C	52週	－
	普通	54.2	φ10×20	硫酸溶液浸漬	－	0.1	－	2	－	C	13週	○
	高炉	54.2,51.3,48.8										－
岩城ら[20]	普通	59.9,25.1,82.9	φ10×20	硫酸・硝酸混合溶液浸漬	2,3,4	－	－	2,3,4	20	A	2年	－
	低熱	38.6										
	高ビーライト	32.6,28.5,24.4										
原田ら[21]	普通	50,30	φ10×20 10×10×40 10×10×30	土中埋設 空中曝露（霧島）	4～5	－	－	4～5	30～50	－	10年	－
蔵重ら[22]	普通	40,55,70	10×10×40	硫酸溶液浸漬	0.5,1.0,3.0	－	0.5,0.1,0.0005	0.5,1.0,3.0	20	－	8週	－
栗本ら[23]	普通,高炉B種	40,55,70	－	硫酸溶液浸漬	0.5,1.0,3.0	－	－	0.5,1.0,3.0	20	－	60日	－
小松崎ら[24]	普通	30	－	硫酸溶液浸漬	－	－	－	－	－	E	1年	－
			φ10×20 10×10×40	温泉浸漬（上信越）	2.2	－	－	2.2	51	－	1095日	－
吉田ら[25]	ビーライト系,普通	30	－	硫酸溶液浸漬	－	5,0.1	－	0.3,2.0	－	F	52週	○
納口ら[26]	普通	55	10×10×6	硫酸溶液浸漬	－	1,5	－	1.0,0.3	－	G	19週	○
著者ら[27]	普通	55	φ10×20	硫酸溶液浸漬	2.5	5	－	1.3	－	C	1年	－
				温泉浸漬（明礬）	2.5	－	－	2.5	30	－		－
本実験	普通	54.9,51.1,48.4	φ10×20	硫酸溶液浸漬	2.5	5,3,1	－	0.3,0.5,1.0	－	C	91日	○

＊【調整方法】A:適宜硫酸を添加し調整。　B:最初の1ヶ月は2週間に1回，あとは3週間に一回で全量交換。　C:JIS原案。
D:測定ごとに，水道水と試薬を混合し，pHを調整。　E:浸漬開始2週間までは3回/月、一ヶ月までは5回/月、それ以降は1回/月全量交換。
F:随時全量交換。　G:1週間に一度全量交換。　H:1ヶ月に一度全量交換

(2) コンクリートにおける中性化深さの進行の傾向

既報[1]のモルタルの中性化深さは，ルートt則よりもt則に従って進行する傾向が認められたため，t則で構築した。コンクリートも同様に，浸漬期間の時間軸をそれぞれで示した中性化深さの経時変化について直線近似での相関性について検討した。その結果，両者に相関係数での違いはほとんどみられなかったが，**図－3** に示すように，ルートt則では長期データになるほど，近似直線と乖離する傾向が認められた。このような予測では，長期的な予測が重要であると考え，コンクリートの場合も

モルタルと同様に t 則を用いることとした。そこで，コンクリートの中性化深さ予測式を次式で仮定した。

$$C_c = K_c \cdot t \qquad (2)$$

ただし，C_c：コンクリートの中性化深さ（mm）

K_c：コンクリートの中性化深さ速度係数（mm/日）

t：浸漬期間（日）

(3) 中性化深さ速度係数

実験条件ごとに中性化深さの進行の速さを示す中性化深さ速度係数を求めた。**図－4** に中性化深さ速度係数とセメント水比の関係を示す。図より，ばらつきはあるものの各硫酸溶液の pH ごとに直線近似が可能であり，pH が高いほどその近似直線の傾きは減少していることがわかる。これは，既報のモルタルの場合と同様である[1)]。そこで，モルタルの場合と同様に，コンクリートの中性化深さ速度係数を次式で表すこととした。

$$K_c = A \cdot C/W + B \qquad (3)$$

ただし，C/W：セメント水比

A：**図－4** における近似直線の傾き

B：**図－4** における近似直線の切片

(4) 中性化深さ予測式

図－4 の各近似直線の傾きおよび切片と pH の関係を**図－5** および**図－6** にそれぞれ示す。図中には，既報のモルタルの値[1)]も合わせて示している。なお，モルタルの値については，収集した文献データの見直しと修正をしたものであり，既報とは若干異なっている。図より，両者に明確な差は見られず，それぞれ一つの曲線で近似可能であることがわかる。そこで，傾きおよび切片を以下の式で近似して表すことにした。

$$A = 0.089e^{-1.591pH} - 0.01 \qquad (4)$$

$$B = -0.031pH^{-0.533} + 0.05 \qquad (5)$$

式（3）から式（5）より，硫酸溶液に浸漬された普通ポルトランドセメントを用いたコンクリート（およびモルタル）の中性化深さ予測式は，次式で表される。

$$C = \left\{(0.089 \times e^{-1.591pH} - 0.01) \times C/W - 0.031 \times pH^{-0.533} + 0.05\right\} \cdot t \qquad (6)$$

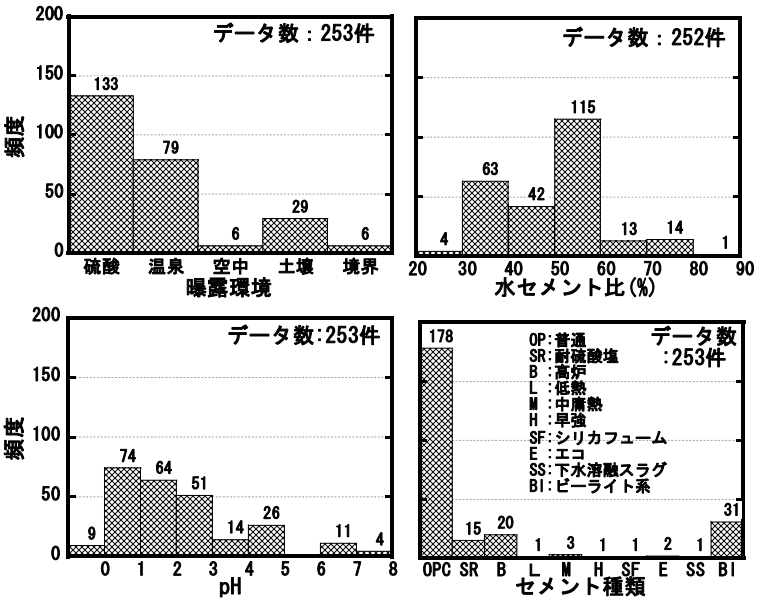
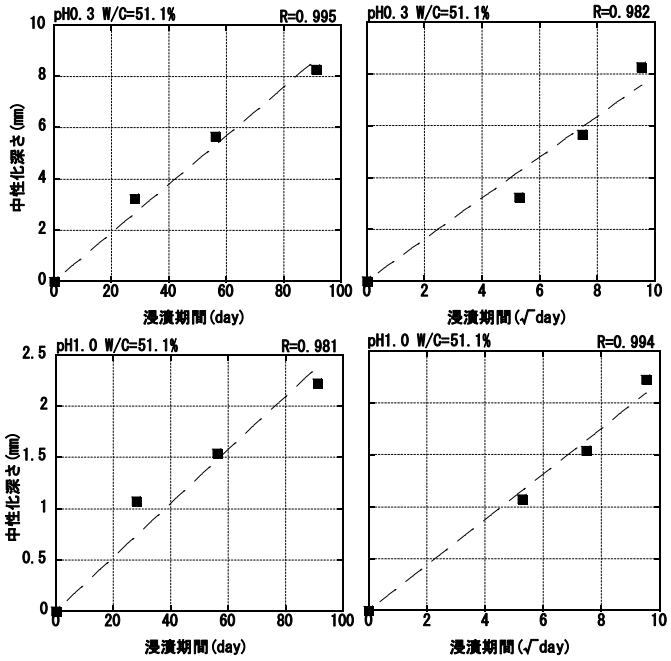
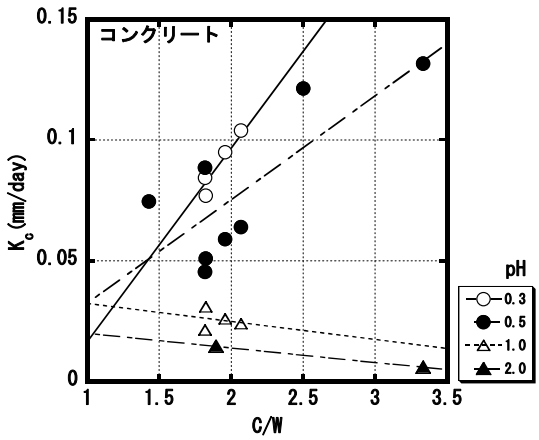


図-2　各要因の頻度分布

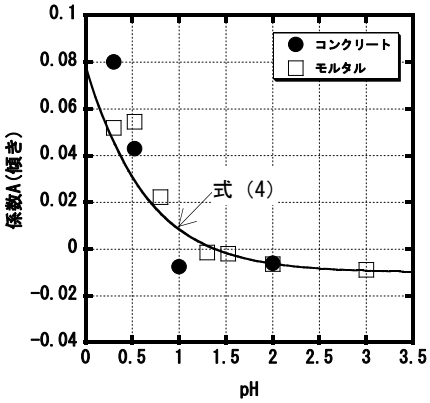


図－3　中性化深さの経時変化の一例

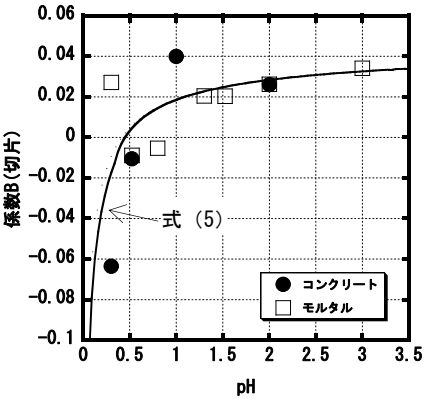


図－4　中性化深さ速度係数と C/W の関係

ただし，0.3≦pH≦3.0,
1.4≦C/W≦3.4
C：普通ポルトランドセメントを用いたコンクリート（およびモルタル）の中性化深さ（mm）



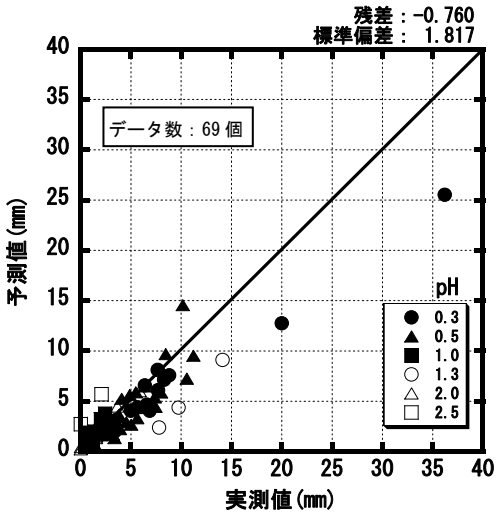
図－5　係数 A（傾き）と pH の関係



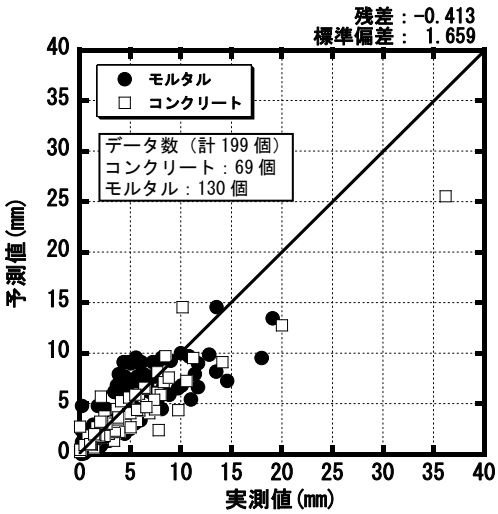
図－6　係数 B（切片）と pH の関係

(5) 中性化深さの予測結果

式 (6) による中性化深さの予測結果を図－7 および図－8 に示す。図－7 はコンクリートのデータのみを pH ごとに示し，図－8 はコンクリートとモルタル[1] で比較している。両図より，pH が低い強酸の場合に中性化深さを小さく予測する傾向がみられるが，全体的にみてモルタルとコンクリートともに中性化深さの進行の傾向をよく表わしているものと思われる。



図－7　中性化深さ予測結果（コンクリートのみ）



図－8　中性化深さ予測結果（マトリックス種類）

4. まとめ

本研究では，硫酸によるコンクリートの中性化深さ予測式を構築することを目的に，レディーミクストコンクリートを用いた硫酸溶液浸漬試験を行った。次に，その実験結果と収集した国内で報告された実験データを基に普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの中性化深さ予測式を構築した結果，本研究の範囲で以下の知見を得た。

1) コンクリートの中性化深さの進行は，ルート t 則で近似した場合，長期データを小さく見積もる可能性があり，t 則での近似が適している。
2) コンクリートの中性化深さの進行は，モルタルと同様に，pH とセメント水比を用いて予測可能である。
3) コンクリートの中性化深さ速度係数は，モルタルと同様に，強酸の場合はセメント水比が大きいものほど，弱酸の場合は逆にセメント水比が小さいものほど大きい傾向にある。
4) モルタルとコンクリートの中性化深さは，同一の式である程度予測可能である。

以上のように，モルタルとコンクリートの中性化深さは，同一の式で予測可能であることがわかったが，前述の蔵重および寺林らの知見のように，個々のデータで見た場合，粗骨材の影響によりコンクリートの方が中性化深さの進行は遅くなると考えられる。今後，この点について検討していく必要がある。

また，本研究では欠損部分（侵食深さ）と中性化厚さを合わせた中性化深さの予測式を構築した。今後，さらなる予測精度の向上には，侵食深さと中性化厚さの進行を別々に捉える必要もあると思われる。しかしながら，侵食深さの予測は硫酸劣化特有の膨張現象が内在しており，現時点では予測が困難な状況にある[28]。今後，この点についても検討していく必要があると考えられる。

謝辞

実験を実施するにあたり，大分大学大学院生・秋吉善忠君，同卒論生・河野将史君をはじめコンクリート工学研究室の諸氏に多大の協力を得ました。また，この実験の一部は大分大学 VBL プロジェクト研究 C の支援を受けて行ったものである。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

1）永野敬喜ほか：硫酸劣化に起因したモルタルの中性化深さ予測式の構築，セメント・コンクリート論文集，NO.62，pp.303-310，2009.2

2）蔵重勲：硫酸によるコンクリート劣化のメカニズムと予測手法，東京大学博士論文，2002.3

3）寺林明日美ほか：粗骨材量が硫酸によるコンクリート劣化に与える影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.60，pp.403-405，2005.9

4）JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法（案）」，コンクリート工学，Vol.23，No.3，pp.59-62，1985.3

5）山地伸弥ほか：硫酸によるコンクリートの劣化に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1125-1130，2004.6

6）渡辺明ほか：各種構造物の耐久性設計事例－道路橋の温泉腐食対策－, コンクリート工学, Vol.26, No.11，pp.57-63，1988.11

7）徳光善治ほか：別府温泉におけるコンクリートの腐食試験，コンクリート工学（テクニカルレポート），Vol.16，No.11，pp.10-19，1978.11

8）横室隆ほか：コンクリートのケミカルレジスタンスに関する研究（その 2・草津温泉水に浸漬したコンクリートについて），日本建築学会大会学術講演梗概集構造系，pp.191-192，1983.9

9）依田彰彦ほか：草津温泉及び塩酸，硫酸，硫酸ナトリウム溶液中に浸せきしたコンクリート，セメント技術年報，No.37，pp.322-325，1983.12

10）依田彰彦ほか: 温泉の作用を受けたコンクリートの劣化－草津温泉白旗に浸漬した場合－，セメント技術年報，No.38，pp.357-360，1984.12

11）吉田弥智ほか: 高温温泉水に対するコンクリートの長期耐久性に関する研究－中之湯温泉水の場合－，セメント技術年報，No.39，pp.296-299，1985.12

12）添田政司ほか: 混和材の併用がコンクリートの化学的耐久性に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，No.45，pp.228-233，1991.12

13）上原匠ほか：温泉水（中ノ湯，平湯）の浸食に対するコンクリートの長期耐久性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.46，pp.528-533，1992.12

14）齊藤直ほか: 遠心成形した高強度コンクリートの耐久性評価，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.920-927，2000.2

15）蔵重勲ほか: コンクリートの硫酸腐食劣化に関する考察，セメント・コンクリート論文集，No.54，pp.383-389，2001.2

16）蔵重勲ほか: 硫酸腐食によるセメント硬化体の侵食メカニズム, セメント・コンクリート論文集, No.55，pp.458-464，2002.2

17）原田志津男ほか: 霧島温泉郷硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの劣化性状，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1，pp.601-602，2002.8

18）小西和夫ほか: 下水道施設用コンクリートの耐硫酸性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.57，pp.315-320，2004.2

19）佐藤秀人ほか: 酸性硫酸塩土壌におけるトンネルの吹付けコンクリートについて，北海道開発局技術研究発表会，寒地土木研究所，2004.2

20）岩城圭介ほか: 微視的断面観察による酸劣化したコンクリートの微細構造の評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.999-1004，2004.6

21）原田志津男ほか：硫酸酸性地盤に 10 年間曝露された高品質コンクリートの物理性状，日本建築学会構造系論文集，No.604，pp.1-8，2006.6

22）蔵重勲ほか: 硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.1，pp.241-246，2000.6

23）栗本雅裕ほか: 硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化予測モデル，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.853-858，2005.6

24）小松崎正人ほか: 下水溶融スラグを用いたエココンクリートの諸物性，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.1385-1390，2006.6

25）吉田行ほか: 高炉スラグ微粉末を用いたビーライトセメントコンクリートの耐硫酸性，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.291-296，2007.6

26）納口恭太郎ほか: 骨材品質の違いがコンクリートの化学的侵食に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.137-142，2006.6

27）秋吉善忠ほか: 硫酸塩侵食を受けるコンクリート構造物の補修材料に関する研究, その 2　別府明礬温泉における曝露試験，日本建築学会九州支部研究報告，第 46 号，pp.149-152，2007.3

28）永野敬喜ほか: 硫酸侵食を受けたコンクリート構造物のリハビリテーションシステムに関する研究，その 5. モルタルの侵食深さ予測式の構築，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1，pp.999-1000，2008.9