第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250550

核电厂硼酸腐蚀混凝土微观结构和宏观性能的退化

荣 华[1]，耿 岩[1]，陶 钧[2]，周欣竹[3]，郑建军[3]

(1. 中冶建筑研究总院有限公司，北京 100088；2. 中国核工业集团公司运维技术有限公司，杭州 311215；
3. 浙江工业大学土木工程学院，杭州 310023)

摘 要：在核电厂运行过程中，硼酸溶液因意外发生泄漏并腐蚀混凝土结构，导致其宏观力学性能退化，深入研究该退化机理与规律对于准确评估核电站结构长期安全性与服役寿命具有至关重要的工程现实意义。采用试验测试与理论分析相结合的方法，系统研究了硼酸腐蚀环境下混凝土微观结构与宏观性能的退化。通过开展超声波速、质量损失率、轴心抗压强度损失率和劈裂抗拉强度损失率试验，获取了混凝土在硼酸环境下的性能演化数据。基于试验结果，定量分析了浸泡时间、硼酸浓度、温度和水胶比对混凝土性能退化的影响，并深入探讨了硼酸浓度、温度和水胶比之间的耦合效应。研究结果表明：随着硼酸浓度增加、温度升高以及水胶比增大，混凝土微观结构劣化程度加剧，宏观性能指标呈现加速下降趋势。基于试验数据，建立了混凝土质量损失率、轴心抗压强度损失率和劈裂抗拉强度损失率的预测模型，并应用这些模型对硼酸腐蚀环境下混凝土结构的使用寿命进行了评估。研究成果可为核电厂混凝土结构的耐久性评估提供理论依据和技术参考。

关键词：混凝土；硼酸溶液；微观结构；宏观性能；退化
中图分类号：TU502　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0754–14
网络出版时间：2026–01–23

核电厂乏燃料池的硼酸溶液时常发生泄漏，统计数据显示，仅 1960 年至 2000 年间美国核电厂就发生过 130 起泄漏事故，并给出一些反应堆典型泄漏源的分布[1, 2]。中国核电厂运行实践中也多次出现类似的泄漏事故。虽然现代核电厂普遍配备了在线泄漏监测系统，但受限于压水堆机组 12~18 月周期、持续 21~42 d 的大修窗口特性，混凝土结构的全面检测仍存在明显的滞后性。这种检测盲区导致泄漏往往难以及时发现，即便发现后也常因漏点定位困难而延误处理，致使硼酸溶液对混凝土产生渐进性腐蚀，显著降低结构耐久性，这一问题在防护措施不足的早期核电厂尤为突出[3]。因此，研究硼酸环境下混凝土微观结构和宏观性能的退化对核电厂混凝土结构耐久性评估具有重要的工程应用价值。

硼酸溶液泄漏作为反应堆冷却剂系统特有的工程问题，其对混凝土性能的影响尚未得到充分研究。现有试验研究表明，在新拌混凝土中加入硼酸溶液会通过包裹水泥颗粒显著延缓水泥水化进程[4-6]。超细水泥浆试验进一步证实，硼酸的加入不仅会降低硬化混凝土的抗压强度[7]，还会随浓度增加导致微观结构疏松化[8]，进而引起力学性能和耐久性的持续劣化[9, 10]。文献[11]的浸泡试验(180 d 周期，30 d 间隔测试)明确显示了硼酸溶液对混凝土弹性模量和抗压强度的负面影响。工程实测数据也佐证了这一结论，某核电站泄漏 8 a 后的检测结果显示混凝土强度较非腐蚀区降低了 15%[3]。

硼酸腐蚀混凝土研究存在 2 个不足：1) 试验数据严重匮乏，特别是关于温度和水胶比对混凝土腐蚀性能影响的定量研究鲜有报道；2) 现有理论模型多局限于试验数据的经验拟合，难以准确评估硼酸腐蚀环境中混凝土结构的使用寿命。因此，在试验和理论分析方面都需要进一步研究。

本研究在前人工作的基础上，通过系统的硼酸溶液浸泡试验，研究混凝土在硼酸腐蚀环境下的微观结构和宏观性能退化规律。重点考察浸泡时间、硼酸浓度、温度和水胶比对混凝土超声波速、质量

收稿日期：2025–07–14。　修订日期：2025–08–16。
基金项目：优秀青年科学基金资助项目(52222808)；国家自然科学基金资助项目(52178255，52278279)；北京市科技新星计划(20230484437)。
第一作者：荣 华(1985—)，女，博士，正高级工程师。
通信作者：耿 岩(1988—)，女，博士，高级工程师。

Received date: 2025–07–14.　**Revised date:** 2025–08–16.
First author: RONG Hua (1985–), female, Ph.D., Professor of Engineering.
E-mail: ronghua@cribc.com
Correspondent author: GENG Yan (1988–), female, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail: gengyan11@163.com

损失率、轴心抗压强度损失率和劈裂抗拉强度损失率的影响。基于试验数据，建立质量损失率和强度损失率模型，并定量评估各参数对混凝土结构使用寿命的影响。

1　实验

为研究硼酸腐蚀对混凝土微观结构和宏观性能的影响，试验采用以下材料制备混凝土试件：P·O 42.5 普通硅酸盐水泥，其化学组分和主要性能指标分别见表 1 和表 2；I 级粉煤灰，其化学组分见表 3；天然河砂(细骨料)；碎石(粗骨料)；拌合用水，其中，粗细骨料的尺寸分布遵循富勒曲线，最小粒径为 0.15 mm，最大粒径为 20 mm。

针对核电厂典型混凝土结构，选取水胶比分别为 0.35 和 0.45 2 组配合比进行对比研究，骨料体积率为 68%，粉煤灰掺量为 20%，具体配合比如表 4 所示。试验结果表明：当水胶比为 0.35 时，混凝土 28 d 的轴心抗压强度为 42.42 MPa，弹性模量为 34.60 GPa；当水胶比增至 0.45 时，相应指标则分别降至 33.08 MPa 和 33.15 GPa。

表 1　水泥化学组分

Table 1　Chemical composition of cement　　*w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	L.O.I
21.24	5.95	3.15	61.43	3.78	2.22	2.21

w is the mass fraction.

表 2　水泥的主要性能指标

Table 2　Main performance indexes of cement

Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
186	325	5.0	8.2	21.2	48.3

表 3　粉煤灰化学组分

Table 3　Chemical composition of fly ash　　*w*/%

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	TiO_2	K_2O	MgO
51.25	30.47	6.48	4.66	1.55	1.19	0.97	0.66

表 4　混凝土配合比

Table 4　Mix proportions of concrete

Water/binder ratio	Cement/(kg·m^{-3})	Fly ash/(kg·m^{-3})	Water/(kg·m^{-3})	Fine aggregate/(kg·m^{-3})	Coarse aggregate/(kg·m^{-3})
0.35	354.6	88.6	155.3	743.6	1005.1
0.45	310.0	77.5	174.4	743.6	1005.1

混凝土质量损失率和超声波速试验各需试件 312 个，轴心抗压强度损失率和劈裂抗拉强度损失率试验各需试件 432 个，试件总数为 1488 个。由于试件数量庞大，养护及硼酸溶液浸泡均需占用较大空间。为合理控制试验规模，依据相关试验方法标准[12, 13]，优先采用小型非标准试件进行试验。为此，试验制备了 3 种规格的混凝土试件，尺寸分别为 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm、100 mm×100 mm×100 mm 和 100 mm×100 mm×300 mm。第 1 种规格的试件用于质量损失率测试，主要目的包括：1) 量化硼酸溶液溶解混凝土内部水化产物(如氢氧化钙)导致的材料流失及腐蚀引起的表面剥落，直接或间接反映腐蚀造成的质量损失，表征混凝土微观结构的损失程度；2) 通过获取的质量损失数据，可建立质量损失率–时间预测模型，为评估硼酸溶液环境中混凝土结构的使用寿命提供依据。第 2 种规格的试件用于超声波速和劈裂抗拉强度损失率测试，其中：超声波速测试的目的是通过监测超声波速的变化间接获得硼酸溶液腐蚀对混凝土内部结构造成损伤程度的信息，劈裂抗拉强度损失率测试不仅表征硼酸溶液腐蚀对强度的影响，而且为混凝土耐久性评估建立强度损失率–时间关系模型。第 3 种规格的试件用于轴心抗压强度损失率测试，其目的与劈裂抗拉强度损失率测试类似。试件成型 48 h 后拆模，随后置于标准养护室中进行 28 d 标准养护。

试件完成养护后，置于不同温度和浓度的硼酸溶液中进行浸泡试验。每个试件底部采用 2 根高度为 10 mm 的木条支撑，确保试件上表面距液面高度不小于 100 mm，硼酸溶液与试件总体积比控制在 5:1。试验设置 2 种溶液温度(T)：20 ℃ (模拟室温环境)和 60 ℃ (模拟冷却阶段工作温度)；3 种硼酸浓度(c)：0 (纯水对照组)、2.5×10^{-3} (正常运行浓度)和 1.8×10^{-2} (蒸发浓缩浓度)。需要说明的是，若硼酸溶液泄漏一段时间后终止，根据文献[14]的实验研究，硼酸溶液约需 3 周时间通过蒸发作用达到蒸发浓缩浓度。鉴于耐久性评估的时间尺度(通常以年计)远长于蒸发周期，为保守考虑，在评估中采用分段固定浓度假设：泄漏持续阶段取 2.5×10^{-3}，终止后阶段取 1.8×10^{-2}。此简化方法未考虑蒸发过程中的浓度动态变化，使得分析结果具有一定的安全裕度。采用符号 S、i、j、k 表示不同浸泡条件下的混凝土试件，其中：i=1，2(对应水胶比 0.35 和 0.45)；j=1，2(对应温度 20 ℃和 60 ℃)；k=0，1，2 (对应硼酸浓度 0、2.5×10^{-3}、1.8×10^{-2})。例如，S121 表示在 60 ℃、2.5×10^{-3} 硼酸溶液中浸泡的水胶

比 0.35 试件。在后续分析中，k=0 组的轴心抗压强度和劈裂抗拉强度测试值将作为基准值用于计算强度损失率。浸泡试验从初期时刻开始，每隔 30 d，针对超声波速、质量损失率、轴心抗压强度损失率和劈裂抗拉强度损失率测试项目，从各配合比的不同温度及浓度硼酸溶液中各取 3 个平行试件进行测定。当测试数据的最大值、中间值和最小值之差满足相关规范[12, 13]要求时，取该 3 个试件测试结果的算术平均值作为该组试件对应性能指标的测试值。整个试验周期持续 360 d，在整个试件浸泡过程中，采用甘露醇强化法[15]每周监测一次硼酸溶液浓度，当浓度低于设计浓度的 95%时立即更换溶液。

混凝土超声波速主要取决于材料的密实度和弹性模量[16]，对于浸泡在硼酸溶液中的试件，腐蚀从暴露面向内部逐渐发展，且孔溶液的 pH 值沿深度方向呈递增趋势。现有研究表明[17, 18]：当 pH 值>11 时，硼酸溶液与氢氧化钙反应主要生成偏硼酸钙晶体，一方面堵塞部分孔隙提高材料的密实度和弹性模量，另一方面孔隙空间内晶体持续生成诱发膨胀应力，产生微裂缝，降低材料的密实度和弹性模量；当 pH 值<11时，主要生成不稳定的多硼酸钙，其分解导致钙离子溶出，增大孔隙率，降低材料的密实度和弹性模量，这些微观结构变化可通过超声波速 u(Sijk, t)测试结果直接表征。混凝土质量损失率 Δm(Sijk, t)通过测定硼酸溶液浸泡前后试件干重的变化来评价。

$$\Delta m(\mathrm{S}ijk,t)=\frac{[m(\mathrm{S}ijk,0)-m(\mathrm{S}ijk,t)]}{m(\mathrm{S}ijk,0)}\times 100\% \quad (1)$$

式中：m(Sijk, t)为试件 Sijk 浸泡硼酸溶液 t 时间后的绝干质量。而混凝土轴心抗压强度损失率 Δf_c(Sijk, t)和劈裂抗拉强度损失率 Δf_{ts}(Sijk, t)的计算公式见式(2)和式(3)。

$$\Delta f_c(\mathrm{S}ijk,t)=\frac{[f_c(\mathrm{S}ij0,t)-f_c(\mathrm{S}ijk,t)]}{f_c(\mathrm{S}ij0,t)}\times 100\% \quad (2)$$

$$\Delta f_{ts}(\mathrm{S}ijk,t)=\frac{[f_{ts}(\mathrm{S}ij0,t)-f_{ts}(\mathrm{S}ijk,t)]}{f_{ts}(\mathrm{S}ij0,t)}\times 100\% \quad (3)$$

式中：f_c(Sijk, t)和 f_{ts}(Sijk, t)分别为试件 Sijk 浸泡于硼酸溶液 t 时刻后的轴心抗压强度和劈裂抗拉强度。

2 结果与讨论

2.1 超声波速

混凝土超声波速测试结果如图 1 所示。由图 1 可见，对于特定硼酸浓度工况，各曲线变化规律具有相似性。在浸泡初期(0~90 d)，超声波速保持相对稳定。这是由于此阶段混凝土内部仍维持较高的 pH 值环境，硼酸溶液与氢氧化钙反应主要生成偏硼酸钙[17, 18]，产生双重效应：一方面偏硼酸钙晶体填充部分孔隙提高密实度；另一方面偏硼酸钙晶体在受限孔空间内持续生成会产生膨胀应力，诱发微裂缝的形成，两者部分抵消导致超声波速基本保持稳定。当浸泡时间超过 90 d 后，超声波速呈现持续下降趋势，这反映了混凝土在硼酸腐蚀作用下内部孔隙率增加、缺陷扩展及微裂纹发展的损伤积累过程。图 2 展示了试件在 60 ℃、1.8×10^{-2} 硼酸溶液中浸泡 240 d 后腐蚀区与非腐蚀区微观结构的对比。由图 2 可见，相较于非腐蚀区，腐蚀区呈现孔隙率增加和微裂纹发育特征。

为系统分析硼酸浓度、温度和水胶比对超声波速的影响，选取浸泡360 d的试验数据进行分析。考虑到不同水胶比混凝土的初始超声波速存在差异，本研究采用超声波速相对值进行归一化处理以实现统一评价。定义超声波速相对值 u_r(Sijk, t)为式(4)。

$$u_r(\mathrm{S}ijk,t)=\frac{u(\mathrm{S}ijk,t)-u(\mathrm{S}ijk,0)}{u(\mathrm{S}ijk,0)} \quad (4)$$

式中：μ(Sijk, t)为试件 Sijk 浸泡于硼酸溶液 t 时刻后的超声波速。

试验结果表明：当硼酸浓度由 2.5×10^{-3} 增至 1.8×10^{-2} 时，超声波速相对值平均降低 57.41%；当温度从 20 ℃升至 60 ℃时，波速相对值平均下降 111.46%；当水胶比由 0.35 提高到 0.45 时，波速相对值平均减小 15.49%。

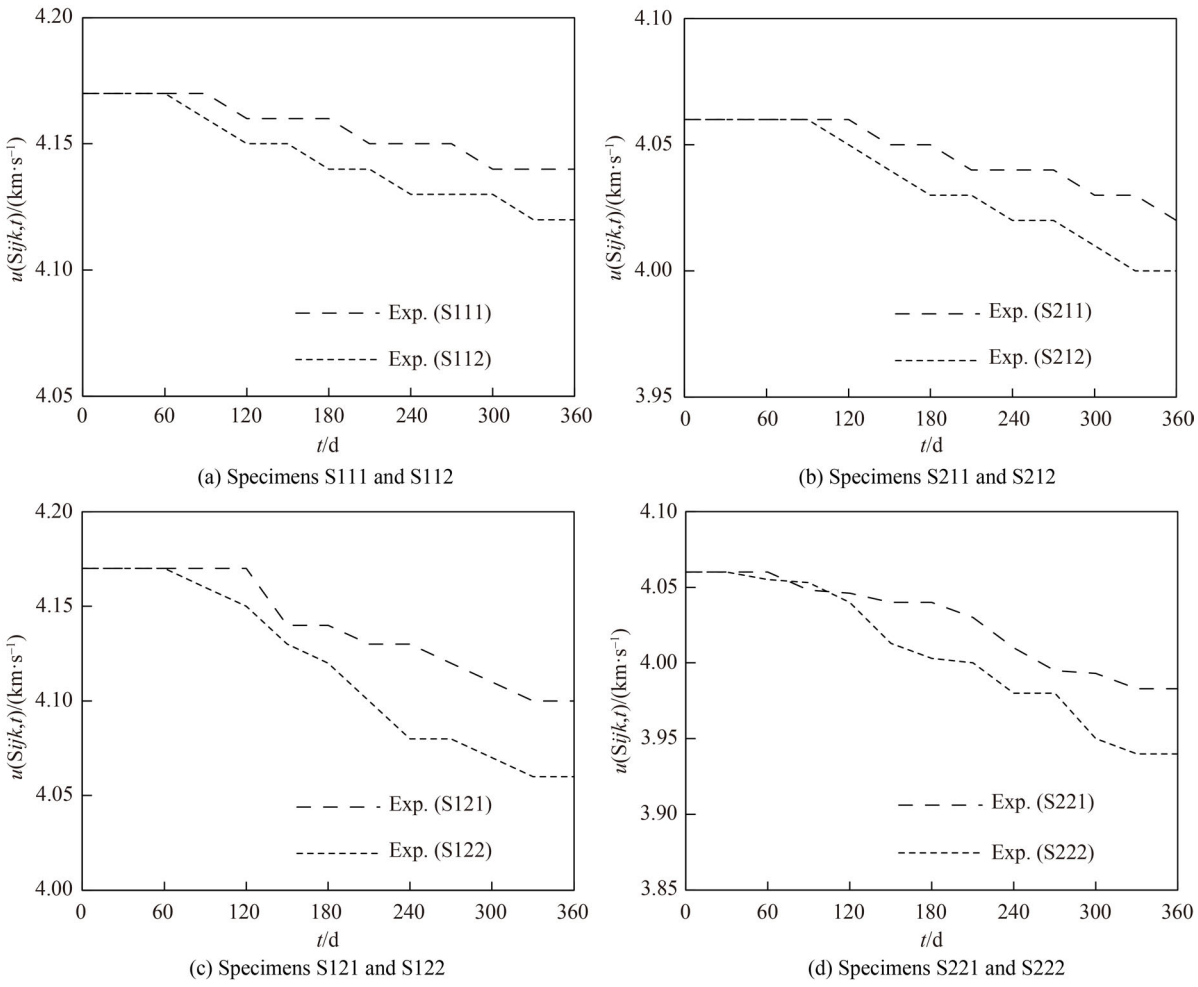
为评估硼酸浓度、温度和水胶比之间的两两耦合效应，本研究选取超声波速、质量损失率、轴心抗压强度损失率及劈裂抗拉强度损失率作为因变量 z，并将其中任意 2 个影响因素作为自变量 x 和 y。鉴于当前试验样本量有限，为初步分析变量间的耦合效应，采用双线性函数模型表征 z 与 x、y 之间的定量关系。

$$z=\beta_0+\beta_1x+\beta_2y+\beta_3xy \quad (5)$$

式中：β_0、β_1、β_2、β_4 为待定系数。将 4 点(x_1,y_1)、(x_1,y_2)、(x_2,y_1)、(x_2,y_2)处的测试值 z_1、z_2、z_3、z_4 代入方程(5)。

$$\begin{cases}\beta_0+\beta_1x_1+\beta_2y_1+\beta_3x_1y_1=z_1\\ \beta_0+\beta_1x_1+\beta_2y_2+\beta_3x_1y_2=z_2\\ \beta_0+\beta_1x_2+\beta_2y_1+\beta_3x_2y_1=z_3\\ \beta_0+\beta_1x_2+\beta_2y_2+\beta_3x_2y_2=z_4\end{cases} \quad (6)$$

求解方程组(6)得到 β_0、β_1、β_2、β_3，则 x 与 y 之间的耦合效应强度 ρ_c 为式(7)。



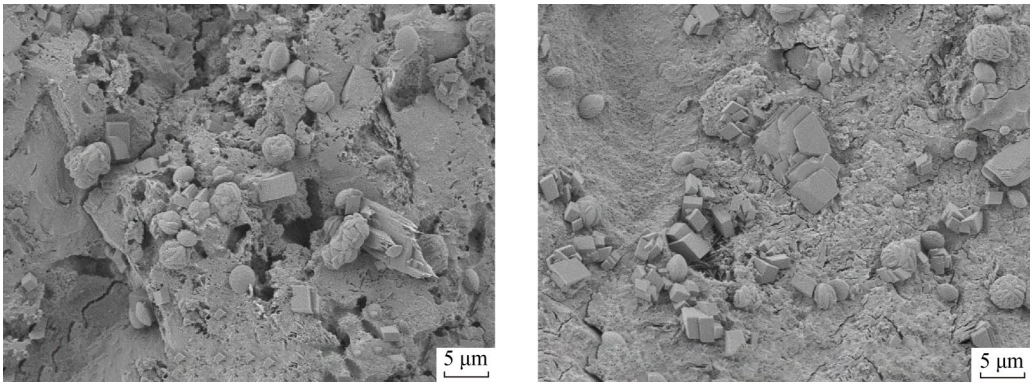
(a) Specimens S111 and S112　(b) Specimens S211 and S212

(c) Specimens S121 and S122　(d) Specimens S221 and S222

u(S*ijk*, *t*) is the ultrasonic pulse velocity of the specimen S*ijk* at time *t*; Exp. (S111) is the experimental value of the specimen S*ijk*.

图 1　超声波速与浸泡时间的关系

Fig. 1　Relationships between ultrasonic pulse velocity and immersion time



(a) Corroded zone　(b) Non-corroded zone

图 2　腐蚀区与非腐蚀区的微观结构对比

Fig. 2　Comparison of microstructures in corroded and non-corroded zones

$$\rho_c = \frac{|\beta_3|}{\max(|\beta_1|,|\beta_2|)} \times 100\% \tag{7}$$

式中：$\max(|\beta_1|,|\beta_2|)$ 为主要影响因素；$|\beta_3|$ 表征两因素间的交互作用强度。

目前尚未看到有关水泥基材料耦合效应强度的分级标准。本研究基于试验数据，将耦合效应强度按以下标准分级：$\rho_c \leqslant 5\%$ 定义为弱耦合，$5\% < \rho_c < 15\%$ 为中耦合，$\rho_c \geqslant 15\%$ 为强耦合。计算结果表明：硼酸浓度–温度、温度–水胶比、水胶比–硼酸浓度的耦合效应强度分别为 0.000 28%、

1.000 00%、0.006 70%。据此判定，这 3 个参数相互作用均属于弱耦合范畴，表明在本研究试验参数范围内，硼酸浓度、温度和水胶比对超声波速的影响主要取决于各因素的独立效应，参数间的交互作用可忽略不计。

鉴于浸泡初期(0~90 d)超声波速保持稳定，本研究对 90~360 d 期间的超声波速数据进行线性回归分析。如表 5 所示，所得拟合曲线的斜率 k_u 定量表征超声波速随时间的变化速率，k_u 为负值表示超声波速随浸泡时间延长呈递减趋势。因此，该斜率可在一定程度上反映混凝土微观结构的劣化速率。表 5 数据表明，拟合曲线斜率随硼酸浓度和温度的升高及水胶比的增大而减小。这一现象主要归因于：硼酸浓度的增加会加速孔溶液 pH 值下降，促进钙离子溶出；温度升高和水胶比增大均能增大钙离子的溶出速率，从而加速腐蚀进程。数据分析显示：当硼酸浓度由 2.5×10^{-3} 增至 1.8×10^{-2} 时，曲线斜率平均降低 45.36%；当温度从 20 ℃升高至 60 ℃时，曲线斜率平均下降 134.37%；当水胶比自 0.35 提升至 0.45 时，曲线斜率平均减小 25.98%。基于上述双因素耦合效应分析方法，计算得到硼酸浓度–温度、温度–水胶比、水胶比–硼酸浓度的耦合效应强度依次为 0.004 000%、0.045 000%、0.000 021%。根据耦合强度分级标准，它们之间的相互作用均表现为弱耦合特征。

表 5 超声波速-浸泡时间曲线的斜率

Table 5 Slopes of ultrasonic pulse velocity-immersion time curves

Specimen	k_u/(km·s^{-1}·d^{-1})
S111	-1.091×10^{-4}
S112	-1.434×10^{-4}
S211	-1.414×10^{-4}
S212	-2.182×10^{-4}
S121	-2.687×10^{-4}
S122	-3.980×10^{-4}
S221	-2.990×10^{-4}
S222	-4.412×10^{-4}

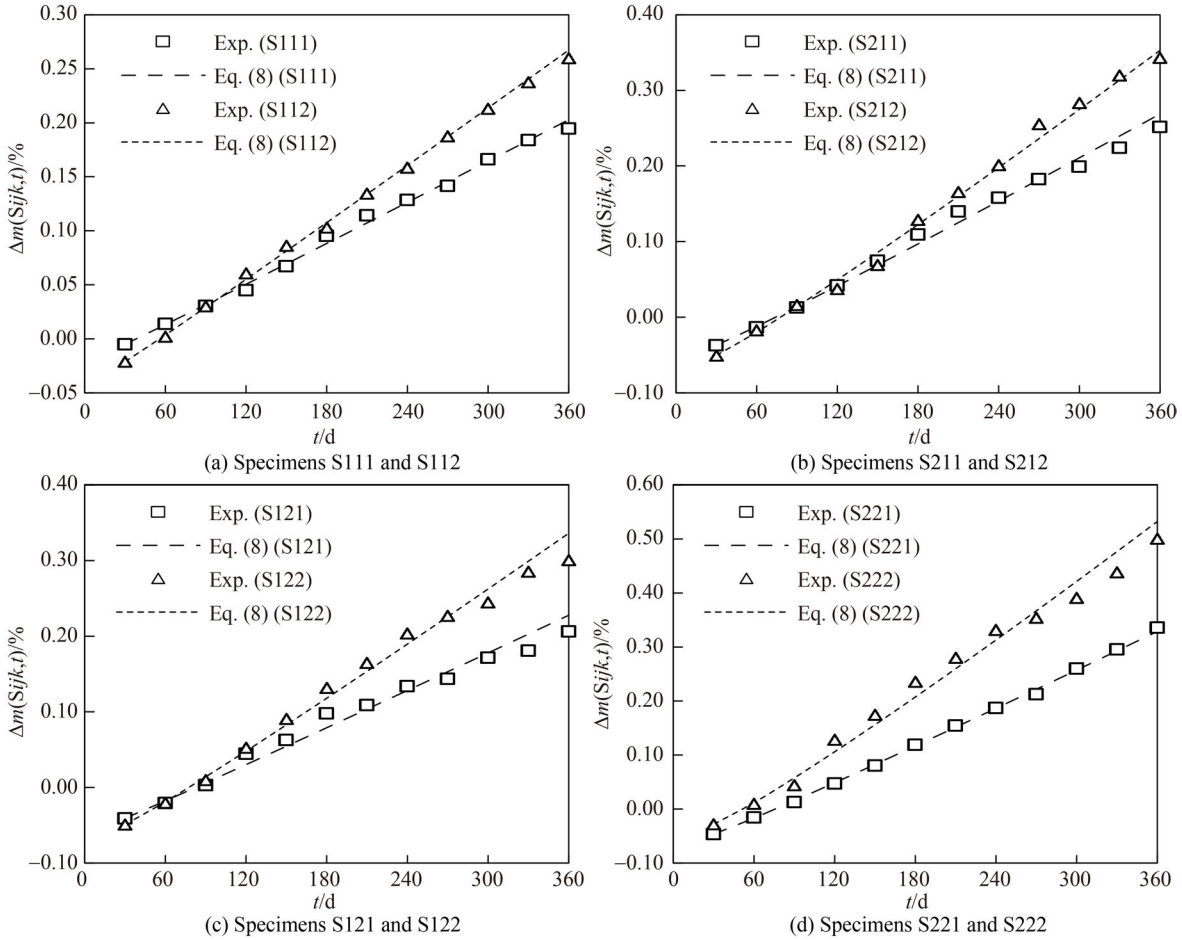
k_u is the slope of the ultrasonic pulse curve.

2.2 质量损失率

混凝土质量损失率的测试结果如图3所示。由图3可见，在浸泡初期(0~90 d)，试件质量损失率呈现负增长现象；当浸泡时间超过 90 d 后，质量损失率转为正值，并随着浸泡时间的延长呈单调递增趋势。

硼酸溶液浸泡试件在暴露面附近形成腐蚀区，且孔溶液 pH 值沿深度方向呈梯度上升分布。当暴露面内侧孔溶液 pH 值>11，腐蚀区内硼酸溶液与氢氧化钙反应主要生成偏硼酸钙晶体[17–18]，一方面晶体填充部分孔隙提高混凝土的密实度和强度，另一方面晶体在受限孔隙空间内持续生成会产生膨胀应力，诱发微裂缝的形成，两者部分抵消，对混凝土密实度和强度的影响不明显，此现象定义为部分腐蚀。这时整个腐蚀区均具有部分腐蚀特征，且腐蚀前沿与暴露面保持平行，如图 4a 所示。随着腐蚀的发展，当暴露面内侧孔溶液 pH 值降至 11 以下时，腐蚀区内将形成以 pH 值=11 为界面的分区现象，如图 4b 所示。该界面将腐蚀区分为 2 个特征部分：靠近混凝土内部区域(pH 值>11)仍保持部分腐蚀特征；临近暴露面区域(pH 值<11)则发生显著不同的腐蚀机制，在这个区域里，硼酸与氢氧化钙反应主要生成不稳定的多硼酸钙[17–18]，其分解致使钙离子溶出，导致该区域的密实度和强度显著降低，此区域定义为完全腐蚀区。完全腐蚀区的形成对混凝土宏观性能产生劣化影响。然而，当前关于硼酸腐蚀混凝土仍存在以下局限：试验数据积累不足，难以准确界定部分腐蚀区与完全腐蚀区的空间分布；现有文献普遍将腐蚀区作为整体进行研究[19]。基于上述分析可以判断：在浸泡初期(0~90 d)，暴露面附近尚未形成完全腐蚀区，偏硼酸钙晶体的填充效应占主导，混凝土的密实度和强度略有上升；当浸泡时间超过 90 d 后，随着完全腐蚀区的形成和发展，混凝土的密实度和强度呈现持续下降趋势。

图 3 也表明，在相同浸泡时间条件下，质量损失率受硼酸浓度、温度和水胶比的影响。为降低试验数据离散性的影响，本研究以 90 d 浸泡数据为基准，通过线性回归分析获取 90~360 d 期间质量损失率的最佳拟合斜率。该斜率的物理意义明确，表征试件浸泡 90~360 d 期间单位时间内的平均质量损失增量，可作为定量评价上述 3 个因素对腐蚀速率影响程度的有效指标。试验结果表明：当硼酸浓度由 2.5×10^{-3} 增至 1.8×10^{-2} 时，质量损失率拟合斜率平均增加 41.49%；当温度自 20 ℃升至 60 ℃时，拟合斜率平均提升 31.92%；当水胶比从 0.35 提高到 0.45 时，拟合斜率平均增长 46.54%，这表明硼酸浓度、温度与水胶比均与质量损失率呈正相关关系，其机理可解释为：高浓度硼酸会加速孔溶液 pH 值下降，促进钙离子分解；温度升高和水胶比增大均能提高孔溶液中钙离子的溶出速率。基于前述双因素耦合效应分析方法，计算结果表明：硼酸浓度–温度、温度–水胶比以及水胶比–硼酸浓度的耦合效应强度分别为 0.0067%、1.4000%和 0.0032%。因此，它们均属于弱耦合范畴。



Δ*m*(S*ijk*, *t*) is the mass loss rate of the specimen S*ijk* at time *t*; Eq. (8) (S111) is the fitted value calculated from Eq. (8).

图 3　质量损失率随浸泡时间的变化

Fig. 3　Variations of mass loss rate with immersion time

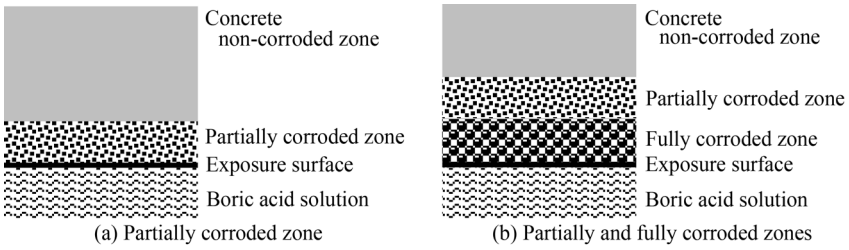


图 4　由硼酸溶液引起的腐蚀区

Fig. 4　Corroded zone caused by boric acid solution

为建立基于质量损失率的混凝土使用寿命预测模型，需构建质量损失率随时间变化的数学模型。以图 3 试验数据为基础，选取浸泡 30 d 为初始时间，Δ*m*(S*ijk*, *t*)方程可写作式(8)。

$$\Delta m(\mathrm{S}ijk,t)=\Delta m(\mathrm{S}ijk,30)+\frac{1-\Delta m(\mathrm{S}ijk,30)}{1+a(t-30)^{b}},\ t\geqslant 30\ \mathrm{d} \tag{8}$$

式中：*a* 和 *b* 为待定参数，且 *a*>0，*b*<0。该方程具有 2 个特性：满足初始条件；当 *t* 趋向于无穷大时，$\Delta m(\mathrm{S}ijk,t)$ 趋向于 1，表征混凝土达到破坏状态。基于图 3 的试验数据，采用最小平方法拟合获得各工况下的 *a* 值和 *b* 值，如表 6 所示。图 3 同时展示了模型预测曲线与试验数据的对比结果，可见两者吻合良好，各工况的相关系数均超过 0.992 0。

表 6　各混凝土试件的 *a* 和 *b* 值

Table 6　Values of *a* and *b* of various concrete specimens

Specimen	a/d^{-b}	*b*
S111	1.749×10^{5}	−1.017
S112	1.319×10^{5}	−1.025
S211	1.430×10^{5}	−1.049
S212	1.268×10^{5}	−1.076
S121	1.426×10^{5}	−1.026
S122	1.223×10^{5}	−1.062
S221	1.225×10^{5}	−1.058
S222	1.063×10^{5}	−1.103

基于式(8)的质量损失率模型，可评估硼酸腐蚀环境下混凝土结构的使用寿命，计算结果如图 5 所示。根据 ASTM 标准[20]，以 5%质量损失率作为耐久性极限状态阈值，计算得到各试件的使用寿命如下：S111 为21.76 a，S112 为15.48 a，S211 为13.77 a，S212 为 9.99 a，S121 为 16.61 a，S122 为 10.75 a，S221 为 10.46 a，S222 为 6.97 a。因此，在 20 ℃和 60 ℃环境下，当硼酸浓度由 2.5×10^{-3} 增至 1.8×10^{-2} 时，试件的使用寿命分别缩短 28.16%和 34.32%；在 2.5×10^{-3} 和 1.8×10^{-2} 硼酸溶液中，当温度从 20 ℃升至 60 ℃时，试件的使用寿命分别降低 23.85%和 30.39%；当水胶比从 0.35 提高至 0.45 时，试件的使用寿命下降 36.09%。

2.3 轴心抗压强度损失率

混凝土轴心抗压强度损失率的测试结果如图 6 所示。由图 6 可见，轴心抗压强度损失率变化与质量损失率呈现相似趋势：在浸泡初期(0~90 d)，轴心抗压强度损失率出现负值；当浸泡超过 90 d 后，轴心抗压强度损失率转为正值并随着时间的延长呈持续增长趋势。在相同浸泡时间条件下，混凝土轴心抗压强度损失率显著受硼酸浓度、温度和水胶比的影响。基于与质量损失率分析相同的方法，本研究采用最佳拟合斜率来定量评估这些因素的影响程度。试验数据显示：当硼酸浓度从 2.5×10^{-3} 提升至 1.8×10^{-2} 时，拟合斜率平均增大了 41.13%；当温度由 20 ℃升高至 60 ℃导致拟合斜率平均增长 34.92%；而水胶比从 0.35 增至 0.45 则使拟合斜率平均提升 49.47%，表明混凝土轴心抗压强度损失率与硼酸浓度、温度以及水胶比呈正相关关系。基于前述双因素耦合效应评价方法的分析结果表明，硼酸浓度–温度、温度–水胶比、水胶比–硼酸浓度的耦合效应强度分别为 0.006 200%、0.850 000%、0.000 031%。因此，它们也均属于弱耦合范畴。

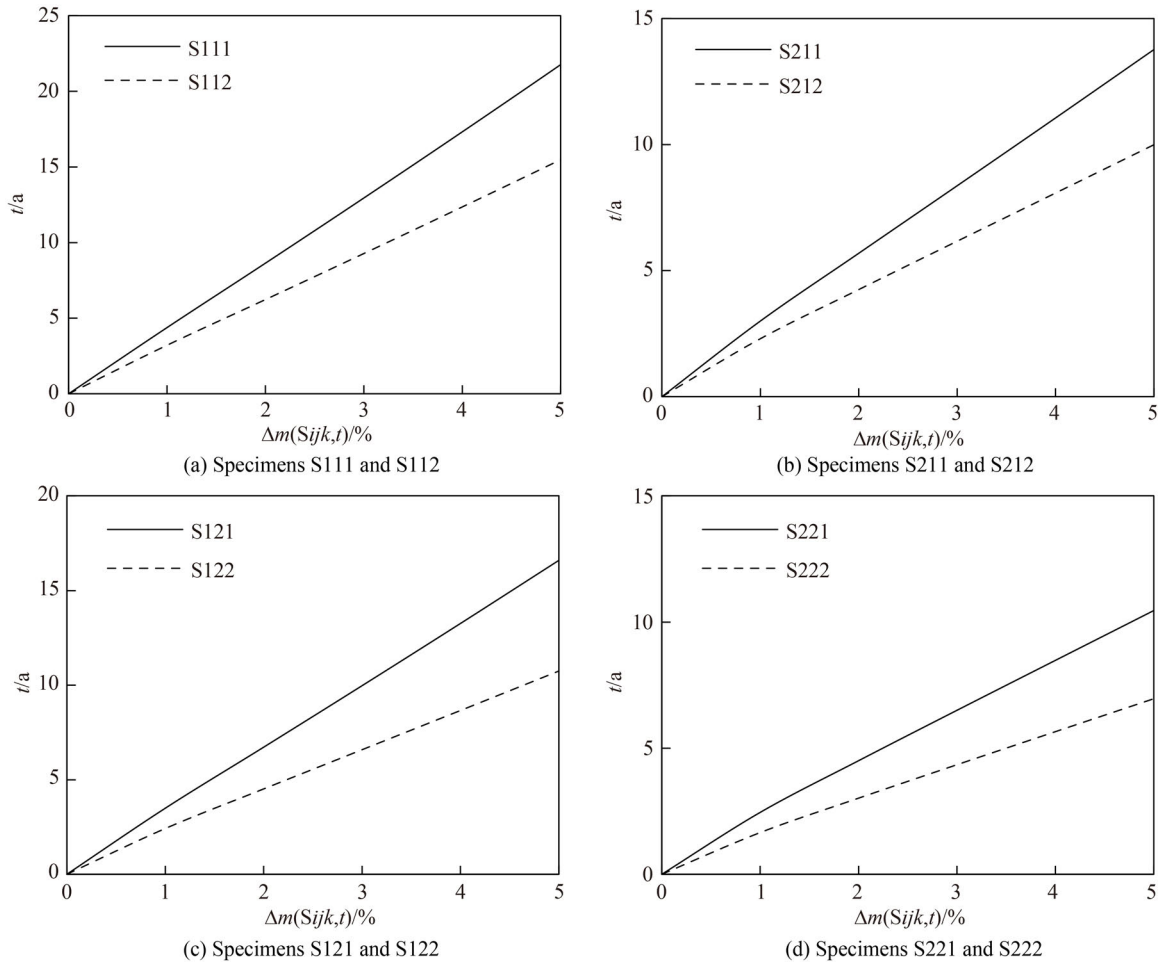
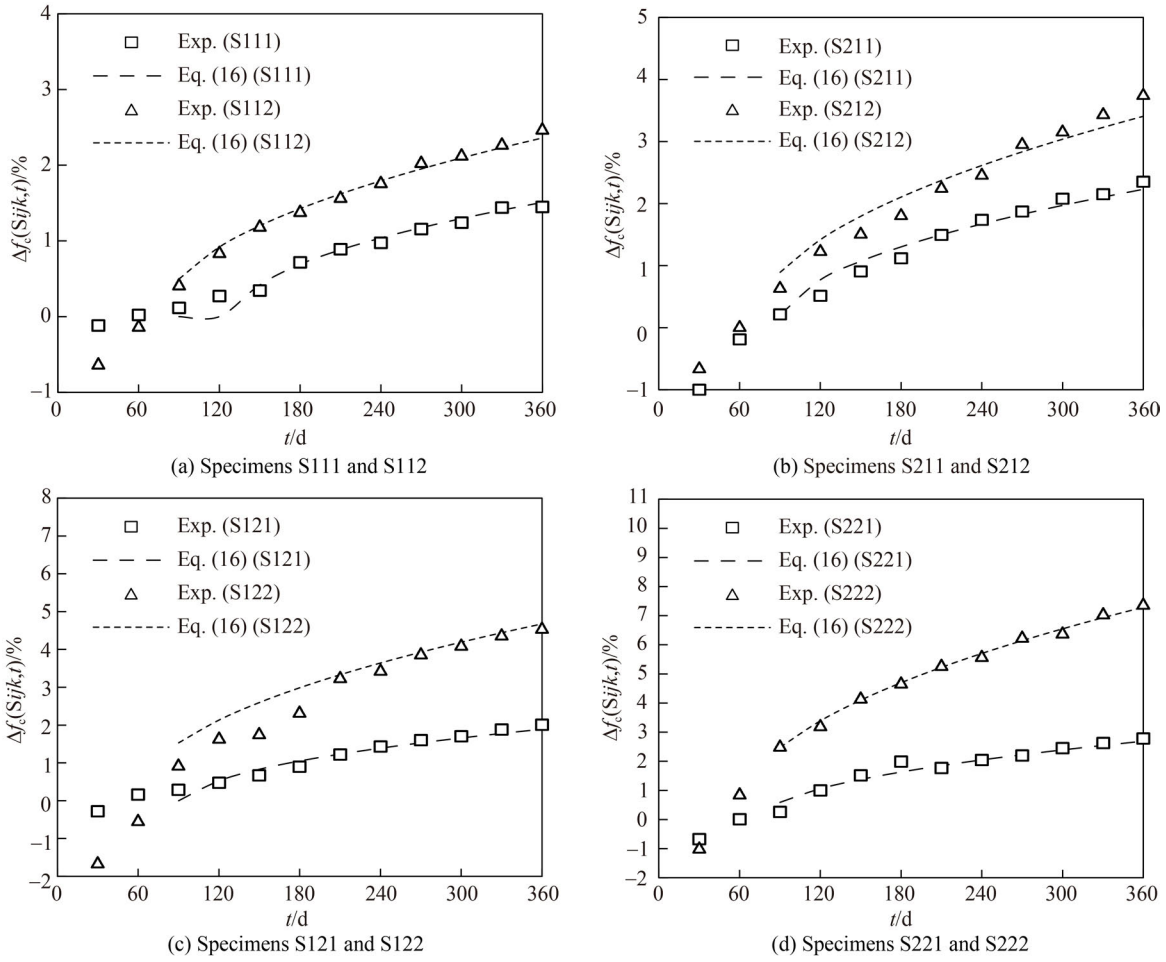


图 5 混凝土使用寿命与质量损失率的关系

Fig. 5 Relationships between service life and mass loss rate of concrete



$\Delta f_c(Sijk, t)$ is the axial compressive strength loss rate of specimen S*ijk* at time *t*; Eq. (16) (S111) is the fitted value calculated from Eq. (16).

图 6　轴心抗压强度损失率随浸泡时间的变化

Fig. 6　Variations of axial compressive strength loss rate with immersion time

为建立基于轴心抗压强度损失率的混凝土结构使用寿命评估方法，需构建相应的强度损失率预测模型。对于截面尺寸为 100 mm×100 mm 的试件 S*ijk*，设其在 *t* 时刻的腐蚀深度为 $h(Sijk, t)$。根据 Rong 等[19]的试验结果，$h(Sijk, t)$可表示为式(9)。

$$h(Sijk,t)=\begin{cases}0, & t<(h_0/\alpha)^2\\ \alpha\sqrt{t}-h_0, & t\geqslant(h_0/\alpha)^2\end{cases} \tag{9}$$

式中：α为腐蚀率；h_0为参数，分别如表 7 所示[19]。

基于上述腐蚀深度模型，硼酸侵蚀作用下混凝土横截面可分为 2 个特征区域(图 7)：外缘的环形腐蚀区和中心的正方形非腐蚀区。为定量表征腐蚀损伤程度，引入腐蚀损伤变量 ω，其定义为环形腐蚀区面积与试件总横截面积之比。

$$\omega=\frac{4\times h(Sijk,t)\times[100-h(Sijk,t)]}{100\times100} \tag{10}$$

由于硼酸属于弱酸，其对混凝土的腐蚀具有渐进性特征，而且 $h(Sijk,t)\ll 100$ mm，因此，腐蚀损伤变量 ω 始终维持较小量级。基于此，可将轴心抗压强度 $f_c(Sijk, t)$表示为关于损伤标量 ω 的泰勒展开式。

表 7　各混凝土试件的 α 和 h_0 值

Table 7　Values of α and h_0 of various concrete specimens

Specimen	α/(mm·d$^{-0.5}$)	h_0/mm
S111	5.804×10^{-2}	0.5734
S112	6.703×10^{-2}	0.4496
S211	6.754×10^{-2}	0.5017
S212	9.577×10^{-2}	0.6335
S121	5.937×10^{-2}	0.4796
S122	1.251×10^{-1}	0.7385
S221	7.441×10^{-2}	0.4984
S222	1.762×10^{-1}	0.8308

$$f_c(Sijk,t)=f_c(Sijk,t)\big|_{\omega=0}+\left.\frac{\partial f_c(Sijk,t)}{\partial\omega}\right|_{\omega=0}\omega+\cdots$$
$$\approx f_c(Sijk,t)\big|_{\omega=0}+\left.\frac{\partial f_c(Sijk,t)}{\partial\omega}\right|_{\omega=0}\omega \tag{11}$$

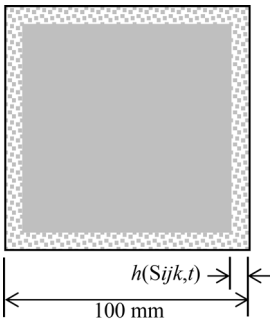


图 7 硼酸腐蚀混凝土试件的横截面

Fig. 7 Cross section of boric acid-corroded concrete specimen

ω=0 表示混凝土未受硼酸溶液腐蚀(即硼酸浓度为 0)，其力学性能可视为基准状态。

$$f_c(Sijk,t)\big|_{\omega=0} = f_c(Sij0,t) \tag{12}$$

ω=1 表示混凝土截面完全被硼酸溶液腐蚀，定义其剩余轴心抗压强度与未腐蚀混凝土轴心抗压强度之比为 $\bar{\beta}_1$，代入式(11)可得式(13)。

$$\left.\frac{\partial f_c(Sijk,t)}{\partial \omega}\right|_{\omega=0} = -(1-\bar{\beta}_1)\times f_c(Sij0,t) \tag{13}$$

再将式(12)和式(13)代入式(11)得到式(14)。

$$f_c(Sijk,t) = [1-(1-\bar{\beta}_1)\times\omega]\times f_c(Sij0,t) \tag{14}$$

式(2)定义的轴心抗压强度损失率为：

$$\Delta f_c(Sijk,t) = (1-\bar{\beta}_1)\times\omega\times 100\% \tag{15}$$

式(15)与线性叠加纤维模型类似[21]。

在确定式(15)中的关键参数 $\bar{\beta}_1$ 值时，选取图 6 中浸泡时间超过 90 d 的试验数据进行拟合分析。针对每种试件类型和腐蚀条件，通过最小平方法对试验数据进行拟合，最终获得的 $\bar{\beta}_1$ 值汇总于表 8。分析表明：$\bar{\beta}_1$ 值的分布范围为 0.2096~0.2867，均值为 0.2391。将该均值代入式(15)可得到轴心抗压强度损失率统一公式。

$$\Delta f_c(Sijk,t) = 0.760\,9\omega\times 100\%,\ t \geqslant 90\ \text{d} \tag{16}$$

将式(16)与浸泡 90 d 后的试验数据进行对比，结果如图 6 所示。由图 6 可见，式(16)与试验数据良好吻合，它们之间的相关系数均大于 0.9633。

表 8 各混凝土试件的 $\bar{\beta}_1$ 值

Table 8 Values of $\bar{\beta}_1$ of various concrete specimens

S111	S112	S211	S212	S121	S122	S221	S222
0.258 1	0.235 9	0.243 5	0.226 4	0.217 2	0.286 7	0.209 6	0.235 6

基于式(16)的轴心抗压强度损失率模型，本研究进一步开展硼酸腐蚀环境下混凝土结构使用寿命的预测应用，结果如图8所示。参考ASTM标准[20]，将

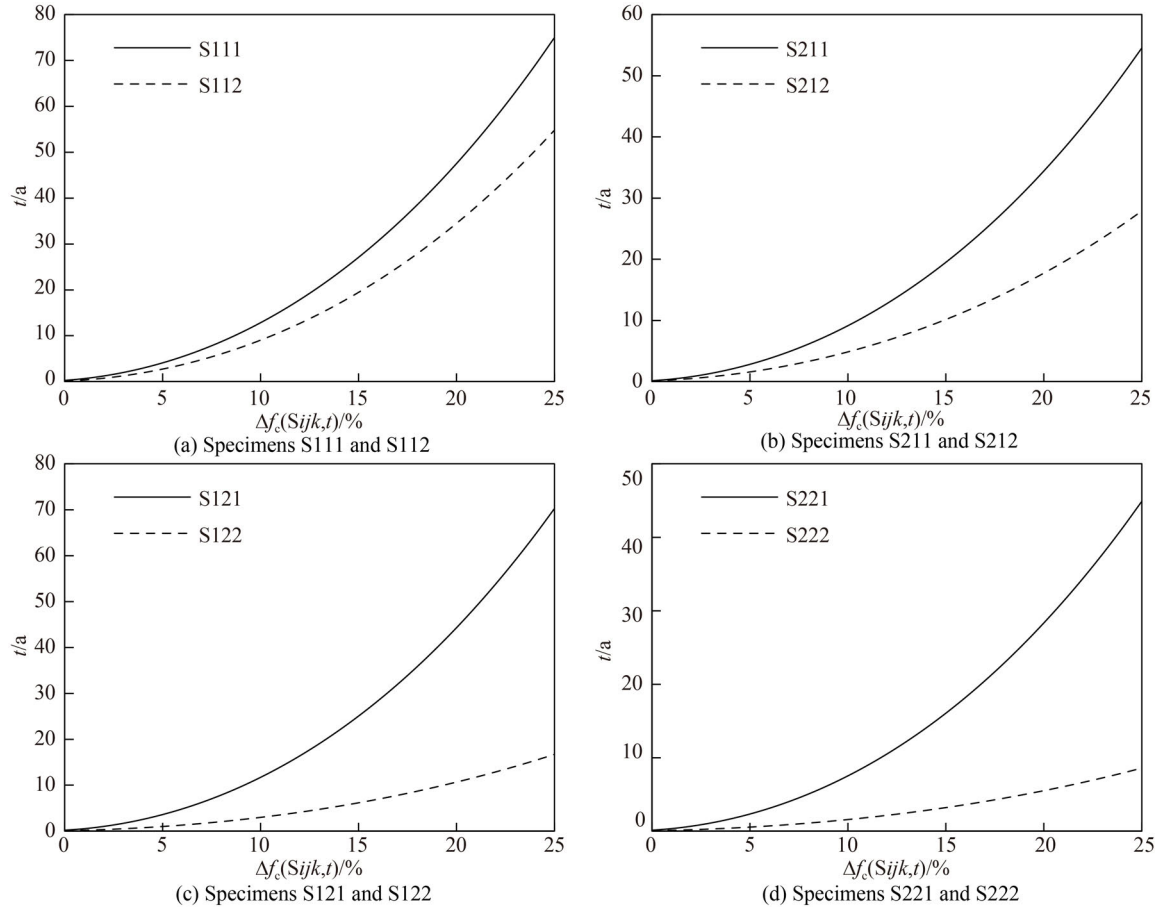


图 8 混凝土使用寿命与轴心抗压强度损失率的关系

Fig. 8 Relationships between service life and axial compressive strength loss rate of concrete

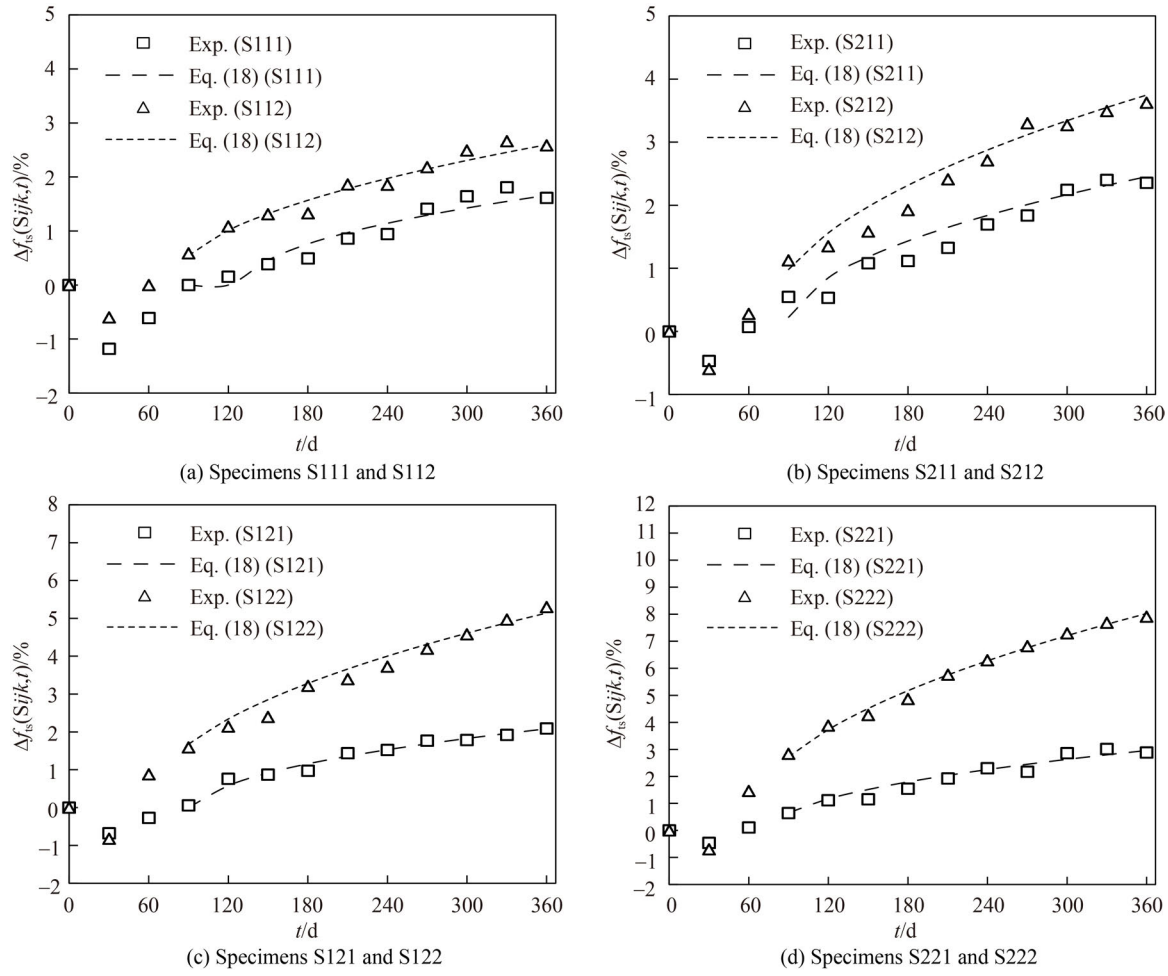
25%强度损失率作为耐久性极限状态判据，计算得到各试件的使用寿命分别为：S111 试件 74.99 a、S112 试件 54.79 a、S211 试件 54.56 a、S212 试件 27.89 a、S121 试件 70.28 a、S122 试件 16.70 a、S221 试件 44.92 a、S222 试件 8.58 a。这些数据表明：在 20 ℃和 60 ℃环境下，当硼酸浓度从 2.5×10^{-3} 提升至 1.8×10^{-2} 时，混凝土使用寿命分别降低 37.91%和 78.57%；对于 2.5×10^{-3} 和 1.8×10^{-2} 硼酸溶液，温度从 20 ℃升至 60 ℃导致使用寿命分别减少 11.97%和 69.38%；水胶比从 0.35 增至 0.45 使混凝土使用寿命下降 40.26%。

2.4　劈裂抗拉强度损失率

混凝土劈裂抗拉强度损失率的测试结果如图 9 所示。由图 9 可见，劈裂抗拉强度损失率与轴心抗压强度损失率表现出类似的特征：在浸泡初期(0~90 d)，试件呈现负的强度损失率；当浸泡时间超过 90 d 后，劈裂抗拉强度损失率转为正值并呈现持续增长趋势。图 9 的试验数据进一步表明，劈裂抗拉强度损失率随浸泡时间的变化规律显著受其他参数的影响。采用与质量损失率和轴心抗压强度损失率相同的分析方法，通过最佳拟合斜率定量评估各因素的影响程度。浓度由 2.5×10^{-3} 增至 1.8×10^{-2} 时，拟合斜率平均提升 61.59%；温度由 20 ℃升至 60 ℃时，拟合斜率平均增加 57.18%；水胶比从 0.35 提高至 0.45 时，拟合斜率平均增长 20.03%。基于前述双因素耦合效应评价方法，计算可得硼酸浓度–温度、温度–水胶比、水胶比–硼酸浓度的耦合效应强度分别为 0.045%、1.400%、0.310%。因此，它们也均属于弱耦合范畴。

基于图 9 中浸泡时间超过 90 d 的试验数据，本研究建立劈裂抗拉强度损失率预测模型。定义腐蚀区混凝土的劈裂抗拉强度与未腐蚀混凝土的劈裂抗拉强度之比为 $\bar{\beta}_2$，参考式(15)的建模方法，可推导：

$$\Delta f_{\mathrm{ts}}(\mathrm{S}ijk,t)=(1-\bar{\beta}_2)\omega\times100\% \tag{17}$$



(a) Specimens S111 and S112　(b) Specimens S211 and S212

(c) Specimens S121 and S122　(d) Specimens S221 and S222

$\Delta f_{\mathrm{ts}}(\mathrm{S}ijk, t)$ is the splitting tensile strength loss rate of the specimen Sijk at time t; Eq. (18) (S111) is the fitted value calculated from Eq. (18).

图 9　劈裂抗拉强度损失率随浸泡时间的变化

Fig. 9　Variations of splitting tensile strength loss rate with immersion time

针对各类试件，通过最小平方法对式(17)的预测模型与图 9 的试验数据进行参数拟合，获得相应的 $\bar{\beta}_2$ 值，如表 9 所知。数据分析表明，$\bar{\beta}_2$ 值的变化区间为 0.1507~0.2184，均值为 0.1749。将该均值代入式(17)得到劈裂抗拉强度损失率统一公式。

$$\Delta f_{\mathrm{ts}}(\mathrm{S}ijk,t)=0.8251\omega\times100\%,\ t\geqslant90\ \mathrm{d} \tag{18}$$

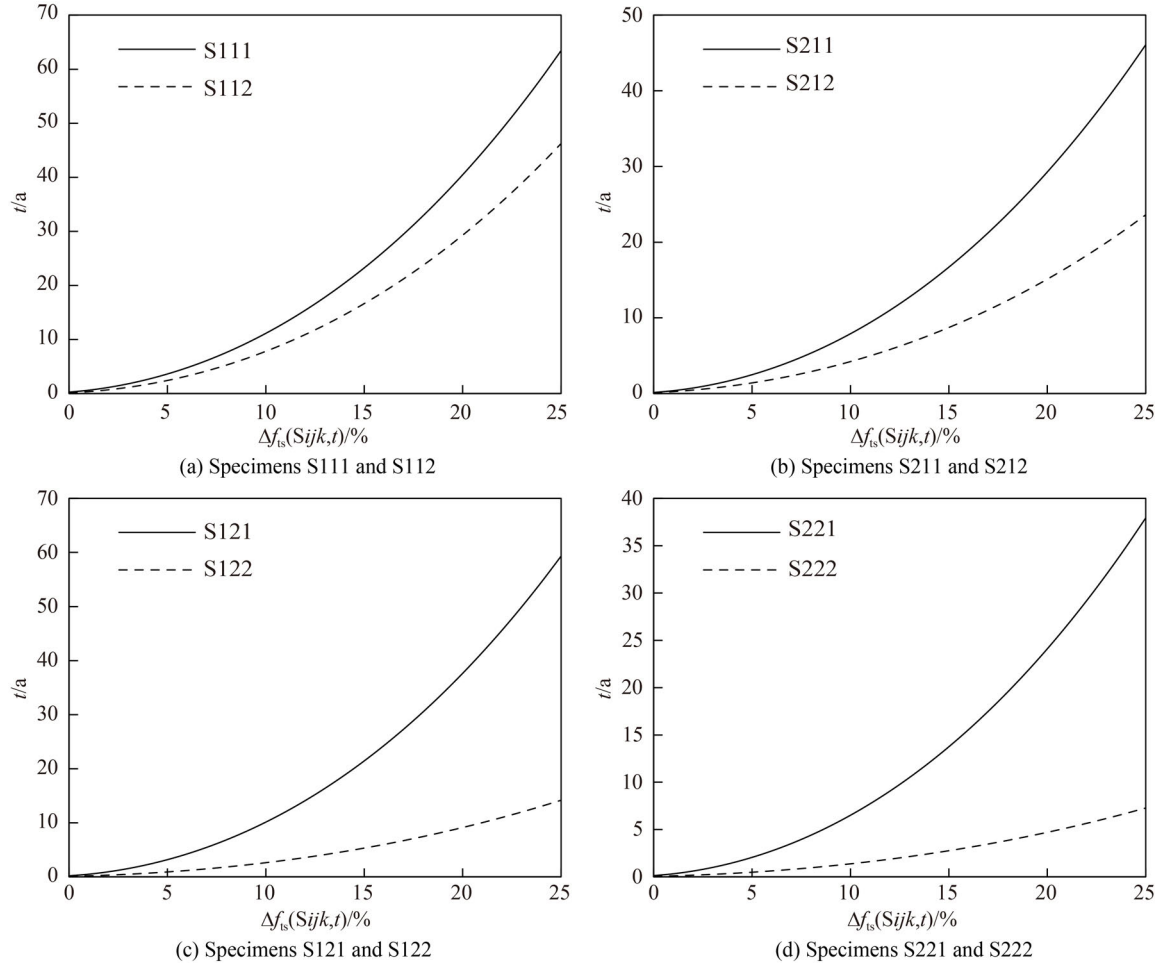
将式(18)与浸泡 90 d 后的试数据进行对比验证，结果如图9所示。相关性分析表明，式(18)与试验数据呈现良好的一致性，各工况相关系数均超过 0.9783。

表 9 各混凝土试件的 $\bar{\beta}_2$ 值

Table 9 Values of $\bar{\beta}_2$ of various concrete specimens

S111	S112	S211	S212	S121	S122	S221	S222
0.150 7	0.1590	0.2184	0.1958	0.1586	0.1848	0.1647	0.1674

基于式(18)劈裂抗拉强度损失率模型的工程应用结果表明，在硼酸腐蚀环境下混凝土结构的使用寿命如图 10 所示。参照轴心抗压强度评估标准，本研究同样采用25%强度损失率作为耐久性极限阈值，获得各试件的使用寿命预测值如下：S111 试件 63.41 a、S112 试件 46.22 a、S211 试件 46.07 a、S212 试件 23.61 a、S121 试件 59.32 a、S122 试件 14.16 a、S221 试件 37.93 a、S222 试件 7.29 a。这些数据表明：在 20 ℃和 60 ℃环境下，硼酸浓度由 2.5×10^{-3} 提升至 1.8×10^{-2} 导致使用寿命分别降低 37.93%和 78.45%；在 2.5×10^{-3} 和 1.8×10^{-2} 硼酸溶液中，温度从 20 ℃升高至 60 ℃使得使用寿命分别下降 12.06%和 69.24%；水胶比由 0.35 增大到 0.45 导致使用寿命降低 40.21%。



(a) Specimens S111 and S112 (b) Specimens S211 and S212

(c) Specimens S121 and S122 (d) Specimens S221 and S222

图 10 混凝土使用寿命与劈裂抗拉强度损失率的关系

Fig. 10 Relationships between service life and splitting tensile strength loss rate of concrete

虽然本研究试验数据基于截面为100 mm×100 mm的试件获得，但可推广至实际混凝土构件的耐久性评估。现以矩形截面混凝土柱为例进行说明(其他构件可参照类似方法分析)。设矩形截面混凝土柱的宽度为 B、高度为 H，如图 11 所示，当腐蚀深度为 $h(\mathrm{S}ijk,t)$ 时，腐蚀损伤变量 ω_{c} 为式(19)所示。

$$\omega_{\mathrm{c}}=\frac{B\times H-[B-2\times h(\mathrm{S}ijk,t)]\times[H-2\times h(\mathrm{S}ijk,t)]}{B\times H} \tag{19}$$

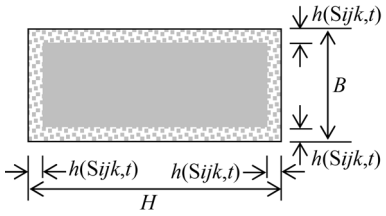


图 11　硼酸腐蚀混凝土柱横截面(mm)

Fig. 11　Cross section of boric acid-corroded concrete column (mm)

基于单位长度混凝土柱的质量损失率分析，如果浸泡前每单位体积混凝土的质量为 $m(\mathrm{S}ijk,0)$、腐蚀区每单位体积混凝土的质量为 $m(\mathrm{S}ijk,t)$，代入式(1)得到截面为 100 mm×100 mm 试件的质量损失率：

$$\Delta m(\mathrm{S}ijk,t)=\omega\frac{[m(\mathrm{S}ijk,0)-m(\mathrm{S}ijk,t)]}{m(\mathrm{S}ijk,0)}\times 100\% \tag{20}$$

对于图 11 所示的实际矩形截面混凝土柱，经过类似的推导得到质量损失率：

$$[\Delta m(\mathrm{S}ijk,t)]_{\mathrm{c}}=\omega_{\mathrm{c}}\frac{[m(\mathrm{S}ijk,0)-m(\mathrm{S}ijk,t)]}{m(\mathrm{S}ijk,0)}\times 100\% \tag{21}$$

比较式(20)和式(21)得到式(22)。

$$[\Delta m(\mathrm{S}ijk,t)]_{\mathrm{c}}=\frac{\omega_{\mathrm{c}}}{\omega}\Delta m(\mathrm{S}ijk,t) \tag{22}$$

根据轴心抗压强度损失率公式[式(15)]，由于 $\overline{\beta}_1$ 是常数，$\Delta f_{\mathrm{c}}(\mathrm{S}ijk,t)$ 与腐蚀损失变量 ω 成正比。经过类似推导，实际矩形截面混凝土柱的轴心抗压强度损失率为：

$$[\Delta f_{\mathrm{c}}(\mathrm{S}ijk,t)]_{\mathrm{c}}=(1-\overline{\beta}_1)\omega_{\mathrm{c}}\times 100\% \tag{23}$$

比较式(15)和式(23)得到式(24)：

$$[\Delta f_{\mathrm{c}}(\mathrm{S}ijk,t)]_{\mathrm{c}}=\frac{\omega_{\mathrm{c}}}{\omega}\Delta f_{\mathrm{c}}(\mathrm{S}ijk,t) \tag{24}$$

类似地，实际矩形截面混凝土柱的劈裂抗拉强度损失率 $[\Delta f_{\mathrm{ts}}(\mathrm{S}ijk,\ t)]_{\mathrm{c}}$ 与试验所用混凝土试件的劈裂抗拉强度损失率 $\Delta f_{\mathrm{ts}}(\mathrm{S}ijk,t)$ 具有如下关系：

$$[\Delta f_{\mathrm{ts}}(\mathrm{S}ijk,t)]_{\mathrm{c}}=\frac{\omega_{\mathrm{c}}}{\omega}\Delta f_{\mathrm{ts}}(\mathrm{S}ijk,t) \tag{25}$$

因此，式(20)~式(25)在基本原理上与式(11)~式(15)一致，尽管形式较为简单，但仍可为硼酸环境下混凝土结构的耐久性评估提供依据，并支持试验结果的实际工程应用。

3　结论

1) 混凝土微观结构退化特性可通过超声波速相对值和超声波速–浸泡时间曲线斜率定量表征，在相同浸泡时间条件下，随着硼酸浓度和温度升高及水胶比增大，超声波速相对值和曲线斜率均呈降低趋势，360 d 浸泡试件的超声波速相对值降幅达 15.49%~111.46%，曲线斜率减小 25.98%~134.37%，且硼酸浓度、温度和水胶比间表现出弱耦合特性。

2) 混凝土在浸泡初期(0~90 d)呈现负质量损失率特性，超过 90 d 后转为正值且随着时间延长持续增大；在相同浸泡时间条件下，质量损失率随硼酸浓度和温度升高及水胶比增大而显著增大，影响幅值达 31.52%~46.54%，硼酸浓度、温度和水胶比间存在弱耦合效应；基于试验数据建立的质量损失率经验方程可有效预测硼酸环境下混凝土结构的使用寿命。

3) 在浸泡初期(0~90 d)，混凝土轴心抗压强度损失率和劈裂抗拉强度损失率呈现负值特性，而超过 90 d 后则转为正值并随着浸泡时间的延长呈单调递增趋势；在相同浸泡时间条件下，2 种强度损失率随着硼酸浓度和温度升高以及水胶比增大而显著增大，其中对轴心抗压强度损失率的影响幅值为 34.92%~49.47%，对劈裂抗拉强度损失率的影响范围为 20.03%~61.59%，且硼酸浓度、温度和水胶比间表现出弱耦合特性；基于试验数据建立轴心抗压强度损失率和劈裂抗拉强度损失率预测方程，可用于评估硼酸环境下混凝土结构的使用寿命。

需要指出的是，本研究存在一定的局限性。目前对超声波速和质量损失率试验数据的分析依赖于直接的数据拟合方法。未来的研究应当深入探究超声波速和质量损失率与混凝土微观结构演变之间的内在关联机制，进而建立相应的解析模型。这一改进将有助于构建更为全面的硼酸腐蚀环境下混凝土结构使用寿命评估的理论框架。另外，在分析硼酸浓度、温度和水胶比间的耦合效应时，鉴于当前试验数据量有限，采用双线性函数进行初步分析。随着后续试验数据的积累，可以引入高阶交互项或非线性模型提高预测精度，或应用机器学习算法捕捉复杂的非线性关系。

参考文献:

[1] 彭志珍, 唐西明, 尹芹. 国内外压水堆核电厂硼酸腐蚀管理调研[J]. 全面腐蚀控制, 2014, 28(9): 21–25.
PENG Zhizhen, TANG Ximing, YIN Qin. Total Corros Control, 2014, 28(9): 21–25.

[2] 李林泽, 谢常胜, 代鑫, 等. 新一代核压力容器候选材料 SA508Gr.4N 钢的研究进展[J]. 热加工工艺, 2025, 54(4): 1–10.
LI Linze, XIE Changsheng, DAI Xin, et al. Hot Work Technol, 2025,

54(4): 1–10.
[3] 荣华, 杨林, 李吉娃, 等. 发生硼酸泄漏核电厂的混凝土结构耐久性能研究[J]. 工业建筑, 2017, 47(9): 35–38.
RONG Hua, YANG Lin, LI Jiwa, et al. Ind Constr, 2017, 47(9): 35–38.
[4] RAI S, TIWARI S. Effect of boric acid on the hydration of rice husk ash blended cement[J]. Mater Today Proc, 2017, 4(4): 5613–5619.
[5] BULLERJAHN F, ZAJAC M, SKOCEK J, et al. The role of boron during the early hydration of belite ye'elimite ferrite cements[J]. Constr Build Mater, 2019, 215: 252–263.
[6] ZAYED A M, MASOUD M A, SHAHIEN M G, et al. Physical, mechanical, and radiation attenuation properties of serpentine concrete containing boric acid[J]. Constr Build Mater, 2021, 272: 121641.
[7] MOLLAMAHMUTOGLU M, AVCI E. Strength and permeability of boric acid-tempered ultrafine cement grouted sand[J]. Constr Build Mater, 2021, 284: 122812.
[8] IYIGUNDOGDU Z, SARIBAS I. The effect of various boron compounds on the antimicrobial activity of hardened mortars[J]. Constr Build Mater, 2022, 351: 128958.
[9] DEMIRBAŞ A, KARSLIOĞLU S. The effect of boric acid sludges containing borogypsum on properties of cement[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(7): 1381–1384.
[10] YÖN M Ş, KARATAŞ M. Evaluation of the mechanical properties and durability of self-compacting alkali-activated mortar made from boron waste and granulated blast furnace slag[J]. J Build Eng, 2022, 61: 105263.
[11] JIN X Y, JIN N G, TIAN Y. Study on the behavior and durability of reinforced concrete in boric acid environment[J]. Key Eng Mater, 2008, 400–402: 441–446.
[12] 中华人民共和国住房和城乡建设部 国家市场监督管理总局. GB/T 50081—2019 混凝土物理力学性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
[13] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 50082—2009 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
[14] ALAVIA W, SEIDEL-MORGENSTERN A, HERMSDORF D, et al. Real-time crystal growth monitoring of boric acid from sodium or lithium sulfate containing aqueous solutions by atomic force microscopy[J]. ACS Omega, 2023, 8(12): 10822–10835.
[15] 乐进发. 受硼酸腐蚀的钢筋混凝土性能试验研究及寿命预测[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
LE Jinfa. Experimental study on properties of boric acid-corroded steel reinforced concrete and service life prediction[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
[16] 于贵霞. 多因素耦合作用下混凝土硫酸盐腐蚀性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
YU Guixia. Research on the sulfate corrosion performance of concrete under the effect of multi-factor coupling[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014.
[17] 周益植. 高温下硼酸腐蚀混凝土断裂性能退化与微观结构表征[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2025.
ZHOU Yizhi. Fracture performance deterioration and microstructural characterization of boric acid-corroded concrete under high temperature[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2025.
[18] 张晓华, 程广生. 二硼和六硼酸钙的合成方法的探析[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(2): 3–5.
ZHANG Xiaohua, CHENG Guangsheng. China Ceram, 2010, 46(2): 3–5.
[19] RONG H, GENG Y, TAO J, et al. Experiment and modelling of performance degradation of boric acid-corroded concrete in nuclear power plants[J]. Case Stud Constr Mater, 2025, 23: e04932.
[20] 亢景富. 混凝土硫酸盐侵蚀研究中的几个基本问题[J]. 混凝土, 1995(3): 9–18.
KANG Jingfu. Concrete, 1995(3): 9–18.
[21] SPACONE E, FILIPPOU F C, TAUCER F F. Fibre beam–column model for non-linear analysis of r/c frames: Part ii. applications[J]. Earthq Eng Struct Dyn, 1996, 25(7): 727–742.

Degradation of Microstructure and Macroscopic Performance of Boric Acid-Corroded Concrete in Nuclear Power Plants

RONG Hua[1], *GENG Yan*[1], *TAO Jun*[2], *ZHOU Xinzhu*[3], *ZHENG Jianjun*[3]
(1. Metallurgical Group Corporation of China, Beijing 100088, China; 2. Operation and Maintenance Technology Co., Ltd., China National Nuclear Corporation, Hangzhou 311215, China; 3. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Extended Abstract

Introduction During the operational lifespan of nuclear power plants, the accidental leakage of boric acid solutions is a potential event that can lead to the corrosion of concrete structures. This corrosive attack induces degradation in the macroscopic mechanical properties of concrete, posing a significant threat to the long-term structural integrity and operational safety of the facility. Consequently, a profound investigation into the mechanisms and patterns of this degradation is of paramount engineering importance for the accurate assessment of the long-term safety and service life of nuclear power plant structures. The general deterioration of concrete in aggressive environments is a well-studied field. The specific effect of boric acid as a prevalent chemical in nuclear power plant primary circuits on the microstructural and macro-mechanical performance evolution of concrete needs to be investigated. This work was to systematically investigate the degradation of concrete subjected to boric acid environments *via* integrating experimental tests with theoretical analysis. The primary objectives were to quantitatively characterize the deterioration of both microstructural and macro-mechanical properties in order to elucidate the influence and coupling effects of key factors (*i.e.*, immersion time, boric acid concentration, temperature and water/binder ratio) and ultimately to develop predictive models for assessing the service life of

concrete structures under the corrosive conditions.

Methods A combined approach of experimental testing and theoretical analysis was employed to systematically investigate the degradation of concrete in boric acid environments. Concrete specimens with varying mix proportions, specifically different water/binder ratios, were prepared and exposed to boric acid solutions at different concentrations and temperatures, simulating a range of potential leakage scenarios. A comprehensive set of tests was conducted at regular intervals to monitor the evolution of concrete properties for an extended period (*i.e.*, up to 360 d).

The experimental program included non-destructive and destructive tests to capture both microstructural changes and macro-mechanical degradation. Ultrasonic pulse velocity measurements were utilized as a non-destructive technique to probe the internal microstructural integrity and its evolution, providing an indicator of the extent of damage and micro-cracking induced by boric acid attack. Destructive tests were performed to quantify the mass loss, axial compressive strength loss, and splitting tensile strength loss. The mass loss rate was calculated to assess the leaching of cementitious components and overall material loss. The axial compressive strength loss rate and splitting tensile strength loss rate were determined to evaluate the degradation of key mechanical properties critical for structural load-bearing capacity.

Based on the extensive dataset obtained from these tests, a detailed quantitative analysis was performed. The effects of individual factors, immersion time, boric acid concentration, temperature, and water/binder ratio on the performance degradation indicators were analyzed. Furthermore, the interactions and coupling effects among boric acid concentration, temperature, and water/binder ratio were investigated. For the current volume of experimental data, a bilinear function approach was adopted for the preliminary analysis of these coupling effects. Finally, empirical prediction models for mass loss rate, axial compressive strength loss rate, and splitting tensile strength loss rate were proposed based on the experimental data, forming a basis for service life assessment.

Results and discussion The experimental results reveal significant trends in concrete degradation under boric acid attack. The microstructural deterioration quantified through ultrasonic pulse velocity measurements shows consistent intensification with increasing boric acid concentration, temperature, and water/binder ratio. The relative ultrasonic pulse velocity is decreased by 15.49%–111.46% after 360 d, while the ultrasonic pulse velocity-time curve slope is reduced by 25.98%–134.37%, indicating an accelerated micro-damage. The factor interactions exhibit weak coupling characteristics. A distinctive two-phase behavior emerges across all the measured parameters. During initial immersion (*i.e.*, 0–90 d), the negative values are obtained for mass loss rate and strength loss rates due to pore-filling effects of corrosion products and ongoing hydration. Beyond 90 d, all the parameters are positive and show monotonic increases, reflecting net material loss and structural deterioration. The degradation rates significantly amplify at higher boric acid concentrations, elevated temperatures, and increased water/binder ratios. Based on the comprehensive data, empirical predictive equations were proposed for mass loss and strength degradation, enabling quantitative service life assessment of concrete structures in nuclear power plants under a boric acid exposure.

Conclusions The results revealed a clear two-phase degradation mechanism, driven by microstructural evolution. During the initial immersion period (*i.e.*, 0–90 d), the formation of calcium metaborate crystals in the near-surface region that could not be fully corroded introduced a dominant filling effect. This led to a temporary increase in density and strength, manifested as negative mass and strength loss rates. Beyond 90 d, the development and progression of a fully corroded zone became a prevailing factor. This process could cause a sustained microstructural deterioration, which was effectively characterized by ultrasonic pulse velocity measurements. The deterioration intensified with increasing boric acid concentration, temperature, and water/binder ratio. Consequently, the mass loss and strength loss rates both became positive and exhibited a monotonic increasing trend. The empirical models were developed to predict the mass loss and strength loss, providing a reliable basis for assessing the structural performance and remaining a service life of concrete structures in nuclear power plants, thus offering valuable tools for durability and safety assessment.

Keywords concrete; boric acid solution; microstructure; macroscopic performance; degradation