論文 かぶりコンクリートがマクロセル腐食を生じている鉄筋の電気化学 測定結果に与える影響の定量的把握

中川 智統*1・加藤 佳孝*2・江口 康平*3・染谷 望*4

要旨:本研究では、塩橋を用いてマクロセル腐食を模擬できる溶液試験を考案した。溶液試験の妥当性を検 討した後、かぶりコンクリートが電気化学測定結果に与える影響や、腐食部・非腐食部間コンクリートがマ クロセル腐食に与える影響を検討した。その結果、かぶりコンクリートによって、腐食部では 19~22mV、 非腐食部では 30~36mV の電位差を生じ、塩化物イオンを含む場合、かぶりコンクリートが自然電位に与 える影響が小さくなることが示された。また、腐食部・非腐食部間の塩橋よって生じる電位差の影響の1つ として、陽イオンと陰イオンの移動度の差が小さい方が、電位差が小さくなることが分かった。 キーワード:マクロセル腐食、溶液試験、自然電位、塩橋

1. はじめに

コンクリート構造物中鉄筋の腐食状況を評価する方 法として,電気化学測定手法が活用されている。既往の 研究¹⁾²⁾から,電気化学測定結果に影響を与える要因とし て,(1)コンクリート内部に位置する鉄筋と外部に位置す る照合電極の間に存在するコンクリートによって生じる 液間電位差,(2)鉄筋と対極間のコンクリートによって生 じる電圧降下,(3)コンクリート中の含水状態によって生 じる電位差が挙げられる。実構造物に対して電気化学測 定を行った場合,測定結果は(1)~(3)のすべての要因が複 合していると考えられる。しかし,これらの要因が測定 結果に与える影響については充分に検討されていない。 電気化学測定結果から腐食状況を正確に評価するために は,各要因の影響を把握することは重要である。

これらの要因の中で、代表的な電気化学測定法である 自然電位法に影響を与える要因は(1)、(3)である。既往の 研究では、これらの中で、(3)の影響について検討してい る研究は多い^{例えば3)}。また、(1)の影響については、ミクロ セル腐食環境下では検討が進められている やものの、マ クロセル腐食環境下で検討している研究は少ない。

また、マクロセル腐食は腐食部であるアノードと非腐 食部であるカソードがコンクリートを介して回路を形成 している。そのためマクロセル腐食を理解する上では、 腐食部と非腐食部の間に存在するコンクリート(以下, 腐食部・非腐食部間コンクリート)がマクロセル腐食に 与える影響を把握することが重要である。しかし、腐食 部・非腐食部間コンクリートがマクロセル腐食に与える 影響は充分に検討されていない。

そこで本研究では、(1)の影響を個別に検討でき、かつ マクロセル腐食を再現できる実験系を提案することや、 提案した実験系を用いてかぶりコンクリートが電気化学 測定結果に与える影響を把握することを目的とした。

2. マクロセル腐食を模擬した実験系の構築

ー般的に用いられているコンクリート中に鉄筋を設 置した実験系では、かぶりコンクリートが電気化学測定 結果に与える影響と、腐食部・非腐食部間コンクリート がマクロセル腐食に与える影響を分離して把握すること は難しい。そこで、コンクリート中の鉄筋周囲が細孔溶 液で満たされていると仮定し、溶液試験を用いて、かぶ りコンクリートが電気化学測定結果に与える影響と、腐 食部・非腐食部間コンクリートがマクロセル腐食に与え る影響を個別に把握できるような実験系を構築する。構 築に先立ち、マクロセル腐食のメカニズムについて整理 する。

2.1 マクロセル腐食のメカニズム

図-1 に腐食部・非腐食部間コンクリートが存在しな い場合のマクロセル腐食時の腐食部鉄筋と非腐食部鉄筋 の分極曲線の概念を示す。腐食部・非腐食部間で回路を 形成していない時(ミクロセル腐食時)の自然電位を Emic.an, Emic.ca, 回路を形成している時(マクロセル腐食時) の自然電位を Emac.an, Emac.ca とすると, 腐食形態がミクロ セル腐食からマクロセル腐食へと変化することで腐食部 の自然電位は Emic.an から Emac.an に貴化し、非腐食部は

*1 東京理科大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)
*2 東京理科大学 理工学部土木工学科 博(工) (正会員)
*3 東京理科大学 理工学部土木工学科 博(工) (正会員)
*4 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博(工) (正会員)



Emic.caから Emac.ca に卑化する。そして、腐食部のアノード 分極曲線と非腐食部のカソード分極曲線の交点がマクロ セル腐食時の自然電位(Emac.an=Emac.ca)となる。

図-2 に、腐食部・非腐食部間にコンクリートが存在 する場合の、マクロセル腐食時の腐食部鉄筋と非腐食部 鉄筋の分極曲線の概念を示す。図-1 と同様に、ミクロ セル腐食からマクロセル腐食へと変化することで腐食 部・非腐食部の自然電位は分極するものの、コンクリー ト内の電気抵抗による電圧降下によって、Emac.an と Emac.ca の間に電位差が生じる。コンクリート内の電気抵抗は、 コンクリートを抵抗体と考え、細孔構造に起因する屈曲 度や収斂度、およびコンクリートの飽和度によって影響 を受けることを想定している。ここで、Emac.an と Emac.caの 電位差をマクロセル時の腐食部・非腐食部の電位差 (ΔEmac)とすると、腐食部・非腐食部の電位差 ΔEmac(V)は 式(1)で表せる。

$$\Delta E_{mac} = Rs \times I_{mac} \tag{1}$$

ここに Rs: 腐食部・非腐食部間コンクリート内の電気抵 抗(Ω), Imac: マクロセル電流(μA)である。

ここで、コンクリート中の鉄筋がマクロセル腐食を生 じている場合、腐食部と非腐食部の鉄筋は、コンクリー ト中のイオンが移動し、電流が流れることで回路を形成 している。そのため、コンクリート中のイオンの移動の しやすさは、マクロセル腐食を理解する上で重要であり、 イオンの移動のしやすさはコンクリート内の電気抵抗と 密接に関係していると考えられている¹⁾。イオンの移動 のしやすさは、イオンの移動度や、空隙構造、飽和度等 が影響していると考えられる。

2.2 実験系の構築

2.2.1 かぶりコンクリート模擬試験

マクロセル腐食を生じている場合の,かぶりコンクリートが電気化学測定結果に与える影響を把握するための 実験系を説明する。既往の研究⁴より,コンクリート中 鉄筋の周囲が細孔溶液で満たされていると仮定すると, コンクリート中の鉄筋は図-3Aの実験系で模擬するこ とができる。ここで,マクロセル腐食は1本の鉄筋で,





図-3 マクロセル腐食を模擬した試験体形成の経緯

アノード反応が生じる位置とカソード反応が生じる位置 が異なる。そのため、図-3Aを用いてマクロセル腐食を 再現するには、アノード反応が生じる位置とカソード反 応が生じる位置の2種類の図-3Aが必要である。そこ で、2 種類の図-3A を用いて、図-3B のように各鉄筋 を導線で導通し、溶液間を塩橋で繋ぐことでマクロセル を模擬した電気回路を形成させた。ここで塩橋とは, KCl 等の飽和水溶液を寒天などでゲル化し、ガラス管に満た した器具である 5。塩橋は、溶液抵抗が小さいことや、 異なる溶液で回路を形成させると生じる液間電位差を小 さくすることができるため,腐食部・非腐食部間で生じ る電圧降下を小さくできる。マクロセル腐食を模擬した 実験系で、かぶりコンクリートが自然電位の測定結果に 与える影響を定量的に把握するため、かぶりコンクリー トを設置した場合 (図-3B) と設置しない場合 (図-3C) の測定結果を比較した。

2.2.2 腐食部・非腐食部間コンクリート模擬試験

腐食部・非腐食部間コンクリートがマクロセル腐食に 与える影響を把握するための実験系を説明する。図-4 の左のように 100×150×600mm のコンクリート試験体 の2か所に80×120×170mmの穴をあけ、その穴に異な る種類の溶液を満たし、鉄筋から延ばした導線で繋げて 電気回路を形成させることでマクロセル腐食を模擬した。 なお、図-4の左図について、試験体内部に鉄筋が設置 していることが理解しやすいように示しており、実際に 楕円形の穴が空いている実験系ではない。図-4の左の 実験系と図-3Cのかぶりコンクリート設置なしの実験



腐食部・非腐食部間コンクリート模擬試験 図-4



系を比較することで、腐食部・非腐食部間コンクリート がマクロセル腐食に与える影響を検討した。

2.3 実験系の妥当性の検討

2.3.1 塩橋本数の検討

塩橋は液間抵抗が小さく,またイオンが移動しやすい ため、コンクリートよりも腐食部・非腐食部間で生じる 電位差を小さくできる。本実験で用いた塩橋寸法を図ー 5 に示す。ここでは、最も電位差を小さくする塩橋の本 数を実験的に検討した。

飽和水酸化カルシウム水溶液(以下,飽和 CH 溶液) (非腐食部)と, 飽和 CH 溶液に NaCl (1.2, 2.0, 4.0kg/m³) を混入(腐食部)した2つの溶液中に鉄筋を設置して, 溶液間を Na₂SO₄ ゲルで作成した塩橋で繋ぎ, 腐食部・非 腐食部間を導線で導通させることで回路を形成させた。 この時,塩橋は最初1本入れ,24時間ごとに1本ずつ追 加して腐食部・非腐食部の電位差が変化しなくなるまで 続けた。1本追加ごとに1時間後、24時間後にテスター を用いて自然電位を測定した。

腐食部・非腐食部の自然電位の変化を図-6~図-8に 示す。図-6から NaCl 濃度 1.2kg/m³では, 塩橋 1本時点 での腐食部・非腐食部間の電位差は199mVとなった。こ こから塩橋を1本ずつ追加していくと、5本の時に電位 差は 53mV となり、5 本目以降ではほぼ同程度の電位差 となった。次に、図-7の NaCl 濃度 2.0kg/m³では、塩橋 5本目以降は90mV程度で推移した。さらに図-8のNaCl 濃度 4.0kg/m³では,5本目以降の電位差は 120mV で推移 した。これらの結果から、本研究の範囲内では塩橋を 5 本以上設置することで、可能な限り電位差を小さくでき ることが明らかとなった。以上から本研究では、使用す る塩橋の本数を5本としてかぶりコンクリート模擬試験,



塩橋本数 (本)



3 4 5 6 7

2

0 1

-500

腐食部・非腐食部間コンクリート模擬試験を検討した。 2.3.2 ミクロセル腐食からマクロセル腐食に変化した時

の腐食部、非腐食部の分極量

提案した実験系で、マクロセル腐食が生じていること を確認するため,表-1 に NaCl 濃度 1.2kg/m³ で腐食部 と非腐食部を塩橋、コンクリート厚さ4cm,8cmで回路 を形成した場合の、回路形成前から回路形成 24h 後の腐 食部・非腐食部の自然電位の変化量を示す。表-1から、 ミクロセル腐食からマクロセル腐食へと腐食形態が変化 することで、自然電位は腐食部で 4~20mV, 非腐食部で 139~197mV 卑化する結果となった。ここで、図-2の分 極曲線を見ると、理論的には腐食部の自然電位は、マク ロセル腐食に腐食形態が変化することで貴化すると考え られており、今回の結果とは異なる。この原因として、

腐食進行に伴い溶液中の溶存酸素濃度が低下したことが 挙げられる。ここで,鉄筋の自然電位(V)は,式(2)のネル ンストの式によってあらわされる。

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R}$$
(2)

ここに E^o:標準電極電位(V), R:気体定数(8.314J/mol·K), T:絶対温度(K), n:電子の係数(-), F:ファラデー定数 (96500C/mol), a:濃度(mol/L, o は酸化体, R は還元体) である。式(2)から,酸化体である溶存酸素濃度の濃度が 低下すると自然電位が卑化することが示される。

ここで、回路形成前の溶存酸素濃度と、回路形成 24h 後の溶存酸素濃度を表-2に示す。表-2から、腐食部・ 非腐食部間を塩橋で介した場合、回路形成前は溶存酸素 濃度が 8.9g/L であるのに対し、回路形成 24h 後は 5.69g/L となり、溶存酸素濃度は実験中の腐食進行により低下し ている。溶存酸素濃度の低下は、腐食部・非腐食部間 4cm, 8cm でも同様に得られた。この結果から、ミクロセル腐 食からマクロセル腐食へと腐食形態が変化した時、溶存 酸素が消費されたことで、腐食部の自然電位がわずかに 卑化したと考えられる。

腐食部・非腐食部間に流れるマクロセル電流を測定した。その結果、腐食部・非腐食部間が塩橋、4cm、8cmのマクロセル電流はそれぞれ122、118、78µAを示した。この結果から、本実験系でマクロセル腐食は再現できていると考えられる。また、本実験系で使用する模擬試験は、すべて溶液を用いた試験であるため、溶存酸素濃度の傾向は各模擬試験で同じであるといえる。しかし、溶存酸素濃度の変化量は腐食部・非腐食部間の要素によって変化しているため、かぶりコンクリートが電気化学測定結果に与える影響や、腐食部・非腐食部間コンクリートがマクロセル腐食に与える影響を正確に把握するため

表-1 ミクロセル腐食からマクロセル腐食に変化した時の自然電位の変化量

腐食部・非腐食部間	腐食部	非腐食部
要素		
塩橋	-10	-197
4cm	-20	-139
8cm	-4	-149

表-2 回路形成前後の腐食部の溶存酸素濃度の変化

測定時期	溶液中の溶存酸素濃度(g/L)		
腐食部・非腐食部	塩橋	4cm	8cm
間要素			
回路形成前	8.9	8.9	8.9
回路形成 24h 後	5.69	5.21	4.38

には,溶存酸素濃度の変化量も同程度に制御することが 望ましいと考えられ,今後の検討が必要である。今回は, 溶存酸素濃度による影響を無視して考察を進める。

2.4 実験水準,測定方法

2.4.1 実験水準

かぶりコンクリート模擬試験、腐食部・非腐食部間コ ンクリート模擬試験で,マクロセル腐食が生じやすい環 境を模擬するために、各モデルの腐食部、非腐食部に使 用する鉄筋の面積比を1:3とした⁶。鉄筋は, φ16mm の丸鋼 (SUM23) を用いた。また,鉄筋の成分を表-3 に 示した。各モデルの溶液は細孔溶液を模擬するため、飽 和 CH 溶液とし、腐食部のみに NaCl を 1.2, 2.0, 4.0kg/m³ 混入させた。また、コンクリート版の細孔溶液に含まれ る自由塩化物イオン濃度と溶液中に含まれる自由塩化物 イオン濃度の差による液間電位差の影響を排除するため, 腐食部のかぶりコンクリート模擬試験で使用するコンク リート版にも NaCl を混入した。ここで、セメントは塩 化物イオンを固定するため、溶液と同量の NaCl 濃度を 添加しても鉄筋腐食に影響を与える自由塩化物イオン濃 度が異なる。そこで本研究では、コンクリートの全塩化 物イオン濃度と自由塩化物イオン濃度の関係 ⁷を用いて, 溶液中とコンクリート中の自由塩化物イオン濃度が等し くなるように、コンクリートの製造時に混入させる NaCl 濃度を調整した。溶液中、コンクリート版それぞれに混 入させた NaCl 濃度,調整後の自由塩化物イオン濃度を 表-4 に示す。例えば、表-4 で、溶液中に 1.2kg/m³、コ ンクリート中に 3.41kg/m³の NaCl を添加することで、ど ちらも自由塩化物イオン濃度が 0.73kg/m³となる。かぶ りコンクリート模擬試験では、かぶりの厚さを 2cm、腐 食部・非腐食部間コンクリート模擬試験では、腐食部・ 非腐食部間コンクリート幅を4cm,8cmとした。

2.4.2 測定時期, 測定方法

2.3.1 の検討結果から,溶液間に設置する塩橋を5本 として,かぶりコンクリート模擬試験,腐食部・非腐食 部間コンクリート模擬試験を検討した。

かぶりコンクリート模擬試験,腐食部・非腐食部間コン クリート模擬試験のいずれの場合も,測定時期はマクロ セル回路を形成させてから 24 時間後(以下,回路形成 24h 後)とした。測定項目は,自然電位とマクロセル電 流とした。自然電位はテスター(入力抵抗 100MΩ)を用 いて測定した。照合電極には,銀塩化銀電極を使用した。 マクロセル電流は,腐食部・非腐食部間の導線と無抵抗 電流計を接続して測定した。

表-3 鉄筋の化学成分(%×100)

					'	
С	Mn	Р	S	Cu	Ni	Cr
8	103	7	32	11	6	22

混入させた NaCl 濃度(kg/m³)		自由 Cl⁻濃度
溶液中	コンクリート中	(kg/m³)
1.2	3.41	0.73
2.0	5.10	1.21
4.0	8.19	2.43







(かぶりなし)





測定方法は、かぶりコンクリート模擬試験は、図-9の ように、かぶりコンクリートを介して腐食部の鉄筋の自 然電位を測定した。その後、設置したかぶりコンクリー トを取り除き、図-10のようにかぶりコンクリートを介 さない状態での腐食部の自然電位を測定し、かぶりコン クリートを介した時の自然電位と、かぶりコンクリート を介さない時の自然電位の差からかぶりコンクリートに より生じる電位差を求めた。

一方,腐食部・非腐食部間コンクリート模擬試験は,図 -11のように,腐食部・非腐食部間にコンクリートを介

表-5 かぶりが自然電位に与える影響

NaCl 濃度 (kg/m³)	1.2		2.0		4.0	
測定箇所	腐食	非 腐 食	腐食	非 腐 食	腐食	非 腐 食
かぶりあり (ーmV vs.SSE)	344	240	363	247	366	261
かぶりなし (ーmV vs.SSE)	363	270	385	283	388	292
電位差(mV)	19	30	22	36	22	31

して腐食部の自然電位を測定した。その後,非腐食部に 対しても同様に自然電位を測定した。図-11のコンクリ ートで介した時の測定で得られた自然電位と図-10の 塩橋で介した時の自然電位を比較した。

3. 実験結果

3.1 かぶりコンクリートが自然電位に与える影響

表-5にNaCl濃度 1.2, 2.0, 4.0kg/m³での,かぶりコ ンクリートの有無によって生じる電位差を示す。電位差 は、回路形成 24h 後のかぶり 2cm の自然電位から,かぶ りなしの自然電位を差し引いた結果である。これらの結 果から、腐食部は非腐食部と比較して,かぶりコンクリ ートが電位差に与える影響が小さい。これは、腐食部に 含まれる塩化物イオンにより吸湿性のある塩化カルシウ ムが生成されたことが原因と考えられる。既往の研究⁴⁾ でも、かぶりコンクリートが塩化物イオンを含む場合, 自然電位の測定結果に及ぼす影響が小さくなることが報 告されており、同様な測定結果の傾向となった。

3.2 腐食部・非腐食部間コンクリートが自然電位に与え る影響

表-6に各 NaCl 濃度での回路形成 24h 後の腐食部・非 腐食部をコンクリート厚さ 8cm, 4cm, 塩橋で回路を形 成した時の腐食部・非腐食部の電位差を示す。腐食部・ 非腐食部間の要素として, NaCl 濃度 1.2, 4.0kg/m³では, 塩橋<4cm<8cm の順に, NaCl 濃度 2.0kg/m³では 4cm< 塩橋<8cm の順に電位差が大きくなった。この結果とな った原因として, 腐食部・非腐食部間のイオンの移動の しやすさが影響していると考えられる。

はじめに、イオンの移動度について着目する。一般に、 陽イオンと陰イオンの移動度の違いは電位差を生じさせ ることが知られている。これは、電位差が移動しやすい イオンの移動を妨げ、逆に移動しにくいイオンの移動を 助けることで、陽イオンと陰イオンの移動速度を同等と

表-6 腐食部・非腐食部間の要素が腐食部・非腐食 部の電位差に与える影響

非腐食一腐食(mV vs.SSE)			
NaCl 濃度	1.2	2.0	4.0
塩橋	54	105	95
4cm	92	92	113
8cm	116	152	224

表-8 移動度の影響把握試験

非腐食部一腐食部(mV vs.SSE)			
	Na ₂ SO₄ゲル CH ゲル		
回路形成 24h 後	54	117	

する役目を担っているためである ⁸。塩橋では, Na⁺と SO4²⁻がイオンの移動を担い, コンクリート中では, 主に Ca²⁺と OH⁻がイオンの移動を担っている ⁸。**表**-7 の各 イオンの移動度の値 ⁹から,塩橋よりもコンクリートの 方が陽イオンと陰イオンの移動度の差が大きいことが確 認できる。そのため, NaCl 濃度 1.2, 4.0kg/m³の測定結果 のように,腐食部・非腐食部間がコンクリートの場合の 方が,電位差が大きくなったと考えられる。

腐食部・非腐食部間の電位差が,陽イオンと陰イオン の移動度の差によることを確認するため,Na2SO4ゲルで 満たした塩橋とCHゲルで満たした塩橋を比較した。 同モル濃度(0.141mol/L)のNa2SO4とCHを用いてそれ ぞれ塩橋を作製し,図-3Aの溶液試験に設置した。この 時,腐食部にはNaClを1.2kg/m³混入させ,2.4.2と同様 に測定した。回路形成24h後の結果を表-8に示す。表 -8から腐食部・非腐食部間の電位差は,Na2SO4ゲルで 54mV,CHゲルで117mとなった。ここで,表-8から, Na⁺とSO4²⁻の移動度差が3.10×10⁻⁸m²/Vs,であるのに対 し,Ca²⁺とOHの移動度の差が14.33×10⁻⁸m²/Vsであるこ とが確認できる。この結果から,実験的にも陽イオンと 陰イオンの移動度の差が腐食部・非腐食部の電位差に影 響を与えていることが実験的に明らかとなった。

しかし, NaCl 濃度 2.0kg/m³では腐食部・非腐食部間の 電位差は 4cm<塩橋<8cm の順であり,イオンの移動度 だけでは,結果を説明できないことがわかる。移動のし やすさに影響を与える要因については今後さらなる検討 が必要である。

4. まとめ

(1) 塩橋を用いて、かぶりコンクリートが自然電位測定の測定誤差に与える影響と、腐食部・非腐食部間コンクリートがマクロセル腐食に与える影響を把握するための実験系を構築した。

表-7 各イオンの移動度(25℃水中)⁹⁾

陽イオンの	移動度	陰イオンの	移動度
種類	(m²/Vs)	種類	(m²/Vs)
Na⁺	5.19×10 ⁻⁸	SO42-	8.29×10 ⁻⁸
Ca ²⁺	6.17×10 ⁻⁸	OH-	20.5×10 ⁻⁸

- (2) かぶりコンクリートを介すことで、腐食部では19~
 22mV,非腐食部では30~36mVの電位差を生じる。
 塩化物イオンを含む場合、かぶりコンクリートが自然電位に与える影響が小さくなる。
- (3) 腐食部・非腐食部間に塩橋を用いて、イオンの移動 度が腐食部と非腐食部間の電位差に与える影響を検 討した結果、陽イオンと陰イオンの移動度の差が小 さい方が、電位差が小さくなることが分かった。

参考文献

- 日本コンクリート工学会:物理的解釈に基づく電気 化学測定手法の体系化に関する研究委員会,2015.9
- 独立行政法人土木研究所:塩害環境下にあるコンク リート中鉄筋のマクロセル腐食形成機構,2009.1
- 新波明宏,樋口正典,藤田学,辻幸和:かぶりコン クリートの性状が電気化学的鉄筋腐食測定法に及 ぼす影響,コンクリート工学年次論文集,Vol.29, No.2, pp.745-750,2007
- 4) 染谷望,加藤佳孝,星芳直,板垣昌幸:かぶりコンク リートの状況に応じた自然電位による鉄筋腐食の評 価手法の提案,コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2157-2162, 2016
- 5) 大堺利行,加納健司,桑畑進:ベーシック電気化学, 化学同人, p42, 2002
- 6) 村上拡, ナナヤッカラオミンダ, 加藤佳孝, 魚本健人: カソード領域がマクロセル腐食速度に及ぼす影響, 東京大学生産技術研究所, 研究速報 62 巻 4 号, 2010
- 7) 石田哲也, Ho Thi Lan Anh:非線形固定化モデルと濃 度依存型拡散則の連成による塩分浸透解析, コンク リート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.875-880, 2006
- 大堺利行,加納健司,桑畑進:ベーシック電気化学, 化学同人,p61,2002
- 野田稲吉:無機材料科学-I,標準応用科学講座 24, コロナ社,1997