

Wpływ soli litu na reakcję krzemionki ze związkami sodu w zaprawach z cementu glinowego poddanych korozji w roztworach środków odladzających

The influence of lithium compounds on alkali – silica reaction in calcium aluminate cement mortars subjected to the deicing salts attack

Słowa kluczowe: cement glinowy, korozja kruszyw, pH, reakcja krzemionka – alkalia, sole odladzające, stężone roztwory, związki litu

Keywords: alkali – aggregate reaction, alkali-silica reaction, calcium aluminate cement, concentrated solutions, deicing salts, pH, lithium compounds

1. Wprowadzenie

Korozja betonu, powodowana reakcją kruszyw ze składnikami zaczynu, przejawiająca się ekspansją i niszczeniem konstrukcji jest znana od lat czterdziestych XX wieku (1). Od tego czasu prowadzono wiele badań nad mechanizmem i czynnikami decydującymi o przebiegu procesu korozyjnego, jednak do dziś pozostają zagadnienia nie w pełni wyjaśnione (2). Najważniejszym rodzajem korozji kruszywa w betonie jest reakcja kruszyw krzemionkowych z wodorotlenkami sodu i potasu zawartymi w fazie ciekłej zaczynu (3). Jako podstawowy czynnik decydujący o zachodzeniu procesu korozyjnego podaje się stężenie jonów wodorotlenkowych w fazie ciekłej zaczynu. Glasser (4) twierdzi wprost, że nazwa reakcja alkalia**–krzemionka nie jest właściwa, gdyż jest to reakcja krzemionki z grupami hydroksylowymi zawartymi w fazie ciekłej zaczynu. Rajabipour i in. (2) podają, że graniczne stężenie jonów wodorotlenkowych powodujące korozję betonu w wyniku reakcji wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką wynosi 0,20–0,25 mol/dm³. Diamond (5) podaje, że stężenie jonów wodorotlenkowych, przy którym zachodzi korozja wynosi 0,25 mol/dm³, co daje pH większe od 13,4. Thaulow i Geiker (6) stwierdzili, że w przypadku stężenia jonów wodorotlenkowych w fazie ciekłej zaczynu mniejszego od 0,2 mol/dm³ jony potasu i sodu nie mogą wchodzić w reakcję z krzemionką.

Ciekawym przypadkiem reakcji krzemionki w betonie jest korozja spowodowana przez środki odladzające zawierające kationy metali alkalicznych, sodu i potasu. Stwierdzono szkodliwe działanie zarówno soli nieorganicznych, takich jak chlorki czy azotany (8–10), a także organicznych, jak octany czy mrówczany (11–16).

*Autor do korespondencji: lkotwica@agh.edu.pl

**W zdaniach napisanych przez autorów z Wielkiej Brytanii pozostawiono termin „alkalia”

1. Introduction

Concrete deterioration caused by expansion due to the reaction of aggregate with cement paste is known since 1940 year (1). Since that time, numerous studies were conducted on the mechanism of the process as well as factors influencing this reaction. However, there are still some issues which are not fully understood (2). The most important type of alkali-aggregate corrosion is reaction of siliceous aggregates with sodium and potassium hydroxides present in liquid phase of cement paste (3). Due to the literature, the main factor influencing this reaction is the concentration of hydroxyl ions in pore solution. Glasser (4) even claims, that the name alkali-silica reaction is not strictly correct, because it is essentially the reaction of reactive silica with hydroxyl ions present in pore solution. Rajabipour et al. (2) summarize the published values of the threshold concentration of hydroxyl ions resulting in concrete corrosion due to alkali – silica reaction to be about 0.20 - 0.25 moles/dm³. Diamond (5) postulated, that concentration of hydroxyl ions necessary for reaction to proceed is about 0.25 moles/dm³ and pH higher than 13.4. Thaulow and Geiker (6) claimed, that when hydroxyl ions concentration in solution is below 0.20 moles/dm³ alkalis are not available for reaction with siliceous aggregate.

Interesting case of alkali-silica reaction in concrete is corrosion caused by deicing chemicals containing sodium and potassium cations. It was found, that both inorganic deicers like chlorides and nitrates (8-10) as well as organic ones, like acetates and formates (11-16) are deleterious. The mechanism of intensive corrosive influence of these salts solutions on reactive forms of silica is not clear. It is evident that the additional supplementation of alkali cations and thus easier formation of expansive gel plays a significant role (16). It is more difficult to explain how deicing salts decide on the rate of corrosion process, while they do not directly

Nie jest jasny mechanizm powodujący intensywne działanie korozyjne roztworów soli na kruszywo zawierające aktywne formy krzemionki. Na pewno duże znaczenie ma tutaj dostarczanie dodatkowych ilości kationów alkalicznych do układu, co ułatwia tworzenie ekspansywnego żelu (16). Trudniejsze do wytłumaczenia jest jednak to, że sole odladzające nie są bezpośrednim źródłem jonów wodorotlenkowych, które są powszechnie uważane za czynnik decydujący o postępie procesu korozyjnego. W przypadku soli nieorganicznych Chatterjee i in. (8) proponują mechanizm, w którym źródłem jonów wodorotlenkowych jest wodorotlenek wapnia w zaczynie cementowym. Kationy sodu i potasu z soli odladzających, wraz z jonami wodorotlenkowymi z wodorotlenku wapnia dyfundują do ziaren kruszywa, a jony wapnia, ze względu na większy promień, biorą w tym procesie udział w dużo mniejszym stopniu (9, 17). Rolę wodorotlenku wapnia podkreślają też inni autorzy, powołując się na mechanizm obiegu sodu i potasu opisany przez Wanga i Gillotta (18) nie tylko w przypadku oddziaływania soli, ale również w typowej korozji, zwłaszcza w dłuższym okresie (7). Zagadnienie reakcji krzemionka-alkalia powodowanej przez mrówczany i octany jest stosunkowo nowe. Uzyskiwane wyniki wskazują na bardzo duże zniszczenia betonu powodowane przez oddziaływanie stężonych roztworów tych soli (11–15). Giebson i in. (16) podjęli próbę wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania roztworów octanu potasu na reakcję krzemionka – alkalia. Poza zwiększaniem stężenia i dostępności kationów alkalicznych proponują oni wyjaśnienie polegające na tworzeniu się kompleksów jonów octanowych z wapniem, co wiąże się z uwalnianiem jonów wodorotlenkowych do roztworu i w związku z tym zwiększaniem pH.

Generalnie wszystkie proponowane wyjaśnienia szkodliwego działania soli zakładają udział wodorotlenku wapnia jako źródła jonów wodorotlenkowych, potrzebnych by zwiększyć pH. Jednocześnie wyniki badania składu fazy ciekłej betonów poddanych badaniu według zmodyfikowanej metody normowej ASTM C1293 wykazały, że stężenia jonów wodorotlenkowych w fazie ciekłej betonów przechowywanych w roztworach soli odladzających były zdecydowanie mniejsze niż w betonach przechowywanych w 1 molowym roztworze wodorotlenku sodu (12). Jednocześnie zmierzono dużo większe ekspansje próbek przechowywanych w roztworach soli niż próbek w roztworach wodorotlenku sodu.

Ostatnio wykazano, że reakcja krzemionki z wodorotlenkami sodu i potasu zachodzić może w zaczynie pozbawionym wodorotlenku wapnia, a mianowicie w zaprawach z cementu glinowego (19). Okazało się, że korozja kruszywa, zachodząca z utworzeniem ekspansywnego żelu, możliwa jest w układzie bez wodorotlenku wapnia i bez zewnętrznego źródła jonów wodorotlenkowych. Próbkę moczone w roztworach octanu sodu, octanu potasu oraz chlorku sodu.

W świetle tego ostatniego pojawia się pytanie o możliwość ograniczenia reakcji krzemionka – wodorotlenki sodu i potasu w zaprawach z cementu glinowego zawierających reaktywną formę krzemionki w formie szkła kwarcowego oraz poddanych działaniu soli odladzających. W przypadku korozji betonów z ce-

supply hydroxyl ions. In the case of inorganic salts, a mechanism was proposed by Chatterjee et al. (8) in which calcium hydroxide present in hardened Portland cement paste is a source of hydroxyl ions for reaction. Sodium and potassium cations originating from deicing salt, together with hydroxyl ions from calcium hydroxide diffuse towards siliceous aggregate grains. Calcium ions, due to the larger radius, take a part in this process to a much lesser extent (9, 17). The role of calcium, hydroxide is also emphasized by other authors, referring to the mechanism of alkali circulation described by Wang and Gilliot (18) not only in the case of salt solutions influence, but also in the case of typical corrosion, especially in longer periods of time (7). The problem of alkali-silica reaction caused by formates and acetates is relatively new. The obtained results indicate severe concrete damage caused by the action of concentrated solutions of these salts (11-15). Giebson et al. (16) have attempted to explain the mechanism of the influence of potassium acetate solutions on the alkali - silica reaction. In addition to increased concentration and availability of alkaline cations, they proposed an explanation based on formation of complexes of acetate ions with calcium, what results in release of hydroxyl ions into the solution and therefore an increase in pH (16).

Basically, all explanations for the harmful effects of salt proposed in the literature assume the participation of calcium hydroxide as a source of hydroxyl ions needed to raise the pH. At the same time, the results of the liquid phase analysis of concretes tested according to the modified ASTM C1293 standard showed that the concentration of hydroxyl ions in the liquid phase of concretes stored in deicing salts solutions was significantly lower than in concretes stored in 1 molar sodium hydroxide solution (12). At the same time, much larger expansions of samples stored in salt solutions were measured compared to sodium hydroxide soaked samples.

It has been shown recently, that the alkali-silica reaction may take place in cement paste which does not contain calcium hydroxide, namely in calcium aluminate cement mortars (19). It was shown, that the corrosion of the aggregate from fused silica with the formation of an expansive gel is possible in a system without calcium hydroxide and without an external source of hydroxyl ions. The samples were soaked in solutions of sodium acetate, potassium acetate and sodium chloride.

In the light of the latter, the question arises about the mitigation of alkali – silica reaction in mortars made of calcium aluminate cement containing reactive form of silica as fused silica and treated with deicing salts. In the case of alkali-silica reaction in Portland cement concrete, the literature describes several possible ways to reduce the harmful reaction. These include limiting the amount of sodium and potassium in concrete (2, 3, 5), the use of mineral additives (2, 3, 20-25) and the use of lithium compounds (26 - 28). In the case of mortars and concretes made of calcium aluminate cement treated with deicing salts, the first solution cannot be used. There are no results of the effect of mineral additives on the corrosion of aggregates in mortars and concretes made of calcium aluminate cement. However, due to the lack of calcium hydroxide in hardened calcium aluminate cement paste, the effect of mineral

mentu portlandzkiego w literaturze opisano kilka możliwych metod ograniczania szkodliwej reakcji. Należą do nich ograniczenie ilości sodu i potasu w betonie (2, 3, 5), stosowanie dodatków mineralnych (2, 3, 20-25) oraz stosowanie dodatku związków litu (26-28). W przypadku zapraw i betonów z cementu glinowego poddanych działaniu soli odladzających pierwsze rozwiązanie nie może być zastosowane. W przypadku drugiego rozwiązania brak wyników wpływu dodatków mineralnych na przebieg korozji kruszywa w zaprawach i betonach z cementu glinowego. Ze względu jednak na brak wodorotlenku wapnia w zaczynie z cementu glinowego wpływ dodatków mineralnych na właściwości zaczynu i zmiany w jego mikrostrukturze są inne niż w przypadku zapraw i betonów z cementu portlandzkiego (29-32).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku litu w postaci węglanu oraz azotanu litu na przebieg procesu korozji kruszywa w zaprawach z cementu glinowego, poddanych działaniu stężonych roztworów octanu, chlorku oraz wodorotlenku sodu.

2. Materiały i metody

W pracy stosowano cement glinowy o składzie przedstawionym w tablicy 1, o powierzchni właściwej 350 m²/kg, wytrzymałości na ścislenie po 6 godzinach 50 MPa, a po 24 godzinach 80 MPa. Badanie aktywności szkła przeprowadzono z użyciem cementu portlandzkiego CEM I 42,5R o składzie przedstawionym w tablicy 1. Powierzchnia właściwa cementu wynosiła 420 m²/kg. Jako kruszywo niereaktywne użyto piasek normowy zgodny z EN 196-1. Jako kruszywo reaktywne stosowano szkło kwarcowe o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 1. Szkło rozdrobiono do uziarnienia 0,1-1,0 mm, które według Taylora (33) powoduje największą ekspansję próbek. Reaktywność szkła zweryfikowano w badaniu według ASTM 1260 na zaprawie z cementu portlandzkiego z 15-procentową zamianą piasku kwarcowego na szkło. Wyniki pokazano na rysunku 1. Uzyskana ekspansja zaprawy wynosząca 1,29% świadczy o dużej reaktywności użytego kruszywa. Jako opóźniacz stosowano kwas cytrynowy cz.d.a. – Avantor Performance Chemicals Poland. W celu kontroli reologii zapraw zastosowano eter celulozy ShinEtsu Tylose HS 100000 YPS. Dodanie eteru celulozy spowodowało napowietrzenie zapraw, dlatego użyto również domieszki zmniejszającej napowietrzenie Alphalith Porex DF 50.

Przygotowanie zapraw zawierających związki litu było utrudnione przez przyspieszające działanie jonów litu na hydratację cementu glinowego (34). Powodem jest tworzenie przez lit w zaczynie z cementu glinowego nierozpuszczalnych glinianów litu, stanowiących centra krystalizacji (35). Z tego względu konieczne było dodanie do zapraw domieszki opóźniającej. Przeprowadzono badania z zastosowaniem sacharozy, cytrynianu sodu oraz kwasu cytrynowego. Na podstawie wyników

additives on the properties of hardened material and changes in its microstructure are different than in the case of Portland cement mortars and concretes (29-32).

The paper presents the results of investigations on the influence of lithium carbonate and nitrate on the aggregate corrosion in calcium aluminate cement mortars treated with concentrated solutions of sodium acetate, chloride and hydroxide.

2. Materials and methods

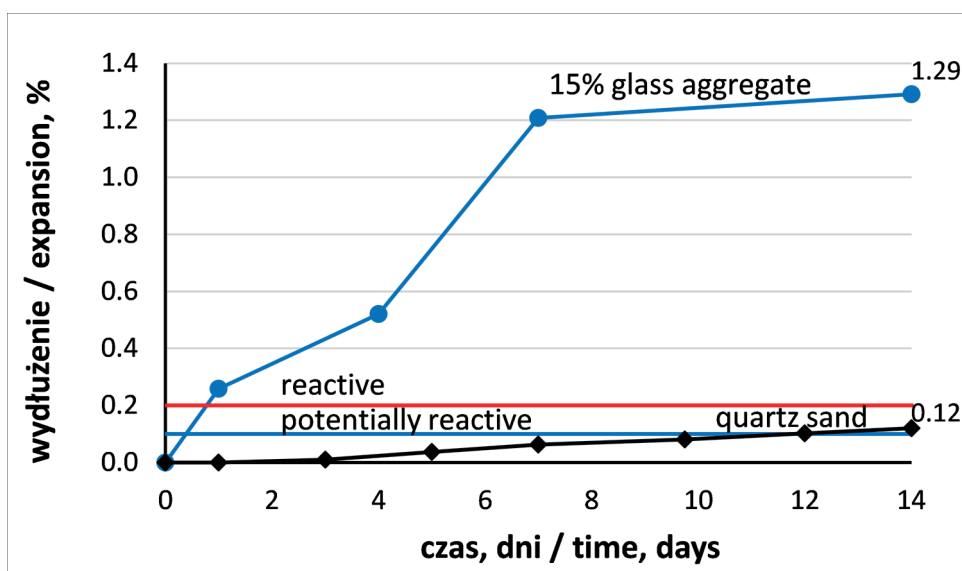
Calcium aluminate cement of composition shown in Table 1, specific surface area of 350 m²/kg, compressive strength after 6 hours equal to 50 MPa and after 24 hours equal to 80 MPa was used in experiments. Quartz sand complying EN-196-1 was used as non-reactive aggregate. Fused silica with the chemical composition shown in Table 1 was used as the reactive aggregate. Fused silica was crushed to a grain size of 0.1 - 1.0 mm, which according to Taylor (33) causes the highest expansion of the samples. Fused silica aggregate reactivity was verified according to ASTM C1260 on Portland cement and its chemical composition is presented in Table 1, specific surface area 420 m²/kg, mortar with 15% fused silica as quartz sand replacement. The results are shown in Fig. 1. Mortar expansion equal to 1.3% indicates high reactivity of the aggregate used. As the retarder, citric acid was used - Avantor Performance Chemicals Poland. ShinEtsu Tylose HS 100000 YPS cellulose ether was used to control the mortar rheology. The addition of cellulose ether caused the aeration of mortars. In order to control air entrainment, Alphalith Porex DF 50 aerating admixture was also used.

Addition of lithium compounds results in rapid setting and hardening (34). This is due to the formation of insoluble lithium aluminates which act as nuclei (35). For this reason, it was necessary to add the retarding admixture. The studies were carried out using sucrose, sodium citrate and citric acid. Based on the test results of the pastes setting time and mortars strength, citric acid was used as the best solution. The addition of citric acid resulted in

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CHEMICZNE CEMENTÓW I SZKŁA KWARCOWEGO
CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS AND FUSED SILICA

Składnik Compound, %	Cement glinowy Calcium aluminate cement	Cement portlandzki Portland cement	Szkło kwarcowe Fused silica
SiO ₂	4.3	19.3	98.5
CaO	36.8	62.5	0.2
Al ₂ O ₃	39.2	6.3	0.8
Fe ₂ O ₃	16.1	2.7	0.2
K ₂ O	0.1	1.0	0.0
Na ₂ O	0.2	0.2	0.1
Cr ₂ O ₃	0.2	0.0	0.0
TiO ₂	1.8	0.0	0.0
MgO	0.5	1.4	0.1
SO ₃	0.3	2.5	0.1
Na ₂ O _{eq}	0.19	0.84	-



Rys. 1. Wyniki badania reaktywności kruszywa użytego w badaniach

Fig. 1. Results of reactivity test of aggregates used in present study

badania czasu wiązania zaczynów i wytrzymałości zapraw zdecydowano się zastosować kwas cytrynowy. Dodanie kwasu cytrynowego spowodowało zwiększenie konsystencji zapraw i w efekcie wydzielania się mlecza. W celu utrwalenia właściwości zapraw dodano eteru celulozy oraz domieszki zmniejszającej napowietrzenie. W tabelicy 2 przedstawiono skład zapraw ze związkami litu oraz składnikami pomocniczymi. Zaprawa C1 zawierała dodatek węglanu litu w ilości 1% w stosunku do masy cementu. Zaprawa N1 zawierała dodatek azotanu litu w ilości takiej, by zawartość molowa litu była taka sama jak w zaprawie C1. Wynosił on 1,86% w stosunku do masy cementu. Zaprawa N2 zawierała azotan litu w ilości odpowiadającej molowo 2% węglanu litu, czyli 3,73% w stosunku do masy cementu.

Wpływ litu na proces korozji kruszywa w zaprawach badano zmodyfikowaną metodą przyspieszonego badania reaktywności kruszywa według ASTM C1260. Zastosowano próbki o wymiarach 20 mm x 20 mm x 160 mm. Próbki po 24 godzinach od zaformowania umieszczono w wodzie w temperaturze $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ na 24 godziny. Po zmierzeniu ekspansji próbek umieszczono je w roztworach korozyjnych w temperaturze $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Badano zmiany długości beleczek przetrzymywanych w roztworach octanu sodu, chlorku sodu oraz wodorotlenku sodu o stężeniach 4.5 mol/dm^3 .

Wpływ procesu korozji na mikrostrukturę zapraw badano na zglądach z użyciem elektronowego mikroskopu skaningowego FEI Nova NanoSEM 200 w trybie elektronów odbitych. Z próbek zapraw po 14 dniach przechowywania w roztworach korozyjnych wycięto za pomocą wolnoobrotowej piły diamentowej chłodzonej glikolem propylenowym plastry o grubości 5 mm, które po wysuszeniu w temperaturze 40°C impregnowano w żywicy epoksydowej o małej lepkości w próżniowym urządzeniu do impregnacji. Po stwardnieniu żywicy próbki szlifowano z użyciem serii papierów ściernych oraz polerowano na tarczach z płótnem oraz zawieszoną diamentową. Bezpośrednio przed obserwacjami próbki pokryto

increased consistency of mortars and, as a result, the bleeding occurred. In order to stabilize mortars, cellulose ether and defoaming admixture were added. Table 2 presents the composition of mortars with lithium compounds and auxiliary components. C1 mortar contained 1% by mass of cement of lithium carbonate. Mortar N1 contained such addition of lithium nitrate that the molar content of lithium was the same as in mortar C1. It was 1.86% by mass of cement of lithium nitrate. The N2 mortar contained lithium nitrate corresponding to the 2% of lithium carbonate, i.e. 3.73% by mass of cement.

Influence of lithium on aggregate corrosion process in calcium aluminate cement mortars was investigated according to modified ASTM C1260 method. 20 mm x

20 mm x 160 mm mortar bars were used. After 24 hours of curing in moulds at 20°C , the samples were cured in water at $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ for 24 hours, then measured and placed in corrosive solutions at $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Changes in the length of beams soaked in 4.5 moles/dm^3 sodium acetate, sodium chloride and sodium hydroxide solutions were investigated.

The effect of the corrosion process on the microstructure of mortars was investigated using FEI Nova NanoSEM 200 scanning electron microscope in the backscatter mode. Slices with a thickness of 5 mm were cut from mortar bars soaked in corrosive solutions for 14 days. Propylene glycol lubricated low speed diamond saw was used. Samples were dried at 40°C . Next, they were impregnated with a low viscosity epoxy resin in a vacuum impregnation device. After hardening of the resin, the samples were ground using a se-

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY ZAPRAW

MIX PROPORTIONS OF MORTARS

Składnik/Ingredient, g	C0	C1	N1	N2
Cement glinowy Calcium aluminate cement	675	675	675	675
Piasek kwarcowy Quartz sand	1350	1147.5	1147.5	1147.5
Szkoło kwarcowe Fused silica	-	202.5	202.5	202.5
Woda / Water	270	270	270	270
Kwas cytrynowy Citric acid	-	1.24	1.24	1.24
Eter celulozy Cellulose ether	-	0.68	0.68	0.68
Domieszka odpowietrzająca Defoaming agent	-	0.68	0.68	0.68
Li_2CO_3	-	6.75	-	-
LiNO_3	-	-	12.56	25.18

cienką warstwą węgla w celu zapewnienia przewodnictwa.

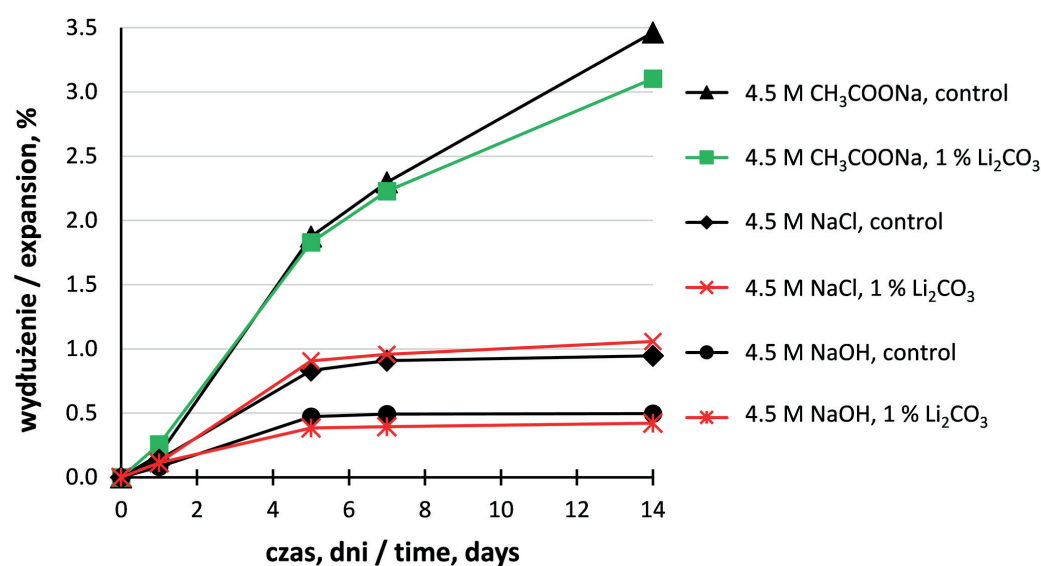
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Ekspansja zapraw

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badania ekspansji próbek zapraw bez węglanu litu i z jego dodatkiem 1% w stosunku do masy cementu. Próbki przechowywane były w roztworach odpowiednio octanu, chlorku i wodorotlenku sodu o stężeniu 4.5 mol/dm^3 . Największą ekspansję zmierzono w przypadku próbek przechowywanych w roztworze octanu sodu. W tym przypadku dodatek węglanu litu spowodował niewielkie zmniejszenie ekspansji po 14 dniach. Niewielkie zmniejszenie ekspansji stwierdzono również w przypadku wodorotlenku sodu.

Na rysunkach 3-5 przedstawiono wpływ azotanu litu na ekspansję próbek zapraw poddanych działaniu roztworów korozyjnych. Wpływ ten jest różny od wpływu węglanu litu. W przypadku próbek przechowywanych w roztworze octanu sodu dodatek azotanu litu spowodował zwiększenie ekspansji i doprowadził do zniszczenia próbek przed końcem pomiarów. Próbki pękały i pomiar wydłużenia nie był możliwy. W przypadku próbek zapraw poddanych działaniu chlorku sodu zmierzono podobną zależność, jednak ze względu na mniejszą intensywność procesu korozji próbki nie ulegały zniszczeniu. W tym przypadku jednak największą ekspansję wykazały próbki zawierające azotan litu w ilości odpowiadającej 1% węglanu litu.

Warto zauważyć, że ekspansja próbek zapraw przechowywa-



Rys. 2. Wpływ dodatku węglanu litu na ekspansję zapraw z cementu glinowego z reaktywnym kruszywem przechowywanych w 4,5-molowych roztworach octanu, chlorku i wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C

Fig. 2. Influence of lithium carbonate addition on expansion of calcium aluminate cement mortars incorporating reactive aggregates, immersed in 4.5 M solutions of sodium acetate, chloride and hydroxide at 80°C

ries of abrasive papers and polished on the polishing cloth using diamond slurry. Directly before the observations, the samples were covered with a thin layer of carbon to ensure conductivity.

3. Results and discussion

3.1. Expansion of mortars

Fig. 2 presents the results of the expansion test for mortar samples with and without the addition of 1% by mass of cement of lithium carbonate. The samples were stored in 4.5 moles/dm^3 of sodium acetate, chloride and hydroxide solutions. The largest expansion was found for samples stored in a sodium acetate solution. In this case, the addition of lithium carbonate caused a slight reduction of expansion after 14 days. A slight decrease of expansion was also found in the case of sodium hydroxide.

Figs. 3-5 show the influence of lithium nitrate on the expansion of mortar samples treated with corrosive solutions. Differences can be compared to the effect of lithium carbonate. In the case of samples stored in sodium acetate solution, the addition of lithium nitrate caused an increase of expansion and led to the destruction of samples before the end of the testing period. Samples were destroyed and measurement of elongation was not possible. In the case of mortar samples treated with sodium chloride, a similar relationship was found, however, due to the lower intensity of the corrosion process, the samples were not destroyed. In this case, however, lithium nitrate addition corresponding to 1% of lithium carbonate resulted in the expansion increase.

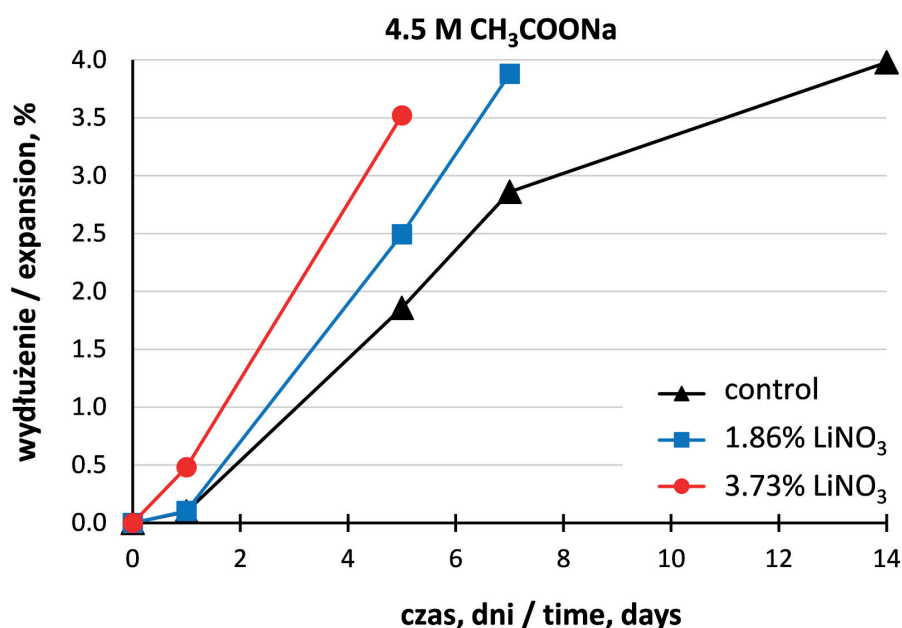
It should be pointed out, that the expansion of mortar samples stored in sodium chloride is more than three times lower than analogous samples stored in sodium acetate. The influence of lithium nitrate addition on mortar samples stored in the sodium hydroxide solution is different from the influence of lithium nitrate on the samples stored in salt solutions. In the case of mortar samples immersed in sodium hydroxide with lithium nitrate in content corresponding to 1% of lithium carbonate, the expansion is lower than in the reference mortar, without the addition of lithium. A 2% additive increases the expansion of the samples.

Comparing the influence of two investigated lithium salts on mortars expansion, one can notice the large differences. First of all,

nych w roztworach chlorku sodu jest ponad trzykrotnie mniejsza niż analogicznych próbek przechowywanych w roztworach octanu sodu. Zachowanie próbek zapraw zawierających azotan litu przechowywanych w roztworze wodorotlenku sodu różni się od zachowania próbek przechowywanych w roztworach soli. W przypadku zaprawy z azotanem litu w ilości odpowiadającej 1% węglanu litu wartość ekspansji jest mniejsza niż zaprawy wzorcowej, bez dodatku litu. Dodatek dwu procentowy powoduje z kolei zwiększenie ekspansji próbek.

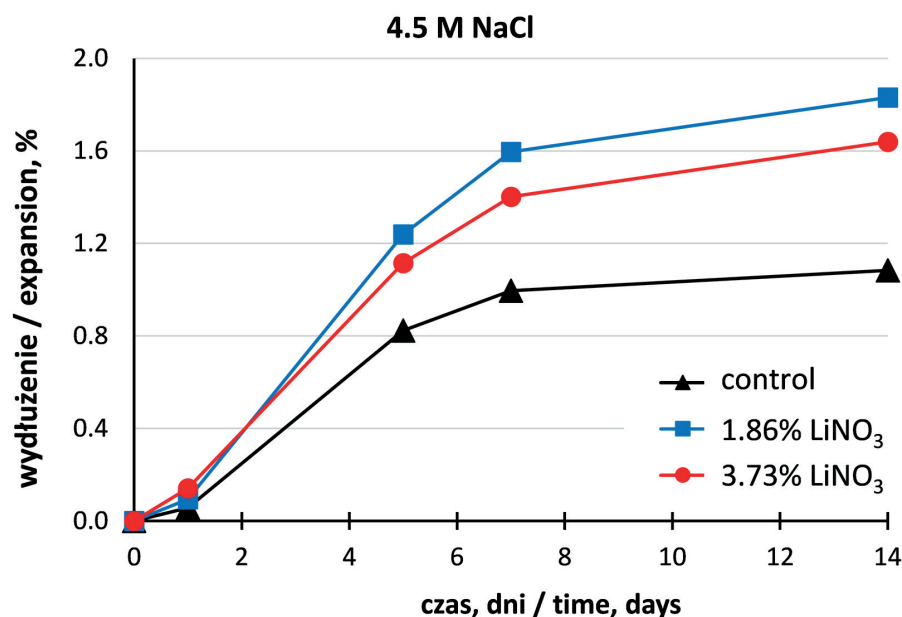
Porównując zachowanie się zapraw z dwoma związkami litu, zauważamy duże różnice. Przede wszystkim o ile węglan wpływa na ekspansję w niewielkim stopniu i raczej ją ogranicza, o tyle azotan dodany do zapraw poddanych działaniu octanu i chlorku powoduje zwiększenie ekspansji. Z kolei w przypadku zapraw poddanych działaniu wodorotlenku sodu przy dodatku 1% obu soli litu stwierdzono zmniejszenie ekspansji. Ten korzystny wpływ znika przy dodatku 2% azotanu litu. Przy rozpatrywaniu różnic we wpływie obu soli na proces ekspansji trzeba pamiętać, że różnią się one znacznie rozpuszczalnością. Azotan litu jest solą dobrze rozpuszczalną, podczas gdy węglan ma znacznie mniejszą rozpuszczalność. Rozpuszczalność azotanu litu zwiększa się ze wzrostem temperatury i w temperaturze 80°C jest większa niż 200 g w 100 g wody. Rozpuszczalność węglanu litu zmniejsza się wraz z temperaturą i w temperaturze 80°C jest mniejsza niż 1 g 100 g wody. Sytuację komplikuje możliwość tworzenia się nierozpuszczalnych glinianów litu w zaczynie z cementu glinowego, jak również możliwość strącania węglanu wapnia, którego rozpuszczalność jest mniejsza niż rozpuszczalność węglanu litu. Dokładna analiza takiego układu nie jest dyskutowana w pracy, jednak warto zwrócić uwagę na to, że dodatek azotanu będzie prowadził do dodatkowego zwiększenia siły jonowej fazy ciekłej w zaprawach. Niezależnie bowiem od tego czy lit zostanie strącony czy nie, jony azotanowe będą występować w roztworze i będą wносиły swój wkład do siły jonowej, ponieważ wszystkie azotany są dobrze rozpuszczalne. Dodatek węglanu będzie wpływał na siłę jonową w znacznie mniejszym stopniu, ponieważ zarówno węglan litu, jak i inne węglany w układzie są słabo rozpuszczalne.

Zwiększanie ekspansji związane z dodatkiem związków litu jest opisane w pracach Starka (36, 37) i Diamonda (38). Zjawisko to tłumaczone jest zwiększaniem pH fazy ciekłej przez wodorotlenek



Rys. 3. Wpływ dodatku azotanu litu na ekspansję zapraw z cementu glinowego z reaktywnym kruszywem przechowywanych w 4,5-molowym roztworze octanu sodu w temperaturze 80°C

Fig. 3. Influence of lithium nitrate addition on expansion of calcium aluminate cement mortars incorporating reactive aggregates, immersed in 4.5 M sodium acetate solution at 80°C



Rys. 4. Wpływ dodatku azotanu litu na ekspansję zapraw z cementu glinowego z reaktywnym kruszywem przechowywanych w 4,5-molowym roztworze chlorku sodu w temperaturze 80°C

Fig. 4. Influence of lithium nitrate addition on expansion of calcium aluminate cement mortars incorporating reactive aggregates, immersed in 4.5 M sodium chloride solution at 80°C

the carbonate affects the expansion to a small extent, and rather reduces it. The nitrate added to the mortars treated with acetate and chloride increases the expansion. On the other hand, in the case of mortars treated with sodium hydroxide, a reduction of expansion was measured for 1% addition of both lithium salts. This beneficial effect disappears for a 2% addition of lithium nitrate. In the context of differences in the influence of both salts on the expansion process, it seems to be important that they differ significantly in

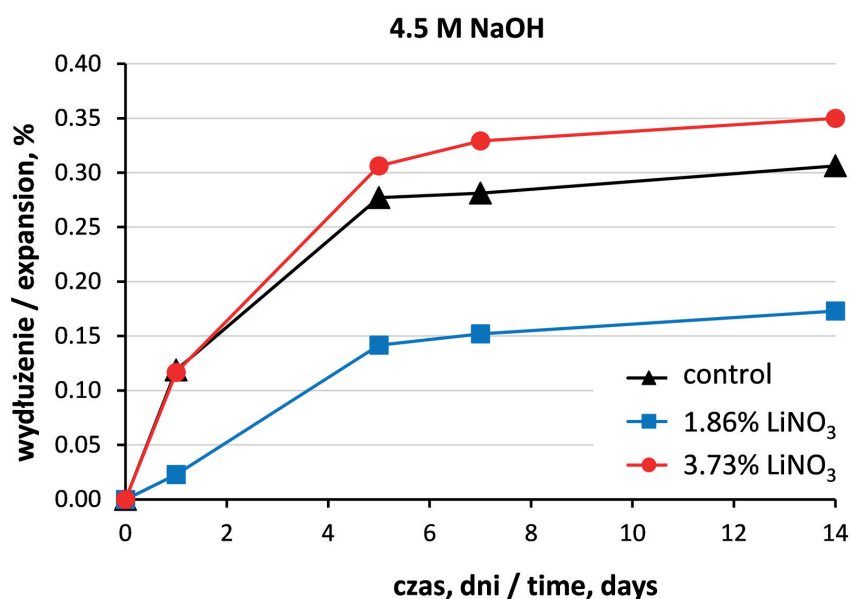
litu oraz niektóre inne jego związki (26). Jednocześnie Stokes i in. (39) podają, że w tym kontekście azotan litu jest związkiem wyjątkowym, bo nie powoduje zwiększania pH fazy ciekłej. Pogląd ten znajduje uznanie wśród autorów (40). Należy jednak pamiętać, że wszystkie te wyniki odnoszą się do klasycznych przypadków korozji alkalicznej, która zachodzi przy typowej sile jonowej fazy ciekłej wynoszącej ok. 1 mol/dm³. Dodatkowo odnoszą się do korozji betonów z cementu portlandzkiego. Korozja powodowana przez sole odladzające zachodzi przy dużo większych siłach jonowych (12), co każe zwrócić uwagę również na ten parametr. Znajomość wpływu litu na korozję powodowaną przez sole odladzające w przypadku betonów z cementu portlandzkiego jest bardzo ograniczona, a w przypadku cementu glinowego w ogóle brak prac na ten temat. Rangaraju (41) badał wpływ związków litu na korozję powodowaną przez sole odladzające w zaprawach z cementu portlandzkiego i stwierdził korzystny wpływ azotanu litu wprowadzanego jako składnik zapraw, jak również rozpuszczonego w roztworze korozyjnym. W celu uzyskania poprawy konieczne jednak było

zastosowanie dużych dodatków azotanu litu. W przypadku jednego z kruszyw – riolitu, który był najbardziej reaktywnym kruszywem spośród badanych okazało się, że dodatek 0,25% azotanu litu jako składnika zaprawy spowodował zwiększenie ekspansji. Zastosowanie większych dodatków azotanu litu spowodowało zmniejszenie ekspansji. Świadczyć to może o więcej niż jednym czynnikiem decydującym o wpływie litu na korozję kruszywa.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań odnoszą się do zapraw z cementu glinowego, czyli układu znacznie różniącego się od typowych zapraw czy betonów z cementu portlandzkiego. Wykazano jednak, że w zaprawach z cementu glinowego dodatek azotanu litu może powodować zwiększanie intensywności procesu korozji.

Warto również zaznaczyć, że uzyskane w pracy wyniki potwierdzają wnioski z poprzedniej pracy (19). Pomimo braku wodorotlenku wapnia w zaczynie oraz braku zewnętrznego źródła jonów wodorotlenkowych zmierzono dużą ekspansję próbek poddanych działaniu 4,5-molowych roztworów octanu i chlorku sodu. Należy zwrócić uwagę, że próbki przechowywane w roztworach soli wykazują większą ekspansję niż próbki przechowywane w roztworach wodorotlenku sodu, przy tym samym stężeniu jonów sodu.

W świetle niejasnego do dziś mechanizmu działania azotanu litu jako środka ograniczającego reakcję krzemionki z wodorotlenkami sodu i potasu (40) jako jeden z czynników wpływających na przebieg korozji należałoby również wskazać siłę jonową fazy ciekłej zaczynu. Za tęzą tą przemawiają różnice w działaniu węglanu oraz azotanu litu.



Rys. 5. Wpływ dodatku azotanu litu na ekspansję zapraw z cementu glinowego z reaktywnym kruszywem przechowywanych w 4,5-molowym roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C

Fig. 5. Influence of lithium nitrate addition on expansion of calcium aluminate cement mortars incorporating reactive aggregates, immersed in 4.5 M sodium hydroxide solution at 80°C

solubility. Lithium nitrate is a soluble salt, while carbonate has much lower solubility. The solubility of lithium nitrate is increasing with the rise of temperature and is higher than 200g/100g of water at 80°C. The solubility of lithium carbonate decreases with temperature and at 80°C is less than 1g/100g of water. The situation is even more complex, since there is the possibility of insoluble lithium aluminates formation in calcium aluminate cement paste. Precipitation of calcium carbonate, may also occur, since its solubility is lower than the solubility of lithium carbonate. A detailed analysis of such a system is not discussed in the present paper, but it is worth to note that the addition of nitrate will lead to an additional increase in the ionic strength of the liquid phase in mortars. Regardless of whether the lithium is precipitated or not, due to the good solubility of all nitrates, nitrate ions will remain in the solution and will contribute to its ionic strength. The addition of carbonate will affect the ionic strength much less, since both lithium carbonate and other carbonates in the system are poorly soluble.

The increase of expansion associated with the addition of lithium compounds in Portland cement concrete is described in the works of Stark et al. (36, 37) and Diamond et al. (38). This phenomenon is explained by the increase of pH of the pore solution caused by lithium hydroxide and some other lithium compounds (26). At the same time Stokes et al. (39) found that from this point of view, lithium nitrate is an exceptional compound, because it does not increase the pH of the pore solution. This opinion is accepted by Tremblay et al. (40). However, it should be remembered that all these results refer to the "classic" cases of alkali-silica reaction, which occurs at the typical ionic strength of the pore solution of about 1 mole/L. In addition, they refer to the corrosion of Portland cement concrete. Corrosion caused by deicing salts takes place

3.2. Mikrostruktura

Wykonano obserwacje mikroskopowe zglądów zapraw poddanych działaniu roztworów chlorku oraz wodorotlenku sodu. Zniszczenia próbek zapraw przechowywanych w octanie sodu były tak duże, że nie można było przygotować próbek do obserwacji mikroskopowych.

Na rysunku 6 pokazano mikrostrukturę zaprawy bez dodatku litu przechowywanej w 4,5 molowym roztworze chlorku sodu. Widoczny jest żel krzemionkowo-alkaliczny w formie żył wewnątrz ziaren szkła. Jest to zgodne z obserwacjami opisanymi w poprzedniej pracy (19). Żel składa się prawie wyłącznie z krzemionki i sodu, z bardzo małą ilością wapnia. Na rysunku 7 pokazano mikrostrukturę próbki zaprawy zawierającej dodatek 3,73% azotanu litu po 14 dniach w roztworze chlorku sodu. Podobnie jak w przypadku próbki bez litu żel krzemionkowo-sodowo-wapniowy tworzy się wewnątrz ziaren szkła w postaci żył. Produkt korozji w zaprawie z litem zawiera wapń, w przeciwieństwie do produktu korozyjnego w zaprawie bez litu. Może być to źródłem różnicy w ekspansji próbek, gdyż wapń w żelu zwiększa jego lepkość i granicę płynięcia, co może zwiększać ciśnienie ekspansji pęczniającego żelu, a co za tym idzie powodować większe zniszczenia próbek.

Na rysunku 8 przedstawiono mikrostrukturę próbki zaprawy bez dodatku litu, zanurzonej 14 dni w roztworze wodorotlenku sodu. W tym przypadku produkt reakcji powstaje od zewnątrz ziarna szkła, w środku zaś pozostaje fragment szkła [punkt 1], które nie przereagowało. W niektórych przypadkach wewnątrz ziarna jest puste, co nasuwa przypuszczenie, że ten fragment szkła został wyrwany w trakcie cięcia piłą lub, co wydaje się mniej prawdopodobne, uległ rozpuszczeniu w toku procesu korozji [rys. 9].

Żel pokazany na rysunku 8 zawiera glin, co różni go od żelu znalezionej w zaprawie przechowywanej w roztworze chlorku sodu. Na rysunku 10 pokazano mikrostrukturę zaprawy zawierającej 3,73% azotanu litu, przechowywanej w roztworze wodorotlenku sodu. Uwagę zwracają liczne puste przestrzenie wypełnione żywicą. Wskazuje to na inny w porównaniu z próbką bez litu [rysunki 8 i 9] przebieg korozji ziaren szkła. Przy krawędzi pustych przestrzeni widoczne są warstwy produktu korozyjnego [rysunek 11]. Mają one jednak dużo mniejszą grubość niż w zaprawie bez litu. Dokładna przyczyna różnic pomiędzy zachowaniem się ziaren szkła w zaprawie bez azotanu litu i z jego dodatkiem nie jest jasna. Najbardziej prawdopodobne wydaje się, że pozostałości ziarna szkła były słabo związane z otaczającym je produktem korozji i w trakcie przecinania próbek zostały wyrwane. Zagadnienie wymaga dalszych badań, zwłaszcza że w przypadku próbki zaprawy z mniejszym dodatkiem azotanu litu również stwierdzono występowanie pustych przestrzeni po ziarnach szkła.

Podsumowując, stwierdzić można, że z punktu widzenia mikrostruktury próbek największy wpływ na przebieg procesu korozji ma rodzaj roztworu, w którym przechowywane były próbki. Produkt korozji w roztworze chlorku sodu występuje w formie żył wewnątrz ziaren kruszywa w przypadku zarówno zapraw z dodatkiem azotanu litu jak i bez niego. W zaprawach przechowywanych

at much higher ionic strength (12), what suggests that attention should be paid to this parameter as well. The knowledge about the effect of lithium on corrosion caused by deicing salts in the case of Portland cement concretes is very limited, while in the case of calcium aluminate cement there are no works on the subject. Rangaraju (41) investigated the effect of lithium compounds on corrosion caused by deicing salts in Portland cement mortars and found the beneficial influence of lithium nitrate added as a mortar component as well as dissolved in a corrosive solution. In order to obtain significant improvement, however, it was necessary to use high addition of lithium nitrate. In the case of one of the aggregates investigated - rhyolite, which was the most reactive aggregate among the tested, it was shown that the addition of 0.25% lithium nitrate as a component of the mortar resulted in an increased expansion. The use of larger additions of lithium nitrate caused the reduction of expansion. This suggests that there may be more than one factor determining the effect of lithium on the alkali-silica reaction.

The research results presented in this work relate to mortars made of calcium aluminate cement, which are significantly different from typical mortars made of Portland cement. However, it has been shown that in calcium aluminate cement mortars, the addition of lithium nitrate may increase the intensity of the corrosion process.

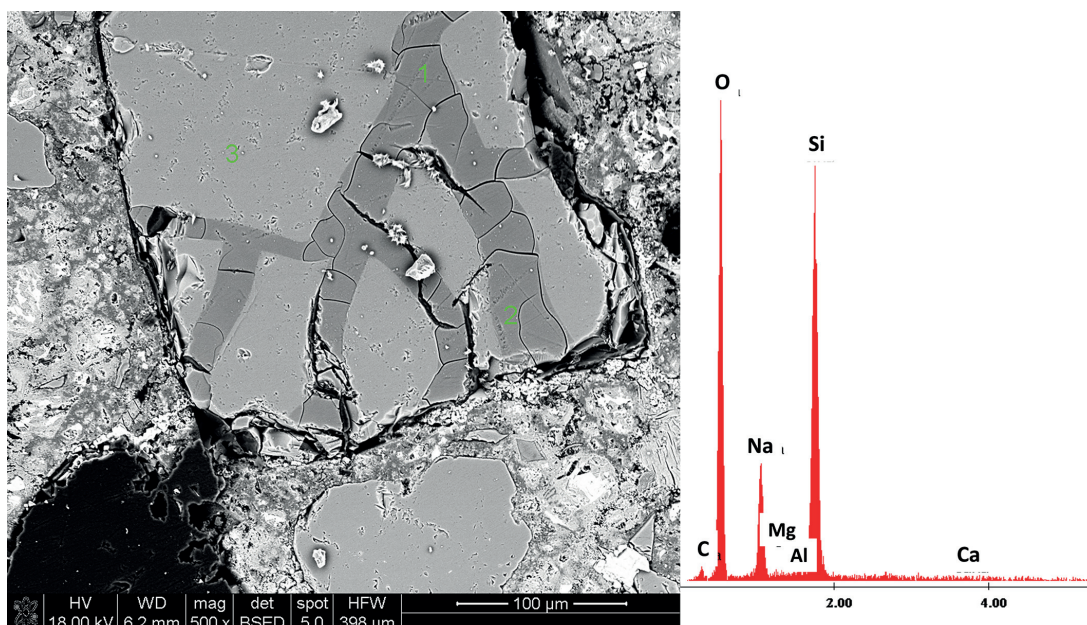
It is also worth noting that the results obtained in this work confirm the conclusions from the previous work (19). Despite the lack of calcium hydroxide in the hardened paste and the absence of an external source of hydroxyl ions, significant expansion of samples treated with 4.5 M solutions of sodium acetate and chloride was measured. It should be noted that samples stored in the saline solutions show greater expansion than the samples stored in sodium hydroxide solution with the same concentration of sodium ions.

Since the mechanism of mitigation of alkali-silica reaction by lithium nitrate is still not clear (40), on the basis of obtained results it seems to be reasonable to include ionic strength of pore solution as one of factors possibly influencing this process. This thesis is supported by differences in the activity of lithium carbonate and lithium nitrate.

3.2. Microstructure

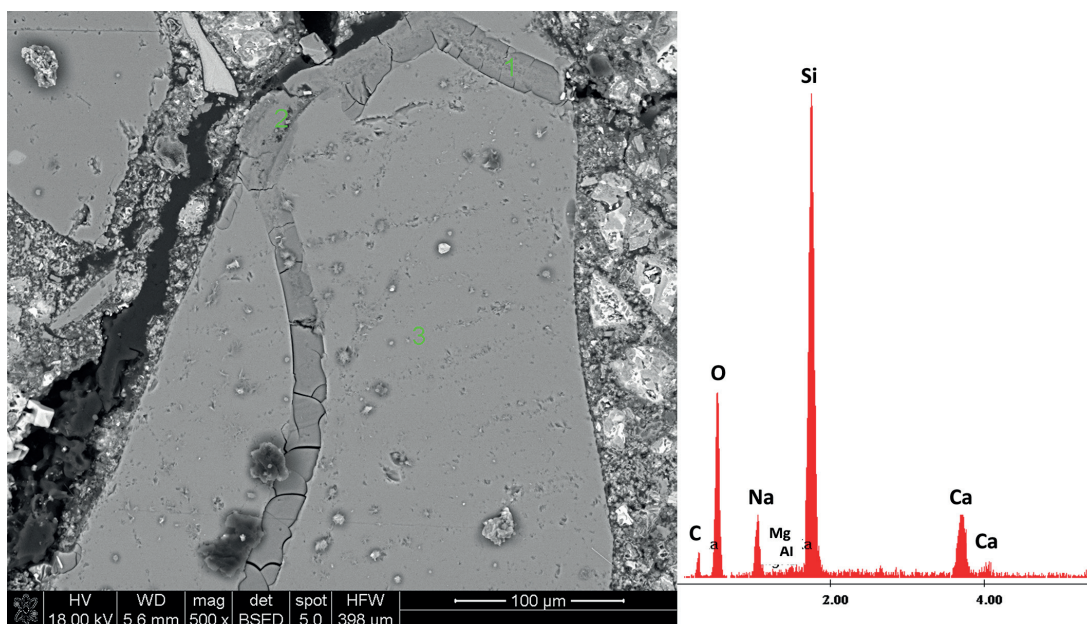
Microscopic observations of mortar samples immersed in sodium chloride and hydroxide solutions were carried out. The destruction of mortar samples stored in sodium acetate was so severe, that samples for microscopic observation could not be prepared.

Fig. 6 shows the microstructure of the mortar without the addition of lithium stored in a 4.5 molar solution of sodium chloride. The alkali - silica gel is visible in the form of veins inside the glass aggregate grains. This is in line with the observations described in the previous work (19). The gel consists almost exclusively of silica and sodium, with very little content of calcium. Fig. 7 shows the microstructure of a mortar sample containing an addition of 3.73% of lithium nitrate after 14 days of immersion in sodium chloride solution. As in the case of sample without lithium, the silica gel is formed inside the glass grains in the form of veins.



Rys. 6. Ziarno szkła z produktami korozji w zaprawie bez dodatku litu po 14 dniach przechowywania w 4,5-molowym roztworze chlorku sodu w temperaturze 80°C; po prawej mikroanaliza próbki w punkcie 1

Fig. 6. Fused silica grain with veins of alkali – silica gel within; mortar without lithium soaked for 14 days in 4.5M sodium chloride solution at 80°C; on the right EDX microanalysis in point 1



Rys. 7. Ziarno szkła z produktami korozji w zaprawie z dodatkiem 3,73% azotanu litu po 14 dniach przechowywania w 4,5 molowym roztworze chlorku sodu w temperaturze 80°C; po prawej mikroanaliza próbki w punkcie 1

Fig. 7. Fused silica grain with veins of alkali – silica gel within; mortar with 3.73% of lithium nitrate soaked for 14 days in 4.5M sodium chloride solution at 80°C; on the right EDX microanalysis in point 1

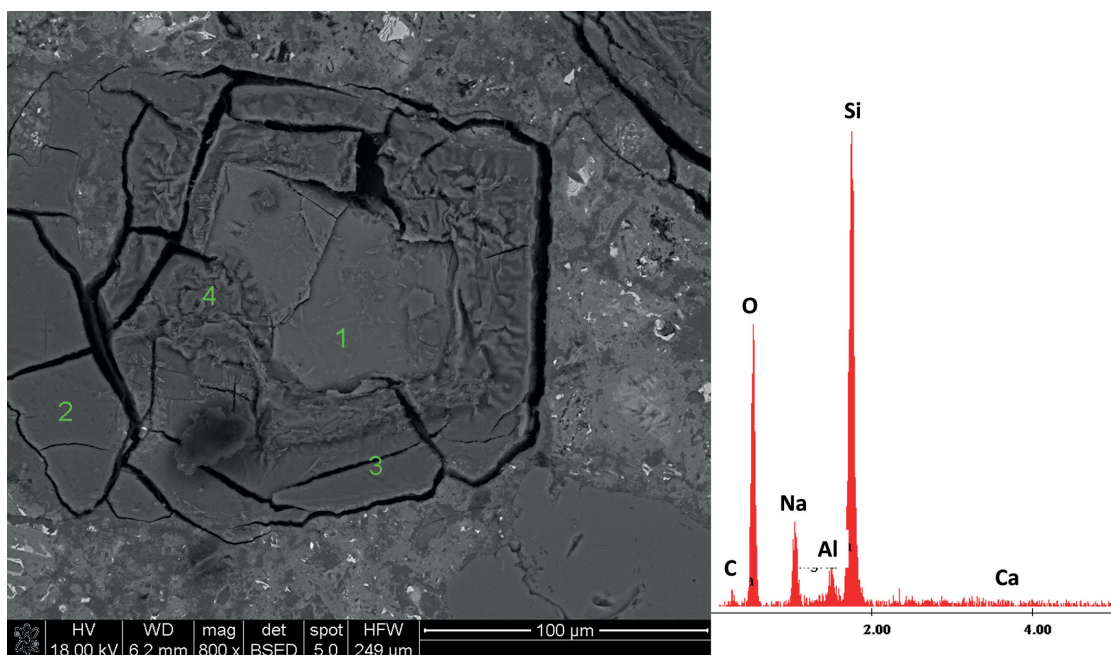
w roztworze wodorotlenku sodu o tym samym stężeniu produkt powstaje od krawędzi ziaren szkła, a niezmienną pozostałość ziarna pozostaje w środku, otoczona żelem. Dodatek azotanu litu spowodował różnice w ilości ziaren wykruszonych lub rozpuszczonych całkowicie.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnąć można następujące wnioski:

Corrosion product in mortar with lithium contains calcium, unlike corrosive product in mortar without lithium. This can be a source of difference in the expansion of the samples, because the calcium in the gel increases its viscosity and yield stress, what can increase the pressure generated by gel swelling and, consequently, leads to more severe deterioration of the samples.

In Fig. 8 the microstructure of a mortar without the addition of lithium immersed for 14 days in sodium hydroxide solution is shown. In this case, the reaction product is formed a rim on the surface of



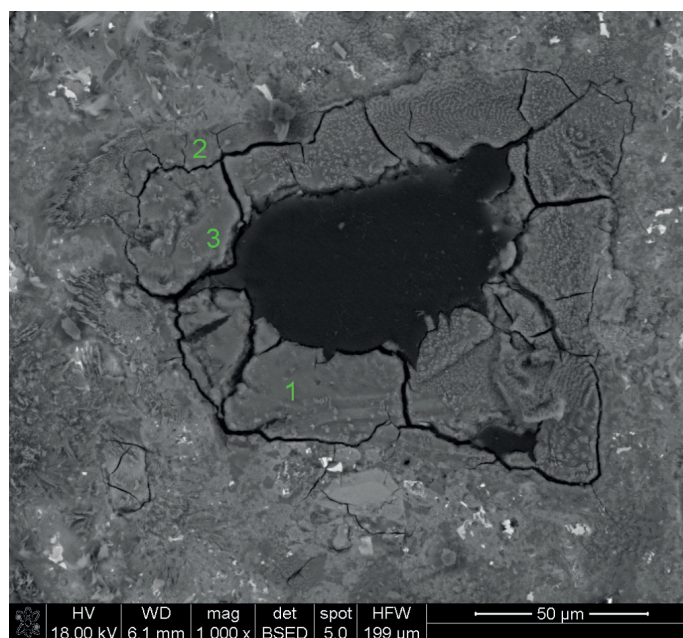
Rys. 8. Ziarno szkła z produktami korozji w zaprawie bez dodatku litu po 14 dniach zanurzenia w 4,5-molowym roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C; po prawej mikroanaliza w punkcie 2

Fig. 8. Fused silica grain with the rim of alkali-silica gel; mortar without lithium soaked for 14 days in 4.5 M sodium hydroxide solution at 80°C; on the right EDX microanalysis in point 2

- Stężone roztwory octanu, chlorku oraz wodorotlenku sodu powodują korozję kruszywa w zaprawach z cementu glinowego.
- Największą ekspansję powoduje roztwór octanu sodu, a najmniejszą ekspansję powoduje wodorotlenek sodu.
- Dodatek 1% węgla litu nieznacznie zmniejsza ekspansję zapraw przechowywanych w roztworze octanu sodu oraz wodorotlenku sodu.
- Dodatek 1,86% i 3,73% azotanu litu zwiększa ekspansję zapraw przechowywanych w roztworach octanu sodu oraz chlorku sodu.
- Dodatek 1,86% azotanu litu zmniejsza ekspansję zaprawy przechowywanej w roztworze wodorotlenku sodu, a dodatek 3,73% azotanu litu zwiększa ekspansję tej zaprawy.

Literatura / References

1. T. E. Stanton, Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Proc. Am. Soc. Civ. Eng. **66** 1781–1811 (1940).
2. F. Rajabipour, E. Giannini, C. Dunant, J. H. Ideker, M. D. Thomas. Alkali-silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. Cem. Concr. Res. **76**. 130–146 (2015).
3. W. Kurdowski. Cement and Concrete Chemistry. Springer. Dordrecht. Heidelberg 2013.
4. F.P. Glasser, Chemistry of the alkali – aggregate reaction. w red. R.N. Swamy, The Alkali – Silica Reaction in Concrete, Blackie, Glasgow, London, Van Nostrand Reinhold. New York, 1992.
5. S. Diamond, R. S. Barneyback, L. J. Struble. On the physics and chemistry of alkali-silica reactions. 5th Int. Conf. Alkali-Agg. React. Cape Town 1981.
6. N. Thaulow, M. Geiker. Determination of the residual reactivity of alkali silica reaction in concrete. 9th Int. Conf. Alkali-Agg. React. Concr. London 1992. v. 2. 2150-2158; cytowane za (7).

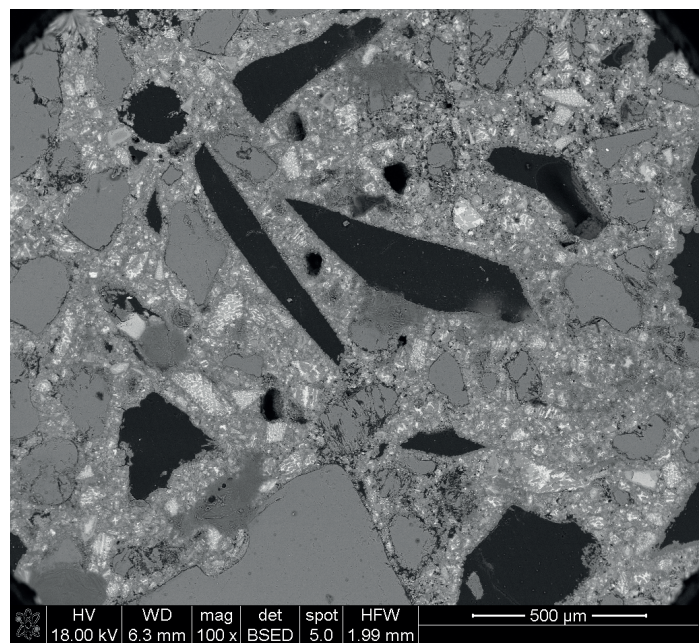


Rys. 9. Pozostałości po ziarnie szkła z widocznym pierścieniem żelu krzemionkowo-sodowo-potasowego otaczającym przestrzeń wypełnioną żywicą, w zaprawie bez dodatku litu po 14 dniach przechowywania w 4,5-molowym roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C

Fig. 9. Remains of the silica glass grain with the rim of alkali-silica gel surrounding empty space filled with the epoxy resin; mortar without lithium immersed for 14 days in 4.5M sodium hydroxide solution at 80°C

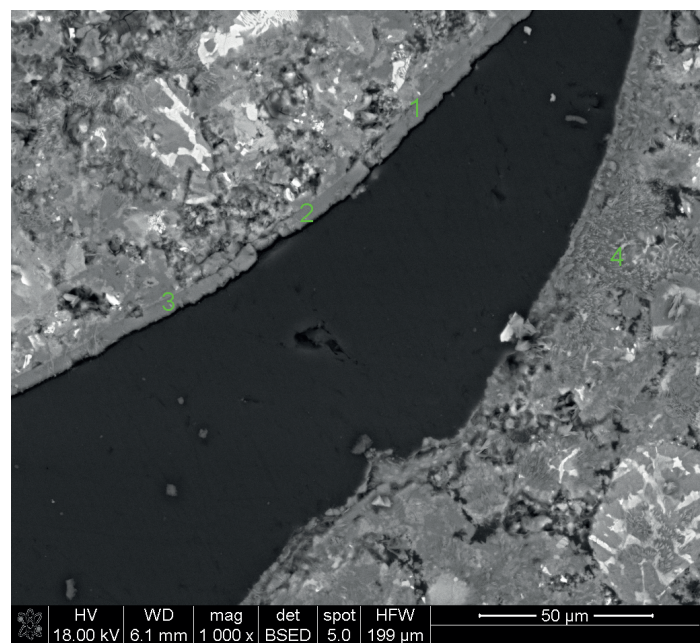
the aggregate grain, while a piece of unreacted glass remaining in its center [point 1]. In some cases, the centre of the grains is empty, suggesting that a piece of unreacted glass has been pulled out during cutting, or which seems less likely, dissolved during the corrosion process [Fig. 9].

7. M. Thomas. The role of calcium hydroxide in alkali recycling in concrete. (red. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler) w *Materials Science of Concrete: Calcium Hydroxide in Concrete*. Wiley-Blackwell. 2001.
8. S. Chatterjee, N. Thaulow, A. D. Jensen. Studies of Alkali-Silica Reaction. Part 4. Effect of different salt solutions on expansion. *Cem. Concr. Res.*, **17**. 777-783 (1987).
9. S. Chatterjee, A. D. Jensen, N. Thaulow, S. Christensen. Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanism by Which NaCl and Ca(OH)₂ Affect the Reaction. *Cem. Concr. Res.*, **16**, 246-254 (1986).
10. A. Heisig, L. Urbonas, R. E. Beddoe, D. Heinz. Ingress of NaCl in concrete with alkali reactive aggregate: effect on silicon solubility. *Mater. Struct.*, **49**, 4291-4303 (2016).
11. S. Diamond, Ł. Kotwica, J. Olek, P. R. Rangaraju, J. Lovell, B. Fournier. Chemical aspects of severe ASR induced by potassium acetate airfield pavement de-icer solution. *Proc. Marc-Andre Berube Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete*. 261-279 (2006).
12. P. R. Rangaraju, J. Olek. Potential for acceleration of ASR in presence of pavement deicing chemicals. IPRF (Innovative Pavement Research Foundation) Research Report. No. 01-G-002-03-92007
13. P. R. Rangaraju, K. R. Sompura, J. Olek. Investigation into Potential of Alkali-Acetate-Based Deicers to Cause Alkali-Silica Reaction in Concrete. *Transp. Res. Rec.*. 1979 69-78. (2006).
14. P. R. Rangaraju, K. R. Sompura, J. Olek. An Investigation into Deicer-Induced ASR Distress in Concrete. *Proc. Int. Symp. Brittle Matrix Composites 8*. (red.) A.M. Brandt. V. C. Li and I. M. Marshall. Warsaw. 2006.
15. S. Math, D. Wingard, P. R. Rangaraju. Assessing Potential Reactivity of Aggregates in Presence of Potassium Acetate Deicer Revised Mortar Bar Test Method. *Transp. Res. Rec.*, 2232. (2001).
16. C. Giebson, K. Seyfarth, J. Stark. Influence of acetate and formate-based deicers on ASR in airfield concrete pavements. *Cem. Concr. Res.*, **40**. 537-545 (2010).
17. S. Chatterjee, The Role of Ca(OH)₂ in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction. *Cem. Concr. Res.*, **9**. 185-188 (1979).
18. H. Wang, J. E. Gillott. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. *Cem. Concr. Res.*, **21**. 647-654 (1991).
19. Ł. Kotwica, M. Malich. Alkali-silica reaction in calcium aluminate cement mortars due to the action of deicing salts. submitted to *Cem. Concr. Res.* (2018).
20. M. D. A. Thomas. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: a review. *Cem. Concr. Res.*, **41**, 1124-1131 (2011).
21. A. K. Saha, M. N. N. Khan, P. K. Sarker, F. A. Shaikh, A. Pramanik. The ASR mechanism of reactive aggregates in concrete and its mitigation by fly ash: A critical review. *Constr. Build. Mater.*, **171**, 743-758 (2018).
22. S. M. H. Shafaatian. A. Akhavan. H. Maraghechi. F. Rajabipour. How does fly ash mitigate alkali-silica reaction (ASR) in accelerated mortar bar test (ASTM C1567). *Cem. Concr. Comp.*, **37**, 143-153 (2013).
23. P. Czapik, Z. Owsiak. Effect of zeolite exposed to ion-exchange with ammonium chloride on reaction of sodium and potassium hydroxides with gravel aggregate. *Cement Wapno Beton*, **21**. 79-85 (2016).
24. W. Aquino, D. A. Lange, J. Olek. The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. *Cem. Concr. Compos.*, **23**. 485-493 (2001).
25. Ł. Kotwica, M. Fular. Influence of ground waste expanded perlite on the reaction of siliceous aggregates with sodium and potassium hydroxides. *Cement Wapno Beton*, **23**. 414-423 (2018)



Rys. 10. Mikrostruktura zaprawy zawierającej dodatek 3,73% azotanu litu przechowywanej 14 dni w roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C

Fig. 10. Microstructure of mortar with 3.73% addition of lithium nitrate, immersed in sodium hydroxide solution for 14 days at 80°C



Rys. 11. Warstwa produktu korozyjnego [punkty 1-3] dookoła pustej przestrzeni po ziarnie szkła w zaprawie zawierającej dodatek 3,73% azotanu litu, przechowywanej 14 dni w roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C

Fig. 11. Layer of corrosion product [points 1-3] around empty space previously occupied by fused silica grain; mortar with 3.73% addition of lithium nitrate, immersed in sodium hydroxide solution for 14 days at 80°C

26. X. Feng, M. D. A. Thomas, T. W. Bremner, B. J. Balcom. Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review. *Cem. Conc. Res.*, **35**. 1789-1796 (2005).
27. Z. Owsiak, J. Zapala-Slaweta. The lithium nitrate effect on the concrete expansion caused by alkali-silica reaction in concrete of gravel aggregate. *Cement Wapno Beton*. **82**. 25-31 (2015).
28. K. Quilllin, G. Osborne, A. Majumdar, B. Singh. "Effect of w/c ratio and curing conditions on strength development in BRECEM concretes", *Cem. Concr. Res.*, **31**. 627-632 (2001).
29. 7. K. Quilllin, G. Osborne, A. Majumdar, B. Singh. "Properties of BRE-CEM. Ten-year results" *Cem. Concr. Res.*, **29**. 429-433 (1999).
30. Ö. Kirca, O. Yaman, M. Tokyay. Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS blends. *Cem. Concr. Comp.*, **35**, 163-170 (2013).
31. G. Puerta-Falla, A. Kumar, L. Gomez-Zamorano, M. Bauchy, N. Neithalath, G. Sant, "The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement" *Constr. Build. Mater.*, **96**. 657-665 (2015).
32. Ł. Kotwica, P. Łapka. The influence of mineral additives on properties of calcium aluminate cement mortars. *Cement Wapno Beton*, **83**, 198-191 (2016).
33. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry* 2nd ed. Thomas Telford, London 1997.
34. M. Niziurska, J. Małolepszy. The influence of lithium carbonate on the properties of calcium aluminate cement. *Cement Wapno Beton*, **81**, 275-281 (2014).
35. M. Murat, H. Sadok. Role of foreign cations in solution on the hydration kinetics of high alumina cement. w *Calcium Aluminate Cements*. R. J. Mangabhai (ed.). E&F.N. Spon. London 1990.
36. D. C. Stark. Lithium salt admixtures—an alternative method to prevent expansive alkali-silica reactivity. *Proc. 9th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction*. Concrete Society of U.K. London. 1992 [quoted in (26)].
37. D. C. Stark, B. Morgan, P. Okamoto, S. Diamond. *Eliminating or Minimizing Alkali-Silica Reactivity*. National Research Council. Washington. DC. 1993. SHRP-C-343 [quoted in (26)].
38. S. Diamond, S. Ong. The mechanisms of lithium effects on ASR. *Proc. 9th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction*. Concrete Society of U.K.. London. 1992 [quoted in (26)].
39. D. B. Stokes, H. H. Wang, S. Diamond. A Lithium-based admixture for ASR control that does not increase the pore solution pH. *Proc. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. SP-173. 855-867 (1997).
40. C. Tremblay, M. A. Bérubé, B. Fournier, M. D. Thomas, K. J. Folliard, Experimental investigation of the mechanisms by which LiNO_3 is effective against ASR. *Cem. Concr. Res.*, **40**. 583-597 (2010).
41. P. R. Rangaraju, Mitigation of ASR in presence of pavement deicing chemicals. *Innovative Pavement Research Foundation Report IPRF-01-G-002-04-8* (2007).

The gel shown in Fig. 8 contains aluminum, what differs it from the gel found in the mortar stored in the sodium chloride solution. Fig. 10 shows the microstructure of the mortar containing 3.73% of lithium nitrate immersed in sodium hydroxide solution. The attention is drawn by numerous empty spaces filled with resin. This indicates a differences of glass grains corrosion, compared to the sample without lithium [Figs. 8 and 9]. At the edge of the empty spaces, the layers of corrosion product are visible [Fig. 11], however, they have a much lower thickness compared to mortar without lithium. The exact cause of the difference between the behavior of the glass grains in the mortar without and with the addition of lithium nitrate is not clear. It is most likely that glass grain residues were poorly bound to the surrounding corrosion product and were pull out during the cutting of the samples. The issue requires further research, especially in the case of a mortar sample with a lower addition of nitrate.

Concluding, it can be stated that from the point of view of the microstructure of the samples the type of solution in which the samples were stored is of the greatest importance for the corrosion process. In the sodium chloride solution, the corrosion product is in the form of veins inside the reactive aggregate grains both in the case of mortars with and without the addition of lithium nitrate. In mortars stored in a solution of sodium hydroxide of the same concentration, the product is formed from the edge of the grains of glass towards the inside of the grains, while the unreacted residue of grain remains inside, surrounded by a gel. The addition of lithium nitrate caused differences in the amount of grains crushed or dissolved completely.

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn from the research results:

- Concentrated sodium acetate, chloride and sodium hydroxide solutions causes corrosion of aggregate in the calcium aluminate cement mortars.
- Sodium acetate causes the largest expansion, while sodium hydroxide results in the lowest expansion.
- 1% lithium carbonate addition slightly decreases expansion of mortars immersed in sodium acetate and sodium hydroxide.
- 1.86% and 3.73% lithium nitrate addition increases expansion of mortars immersed in sodium acetate and chloride.
- 1.86% lithium nitrate addition decreases expansion while 3.73% addition of lithium nitrate increases expansion of mortars immersed in sodium hydroxide.