

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía



**PARÁMETROS POTENCIALMENTE  
CRÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE  
REACTIVIDADES EXPANSIVAS EN ÁRIDOS  
DE LA PENÍNSULA IBÉRICA**

TESIS DOCTORAL

**Ricardo García-Rovés Loza**

*Ingeniero de Minas*

2023

Departamento de Ingeniería Geológica y Minera  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía



# **PARÁMETROS POTENCIALMENTE CRÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE REACTIVIDADES EXPANSIVAS EN ÁRIDOS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA**

TESIS DOCTORAL

**Ricardo García-Rovés Loza**

*Ingeniero de Minas*

**Esperanza Menéndez Méndez**

*Doctora Ingeniero Industrial*

**José Eugenio Ortiz Menéndez**

*Doctor Ingeniero de Minas*

2023

Tribunal nombrado por el Magnífico Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

**Presidente:** \_\_\_\_\_

**Vocal:** \_\_\_\_\_

**Vocal:** \_\_\_\_\_

**Vocal:** \_\_\_\_\_

**Secretario:** \_\_\_\_\_

**Suplente:** \_\_\_\_\_

**Suplente:** \_\_\_\_\_

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ en Madrid, habiendo obtenido la calificación de \_\_\_\_\_

El presidente,

El secretario,

Los vocales,

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de Tesis Doctoral la Dra. Esperanza Menéndez Méndez y el Dr. José Eugenio Ortiz Menéndez quienes me dirigieron con profesionalidad, intensidad y precisión en todo momento, agradeciendo también todo el tiempo invertido en este trabajo de investigación, durante el cual recibí todo el apoyo, asesoramiento y motivación necesaria para su desarrollo, además de valiosos consejos y conocimientos transmitidos para siempre.

Mis agradecimientos también al Dr. José de Frutos Vaquerizo, a la Dra. María Teresa González Aguado y al Dr. Carlos Macías Evangelista por los consejos y buenas prácticas en el ámbito de la investigación científica, por los ánimos recibidos, y por todas las gestiones realizadas para que esta Tesis Doctoral pudiera ser realizada con éxito.

Agradezco enormemente al geólogo Nicanor Prendes Rubiera su dedicación y compartir sus valiosos conocimientos técnicos durante el desarrollo de este trabajo.

Asimismo, mi más sincero agradecimiento a todas aquellas instituciones y personas que han hecho posible el desarrollo y elaboración con éxito de esta Tesis Doctoral, en especial al Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETcc), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) que forma parte del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España, y a su Unidad Técnica de Ensayos Físico-Químicos donde se ha desarrollado toda la fase experimental y de análisis de este trabajo de investigación, teniendo a plena disposición todos los equipos, materiales y medios técnicos necesarios, siendo financiados los ensayos de la Unidad por la Dra. Esperanza Menéndez Méndez y por los contratos desarrollados durante la fase

experimental de esta Tesis Doctoral. También mi más sincero agradecimiento a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid por la admisión en el programa de doctorado, calidad y profesionalidad suficientemente demostrada, asesoramiento y buena gestión.

Agradezco enormemente todo el trabajo y esfuerzo realizado para esta Tesis Doctoral, y por los buenos momentos compartidos durante todos estos años, a Beatriz, Esther, Carmen María, Belén, Cristina, Margarita, Hairon, José Manuel, José María y al resto de grandes profesionales y compañeros y compañeras del IETcc que admiro enormemente.

También quiero agradecer toda la fuerza y sacrificio, el ánimo, el cariño y el apoyo recibido para la realización de esta Tesis Doctoral a mi padre (†), mi madre, mi hermana, y en especial a Francisca, a Pau y a Catalina, por acompañarme, apoyarme y animarme día a día en todos nuestros proyectos e ilusiones. Mis agradecimientos a toda mi familia y entorno por sentirme infinitamente querido y demostrarme que siempre están ahí de forma incondicional tanto en los buenos momentos como en los malos, haciéndome ver que todo lo difícil parezca fácil y que todo puede ser posible en la vida.

## **RESUMEN**

La reacción árido-álcali es un fenómeno patológico que se manifiesta en estructuras de hormigón y que compromete seriamente su durabilidad. Esta patología está principalmente influenciada por los materiales que forman parte de la composición de las mezclas de los hormigones fabricados y de las condiciones ambientales en las que se encuentran.

Dentro de la composición de los hormigones diseñados en la fase de ingeniería para una determinada estructura es de especial interés la selección de un árido con las propiedades mecánicas adecuadas y de baja o nula reactividad árido-álcali. De forma indirecta se hace necesario conocer y analizar también aquellos materiales extraídos de las explotaciones mineras más próximas a la ubicación de la estructura de hormigón para fomentar los áridos de proximidad y mejorar muy positivamente la sostenibilidad y cuidado del medio ambiente, en general, y el aspecto económico del proyecto a ejecutar.

Dependiendo de la composición química, los áridos en ambiente alcalino pueden desarrollar reacciones expansivas. Para que se produzcan este tipo de reacciones se tienen que dar de forma simultánea, presencia en cantidad suficiente de componentes reactivos en los áridos, concentración de álcalis en el hormigón, agua y temperatura suficiente para que la reacción química se produzca con una cinética de reacción determinada, formando productos de reacción expansivos que inducen la generación de fisuras. Es muy importante tener en cuenta la velocidad de reacción de los áridos. En ocasiones los áridos de reactividad potencial lenta son considerados no dañinos cuando en realidad pueden producir daño, si bien este factor está fuertemente influenciado por las condiciones ambientales a que está sometido el hormigón.

La Península Ibérica se caracteriza por tener una gran variedad de materiales, destacando la gran diversidad de recursos mineros existentes en la actualidad.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es aumentar el conocimiento y profundizar en el estudio del comportamiento de los áridos españoles en relación a la reacción árido-álcali, en cuanto a su potencial reactividad y su velocidad de reacción.

Del estado del conocimiento, basado fundamentalmente en el análisis de la bibliografía científica existente, se observa que aún no existe suficiente investigación que determine una clara identificación y clasificación de aquellos áridos que presentan velocidades de reacción lenta y que no pueden ser clasificados de forma correcta en los ensayos normalizados existentes en la actualidad.

Los áridos utilizados en la fabricación de hormigones, sin un estudio previo de detalle en la fase de diseño que tenga en cuenta el análisis de su potencial reactividad en el tiempo, pueden provocar a largo plazo serios daños en estructuras de gran envergadura y especiales como presas, centrales de producción energética, depósitos de residuos nucleares, puentes, túneles, prefabricados utilizados en el sector del transporte ferroviario, etc. Potencialmente, esos daños que se pueden generar influyen negativamente en la estabilidad de las estructuras, comprometiendo la integridad de las mismas a lo largo de su vida útil y por lo tanto el bienestar de la sociedad que se encuentre en el entorno de la zona de implantación de dichas estructuras.

Para ello, esta Tesis Doctoral se fundamenta en la aplicación de diversas técnicas y ensayos para el análisis microestructural y composicional de áridos de la Península Ibérica con el objetivo de obtener una metodología de análisis de la potencial reactividad árido-álcali, clasificando los áridos según su velocidad de reacción, siendo la expansión la referencia de la potencial reactividad con el ensayo de barras de mortero alargado en el tiempo.

Durante la investigación realizada y partiendo del análisis petrográfico según la recomendación RILEM AAR-1.1., se observa necesario completar el estudio realizado a todos los áridos, mediante el uso de otras técnicas de ensayo complementarias para obtener mayor información y precisión en la clasificación de su potencial reactividad. El análisis petrográfico inicial es interesante para identificar fases mineralógicas potencialmente reactivas, pero no suficiente para clasificar con precisión la potencial reactividad de los áridos teniendo en cuenta las velocidades de reacción.

Como los umbrales definidos en los ensayos estandarizados según UNE 146508 o ASTM C1260 no tienen en cuenta el comportamiento que desarrollan algunos áridos considerados de reacción lenta, manteniendo los tiempos de ensayo a corto plazo, se hace necesaria una revisión de los umbrales de clasificación definidos a corto plazo en los ensayos estandarizados en base al estudio y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos acelerados con barras de mortero prolongados en el tiempo y la correlación de los resultados obtenidos en los propios ensayos estandarizados con los

diferentes parámetros que caracterizan a los áridos química y físicamente, aumentando así la precisión en la clasificación de la potencial reactividad de los áridos.

A partir del estudio realizado en esta Tesis Doctoral, se propone una calificación de la velocidad de reacción característica de los áridos, definiendo cinco grupos (sin reactividad; reactividad lenta; reactividad moderada; reactividad rápida; reactividad muy rápida), a partir de los resultados obtenidos en el ensayo acelerado de barras de mortero a 14 días y a 28 días (UNE 146508).

También se propone otra clasificación de áridos, combinando el análisis petrográfico por microscopía óptica con luz polarizada, el tratamiento de imágenes y el ensayo acelerado de barras de mortero a 14 días y a 28 días (UNE 146508), que clasifica los áridos como no reactivos, áridos de reacción lenta, áridos de reacción rápida y áridos con efecto pésimo.

También se realiza un estudio de los álcalis extraíbles en el tiempo, aplicando los métodos de extracción denominados  $\alpha$  y  $\beta$ . En el método  $\alpha$  se utiliza una disolución de agua ultrapura a 20°C en contacto con el árido ensayado. En el método  $\beta$  se utilizan las disoluciones R1 [Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc], R2 [0,7N NaOH], R3 [0,7N KOH], R4 [0,7N NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc], R5 [0,7N KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc] a 150°C. Del análisis realizado, aquellos métodos que presentan mayor eficiencia de extracción iónica son los que utilizan disoluciones saturadas en Ca(OH)<sub>2</sub> y que simulan la fase líquida de los hormigones, en este caso las disoluciones R4 [0,7N NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc] y R5 [0,7N KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc] a 150°C. Estos métodos son más rápidos y económicos para evaluar la extracción de álcalis de los áridos.

De los resultados obtenidos del análisis factorial, aplicado para observar la correlación y discriminación de características y ensayos relacionados con la clasificación de la potencial reactividad de los áridos españoles estudiados en esta Tesis Doctoral, se corrobora que los áridos cuanto más silíceos, menor índice de reactividad  $I_{QR}$  tienen, mayor expansión presentan en el ensayo rápido de barras de mortero según UNE 146508 y, a su vez, mayor cantidad de álcalis lixivian.

## **ABSTRACT**

The alkali-aggregate reaction is a pathological phenomenon that takes place in concrete structures and seriously compromises their durability. This pathology is mainly influenced by the materials that are part of the composition of the manufactured concrete mixtures and the environmental conditions in which they are found.

Within the composition of the concretes designed for a given structure, the selection of an aggregate with adequate mechanical properties and low or no aggregate-alkali reactivity is of special interest. Indirectly, it is also necessary to know and analyze those materials extracted from the mining operations closest to the location of the concrete structure in order to promote local aggregates and very positively improve sustainability and care of the environment, in general, and the economic aspect of the project to be executed.

Depending on the chemical composition, aggregates can develop expansive reactions in an alkaline environment. For this type of reaction, the presence of a sufficient quantity of reactive components in the aggregates, alkali concentration in the concrete, water, and sufficient temperature with reaction kinetics must occur simultaneously. This produces expansive reaction products that induce the generation of cracks. It is very important to take into account the reaction speed of the aggregates. Sometimes slow potential reactivity aggregates are considered non-damaging whereas they can cause damage, although this factor is strongly influenced by the environmental conditions of the concrete.

The Iberian Peninsula is characterized by a great variety of materials, highlighting the huge diversity of existing mining resources.

The main objective of this Ph.D Thesis is to increase knowledge and deepen the study of the behavior of Spanish aggregates in relation to the aggregate-alkali reaction, in terms of their potential reactivity and reaction speed.

From the state of knowledge, based mainly on the analysis of the existing scientific bibliography, it can be observed that there is still research to do in order to determine a clear identification and classification of those aggregates that present slow reaction rates and that cannot be correctly classified into currently existing standard tests.

The aggregates used in the manufacture of concrete, without a previous detailed study in the design phase that takes into account the analysis of their potential reactivity over time, can cause serious long-term damage to large and special structures such as dams, energy production plants, nuclear waste deposits, bridges, tunnels, prefabricated elements used in the rail transport sector, etc. Potentially, these damages that can be generated negatively influence the stability of the structures, compromising their integrity throughout their useful life and therefore the well-being of the society that is in the area of implantation. of these structures.

For this purpose, the main goal of this Ph.D Thesis is based on the application of various techniques and tests for the microstructural and compositional analysis of aggregates from the Iberian Peninsula with the aim of obtaining a methodology for the analysis of the potential aggregate-alkali reactivity, classifying the aggregates according to their speed of reaction, being the expansion the reference of the potential reactivity with the test of mortar bars extended in time.

During the investigation carried out and starting from the petrographic analysis according to the RILEM AAR-1.1 recommendation, it is observed that it is necessary to complete the study performed on all the aggregates, through the use of other complementary test techniques to obtain more information and accuracy in the classification of their potential reactivity. The initial petrographic analysis is interesting to identify potentially reactive mineralogical phases, but not sufficient to accurately classify the potential reactivity of the aggregates taking into account the reaction rates.

As the thresholds defined in the standardized tests according to UNE 146508 or ASTM C1260 do not take into account the behavior developed by some aggregates considered to be slow-reacting, maintaining short-term test times, it is necessary to review these classification thresholds defined in short term in the standardized tests based on the study and taking into account the results obtained in the accelerated tests with mortar bars prolonged in time and the correlation of the results obtained in the standardized tests themselves with the different parameters that characterize the aggregates chemically and physically, thus increasing the precision in the classification of the potential reactivity of the aggregates.

From the study carried out in this Ph.D Thesis, a qualification of the characteristic reaction speed of the aggregates is proposed, defining five groups (without reactivity; slow reactivity; moderate reactivity; fast reactivity; very fast reactivity), based on the results obtained in the accelerated test of mortar bars at 14 days and 28 days (UNE 146508).

Another classification of aggregates is also proposed, combining petrographic analysis by optical microscopy with polarized light, image processing and the accelerated test of mortar bars at 14 days and 28 days (UNE 146508), which classifies aggregates as non-reactive, slow-reacting aggregates, fast-reacting aggregates and poor-effect aggregates.

A study of the extractable alkalis over time is also carried out, considering the extraction methods called  $\alpha$  and  $\beta$ . In the  $\alpha$  method, an ultrapure water solution at 20°C is used in contact with the tested aggregate. In the  $\beta$  method, the solutions R1 [Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc], R2 [0.7N NaOH], R3 [0.7N KOH], R4 [0.7N NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat and exc], R5 [0.7N KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat and exc] at 150°C. From the analysis carried out, the methods that present the highest ionic extraction efficiency are those that use solutions saturated in Ca(OH)<sub>2</sub> and that simulate the liquid phase of concrete, in this case the solutions R4 [0.7N NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat and exc] and R5 [0.7N KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat and exc] at 150°C. These methods are faster and cheaper to evaluate the extraction of alkalis from aggregates.

From the results obtained from the factorial analysis, applied to compare the characteristics and tests related to the classification of the potential reactivity of the Spanish aggregates studied in this Ph.D Thesis, it is corroborated that the more siliceous the aggregates, the lower the reactivity index.  $I_{Qr}$  has a greater expansion in the rapid test of mortar bars according to UNE 146508 and, in turn, a greater amount of leaching alkalis.

## **OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL**

La reacción árido-álcali es un fenómeno patológico que se manifiesta en estructuras de hormigón y que compromete seriamente su durabilidad. Esta patología está principalmente influenciada por los materiales que forman parte de la composición de las mezclas de los hormigones fabricados y de las condiciones ambientales en las que las estructuras desarrollan su función.

Dentro de la composición de los hormigones diseñados en la fase de ingeniería y diseño de una determinada estructura, es de especial interés la selección de un árido con las propiedades mecánicas adecuadas y de baja o nula reactividad árido-álcali. De forma indirecta se hace necesario conocer y analizar también aquellos materiales extraídos de las explotaciones mineras más próximas a la ubicación de la estructura de hormigón, para fomentar los áridos de proximidad y mejorar muy positivamente la sostenibilidad y cuidado del medio ambiente en general y el aspecto económico del proyecto a ejecutar.

Dependiendo de la composición química, los áridos en ambiente alcalino pueden desarrollar reacciones expansivas. Para que se produzcan este tipo de reacciones se tienen que dar de forma simultánea, presencia en cantidad suficiente de componentes reactivos en los áridos, concentración de álcalis en el hormigón, agua y temperatura suficiente para que la reacción química se produzca con una cinética de reacción determinada, formando productos de reacción expansivos que inducen la generación de fisuras. Es muy importante tener en cuenta la velocidad de reacción de los áridos. En

ocasiones los áridos de reactividad potencial lenta son considerados no dañinos cuando, en realidad, pueden producir daño, si bien este factor está fuertemente influenciado por las condiciones ambientales a que está sometido el hormigón.

La Península Ibérica se caracteriza por la gran diversidad de recursos mineros existentes. Dentro del sector de los áridos españoles procedentes de cantera, destacan los áridos naturales como las arenas y gravas y arenas silíceas, y los áridos procedentes de procesos de machaqueo, trituración y molienda, como pueden ser las calizas, dolomías, granitos y basaltos. Los principales destinos de estos áridos son para la fabricación de hormigones, morteros, cementos, rellenos de terraplén, escolleras y balastos ferroviarios entre otros.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es aumentar el conocimiento y profundizar en el estudio del comportamiento de los áridos españoles en relación a la reacción árido-álcali, en cuanto a su potencial reactividad y su velocidad de reacción.

Del estado del conocimiento, basado fundamentalmente en el análisis de la bibliografía científica existente, se observa que aún no existe suficiente investigación que determine una clara identificación y clasificación de aquellos áridos que presentan velocidades de reacción lenta y que no pueden ser clasificados de forma correcta en los ensayos normalizados existentes en la actualidad.

Los áridos utilizados en la fabricación de hormigones, sin un estudio previo de detalle en la fase de diseño que tenga en cuenta el análisis de su potencial reactividad en el tiempo, pueden provocar a largo plazo serios daños en estructuras de gran envergadura y especiales como presas, centrales de producción energética, depósitos de residuos nucleares, puentes, túneles, prefabricados utilizados en el sector del transporte ferroviario, etc. Potencialmente esos daños que se pueden generar influyen negativamente en la estabilidad de las estructuras, comprometiendo la integridad de las mismas a lo largo de su vida útil y por lo tanto el bienestar de la sociedad que se encuentre en el entorno de la zona de implantación de dichas estructuras.

Para ello, esta Tesis Doctoral se fundamenta en la aplicación de diversas técnicas y ensayos para el análisis microestructural y composicional de áridos con el objetivo de establecer una metodología de análisis de la potencial reactividad árido-álcali, clasificando los áridos según su velocidad de reacción, siendo la expansión la referencia de la potencial reactividad con el ensayo de barras de mortero alargado en el tiempo.

Las metodologías utilizadas en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, necesarias para caracterizar los áridos españoles seleccionados e investigar la potencial reactividad en el tiempo y la velocidad de reacción de los mismos, son las siguientes:

- Petrografía con microscopía óptica y tratamiento de imágenes, para identificar y cuantificar fases mineralógicas, y determinación de índices de reactividad
- Difracción de rayos X para identificar y cuantificar fases cristalinas, diferenciando fases mayoritarias y minoritarias y clasificando los áridos.
- Fluorescencia de rayos X para determinar la composición química elemental, y los álcalis totales de los áridos.

- Ensayos de caracterización física para determinar el índice de lajas y la porosidad accesible al agua de los áridos.
- Expansión acelerada para clasificar la potencial reactividad de los áridos y analizar el comportamiento de la expansión a largo plazo.
- Ensayos de lixiviación de álcalis por diferentes métodos para determinar los iones alcalinos que migran de los áridos a las disoluciones de ensayo.

Los resultados de esta Tesis Doctoral han sido objeto de una revisión por pares en publicaciones científicas de alto índice de impacto.

# TABLA DE CONTENIDO

## CAPÍTULO 1

### ESTADO DEL CONOCIMIENTO

1.0 Deterioros del hormigón en estructuras _____	1-1
1.1 Tipos de reacciones expansivas y mecanismos de reacción _____	1-2
1.1.1 Tipos de reacción árido-álcali _____	1-3
1.1.1.1 Reacción álcali-sílice _____	1-3
1.1.1.1.1. Principales fases en el ataque álcali-sílice _____	1-5
1.1.1.1.2. Teorías relacionadas con la reacción álcali-sílice _____	1-10
1.1.1.2 Reacción álcali-silicato _____	1-14
1.1.1.3 Reacción álcali-carbonato _____	1-15
1.2 Factores primarios de influencia en la reacción álcali-sílice _____	1-16
1.2.1 Contenido de álcalis del cemento _____	1-17
1.2.2 Composición del agua de amasado _____	1-18
1.2.3 Los áridos con capacidad de reacción _____	1-19
1.2.3.1 Propiedades de los áridos que influyen en la reaccion álcali-sílice _____	1-20
1.2.3.2 Sílice reactiva _____	1-21
1.2.3.3 Minerales y rocas potencialmente reactivas _____	1-22
1.2.4 Humedad _____	1-31
1.2.5 Tiempo _____	1-32

1.2.6	Temperaturas elevadas	1-32
1.2.7	Condiciones medioambientales	1-32
1.3	Áridos reactivos en España	1-34
1.3.1	Situación actual del sector del árido. Canteras españolas de áridos en explotación	1-36
1.3.2	Características petrográficas de los áridos españoles	1-41
1.4	Prevención de la reacción álcali-sílice	1-42
1.4.1	Prevención por la vía de los áridos	1-42
1.4.2	Prevención por la vía del cemento	1-44
1.4.3	Métodos para la prevención de la reacción álcali-sílice	1-45
1.4.3.1	Métodos normalizados de ensayo y recomendaciones en distintos países	1-46
1.4.3.2	Ensayos de materiales en el estudio de la reacción álcali-sílice	1-53
1.4.3.2.1	Ensayos de áridos	1-53
1.4.3.2.2	Ensayos de combinación árido-cemento	1-73
1.4.3.2.3	Ensayo de identificación de gel	1-80
1.4.3.2.4	Otros métodos de ensayo	1-82
1.5	Mitigación de la reacción álcali-sílice	1-83
1.5.1	Adiciones	1-83
1.5.1.1	Adiciones comunes	1-84
1.5.1.1.1	Cenizas	1-84
1.5.1.1.1.1	Cenizas volantes de clase F	1-84
1.5.1.1.1.2	Cenizas volantes de clase N	1-86
1.5.1.1.2	Escorias	1-86
1.5.1.1.3	Ventajas en la utilización de cenizas volantes y escorias	1-87
1.5.1.2	Sales de litio	1-88
1.5.1.3	Humo de sílice	1-89
1.5.1.4	Aire ocluido	1-90
1.5.1.5	Polvo de árido reactivo	1-90
1.5.2	Nivel de sustitución de material complementario del cemento	1-91
1.5.3	Efecto pésimo y sustitución mínima	1-92
1.5.4	Influencia de las propiedades de la matriz	1-92

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIALES Y DESCRIPCIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO**

2.1	Materiales	2-1
2.1.1	Árido	2-1
2.1.2	Cemento	2-5
2.1.3	Agua	2-6
2.1.4	Mortero	2-6

2.2 Métodos de ensayo	2-7
2.2.1 Caracterización química	2-7
2.2.1.1 Fluorescencia de rayos X	2-7
2.2.1.2 Álcalis extraíbles de los áridos en el tiempo	2-8
2.2.1.3 Difracción de rayos X	2-11
2.2.2 Caracterización física	2-13
2.2.2.1 Porosidad accesible al agua, densidad aparente y densidad real	2-13
2.2.2.2 Índice de lajas y superficie específica	2-14
2.2.2.3 Pérdida por calcinación	2-16
2.2.3 Petrografía y análisis de imagen. Índice de reacción	2-16
2.2.4 Reactividad potencial de los áridos en medio alcalino con probetas de mortero	2-26

### **CAPÍTULO 3**

#### **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

3.1 Estudio físico-químico y microestructural de los áridos	3-1
3.1.1 Petrografía y análisis de imagen. Índice de reacción	3-1
3.1.2 Composición química	3-17
3.1.3 Álcalis extraíbles en el tiempo	3-21
3.1.4 Composición cristalográfica	3-27
3.1.5 Porosidad accesible al agua, densidad aparente y densidad real	3-35
3.1.6 Índice de lajas y superficie específica	3-37
3.2 Estudio de la reactividad potencial de los áridos en medio alcalino con probetas de mortero	3-41

### **CAPÍTULO 4**

#### **DISCUSIÓN**

4.1 Reactividad de los áridos y expansión	4-1
4.1.1. Potencial reactividad de los áridos	4-1
4.1.2. Expansividad real	4-4
4.2 Lixiviación de álcalis	4-14
4.2.1. Comparativa entre los métodos de lixiviación	4-14
4.2.2. Influencia de la naturaleza de los áridos en la lixiviación	4-17
4.3 Análisis factorial	4-21

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSIONES**

5.1 Conclusiones _____	5-1
5.2 Trabajo futuro _____	5-5

## **CAPÍTULO 6**

### **REFERENCIAS**

6.1 Capítulo 1 Estado del conocimiento _____	6-1
6.2 Capítulo 2 Materiales y descripción de métodos de ensayo _____	6-27
6.3 Capítulo 3 Resultados experimentales _____	6-33

## **ANEXO I**

### **TABLAS Y FIGURAS**

## **ANEXO II**

### **PUBLICACIONES**

# ÍNDICE DE TABLAS

## CAPÍTULO 1

### ESTADO DEL CONOCIMIENTO

Tabla 1.1. Listado de rocas con minerales reactivos (Menéndez, 2010)	1-22
Tabla 1.2. Listado de sustancias reactivas (ACI Committee 201, 2008).	1-23
Tabla 1.3. Clasificación de áridos reactivos propuesta por Poole (1992)	1-24
Tabla 1.4. Clasificación de componentes silíceos reactivos propuesta por Smith (1997).	1-24
Tabla 1.5. Constituyentes silíceos potencialmente reactivos de RILEM AAR-1 (2003)	1-24
Tabla 1.6. Minerales reactivos y tipos de roca (Jensen, 2012)	1-25
Tabla 1.7. Normativa canadiense de especificación de los minerales y rocas reactivos (CSA A23.1, 2000).	1-27
Tabla 1.8. Normativa francesa de especificación de rocas reactivas (AFNOR, 2000).	1-27
Tabla 1.9. Recomendaciones del Comité Internacional de Grandes Presas ICOLD (1994) para minerales y rocas reactivos (basado en estudios realizados por el CSIRO, Pretoria). Minerales.	1-28

Tabla 1.10. Recomendaciones del Comité Internacional de Grandes Presas ICOLD (1994) para minerales y rocas reactivos (basado en estudios realizados por el CSIRO, Pretoria). Rocas. _____	1-28
Tabla 1.11. Recomendaciones de la Concrete Society of London (1995) sobre minerales y tipos de rocas comúnmente reactivas. Fases mineralógicas. _____	1-29
Tabla 1.12. Recomendaciones de la Concrete Society of London (1995) sobre minerales y tipos de rocas comúnmente reactivas. Tipos de rocas. _____	1-29
Tabla 1.13. Recomendaciones de la Portland Cement Association (1995) sobre constituyentes de los áridos considerados potencialmente reactivos. _____	1-30
Tabla 1.14. Explotaciones censadas (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023). _____	1-36
Tabla 1.15. Explotaciones mineras existentes por Comunidad Autónoma 2021 (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023) _____	1-38
Tabla 1.16. Principales parámetros de los diferentes métodos normalizados de ensayo _____	1-51
Tabla 1.17. Ensayos ASTM más empleados basados en el análisis de los áridos _____	1-54
Tabla 1.18. Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Stark et al. (1986) _____	1-61
Tabla 1.19. Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Kawamura et al. (1989) _____	1-61
Tabla 1.20. Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por LCPC (1993) _____	1-61
Tabla 1.21. Resultados obtenidos en el método de extracción de álcalis propuesto por LCPC (1993) _____	1-61
Tabla 1.22. Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Yujiang et al. (2008) _____	1-62
Tabla 1.23. Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Van Aardt et al. (1977) _____	1-62

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIALES Y DESCRIPCIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO**

Tabla 2.1. Áridos para ensayo. Procedencia, naturaleza, presentación y granulometría _____	2-2
Tabla 2.2. Composición química del cemento CEM I-42,5R _____	2-6
Tabla 2.3. Granulometría de los áridos de acuerdo con la Norma UNE-EN 933-1 (AENOR, 2012) _____	2-6

Tabla 2.4. Métodos de extracción de álcalis empleados en esta Tesis Doctoral	2-9
Tabla 2.5. Tamices de barras	2-14
Tabla 2.6. Clasificación de conjunto de las rocas sedimentarias de acuerdo con Pettijohn (1957), Krumbein y Sloss (1963), Hatch y Rastall (1965), Vatan (1967) y Corrales et al. (1977)	2-21
Tabla 2.7. Clasificación de carbonatos de acuerdo con su contenido en dolomita según UNE-EN 12670 (AENOR, 2020)	2-21

### **CAPÍTULO 3**

#### **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Tabla 3.1. Clasificación petrográfica de los áridos de acuerdo a ASTM (2012) y RILEM (2016). Índice de reactividad de los cuarzos ( $I_{qr}$ ) y estabilidad reticular del cuarzo Q (Menéndez et al., 2021)	3-2
Tabla 3.2. Resultados de extracción de álcalis por tipología de áridos (Fuente: Elaboración propia)	3-25
Tabla 3.3. Compuestos cristalinos mayoritarios y minoritarios de todos los áridos. Cuantificación del % amorfos en áridos representativos (Fuente: Elaboración propia)	3-27
Tabla 3.4. Índice de lajas de los áridos ensayados y superficie específica calculada (Fuente: Elaboración propia)	3-37

### **CAPÍTULO 4**

#### **DISCUSIÓN**

Tabla 4.1. Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos considerando la expansión a 14 y 28 días (UNE 146508) (Fuente: Elaboración propia)	4-9
Tabla 4.2. Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos cumpliéndose simultáneamente dos condiciones (Fuente: Elaboración propia)	4-14
Tabla 4.3. Resultados obtenidos del análisis factorial (Fuente: Elaboración propia)	4-22

### **CAPÍTULO 5**

#### **CONCLUSIONES**

Tabla 5.1. Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos considerando la expansión a 14 y 28 días (UNE 146508) (Fuente: Elaboración propia)	5-3
Tabla 5.2. Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos cumpliéndose simultáneamente dos condiciones (Fuente: Elaboración propia)	5-4



# ÍNDICE DE FIGURAS

## CAPÍTULO 1

### ESTADO DEL CONOCIMIENTO

Figura 1.1. Mecanismo de la reacción álcali-sílice: disolución de sílice. (a) Árido de sílice amorfa; (b) Penetración de iones OH<sup>-</sup> en el árido (Shon, 2008). \_\_\_\_\_ 1-6

Figura 1.2. Mecanismo de la RAS: formación de Si-O- y gel de RAS. (a) Formación de las especies Si-O-; (b) Formación del gel de la RAS (Shon, 2008). \_\_\_\_\_ 1-6

Figura 1.3. (a) Representación de cuarzo en 2D (una forma común de SiO<sub>2</sub> sólido cristalino) compuesto por anillos de sílice de tamaño uniforme, en todos los oxígenos se adhieren átomos de silicio; (b) sólido amorfo SiO<sub>2</sub>, que muestra los anillos no uniformes, y la contribución de los álcalis y Ca en las formaciones de oxígenos sin puente; (c) Gel álcali-sílice compuesto de agrupamiento de partículas de sílice coloidal rodeadas de disolución de poro; la estructura de sílice es altamente degradada con un montón de oxígenos sin puente (Rajabipour et al., 2015). \_\_\_\_\_ 1-7

Figura 1.4. Esquema de reacción de áridos silíceos en presencia de álcalis (Menéndez, 2010). \_\_\_\_\_ 1-15

Figura 1.5. Esquema de reacción de áridos dolomíticos en presencia de álcalis (Menéndez, 2010). \_\_\_\_\_ 1-16

Figura 1.6. Distribución porcentual del valor de la producción minera por CC.AA (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023).	1-37
Figura 1.7. Principales minerales obtenidos y explotaciones por comunidad autónoma (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023).	1-37
Figura 1.8. Gráfica ilustrativa del número de explotaciones censadas por producto explotado en los años 2006 y 2021. Gráfica elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)	1-38
Figura 1.9. Representación porcentual de los productos de cantera producidos durante 2019. Representación elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)	1-39
Figura 1.10. Explotaciones mineras por Comunidad Autónoma entre 2013 y 2021. Gráfica elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)	1-40
Figura 1.11. Explotaciones mineras por Comunidad Autónoma según el producto explotado en el año 2021. Gráfica elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)	1-40
Figura 1.12. Expansión producida en morteros con diferentes sustituciones de ceniza volante por cemento (Menéndez, 2010)	1-44
Figura 1.13. Esquema de valoración integrada (Nixon y Sims, 2016)	1-47
Figura 1.14. Esquema de las diferentes estructuras cristalinas del cuarzo (Menéndez et al., 2014)	1-56
Figura 1.15. Esquema ilustrativo de las etapas de las investigaciones petrográficas (Poole et al., 2015)	1-58

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIALES Y DESCRIPCIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO**

Figura 2.1. Distribución geográfica de la procedencia de los áridos sobre el mapa litológico del Atlas Nacional de España (Terán, et al., 1978)	2-5
Figura 2.2. Clasificación de rocas plutónicas Minerales máficos <90% según UNE-EN 12670 (AENOR, 2020)	2-18
Figura 2.3. Diagrama de Vatan de clasificación simplificada de rocas sedimentarias con lutitas, arenas y carbonatos (Vatan, 1967)	2-19
Figura 2.4. Clasificación de areniscas y grauvacas según UNE-EN 12670 (Aenor, 2020)	2-19

Figura 2.5. Clasificación de areniscas con cuarzos, feldespatos, fragmentos de roca y matriz (Pettijohn, 1957) _____	2-20
Figura 2.6. Clasificación de areniscas (Folk, 1968) _____	2-20
Figura 2.7. Tratamiento digital de imágenes mediante el software ImageJ, para la cuantificación de fases mineralógicas existentes y petrográficas _____	2-22
Figura 2.8. Cuantificación de fases mediante contaje por tratamiento de imágenes utilizando el software ImageJ _____	2-22
Figura 2.9. Cuantificación de fases mediante contaje por tratamiento de imágenes utilizando el software ImageJ y hoja de cálculo Microsoft Excel _____	2-23
Figura 2.10. Discriminación de fases por tratamiento de imágenes mediante el software ImageJ _____	2-23
Figura 2.11. Secuencia de micrografías para discriminar fases por tratamiento de imágenes mediante el software ImageJ _____	2-24
Figura 2.12. Tratamiento digital de imágenes para la extracción de los datos de cálculo necesarios para determinar el índice de reactividad del árido mediante el software ImageJ _____	2-24
Figura 2.13. Tratamiento digital de imágenes para la extracción de los datos de cálculo necesarios para determinar el índice de reactividad del árido mediante el software ImageJ (Fuente: Elaboración propia) _____	2-24

### **CAPÍTULO 3**

#### **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Figura 3.1. (a) Aspecto de la muestra 07STa (Fracción 0-6 mm); (b) Aspecto de la muestra 13STg (Fracción 10-14 mm); (c) Aspecto de la muestra 16STg (Fracción 10-20 mm); (d) Aspecto de la muestra 22STg (Fracción 6-12 mm); (e) Aspecto de la muestra 50 GTg (Fracción 12,5-20 mm); (f) Aspecto de la muestra 52 GTg (Fracción 5-15 mm); (g) Aspecto de la muestra 54 DTa (Fracción 0-6 mm); (h) Aspecto de la muestra 56 DTg (Fracción 4-18 mm); (i) Aspecto de la muestra 58 CTa (Fracción 0-3 mm); (j) Aspecto de la muestra 63 CTg (Testigo Ø 70 mm); (k) Aspecto de la muestra 64 BTg (Fracción 12-18 mm) (Fuente: Elaboración propia)	3-8
Figura 3.2. (a) (4x [II]) 07STa. Detalle de los cristales de cuarzo monocristalino y policristalino; (b) (4x [X]) 07STa. Detalle de los cristales de cuarzo monocristalino y policristalino; (c) (4x [II]) 13STg. Aspecto general del ópalo; (d) (4x [X]) 13STg. Detalle de la tridimita, cristobalita y calcedonia; (e) (4x [II]) 16STg. Aspecto general de la calcedonia; (f) (4x [X]) 16STg. Detalle de los cristales de cuarzo microcristalino (Fuente: Elaboración propia) _____	3-9

- Figura 3.3. (a) (4x [X]) 22STg. Detalle de un fragmento policristalino silíceo; (b) (4x [X]) 22STg. Detalle de un fragmento policristalino silíceo; (c) (4x [X]) 22STg. Detalle de un fragmento carbonatado y fragmento silíceo; (d) (4x [II]) 50GTg. Detalle de los cristales de cuarzo, feldespato, mica y clorita; (e) (4x [X]) 50GTg. Detalles de los cristales de feldespato alterados (Fuente: Elaboración propia) \_3-10
- Figura 3.4. (4x [X]) 50GTg. Secuencia de imágenes a intervalos de giro de 11° para observar la extinción ondulante de los cuarzos (Fuente: Elaboración propia) \_\_3-11
- Figura 3.5. (a) (10x [II]) 52GTg. Detalle de cristales de cuarzo, feldespato y biotita; (b) (4x [X]) 52GTg. Detalle de cristales de pertita, plagioclasa alterada y moscovita; (c) (10x [X]) 52GTg. Detalle de cristales de microclina; (d) (4x [X]) 54DTa. Detalle de fragmentos de dolomías; (e) (4x [II]) 54DTa. Detalle de fragmentos de dolomía y calcita (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-12
- Figura 3.6. (a) (4x [II]) 56DTg. Detalle de fragmento de roca carbonatada con predominancia de dolomía; (b) (4x [X]) 56GTg. Detalle de fragmento de roca carbonatada micrítica con cristales esparíticos en vénulas; (c) (4x [II]) 58CTa. Detalle del aspecto de arena calcárea; (d) (4x [X]) 58CTa. Detalle del aspecto de arena calcárea (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-13
- Figura 3.7. (a) (4x [II]) 63CTg. Detalle de caliza micrítica, con restos bioclásticos; (b) (10x [X]) 63CTg. Detalle de calcita, dolomita y opacos; (c) (10x [II]) 68BTg. Aspecto general de basalto; (d) (4x [X]) 68BTg. Detalle de los fenocristales de olivino y piroxeno (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-14
- Figura 3.8. Índice de reactividad según la naturaleza del árido según Menéndez et al. (2021) (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-16
- Figura 3.9. Composición química de las muestras estudiadas. (a) Porcentaje de elementos mayoritarios (b) Porcentaje de elementos minoritarios (c) Porcentaje de CO<sub>2</sub> (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-18
- Figura 3.10. Porcentaje de sustancias alcalinas en las muestras estudiadas. (a) % Na<sub>2</sub>O y %K<sub>2</sub>O; (b) % Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-19
- Figura 3.11. % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en composición química por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-20
- Figura 3.12. Composición de alcalinos lixiviados por el método α (Agua ultrapura): (a) %Na<sub>2</sub>O y %K<sub>2</sub>O; (b) % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia) \_3-22
- Figura 3.13. Composición de alcalinos lixiviados por el método β R1 (Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc): a) %Na<sub>2</sub>O y %K<sub>2</sub>O; b) % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia) \_\_\_\_\_3-23
- Figura 3.14. Composición de alcalinos lixiviados por el método β R2(0,7N NaOH)-R3(0,7N KOH): (a) %Na<sub>2</sub>O y %K<sub>2</sub>O; (b) % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia)3-24

Figura 3.15. Composición de alcalinos lixiviados por el método $\beta$ R4(0,7N NaOH+ Ca(OH) <sub>2</sub> sat + exc)-R5(0,7N KOH+ Ca(OH) <sub>2</sub> sat + exc): (a) %Na <sub>2</sub> O y %K <sub>2</sub> O; (b) % de Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia)	3-25
Figura 3.16. %Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> promedio lixiviado por los diferentes métodos de lixiviación y por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)	3-26
Figura 3.17. Espectro de DRX de la muestra 07STa (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-29
Figura 3.18. Espectro de DRX de la muestra 13STg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-30
Figura 3.19. Espectro de DRX de la muestra 16STg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-30
Figura 3.20. Espectro de DRX de la muestra 22STg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-31
Figura 3.21. Espectro de DRX de la muestra 50GTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-31
Figura 3.22. Espectro de DRX de la muestra 52GTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-32
Figura 3.23. Espectro de DRX de la muestra 54DTa (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-32
Figura 3.24. Espectro de DRX de la muestra 56DTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-33
Figura 3.25. Espectro de DRX de la muestra 58CTa (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-33
Figura 3.26. Espectro de DRX de la muestra 63CTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-34
Figura 3.27. Espectro de DRX de la muestra 68BTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)	3-34
Figura 3.28. Densidad y porosidad: a) Densidad real y densidad aparente; b) Porosidad abierta (Fuente: Elaboración propia)	3-36
Figura 3.29. % Porosidad abierta por tipología de árido según Menéndez, et al. (2021) (Fuente: Elaboración propia)	3-37
Figura 3.30. Índice de lajas por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)	3-40
Figura 3.31. Superficie específica promedio por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)	3-41
Figura 3.32. Expansión a 28 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	3-43

Figura 3.33. Expansión a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	3-44
Figura 3.34. Representación en escala semilogarítmica de la expansión a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	3-45
Figura 3.35. Umbrales de expansión a diferentes edades por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)	3-46
Figura 3.36. Expansión a diferentes tiempos por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)	3-47
Figura 3.37. Velocidades de reacción a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	3-48
Figura 3.38. Rectas de ajuste de 0 a 28 días y de 28 a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	3-49
Figura 3.39. Rectas de ajuste de los diferentes áridos. Representación del punto de cambio de velocidad de reacción con la expansión en escala logarítmica (Fuente: Elaboración propia)	3-50
Figura 3.40. Cambio de velocidad de reacción por tipologías de áridos (Fuente: Elaboración propia)	3-51

## **CAPÍTULO 4**

### **DISCUSIÓN**

Figura 4.1. % de fases reactivas frente a la clasificación AAR1 (Fuente: Elaboración propia)	4-2
Figura 4.2. $I_{Qr}$ frente a la clasificación AAR1 (Fuente: Elaboración propia)	4-3
Figura 4.3. Esquema de análisis propuesto por RILEM (2016)	4-3
Figura 4.4. Fases potencialmente reactivas frente a la expansión a 14 días (Fuente: Elaboración propia)	4-5
Figura 4.5. Fases potencialmente reactivas frente a la expansión a 28 días (Fuente: Elaboración propia)	4-5
Figura 4.6. Fases potencialmente reactivas frente a la expansión a 365 días (Fuente: Elaboración propia)	4-6
Figura 4.7. Fases potencialmente reactivas frente índice de reactividad de los áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-7
Figura 4.8. Expansión a 21 días del método AS 1141.60.1 frente a expansión a 14 días del método UNE 146508 (Fuente: Elaboración propia)	4-8
Figura 4.9. Expansión a 21 días del método AS 1141.60.1 frente a expansión a 28 días del método UNE 146508 (Fuente: Elaboración propia)	4-8

Figura 4.10. Expansión a 14 días frente al $I_{QR}$ para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-10
Figura 4.11. Expansión a 28 días frente al $I_{QR}$ para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-10
Figura 4.12. Expansión a 365 días frente al $I_{QR}$ para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-11
Figura 4.13. ( $I_{QR} \times \%Q$ total) frente a la expansión a 14 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-12
Figura 4.14. ( $I_{QR} \times \%Q$ total) frente a la expansión a 28 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-12
Figura 4.15. ( $I_{QR} \times \%Q$ total) frente a la expansión a 365 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-13
Figura 4.16. ( $I_{QR} \times \%Q_{total}$ ) frente a la expansión a 14 días, 28 días y 365 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-13
Figura 4.17. $\%Na_2O_{eq}$ promedio lixiviado por los diferentes métodos de lixiviación y por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)	4-15
Figura 4.18. Porcentaje de expansión frente al índice de reactividad (Fuente: Elaboración propia)	4-16
Figura 4.19. Porcentaje de expansión frente al $Na_2O_{eq}$ lixiviado por el método $\beta(R4-R5)$ (Fuente: Elaboración propia)	4-16
Figura 4.20. $\%Na_2O_{eq}$ extraído por los diferentes métodos de lixiviación (Fuente: Elaboración propia)	4-18
Figura 4.21. Alcalis aportados por los áridos a un hormigón de dosificación estándar (Fuente: Elaboración propia).	4-19
Figura 4.22. Porosidad frente a la expansión a 14 días, 28 días y 365 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)	4-20
Figura 4.23. Resultados del análisis factorial (Fuente: Elaboración propia)	4-23

## **PUBLICACIONES**

State of the art report. Total alkalis in concrete (TC-258-AAA); tentative date of publication 2023 (Ricardo García-Rovés, co-author of Chapters 2, 3 and 5 of 5 Chapters); Ed. Springer, Collection RILEM-STAR. Actual situation: Under review of TAC of RILEM

State of the art report. Sulfate resistance testing (TC-251-SRT); tentative date of publication 2023 (Ricardo García-Rovés, co-author); Ed. Springer, Collection RILEM-STAR. Actual situation: Under review of TAC of RILEM

Menéndez, E., Santos-Silva, A., Fernandes, I., Duchesne, J., Berra, M., de Weerd, K., Salem, Y., García-Rovés, R., Soares, D., Fournier, B., Mangialardi, T., & Lindgård, J. (2022). RILEM TC 258-AAA Round Robin Test: Alkali release from aggregates and petrographic analysis. Critical review of the test method AAR-8. *Materiales De Construcción*, 72(346), e279. <https://doi.org/10.3989/mc.2022.17021>

Menéndez, E., García-Rovés, R., Aldea, B., Puerto, E., Recino, H. (2021). Study of the alkali-silica reaction rate of Spanish aggregates. Proposal of a classification based in accelerated mortar bars tests and petrographic parameters. *Materiales de Construcción*, 71 [344], e263. <https://doi.org/10.3989/mc.2021.13421>

Menéndez, E.; Sanjuán, M.Á.; García-Rovés, R.; Argiz, C.; Recino, H. (2021). Durability of Blended Cements Made with Reactive Aggregates. *Materials* 2021, 14, 2948. <https://doi.org/10.3390/ma14112948>

Menéndez, E.; Sanjuán, M.Á.; García-Roves, R.; Argiz, C.; Recino, H. (2020). Sustainable and Durable Performance of Pozzolanic Additions to Prevent Alkali-Silica Reaction (ASR) Promoted by Aggregates with Different Reaction Rates. *Appl. Sci.* 2020, 10, 9042. <https://doi.org/10.3390/app10249042>

Menéndez E., García-Rovés R., Aldea B., Salem Y. (2020) Review of the Incidence of the Sulphate Attack in Spain. Evaluation of Field Concrete Cases. In: Menéndez E., Baroghel-Bouny V. (eds) *External Sulphate Attack – Field Aspects and Lab Tests*. RILEM Bookseries, vol 21. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-20331-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-20331-3_2)

Menéndez E., Aldea B., Formoso M., García-Roves R., Ruiz S., de Frutos J. (2020). Influence of Temperature and Aggressive Solutions in the Formation of Thaumasite and Ettringite in Standard and Commercial Mortars. In: Menéndez E., Baroghel-Bouny V. (eds) *External Sulphate Attack – Field Aspects and Lab Tests*. RILEM Bookseries, vol 21. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-20331-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-20331-3_5)

García-Rovés Loza, R., Menéndez Méndez, E., Prendes Rubiera, N. (2019). Petrographic Study of Siliceous Aggregates. Parametric Calculus of the Reactivity with the Alkalis in C. Andrade, Carmen, Gulikers, Joost, Marie-Victoire, Elisabeth (Eds.), *Service Life and Durability of Reinforced Concrete Structures. Selected Papers of the 8th International RILEM PhD Workshop held in Marne-la- Vallée, France, September 26–27, 2016*, RILEM Bookseries 17, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-90236-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-90236-4_8)

Menéndez, E., García-Rovés, R., Aldea, B., Ruíz, S. & Baroghel-Bouny, V. (2019). Combination of immersion and semi-immersion tests to evaluate concretes manufactured with sulfate-resisting cements. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. Taylor and Francis Group. <https://doi.org/10.1080/21650373.2019.1624659>. ISSN: 2165-0373

Menéndez, E., García-Rovés, R., Aldea, B., Ruíz, S. & Baroghel-Bouny, V. (2019). Combination of immersion and semi-immersion tests to evaluate concretes manufactured with sulfate-resisting cements. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. Taylor and Francis Group. <https://doi.org/10.1080/21650373.2019.1624659>. ISSN: 2165-0373

Menéndez, Esperanza, García-Rovés, R., Aldea, B. (2018). Incidence of Alkali Release in Concrete Dams. Evaluation of Alkalis Releasable by Feldspars. *MATEC Web of Conferences*. 199. 03006. [10.1051/matecconf/201819903006](https://doi.org/10.1051/matecconf/201819903006)

Menéndez, E., Aldea, B., García-Rovés, R. (2018). Uso de áridos calificados como potencialmente reactivos en hormigón. Estrategia de diseño de mezclas no expansivas frente a la reacción árido álcali. V congreso nacional de áridos, Santiago de Compostela (Octubre 2018), Area A-pp 147-164.

Iván J. A. Carreño-Marquez, Esperanza Menéndez Méndez, Hilda E. Esparza-Ponce, Luis Fuentes-Cobas, Ricardo García-Rovés, Isaí Castillo-Sandoval, Mayra Luna-Porres, José de-Frutos-Vaquerizo, and María E. Montero-Cabrera. (2018). Naica's Giant Crystals:

Deterioration Scenarios. *Crystal Growth & Design* 2018 18 (8), 4611-4620, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00583>

Menéndez Méndez, E., Aldea Ballano, B., García-Rovés Loza, R. (2017). Safe design of concrete for dams: Prevention, diagnosis and prognosis of the alkali-silica reaction. HYDRO 2017. Shaping the future of hydropower. Sevilla, España (9-11 Octubre 2017). *The International Journal on Hydropower & Dams*.

Menéndez Méndez, E., Aldea Ballano, B., García-Rovés Loza, R., 2017. Diseño durable del hormigón. Estrategia para la prevención de la reacción árido-álcali. VII Congreso Internacional de Estructuras. Congreso de la asociación científico-técnica del Hormigón Estructural. ACHE. 20 al 22 de junio, 2017, A Coruña (España). Trabajo 550. ISSN: 0439-5689

Menéndez, E., García-Roves, R., Baroghel-Bouny, V., Aldea, B., Ruiz, S. (2016). Combination of immersion an semi-immersion test to evaluate concretes manufactured with sulfate resistance cements. *Proceeding of the workshop external sulfate attack, ESA, Portugal, Lisboa, LNEC November, pp 8 (2016). ISBN 978-972-49-2297-3*

Menéndez, E., García-Rovés, R., Ruiz, S., de Frutos, J. (2016). Definition of damage distribution due to internal expansive reactions in long term concrete structures. *International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark*

Menéndez, E., García-Rovés, R., Aldea, B., Ruiz, S. (2016). Alkali release of aggregates. Effectiveness of different solutions and conditions of test. *15th ICAAR-International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete. São Paulo, Brazil. Trabajo 138. ISSN: 2525-3247*

Menéndez, E., García-Rovés, R., Ruiz, S. (2016). Analysis of correlation between the expansion rate and the index of reactivity determined by petrography. *15th ICAAR-International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete. São Paulo, Brazil. Trabajo 140. ISSN: 2525-3247*

Menéndez, E., García-Rovés, R., Prendes, N., Ruiz, S. (2016). Alkali release from aggregates: contribution to ASR. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers. Construction Materials. Paper 1500072*

Menéndez Méndez, E., García-Rovés Loza, R., Prendes Rubiera, N. (2015). Damage assessment of dams affected expansive reactions using stereomicroscopy and electron microscopy. Relationship between the damage levels DRI and DL. *Second International Dam World Conference. LNEC, Lisboa. Portugal. pp. 1-10. Ed. Laboratorio nacional de engenharia civil, I.P., Lisboa (Portugal). ISBN 978-972-49-2274-4, (2015)*

Menéndez Méndez, E., García-Rovés Loza, R., Prendes Rubiera, N. (2015). Damage assessment of dams affected expansive reactions using stereomicroscopy and electron microscopy. Relationship between the damage levels DRI and DL. *Concrete 2015 RILEM*

Week, Melbourne, Australia, pp. 1197-1206. Ed. Concrete Institute of Australia. ISBN 978-1-943847-70-9, (2015)

Menéndez Méndez, E., García-Rovés Loza, R. (2015). Técnicas instrumentales para el diagnóstico de patologías asociadas con el deterioro de los materiales de construcción. Seminario 4 Diagnóstico y técnicas de inspección de procesos patológicos en construcción del curso de especialización del CSIC Cursos Avanzados Eduardo Torroja 2015. Madrid

Menéndez Méndez, E., García-Rovés Loza, R., Prendes Rubiera, N., Ruiz, S. (2015). Metodología avanzada de evaluación petrográfica de áridos para predecir su potencial reactividad frente a los álcalis del hormigón. IV Congreso Nacional de Áridos, pp 697-709, Madrid (2015)

Menéndez Méndez, E., Prendes Rubiera, N., García-Rovés Loza, R. (2014). Estudio petrográfico de áridos silíceos. Cálculo paramétrico de su reactividad frente a los álcalis. Jornadas internacionales conmemorativas del 80 aniversario del IETcc. Conservar, rehabilitar, innovar, pp. 106. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (C.S.I.C.), Madrid (España). ISBN 978-84-7292-381-2, Cd-ISBN: 978-84-7292-382-9

Menéndez Méndez, E., Prendes Rubiera, N., García-Rovés Loza, R. (2014). Petrographic study of siliceous aggregates. Calculating parametric alkali reactivity. VII International PhD Student Workshop 2014, "service Life and Durability of Reinforced Concrete", IETcc-CSIC, Madrid.

# **CAPÍTULO 1**

## **ESTADO DEL CONOCIMIENTO**

### **1.0 Deterioros del hormigón en estructuras**

El hormigón es un material básicamente estable y de larga duración. Sin embargo, sus componentes evolucionan en el tiempo. Por otra parte, la presencia de agua, el incremento de temperatura o la presencia de agentes agresivos pueden hacer que se produzcan reacciones secundarias que modifiquen las prestaciones del hormigón. Algunos de estos procesos se producen a nivel interno y tienen como consecuencia un efecto de expansión. En el caso de procesos expansivos internos, la manifestación externa del daño es la presencia de fisuras, desconchones, roturas parciales, disgregaciones, etc.

La formación de fisuras en el hormigón, después del endurecimiento, puede tener su origen en acciones químicas, físicas o de otro tipo. Dentro de cada una de éstas se englobarían los siguientes tipos de deterioros:

- Deterioros debido a reacciones químicas: Degradación de la pasta de cemento por ácidos, por formación de productos expansivos (reacción árido-álcali y ataque por sulfatos, entre otras) y degradación por reacción con cationes.
- Deterioros por acciones físicas: Ciclos hielo-deshielo (aunque también hay un componente químico, cuando se utilizan sales de deshielo), degradación por alta velocidad del agua (erosión por abrasión, por cavitación, daños por impacto) y acciones térmicas debidas al calor del fraguado del cemento.

- Otras acciones: Acciones de origen mecánico (peso propio, sobrecargas, impactos, etc.), acciones de origen biológico (hongos, bacterias, líquenes, plantas y raíces) y deformaciones impuestas (descensos de apoyos, deformaciones reológicas, etc.)

La RILEM (Red Internacional de Laboratorio de Materiales de Construcción), basándose en la Guía del Hormigón Durable del ACI (American Concrete Institute) clasifica los daños en el hormigón por ataque físico-químico de la siguiente manera:

- Ciclos de hielo-deshielo
- Exposición a agresivos químicos
- Abrasión
- Corrosión de las armaduras y de otros materiales embebidos en el hormigón
- Reacción química con los áridos

Por tanto, es necesario conocer las potenciales alteraciones y las metodologías que permiten minimizar los procesos de degradación. Así mismo, el conocimiento de los potenciales deterioros físico-químicos permite plantear actuaciones preventivas o correctivas para la conservación y extensión de la vida útil y diseñar una adecuada estrategia de mantenimiento y reparación de los elementos y las estructuras.

## **1.1 Tipos de reacciones expansivas y mecanismos de reacción**

Desde el comienzo de la utilización del cemento portland, patentado por Aspdin en 1824, se hicieron estudios sobre su comportamiento frente a diversos medios agresivos, con el fin de conocer las causas que habían producido deterioros en diferentes obras fabricadas con este material.

El hormigón armado de cemento portland empezó a utilizarse como material de construcción a principios del siglo XX y, desde entonces, son numerosos los trabajos que se han realizado con el fin de garantizar su durabilidad. Si bien hay que tener en cuenta que la mejor forma de garantizar la durabilidad es una correcta elaboración del hormigón: con unas buenas materias primas, correcta dosificación, adecuada relación agua-cemento, buenas condiciones de curado y alta compacidad.

Se considera que la durabilidad del hormigón frente al ataque químico es función directa de la impermeabilidad del mismo y, por lo tanto, de la compacidad. No obstante, puede sufrir reacciones expansivas ligadas a reacciones químicas.

Un factor importante para el análisis de los deterioros por la reacción árido-álcali y el ataque por sulfatos es conocer los mecanismos de reacción que las originan. Así mismo, con relación al hormigón hay que tener en cuenta los factores que influyen en el desarrollo de las reacciones expansivas, con el fin de poder prevenirlas.

A continuación se exponen las características de los tipos de reacción árido-álcali.

### **1.1.1 Tipos de reacción árido-álcali**

Los álcalis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) son sales básicas que proceden de metales alcalinos o de elementos alcalino-térreos. Se disuelven fácilmente en el agua y actúan como bases.

Dentro de la denominación de reacción árido-álcali se engloban diversas reacciones que se clasifican de acuerdo al tipo de árido que interviene y el mecanismo de reacción que se produce. En cuanto a la clasificación de las distintas reacciones árido-álcali, podemos distinguir dos tipos generales:

- 1) las reacciones que se producen entre los álcalis y los áridos de naturaleza silíceo diferenciando la reacción álcali-sílice y la reacción álcali silicato
- 2) las reacciones que se producen entre los álcalis y los áridos de naturaleza carbonatada.

En general, en España se considera que estas reacciones son infrecuentes por dos razones: porque a menudo es difícil que coincidan todos los factores necesarios para que surja la reacción y porque la identificación del mismo requiere una cierta “cultura”, entendida como capacidad para identificar este problema.

Existen diferentes fuentes bibliográficas que sirven de orientación para la mitigación y la prevención de la reacción árido-álcali: CSA (2004), PCA (2007), Thomas et al. (2008), ACI (2008).

La reacción sílice-álcali es la más estudiada por ser la que se presenta con más frecuencia y en menor tiempo respecto a la reacción silicato-álcali.

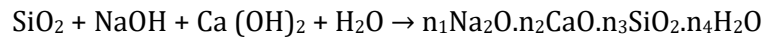
#### **1.1.1.1 Reacción álcali-sílice**

La reacción álcali-sílice (RAS) es la reacción química que se produce entre los álcalis del hormigón y la sílice amorfa o reactiva que forma parte de los áridos utilizados en el hormigón. Los productos de esa reacción son geles de silicato sódico expansivos con la presencia de agua. Estos geles expansivos pueden causar la expansión y el agrietamiento de estructuras de hormigón.

A pesar de que muchos investigadores han tratado de establecer la relación entre la composición química del gel de reacción álcali-sílice y la expansión resultante (Hansen, 1944; McGowan, et al., 1952; Powers et al., 1955; Struble et al., 1981a, b; Chatterji et al., 1986, 1989; Thaulow et al., 1996; Rodrigues et al., 1999; Diamond, 2000; Thomas, 2001; Rajabipour et al., 2015), aún no se ha desarrollado el modelo exacto de esta relación. Sin embargo, existe un acuerdo general de que la presencia de calcio parece ser esencial para que se produzca la expansión (Struble et al., 1981a, b; Glasser et al., 1982; Chatterji et al., 1986; Kilgour, 1988; Wang et al., 1991; Thomas, 2001). Generalmente, el contenido de Ca en el gel aumenta con la edad (Šachlová, et al., 2010), y geles que se encuentran en la pasta tienen un mayor contenido de Ca que los que se encuentran dentro de las

partículas de áridos reactivos (Knudsen, 1975; Thaulow et al, 1996; Katayama, 1998, 2012; Thomas, 2001).

El esquema general del proceso fue establecido por Plum et al. (1958), de acuerdo con la siguiente reacción:



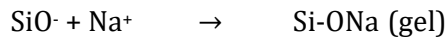
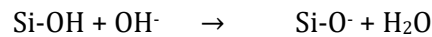
Con respecto a la reacción anterior, hay que indicar que el NaOH representa, según la práctica general, al Na<sub>2</sub>O equivalente, es decir Na<sub>2</sub>O + 0,658 K<sub>2</sub>O, y que el gel formado será o no de carácter expansivo según sea el contenido de CaO.

Posteriormente, Glasser y Kataoka (1981) proponen un mecanismo de reacción basado en la neutralización, por reacción ácido-base, de los grupos silanol (Si-OH), procedentes de la sílice amorfa, e iones OH<sup>-</sup>, procedentes de la solución alcalina; produciéndose, simultáneamente, una ruptura de puentes siloxanos por iones OH<sup>-</sup>; según se indica en las siguientes reacciones:

- Ruptura de los puentes siloxanos en presencia de álcalis



- Neutralización de los grupos silanol en presencia de NaOH = Na<sup>+</sup> OH<sup>-</sup>



Así, cuando formas de sílice reactiva son expuestas a disoluciones altamente alcalinas, los iones OH<sup>-</sup> presentes en la disolución atacan los grupos siloxanos de los áridos ( $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ ), para formar grupos silanol. Los grupos silanol neutros ( $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ) reaccionan adicionalmente con iones OH<sup>-</sup> para neutralizar la solución básica de poro (Powers et al., 1955; Glasser, 1979; Glasser et al., 1981; Bulteel et al., 2002; Thomas, 2011).

Los continuos ataques de los grupos silanol por OH<sup>-</sup> presentes en la disolución de poro dan como resultado la formación de iones disueltos de sílice, principalmente H<sub>3</sub>SiO<sup>4-</sup> y H<sub>2</sub>SiO<sup>4 2-</sup>. Después estos iones de sílice disueltos se combinan con potasio, sodio y calcio produciendo hidratos de sílice y calcio (C-S-H), hidratos de sílice y calcio alcalinos, y gel RAS (Powers et al., 1955; Hou et al., 2004; García-Díaz, et al., 2006; Leeman et al., 2011, Kim et al., 2014a).

Se requiere presencia de calcio para la formación de gel de reacción álcali-sílice, de lo contrario la sílice disuelta podría permanecer inocua en la disolución de los poros. Además el calcio desempeña dos funciones específicas con respecto a la reacción álcali-sílice: (a) que puede reemplazar álcalis en gel de reacción álcali-sílice, es decir, reciclar álcalis de nuevo en disolución de poro y, por lo tanto, mantener un alto pH en la disolución de poro, y (b) afecta las propiedades del gel como por ejemplo, la viscosidad, la resistencia a la fluencia y capacidad de hinchamiento (Rajabipour et al., 2015).

Recientemente varios investigadores sugirieron secuencias detalladas de la formación de los geles de reacción álcali-sílice. La secuencia sugerida incluye la formación de C-S-H como el primer producto de reacción en el proceso de reacción álcali-sílice. La formación de C-S-H continúa hasta un punto de agotamiento local de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Una vez que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disponible se consume completamente, la concentración de sílice en el sistema aumenta y este aumento da lugar a la posterior formación de gel de reacción álcali-sílice (Hou et al., 2004, 2005; Kim et al., 2014a, b).

#### **1.1.1.1. Principales fases en el ataque álcali-sílice**

Ampliando el análisis, el mecanismo de la reacción entre álcali y áridos silíceos no se ha definido en su totalidad, pero el ataque de álcali de los áridos silíceos reactivos puede ser descrito por tres fases distintas que se describen a continuación:

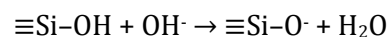
- Disolución de sílice en el árido por ataque hidroxilo.
- Equilibrio de carga de los cationes álcali ( $\text{K}^+$  o  $\text{Na}^+$ ) en la solución porosa.
- Combinación de hidróxido de calcio [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ].

#### **Disolución de sílice en el árido por ataque hidroxilo**

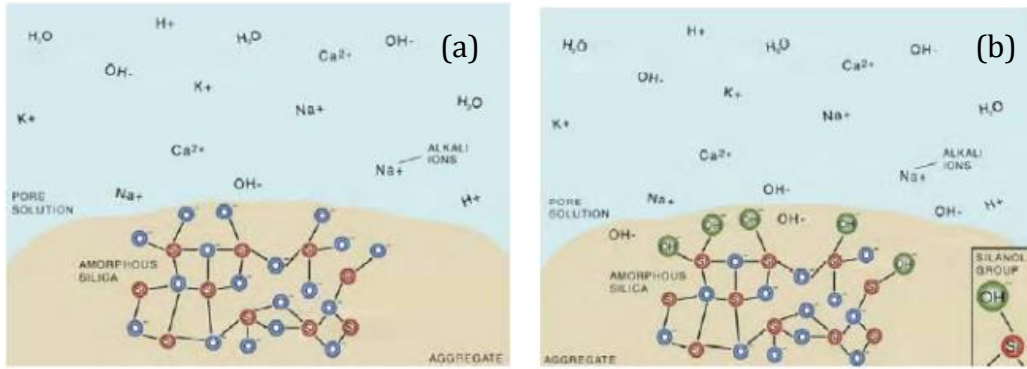
El ataque álcali-sílice en el hormigón se inicia por la disolución de las partes de sílice reactiva en el mineral presente en el árido. Por ejemplo, la estructura del cuarzo está constituida por tetraedros de silicio-oxígeno. Cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio, donde cada silicio está combinado con cuatro átomos de oxígeno (puentes de siloxanos). Si esta cubierta está mal cristalizada (Figura 1.1-a), los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) penetran en la estructura y entonces algunos de los puentes de siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) se rompen. Esta entrada tiene como consecuencia la formación de cadenas de silanol (Figura 1.1-b).



A medida que el ion hidroxilo penetra en la estructura, se produce una continua disolución ácido-base entre los iones hidroxilo, abundantes en la fase porosa del hormigón, y los grupos silanol existentes o los grupos producidos por la penetración del hidroxilo.



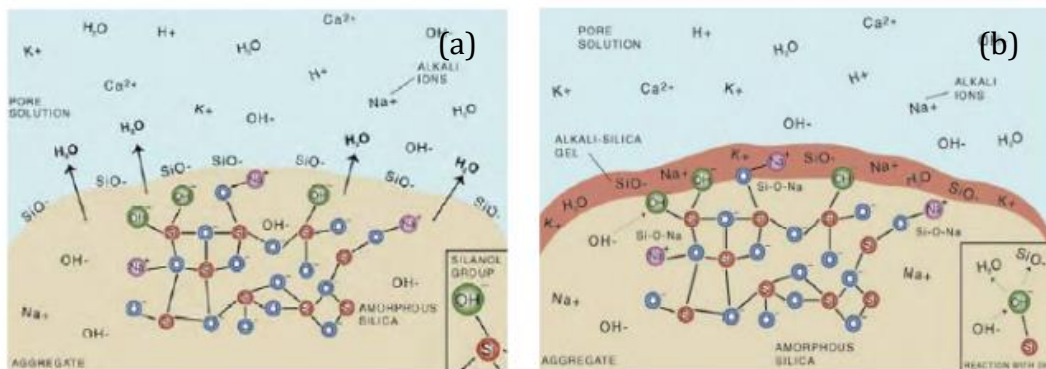
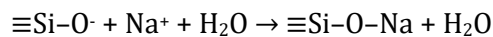
Los iones hidroxilo rompen las cadenas  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , perdiendo puentes de siloxano y produciendo especies  $\text{Si}-\text{O}^-$ . La disolución de la sílice de los áridos es el paso inicial en la reacción y la solubilidad de la sílice se incrementa en ambientes fuertemente alcalinos. La cantidad de disolución está determinada por el pH de la disolución porosa, concentración de cationes alcalinos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) y los cationes calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en la fase porosa, temperatura y el tamaño de las partículas de sílice.



**Figura 1.1.** Mecanismo de la reacción álcali-sílice: disolución de sílice. (a) Árido de sílice amorfa; (b) Penetración de iones OH<sup>-</sup> en el árido (Shon, 2008).

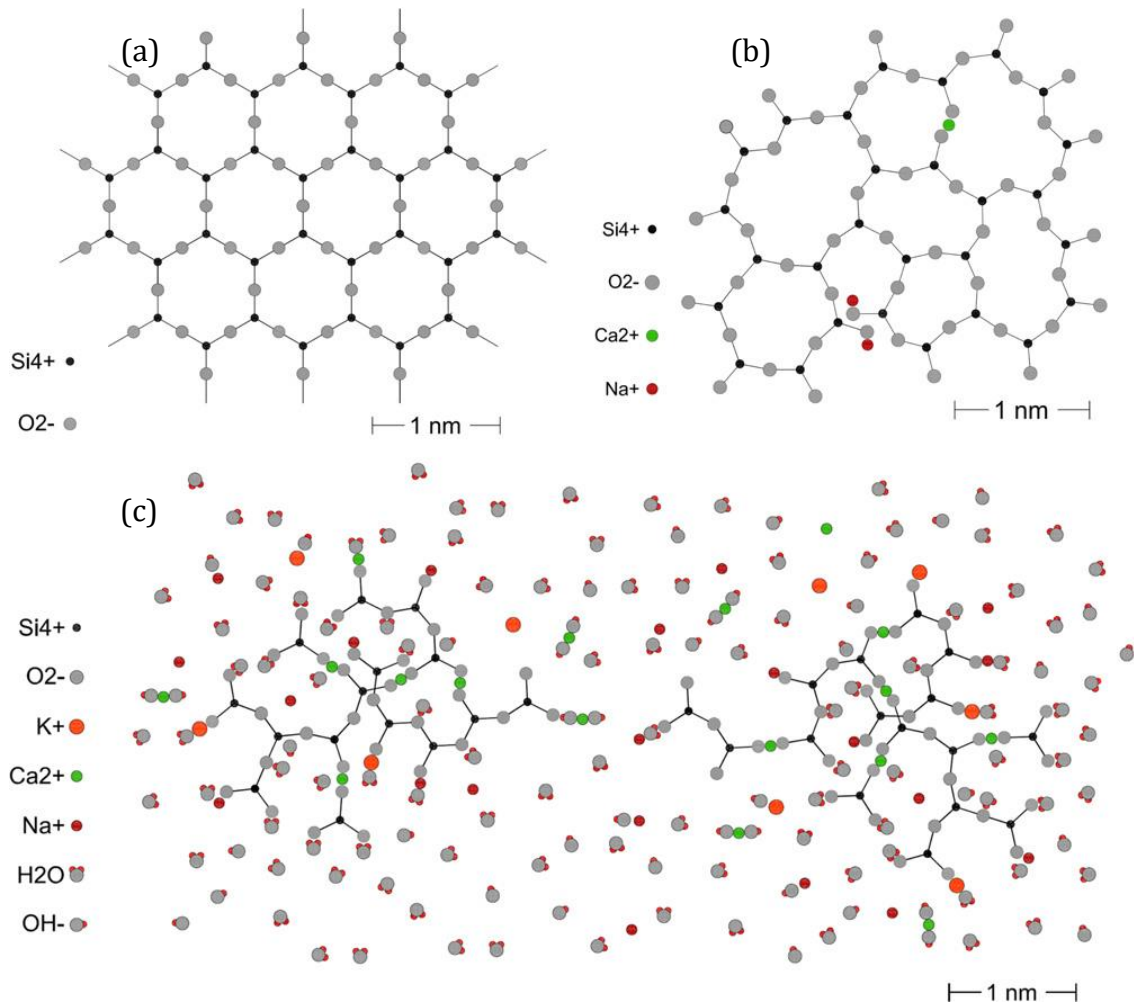
### Equilibrio de carga de los cationes álcali (K<sup>+</sup> o Na<sup>+</sup>) en la disolución de poro

Glasser et al. (1981, 1982) pusieron de manifiesto la disolución de la sílice de los áridos reactivos y el papel de los cationes alcalinos. Para mantener el equilibrio de las cargas, la formación de especies cargadas negativamente Si-O<sup>-</sup> de los áridos atraen iones cargados positivamente (p. ej. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) de la disolución de poro (Figura 1.2-a). La fuerza de los iones alcalinos, que se difunden en los granos de los áridos, depende de la concentración de los hidróxidos. Siempre que estén disponibles cantidades suficientes de hidróxidos alcalinos, se romperán más puentes siloxanos cuantos más iones hidroxilo penetren. Con la poco probable ruptura de los puentes siloxanos, los cationes alcalinos, como Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, abundantes en la disolución de poro se adhieren a las especies Si-O<sup>-</sup> y comienzan a incorporarse en el gel de la reacción álcali-sílice (Figura 1.2-b). Esta ruptura de los puentes siloxanos debilita en última instancia la estructura:



**Figura 1.2.** Mecanismo de la RAS: formación de Si-O<sup>-</sup> y gel de RAS. (a) Formación de las especies Si-O<sup>-</sup>; (b) Formación del gel de la RAS (Shon, 2008).

En la Figura 1.3 se puede observar una estructura de SiO<sub>2</sub> estable (a), una estructura de sílice amorfa (b) que favorece a la reacción álcali-sílice, y un ejemplo de formación de estructura de gel álcali-sílice (c) (Rajabipour et al., 2015).



**Figura 1.3.** (a) Representación de cuarzo en 2D (una forma común de SiO<sub>2</sub> sólido cristalino) compuesto por anillos de sílice de tamaño uniforme, en todos los oxígenos se adhieren átomos de silicio; (b) sólido amorfo SiO<sub>2</sub>, que muestra los anillos no uniformes, y la contribución de los álcalis y Ca en las formaciones de oxígenos sin puente; (c) Gel álcali-sílice compuesto de agrupamiento de partículas de sílice coloidal rodeadas de disolución de poro; la estructura de sílice es altamente degradada con un montón de oxígenos sin puente (Rajabipour et al., 2015).

### Combinación de hidróxido de calcio [Ca(OH)<sub>2</sub>]

Algunas teorías clásicas que describen la reacción álcali-sílice en el hormigón generalmente no consideran al calcio dentro del papel primario de la reacción y la expansión. El mecanismo de expansión propuesto por McGowan et al. (1952) no considera que el calcio influya en la química de la reacción álcali-silicato o en el mecanismo de expansión. En su estudio de la estructura de los geles procedentes de reacción árido-álcali, Glasser (1979) propuso que el gel procedente de reacción álcali-

sílice actúa como una membrana semi-permeable, pero no considera al calcio como un factor que contribuya.

Sin embargo, varios investigadores han sugerido que la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  es requerida para inducir daños por reacción álcali-sílice. Hansen (1994) postuló que el  $\text{Ca(OH)}_2$  no está involucrado en el proceso de la reacción inicial, pero ayuda a mantener aún más la reacción álcali-sílice generando álcalis a través del intercambio de los cationes con los álcalis en el producto de reacción. Wang y Gilliot (1991) apoyaron dicha visión con su trabajo: encontraron que el  $\text{Ca(OH)}_2$  mantiene una alta concentración de iones  $\text{OH}^-$  (protegiendo la disolución de poro), pero hay también un intercambio iónico entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , en la disolución de poro, y los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , en el gel álcali-sílice. El intercambio de iones  $\text{Ca}^{2+}$  da como resultado un gel no expansivo, mientras que los iones alcalinos recién liberados producen una reacción mayor.

Powers y Steinour (1955) observaron que la reacción con partículas altamente reactivas de ópalo podría ser inocua o no dependiendo de las cantidades relativas de calcio y álcalis en los productos de reacción. Los geles con alto contenido en calcio no se hinchan, sino que estos geles se formarán en la superficie de las partículas tanto como el  $\text{Ca}^{2+}$  pueda penetrar en los lugares de reacción. Los geles con bajas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  proporcionan geles que se hinchan. Para una reacción no expansiva, una pequeña cantidad de sílice debe difundirse a través de la capa reactiva de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  que se difunden hacia el interior de la zona reactiva. Sin embargo, en contraste con este punto de vista, otros investigadores consideran que el hidróxido de calcio juega un papel más importante comparado con lo que se pensaba. Se sugirió que la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  y su disponibilidad para la reacción son necesarios para la formación de geles expansivos potencialmente destructivos (Conrow, 1952; Hester et al., 1953; Chatterji, 1979, 1989a, 1990b; Chatterji et al. 1987, 2000; Thomas et al. 1991; Thomas, 1994, 2001; Bleszynski et al., 1998).

Chatterji (1979) mostró en un ensayo de barras de mortero con sílice opalina, que la eliminación de  $\text{Ca(OH)}_2$ , previene la expansión cuando se sumergen en una disolución saturada de  $\text{NaCl}$  a  $50^\circ\text{C}$ . Otras barras de mortero con contenidos similares no mostraron expansión debido a cantidades insuficientes de  $\text{Ca(OH)}_2$  en las mezclas y se observó un precipitado de gel de sílice en la superficie de las partículas del cemento. Chatterji (1989a, b) propuso una teoría que describe un mecanismo de expansión referida a la contribución de calcio. En ella, puso de manifiesto que los geles que contienen cantidades considerables de calcio no aseguran una reacción no nociva porque los productos impiden el escape de la sílice disuelta de las zonas de reacción. Aunque la salida de sílice haya sido claramente reconocida por Powers y Steinour (1955), Chatterji (1989a, b) concluyó que en las reacciones álcali-silicato, aceleradas por disoluciones salinas, la limitación o la eliminación de  $\text{Ca(OH)}_2$  puede prevenir reacción álcali-sílice.

En 1981, Struble y Diamond (1981a, b) realizaron estudios sobre ópalo con disoluciones de poro en presencia y ausencia de calcio. Demostraron que en ausencia de productos de hidratación de cemento, cantidades importantes de sílice ( $\geq 2\text{M}$ ) podrían permanecer en la disolución rica en hidróxidos alcalinos sin la formación de gel álcali-sílice. En comparación, las disoluciones porosas extraídas de morteros que contienen cemento

Portland y ópalo reactivo revelaron concentraciones de sílice 2000 veces más bajas (<0,001M), junto con la formación de gel. Basándose en este estudio, Diamond (1989) sugirió que, en ausencia de calcio, la sílice es soluble en disoluciones de hidróxidos alcalinos y no forman geles de álcali-sílice.

Por su parte, Shon (2008) realizó ensayos de dilatometría, en áridos con disoluciones agresivas con y sin  $\text{Ca(OH)}_2$ , observando que, si bien se aprecia más expansión cuando en la disolución hay  $\text{Ca(OH)}_2$ , esta expansión no es significativamente mayor.

Kilgour (1988) apoya estas conclusiones., ya que encontró que las cenizas con bajo contenido en calcio expuestas a disoluciones de hidróxido alcalino, en ausencia de calcio, pierden un 20% de su masa soluble en 6 meses, siendo la sílice la principal fase soluble. La adición de hidróxido de calcio a la disolución causó un incremento en la masa de sílice debido a la formación de un producto de reacción similar al gel de reacción álcali-sílice.

Thomas et al. (1991) encontraron evidencias de reacción álcali-sílice por la presencia de geles en hormigones con cenizas volantes sin expansión o rotura asociada. Los geles de composición similar ( $\text{Ca/Si} = 0,30$ ) fueron encontrados en especímenes de referencia con cemento Portland sin cenizas volantes, pero sólo en el interior de las partículas de los áridos reactivos. Los geles se encontraron rellenando las grietas en la matriz del cemento y los huecos de aire del hormigón y tenían una composición mayor en calcio ( $\text{Ca/Si} = 0,90$ ). Se postuló que inicialmente se forma un gel bajo en calcio por una reacción entre los álcalis del cemento y la sílice reactiva. Este fluido-gel bajo en calcio se dispersa en el cemento circundante, donde tiene lugar un intercambio entre los álcalis en el gel y el calcio de la pasta causando un gel más viscoso. La imbibición continuada del agua, procedente de la fase porosa, causa que el gel con alto contenido en calcio se hinche, ya que no se dispersa fácilmente en la pasta de cemento. El hinchamiento del gel causa esfuerzos internos que conducen a la formación de grietas en la pasta. En hormigones con adiciones de cenizas volantes, la baja disponibilidad de calcio previene la formación de gel con alto contenido en calcio y el gel permanece en un estado similar al líquido y se dispersa a través del hormigón antes que formar grietas internas (Bleszynski et al., 2000).

Yujiang et al. (2008) realizaron estudios sobre áridos y minerales portadores de álcali que contenían nefelina, feldespato potásico y feldespato sódico arrojando resultados sobre la habilidad que tiene un árido portador de álcali de liberarlo en ambiente alcalino, el mecanismo de liberación del álcali en dichos áridos portadores y su efecto sobre la reacción árido-álcali. Los áridos no reactivos portadores de álcali se mezclaron en combinación con áridos reactivos en muestras que se curaron a 80°C y 100% de humedad relativa. Los resultados indicaron que los áridos no reactivos que contienen feldespatos y nefelinas con un tamaño entre 0,15 mm y 0,65 mm aumentaban la expansión cuando se utilizaban cementos con bajo contenido en álcalis, pero mejoraban los efectos cuando se utilizaba cemento con alto contenido en álcalis.

En el mecanismo de liberación de álcalis de diferentes minerales portadores de los mismos en ambientes alcalinos influyen los siguientes factores: los tipos de minerales portadores de álcali y su contenido en el árido, el tamaño de partícula y la textura del

árido, el volumen de la disolución de la fase porosa y el contenido de álcali en el cemento. La nefelina es estable en una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pero se descompuso como álcali añadiéndose a la disolución formándose un nuevo producto. El feldespato potásico y el feldespato sódico son estables en una disolución alcalina, siendo muy poca la que se puede encontrar en la estructura cristalina. La liberación de álcalis de un mineral portador depende fundamentalmente del cambio de iones entre la capa superficial del mineral y del ion  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### **1.1.1.1.2. Teorías relacionadas con la reacción álcali-sílice**

En general, el gel de reacción álcali-sílice producido por las reacciones químicas se expande con el agua, generando una presión osmótica en los alrededores de la pasta de cemento y los áridos. Si bien el mecanismo de la expansión del gel de reacción álcali-sílice no está completamente entendido, la presión generada puede ser lo bastante grande para producir el agrietamiento en la pasta y áridos y la expansión en la estructura. A continuación, se recoge una revisión en detalle de las principales teorías que explican el mecanismo de expansión de la reacción álcali-sílice.

#### **Teoría de Powers y Steinour**

Hansen (1944) y McGowan et al. (1952) propusieron teorías similares pero planteadas de distinta forma, la presión osmótica teórica y la expansión mecánica teórica, respectivamente. Haciendo una revisión exhaustiva, Powers y Steinour (1955) propusieron un acuerdo entre ambas teorías. Indicaron que la naturaleza de los productos de reacción álcali-sílice depende de su estructura: una estructura que es muy similar a la del gel C-S-H formado en la hidratación del cemento. En dicha reacción, el sistema es inicialmente rico en  $\text{Ca}^{2+}$ , procedente del hidróxido de calcio, produciendo una mayor proporción de calcio en los álcalis, y el gel de álcali-sílice es rápidamente convertido en C-S-H (una estructura rígida basada en capas de Ca-O). Esto ha sido denominado como producto de reacción no expansivo. En cambio, en la reacción álcali-sílice, el  $\text{Ca}^{2+}$  no es tan abundante en la fase porosa y la pasta de cemento no puede suministrar calcio lo suficientemente rápido para permitir que este gel se transforme en C-S-H. De ello resulta un gel con bajo contenido en calcio y forma un producto de reacción expansiva. El producto de reacción álcali-sílice tiene la capacidad de embeber agua e hincharse, formando grietas debido al hinchamiento del gel, causando expansión y roturas en el hormigón.

En el caso de algunos áridos, amorfos y porosos, como el ópalo, esta falta de disponibilidad de  $\text{Ca}^{2+}$  se incrementa como la formación de gel de álcali-sílice, que se produce dentro de las partículas y no en la superficie. Esto se traduce en la producción de grandes flujos de gel de la zona de reacción. En los casos de reacciones en la superficie, el ataque inicial de los álcalis e hidróxido de calcio produce la formación de una capa alrededor del grano de sílice, consistente en el conjunto cal-álcali-sílice no expansivo. Esta capa que separa la sílice no reactiva de la disolución de la fase porosa, rica en álcalis e hidróxido de calcio, permite la difusión de álcalis adicionales y de iones de calcio (si no se ha consumido todavía en la reacción inicial). La cantidad relativa de

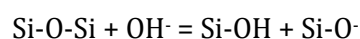
álcalis de calcio controla la naturaleza expansiva del gel resultante. La investigación realizada por Pike et al. (1957) apoyó esta hipótesis.

Sin embargo, Struble et al. (1981a, b) cuestionaron la descripción de Powers y Steinour (1955) de este mecanismo expansivo con una explicación demasiado simplificada. En su estudio sobre geles de silicatos y sodios sintéticos y de geles de cal, sodio y silicato de distinta composición, no encontraron relaciones consistentes entre la composición de geles sintéticos y la expansión libre o la presión de hinchamiento. No se detectó ningún efecto significativo en la expansión libre o en la presión de hinchamiento libre debido a la presencia de calcio en los geles. Una interesante observación, como la del estado del gel después del ensayo, fue que el gel que contiene calcio permanece sólido, mientras que los geles con silicato-sódico eran de naturaleza fluida.

### **Teoría de Chatterji**

El mecanismo de la expansión de la reacción álcali-sílice propuesto por (Chatterji et al., 1986,1989) se resume de la siguiente manera:

- Paso 1: Cuando nos encontramos en una disolución con un pH de 7 o superior, los iones hidroxilo penetran en las partículas silíceas reactivas en cantidades que aumentan cada vez más con el pH de la disolución y la fuerza iónica. En una disolución con un pH constante y fuerza iónica, la absorción de OH<sup>-</sup> decrece con el aumento de tamaño del catión hidratado asociado (la absorción de OH<sup>-</sup> decrece en las series K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>).
- Paso 2: En la disolución de la fase porosa con mezcla de iones (p.ej. Ca(OH)<sub>2</sub> y NaCl) ambos cationes entran en el grano de sílice reactivo después de los iones OH<sup>-</sup>. Sin embargo, entrarán principalmente los cationes hidratados más pequeños con relación a los más grandes (en este ejemplo, Na<sup>+</sup> hidratado).
- Paso 3: Los iones de OH<sup>-</sup> que entran atacan las cadenas de siloxanos de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esto produce una mayor apertura de los granos de sílice reactiva para el ataque de esta reacción. Los iones de sílice se liberan de su posición original permitiendo la difusión fuera de los granos reactivos.

- Paso 4: El ratio de sílice difundido en los granos reactivos es controlado por el Ca<sup>2+</sup> que se encuentra en las zonas cercanas. Una mayor concentración de iones Ca<sup>2+</sup> disminuye la difusión de sílice.
- Paso 5: El hidróxido de calcio juega tres papeles en la reacción álcali-sílice:  
El Ca(OH)<sub>2</sub> acelera la penetración, en el grano reactivo, de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup> y las moléculas de H<sub>2</sub>O  
El Ca(OH)<sub>2</sub> favorece la penetración preferente de Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> y las moléculas de H<sub>2</sub>O en el grano reactivo en presencia de disoluciones de NaCl.  
El Ca(OH)<sub>2</sub> impide la difusión de los iones de silicato fuera del grano.
- Paso 6: Cuando la cantidad neta de materiales (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O) que entran en el grano de sílice reactivo excede a la cantidad de materiales que salen (SiO<sub>2</sub>), ocurre la expansión.

La teoría de Chatterji se basa en el fenómeno de la difusión de doble capa (DDL) para explicar el transporte iónico de masa y el efecto de las interacciones ion-ion en la difusión iónica.

### **Teoría de la difusión de la doble capa**

Rodrigues et al. (1999) propusieron una teoría basada en la interacción electrostática en la doble capa, como responsable de la generación de fuerzas expansivas. La difusión de la doble capa (DDL) es un fenómeno de interacción entre superficie y disolución. Se produce un intercambio de carga eléctrica cuando entran en contacto dos materiales distintos. En un sistema cementoso, los productos de hidratación del cemento se cargan negativamente. El incremento de cargas negativas en la superficie fue observado también en los granos de sílice e incluso más en los geles de reacción álcali-sílice (Bolt, 1957; Rodrigues et al., 1999). Debido a su estado de carga negativa, los cationes son atraídos, y se cargan positivamente formándose las dobles capas. Las dos capas se definen como la capa Gouy-Chapman o la capa Stern y tienen un grosor de unos pocos nanómetros que se pueden calcular a partir de la fuerza iónica del electrolito de la disolución de la fase porosa.

La reacción álcali-sílice implica el movimiento de los iones hacia los granos reactivos y una subsiguiente acumulación de éstos en su superficie y dentro de los mismos. El análisis mediante energías dispersivas de rayos X muestra que en los productos de la reacción álcali-sílice la concentración de iones alcalinos puede alcanzar hasta un 50%, mientras que las concentraciones en la pasta del cemento son de un 1 o 2% (Knudsen et al., 1975). De forma similar, los iones de calcio que migran dentro de los granos de sílice reactivos muestran una concentración de CaO de un 15 a un 20% (Chatterji et al., 1986; Regourd-Moranville, 1989).

Normalmente en la fase porosa del hormigón hay bajas concentraciones de calcio. No es evidente que esta baja concentración de iones de calcio sea suficiente para explicar el 20% del contenido de CaO en los productos de reacción álcali-sílice. Las siguientes consideraciones aclaran esta situación: Los granos de sílice reactivos tienen mayores cargas negativas debido a la ionización de grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  en granos reactivos individuales, un potencial negativo lleva los cationes positivos hacia los lugares de reacción formando una DDL (una doble capa eléctrica se forma alrededor de cada grano reactivo). Entonces, estos cationes penetran en los granos de sílice y forman parte de la reacción. La contribución de estos iones es responsable del alto contenido de CaO en los productos de reacción álcali-sílice.

Para explicar las contradicciones entre los análisis de la disolución de la fase porosa y los procesos físico-químicos observados en las pastas de cemento Pórtland, Chatterji et al. (1992) y Chatterji (2005) propusieron un mecanismo alternativo al transporte de masa iónica. Sugirieron que los cationes, preferentemente concentrados en las capas dobles difusas, que se encuentran alrededor de los granos cargados negativamente en el sistema cementoso, podrían ser transportados a través de la superposición de las capas dobles. Los estudios de la difusión proporcionan apoyo al transporte de la doble capa prediciendo previamente inexplicables observaciones a través de la difusión de la sal en

las pastas de cemento. Del modelo propuesto de Chatterji, se supone que los aniones ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$ ) se difunden a través de la mayor parte de la disolución, mientras que los cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{Ca}^{2+}$ ) se difunden a través de las capas dobles donde sus concentraciones son más elevadas. Los iones de calcio se difunden junto con los iones de sodio a través de la pasta en la misma proporción que en la doble capa. Además, las celdas de arriba y abajo, ambas libres de calcio inicialmente, tienen concentraciones iguales de calcio que se difunde desde la muestra. Los iones cloruro equilibran la carga en la dirección de avance, mientras que en la dirección opuesta, el equilibrio se logra por los iones hidroxilo.

Chatterji y Kawamura (1992) observaron que existe una acumulación preferencial de iones de calcio sobre iones alcalinos en la doble capa debido a la doble valencia del calcio y sugirieron que esto se podía explicar mediante una serie de observaciones:

- el rápido crecimiento de grandes cristales de portlandita en la pasta de cemento endurecida
- las altas concentraciones de calcio encontradas en los productos de reacción de reacción álcali-sílice que pueden ser consecuencia de la doble capa rica en calcio que rodean las partículas reactivas
- la formación y mantenimiento de la disolución con alta concentración de iones alcalinos (tal y como se encuentra en la doble capa) y la posterior difusión de los álcalis en los granos reactivos, explica el mecanismo de la continua migración de álcalis de la disolución de la fase porosa relativamente diluida a las zonas concentradas que se encuentran dentro de los granos reactivos.

Se ha demostrado que el nivel de reacción y expansión de la reacción álcali-sílice aumenta con el incremento de la fuerza iónica de la disolución de la fase porosa (Chatterji et al., 1987). Diamond (1989) explicó la detención de la reacción álcali-sílice en el hormigón Portland en la ausencia de iones alcalinos. Se forma una densa capa de hidratos de silicatos cálcicos en la superficie de las partículas de granos reactivos por la reacción de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ . Además la reacción continuará solo, estando altamente hidratados, los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , se difunden a la zona de reacción, a través de la densa capa de gel C-S-H. En estas condiciones la reacción álcali-sílice está prácticamente parada.

Chatterji et al. (2000) sugirieron que en esta situación, la fuerza iónica de la disolución de la fase porosa es relativamente menor como consecuencia de una baja densidad de carga en la superficie de las partículas de sílice y un muy bajo nivel de disolución de los granos de sílice (rotura de las cadenas de Si-O-Si). Debido a la baja carga negativa de la superficie de los granos, se produce una baja concentración de calcio en la doble capa.

En el caso de un sistema libre de álcalis, la fuerza iónica de la disolución de la fase porosa sólo aumentará por la presencia de iones alcalinos, que pueden ponerse en disolución por la hidratación del cemento que contiene álcalis o por una fuente exterior. Un incremento en la fuerza iónica (debido a la adicción de álcalis) produce un correspondiente incremento en la densidad de carga de la superficie de los granos de sílice, por lo tanto, también se produce un incremento en el nivel de rotura de las cadenas Si-O-Si y la disolución de la sílice. La química de las dobles capas también se ve afectada por el incremento de la fuerza iónica.

Diamond (1989) puso de manifiesto que la difusión de los iones de silicatos es muy baja mientras que la proporción de  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  en la DDL es alta. La proporción  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  decrece (con la adición de álcalis y el incremento de la fuerza iónica) causando una capa de hidrato de silicato de calcio, al ser menos densa con un menor calcio disponible. La permeabilidad a las moléculas de agua y otros iones aumenta. El menor contenido de calcio en la doble capa permite a algunos iones de silicato expandirse fuera del grano reactivo. La expansión ocurre cuando el nivel de ingreso de los iones excede a la cantidad de iones silicato que se expanden fuera del grano reactivo.

Se ha observado que los niveles más altos de expansión por reacción álcali-sílice se producen con disoluciones álcali-cloruro en comparación con las disoluciones de hidróxidos alcalinos. Las disoluciones de nitratos alcalinos producen expansiones aún mayores. Se esperaría que la disolución de NaOH produjese la expansión mayor, ya que los iones hidroxilo se necesitan para que ocurra la reacción.

Una disolución de hidróxido alcalino altamente concentrada suprimirá la solubilidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la disolución de la fase porosa, con el resultado de bajos contenidos de calcio en la doble capa límite. Los iones silicato liberados por reacción álcali-sílice se difundirán fuera de los granos de sílice; las cantidades relativas de calcio en las proximidades controlan este tipo de difusión. Cuando se utilizan otras disoluciones, como cloruros alcalino o nitratos alcalinos, se aprecia una mayor relación calcio/álcali en la doble capa límite (Chatterji et al., 2000). Los elevados contenidos de calcio impiden el transporte de los iones silicato fuera del lugar de la reacción y resultan unos niveles de expansión mayores.

Para concluir, el mecanismo de reacción álcali-sílice propuesto por muchos investigadores se resume en que es un proceso gradual o multi-etapa. El primer paso es la reacción química entre la sílice reactiva en el árido con el álcali presente en el hormigón para producir el gel de álcali-sílice. El segundo paso es la expansión de dicho gel cuando entra en contacto con la humedad. Los mecanismos propuestos son globales. Tiene sus raíces en la disolución de sílice topoquímicamente y en el mecanismo de difusión a través de la disolución basado en aspectos químicos y físicos.

A pesar de las muchas investigaciones realizadas en la reacción álcali-sílice, hay todavía discordancias entre los modelos de los mecanismos, los métodos de ensayo y su aplicación en el comportamiento real "in situ".

### **1.1.1.2 Reacción álcali-silicato**

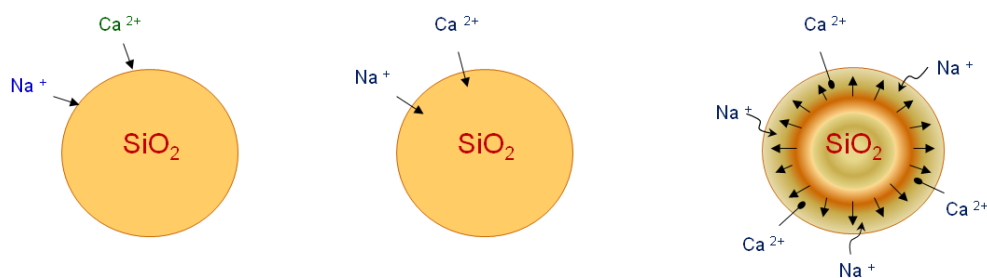
La reacción álcali-silicato es un tipo de reacción árido-álcali que se produce cuando interaccionan áridos polifásicos que contienen minerales silíceos potencialmente reactivos, con los álcalis del cemento (Stanton, 1948). Esta reactividad conlleva la formación de geles que muestran una gran avidez por el agua, que en presencia de humedad expanden (Mather, 1999; Menéndez et al., 2007) y, como consecuencia, se

producen agrietamientos y, en definitiva, una disminución drástica de la durabilidad (Hobbs, 1988; Chrest et al., 1994; Bérubé, 2002).

El mecanismo de reacción es similar al descrito inicialmente en el apartado anterior para la reacción sílice-álcali, si bien, es más lento ya que las partículas de sílice reactiva están formando parte de áridos mixtos, lo que dificulta su ataque.

En función de la cantidad de álcalis y cal, el gel que se forma es más o menos expansivo respectivamente.

Como en el caso de la reacción álcali-sílice, se forma un gel de carácter expansivo que va evolucionando a estructuras más organizadas, formando diversas fases microcristalinas (Figura 1.4).

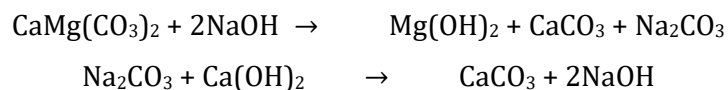


**Figura 1.4.** Esquema de reacción de áridos silíceos en presencia de álcalis (Menéndez, 2010).

### **1.1.1.3 Reacción álcali-carbonato**

Esta reacción se produce entre los álcalis del hormigón y áridos de naturaleza dolomítica que forman parte, generalmente, de rocas carbonatadas y se conoce como dedolomitización.

La dedolomitización de los áridos, por reacción con disoluciones alcalinas, produce la neoformación de brucita,  $Mg(OH)_2$ , y una regeneración de hidróxido alcalino, lo que puede dar lugar a la continuidad del proceso, de acuerdo con las siguientes reacciones:



La brucita puede aparecer bien en las zonas de contacto entre el árido y la pasta, bien en el mismo árido, pudiendo reaccionar con la sílice alrededor del árido y formar un silicato de magnesio.

En consecuencia, se produce un debilitamiento de la unión cemento-árido, debido a los poros creados por extracción de iones  $Mg^{2+}$  cerca de los áridos, creándose fisuras que pueden rellenarse con  $Ca(OH)_2$  por precipitación (Figura 1.5).

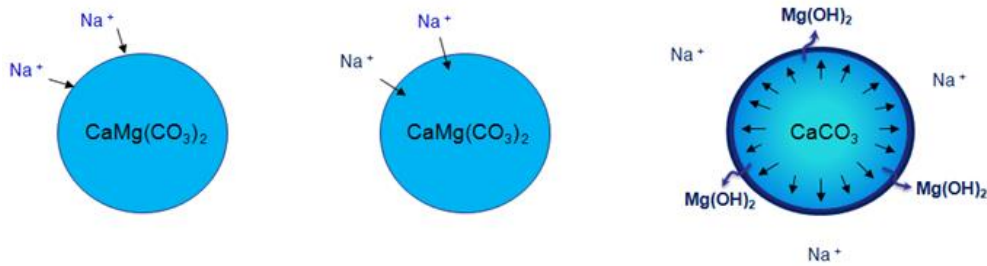


Figura 1.5. Esquema de reacción de áridos dolomíticos en presencia de álcalis (Menéndez, 2010).

## 1.2 Factores primarios de influencia en la reacción álcali-sílice

Desde que los problemas relacionados con la reacción álcali-sílice se identificaron por Stanton (1940) hace varias décadas, se ha realizado una amplia investigación sobre esta reacción. Las principales áreas de investigación se han dirigido hacia el mejor entendimiento de los mecanismos de reacción álcali-sílice, que conducen al desarrollo de los métodos de ensayo para evaluar la reactividad de los áridos frente a los álcalis, el desarrollo de los datos específicos para prevenir la reacción álcali-sílice en el hormigón y las directrices para analizar la posible existencia de daños producidos por dicha reacción en las estructuras de hormigón.

La reacción álcali-sílice, englobando bajo esta denominación las reacciones álcali-sílice y álcali-silicato es, como ya se ha comentado, la que presenta mayor incidencia. La reacción álcali-carbonato, además de mucho menos frecuente, conlleva generalmente una degradación menor del hormigón. Por ambas razones en adelante me centraré en los aspectos asociados a la reacción álcali-sílice.

A continuación, se describen los factores de influencia para el desarrollo de la reacción álcali-sílice. Los mecanismos que gobiernan estas reacciones y la expansión son bastante complejos. Está ampliamente aceptado que son necesarias tres condiciones esenciales para que se produzcan los daños inducidos por la reacción álcali-sílice en estructuras de hormigón y son:

- I. disponer de suficiente cantidad de álcalis (Na y/o K),
- II. disponer de sílice o silicato reactivo en los áridos, y
- III. una humedad suficiente (no menos del 80% RH).

La combinación óptima de las condiciones (I) y (II) es esencial para iniciar la reacción álcali-sílice mientras que la condición (III) es esencial para hacer que la reacción álcali-sílice sea expansiva.

Por otra parte no deben considerarse solamente los álcalis del cemento; puesto que los álcalis presentes en la fase intersticial del hormigón pueden proceder también de los áridos, de las adiciones e incluso del agua de amasado.

En química, los álcalis son sales iónicas básicas procedentes de metales alcalinos o de elementos metálicos alcalino-térreos. Los álcalis son conocidos como bases cuando están disueltas en agua y sus potenciales de hidrógeno (pH) están por encima de 7. Los compuestos alcalinos (p.ej., sales alcalinas) se disuelven fácilmente en agua y producen hidróxido alcalino: hidróxidos de litio, hidróxidos de sodio, hidróxido de potasio, etc.

El hormigón se compone de innumerables poros que están llenos de una disolución que contiene álcalis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{Ca}^{2+}$ ) e iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). La alcalinidad (concentración de ion hidroxilo) de la solución del poro está principalmente influenciada por el sodio y el potasio de los metales alcalinos del cemento. Otras fuentes, como los materiales adicionados al cemento (SCMs), los áridos, las adiciones químicas, el agua del mar, y el agua de sales de deshielo también pueden contribuir a la formación de álcalis adicionales, además de los álcalis del cemento, y modificar el pH de la disolución de la fase porosa.

Para la reacción álcali-sílice, el contenido de álcalis en el hormigón debe ser determinado por la suma de las adiciones que contribuyen:

$$[\text{Álcalis}]_{\text{hormigón}} = \Sigma ([a]_{\text{cemento}} + [a]_{\text{SCMs}} + [a]_{\text{áridos}} + [a]_{\text{fuentes externas}})$$

Donde,

$$\begin{aligned} [\text{Álcalis}]_{\text{hormigón}} &= \text{contenido de álcalis en el hormigón (kg/m}^3\text{)} \\ [a]_{\text{cemento}} &= [\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equivalente}} \times \text{contenido en cemento}] / 100 \\ [a]_{\text{SCMs}} &= [\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{equivalente}} \times \text{contenido en SCMs}] / 100 \\ [a]_{\text{áridos}} &= [a]_{\text{árido fino}} + [a]_{\text{arido grueso}} \\ [a]_{\text{fuentes externas}} &= [a]_{\text{agua del mar}} + [a]_{\text{sales deshielo}} + [a]_{\text{aguas subt con sulfato}} \\ [a] &= \text{álcalis} \end{aligned}$$

### **1.2.1 Contenido de álcalis del cemento**

Esta reacción está influida por el contenido de álcalis que entra en la composición del cemento. Si bien el porcentaje de álcalis presentes en el hormigón es pequeño, la influencia de éstos en el desarrollo de la reacción es muy significativa. En este sentido se consideran como cementos de bajo contenido en álcalis los que tienen un 0,6% de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente.

Los álcalis presentes en el cemento Portland se representan como el contenido de óxido de sodio equivalente. Este valor se calcula como la adición de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ):

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$$

Donde,

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}, &\text{ es el equivalente de óxido de sodio total, en tanto por ciento} \\ \text{Na}_2\text{O}, &\text{ es el contenido de óxido de sodio, en tanto por ciento} \end{aligned}$$

$K_2O$ , es el contenido de óxido de potasio, en tanto por ciento 0.658, la proporción de peso de  $Na_2O$  en  $K_2O$ .

Según la ASTM C 150, un cemento que tiene un  $Na_2O_{eq}$  menor del 0,6% generalmente es considerado como un cemento bajo en álcalis. Sin embargo, se sabe que aún este valor puede ser alto cuando se usa con un árido reactivo. Aunque una combinación de cemento bajo en álcalis (0,6%) y un árido potencialmente reactivo, se considera segura (p. ej., no se producirá una expansión significativa debido a la reacción álcali-sílice), hay que tener en cuenta que este enfoque utilizado para un cemento de bajo contenido en álcalis no controla el contenido de álcalis en la mezcla del hormigón para prevenir el daño producido por la reacción álcali-sílice, ya que este valor asume que la contribución de álcalis de otras fuentes es pequeña. La contribución al contenido total de álcalis activos en el hormigón debido a los áridos de la mezcla o de fuentes externas (p. ej., sales del deshielo) pueden dar lugar a la aparición de la reacción álcali-sílice con un cemento con bajo contenido en álcalis, siendo esto objeto de varias investigaciones.

En general, las adiciones como las cenizas, la escoria granulada de alto horno triturada (GGBS) y el humo de sílice condensado se usan para reducir la expansión anormal causada por la reacción álcali-sílice. Los mecanismos no son fácilmente entendibles, pero sí que la sílice reactiva en los Adiciones se combina con los álcalis del cemento (es decir, con NaOH y KOH) más fácilmente que con la sílice de los áridos. Por lo tanto, los álcalis son fácilmente consumidos y el nivel de iones hidroxilo se reduce al nivel en el cual los áridos reaccionan muy lentamente o casi nada.

Además, esta reacción causa la formación de silicatos-calco-alcalinos hidratados, que no es expansiva, a diferencia del agua que absorben los geles expansivos producidos por las reacciones álcali-sílice. Sin embargo, no todas las adiciones aumentan la resistencia de reacción álcali-sílice. Algunas adiciones pueden ser una fuente de álcalis. Diamond (1981) divulgó que la ceniza de Clase F es más eficaz en el control de la reacción álcali-sílice que la ceniza de Clase C. Shehata et al. (1999, 2000) y Shon et al. (2003, 2004) afirmaron que las cenizas de Clase C son menos efectivas que las de Clase F en el control de la reacción álcali-sílice porque las cenizas de la Clase C tienden a tener sus álcalis más fácilmente disponibles.

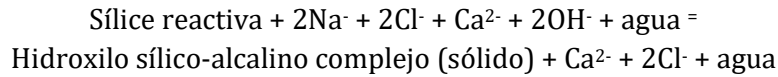
### **1.2.2 Composición del agua de amasado**

El agua de amasado puede tener un contenido de álcalis relativamente elevado, por ejemplo, en zonas próximas al mar donde pueden existir filtraciones de agua salada o cuando se utilizan aguas próximas a terrenos abonados con compuestos ricos en potasio.

Debido a esto es conveniente analizar el agua de amasado, especialmente en los casos en los que se presuponga una reactividad potencial a los áridos empleados en la fabricación del hormigón.

Nixon et al. (1987) y Hobbs (1988) describieron una variedad de fuentes externas para que los álcalis se introdujeran en el hormigón. Las fuentes externas de álcalis incluyen

sales de deshielo, del agua de mar y de los álcalis industriales. La adición de cloruro sódico a la pasta del cemento se convierte rápidamente en hidróxido alcalino, que incrementa la concentración del ion hidroxilo. Por lo tanto, mitiga la potencialidad de reacción sílice-álcali. Oberholster (1992) divulgó que cuando se usa el riego de agua de mar sobre grandes bloques de hormigón muestran el doble de expansión cuando se compara con el riego de agua del grifo. Chatterji (1989a, 1989b) indicó que la presencia de cloruro sódico (NaCl) contribuye a los siguientes procesos:



Donde,

Agua, significa una solución acuosa

Los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$  más pequeños de las sales penetran en el árido reactivo y rompen las cadenas Si-O-Si. Esta reacción abre los granos reactivos para aumentar más el ataque por más iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ .

### **1.2.3 Los áridos con capacidad de reacción**

Los áridos son el principal componente de hormigones y morteros, con porcentajes que oscilan entre el 60% y el 80%. En ambiente alcalino pueden dar lugar a reacciones expansivas. Para que se produzcan estas reacciones se tienen que dar de forma simultánea, presencia en cantidad suficiente de componentes reactivos en los áridos, concentración de álcalis en el hormigón, agua y temperatura suficiente para que la reacción química se produzca, formando productos de reacción expansivos que inducen la generación de fisuras. En el caso de la reacción sílice-álcali, se genera la formación de geles vítreos expansivos que, en ocasiones, aparecen en la superficie del hormigón como exudaciones.

La definición de áridos como materiales granulares para la construcción se completó con consideraciones petrológicas y mineralógicas, incluyendo criterios de migración y fijación catiónica, de fases potencialmente nocivas para la estabilidad y correcta dosificación de las mezclas (Henry, 1985). Aunque aparentemente estas consideraciones no participen en las reacciones de fraguado y endurecimiento, sí son determinantes de las propiedades tecnológicas finales como la resistencia mecánica, fluencia y abrasión (O'Reilly, 1995).

Las reacciones químicas de los áridos pueden afectar el comportamiento de las estructuras de hormigón. Algunas reacciones son favorables; otras pueden dañar seriamente el hormigón provocando expansiones internas anormales que pueden producir fisuración, desplazamiento de elementos que forman parte de estructuras mayores, y pérdida de resistencia (Woods, 1968).

Los estudios sobre el comportamiento de algunos áridos como materiales de construcción, para unas condiciones físico-químicas específicas de los hormigones, han demostrado su reactividad frente a determinados componentes alcalinos, generando productos o fases altamente expansivas que, ocasionalmente, pueden inducir al colapso de sus estructuras y un deterioro importante (Mather, 1966; Sims, et al., 1990).

De las diferentes reacciones vinculadas a estos procesos y sus productos expansivos o lixiviables, como son las ettringitas secundarias (Divet y Ramdriambololona, 1998) o las brucitas (Milanesiet al., 1996), una de las más agresivas y complejas, es la reacción árido-álcali, y cuyo desarrollo se produce por mecanismos de interacción y desajustes cristaloquímicos que se ven favorecidos por estados tensionales internos, heredados por los áridos en su etapa de formación, así como el grado de alteración, producto de las nuevas condiciones de alcalinidad en el hormigón.

Es muy importante tener en cuenta la velocidad de reacción de los áridos. En algunas ocasiones los áridos de reacción lenta son considerados inocuos cuando en realidad no lo son, si bien este factor está fuertemente influenciado por las condiciones ambientales a que está sometido el hormigón.

Algunos áridos pueden ser en sí mismos una fuente potencial de álcalis. Por ejemplo, los áridos procedentes del mar serían obviamente una fuente de cloruro de sodio. Poulsen et al. (2000) expuso los posibles problemas con la liberación de los álcalis del feldespato.

Stark y Bhatti (1986) y Thomas et al. (1992) divulgaron que ciertos áridos pueden liberar el álcalis equivalente al 10% del contenido de cemento portland bajo condiciones extremas y de ese modo, aumentan el contenido de álcalis de la mezcla. Además, cuando se usan los áridos gruesos de hormigón reciclado, también requiere un cuidadoso control porque contienen álcalis originados en la hidratación del cemento. Los álcalis son normalmente liberados cuando la estructura del entramado empieza a descomponerse durante la reacción álcali-sílice. Posteriormente, estos álcalis proporcionan una fuente adicional para aumentar la expansión por reacción álcali-sílice.

### ***1.2.3.1 Propiedades de los áridos que influyen en la reacción álcali-sílice***

La reactividad de un árido no sólo depende del tipo de mineral de sílice que contiene, sino también del tamaño y distribución de estos minerales dentro de la estructura del propio árido. El tamaño de árido reactivo y el contenido han documentado efectos sobre la expansión de la reacción álcali-sílice, y con frecuencia un tamaño intermedio de las partículas (es decir, el tamaño "pésimo") y el contenido intermedio (es decir, el contenido "pésimo") resultando la mayor expansión. Además, es importante señalar que, contrariamente a una creencia común, la reacción álcali-sílice no siempre ocurre en la interfase árido-pasta de cemento, también se puede producir en el interior de algunos áridos (Rajabipour et al., 2015).

Asimismo, hay que considerar la gran influencia del tamaño de los áridos reactivos, ya que partículas grandes de áridos reactivos pueden producir tensiones locales muy

importantes y expansiones localizadas que conlleven una importante degradación del hormigón circundante. Sin embargo, áridos reactivos de pequeño tamaño y homogéneamente distribuidos en el seno del hormigón pueden producir pequeñas expansiones deslocalizadas que no conlleven una degradación significativa.

Poyet et al. (2007) presentaron un nuevo modelo para la predicción de la evolución química en los hormigones afectados por la reacción álcali-sílice cuyo objetivo es describir la influencia de la granulometría de un árido reactivo en la reacción. Dicho modelo se desarrolló en base exclusivamente a los resultados obtenidos con una caliza silíceo triturada y se basa en la descripción del transporte simultáneo de álcalis y los iones de calcio a través de diferentes áridos reactivos dentro de un Volumen Relativo Primario (REV), teniendo en cuenta el equilibrio químico entre el álcalis, los iones de calcio y la portlandita.

El modelo permite la evaluación de la evolución de todas las concentraciones sin el REV alrededor de cada árido reactivo (álcalis, iones de calcio, sílice reactiva, portlandita y productos de reacción) y la evaluación de la cinética de la reacción y el hinchamiento de los hormigones afectados. Los resultados del modelo arrojan que se produce claramente una reducción del hinchamiento por la reacción árido-álcali debido a la adicción de áridos reactivos finos.

### **1.2.3.2 Sílice reactiva**

Muchos de los áridos finos y gruesos usados en las mezclas de hormigón están compuestos por sílice en diferentes formas. Por ejemplo, el cuarzo y la calcedonia son formas cristalizadas de sílice mientras que el ópalo es amorfo. Sin embargo, no todas las formas de sílice pueden sufrir reacción sílice-álcali, por ejemplo, el cuarzo bien cristalizado no se considera susceptible a reacción álcali-sílice mientras que el ópalo es muy reactivo. La estructura básica de los silicatos implica una estructura tetraédrica de silicio-oxígeno. Cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio, donde cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno (puentes siloxanos). El tetraedro puede presentarse sólo o puede formar parejas, anillos, cadenas, bandas, o láminas. Una posición regular (ordenada) del tetraedro básico Si-O crea una estructura cristalina (p.ej., cuarzo) mientras que un ordenamiento irregular (desordenada) del tetraedro origina desde una cristalinidad pobre (p.ej., calcedonia) a una estructura amorfa (p.ej., ópalo) dependiendo del grado de irregularidad.

Los áridos reactivos de sílice son necesarios para que tenga lugar la reacción álcali-sílice. El término árido reactivo se define como el árido que tiende a descomponerse ante la exposición a disoluciones de la fase porosa altamente alcalinas del hormigón, el cual reacciona con el hidróxido alcalino (sodio y potasio) para formar el gel reacción sílice-álcali. Con parámetros como el contenido en álcalis y el contenido de humedad constantes, el grado de reactividad de los áridos de sílice depende principalmente del grado de desorden de las estructuras cristalinas, el tamaño del grano de las partículas reactivas y la proporción de estas fases reactivas en el árido reactivo. Esto ocurre porque cuanto más desordenada es la estructura mayor es la superficie disponible para la

reacción. Las estructuras amorfas, cripto-cristalinas y microcristalina de sílice son especialmente susceptibles a reacción álcali-sílice.

Diamond (1976), Tatematsu et al. (1989) y Mehta et al. (1992) designaron la naturaleza de estas formas reactivas de sílice y el orden de reactividad de los áridos como sigue: ópalo, cristobalita, tridimita, cuarzo microcristalino, cuarzo criptocristalino, calcedonia, chert, cristal volcánico y cuarzo deformado. Zhang et al. (1990) y West (1991) examinaron láminas delgadas de áridos de cuarzo. El grano de cuarzo normalmente muestra una extinción uniforme de color claro u oscuro. Algunas veces, sin embargo, se observa una extinción ondulante cuando una franja de extinción recorre el grano de cuarzo debido a la deformación de la red cristalina debido a la tensión. El cuarzo que muestra extinción ondulante es altamente reactivo debido a su alta densidad de dislocación.

### **1.2.3.3 Minerales y rocas potencialmente reactivas**

Existen diversos listados de minerales y rocas potencialmente reactivas que contienen los áridos identificados más frecuentemente con problemas de reacción árido-álcali, aunque otros áridos pueden contener en su composición algunos componentes susceptibles de reaccionar con los álcalis en el hormigón. En las Tablas, 1.1 a 1.6, se recogen diversos listados de rocas y minerales potencialmente reactivos.

**Tabla 1.1.** Listado de rocas con minerales reactivos (Menéndez, 2010)

<b>TIPO DE ROCA</b>	<b>ROCA</b>	<b>MINERALES REACTIVOS</b>
<b>Magmáticas</b>	Granito Granodiorita	Cuarzo de red deformada que presenta extinción ondulante. Minerales feldespáticos alterados, juntas de granos abiertas
	Riolita Dacita Andesita Traquiandesita Basalto	Presencia de vidrios síliceos o de vidrios basálticos más o menos desvitrificados, presencia de tridimita, cristobalita y ópalo
	Obsidiana Tobas volcánicas Retinita	Vidrios ricos en sílice más o menos desvitrificados con frecuencia microdeformados
<b>Metamórficas</b>	Gneis Mica-esquisto Esquistos cuarzosos	Cuarzo con red deformada que presenta extinción ondulante. Minerales feldespáticos alterados, juntas de granos abiertas
	Cuarcita Corneana	Presencia de vidrios síliceos o de vidrios basálticos más o menos desvitrificados, presencia de tridimita, cristobalita y ópalo
<b>Sedimentarias</b>	Arenisca Cuarciaarenita	Matriz sílicea mal cristalizada. Juntas de granos alargadas
	Grauvaca, Siltita	Minerales filíticos asociados. Presencia de ópalo y de cuarzo microcristalino
	Radiolaritas	Presencia de calcedonia y ópalo

TIPO DE ROCA	ROCA	MINERALES REACTIVOS
	Sílex	Presencia de sílice tipo ópalo en microgránulos o diseminados en la red, asociados o no a sulfuros de origen sedimentario y a filitas
	Caliza Caliza dolomítica Dolomía	Dolomita, filosilicatos expuestos por dedolomitización

La Tabla 1.2, desarrollada en el ACI Committee 201 (2008), indica los áridos que en 1958 fueron reconocidos como reactivos (Transportation Research Board, 1958). A partir de 1958 se fueron añadiendo otras rocas a la lista de componentes reactivos conocidos, incluyendo las argilitas, las areniscas llamadas grauvacas (Dolar-Mantuani, 1969), las cuarcitas (Duncan et al. 1973a,b) y los esquistos (Gogte, 1973), además del cuarzo fracturado y bajo tensión (Brown, 1955) y el gneis granítico (Mather, 1973). Este cuarzo bajo tensión típicamente se caracteriza por extinciones ondulatorias (Gogte, 1973). Varias de estas rocas, incluyendo los gneis graníticos, las sub-grauvacas metamorfoseadas, y algunos cuarzos y gravas cuarcíticas, parecen reaccionar lentamente incluso con cementos con alto contenido de álcalis, y su reactividad no fue reconocida hasta que las estructuras tuvieron más de veinte años de edad (Brown, 1955; Buck et al., 1969; Mather, 1973). Stark et al. (1986) demostraron que algunas rocas y minerales no participan de la reacción álcali-sílice pero pueden producir álcalis por deslave, provocando la reacción de áridos reactivos.

**Tabla 1.2.** Listado de sustancias reactivas (ACI Committee 201, 2008).

SUSTANCIA REACTIVA (MINERAL)	COMPOSICIÓN QUÍMICA	NATURALEZA FÍSICA
Ópalo	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Amorfa
Calcedonia	SiO <sub>2</sub>	Sílice microcristalina o criptocristalina, generalmente fibrosa
Ciertas formas de cuarzo	SiO <sub>2</sub>	(a) Microcristalino a criptocristalino (b) Cristalino, pero fuertemente fracturado, veteado y/o con
Cristobalita	SiO <sub>2</sub>	Cristalina
Tridimita	SiO <sub>2</sub>	Cristalina
Riolita, dacita, latita andesita	Silíceo con menores proporciones de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Materiales como la matriz de rocas volcánicas o los fragmentos de las tufas
Vidrios silíceos sintéticos	Silíceo, con menores proporciones de álcalis, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , y otras sustancias	Vítrea

Las rocas más perjudiciales en términos de la reacción álcali-sílice (es decir, las rocas que contienen una o más de las sustancias listadas en la tabla anterior) son las siguientes: Chert opalino, Andesita y tufa, Chert calcedónico, Esquisto silíceo, Chert cuarcítico, Filita, Caliza silícea, Concreciones opalinas, Dolomía silícea, Cuarzo y cuarcita fracturado, bajo tensión o llenos de inclusiones, Riolita, Dacita y tufa

Nota: Una roca puede ser clasificada, por ejemplo, como una caliza silícea y aun así ser inocua si sus componentes silíceos son diferentes a los indicados en la tabla anterior.

**Tabla 1.3.** Clasificación de áridos reactivos propuesta por Poole (1992)

SUSTANCIA	Comentarios
<b>Sílice opalina</b>	En ocasiones altamente reactivo, puede aparecer como fase primaria o secundaria de rocas
<b>Calcedonia</b>	Moderadamente reactivo. Un constituyente minoritario en algunos
<b>Vidrios volcánicos</b>	Reactivo en algunos casos. Un constituyente minoritario común de rocas volcánicas de grano fino como en el basalto o la riolita
<b>Cemento silíceo/cuarzo criptocristalino</b>	Materiales matriz de ciertas grauvacas y hornfels no identificados claramente en la actualidad

**Tabla 1.4.** Clasificación de componentes silíceos reactivos propuesta por Smith (1997).

TIPO DE ROCA	COMPONENTES SILÍCEOS POTENCIALMENTE REACTIVOS
<b>Sedimentaria</b>	Sílice opalina y calcedónica, cuarzo deformado, cuarzo microcristalino y criptocristalino
<b>Chert/Sílex</b>	Sílice opalina y calcedónica, cuarzo microcristalino y criptocristalino
<b>Ígnea</b>	Tridimitta, cristobalita, sílice opalina, cuarzo deformado, vidrio
<b>Metamórfica</b>	Cuarzo deformado, vidrio, cuarzo microcristalino

**Tabla 1.5.** Constituyentes silíceos potencialmente reactivos de RILEM AAR-1 (2003)

CONSTITUYENTES SILÍCEOS POTENCIALMENTE REACTIVOS		
Sustancia	Estado	Componentes reactivos álcali-
<b>Calcedonia</b>	Granos de cuarzo muy finos, y microestructuras fibrosas	Calcedonia es reactiva
<b>Cristobalita</b>	Formación de sílice a muy alta temperatura apareciendo como un constituyente metaestable en algunas rocas ácidas volcánicas y como formación de baja temperatura en algunas areniscas conteniendo fósiles silíceos y en algunas	Cristobalita es reactiva
<b>Ópalo o sílice opalina</b>	Esencialmente sílice amorfa hidratada y formas desordenadas de cristobalita	Sílice opalina es altamente reactiva

CONSTITUYENTES SILÍCEOS POTENCIALMENTE REACTIVOS		
<b>Cuarzo</b>	La forma cristalina más común de la sílice	Cuarzo altamente deformado es posiblemente reactivo. Algunas formas microcristalinas y <u>crinocristalinas son reactivas</u>
<b>Vidrio volcánico</b>	Fase no cristalina dentro de rocas volcánicas, puede ser desvitrificado a muy fino o cristales incipientes	Algunos vidrios volcánicos (vidrio riolítico, vidrio riolítico hidratado) o vidrio volcánico desvitrificado
<b>Tridimita</b>	Formación de sílice a muy alta temperatura apareciendo como un constituyente metaestable en algunas rocas ácidas volcánicas y como formación de baja temperatura en algunas areniscas conteniendo fósiles silíceos y en algunas	Tridimita es reactiva
<b>Vidrio</b>	Fases vítreas	Fases opalinas desordenadas

El paradigma lo constituye el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), que es el tectosilicato más abundante en las rocas silíceas, y el componente del árido más común en los hormigones, cuyo comportamiento depende de su naturaleza (Dana, 1863; Fernández, 1996; Bustillo et al., 2001).

El cuarzo presenta simetría trigonal, y puede llegar a monoclinico y triclinico, en función de la temperatura y presión de formación, con gran variedad de polimorfos y agregados maclados, lo que hace, cristalográficamente, que su malla reticular deba absorber tensiones que se traducen en dislocaciones y defectos reticulares o desórdenes intracristalinos, manifestándose en el desarrollo de subgranos y apilamientos estructurales en el propio espécimen del cuarzo (Smith, 1997; Broekmans, 2004). Estos fenómenos dan variedades manifiestamente reactivas como son los ópalos, calcedonias, cristobalitas y tridimitas, manteniendo la configuración química del cuarzo (Hobbs, 1988).

Otros autores como Jensen (2012) sugieren una clasificación de los áridos reactivos, atendiendo a su ratio de reactividad, clasificándolos en tres grupos: áridos reactivos de reacción árido-álcali muy rápida, rápida y lenta. Los daños perjudiciales en estructuras de hormigón causados por los áridos de reacción lenta se manifiestan a partir de los 10 años de vida útil de las estructuras de hormigón afectadas. Los daños perjudiciales, causados por los de reacción rápida se manifiestan antes de los 10 años de vida útil de las estructuras de hormigón afectadas. Los daños causados por los áridos de reacción muy rápida se manifiestan a los pocos días o antes de 1 año de vida útil de las estructuras de hormigón afectadas. La Tabla 1.6 se observa la reclasificación propuesta por Jensen (2012), elaborada a partir de las clasificaciones sugeridas en el método recomendado de RILEM AAR-1 (2003).

Tabla 1.6. Minerales reactivos y tipos de roca (Jensen, 2012)

Tipo de reacción	Minerales reactivos	Tipos de rocas reactivas
Reactividad árido-álcali muy elevada	<i>Cristales de dolomita fina, minerales arcillosos expansivos, ópalo/cuarzo/calcedonia submicroscópica, ciertos vidrios volcánicos silíceos (hidratados o desvitrificados), cierto cristal artificial y posiblemente en casos raros también cristobalita y tridimita.</i>	Cierta caliza dolomítica arcillosa (Reacción álcali-carbonato), cierta riolita, tobas y roca volcánica silícea con vidrio silíceo volcánico, vidrio artificial rico en álcali-sílice y <i>polvo de sílice</i>
Reactividad sílice-álcali rápida	Ópalo, sílice opalina, calcedonia, sílice calcedonia, cierto vidrio volcánico y vidrio artificial y cuarzo criptocristalino. Posible contribución de álcalis desde feldespatos	Caliza silícea, arenisca opalina, riolita, andesita, basalto con vidrio o ópalo, cierto sílex y pedernal o cualquier roca que contiene suficiente contenido de los minerales reactivos.
Reactividad sílice-álcali lenta	Cuarzo microcristalino y criptocristalino, cuarzo altamente deformado con desarrollo de subgranos y cuarzo recristalizado. Posible contribución de álcalis de feldespatos.	Arenisca, limolita, piedra arcilla, filita, argilita, cuarcita, milonita, cataclasita, metariolita, cierta grauvaca, ciertos hornfels, cierto granito y gneiss o cualquier roca que contiene suficiente contenido de los minerales reactivos.

Nota: En Cursiva no incluido en RILEM AAR-1 (2003), Anexo A.1.2 y A.1.3

A continuación se recogen distintas normativas y recomendaciones internacionales para la clasificación y predicción de áridos potencialmente reactivos, relativos a minerales y rocas. Las principales recomendaciones corresponden a:

- Normativa canadiense de especificación de los minerales y rocas reactivos: CSA A23.1 – Appendix B. Minerales y rocas reactivos (RAS)
- Normativa francesa de especificación de rocas reactivas: P 18-542. Criterios de no reactividad
- Recomendaciones del Comité Internacional de Grandes Presas (ICOLD) para minerales y rocas reactivos (basado en estudios realizados por el CSIRO, Pretoria)
- Recomendaciones de la Concrete Society of London sobre minerales y tipos de rocas comúnmente reactivas.
- Recomendaciones de la Portland Cement Association sobre constituyentes de los áridos considerados potencialmente reactivos.

En las Tablas 1.7 a 1.13 se recogen las especificaciones para rocas y minerales potencialmente reactivos detalladas en distintas recomendaciones y normas internacionales.

**Tabla 1.7.** Normativa canadiense de especificación de los minerales y rocas reactivos (CSA A23.1, 2000).

<b>CANADA (CSA A23.1, 2000)</b>	
<b>MINERALES Y ROCAS REACTIVOS (RAS)</b>	
<b>B1.1 Minerales y vidrios volcánicos reactivos</b>	<b>(clásica reacción álcali-sílice)</b>
Minerales y mineraloides reactivos	Ópalo, tridimita, cristobalita; vidrio volcánico ácido, intermedio y básico; vidrio artificial
Rocas	Tipos de rocas que contienen ópalo, tales como pelitas, areniscas, rocas carbonatadas con sílice, chert, diatomitas.
	Rocas volcánicas vitrofídicas: ácidas, intermedias y básicas, tales como riolitas, dacitas, latitas, andesitas y sus tobas; perlitas, obsidianas; todas las variedades con matriz vítrea; algunos basaltos.
<b>B1.2 Rocas (con cuarzo) reactivas</b>	
Minerales reactivos	Calcedonia, cuarzo criptocristalino y microcristalino, cuarzo macrogranular con la estructura cristalina deformada, rico en inclusiones, intensamente fracturado o granulado; cuarzo pobremente cristalizado con bordes irregulares.
Rocas	Jaspilita, sílex, venas de cuarzo, cuarcita, cuarzoarenita, arenisca cuarcítica que contenga cuarzo criptocristalino o microcristalino y/o calcedonia.
	Rocas volcánicas como las de B1.1 pero con matriz desvitrificada, criptocristalina a microcristalina.
	Rocas silicatadas de micro a macrogranulares de varios orígenes: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Rocas metamórficas: gneis, cuarzomicaesquistos, cuarcita, corneana, filita, pizarra.</li> <li>• Rocas ígneas: granito, granodiorita, charnockita.</li> <li>• Rocas sedimentarias: arenisca, grauwaca, lutita, caliza silícea, arenita y arcosa.</li> </ul> Rocas sedimentarias (arenisca) con cemento epitáxico de cuarzo sobrecrecido.

**Tabla 1.8.** Normativa francesa de especificación de rocas reactivas (AFNOR, 2000).

<b>FRANCIA (FD P 18-542)</b>	
<b>CRITERIOS DE NO REACTIVIDAD</b>	
<b>ROCA</b>	<b>PROPORCIONES</b>
Caso general	Minerales reactivos < 2%
Rocas carbonatadas	Sílice < 4% Diferencia entre sílice total y cuarzo < 3%
Rocas silíceas tipo cuarcita	Toda la sílice debe estar bajo forma de cuarzo con más del 65 % de él con extinción recta (no ondulante). No deben existir pequeños cristales de cuarzo procedentes de recristalización (<40 micras) y con bordes irregulares.

**Tabla 1.9.** Recomendaciones del Comité Internacional de Grandes Presas ICOLD (1994) para minerales y rocas reactivos (basado en estudios realizados por el CSIRO, Pretoria). Minerales.

<b>MINERALES</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>
Ópalo	
Calcedonia	
Tridimita	
Cristobalita	
Cuarzo desvitrificado	Crisptocristalino, microcristalino
Cuarzo de grano grueso	Intensamente fracturado, granulado y deformado con inclusiones submicroscópicas, de las que la illita es una de las más corrientes
Sílice volcánica cristalizada	
Cuarzo jaspeado	

**Tabla 1.10.** Recomendaciones del Comité Internacional de Grandes Presas ICOLD (1994) para minerales y rocas reactivos (basado en estudios realizados por el CSIRO, Pretoria). Rocas.

<b>ROCAS</b>	<b>COMPONENTE REACTIVO</b>
<b>ROCAS IGNEAS</b>	
Granito	Más del 30% del cuarzo deformado, caracterizado por un ángulo de extinción ondulante de 25° o más.
Granodiorita	
Charnockita	
Piedra pómez	
Riolita	
Andesita	Sílice o sílice intermedia, rica en cristales volcánicos; cristales desvitrificados; tridimita.
Dacita	
Latita	
Perlita	
Obsidiana	
Toba volcánica	
Basalto	Calcedonia: cristobalita; palagonita; vidrio volcánico básico
<b>ROCAS METAMÓRFICAS</b>	
Gneis	Más de 30% de cuarzo deformado, caracterizado por tener un ángulo de extinción ondulante de 25° o más.
Esquisto	
Cuarcita	Cuarzo deformado como anteriormente; 5% o más de sílice.
Corneana	Cuarzo deformado como anteriormente; cuarzo microcristalino a criptocristalino.
Filita	
Pizarra	
<b>ROCAS SEDIMENTARIAS</b>	
Arenisca	Cuarzo deformado como anteriormente; 5% o más de sílice; ópalo
Grauwaca	Cuarzo deformado como anteriormente; cuarzo microcristalino a criptocristalino
Limolita	Cuarzo deformado como anteriormente; cuarzo microcristalino a criptocristalino; ópalo.
Argilita	
Tillita	Cuarzo deformado como anteriormente; cuarzo microcristalino a criptocristalino

ROCAS	COMPONENTE REACTIVO
Sílice	Cuarzo criptocristalino; calcedonia; ópalo
Sílex	
Diatomita	Ópalo; cuarzo criptocristalino
Caliza arcillosa dolomíticas	
Dolomía arcillosa cálcica	Dolomita, filosilicatos
Caliza arcillosa dolomítica con cuarzo	
OTRAS SUSTANCIAS	
Vidrio sintético	Gel de sílice

**Tabla 1.11.** Recomendaciones de la Concrete Society of London (1995) sobre minerales y tipos de rocas comúnmente reactivas. Fases mineralógicas.

FASES MINERALÓGICAS	PROPORCIONES REACTIVAS
Jaspilita, sílex, calcedonia	< o = 3% en masa en el árido
Vidrio, vidrio parcialmente desvitrificado o vidrio desvitrificado	> 5%
La presencia de diferentes formas de cuarzo deformado con extinción ondulante sugiere la presencia de cuarzo micro o criptocristalino asociado;	La especificación de un ángulo de extinción ondulante para cuantificar el grado de reactividad no es recomendada. Sugiere la determinación de la estabilidad de la textura del cuarzo

**Tabla 1.12.** Recomendaciones de la Concrete Society of London (1995) sobre minerales y tipos de rocas comúnmente reactivas. Tipos de rocas.

TIPO DE ROCA	DEFINICIÓN	COMPONENTES POTENCIALMENTE REACTIVOS
Arcosa	Roca sedimentaria detrítica con más del 25% de feldespato	Algunos tipos de cemento, ópalo, calcedonia y cuarzo microcristalino o criptocristalino.
Brecha	Roca detrítica de grano grueso que contiene fragmentos angulosos	Algunos tipos de cemento, ópalo, calcedonia y cuarzo microcristalino o criptocristalino
Chert	Sílice microcristalina o criptocristalina	Algunos tipos de cemento, ópalo, calcedonia y cuarzo microcristalino o criptocristalino
Conglomerado	Roca detrítica de grano grueso que contiene fragmentos redondeados	Algunos tipos de cemento, ópalo, calcedonia y cuarzo microcristalino o criptocristalino
Granulita	Roca metamórfica granuda	Cuarzo deformado y/o pobremente cristalizado, y/o cuarzo* microcristalino o

TIPO DE ROCA	DEFINICIÓN	COMPONENTES POTENCIALMENTE REACTIVOS
		criptocristalino
Grauwaca	Roca detrítica sedimentaria que contiene fragmentos de rocas y granos minerales pobremente clasificados. (Matriz ar.> 15 %)	Cuarzo microcristalino o criptocristalino en una matriz ** (Ver arenisca)
Corneana	Roca metamórfica de contacto de grano fino	Vidrio o vidrio desvitrificado *** Cuarzo deformado y/o pobremente cristalizado, y/o cuarzo* microcristalino o criptocristalino
Cuarcita	Sedimentaria u ortocuarcita Metamórfica o metacuarcita	Cuarzo deformado y/o pobremente cristalizado, y/o cuarzo * microcristalino o criptocristalino
Riolita	Roca volcánica ácida de grano fino a vítrea	Vidrio o vidrio desvitrificado *** Tridimita. Cristobalita. Ópalo o calcedonia
Arenisca	Roca detrítica sedimentaria. Los granos son generalmente de cuarzo aunque es posible cualquier otro mineral o roca	Algunos tipos de cemento, ópalo, calcedonia y cuarzo microcristalino o criptocristalino
<p>* Se han reconocido como reactivas algunas rocas que contienen formas de cuarzo deformado, y/o exhiben granos pobremente cristalizados y/o cuarzo microcristalino o criptocristalino entre granos contiguos de cuarzo. La abundancia relativa de estas formas se relaciona con la reactividad. La extinción ondulante sugiere la presencia de cuarzo microcristalino o criptocristalino asociado aunque la medida del ángulo de extinción ondulante no puede ser usado para cuantificar el grado de reactividad.</p> <p>** Se han encontrado grauwacas reactivas que contenían cuarzo microcristalino. Se sugiere que los filosilicatos (incluyendo clorita, vermiculita, mica y minerales del grupo de la arcilla) en grauwacas y rocas argilíficas pueden participar en la reacción, aunque está sin confirmar. La reactividad de estas rocas puede deberse a la presencia de cuarzo de grano extremadamente fino.</p> <p>*** Las rocas que contienen más del 5% en volumen, de vidrio, vidrio parcialmente desvitrificado o vidrio desvitrificado, deben clasificarse como potencialmente reactivas.</p>		

**Tabla 1.13.** Recomendaciones de la Portland Cement Association (1995) sobre constituyentes de los áridos considerados potencialmente reactivos.

CONSTITUYENTE	PROPORCIÓN DE RIESGO
Cuarzo ópticamente deformado, microfracturado o microcristalino (constituyente común de granitos y neises)	> 5%
Chert o calcedonia	> 3%
Tridimita o cristobalita	> 1 %
Ópalo	> 0,5 %
Vidrio volcánico	> 3 %

## **1.2.4 Humedad**

En el caso de la reacción álcali-sílice y álcali-silicato las expansiones producidas por los álcalis van acompañadas de la formación de silicatos hidratados gelatinosos y, por tanto, requieren la presencia de agua; como, por ejemplo, en las obras hidráulicas, en las partes de hormigón en contacto con terrenos húmedos, en atmósferas húmedas, en las construcciones expuestas a la lluvia, etc.

La falta de agua o de humedad limita la reacción árido-álcali, aun cuando se hayan empleado cementos con relativamente alto contenido en alcalinos y áridos capaces de reaccionar. Los valores críticos de humedad relativa que favorecen la reacción árido-álcali se sitúan entre el 80 y el 85 %. Hay que señalar, igualmente, que la relación agua/cemento del hormigón puede tener una significativa influencia en el desarrollo de la citada reacción, ya que si la cantidad de agua en el seno del hormigón es suficiente puede producirse la formación de productos expansivos sin necesidad de aporte exterior.

Además hay que tener en cuenta la posibilidad de que se produzcan ciclos de humedad-secado que pueden ser más peligrosos que un ambiente de humedad constante, ya que en los periodos de secado puede producirse una concentración superficial de álcalis debido al proceso de evaporación de agua y cuando hay un nuevo aporte de humedad esta zona rica en álcalis es mucho más susceptible de sufrir problemas de reacción álcali-sílice.

La humedad es esencial en las reacciones sílice-álcali y juega principalmente dos papeles en esta reacción:

- es un medio de transporte para las especies iónicas involucradas en reacción álcali-sílice,
- es un componente del gel de la reacción álcali-sílice (el agua está incluida en el gel de reacción álcali-sílice).

La humedad mínima está, generalmente, presente en el hormigón debido a la suficiente cantidad de agua residual después de la hidratación completa. Esta humedad interna juega un papel importante en cualquier disolución, reacción y formación del gel amorfo y precipita cuando está formando parte de los productos de reacción, en el mecanismo de reacción sílice-álcali. Con una humedad interna moderada, la difusión de los reactantes y los productos de reacción estaría limitada a la red conectada por los poros alrededor de las partículas de árido reactivas y, de esta manera, la reacción estaría principalmente limitada a la interfase árido-cemento. Sin embargo, si se aumenta la humedad interna, la sílice disuelta puede difundirse lejos de las partículas reactivas de los áridos y la reacción subsiguiente en la disolución que forma el gel amorfo o los precipitados puede ocurrir en todas partes en el hormigón. Por lo tanto, una elevada relación agua/cemento en el hormigón podría conducir a una mayor expansión por la reacción álcali-sílice, debido a:

- I. mayor porosidad/permeabilidad,
- II. mayor movilidad iónica y más reacción, y

III. mayor disponibilidad de agua (capilar) para hacer el gel más expansivo.

Si la humedad disponible es suficiente, el gel de reacción álcali-sílice absorberá el agua que causa la expansión dentro del hormigón, que finalmente producirá esfuerzos por tensión y agrietamiento.

Generalmente se acepta una humedad relativa (RH) mínima del 80% para causar reacción álcali- sílice, aunque hay opiniones varias acerca del valor de la humedad relativa mínima para que exista riesgo de reacción álcali- sílice. Vivian (1981), Olafsson (1986), Kurihara et al. (1989) y Larive et al. (2000) observaron que la expansión por reacción álcali-sílice está directamente relacionada con la variación de la masa de agua a raíz de resultados de muestras de mortero afectadas por reacción álcali-sílice. Cuanta más masa de agua, mayor expansión.

Tomosawa et al. (1989) y Pedneault (1996) comprobaron que el hormigón mantenido en un ambiente con menos de un 80% de humedad relativa no sufrió expansión significativa. Folliard et al. (2002) concluyeron que incluso el hormigón que contenía áridos reactivos y un alto contenido de álcalis podía ser protegido de la expansión por reacción álcali-sílice limitando el acceso del agua al lugar de la reacción.

### **1.2.5 Tiempo**

La fisuración de un hormigón por efecto de la reacción árido-álcali, puede aparecer en pocos meses o en varias decenas de años. En realidad la reacción álcali-sílice puede llegar a considerarse como un fenómeno muy lento y prácticamente inofensivo si no existe imbibición de agua por las zonas de contacto entre el árido y la pasta de cemento. Ahora bien, si por cualquier causa (ataque por sulfatos, retracción, etc.) se produce la degradación del hormigón y el agua penetra en el seno del mismo, la reacción puede desencadenarse hasta llevar a la total destrucción del hormigón.

### **1.2.6 Temperaturas elevadas**

La reacción álcali-sílice está favorecida por las temperaturas elevadas que activan estas reacciones químicas; por lo tanto, en algunos casos el empleo de cementos de fraguado rápido con elevado calor de hidratación puede favorecer la reacción entre los áridos y los álcalis de la fase intersticial del hormigón.

Asimismo, se ha comprobado que el curado del hormigón con altas temperaturas, como el curado al vapor, favorece el desarrollo de esta reacción expansiva, por lo que en caso de riesgo potencial de desarrollo de la reacción árido-álcali es conveniente limitar la temperatura de curado del hormigón.

### **1.2.7 Condiciones medioambientales**

El conjunto de las condiciones medioambientales a que está sometido el hormigón será determinante para que aparezca la reacción álcali-sílice, así como para su grado de desarrollo. El mismo hormigón situado en unas condiciones u otras diferentes puede

presentar un desarrollo inocuo de la reacción o bien llegar a niveles de destrucción del hormigón.

Las condiciones medioambientales están influidas principalmente por la humedad, ciclos de humedad-secado, temperatura y presencia de agresivos. Los principales factores medioambientales que afectan a la reacción álcali- sílice son el contenido en humedad, las variaciones de temperatura y la exposición a sales solubles que penetran en el hormigón. El hormigón puede verse expuesto a lentos ciclos de temperatura y cambios en la humedad ambiental debido a variaciones climáticas estacionales y esto puede tener importantes efectos de agrietamiento por reacción álcali- sílice. El uso habitual de sales de deshielo en pavimentos puede ser el responsable de gran parte del deterioro. La interacción entre estos factores ambientales y la reacción álcali-sílice no es bien conocida hasta ahora.

Una de las tres condiciones para que se produzca la expansión por reacción álcali-sílice en el hormigón es disponer de la humedad suficiente para que se genere la absorción de agua por los geles expansivos. Otra condición para que se produzca la reacción álcali-sílice y su expansión asociada en el hormigón es la humedad relativa presente, ya que, en función de ésta, la reacción puede o no desarrollarse.

La reacción álcali-sílice expansiva ocurre cuando los valores de humedad relativa en el hormigón exceden aproximadamente el 80% referido a temperaturas entre 21 y 25°C. De acuerdo con las investigaciones efectuadas, cuando se encuentran valores superiores al 80% es posible mantener la reacción expansiva en la mayor parte de los pavimentos debajo de la capa superficial, incluso en el verano de un clima desértico (SHRP C-342, 1993). Los ciclos lluviosos y secos pueden favorecer la reacción sílice-álcali de la siguiente manera:

- Debido al secado se produce una concentración de hidróxidos alcalinos en la disolución de la fase porosa, incrementando el pH y la solubilidad de sílice. La concentración local de álcalis puede aumentar debido a la humedad y a la sequedad y pueden causar la reacción aun con un bajo contenido de álcalis en el cemento, si existe un árido reactivo.
- La rehidratación diluye las disoluciones, pero favorece que los geles se hinchen, a partir de los geles concentrados.
- Estos geles pueden producir las tensiones locales.

Muchos experimentos han establecido que las altas temperaturas aceleran la reacción aunque la expansión última no es necesariamente mayor a largo plazo. Se sabe que los bloques de hormigón presentan unas condiciones naturales (p.ej., ciclos de humedad y sequedad y ciclos calurosos y fríos naturales), presentando mayor expansión que las muestras de laboratorio mantenidas bajo condiciones de humedad y temperatura constantes. Las temperaturas moderadamente elevadas pueden ser eficaces en un hormigón lo suficientemente seco como para prevenir la reacción expansiva.

Los cambios en la reacción y en la expansión a elevadas temperaturas son altos pero disminuyen con el tiempo. A bajas temperaturas los cambios son menores pero la expansión total puede alcanzar o exceder a la que se producen a mayores temperaturas.

Hobbs (1992) indicó que la reacción ocurría siete veces más rápido en muestras almacenadas a 38°C que aquellas que se almacenaban a 9°C de temperatura media. La diferencia era de cuatro veces más rápido que para muestras almacenadas a 20°C. La reacción generalmente tiende a evolucionar y cesar en aproximadamente 20 años pero puede llegar a períodos más largos en climas más fríos y con cortos periodos de calor.

### **1.3 Áridos reactivos en España**

Por minería se conoce la actividad industrial consistente en la extracción selectiva de rocas y minerales existentes en la corteza terrestre, de forma que sea económicamente rentable. En sentido amplio, el término minería incluye, además de las operaciones subterráneas o a cielo abierto que requieran la aplicación de técnica minera o el uso de explosivos, las necesarias para el tratamiento de las sustancias extraídas, tales como su trituración, clasificación por tamaños, lavado, concentración, etc., con el fin de acondicionar dichas sustancias para su venta.

La industria extractiva tiene un papel estratégico como suministrador al resto de la industria de muchas de las materias primas básicas para la sociedad moderna, de tal forma que las posibles dificultades en el suministro de estas materias primas minerales pueden afectar al funcionamiento de la actividad industrial. En esta línea, la Unión Europea viene desarrollando desde 2008 la Iniciativa de Materias Primas con el objetivo principal de garantizar el acceso a las materias primas, fomentar su obtención de fuentes europeas y aumentar la eficiencia en el uso de los recursos, potenciando el reciclaje, a fin de reducir la dependencia de terceros países (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2015).

Los pasos para garantizar el acceso a las materias primas se materializan, en la Unión Europea, a través de distintas acciones, tales como el lanzamiento en 2017 de la Alianza Europea por las baterías y la más reciente, en septiembre de 2020, la Alianza Europea de Materias Primas (ERMA). Al mismo tiempo, se revisa periódicamente la lista de materias primas críticas para la industria europea. La última revisión se ha dado a conocer también en septiembre de 2020, con la incorporación de minerales de gran potencial en la minería española, como el estroncio o el litio. En 2015, se definió el Plan de Acción para la Economía Circular para potenciar el reciclado y la valorización de los residuos con el doble objeto de que los materiales y los recursos se mantengan en la economía durante el mayor tiempo posible y que se reduzca al mínimo la generación de residuos. La Estrategia Española de Economía Circular (EEEC) se alinea con los objetivos de los dos planes de acción de economía circular de la Unión Europea, “Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular” de 2015 y “Un nuevo Plan de Acción de Economía Circular para una Europa más limpia y competitiva” de 2020, además de con el Pacto Verde Europeo y la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2019).

En España, la diversidad geológica hace que en el territorio existan yacimientos de muy diferentes rocas y minerales, lo que da lugar a una variada e importante producción minera. Esta riqueza minera sitúa a España, dentro de la Unión Europea, como 2<sup>o</sup>-3<sup>er</sup> productor de mineral de cobre, único productor de sepiolita y celestina, 1<sup>er</sup> productor de espato-flúor y de yeso, 2<sup>o</sup> de magnesita y de sales potásicas, y 6<sup>o</sup> de bentonita. La producción de roca ornamental es también muy destacada, siendo el primer productor de pizarra de techar.

En la minería actual, cada vez con mayor frecuencia, de una explotación se obtienen varias sustancias minerales, todas ellas de interés y con notable valor económico. Es el caso del uso de parte del mármol, inutilizable como roca ornamental, para la fabricación de carbonato cálcico cuando su calidad lo permite, del yeso residual de la producción de alabastro, etc. A su vez, la demanda de determinados metales para las nuevas tecnologías y la aplicación de criterios de economía circular dan lugar a la explotación de lo que hasta ahora se acumulaba en escombreras. La explotación, con nuevas tecnologías, de escombreras existentes, permite recuperar y poner en el mercado materias primas previamente desechadas pero muy necesarias y, al mismo tiempo, reducir las necesidades de materias primas y los volúmenes de residuos procedentes del pasado (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2019).

En España, hasta los años 90, los áridos se han considerado como potencialmente no reactivos, debido a que la manifestación de alteraciones por reacción árido-álcali se consideraba prácticamente inexistente.

No obstante, se conocían algunos casos de alteraciones por reacciones expansivas, fundamentalmente en presas, pero se consideraban como casos aislados y no significativos.

En los años 90 se diagnosticaron diversos casos de reacciones expansivas en elementos prefabricados, en los que se había realizado un curado con elevada temperatura. Estos casos pusieron de manifiesto que áridos considerados como potencialmente no reactivos, en condiciones normales de curado, cuando eran activados producían alteraciones significativas debido fundamentalmente a la reacción álcali-sílice.

En general, en España los áridos reactivos son los denominados de reacción lenta, y el tiempo en el que aparecen alteraciones por reacciones expansivas es muy dilatado, tardándose años en que se observen las manifestaciones del daño cuando ésta no se ve activada por condiciones especiales.

Así mismo, de forma general, los áridos potencialmente reactivos en España están constituidos por silicatos alterados, que presentan extinción ondulante cuando son observados mediante lámina delgada con nicols cruzados. No se encuentran habitualmente áridos amorfos que tienen una velocidad de reacción rápida y con los que los síntomas de daño aparecen en un periodo corto de tiempo.

De todos modos, se pueden localizar las zonas de España donde aparecen áridos que han dado lugar a la aparición de estructuras de hormigón con alteraciones debidas a la reacción álcali-sílice. Algunas de estas zonas son Extremadura, Galicia y Aragón.

### **1.3.1 Situación actual del sector del árido. Canteras españolas de áridos en explotación**

El sector de los áridos es el principal suministrador de materias primas para la construcción de infraestructuras, para la edificación, para la industria y para la protección del medio ambiente, lo que le confiere el carácter de industria estratégica. Hay que destacar que es la segunda materia prima más consumida por el hombre después del agua y que cada español ha consumido, en 2014, unos 1.930 kilogramos anuales, es decir unos 5,3 kilogramos diarios (en 2007 se consumieron cerca de 33 kilogramos diarios) (Luaces, 2015).

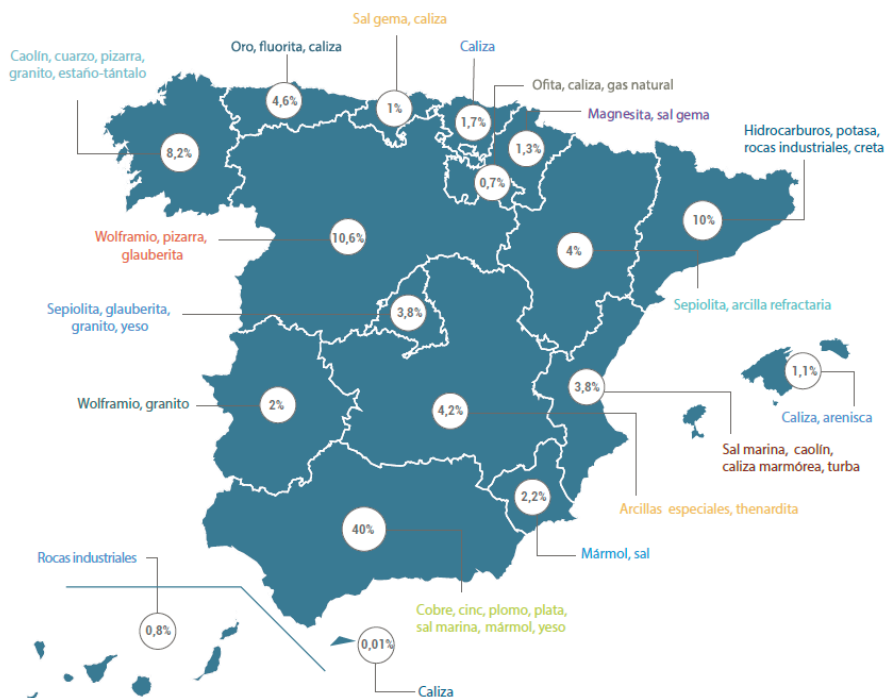
Según los datos facilitados por el Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2023), hay 2612 explotaciones censadas, de las cuales el 76% ha correspondido a la extracción de productos de cantera, el 16,9% a rocas ornamentales, poco más del 6,5% a minerales industriales, el 0,3% a energéticos y sólo el 0,6% a minería metálica. En la Tabla 1.14 se detallan las explotaciones censadas por tipo de explotación.

**Tabla 1.14.** Explotaciones censadas (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023).

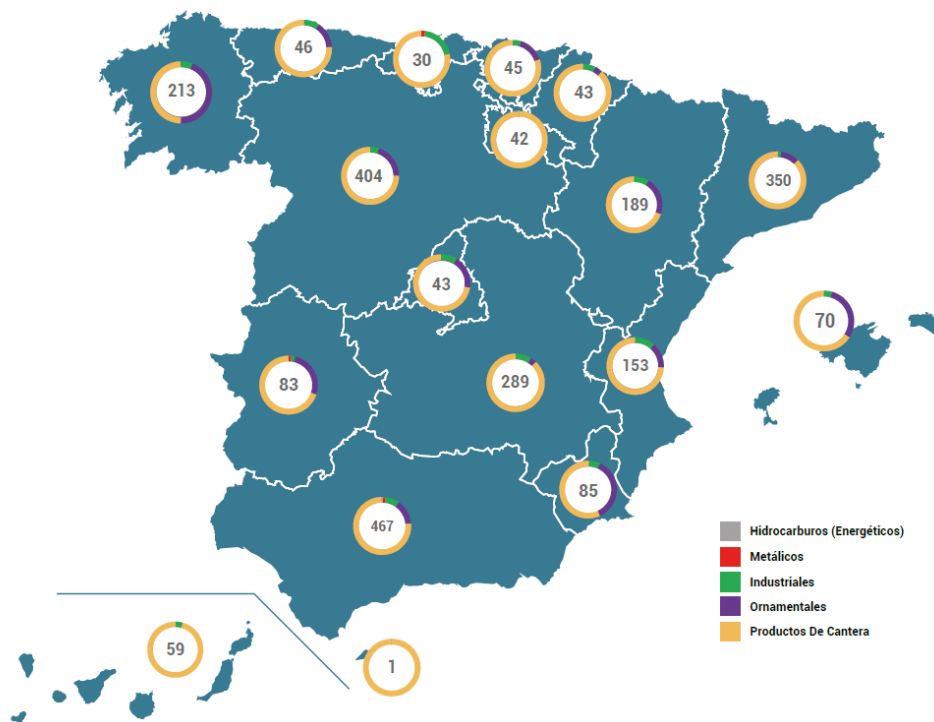
Tipo de explotación	2006		2018		2019		2020		2021	
	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%
<b>Productos energéticos</b>	65	1,5	20	0,7	8	0,3	8	0,3	6	0,2
<b>Minerales metálicos</b>	3	0,1	8	0,3	8	0,3	10	0,4	10	0,4
<b>Minerales industriales</b>	224	5,2	182	6,7	166	6,2	165	6,3	169	6,5
<b>Rocas ornamentales</b>	933	21,7	471	17,2	456	17,1	439	16,7	443	17,0
<b>Áridos</b>	3067	71,5	2050	75,1	2027	76,1	2007	76,3	1984	75,9
<b>Total</b>	4292	100	2731	100	2665	100	2629	100	2612	100

Desde el inicio de la crisis en 2006, se cuentan 1083 explotaciones de áridos menos (35,3% con respecto a las explotaciones de áridos censadas en 2006). Esta reducción es inferior a la experimentada por el conjunto de la industria. Entre 2006 y 2021, el número de explotaciones de áridos ha descendido un 35,3%, pasando de 4292 explotaciones a 2612.

En la Figura 1.6 se observa un mapa de España con la distribución porcentual del valor de la producción minera por CC.AA y principales minerales obtenidos, situándose a la cabeza de producción Andalucía, Cataluña, Castilla y León y Galicia. En la Figura 1.7 también se observa un mapa con el número de explotaciones por comunidad autónoma (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023).



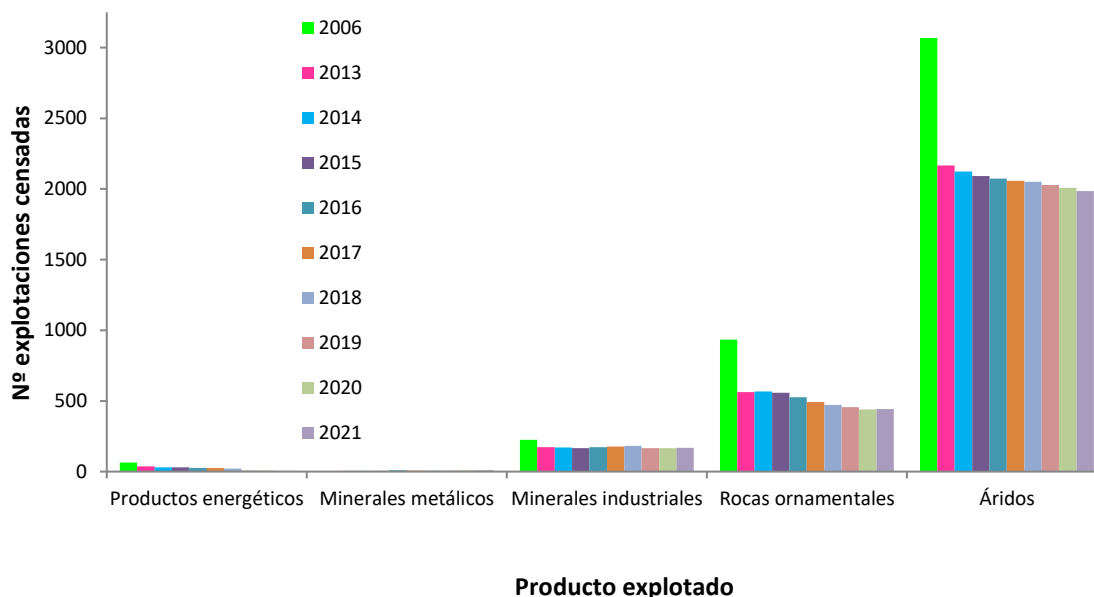
**Figura 1.6.** Distribución porcentual del valor de la producción minera por CC.AA (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023).



**Figura 1.7.** Principales minerales obtenidos y explotaciones por comunidad autónoma (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023).

La caída de la industria de la construcción ha tenido como consecuencia un notable descenso del consumo de materias primas minerales para su abastecimiento, lo que ha

reducido de forma destacada la aportación de los productos de cantera al valor de la producción, como se puede observar en el gráfico de la Figura 1.8.



**Figura 1.8.** Gráfica ilustrativa del número de explotaciones censadas por producto explotado en los años 2006 y 2021. Gráfica elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)

En cuanto a los productos de cantera, el valor total de producción ha subido alrededor del 6,6% en 2021, con lo que parece mantenerse la tendencia positiva de los últimos años. Destaca especialmente el aumento en la producción de caliza y de yeso.

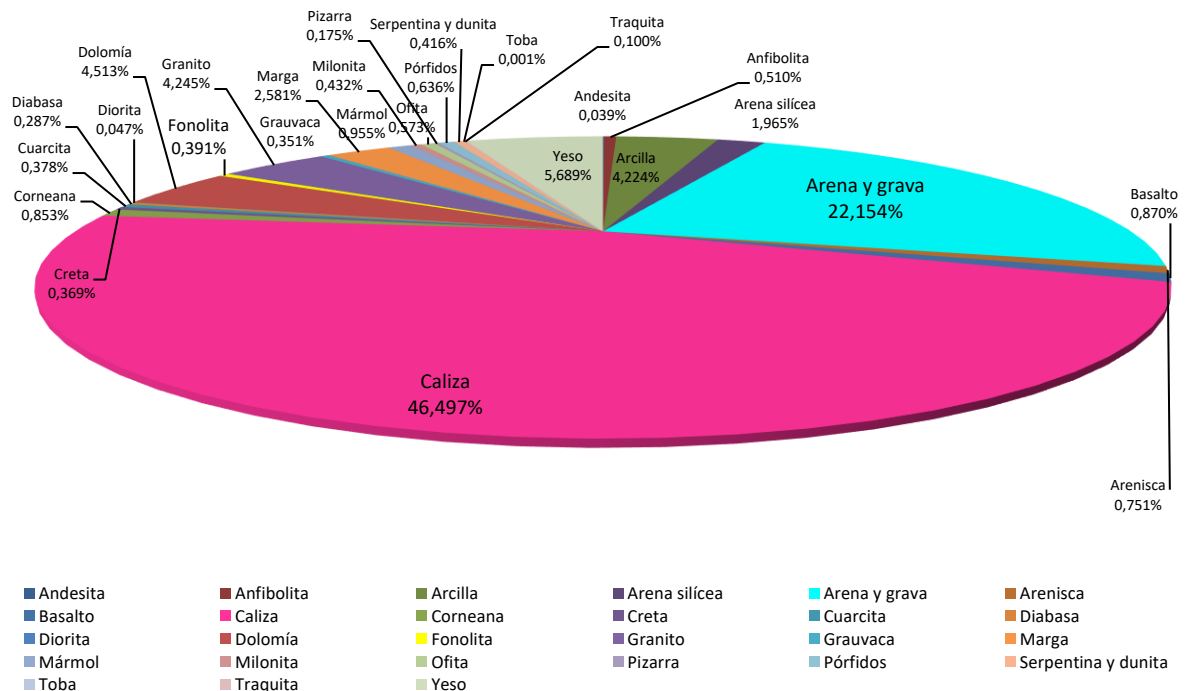
La aportación de los productos de cantera al valor de la producción que casi había llegado al 50 % en 2005, se mantiene por debajo del 30% en los últimos años. Aunque los datos siguen reflejando una ligera mejoría, tanto la obra civil como la pública se mantienen en niveles aún alejados de los previos a la crisis.

Los productos de cantera se obtienen en todas las CC. AA. y en Ceuta. Su contribución al valor de la producción es máxima cuando no existe minería de ninguno de los otros subsectores o esta es poco significativa. Andalucía, Cataluña, Castilla y León, Comunidad Valenciana y Aragón representan casi el 60 % del total del valor de la producción.

En la Tabla 1.15 se observa el número de explotaciones mineras existentes por Comunidad Autónoma en el año 2021. Aunque las producciones de productos de cantera han bajado durante los últimos años, en la Figura 1.9 se observa que la caliza, arena y grava, y granito son los áridos de cantera más producidos, básicamente demandados por el sector de la construcción.

**Tabla 1.15.** Explotaciones mineras existentes por Comunidad Autónoma 2021 (Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España, 2023)

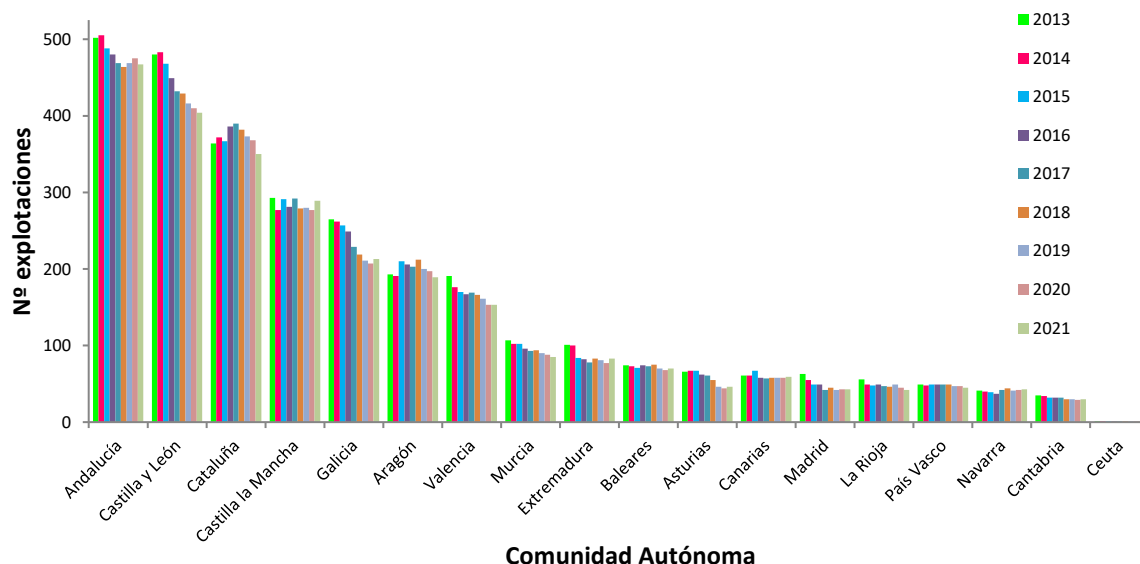
Comunidad autónoma	Hidrocarburos	Minerales metálicos	Minerales industriales	Rocas ornamentales	Productos de cantera	Total autonomía
Andalucía	2	6	38	66	355	467
Aragón	--	--	17	41	131	189
Asturias	--	1	9	--	36	46
Baleares	--	--	3	21	46	70
Canarias	--	--	3	--	56	59
Cantabria	--	--	3	4	23	30
Castilla y León	--	1	20	79	304	404
Castilla la	--	--	25	9	255	289
Cataluña	3	--	4	37	306	350
Ceuta	--	--	--	--	1	1
Extremadura	--	1	2	22	58	83
Galicia	--	1	14	92	106	213
La Rioja	1	--	--	--	41	42
Madrid	--	--	4	8	31	43
Murcia	--	--	5	32	48	85
Navarra	--	--	3	2	38	43
País Vasco	--	--	2	7	36	45
Valencia	--	--	17	23	113	153
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>169</b>	<b>443</b>	<b>1984</b>	<b>2612</b>



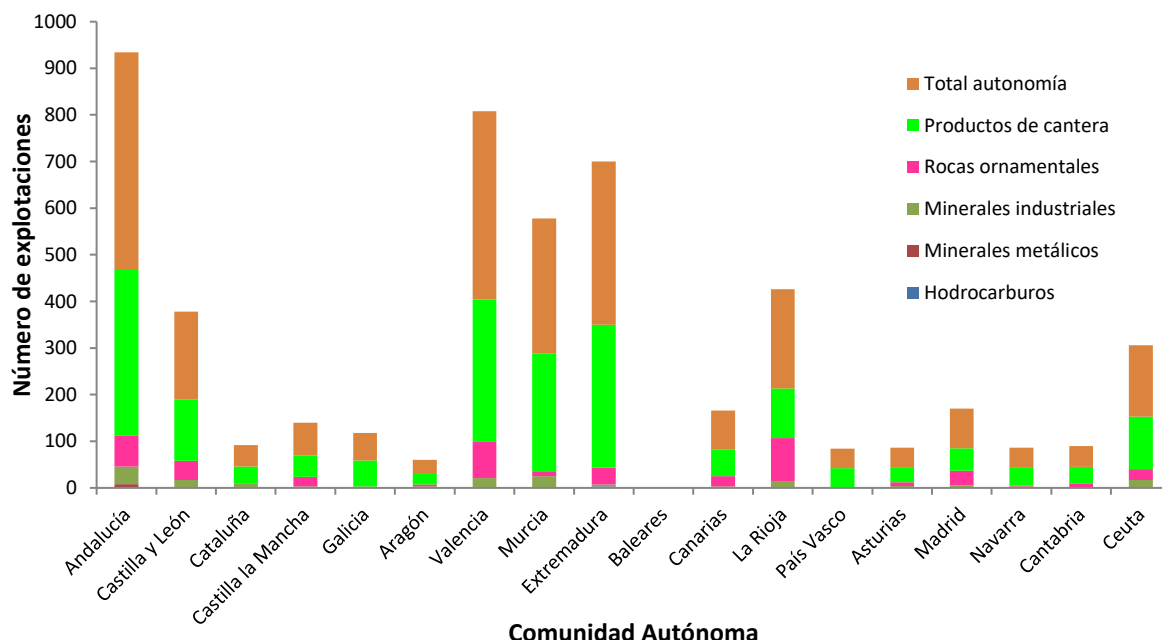
**Figura 1.9.** Representación porcentual de los productos de cantera producidos durante 2021. Representación elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)

Según la estadística minera del año 2021, las explotaciones se encuentran repartidas por todas las Comunidades Autónomas, destacando con un mayor número de explotaciones

Andalucía (467), Castilla León (404), Cataluña (350), Castilla la Mancha (289) y Galicia (213). En la Figura 1.10 se representa el número de explotaciones existentes en cada Comunidad Autónoma entre los años 2013 y 2021. En la Figura 1.11 se representa el número de explotaciones según el tipo de producto explotado, por Comunidad Autónoma.



**Figura 1.10.** Explotaciones mineras por Comunidad Autónoma entre 2013 y 2021. Gráfica elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)



**Figura 1.11.** Explotaciones mineras por Comunidad Autónoma según el producto explotado en el año 2021. Gráfica elaborada partir de los datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (Fuente: Elaboración propia)

### **1.3.2 Características petrográficas de los áridos españoles**

Generalmente los áridos de España no suelen ser de las variedades más reactivas en relación a la reacción árido-álcali, que desarrollan la reacción álcali-sílice. Estos áridos tendrían una baja cristalinidad, una cierta cantidad de poros y una elevada susceptibilidad a los álcalis.

Además, los áridos españoles son de velocidad de reacción árido-álcali lenta y, generalmente, presentan cuarzo con extinción ondulante, cuarzo deformado y tensionado. Estos áridos tienen una susceptibilidad media con relación a los álcalis.

En la mayoría de los casos la deformación puesta de manifiesto en la textura microscópica obedece a la actividad tectónica desarrollada en las zonas de los afloramientos de las rocas. Puede desarrollarse, en esencia, en régimen frágil o dúctil. Y ambos pueden combinarse en distintos grados. La transición frágil-dúctil depende de diversos factores geológicos, como la profundidad, temperatura, mineralogía o competencia de los materiales, intensidad y ritmo de la deformación, etc.

Por ello, aunque la separación conceptual entre el régimen frágil (caracterizado por la fracturación y, por tanto, por la discontinuidad) y el dúctil (que implica deformación plástica, continua) en muchos de los áridos españoles ésta no es tan evidente. Es frecuente que en una misma roca coexistan materiales que han reaccionado frágilmente como los feldespatos, con otros que muestran comportamiento más dúctil como el cuarzo y las micas. En cualquier caso, los primeros se distinguen por su morfología angulosa y disposición aleatoria, no orientada, mientras que los segundos adquieren morfologías peculiares y que suelen ir acompañadas de orientación preferente de los cristales, como respuesta plástica a los esfuerzos soportados (recristalización dinámica), y de disposición bandeada (foliación). Los productos típicos de estos procesos son las diversas modalidades de cataclastitas, en el primer caso (deformación frágil), y de milonitas, en el segundo caso (deformación dúctil), utilizándose el término de brecha cuando la deformación es menos intensa (porcentaje de matriz o roca triturada inferior al 10%) y generalmente de carácter frágil (dominios más someros de la corteza terrestre).

En cualquier caso, estos procesos se traducen en un aumento del potencial químico y de la inestabilidad del mineral (cuarzo) por deformación intracristalina, microfisuración, reducción del tamaño de grano o aumento de la superficie específica, excepto en los casos en que se haya dado una recrystalización posterior (post-tectónica o post-deformación) suficientemente intensa, que haya reequilibrado la morfología cristalina y reducido el potencial químico.

Los cristales de cuarzo se deforman de manera dúctil siguiendo una secuencia de cambios en sus características submicroscópicas y microscópicas. La deformación intracristalina del cuarzo tiene lugar, a escala microestructural, favorecida por la presencia de imperfecciones menores en la red atómica, bien sean defectos puntuales (vacancias, reemplazamientos), lineales (dislocaciones) o planares (amalgamación de dislocaciones).

Cuando el grado de deformación aumenta, en régimen dúctil, los cristales se acomodan mediante distorsiones en la estructura cristalina y desplazamiento de dislocaciones; aparecen bandas o segmentos de diferentes posiciones de extinción divididos por contornos bien definidos, mostrando así el fenómeno de la extinción ondulante. Otras manifestaciones posibles son la aparición de cristales más elongados y con bordes de grano aserrados.

Debido a los mecanismos de deformación plástica cristalina en un proceso de recristalización dinámica, a partir de los granos deformados plásticamente se generan pequeños granos, generalmente menores de cincuenta micras, con bordes de grano aserrados, que normalmente muestran orientaciones ópticas preferentes.

## **1.4 Prevención de la reacción álcali-sílice**

Para la prevención del desarrollo de la reacción árido-álcali y del ataque por sulfatos es necesario caracterizar los componentes del hormigón, así como las condiciones medioambientales en las que el hormigón y la estructura se van a encontrar durante su vida útil.

En el caso de la reacción árido-álcali la prevención de la reacción se basa en la incidencia del cemento y/o de los áridos. Por su parte, en el ataque por sulfatos generalmente se hace incidencia en el cemento. Así mismo, es importante la incidencia de las condiciones medioambientales, que generalmente se utilizan para acelerar el proceso de alteración y poder tener resultados representativos del comportamiento del material en un periodo relativamente corto de tiempo.

Existen diversos ensayos para la predicción del comportamiento de los constituyentes de los hormigones, frente a los distintos tipos de reacciones expansivas internas. Estos ensayos están dirigidos a analizar separadamente diversos aspectos de cada fenómeno en cuestión, con la intención de decidir sobre la conveniencia o no de utilizar un determinado constituyente (áridos, cementos, adiciones, aditivos, etc.), pero para ello lo que tratan es de generar el suceso específico, utilizando los factores que afectan a los distintos procesos para acelerar la aparición de éstos.

### **1.4.1 Prevención por la vía de los áridos**

Una de las vías para la prevención del desarrollo de la reacción álcali-sílice es la caracterización de los áridos antes de su utilización en el hormigón con el fin de analizar su potencial reactividad.

Sin embargo, no es sencillo definir ensayos que consigan evaluar adecuadamente la reactividad de los áridos debido, fundamentalmente, a la gran influencia que las condiciones medioambientales del hormigón tienen en el desarrollo de la misma. Otro

factor muy importante es el tiempo que tarda en manifestarse significativamente el deterioro asociado con estas reacciones. Estos factores hacen que los ensayos tengan que utilizar condiciones muy agresivas o tiempos muy elevados.

En general, los países más afectados por este tipo de reacciones expansivas utilizan el siguiente procedimiento para la evaluación de los áridos frente a su interacción con los álcalis:

- Primero: Caracterización petrográfica de los áridos.
- Segundo: Ensayo acelerado de barras de mortero, aplicable solamente al caso de áridos de naturaleza sílicea (basado en la Norma ASTM C 1260 – UNE 146508).
- Por último, cuando es necesaria más información o son áridos de naturaleza dolomítica, el ensayo de prismas de microhormigón (basado en la Norma Canadiense A23.2-14 A – UNE 146509).

En lo que se refiere a la normativa española la “Instrucción del Hormigón Estructural” EHE-99 indicaba que para la prevención de la reacción árido-álcali se podían aplicar las siguientes normas de ensayo:

- Estudio petrográfico.
- “Determinación de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato” (UNE 146507 EX). Parte 1, o bien “Determinación de la reactividad sílice-álcali de los áridos. Método acelerado en probetas de mortero” (UNE 146508 EX). En relación a los métodos químicos (UNE 146507 EX), en general, están bastante discutidos debido a que no siempre existe correlación entre los resultados obtenidos y el comportamiento de los áridos en las estructuras.
- “Determinación de la reactividad potencial de los áridos con los alcalinos. Método de los prismas de hormigón” (UNE 146509 EX).

Sin embargo, en la versión de la “Instrucción del Hormigón Estructural” publicada en el año 2008, se eliminó la posibilidad de calificar los áridos silíceos mediante la norma Determinación de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato” (UNE 146507 EX), ya que la calificación obtenida, mediante este método, se consideraba como poco selectiva. Se ha constatado que aplicando el método de ensayo establecido en la norma UNE 146507, un gran número de áridos que se califican como reactivos ensayándolos mediante el método de barras de mortero, se calificarían como no reactivos.

El apartado 43.3.4.3 dedicado a prevención de la reactividad árido-álcali, del Real Decreto 470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural, que deroga el Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural (EHE-08) indica que para prevenir las reacciones álcali-árido, en la fabricación de elementos de hormigón que en sus condiciones de servicio puedan estar expuestos a un ambiente húmedo, se emplearán preferentemente áridos no reactivos. En el caso de que no fuera viable la utilización de áridos no reactivos, la dirección facultativa, en el uso de sus atribuciones, podrá permitir la utilización de áridos potencialmente reactivos siempre y cuando se emplee uno o varios de los siguientes métodos para controlar sus efectos sobre el hormigón:

- Emplear cementos según la Instrucción para la Recepción de Cementos vigente, que contengan adiciones del tipo: escorias granuladas de horno alto, cenizas volantes silíceas, puzolanas naturales o humo de sílice.
- Incorporar adiciones de humo de sílice o cenizas volantes silíceas al hormigón en la proporción adecuada que permita mitigar el comportamiento expansivo ocasionado por las reacciones álcali-árido.
- Emplear cementos con un contenido de alcalinos, expresados como óxido de sodio equivalente ( $0,658 K_2O + Na_2O$ ), inferior al 0,60 % del peso de cemento.

El empleo de cualquiera de las soluciones anteriormente mencionadas deberá estar respaldada por un estudio experimental que garantice un comportamiento satisfactorio para prevenir el desarrollo de las reacciones álcali-árido, que el fabricante del hormigón pondrá a disposición de la dirección facultativa.

### 1.4.2 Prevención por la vía del cemento

Otra posibilidad para la prevención de la reacción álcali-sílice es la utilización de adiciones puzolánicas en el cemento que consigan reducir la expansión que se produce como consecuencia de esta reacción. Se realiza una sustitución parcial del cemento por escorias de horno alto, humo de sílice o cenizas volantes; si bien hay que optimizar la dosificación de estas adiciones.

En la Figura 1.12 aparece la expansión producida en morteros fabricados con áridos potencialmente reactivos y no reactivos con distintos porcentajes de sustitución de cemento por ceniza volante, comprobándose la significativa disminución de la expansión con esta sustitución. También se observa que en este caso la sustitución óptima está en torno al 15% de ceniza volante, ya que a partir de este porcentaje la disminución de la expansión no es tan importante (Menéndez, 2010).

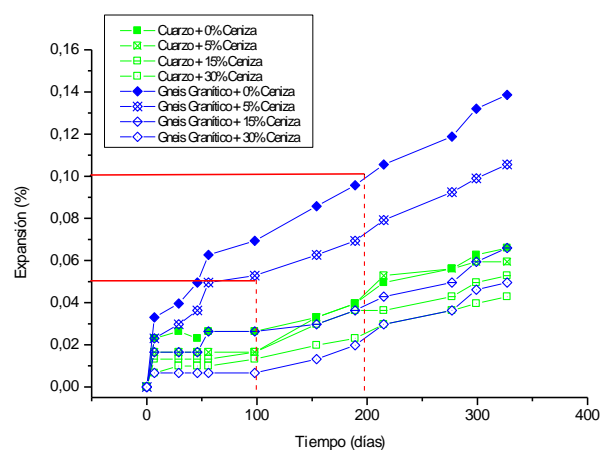


Figura 1.12. Expansión producida en morteros con diferentes sustituciones de ceniza volante por cemento (Menéndez, 2010)

### **1.4.3 Métodos para la prevención de la reacción álcali-sílice**

El Instituto Americano del Cemento (ACI) elaboró varios documentos sobre la reacción álcali-sílice y los métodos de ensayo existentes para su diagnóstico y prevención.

El comité ACI 221 realizó un informe de estado del arte en 1998 (ACI 221.1R), del que extrajo las siguientes conclusiones principales:

- Aunque se utiliza a menudo como máximo el 0,6 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  para los cementos, es preferible un límite del 0,4 % (este límite inferior también puede prevenir RAS). Es deseable para las cenizas volantes un bajo contenido en óxido de calcio (CaO), conteniendo la ceniza volante de Clase F menos del 5% CaO generalmente.
- Para la mitigación de RAS se recomienda el uso de escorias.
- Si la dosificación de agregados de humo de sílice no está bien dispersa en la mezcla, puede actuar como reactivo total y causar grietas debido a RAS (Pettersson, 1992).
- En la norma ASTM C 1260 se sugiere como límite de expansión el 0,08 %.
- Los áridos con un menor tamaño de partícula producen una menor expansión.

El Comité ACI 232 completó una guía sobre el empleo de cenizas volantes en el hormigón (ACI 232.2R, 1996). A continuación se detallan algunos aspectos destacados:

- En 1991 se produjeron 50 millones de toneladas de cenizas volantes en los Estados Unidos (American Coal Ash Association, 1992) y sólo se usó del 10% al 12% del total para el hormigón.
- Para asegurar que se obtiene una mezcla con el porcentaje de aire ocluido es necesario realizar a menudo pequeños incrementos en dosificación de aire en la mezcla.
- Los hormigones prefabricados a menudo requieren de 3.500 a 5.000 psi de resistencia a compresión en el tiempo de fraguado, que puede durar de 10 a 12 horas después de ser vertido (requieren un contenido de cemento de 200 a 400  $\text{kg}/\text{m}^3$ ). Hay que tener en cuenta que sólo se podrá realizar una sustitución parcial del cemento, el agua o el descenso de la proporción de materiales de cemento, o de otra alteración de la mezcla original.

El comité ACI 233 completó una guía sobre el empleo de escorias en el hormigón (ACI 233R, 1995). Algunos aspectos destacados son los siguientes:

- En 1991 se produjeron 13 millones de toneladas de escorias en los Estados Unidos.
- Al reemplazar el cemento con un 40-50% de escorias, se obtuvo generalmente una mayor ganancia de resistencia a los 28 días.
- Generalmente, son necesarios pequeños aumentos de la tasa de dosificación para adiciones que incluyen aire.
- En la sustitución de cemento por escorias de grado de sustitución 120 se obtienen resistencias inferiores en los primeros 3 días, pero mayores después de 7 días (en comparación con la mezcla sin sustituir).

- En la sustitución de cemento por escorias de grado de sustitución 100 se obtienen resultados inferiores de resistencias en los primeros 21 días, pero mayores después.
- La sustitución de cemento por escorias en un grado de sustitución 80 dan resultados inferiores en todas las edades.
- El beneficio de resistencia estable se produce en un plazo mayor a 20 años.
- Para mitigar la reacción ASR se necesita un mínimo el 40 % de escorias en la sustitución del cemento (véase también el Apéndice X3 de ASTM C 989, 1997). Además parece mitigar la reacción álcali-carbonato.
- Pueden obtenerse resistencias a compresión en 1 día superiores a las resistencias de compresión sin sustitución en los elementos prefabricados con mezcla de cemento y escoria de grado de sustitución 120.

#### ***1.4.3.1 Métodos normalizados de ensayo y recomendaciones en distintos países***

Existen distintas normas y ensayo desarrollados en diferentes países, si bien muchas de ellas son similares y están basadas en los mismos principios.

##### ***Asociación de Normalización Canadiense (CSA)***

La Asociación de Normalización Canadiense (CSA) ha promovido el desarrollo de la CSA A23.2-25A y CSA A23.2-14A, que son similares a la norma ASTM C 1260 y C 1293, respectivamente. Sin embargo, el límite de expansión en CSA A23.2-25A es de 0,15%, mayor que el 0,1% permitido por la norma ASTM C 1260, aunque el apéndice B del CSA A23.1 recomienda utilizar el límite de 0,1% también.

En lo relativo a las cenizas volantes utilizadas, la CSA A23.2-27A indica que debe mantenerse el contenido de óxido de calcio (CaO) por debajo del 8%.

Para áridos sumamente reactivos, la CSA A23.2-27A recomienda al menos un 25 % a un 30% de las cenizas volantes con bajo contenido en cal o al menos el 50 % de sustitución por escorias.

##### ***Red Internacional de Laboratorios de Ensayos de Materiales (RILEM)***

RILEM (Red Internacional de Laboratorios de Ensayos de Materiales), es una asociación no lucrativa, no gubernamental cuya vocación es contribuir al progreso en la construcción. Comenzó en Europa y produce normas técnicas para el hormigón por todo el mundo.

El Comité Técnico RILEM TC 191-ARP en prevención de la reactividad alcalina ha publicado una serie de recomendaciones para la detección de la potencialidad de la reacción árido-álcali: AAR-0 ofrece orientación sobre el uso integrado de los procedimientos de evaluación que se describen en el AAR-1.1 y 1.2 (Método petrográfico), AAR-2 (ensayo de barra de mortero acelerado), AAR-3 (método de prismas de hormigón a 38°C), AAR-4.1 (método de prismas de hormigón a 60°C) y AAR-5 (método de microbarras de hormigón), incluyendo asesoramiento preliminar sobre la

interpretación de sus resultados. Los principios se ilustran mediante el diagrama de flujo dado en la Figura 1.13 (Nixon y Sims, 2016).

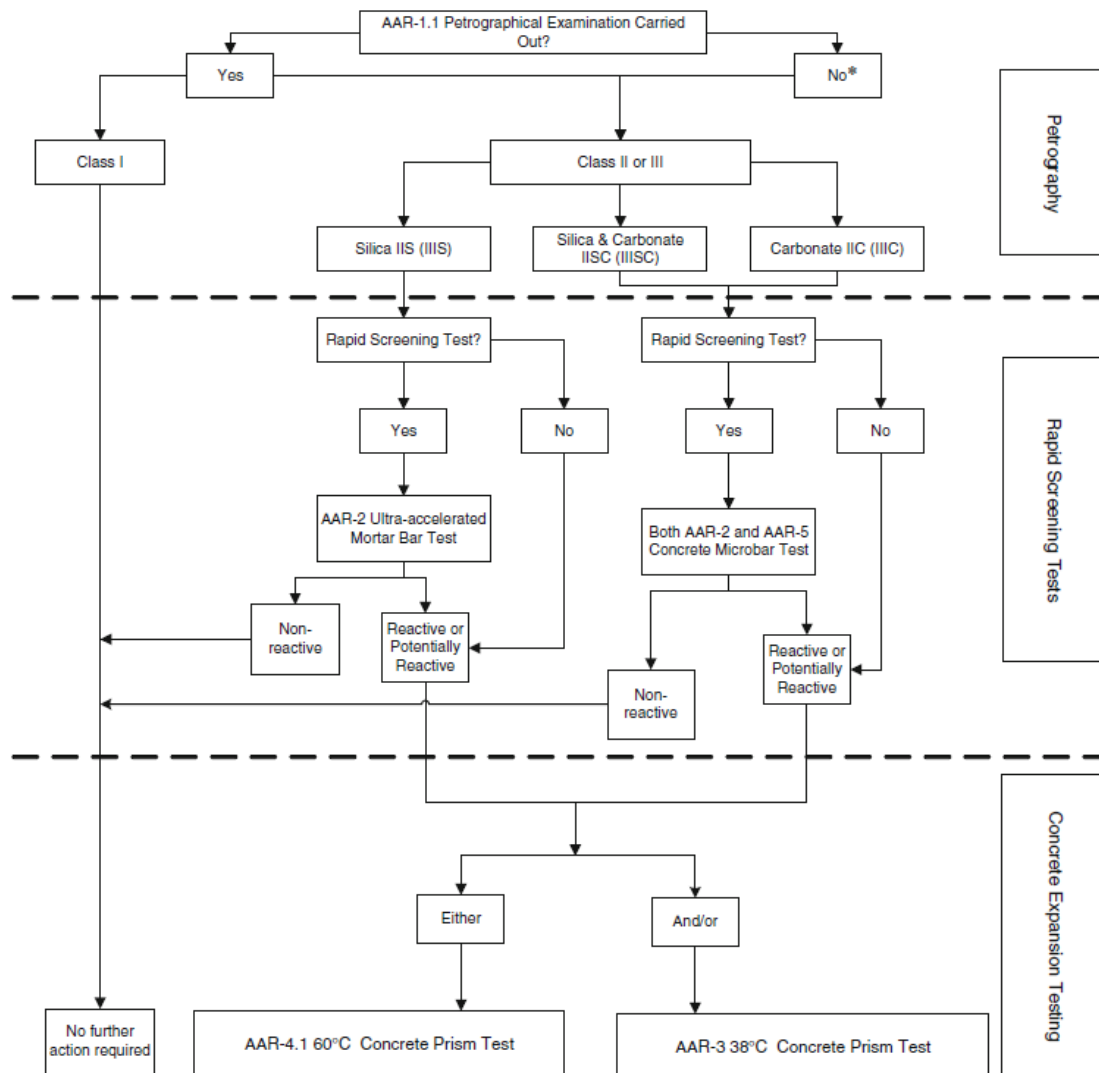


Figura 1.13. Esquema de valoración integrada (Nixon y Sims, 2016)

El método de ensayo recomendado RILEM AAR-1.1, consiste en un procedimiento general para el examen petrográfico en hormigones, útil para identificar los tipos de rocas y minerales que pudieran reaccionar con los iones hidroxilo de la disolución intersticial del hormigón.

RILEM AAR-2 es similar al método de ASTM C 1260 y al método de AASHTO 303 (todos estos métodos están basados en el método de ensayo acelerado del Instituto de Investigación Nacional de Edificación Sudafricano, ó NBRI). En el anexo se indica que no es recomendable el uso de áridos con más de 2% en masa de árido poroso del tipo chert y sílex (que puede dar resultados engañosos y obtener un inadecuado visto bueno). La norma ASTM C 1260 utiliza tamaños de muestra (25x25x285mm), aunque se han utilizado otros tamaños anteriormente (AAR-2; Jensen et al., 2000).

En el método recomendado RILEM AAR-2, los áridos se consideran no expansivos para una expansión inferior al 0,1% en 14 días, potencialmente expansivos si se encuentra entre el 0,1% y el 0,2% y expansivos en los demás casos.

En el RILEM AAR-3, los áridos se consideran no expansivos para una expansión inferior entre 0,04% y 0,05% en 14 días (no se ha adoptado un límite de especificación final), potencialmente expansiva si es inferior a 0,15%, y expansiva en el resto de los casos. (RILEM AAR-3; Nixon y Sims, 2000). RILEM AAR-3 es similar a la norma ASTM C 1293, pero las probetas están envueltas en telas de algodón y selladas dentro de recipientes planos de polietileno.

El método RILEM AAR-4.1 es un método de ensayo con prismas de hormigón sometidos a 60°C y 100% de humedad relativa, durante 20 semanas.

El método de microbarras de hormigón RILEM AAR-5 se basa en el método de expansión de microbarras de homigón (Xu, et al., 2000) desarrollado por la Universidad de Nanjing de Tecnología Química, China.

El método AAR-5 es similar al AAR-2, pero como algunos áridos carbonatados producen expansiones perjudiciales sólo si se utilizan a un tamaño de partícula, se utiliza un tamaño de árido de 4,8 en lugar de 0/4 mm, y dimensiones de las barras de 40x40x160 mm en lugar de las de 25x25x285 mm.

### ***Instituto Británico de Investigación e Instituto Británico de Normalización (BRE y BSI)***

El Instituto Británico de Investigación (BRE) recomienda el uso de un cemento con un contenido bajo en álcalis (menos del 0,6%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) y proporciona listas de áridos inocuos y reactivos. El método de ensayo DD 218, sustituido ahora por BS 812-123 (1999) del Instituto Británico de Normalización (BSI), se utiliza para indicar la supuesta reacción, que se clasifican en:

- Expansiva: si se produce una expansión mayor de 0,2% después de 12 meses
- Potencialmente expansiva: si la expansión se encuentra entre 0,1% y 0,2%
- Probablemente no expansiva: si se encuentra entre 0,05% y 0,1%
- No expansiva: si es menor de 0,05%

### ***Países Bajos***

En los Países Bajos, la Recomendación-CUR 38 indica que si se sustituye cemento en cantidades de al menos un 25% en masa de cenizas volantes o el 50% en masa de escorias, la potencial reactividad de los áridos no es preocupante.

### ***Australia***

El Departamento de Main Roads en Queensland (1999) exige una sustitución del 20% de cemento con cenizas volantes en todos elementos realizados con hormigón pretensado. Todos los demás hormigones que requieren la exigencia mínima del 20% están exentos de ensayos adicionales para la reactividad. Requieren la ceniza volante con un contenido

de álcali máximo total del 2%, y un contenido de álcali máximo libre del 0,5%. Para la escoria corresponden unos contenidos entre un 1%, y un 0,5%, respectivamente.

### **Estados Unidos**

Para la detección de la potencial reactividad se han utilizado varios métodos de ensayo. Los métodos de evaluación más utilizados actualmente son los siguientes:

ASTM C 1260 / AASHTO T 303 / CSA A23.2-25A: ASTM C1260 (o sus equivalentes AASHTO T 303 y CSA A23.2-25A) – método acelerado de barras de mortero (AMBT) – es quizás el más utilizado de los métodos de ensayo (también similar a RILEM AAR-2). La expansión máxima aceptada para áridos inocuos es de 0,1 % (14 días después de la lectura de cero, o 16 días después del desmoldeo) para ambos métodos de los Estados Unidos, o el 0,15 % en Canadá (por CSA A23.2-27A, aunque se recomienda un 0,1 % en el Apéndice B de CSA A23.1). Sin embargo, estos límites han sido reducidos en algunos casos al 0,08% en el caso de los áridos metamórficos (AASHTO, 2000). Esto es también compatible con la Nota X1.1 de ASTM C 1260 que indica que "algunos gneises graníticos y metabasaltos han resultado tener variaciones nocivas de la expansión incluso cuando los resultados de su expansión en este ensayo era menor que el 0,1 % en 16 días después del desmoldeo". (ACI 221.1R, 1998) también aconseja usar un límite del 0,08 %. Grosbois et al. (2000) sugirieron el 0.08% o incluso el 0,06%.

ASTM C 1260 es un método de ensayo acelerado de barras de mortero. Es algo conservador en el sentido de que proporciona un exceso de NaOH en solución 1N en la que la muestra está inmersa, y una alta temperatura (80 °C o 176 °F). En realidad no puede existir ninguna fuente de NaOH externa, y la reacción puede terminar pronto. Por otra parte, la norma ASTM C 1260 es útil para la identificación de áridos que reaccionan lentamente (que no pueden ser identificados por otros métodos) (PCA IS413, 1997). Es probable que los áridos inocuos encontrados con la norma ASTM C 1260 tengan un buen funcionamiento en obra.

En este ensayo, la disolución propuesta proporciona una fuente externa suficiente de álcali para completar cualquier reacción, y el contenido de álcali del cemento tiene muy poca o ninguna influencia. Sin embargo, los diferentes cementos han arrojado diferentes resultados (Simon et al., 2000), y a menudo se completa una modificada ASTM C 1260, donde se usa la composición real de hormigón incluyendo adiciones puzolanas (PCA IS415, 1988; Appendix B of CSA A23.1, 2000). En este método modificado, se recomienda un límite de expansión del 0,1 % (Appendix B de CSA A23.1, 2000).

ASTM C 1293 / CSA A23.2-14A: En la norma ASTM C 1293 (y su equivalente canadiense CSA A23.2-14A)-método de ensayo de prisma de hormigón (CPT)-las muestras de hormigón se mantienen en un ambiente húmedo (humedad relativa del 100 %) a una temperatura de 38°C (100.4° F) hasta 1 año. Normalmente la máxima expansión requerida para este ensayo es de 0,04%. Estos dos métodos son también similares a RILEM TC 106-2, aunque las muestras se manejan de forma diferente en el segundo.

ASTM C 1293 es tal vez, en teoría, un método más realista que la norma ASTM C 1260, pero tiene dos inconvenientes: (1) las muestras sólo se ensayan 1 año en un ambiente no-acelerado, y (2) puede ser difícil comprobar que los áridos utilizados para las muestras hace 1 año son representativos de los que se utilizan en el proyecto actual. Este método es menos conservador que ASTM C 1260, y es más probable que permita unos áridos potencialmente nocivos.

Algunos estudios han evaluado el funcionamiento relativo de ASTM C 1260 y C 1293 y se resumen a continuación:

Grosbois et al. (2000) muestran la comparación de los dos métodos para diferentes tipos de áridos. Cuando se tratan con áridos de carbonato, C 1260 no parece lo suficientemente conservador, siendo más adecuado un umbral de 0,08% (o incluso el 0,06%). En el uso de areniscas, ambos métodos parecen predecir reactividades similares. Para rocas ígneas y metamórficas, C 1260 pareció predecir la reactividad en los dos casos. Los autores indican que la reducción del umbral en el ensayo acelerado de barras de mortero a 0,08% es una propuesta común (encontraron que el 0,06% que asegura que todos los áridos reactivos según la norma C 1293 se habrían encontrado con la norma C1260, pero perjudicaría a otros áridos encontrados no reactivos con la norma C 1293). Los autores parecen aceptar el CPT (ASTM C 1293) como el ensayo de referencia. Fournier et al. (2000a) también utilizaron el CPT como ensayo de referencia e indicaron que el AMBT (ASTM C 1260) era un buen ensayo para seleccionar los áridos.

En New Brunswick, Canadá, un estudio mostró que AMBT podía indicar la reactividad, mientras que el CPT no lo indicaba en el 46% de los ensayos (Strang, 2000). Sin embargo, dado que, por ejemplo, alrededor del 70% de las estructuras construidas entre 1930 y 1950 mostraban reactividad, era difícil evaluar cuál de los ensayos era el más preciso. Aunque algunos de los trabajos anteriores parecen aceptar que el CPT dará los mejores resultados, hay pruebas de que los áridos que parece inocuos con el CPT en realidad sobre el terreno mostraron reactividad. Por supuesto, la experiencia in situ es la última norma, y el CPT no fue preciso. En Noruega, no se utiliza el método CPT (Jensen et al., 2000).

ASTM C 227: Este método es similar a la norma ASTM C 1293 en términos de exposición de la muestra (100% de humedad relativa y 38 °C). Sin embargo, salvo que sea específicamente requerido en fechas posteriores, se tomó la expansión a los 14 días, el cual es un periodo de tiempo corto. En el Anexo de la norma ASTM C 33 (Métodos para la evaluación de la potencialidad reactividad de áridos) se indica que la expansión se considera excesiva si es superior al 0,05% a los 3 meses, o a un 0,10% a los 6 meses, incluso este largo período de tiempo se considera todavía demasiado corto. La FAA requiere que se realice por lo menos en 6 meses y, preferentemente, por 1 año (FAA, 1999). En general, este método de ensayo puede no producir una expansión importante, especialmente para los áridos de tipo carbonato por lo que se ha considerado poco fiable. Este método está siendo sustituido por C 1293 o C 1260.

ASTM C 295: Este método es un análisis petrográfico que puede detectar componentes de sílice reactiva, como el ópalo, la cristobalita, la tridimita, el vidrio volcánico silíceo e

intermedio, argilita, filita, grauvaca y cuarzo metamórfico, etc. Los problemas con este método de ensayo son: (1) la lista de áridos reactivos, que son limitados, puede estar incompleta, y (2) el ensayo depende en gran parte de la fiabilidad del operador que realiza el ensayo.

ASTM C 289: También denominado método químico, la muestra de árido molida y tamizada reacciona con una disolución alcalina a 80°C (176 °F) y posteriormente se mide la disolución de sílice. Este método puede no ser fiable para muchos áridos (PCA IS413, 1997; Wigun et al., 1997; ACI 221.1R, 1998; FAA,1999), aunque puede servir como un buen indicador para algunos tipos de áridos y, en algunos casos, se sigue utilizando (Freitag et al., 2000).

### China

Con el fin de determinar el potencial de reacción de áridos con una mayor rapidez y precisión para cumplir con el rápido crecimiento de las infraestructuras en la construcción en China, se han desarrollado recientemente nuevos métodos de ensayo para la combinación de ventajas de los métodos autoclave chinos y el Método Acelerado de barras de mortero (AMBT):

- Método Acelerado Chino de barras de mortero para la reactividad álcali-sílice (CAMBT)
- Ensayo acelerado chino de microbarras de hormigón para la reactividad álcali-carbonato (CACMT)

La principal característica del nuevo desarrollo de procedimientos chinos es el uso de una única fracción de tamaño de árido, 0,15-0,80 mm para ACR y un 1,5% de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  obtenido mediante la adición de KOH a un cemento de bajo contenido en álcalis.

Ambos métodos utilizan barras cortas de 40x40x160 mm y una relación a/c fija. Las condiciones de almacenamiento y los procedimientos de ensayo son similares a los del método AMBT, excepto que la medida de la longitud inicial (lectura cero) tras 4h de inmersión en 1M NaOH a 80°C en lugar de 24h en agua.

Los principales parámetros del AMBT, el CAMBT para ASR y el CACMT para ACR se comparan en la Tabla 1.16.

Tabla 1.16. Principales parámetros de los diferentes métodos normalizados de ensayo

Parámetros	AMBT para ASR	CAMBT para ASR	CACMT para ACR
Agua/cemento	0,47	0,33	0,30
Álcali cemento ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ )	1,0±0,1% (*)	1,5% (**)	1,5% (**)
Tamaño árido (mm)	0,15-5,0 (***)	0,15-0,80	5-10
Tamaño barra	25x25x285	40x40x160	40x40x160
Árido/cemento	1:2,25	10:1,2:1,1:1	1:1
Temperatura de curado	80°C	80°C	80°C
Solución de almacenamiento	1,0M NaOH	1,0M NaOH	1,0M NaOH

Parámetros	AMBT para ASR	CAMBT para ASR	CACMT para ACR
Longitud inicial	24h en agua a 80°C	4h en 1M NaOH a 80°C	4h en 1M NaOH a 80°C
Criterio	0,1% en 14 días	0,1% en 7 días	0,1% en 28 días

\*Uso de cemento con alto contenido álcali

\*\*Uso de cemento con bajo contenido en álcali, añadir KOH a la mezcla de agua

\*\*\*Cinco fracciones de tamaño requeridas

### **Normativa española UNE**

La normativa española recoge una serie de ensayos normalizados, basados principalmente en los métodos de ensayo ASTM y normas canadienses.

UNE 146512: Corresponde al método químico para el análisis de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato. Consiste en atacar una fracción granulométrica comprendida entre 0 y 315  $\mu\text{m}$  de árido con una disolución de NaOH 1N a 80°C, midiendo el filtrado después de 24, 48 y 72 horas, las concentraciones de sílice disuelta y de sodio. Los áridos se califican como árido no reactivo, árido potencialmente reactivo o árido potencialmente reactivo con efecto pésimo.

UNE 146513: Corresponde al ensayo químico relativo a la reacción álcali-carbonato. En este método de ensayo se determina la relación CaO/MgO del árido, así como su contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El árido se clasificará como no reactivo o potencialmente reactivo en función de la disposición del resultado en una figura gráfica en la que se representa el porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  frente a la relación CaO/MgO.

UNE 146508: Método acelerado de probetas de mortero, está basado en el ensayo ASTM C1260. Este ensayo permite evaluar la reactividad potencial de tipo sílice-álcali y silicato-álcali de los áridos a través de la determinación de la expansión de probetas de mortero, sumergidas en una disolución de NaOH a una temperatura de 80°C. Los áridos se califican como no reactivos cuando la expansión es inferior al 0,10% después de 14 días, se califica como potencialmente reactivo cuando la expansión es superior a 0,20% después de 14 días y dudoso cuando está comprendida entre estos dos valores. En este último caso el ensayo se prolonga hasta 28 días.

UNE 146509: Método de los prismas de hormigón, este método de ensayo está basado en la norma ASTM C 1293 y en su equivalente canadiense CSA A23.2-14A. Permite determinar la reactividad potencial de tipo álcali-sílice, álcali-silicato y álcali-carbonato de los áridos. La reactividad potencial se determina mediante la medida del cambio de longitud de prismas de hormigón mantenidos a 38°C y 100% de humedad relativa. Los áridos ensayados se consideran como potencialmente reactivos si la expansión es superior al 0,04% después de un año.

### **1.4.3.2 Ensayos de materiales en el estudio de la reacción álcali-sílice**

La reacción árido-álcali se rige por factores comunes a cualquier reacción química heterogénea con una interfaz sólido-líquido, donde la cinética de la reacción no es sólo determinada por la composición, sino también por la superficie de contacto, forma de las partículas, y la porosidad, entre otros factores. Los áridos pueden presentar diferentes mecanismos de reacción que sólo pueden ser evaluados de manera satisfactoria utilizando procedimientos experimentales. La investigación de sistemas complejos, tales como los áridos y las reacciones árido-álcali, por tanto, requiere el uso de una serie de técnicas analíticas complementarias (Neto, 2014).

La potencial reactividad de las rocas que contienen cuarzo es muy variable. La identificación correcta de reacción álcali-sílice es complicada debido a la existencia de reactividad muy lenta, que en ocasiones se inicia después de 15 años o más. Bajo condiciones de laboratorio, la cuantificación de la potencial reactividad de rocas susceptibles es también complicada debido a la posibilidad de subestimaciones cuando se utilizan métodos de análisis inadecuados (Št'astná et al., 2015).

La prevención de las reacciones expansivas se basa en la realización de ensayos, que permiten caracterizar el material y analizar su potencial sensibilidad frente a la acción de los agentes agresivos, que inciden en el desarrollo de la reacción expansiva.

A pesar de existir muchos datos sobre la reactividad de los áridos, permanecen ciertas dudas, en cuanto a si los ensayos actuales evalúan de forma realista la potencialidad de la reacción bajo condiciones reales. A continuación, se proporciona una visión general de los métodos de ensayo que se utilizan mundialmente, bien basados en la experimentación o bien basados en la práctica para determinar la reactividad potencial de expansión en el hormigón.

#### **1.4.3.2.1 Ensayos de áridos**

Swamy (1992) estudió los ensayos para la identificación de los áridos reactivos y su potencial expansión en el hormigón. Hay que señalar que, aunque el ensayo en el laboratorio es la vía más segura para evaluar la potencial reactividad de áridos que se van a utilizar en el hormigón, éstos pueden llegar a ser complejos, confusos y exigen mucho tiempo, pudiendo llegar a no ser concluyentes uniformemente.

Strunge y Chatterji (1991) usaron un método químico para detectar la reactividad álcali-sílice de la arena. En este método, la arena se introduce en una mezcla de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{KCl}$  durante 24 horas. La concentración de  $\text{OH}^-$  se determina mediante una valoración. La diferencia en la concentración de  $\text{OH}^-$  entre las muestras de control y las de ensayos se usa como medida de la reactividad álcali-sílice. Strunge y Chatterji (1991) encontraron en el método una reproductividad bastante alta.

Los ensayos más utilizados pertenecen a la American Society for Testing and Materials (ASTM International). En la Tabla 1.17 se resumen los ensayos ASTM basados en el análisis de los áridos.

**Tabla 1.17.** Ensayos ASTM más empleados basados en el análisis de los áridos

Nombre ensayo	Propiedades	Métodos de ensayo	Duración ensayo	Comentarios
<b>ASTM C 289: Reactividad potencial de un árido</b>	Determinar la cantidad de sílice disuelta y alcalinidad	Las muestras se ponen en contacto con disolución alcalina a 80°C	24 horas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resultados rápidos</li> <li>• Útil para selección inicial de áridos</li> <li>• Fiabilidad pobre</li> <li>• No utilizar en caso de reacción global lenta.</li> </ul>
<b>ASTM C 294: componentes de áridos mineral natural</b>	Dar nomenclatura descriptiva para los minerales naturales más comunes o importantes	Identificación visual	Duración corta (depende del tiempo que se tome el operador)	--
<b>ASTM C 295: examen petrográfico de áridos en el hormigón.</b>	Identificar componentes potencialmente reactivos (pero no todo) en áridos	Identificación visual y mediante microscopio	Duración corta	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede utilizarse junto con otros ensayos de laboratorio</li> <li>• La fiabilidad del ensayo depende de la experiencia y la habilidad del operador</li> </ul>

La ASTM C 289 original se desarrolló basándose en áridos silíceos altamente reactivos. Sin embargo, la creciente aplicación de este método químico llega a la conclusión de que el método original no es aplicable universalmente (Turriziani, 1986). Vivian (1981) sugirió que los áridos que produzcan una disolución de sílice mayor 100 milimoles por litro, de acuerdo con el método de ensayo ASTM C 289, contendrían la suficiente cantidad de material reactivo como para producir la expansión del hormigón. Thaulow et al. (1983) también coincidieron en que este valor era útil para predecir la potencial reactividad de algunas arenas escandinavas. Brandt et al. (1983) sugirieron que aumentando la duración del ensayo de tres a siete días darían valores más representativos. Ciertas fases minerales son conocidas por causar interferencia dando como resultado una mayor cantidad de sílice disuelta. Esto lleva a un diagnóstico falso de la reactividad del árido, por ejemplo, un árido reactivo puede pasar por no reactivo en este ensayo. Por lo tanto, la evaluación de la reactividad de un árido por este método requiere información adicional tal como la petrografía y la composición química de los áridos que están siendo ensayados.

El Comité Alemán para el Hormigón Armado desarrolló un método de ensayo en 1986 para evaluar la reactividad potencial del ópalo y del sílex. En este método, se utilizan fracciones de árido específicas de diferentes tamaños (de 1 a 2 y de 2 a 4 mm)

sumergidas en una solución de 1N NaOH a 90°C durante una hora. Después las fracciones se lavan, se secan y posteriormente se pesan. La pérdida de masa, llamada álcalis solubles, se toma como la medida de la reactividad potencial del árido. Este ensayo de disolución mide esencialmente la reactividad de un árido en un medio alcalino, como la mayor parte de los ensayos químicos para RAS Pero esto no indica como es de expansivo o de nocivo un árido en la estructura del hormigón. Este método no tiene en cuenta la reactividad potencial de los materiales con tamaño menor a 1 mm.

Verbeck et al. (1955) desarrollaron una celda osmótica para estudiar el mecanismo de la expansión producido por la reacción RAS y para identificar los factores que determinan si una reacción expansiva puede ocurrir (Stark, 1983). La celda osmótica usada en este ensayo consiste de dos depósitos; cada uno lleno de solución 1N de NaOH. Los depósitos están separados por una membrana de pasta de cemento con una relación cemento-agua de 0,55. Se coloca una muestra representativa del árido ensayado en la cámara de reacción. Cuando ocurre la reacción RAS la disolución fluye desde la cámara (de izquierda a derecha) creando un flujo positivo a través de la membrana de pasta de cemento. El diferencial, colocado en la parte de arriba de los tubos capilares verticales, situados en la parte superior de la cámara, indica la reactividad del árido. Por ejemplo, cuando el flujo positivo va de 1,5 a 2 mm por día, indica que es un árido nocivo para el hormigón, mientras que un flujo inverso corresponde a áridos no reactivos. Para probar 12 gramos de muestra de un árido se recomienda generalmente un periodo de ensayo de 30 a 40 días, mientras que es suficiente con dos o tres días para áridos altamente reactivos. Según Schmitt et al. (1989) esta técnica es un método rápido para determinar la reactividad de los áridos.

Knudsen (1987) desarrolló otro ensayo químico rápido basado en que una arena reactiva en una disolución alcalina concentrada experimentará una contracción en su volumen, o contracción química, a causa de la disolución de sílice. Éste es un método de ensayo que actualmente se está utilizando en Dinamarca y la precisión de este método de ensayo se ha evaluado mediante un programa de ensayos inter-laboratorio. El método está basado en las especificaciones básicas de la construcción de estructuras de hormigón. Tiene un límite de contracción química de 0,30 mL por kg de arena para que estas arenas sean usadas en el hormigón expuesto a entornos agresivos o moderados.

### ***Petrografía***

Para analizar la inestabilidad de los áridos se realizan una serie de ensayos, principalmente petrográficos (ASTM C294, ASTM C295, RILEM AAR-1), para identificar y caracterizar sus componentes y determinar los posibles mecanismos reactivos, asociados a las nuevas condiciones de la disolución intersticial (molaridad, variaciones de pH, humedad relativa, etc.), que incidirán en la durabilidad del hormigón y las propiedades mecánicas esenciales para las prestaciones exigidas en la ejecución de este tipo de materiales.

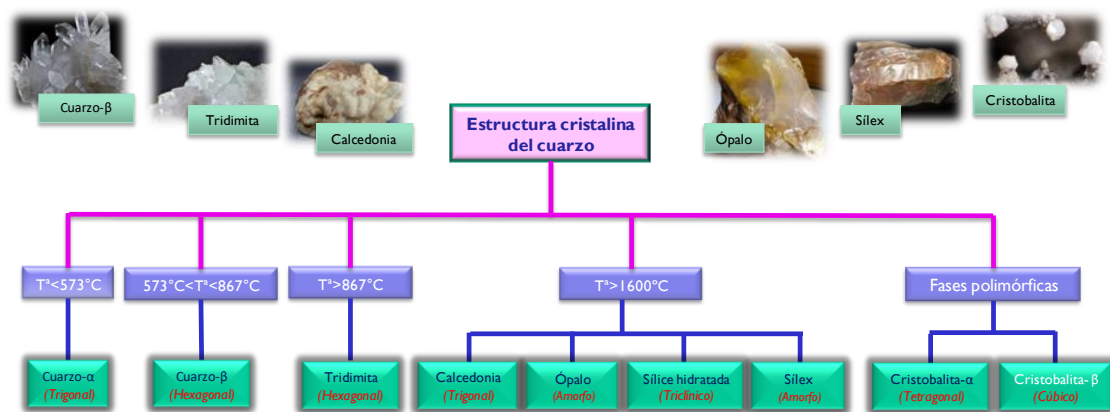
La clase mineral de mayor abundancia es la de los silicatos, además de ser el grupo de mayor importancia geológica por ser petrogénicos, es decir, son los minerales que forman las rocas. Todos los silicatos están compuestos por silicio y oxígeno. Estos

elementos pueden estar acompañados de otros entre los que destacan aluminio, hierro, magnesio o calcio. El cuarzo es uno de los minerales más comunes de la corteza terrestre, y más extendidos, que se presenta en una gran variedad de condiciones geológicas, siendo una de las fases más abundantes en la mayoría de los áridos. Los áridos silíceos son muy utilizados en la fabricación del hormigón, tanto en granulometrías finas como gruesas (Dana, 1863; Fernández, 1996; Bustillo Revuelta, et al., 2001).

Los áridos de naturaleza silícea pueden contener partículas reactivas, tales como cuarzo altamente deformado, feldespatos alterados o presencia de opacos, que favorezcan las reacciones árido-álcalis.

El cuarzo es el polimorfo de sílice predominante en áridos potencialmente reactivos. Es estable en un amplio rango de condiciones. Dichas condiciones bajo las cuales se formó un cuarzo particular se reflejan en sus cualidades, incluido la estructura cristalina y su composición (Broekmans, 2004).

En la Figura 1.14 se muestran las diferentes estructuras cristalinas del cuarzo, según las temperaturas de formación geológica.



**Figura 1.14.** Esquema de las diferentes estructuras cristalinas del cuarzo (Menéndez et al., 2014)

El cuarzo posee una propiedad óptica llamada extinción ondulante, cuando es observado en lámina delgada utilizando microscopía óptica con luz polarizada. Esta propiedad representa el grado de deformación de la red cristalina de cada grano.

En el pasado se realizaron diversas investigaciones relacionadas con el cuarzo, especialmente en el origen (Bailey, et al., 1958), mecánica de la deformación y recuperación (Bailey, et al., 1958; White, 1973), relación de la extinción ondulante para la determinar la procedencia de los sedimentos (Blatt et al., 1963; Conolly, 1965; Nakashiro, 1965; Blatt, 1967; Basu, et al, 1975; Young, 1976), y la posible relación entre la extinción ondulante y la edad del tipo de roca (De Hills et al., 1964; Smith, 1997).

La extinción ondulante resulta de la deformación interna de cada grano de cuarzo, generándose diferentes zonas internas con orientaciones diferentes. Los límites entre las

diferentes áreas de deformación son zonas de alta densidad de dislocación. Este desajuste estructural implica que existe más energía interna presente y por lo tanto que el cuarzo es químicamente más reactivo. El grado de extinción del cuarzo es función de los diferentes procesos de formación de la roca en la que se encuentra contenido (Smith, 1997).

El desarrollo de subgranos contribuirá aún más a una mayor reactividad, debido a la alta densidad de dislocación asociada con los límites de subgranos de los cristales de cuarzo deformados (Wigum, 1995).

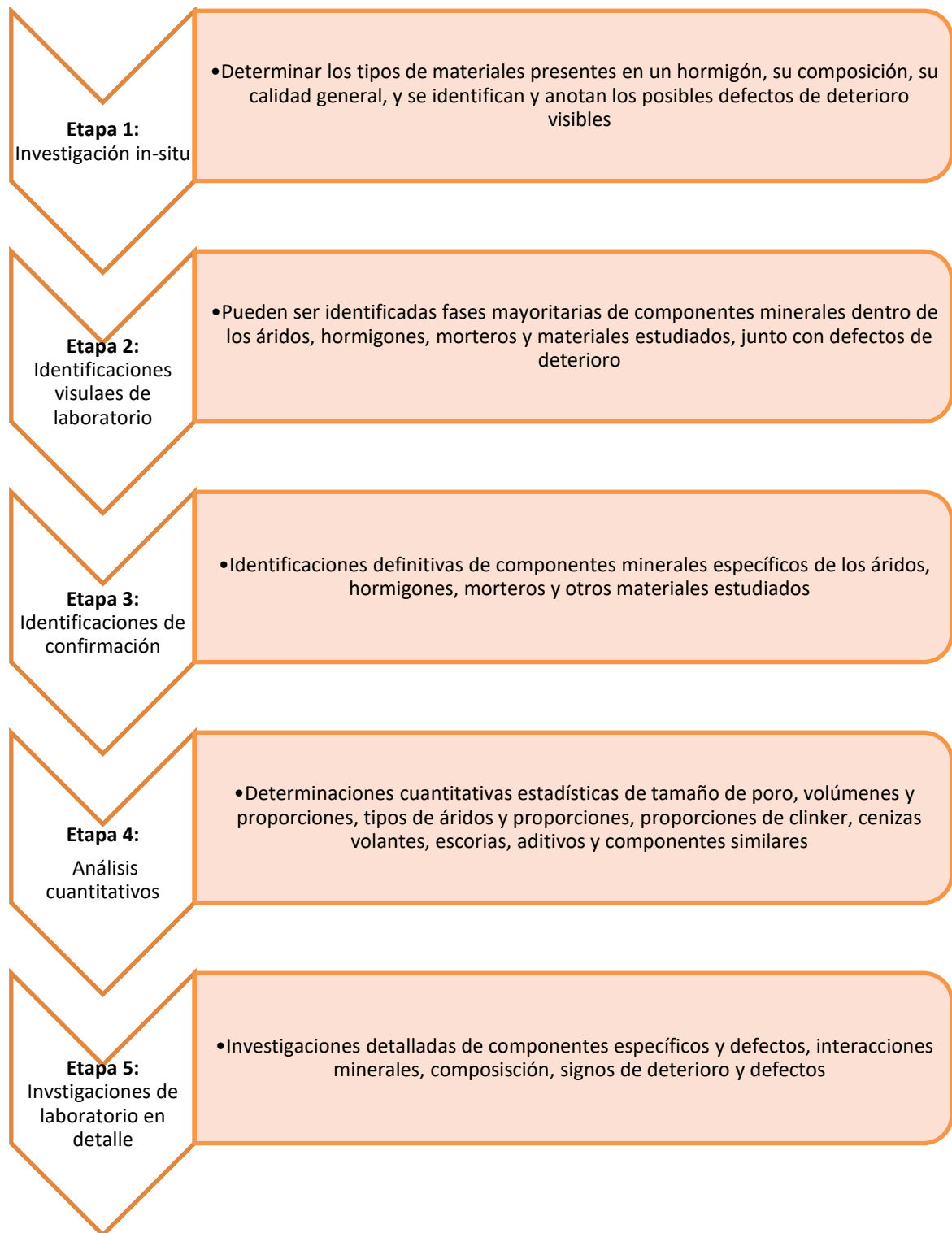
En cuanto a la identificación de los componentes reactivos de los áridos, se describieron procedimientos para reconocer estos componentes (Kammer y Carlson, 1941; Mather, 1948; Brown, 1955; Diamond, 1975, 1976). Se pueden obtener recomendaciones acerca de las cantidades aceptables de minerales reactivos, determinadas mediante análisis petrográficos (Mather, 1948; Mielenz, 1958; US Army Corps of Engineers, 1985). Estos procedimientos se aplican principalmente para los componentes reactivos más estudiados y en consecuencia mejor conocidos (ACI 201.2R-01).

Las rocas y minerales reactivos que se han encontrado con mayor frecuencia durante los últimos años parecen tener mayores proporciones pésimas y son más difíciles de reconocer mediante análisis petrográficos. El cuarzo altamente deformado con lamelas de deformación parece ser característico de las rocas que contienen cuarzo reactivo. Las micas de grano relativamente grueso también han sido consideradas componentes reactivos (Duncan et al., 1973a,b); las micas de grano fino son reactivas en las argilitas (Dolar-Mantuani, 1969).

Los estudios y análisis petrográficos con diferentes especies de SiO<sub>2</sub> que relacionan la reactividad del cuarzo con el estado reticular, han sido abordados por Dolar-Mantuani (1981), Grattan-Bellew (1986) y Sims et al. (1990), si bien desde un punto de vista cualitativo y solamente por microscopía óptica, basándose sus medidas únicamente en los ángulos de extinción ondulante del cuarzo y sin abordar el problema cuantitativo desde las superficies frontera, o bordes internos, que son los que aportarían los elementos de nucleación de la reacción (Menéndez et al., 2014).

A partir del comportamiento petrográfico del cuarzo en microscopía óptica con luz polarizada, con sus colores de interferencia y texturas características, y utilizando características ópticas como la extinción ondulante de los cuarzoes deformados, se deduce el perímetro externo de grano y los perímetros internos de contacto entre diferentes zonas de deformación dentro de ese mismo grano, mediante el tratamiento digital de imágenes. La relación de perímetros dará un índice de reactividad de esas partículas, indicando que a mayor deformación interna, mayor será la potencial reactividad de esas partículas de árido (Menéndez et al., 2014, 2016a).

En la Figura 1.15 se observa un diagrama esquemático que ilustra de forma general las etapas de las investigaciones petrográficas, cuya complejidad depende de la información y detalle que requiera la investigación (Poole et al., 2015).



**Figura 1.15.** Esquema ilustrativo de las etapas de las investigaciones petrográficas (Poole et al., 2015)

### ***Extracción de álcalis desde los áridos***

La aparición y el desarrollo de la reacción árido-álcali y especialmente la reacción álcali-sílice se asocia principalmente con la presencia de álcalis en el cemento, sin embargo

también otros componentes pueden aportar álcalis. La presencia de estos álcalis suplementarios incide en el desarrollo de la reacción árido-álcali.

Distintos áridos pueden producir la lixiviación de álcalis al medio. Según Wang et al. (1991, 2004), Van Aardt et al. (1997), Bérubé et al. (2000, 2002a) y Constantiner et al. (2003) se ha constatado la lixiviación de álcalis a partir de feldespatos. Así mismo, Wang et al. (1991, 2008) y Bérubé et al. (2002a) indican que se produce lixiviación de álcalis en micas. Si bien, según Grattan-Bellew et al. (1980), Wang et al. (1991) y Bérubé et al. (2002a) solo hay evidencias indirectas de la lixiviación de álcalis a partir de los áridos en el hormigón para que produzca el aumento de la reacción árido-álcali en hormigones reales. No obstante, según Gillot et al. (1994) y Shayan (2004) constatan la evidencia directa de daño por reacción árido-álcali en hormigón, debido a la lixiviación de álcalis a partir de feldespatos, asociado con la presencia de dawsonita y nefelina. También, Wang et al. (1991) indica que los feldespatos sódicos y potásicos presentes en la alaskita pueden inducir la expansión y la formación de productos de reacción árido-álcali, concluyendo que los feldespatos pueden producir un incremento de expansión en el hormigón, especialmente cuando se utilizan cementos con bajo contenido en álcalis, debido a la incorporación de álcalis a la fase porosa. Por su parte, Durand (2000) observa que la presencia de áridos con feldespatos potásicos contribuye a la formación de productos de reacción álcali-sílice.

Según Wang et al. (1991) y Bérubé et al. (2004) es difícil que se produzca la descomposición de los feldespatos en disoluciones de KOH, NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en exceso. En estos casos el incremento de álcalis en la disolución o en la fase porosa estaría relacionado con el intercambio iónico del Na y del K con el Ca. Además, parte de los álcalis lixiviados se incorporan a los productos de reacción, si bien el tipo de los productos formados dependen de la composición de la disolución y de la cantidad de Ca (Chatterji, 1989). De acuerdo con sus resultados, los feldespatos Na de la alaskita son estables en disoluciones alcalinas de K (0,5 N) y saturada de Ca. Por su parte, los feldespatos K en esta misma disolución producen la disminución del Al y el Si y generan la formación de productos de reacción.

No obstante, distintos autores son críticos con relación a la incidencia de los álcalis lixiviados de los áridos en el desarrollo de la reacción álcali-sílice. Wang et al. (1991) y Mingshu (2004) plantean la necesidad de considerar la eficacia de los álcalis liberados por los áridos con relación a los liberados por el cemento. Los álcalis liberados por el cemento se producen en unas condiciones de elevada presencia de CaO por lo que el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{K}^+$  no se fijan. Mientras que Mingshu (2004) indica que en el caso del feldespato potásico se libera K, pero queda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Estos óxidos ácidos necesitan combinarse bien con CaO o bien con  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  para formar productos de alta basicidad. En cuanto a las variaciones que se producen en la disolución de la fase porosa del hormigón, Bérubé et al. (2002b) y Constantiner et al. (2003) indican que la liberación de álcalis por parte de los áridos contribuye al aumento de los iones  $\text{OH}^-$  y del pH en ésta. Sin embargo, la mayor contribución de álcalis a la fase porosa se produce por el aporte del cemento, si bien este aporte de álcalis depende del tipo de cemento utilizado.

Por su parte, Wang et al. (1991) utiliza un método acelerado, ensayando los áridos a 150°C durante 24 horas con disoluciones de extracción saturadas en calcio con exceso, 0,7 N de NaOH saturadas en calcio y 0,7 N de KOH saturadas en calcio.

Menéndez et al. (2011) utiliza disoluciones que simulan el pH de la fase porosa del hormigón, con distintas proporciones de sodio, potasio y calcio, ensayando áridos graníticos durante 28 días a 20°C y 40°C. Estas disoluciones tienen una alta concentración alcalina, con un pH similar al de la fase acuosa del hormigón. Unas disoluciones corresponden a disoluciones compuestas por un solo catión: sodio, potasio y calcio, respectivamente. Por su parte, otra de las disoluciones corresponde a la mezcla de los tres cationes anteriores, sodio, potasio y calcio, simulando la concentración de la fase acuosa del hormigón propuesta por Longuet (1973).

Según Shi (2004) la extracción de potasio y sodio solo con NaOH o KOH es debida principalmente a procesos de intercambio iónico y no hay un cambio en el balance de iones con relación al estado inicial. No obstante, según Bérubé et al. (2004) cuando hay una ausencia total de calcio en la disolución se consumen los iones OH<sup>-</sup> y desciende el pH y se extraen aniones de los áridos, siempre que no haya saturación de iones. Sin embargo, en los hormigones la portlandita puede aportar iones OH<sup>-</sup> con el fin de restablecer el equilibrio con los cationes en la disolución porosa. Para evitar el descenso del pH y el consumo de iones OH<sup>-</sup> es necesario utilizar en las disoluciones de extracción un exceso de hidróxido cálcico para suministrar estos iones OH<sup>-</sup> (Van Aardt et al., 1977; Stark, 1978). Por su parte, Wang et al. (1991) indica que la máxima extracción de álcalis se produce con disoluciones saturadas y con exceso de calcio. Menéndez et al. (2011) comprueba que las disoluciones saturadas en Ca(OH)<sub>2</sub> y las que simulan la fase porosa son las más eficaces para producir la extracción de álcalis en áridos de tipo granítico.

No obstante, además de la extracción de álcalis en los áridos, puede producirse la formación de productos de reacción árido-álcali en los áridos sometidos a ensayo, especialmente en ensayos de duración relativamente largo (Constantiner et al., 2003; Menéndez et al., 2011). También, Wang et al. (1991) indica que la formación de productos de reacción puede producirse en ensayos realizados con bajas relaciones líquido:sólido, debido a que no hay suficientes iones disponibles en disolución y se produce una precipitación de los productos reacción.

También se ha demostrado que los áridos de granito con feldespatos alcalinos pueden liberar álcalis en contacto con disoluciones con un factor de pH elevado, como sucede en el hormigón. Esta lixiviación de álcalis aumenta el riesgo de de reacción, observando la formación de productos de reacción en las interfaces de los feldespatos con la pasta de cemento (Menéndez, et al., 2016b).

Para evaluar la contribución potencial de los álcalis de los áridos al hormigón se plantean diferentes métodos de ensayo, con el fin de extraer y cuantificar los álcalis de los áridos. Van Aardt et al. (1977) analiza distintos métodos de ensayos propuestos por Stark et al. (1986), Kawamura et al. (1989), LCPC (1993) y Yujiang et al. (2008). Estos métodos de ensayo utilizan distintos tipos de disoluciones de extracción basadas en la utilización de disoluciones saturadas en calcio (Stark et al., 1986; Kawamura et al., 1989; LCPC, 1993) y

en disoluciones de hidróxido cálcico con exceso de éste (Yujiang et al., 2008), además Kawamura et al. (1989) utiliza agua destilada para la evaluación de los áridos. En las Tablas 1.18 a 1.22 se detallan los diferentes parámetros que gobiernan la extracción de álcalis en los métodos propuestos por Stark et al. (1986), Kawamura et al. (1989), LCPC, (1993) y Yujiang et al. (2008).

**Tabla 1.18.** Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Stark et al. (1986)

Tª (°C)	Edad (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón <sup>e</sup>
38°C	7-90 días	25 ml de cal saturada	5 g, <80 mm	5:1	Si	--	3 feldespatos 3 arenas 3 gravas 1 andesita	0,31-1,99	5,55 a 36,8
80°C	28 días	25 ml de cal saturada	5 g, <80 mm	5:1	No	--	3 feldespatos 3 arenas 3 gravas 1 andesita	0,83-5,03	15,4 a 93,1
80°C	28 días	25 ml de agua destilada	5 g, <80 mm	5:1	No	--	3 feldespatos 3 arenas 3 gravas 1 andesita	0,03-0,13	0,56 a 2,41
38°C	7-180 días	500 ml de saturada de cal	675 g, 0,15-5 mm (clasificación C 227)	5:1	Si	--	3 feldespatos 3 arenas 3 gravas 1 andesita	0,07	1,3

**Tabla 1.19.** Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Kawamura et al. (1989)

Tª (°C)	Edad (días)	Disolución	Granulom. árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
40°C	1-180 días	200 ml saturada de cal	100 g, 0,15 - 5 mm (clasificación C 227)	2:1	No	--	2 andesitas	0,02 y 0,07	0,37 y 1,30

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1.850 kg/m<sup>3</sup>

**Tabla 1.20.** Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por LCPC (1993)

Tª (°C)	Edad (día)	Disolución	Granulom. árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
100 °C (ebu)	0,3 días (7 horas)	20 g de cal en 300 ml de agua destilada (cal saturada +exceso cal)	500 g, tal como se usa en el hormigón (pero <20 mm)	1,6:1	No	--	8 áridos diferentes	0,009-0,21	

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1.850 kg/m<sup>3</sup>

**Tabla 1.21.** Resultados obtenidos en el método de extracción de álcalis propuesto por LCPC (1993)

Árido	Disolución de cal saturada (LCPC) <sup>a</sup>			
	Total Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (% de árido)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> soluble		
		% del árido	% del total de álcalis	Kg/m <sup>3</sup> hormigón *
Basalto	4,54	0,210	4,80	3,89
Granito	6,52	0,020	0,30	0,37
Riolita	5,5	0,036	0,64	0,67
Gneiss granítico	7,02	0,100	1,42	1,85
Anfibolita	3,67	0,020	0,50	0,37
Caliza silíceas	0,42	0,009	2,10	0,17
Caliza pura	0,036	0,0014	3,80	0,03
Cuarcita	0,35	0,0085	1,80	0,16
Promedio	3,51	0,051	1,92	0,94

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

**Tabla 1.22.** Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Yuijiang et al. (2008)

T <sup>a</sup> (°C)	Edad (días)	Disolución	Granulom. árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
150 °C	24H a 150°C+24H a 20°C	Ca(OH) <sub>2</sub> sat	0,15-0,65 mm	1:1 1:0,5	No	--	Nefelina Sienita Alaskita	0,019 0,015	0,118 0,093
	24H a 150°C+24H a 20°C	0,7M NaOH+Ca(OH) <sub>2</sub> sat	0,15-0,65 mm	1:1 1:0,5	No	--	Nefelina Sienita Alaskita	-,034 -0,036	-0,211 -0,223
	24H a 150°C+24H a 20°C	0,7M KOH+Ca(OH) <sub>2</sub> sat	0,15-0,65 mm	1:1 1:0,5	No	--	Nefelina Sienita Alaskita	0,015 -0,003	0,093 -0,019

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

Por su parte, Van Aardt et al. (1977) propone un método de ensayo basado en la utilización de disoluciones con álcalis, además de con calcio; utilizando para el ensayo distintos medios, como agua destilada, disolución saturada de hidróxido cálcico con exceso de éste, 0,7N de NaOH y 0,7N de KOH. En la Tabla 1.23 se detallan los diferentes parámetros que gobiernan la extracción de álcalis del método propuesto por Van Aardt et al. (1977).

**Tabla 1.23.** Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Van Aardt et al. (1977)

T <sup>a</sup> (°C)	Edades (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón <sup>e</sup>
39°C	250días	0,5 g de cal en 25 ml de agua (cal saturada +exceso de cal)	0,5 g en polvo	50:1	No	--	6 feldespatos 2 arcillas	0,01- 2,32	0,19 a 42,9

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

Ouali (1997) utiliza disoluciones alcalinas 0,7M de NaOH y 0,7M KOH. En la Tabla 1.24 se detallan los diferentes parámetros que gobiernan la extracción de álcalis del método propuesto por Ouali (1997). En la Tabla 1.25 se detallan los resultados obtenidos en siete áridos diferentes, por el método propuesto por (Ouali, 1997).

**Tabla 1.24.** Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por Ouali (1997)

Tª (°C)	Edad (días)	Disoluc.	Granul. árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
60°C	<42 días (1000h)	500ml; 0,7M NaOH	120gr;0,08-0,63mm	4,2:1	No	--	7 áridos diferentes	0,008 a	
60°C	<42 días (1000h)	500ml; 0,7M KOH	120gr;0,08-0,63mm	4,2:1	No	--	7 áridos diferentes	0,47	

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1.850 kg/m<sup>3</sup>

**Tabla 1.25.** Resultados obtenidos para cada árido a partir del método de extracción de álcalis propuesto por Ouali (1997).

Árido	Disoluciones alcalinas (Ouali)			
	Total Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (% de árido)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> soluble		
		% del árido	% del total de álcalis	Kg/m <sup>3</sup> hormigón *
Basalto	4,46	0,47	10,50	8,70
Granito	7	0,038	0,54	0,70
Riolita	5,92	0,041	0,69	0,76
Gneiss granítico	6,98	0,058	0,83	1,07
Anfibolita	3,37	0,03	0,89	0,56
Caliza silíceas	0,84	0,014	1,60	0,26
Caliza pura	-	-	-	-
Cuarcita	0,9	0,008	0,80	0,15
Promedio	4,21	0,094	2,26	1,74

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

Bérubé et al. (2002c) utiliza como disolución agua destilada a 100°C durante 1 día. En la Tabla 1.26 se detallan los diferentes parámetros que gobiernan la extracción de álcalis del método propuesto por Bérubé et al. (2002c). En la Tabla 1.27 se detallan los resultados obtenidos en diecisiete áridos diferentes, por el método propuesto por Bérubé et al. (2002c).

**Tabla 1.26.** Métodos de extracción de álcalis y resultados (Bérubé et al., 2002c).

Tª (°C)	Edad (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
100°C (10min.) 23°C(24h)	1día	100 ml de agua destilada	10 g, <80µm	10:1	--	--	17 áridos	0,009-0,129	0,09-1,62

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

**Tabla 1.27.** Resultados para cada árido a partir del método de extracción de álcalis propuesto por Bérubé et al. (2002c)

Áridos	Álcalis soluble							
	Contenido total árido			Contenido agua soluble <sup>2</sup>			Kg/m <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> máximo	
	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (%)	Grueso o fino <sup>3</sup>	Grueso+fino <sup>4</sup>
Fonolita	9,09	4,88	12,3	0,119	0,015	0,129	1,36	1,62

**Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica**

Áridos	Álcalis soluble							
	Contenido total árido			Contenido agua soluble <sup>2</sup>			Kg/m <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> máximo	
	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (%)	Grueso o fino <sup>3</sup>	Grueso+fino <sup>4</sup>
Granito	3,5	4,83	6,68	0,018	0,043	0,046	0,48	0,74
Toba riolítica	5,25	1,7	6,37	0,024	0,033	0,046	0,48	0,74
Arena granítica	2,85	3,65	5,25	0,019	0,028	0,037	0,26	--
Diorita	4,49	1,13	5,23	0,02	0,02	0,033	0,34	0,60
Gneiss granítico	3,57	2,01	4,89	0,023	0,03	0,042	0,44	0,70
Andesita	4,47	0,12	4,55	0,042	0,015	0,051	0,54	0,80
Grava lítica (Sudbury)	3,01	2,03	4,35	0,025	0,037	0,049	0,51	0,77
Grauvaca	2,33	2,6	4,04	0,015	0,032	0,035	0,37	0,63
Esquisto	0,98	3,41	3,22	0,015	0,087	0,072	0,76	1,02
Dolomia (Beekmantown)	0,04	2,62	1,76	0,016	0,028	0,034	0,36	0,62
Caliza dolomítica (Kingston)	0,06	0,3	0,26	0,012	0,043	0,04	0,42	0,68
Caliza silicea (Trenton)	0,11	0,24	0,27	0,009	0,012	0,017	0,18	0,44
Caliza pura (Trenton)	<0,10	0,09	<0,16	0,016	0,015	0,026	0,27	0,53
Caliza silicea (Spratt)	0,04	0,08	0,09	0,013	0,011	0,021	0,22	0,47
Arenisca silicea (Potsdam)	<0,01	<0,05	<0,04	0,011	0,017	0,022	0,23	0,49
Cuarcita	<0,01	<0,05	<0,04	0,006	0,004	0,009	0,09	0,35
Valor Promedio	--	--	--	0,024	0,028	0,042	0,43	0,70

<sup>2</sup> Moliendo a <160µm

<sup>3</sup> Basado en contenidos de árido de 1050 kg/m<sup>3</sup> para árido grueso o 700 kg/m<sup>3</sup> para la arena granítica

<sup>4</sup> Basado en contenidos de árido de 1050 kg/m<sup>3</sup> para árido grueso más 700 kg/m<sup>3</sup> para la arena granítica

Bérubé et al. (2002d) utiliza diferentes disoluciones (agua destilada, saturada de cal, 0,7N NaOH, 0,7N KOH) a 38°C y 578 días de ensayo. En la Tabla 1.28 se detallan los parámetros de los métodos aplicados por Bérubé et al. (2002d), y en la Tabla 1.29 se desarrollan los resultados obtenidos para los 17 áridos ensayados.

**Tabla 1.28.** Métodos de extracción de álcalis y resultados (Bérubé et al., 2002d).

T <sup>a</sup> (°C)	Edad (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
38°C	7 días	40 ml de agua destilada	40 g, 1,25-5 mm	1:1	Si	Si	17 áridos	0,001-0,151	0,01-2,78
	28 días								
	112 días								
	335 días								
38°C	7 días	40 ml saturada cal + exceso cal	40 g, 1,25-5 mm	1:1	Si	Si	17 áridos	0,002-0,11	0,03-2,03
	28 días								
	112 días								
	335 días								
38°C	7 días	40 ml 0,7N NaOH	40 g, 1,25-5 mm	1:1	Si	Si	17 áridos	0,003-0,68	0,06-12,66
	28 días								
	112 días								
	335 días								
38°C	7 días	40 ml 0,7 N KOH	40 g, 1,25-5 mm	1:1	Si	Si	17 áridos	0,003-0,68	0,06-12,66
	28 días								
	112 días								
	335 días								

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

Tabla 1.29. Resultados a 578 días para cada árido a partir de los métodos de extracción de álcalis propuestos por Bérubé et al. (2002d).

Áridos	Álcalis soluble										
	Agua pura			Disolución de cal			Disoluciones alcalinas			Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> máximo	
	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%) <sup>b</sup>	K <sub>2</sub> O (%) <sup>b</sup>	Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub> (%)	% Total <sup>c</sup>	Kg/m <sup>3</sup> d
Fonolita	0,130	0,031	0,151	0,100	0,015	0,110	0,560	0,189	0,684	5,56	12,65
Granito	0,024	0,045	0,053	0,026	0,084	0,081	0,059	0,192	0,185	2,77	3,43
Toba riolítica <sup>e</sup>	0,053	0,010	0,059	0,065	0,018	0,077	>0,053	>0,022	>0,067	>1,24	>1,47
Arena granítica	0,013	0,022	0,028	0,019	0,016	0,030	0,010	0,031	0,030	0,75	0,73
Diorita	0,028	0,006	0,032	0,038	0,023	0,053	0,136	0,065	0,179	3,42	3,31
Gneiss granítico	0,021	0,022	0,036	0,027	0,038	0,052	0,076	0,095	0,139	2,84	2,57
Andesita	0,047	0,001	0,048	0,056	0,001	0,057	0,101	0,002	0,102	2,25	1,89
Grava lítica (Sudbury) <sup>f</sup>	0,033	0,006	0,036	0,042	0,014	0,052	0,146	>0,032	>0,166	>3,83	>3,08
Grauvaca	>0,026	0,015	>0,036	0,025	0,012	0,033	0,108	>0,055	>0,145	>3,58	>2,68
Esquisto <sup>e</sup>	0,044	0,026	0,061	0,036	0,022	0,050	0,034	0,020	0,047	1,88	1,12
Dolomía (Beekmantown) <sup>f</sup>	0,004	0,056	0,041	0,004	0,085	0,060	0,008	0,184	0,129	7,33	2,39
Caliza dolomítica (Kingston) <sup>e</sup>	0,004	0,010	0,011	0,007	0,016	0,017	0,018	0,059	0,057	21,98	1,05
Caliza silícea (Trenton) <sup>§</sup>	0,009	0,003	0,010	0,012	0,002	0,013	0,011	0,003	0,013	5,00	0,25
Caliza pura (Trenton)	0,003	0,003	0,005	0,013	0,010	0,019	0,007	0,015	0,017	14,41	0,42
Caliza silícea (Spratt) <sup>e</sup>	0,003	0,003	0,005	0,003	0,003	0,004	0,006	0,005	0,009	9,24	0,16
Arenisca silícea (Potsdam) <sup>§</sup>	0,001	0,008	0,007	0,001	0,006	0,005	>0,002	>0,014	>0,011	>25,60	>0,20
Cuarcita	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	>0,002	>0,002	>0,004	>8,05	>0,06
Valor Promedio	0,026	0,016	0,036	0,028	0,022	0,042	0,079	0,058	0,117	>7,04	>2,20

<sup>a</sup> Contribución máxima de Na<sub>2</sub>O+ Contribución máxima de K<sub>2</sub>O en agua, disolución de cal o disoluciones alcalinas, correspondiendo la mayoría a disoluciones alcalinas

<sup>b</sup> Contribución de Na<sub>2</sub>O medido en 0,7 N KOH y contribución de K<sub>2</sub>O medido en 0,7 N NaOH. El signo > indica que los análisis no se llevaron a cabo después de 11 meses (Grauvaca y cuarcita) y en ocasiones incluso después de 4 meses, debido a la precipitación de gel de sílice cuando se acidificaron las muestras.

<sup>c</sup> Porcentaje total de álcalis (Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub>) en el árido

<sup>d</sup> Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

<sup>e</sup> Árido con alta reactividad, excepto para la caliza dolomítica (Reactividad álcali-carbonato)

<sup>f</sup> Árido de reactividad lenta

<sup>§</sup> Árido con reactividad moderada

French (1992) utiliza agua y 10% HNO<sub>3</sub> como disoluciones de ensayo, utilizando los parámetros detallados en la Tabla 1.30.

Tabla 1.30. Método de extracción de álcalis y resultados (French, 1992).

T <sup>a</sup> (°C)	Edades (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
23°C	3 días	100ml; Agua	5 g, 0,05-0,15 mm	20:1	Si	--	3 áridos	0,008 a 0,021	0,14 a 0,39
23°C	3 días	100ml; HNO <sub>3</sub> 10%	5 g, 0,05-0,15 mm	20:1	Si	--	3 áridos	0,027 a 0,066	0,49 a 1,19

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

St-John et al. (1992) utiliza 1M HNO<sub>3</sub> y 0,2M NH<sub>4</sub>-EDTA como disoluciones de ensayo, utilizando los parámetros detallados en la Tabla 1.31.

**Tabla 1.31.** Método de extracción de álcalis y resultados (St-John et al., 1992).

Tª (°C)	Edades (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón <sup>e</sup>
23°C	0,04días (1hora)	35ml; 1M HNO <sub>3</sub>	0,25 g, 0,05-0,15 mm	200:1	Si	--	1 árido	2,482	45,9
23°C	0,04días (1hora)	35ml; 0,2M NH <sub>4</sub> -EDTA	0,25 g, 0,05-0,15 mm	200:1	Si	--	1 árido	0,015	0,28

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

Locati et al. (2010) utiliza 1M NaOH y 1M KOH como disoluciones de ensayo, utilizando los parámetros detallados en la Tabla 1.32, y resultados en la Tabla 1.33.

**Tabla 1.32.** Método de extracción de álcalis y resultados (Locati et al., 2010).

Tª (°C)	Edades (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón <sup>e</sup>
80°C	1día	1N NaOH	25g;0,15-0,3 mm	2:1	No	No	3 granitos	Ver tabla 1.33	
80°C	1día	1N KOH	25g;0,15-0,3 mm	2:1	No	No	3 granitos		

**Tabla 1.33.** Resultados para cada árido a partir de los métodos de extracción de álcalis propuestos por Locati et al. (2010).

Árido	Contenido total árido			Lixiviado		
	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (mg/l)	K <sub>2</sub> O (mg/l)	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%)
LSR1 (Feldespatos)	2,54	12,84	9,96	8,47	7,93	0,014
FB (Feldespatos)	3,32	11,64	10,05	9,43	10,50	0,016
LSR3 (Feldespatos)	10,30	0,29	10,47	7,82	1,57	0,009
AN (Feldespatos)	5,23	0,71	5,64	13,75	3,90	0,016

Lu et al. (2006) utiliza agua destilada y agua saturada de cal como disoluciones de ensayo, utilizando los parámetros detallados en la Tabla 1.34, y obteniendo los resultados de la Tabla 1.35.

**Tabla 1.34.** Método de extracción de álcalis y resultados (Lu et al., 2006).

Tª (°C)	Edades (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón
20°C	3días	50ml; Agua destilada	25g; 10-12mm	2:1	No	No	Feldespatos, granito y gneiss	Ver tabla 1.35	
40°C	7días		25g; 5-10mm						
60°C	14días		25g; 1.25-5mm						
80°C	21días		25g; 0.63-1.25mm						
	28días		25g; 0.15-0.63mm						

**Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica**

Tª (°C)	Edades (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón
			25g; 0.08-0.15mm						
20°C 40°C 60°C 80°C	3días 7días 14días 21días 28días	50ml; Agua saturada de cal	25g; 10-12mm	2:1	No	No	Feldespatos, granito y gneiss	Ver tabla 1.35	
			25g; 5-10mm						
			25g; 1.25-5mm						
			25g; 0.63-1.25mm						
			25g; 0.15-0.63mm						
			25g; 0.08-0.15mm						

**Tabla 1.35.** Resultados obtenidos para cada árido a partir de los métodos de extracción de álcalis propuestos por Lu et al. (2006).

Álcalis liberados a 80° C (% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> del total en árido)												
Árido	Tamaño (mm)	Tiempo en H <sub>2</sub> O (días)					Tiempo en disolución super-saturada Ca(OH) <sub>2</sub> (días)					
		3	7	14	21	28	3	7	14	21	28	56
Granito	10-12	0,018	0,023	0,025	0,028	0,033	0,026	0,037	0,041	0,047	0,059	0,097
	5-10	0,021	0,026	0,029	0,032	0,037	0,029	0,041	0,049	0,055	0,067	0,120
	1.25-5	0,028	0,035	0,039	0,046	0,051	0,04	0,055	0,064	0,079	0,091	0,170
	0.63-1.25	0,039	0,045	0,056	0,063	0,082	0,06	0,072	0,084	0,092	0,126	0,237
	0.15-0.63	0,064	0,074	0,081	0,101	0,107	0,107	0,118	0,133	0,154	0,185	0,359
	0.08-0.15	0,128	0,143	0,153	0,177	0,191	0,232	0,254	0,307	0,37	0,457	0,829
Gneiss	10-12	0,033	0,043	0,059	0,071	0,084	0,07	0,091	0,126	0,144	0,225	0,423
	5-10	0,041	0,069	0,101	0,128	0,200	0,091	0,148	0,189	0,262	0,383	0,763
	1.25-5	0,069	0,137	0,192	0,25	0,304	0,217	0,314	0,368	0,450	0,529	0,955
	0.63-1.25	0,118	0,184	0,266	0,334	0,382	0,313	0,440	0,486	0,56	0,735	1,192
	0.15-0.63	0,168	0,302	0,369	0,404	0,567	0,438	0,572	0,647	0,747	0,989	1,648
	0.08-0.15	0,386	0,461	0,557	0,643	0,897	0,874	1,040	1,112	1,322	1,663	2,889
Feldespatos K	10-12	0,01	0,012	0,014	0,016	0,018	0,043	0,056	0,067	0,079	0,091	0,165
	5-10	0,011	0,014	0,016	0,018	0,022	0,054	0,064	0,077	0,093	0,112	0,198
	1.25-5	0,012	0,016	0,021	0,025	0,028	0,061	0,078	0,098	0,114	0,134	0,252
	0.63-1.25	0,014	0,02	0,025	0,029	0,035	0,079	0,104	0,128	0,148	0,191	0,353
	0.15-0.63	0,022	0,028	0,032	0,036	0,048	0,108	0,138	0,161	0,195	0,246	0,417
	0.08-0.15	0,046	0,061	0,072	0,083	0,095	0,25	0,302	0,370	0,424	0,519	0,981

Menéndez et al. (2016b) aplican diferentes métodos de extracción de álcalis, variando temperaturas, edades de ensayo, disoluciones, tamaños de áridos y relaciones líquido:sólido según la Tabla 1.36, obteniendo los resultados detallados en la misma.

**Tabla 1.36.** Método de extracción de álcalis y resultados (Menéndez et al., 2016b).

Método	Tª (°C)	Edades	Disolución	Árido	Relac. líq:sól	Agitac	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
1 (Menéndez et al., 2011, 2012)	20°C	48 horas	Agua ultrapura	<500µm	2:1	No	No	Granito	0,008	0,144
2 (Menéndez et al., 2011, 2012)	20°C y 40°C	28 días	D1 → 1N NaOH D2 → 1N KOH D3 → Ca(OH) <sub>2</sub> Sat. D4 → 0,2N NaOH + Ca(OH) <sub>2</sub> Sat. D5 → 0,5N KOH + Ca(OH) <sub>2</sub> Sat. D6 → 0,1N NaOH + 0,6N KOH + Ca(OH) <sub>2</sub> Sat.	315µm <árido> 160µm	3:1	No	No	Granito	-0,047 a 0,141	-0,846 a 2,538

**Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica**

Método	Tª (°C)	Edades	Disolución	Árido	Relac. líq:sól	Agitac	Reposición disolución	Árido ensayado	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón*
3 (Yujiang, W., 2008)	150° C	24 horas	R1 → Sat Ca(OH) <sub>2</sub> R2 → 0,7N NaOH R3 → 0,7N KOH R4 → 0,7N NaOH + Ca(OH) <sub>2</sub> R5 → 0,7N KOH + Ca(OH) <sub>2</sub>	315µm <árido> 160 µm	1:1	No	No	Granito	0 a 0,043	0 a 0,774
4 (Bérubé et al., 2012)	100° C (10 min)	24 horas	Agua destilada	<80µm	10:1	No	No	Granito	0,042	0,756
5	100° C	1/2 hora	Agua ultrapura	<160µm	2:1	No	No	Granito	0,005	0,09
6 (AAR-8)	38°C y 60°C	0/2/6/13/26/52 semanas	0,7M NaOH + exceso Ca(OH) <sub>2</sub> 0,7M KOH + exceso Ca(OH) <sub>2</sub>	<125µm (10%) 125µm - 250µm (15%) 250µm - 500µm (25%) 500µm - 1mm (20%) 1mm - 2mm (20%) 2mm - 4mm (20%)	4:1	Si	No	Granito	0 a 0,283	0 a 6,12

\*Basado en un contenido total de áridos en el hormigón de 1850 kg/m<sup>3</sup>

RILEM está desarrollando un ensayo estandarizado, AAR-8, para determinar los álcalis liberables del hormigón (Sims et al., 2012). Actualmente en el desarrollo del ensayo se están utilizando los parámetros detallados en la Tabla 1.37.

**Tabla 1.37.** Parámetros característicos del método de extracción de álcalis propuesto por AAR-8 (Sims et al., 2012).

Tª (°C)	Edades (días)	Disolución	Árido	Relación líquido:sólido	Agitación	Reposición disolución	Árido	% Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	Kg Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> /m <sup>3</sup> hormigón
38°C y 60°C	0/2/6/13/26/52 semanas	0,7M NaOH + exceso Ca(OH) <sub>2</sub> 0,7M KOH + exceso Ca(OH) <sub>2</sub>	<125µm (10%) 125µm - 250µm (15%) 250µm - 500µm (25%) 500µm - 1mm (20%) 1mm - 2mm (20%) 2mm - 4mm (20%)	4:1	Si	No	--	--	--

Los principales parámetros utilizados para evaluar la extracción potencial de álcalis de los áridos son la temperatura, la duración del ensayo, el tipo y concentración de disoluciones de extracción, relación líquido: sólido, tamaño de partícula y granulometría, tamaño de la muestra, la agitación de la muestra y la reposición de la disolución. Existen diferentes métodos que combinan estos parámetros. Es necesario combinar una aceleración del ensayo con la representatividad de la situación real del hormigón. Además, los ensayos muy largos no son útiles para calificar áridos para ser utilizado en plazos cortos (Menéndez, et al., 2016c).

En un primer análisis general de todos los métodos, sin fijar ningún otro parámetro y atendiendo solo a los valores extraídos de %Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>, se observa que el método más efectivo es el utilizado por Stark et al. (1986), con el que se consiguen valores de extracción de 0,83 a 5,03 % Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> aplicado en cuatro áridos (feldespato, arena, grava y andesita), este método utiliza disolución de cal saturada, 80°C, 28 días de ensayo, relación líquido: sólido de 5 a 1, sin agitación y reposición de disolución.

El siguiente más eficaz sería el método de Lu (2006) a 28 días, 80°C, relación líquido: sólido 2:1, 25g de muestra de tamaño 0,08-0,15 mm y utilizando disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>, obteniendo valores de extracción de 0,829% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en granito, 2,889% en gneis y 0,981% en feldespato potásico.

Van Aardt et al. (1977), utilizando una disolución con exceso de cal obtiene unos valores de 0,01-2,32%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en 6 feldespatos y 2 arcillas, y Bérubé (2002b) utilizando las disoluciones alcalinas 0,7N NaOH y 0,7N KOH, obtiene unos valores de extracción que van de 0,004%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en cuarcita a 0,68%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en fonolita.

### **Análisis por parámetros**

#### **Temperatura:**

Atendiendo solo al parámetro temperatura, los métodos más eficaces son aquellos que utilizan temperaturas elevadas. El método que más extrae de los analizados es el utilizado por Stark et al. (1986) a 80°C, con el que se consiguen valores de extracción de 0,83 a 5,03 % Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> aplicado en cuatro áridos (feldespatos, arenas, gravas y andesitas), este método utiliza disolución de cal saturada. También se tiene que tener en cuenta que en los resultados que se obtienen influye bastante el tiempo de ensayo, ya que es el método de elevada temperatura con mayor tiempo de ensayo, 28 días.

Los siguientes métodos más eficaces son los aplicados por Lu (2006) a 80°C y Ouali (1997) a 60°C. Lu (2006) obtiene unos valores de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> máximos extraídos del total en árido, en granito de 0,829%, en gneis de 2,889% y en feldespato K de 0,981%, obtenidos todos ellos en la granulometría más fina ensayada. El tiempo de ensayo es de 56 días y utilizando disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>. Por otra parte Ouali (1997) ensayando 7 áridos diferentes (basalto, granito, riolita, gneis, anfibolita, caliza silíceas y cuarcita) obtiene valores comprendidos entre 0,008% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en la cuarcita y 0,47% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en el basalto. El tiempo de ensayo es de 42 días y utilizando disoluciones alcalinas y saturadas en Ca(OH)<sub>2</sub>

#### **Tiempo de ensayo:**

Atendiendo solo al parámetro tiempo de exposición, a mayores tiempos de exposición, mayores serán las extracciones de álcalis, aunque habría que tener también en cuenta que se podrían dar recombinaciones de elementos, fluctuando los valores de álcalis con el tiempo y generando incertidumbre de cuál sería el valor máximo extraído de iones alcalinos.

El método más eficaz de los analizados es el utilizado por Stark et al. (1986) a 28 días, con el que se consiguen valores de extracción de 0,83 a 5,03 % aplicado en cuatro áridos (feldespatos, arenas, gravas y andesitas), este método utiliza disolución de cal saturada.

El siguiente más eficaz sería el método de Lu (2006) a 28 días y utilizando disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , obteniendo valores de extracción de 0,829%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en granito, 2,889% en gneis y 0,981% en feldespato potásico.

Los siguientes métodos, con una eficacia considerable con respecto a los otros métodos, son los aplicados por Van Aardt et al. (1977), Bérubé (2002b) y Ouali (1997). Van Aardt et al. (1977) realiza el ensayo a 250 días, con disolución saturada de cal, en 6 feldespatos y 2 arcillas, obteniendo unos valores de extracción de 0,01-2,32% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . Bérubé (2002d) realiza el ensayo a 578 días en 17 áridos diferentes, obteniendo unos valores que van de 0,004% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en cuarcita a 0,68% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en fonolita, mediante el uso de las disoluciones alcalinas 0,7 N NaOH y 0,7 N KOH. Ouali (1997) realiza el ensayo a 42 días en 7 áridos, obteniendo valores de de 0,008%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en la cuarcita a 0,47%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en el basalto, mediante el uso de disoluciones alcalinas (0,7 N NaOH y 0,7 N KOH).

#### **Composición química de la disolución:**

Atendiendo a la composición química de la disolución, los métodos más eficaces son Stark et al. (1986), Lu (2006), Van Aardt et al. (1977) y Bérubé (2002c). Los tres primeros son los más eficaces y utilizan disoluciones saturadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el cuarto autor obtiene mejores resultados con disoluciones alcalinas (0,7 N NaOH y 0,7 N KOH).

Stark et al. (1986) utilizando disolución de cal saturada obtiene unos valores de extracción de 0,83 a 5,03 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  aplicado en cuatro áridos (feldespato, arena, grava y andesita). Lu, (2006) utilizando disolución de agua saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  obtiene unos valores de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  máximos extraídos, 0,829% en granito, 2,889% en gneis y 0,981% en feldespato potásico. Van Aardt et al. (1977) utilizando una disolución con exceso de cal obtiene unos valores de 0,01-2,32% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en 6 feldespatos y 2 arcillas, y Bérubé (2002b) utilizando las disoluciones alcalinas 0,7 N NaOH y 0,7 N KOH, obtiene unos valores de extracción que van de 0,004% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en cuarcita a 0,68% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en fonolita.

#### **Relación líquido:sólido:**

Atendiendo a la relación líquido:sólido, los métodos más eficaces son los propuestos por Stark et al (1986) y Lu (2006), utilizan relaciones líquido:sólido de 5:1 obteniendo unos valores de extracción de 0,83 a 5,03 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  aplicado en cuatro áridos (feldespato, arena, grava y andesita) y 2:1 obteniendo 0,829%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en granito, 2,889%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en gneis y 0,981%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en feldespato potásico, respectivamente. Van Aardt et al. (1977) utiliza una relación 50:1 obteniendo unos valores de 0,01-2,32% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en 6 feldespatos y 2 arcillas, y Bérubé (2002d) utiliza la relación 1:1 obteniendo unos valores que van de 0,004% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en cuarcita a 0,68% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en fonolita.

#### **Tamaño de partículas:**

Atendiendo al tamaño de los áridos ensayados, los métodos más eficaces son aquellos que utilizan menores granulometrías. Stark et al. (1986) utilizando tamaños de árido <0,08mm y disolución de cal saturada obtiene unos valores de extracción de 0,83 a 5,03 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  aplicado en cuatro áridos (feldespato, arena, grava y andesita).

Lu (2006) utilizando la granulometría 0,08-0,15mm obtiene las mayores extracciones: 0,829% en granito, 2,889% en gneis y 0,981% en feldespato potásico. A mayor granulometría disminuye la extracción de álcalis en los diferentes áridos ensayados.

#### **Cantidad de muestra:**

Atendiendo a la cantidad de muestra, en los métodos más eficaces se utilizan las siguientes cantidades: Stark et al. (1986) emplean 5g de muestra y relación líquido:sólido 5:1; Lu (2006) utiliza 25 g y relación líquido:sólido 2:1; Van Aardt et al. (1977) utilizan 0,5 g de muestra y relación líquido:sólido 50:1; Ouali (1997) utiliza 120 g y relación líquido:sólido 4,2:1 y Bérubé (2002d) emplea 40 g y relación líquido:sólido 1:1.

#### **Reposición de la disolución:**

Bérubé (2002d) reponiendo la disolución con el ensayo a 578 días en 17 áridos diferentes, obtiene unos valores que van de 0,004% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en cuarcita a 0,68% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en fonolita, mediante el uso de las disoluciones alcalinas 0,7 N NaOH y 0,7 N KOH. En otros métodos no se realiza reposición de la disolución y se obtiene mayor eficacia, aunque hay que tener en cuenta que el tiempo de exposición es mucho menor en estos últimos.

#### **Agitación de la disolución:**

Bérubé (2002d) agitando la disolución de 17 áridos diferentes, obtiene unos valores que van de 0,004% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en cuarcita a 0,68% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en fonolita, mediante el uso de las disoluciones alcalinas 0,7 N NaOH y 0,7 N KOH. En otros métodos no se realiza reposición de la disolución y se obtiene mayor eficacia, aunque hay que tener en cuenta que el tiempo de exposición es mucho menor en estos últimos.

St-John (1992) agitando la disolución, obtiene unos valores de extracción de 2,482% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , pero utilizando como parámetros destacados una disolución de 1M  $\text{HNO}_3$  y una relación líquido:sólido de 200:1.

#### **Análisis por autor:**

Realizando un análisis de la eficacia de los métodos de extracción por autores que aplicaron sus métodos variando algún parámetro y manteniendo constante el resto, para que puedan ser más comparables, se obtienen los siguientes argumentos:

De los resultados obtenidos en los métodos de extracción aplicados por Stark et al. (1986), se observa que el método que utiliza disolución saturada de cal y manteniendo el resto de los parámetros constantes es más eficaz que el resto, obteniendo unos valores de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  del total en árido extraídos entre 0,83 y 5,03%, de cuatro áridos.

El método aplicado por Kawamura et al. (1989) es un método bastante eficaz, ya que consiguen valores de extracción de 0,02 y 0,07%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> aplicado en 2 andesitas. Se utiliza disolución saturada de cal, 40°C, tiempos de ensayo de 1 y 180 días, 100g de árido con tamaño comprendido entre 0,15 y 5 mm y relación líquido:sólido 2:1.

De los métodos de French (1992) se observa que es más eficaz, por obtener mayores extracciones, cuando se utiliza una disolución 10% HNO<sub>3</sub> que mediante el uso de agua, manteniendo el resto de parámetros en 23°C, 3 días de ensayo, 5 g de árido con tamaño 0,05-0,15 mm, relación líquido:sólido 20:1 y con agitación. Se obtuvieron valores comprendidos entre 0,027 y 0,066%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>, en 3 áridos ensayados (arena natural, gabro alterado y andesita).

De los métodos aplicados por St-John (1992) el más eficaz es el que utiliza disolución 1M HNO<sub>3</sub> agitando la disolución, que obtiene unos valores de extracción de 2,482%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en un árido basáltico triturado, manteniendo el resto de parámetros en 1 hora de ensayo, 0,25 g de árido con tamaño 0,05-0,15 mm, relación líquido:sólido 200:1 y con agitación.

Observando los resultados de los métodos aplicados por LCPC (1993) y Ouali (1997), que utilizan elevadas temperaturas, 100°C y 60°C respectivamente, el más eficaz es el aplicado por Ouali (1997), que utiliza disoluciones alcalinas y mayor tiempo de ensayo con temperatura elevada, ya que en los mismos siete tipos de áridos se obtienen valores de extracción que van de 0,008% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en la cuarcita a 0,47% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en el basalto.

Del método aplicado por Bérubé (2002c) que utiliza disolución de agua destilada saturada de cal, se observa que es más eficaz utilizando granulometrías más finas, manteniendo el resto de parámetros.

De los métodos aplicados en 17 áridos diferentes por Bérubé (2002d), y fijando todos los parámetros de ensayo, salvo la composición de la disolución, se observa que los métodos más eficaces son aquellos que utilizan disoluciones alcalinas, obteniendo extracciones comprendidas entre 0,004%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en cuarcita a 0,68%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> en fonolita.

En los métodos de Lu (2006) se observa que variando la composición de la disolución y manteniendo constantes el resto de parámetros, aquel que utiliza agua saturada de cal es más eficaz que el que utiliza solo agua, obteniendo unos valores de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> máximos del total en árido extraídos, en granito de 0,829%, en gneis de 2,889% y en feldespatos potásicos de 0,981%, procedentes todos ellos en la granulometría más fina ensayada.

De los resultados de Lu (2006), también se observa que los métodos más eficaces son aquellos que utilizan los siguientes parámetros:

- Menor tamaño de partículas del árido
- Disolución saturada de cal
- Mayor tiempo de exposición
- Mayor temperatura de exposición.

De los métodos aplicados por Menéndez (2012) se observa que variando la temperatura de 20 a 40°C no mejora la eficacia de los métodos (solo se nota algo de mejoría cuando se usan disoluciones alcalinas), aunque el uso de disoluciones saturadas de cal sí produce una mejora de la eficacia, obteniendo valores máximos de extracción en un granito de 0,110 %Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> y 0,141%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>. También se observa que utilizando una disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> y aumentando la relación líquido:sólido 3:1 aumenta ligeramente la extracción con valores de 0,141%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>. Este dato también se ve influenciado porque se aumenta el tiempo de exposición de 1 día a 28 días, aunque la temperatura de exposición se disminuye de 150°C a 20°C.

#### **1.4.3.2.2 Ensayos de combinación árido-cemento**

Desde la identificación de los daños debidos a alteraciones por reacción árido-álcali se han desarrollado numerosos métodos de ensayo destinados a cualificar los componentes del hormigón (en especial los áridos), con el fin de prevenir la aparición de esta reacción. Los métodos de ensayo más utilizados, para la prevención de la reacción árido-álcali se basan en las normas ASTM (American Standard of Testing Materials), si bien algunas de éstas están basadas a su vez en procedimientos canadienses o sudafricanos.

Según Grattan-Bellew (1997) el requerimiento principal de los métodos de ensayo acelerados para evaluar la potencial reactividad de los áridos es que puedan ser capaces de predecir correctamente la potencial reactividad en un 95% de los casos. Debido a la complejidad y variabilidad de la composición y tamaño de grano de áridos, es altamente improbable que un método de ensayo sencillo sea capaz de evaluar todos los tipos de áridos. Otro requerimiento principal de los métodos de ensayo acelerados es que el coeficiente de variación inter-laboratorio debe ser bajo, preferiblemente menor del 12%.

Los estudios reflejan que el método de ensayo acelerado de mortero debería usarse con cautela cuando se indique si un árido es o no reactivo. Muchos áridos inocuos que se comportan bien in situ no pasan este ensayo. Sin embargo, el ensayo acelerado de barra de mortero es un método estándar para la evaluar la potencialidad de la reacción.

En 1992, el Departamento de Transporte de Pensilvania (PennDOT) inició un programa para evaluar todas sus fuentes de áridos usando el método rápido de barra de mortero para determinar la potencialidad de la reacción RAS, conocido como el método ASTM C1260 (Thompson, 2000). Aunque el programa se terminó en 1993, PennDOT ha continuado evaluando nuevas fuentes de áridos usando este método para evaluar la potencialidad de la reacción RAS. El departamento también ejecutó un experimento junto con la Asociación de Expedidores de Cemento del Noreste (NECSA) usando una forma modificada del método rápido de barra de mortero para evaluar las cantidades de cenizas volantes de clase F y escorias requeridas para combatir la reacción RAS con áridos altamente reactivos. El método de barras de mortero acelerado se pudo usar para evaluar el efecto de cenizas volantes y escoria para suprimir la expansión de RAS y detectar el comportamiento del deterioro del árido debido a RAS.

Marks (1994) estudió 30 fuentes diferentes de áridos de playas de Iowa mediante el método ASTM C 1260. Identificó muchas arenas como reactivas, mientras que sólo dos fueron inocuas. Concluyó que se debía investigar más en este método porque en realidad se habían encontrado pocos casos de deterioro por reacción álcali-sílice en pavimentos. Se evaluaron seis tipos de arenas mediante un ensayo canadiense denominado método de prisma. Ninguno fue identificado como reactivo mediante este método de ensayo.

La investigación de Hossain y Zubery (1995) consistió en probar con probetas de hormigón más grandes, 75 mm x 100 mm x 400 mm, según el método ASTM C 1260. Las variables que se evaluaron incluyeron un porcentaje de árido de caliza, un porcentaje de áridos finos y un porcentaje de cenizas volantes de clase C. Este estudio limitado indicó que el método ASTM C 1260 tenía el potencial para detectar el comportamiento de deterioro de los áridos debido a ASR.

Los investigadores canadienses Bérubé et al. (1995) observaron la eficacia de aditivos en la supresión de la expansión debida a ASR utilizando los métodos ASTM C 1260 y CSA A 23. Según estos autores, estos métodos son efectivos porque los álcalis disminuyen en la disolución de la fase acuosa en presencia de aditivos cuando las probetas son sumergidas en una solución 1 N de NaOH a 80°C. Las barras de mortero fabricadas con diferentes cantidades de aditivos se examinaron en condiciones normales, en agua y en aire con 100% de humedad relativa. Los resultados obtenidos indicaron que en presencia de aditivos, disminuye la presencia de álcalis en la fase acuosa. Además, no se alcanza el equilibrio entre los álcalis de la fase acuosa y la disolución de inmersión en NaOH en presencia de aditivos al final del período de ensayo de 14 días.

El programa experimental de Glauz et al. (1996) evalúa la mitigación de RAS utilizando mezclas de minerales incluyendo áridos de varias fuentes, cemento con diferente contenido de álcali, cenizas volantes, humo de sílice y puzolanas naturales. En las mezclas que se estudiaron mediante el método ASTM C 227 se observó que la composición química de las mezclas minerales, el contenido de álcalis en el cemento y la cantidad de sustitución del cemento por mezclas minerales influían en los resultados de ensayo.

Bera et al. (1994) utilizaron el método de ensayo de expansión de barras de mortero para medir la expansión de un vidrio de cuarzo como árido reactivo en una solución de 1N NaOH a 80°C y evaluar la eficacia de las cenizas volantes y el humo de sílice en la reacción de álcali-sílice. A largo plazo se utilizó el método ASTM C 227 para la comparación de ambos métodos. Mediante los ensayos con NaOH se obtuvieron resultados razonables, los cuales requieren un mínimo de cenizas volantes y de humo de sílice para impedir la expansión en morteros con vidrio de cuarzo. Los investigadores observaron que se desarrollaba una relación constante entre la expansión de las barras de mortero y la concentración de iones de Na<sup>+</sup> en la disolución de la fase acuosa después de los 14 días de inmersión de las muestras en la disolución de NaOH. Esto lleva a la conclusión de que ninguno de estos métodos de ensayo proporciona una correlación directa entre las cenizas volantes y el contenido total y disponible de álcalis.

La Asociación Francesa de Normalización (AFNOR) adoptó el método de barra de mortero y lo denominó AFNOR P 18-585 (1990). En este método, el contenido de álcalis en el cemento será igual o mayor que 0,75%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  y el contenido total de álcali de la mezcla de mortero será 1,25%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  añadiendo NaOH al agua de mezcla. Las barras de mortero tienen unas dimensiones de 25 x 25 x 285 mm. Las barras se guardan en envases de acero sellado sobre agua. Este envase se mantiene a 38°C de temperatura para calentar el agua inferior. Estos envases se han diseñados para eliminar la pendiente de temperatura que pueden afectar a la humedad en el envase de almacenamiento. Este tipo de almacenamiento es beneficioso con respecto a los procedimientos de almacenamiento del ensayo ASTM C 227.

En otro método propuesto por la asociación de hormigones y cementos de Inglaterra (Hobbs, 1988) se moldean tres probetas de dimensiones 25 x 25 x 250 mm utilizando una relación árido-cemento de 1:3 en una relación agua/cemento de 0,40, y un cemento con un contenido de álcalis del 1,0%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . Las probetas se curan en ambiente húmedo durante 24 horas, entonces se desmoldan e individualmente se enrollan con un tejido húmedo y se protegen con un material plástico. Tras seis meses se mide la expansión producida, siendo el límite de expansión de dicho método de 0,05%. Este método puede superar muchos de los problemas relacionados con la influencia del agua/cemento, contenido de álcali y condiciones de almacenamiento del procedimiento ASTM C 227.

En el método de barras de mortero danés (Chatterji, 1978), se fabrican barras de mortero de dimensiones 40 x 40 x 160 mm, amasadas con una relación árido:cemento:agua de 2: 1: 0,50. Después de un período de curado inicial de 24 horas, las barras se sumergen en agua 28 días y después en una disolución saturada de NaCl a 50°C, midiendo la expansión en intervalos semanales. El límite establecido en este método es de 0,10% después de 20 semanas. El método obtuvo una buena correlación para un número de arenas escandinavas usando los métodos ASTM C 227 y ASTM C 289. Chatterji et al. (1987) mostraron que a largo plazo, las barras de mortero examinadas según este método podían expandirse más que las sumergidas en una solución de 1 N NaOH a 50°C, aunque el comienzo de la expansión sea mucho más lento a corto plazo. La misma tendencia ocurre a 30°C. El total de la expansión se le atribuye no solo a la reacción álcali-sílice, sino también a la formación del calcio hidratado de cloroaluminato. Además, este método tiene una duración de cinco meses, lo que significa que no es mucho más rápido que algunos de los otros métodos de ensayo. En Canadá, se prefiere el método de prisma de hormigón CSA al método ASTM C 227, debido a que es más rápido a la hora de obtener resultados.

En el método de ensayo de barras de mortero (Oberholster y Davies 1986) y el método de ensayo canadiense CAN/CSA A23.2-25A (1992), las barras de ensayo son preparadas según el método ASTM C 227. Después de 24 horas de curado inicial, las probetas se introducen en los envases sellados llenos de agua a 23°C y, posteriormente, se transfieren a 80°C. Se toma la lectura cero el día siguiente y, las barras se transfieren a una solución de 1 N NaOH a 80°C, y se realizan medidas diarias durante 14 días. El CSA A23 propone usar una relación agua/cemento fijo de 0.50 para los áridos gruesos y 0,44 para las arenas naturales. El tipo de cemento y el contenido en álcalis tienen un efecto insignificante en la expansión, no se usó ningún aditivo.

En el procedimiento del ensayo canadiense propuesto por Fournier et al. (1991), las barras de mortero se fabrican de acuerdo con el método ASTM 227, pero a una relación agua/cemento constante de 0,50 o 0,44 para arenas naturales y un contenido en álcalis de 3,5%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . Las barras se curan durante 48 horas a 23°C en sus moldes y 24 horas en ambiente húmedo. Las barras se sitúan en una autoclave durante cinco horas a 130°C. La eficacia en reconocer el potencial de reactividad de los áridos reactivos o el carácter inocuo de los áridos es generalmente mejor con este ensayo de autoclave que con el ensayo de barra de mortero acelerado.

El tipo de contenedor afecta de manera significativa al método ASTM C 227, es decir, si la absorción ocurre dentro del envase de almacenamiento o no. La variación del contenido de álcali en el cemento puede ser también un factor a considerar. El ensayo de barras de mortero no especifica la relación agua/cemento, como la cantidad de agua añadida para alcanzar el flujo especificado. Basado en estas observaciones, no resulta sorprendente que se hayan propuesto cambios en el procedimiento a través de los años por los investigadores y agencias diferentes.

Davies et al. (1987), Grattan-Bellew (1989) y Fournier et al. (1991) observaron que la expansión de las barras de mortero se incrementa en función de la relación agua/cemento, pero el tipo de cemento y contenido de álcalis no parecieron tener un efecto significativo en la expansión, cuando en el cemento no existían aditivos. Por lo tanto, las propuestas ASTM C 9-P214 y CAN/CSA A 23.2-25A especifican una relación agua/cemento fija de 0,50 para los áridos gruesos y 0,44 para arenas naturales.

Nishibayashi et al. (1987) propusieron otro método en el que las barras de mortero se preparan con un tamaño de 40x40x160 mm, usando una relación de cemento/árido/agua de 1:2,25:0,25. El contenido total de álcalis de la mezcla es el mismo que en anterior método de Criaud. El tratamiento de autoclave se lleva a cabo bajo una presión de 0,15 MPa a 120°C y de cuatro a cinco horas. Se toma la medida a temperatura ambiente. Los valores de expansión obtenidos pasadas cinco horas en autoclave fueron similares a los obtenidos después de 20 semanas mediante el método ASTM C 227. Hasta ahora el ensayo se había realizado a un número limitado de áridos japoneses por lo que es necesario realizar más.

Shayan et al. (1988) sugirieron un pre-curado de tres días y unos límites de expansión de 0,10% en 10 días para los áridos no reactivos. Hooton y Pogers (1989), después de probar con 61 áridos canadienses con reactividad conocida, sugirieron límites de expansión de 0,15% a 14 días y 0,33% en 28 días distinguiendo áridos reactivos y no reactivos. El valor de la expansión a los 28 días fue más significativo para áridos reactivos debido a que continúan expandiendo rápidamente después de 14 días.

Lu et al. (2008) evaluaron la fiabilidad del uso de una única fracción de árido 2,5-5 mm para ensayar el potencial de la reacción de los áridos del hormigón con un amplio abanico de diferentes orígenes (más de 40 tipos). También examinaron el efecto del tamaño de la partícula en áridos susceptibles de reacción álcali-carbonato (RAC) en la expansión de microbarras de hormigón para analizar el potencial usando un tamaño de

partícula de 2.5-5 mm para detectar áridos susceptibles de RAC. De dichas investigaciones se obtienen las siguientes conclusiones:

- Aunque el Ensayo acelerado de barras de mortero (AMBT) puede ocultar las características reactivas o no reactivas de la mayoría de los áridos ensayos (35/41), se subestimaron algunos áridos (4/41) que son reactivos en el Ensayo de prismas de hormigón (CPT). Existe una correlación relativamente pobre entre medidas de expansión en el AMBT y el CPT, especialmente para áridos moderadamente reactivos con niveles de expansión entre 0,004% y 0,12% en el CPT.
- El ensayo propuesto que modifica el Ensayo acelerado de barras de mortero Chino (CAMBT) con áridos de partículas de tamaño 2,5-5,0mm, proporciona una mejor indicación de las características reactivas/no reactivas de casi todos ensayados basados en los criterios de aceptación de 0,093% a 14 días, aunque algunos áridos altamente reactivos dieron expansiones bajas en el relación al CPT debido a la rápida formación y a la pérdida de una cantidad considerable de producto de la RAS de baja viscosidad. La correlación entre expansiones de los áridos a excepción de algunos áridos altamente reactivos en los modificados CAMBT y CPT es mucho mejor que los AMBT y CPT.

En Islandia, Einarsdóttir y Wigum (2008) examinaron cuatro métodos de ensayo diferentes para estudiar la reacción árido-álcali. Para cada método se analizaron ocho áridos islandeses diferentes y uno de los mismos se ensayó con nueve cementos diferentes y combinaciones puzolánicas.

El método de la norma ASTM C227 parece reflejar bien el efecto del humo de sílice en la reducción de la expansión. Para los cementos con bajo contenido en álcalis, este método de ensayo parece mostrar una pequeña expansión. Un motivo podría ser el efecto de la lixiviación de álcalis por debajo del límite crítico, que será mayor en barras de mortero largas y delgadas y debido al período largo de ensayo. Como consecuencia, el método no es recomendable para evaluar el efecto de cemento con bajo contenido en álcalis.

El método de la norma RILEM AAR-2 es similar al método ASTM C1260 tal y como se describe en las Normas Islandesas de Construcción. El uso de humo de sílice y cementos con bajo contenido en álcali muestra una pequeña influencia en los resultados de la expansión acelerada de barras de mortero. Una excepción parece ser el cemento que contiene un 15% de cenizas volantes. Por lo tanto, se propone que sólo se debe utilizar para la evaluación de la reactividad de los áridos islandeses y no para evaluar los efectos de los aditivos y los tipos de cemento. Además, en el caso de que un árido no supere el ensayo, debería utilizarse el ensayo de prisma de hormigón para confirmar el resultado antes de que el árido sea rechazado o se pongan condiciones a su utilización. La comparación de los resultados de los dos ensayos de barras de mortero, RILEM AAR-2 y ASTM C227 muestra una pobre relación.

Los ocho áridos mostraron una remarcable y alta expansión después de 14 días con el método RILEM AAR-2, indicando que todos los áridos deberían ser considerados como

altamente reactivo, de acuerdo con los límites establecidos en Islandia. Sin embargo, con respecto a los resultados obtenidos por los otros métodos de ensayo, está claro que las mezclas de mortero muestran una expansión mayor que los límites críticos en este ensayo sin desarrollar necesariamente una expansión que deteriore en mezclas de hormigón. Como consecuencia, es obvio que deben revisarse los límites críticos del ensayo acelerado de barras de mortero en las Normas Islandesas de Construcción.

Los resultados de la expansión longitudinal de los dos nuevos ensayos de prismas de hormigón del RILEM (AAR-3 y AAR-4) parecen reflejar bien los efectos del árido, del cemento y de la adición de las puzolanas. Los resultados de la versión modificada del ensayo RILEM AAR-4 muestran contracción entre 8 y 12 semanas de exposición. Esto, junto con la baja expansión global (comparada con otros métodos) indica que la humedad no ha sido suficiente en este método alternativo (prismas envueltos). Un menor grado de contracción se observó cuando se ensayaron cuatro muestras por el método original RILEM AAR-4. Se recomienda el uso del método original de RILEM AAR-4 en futuros ensayos.

En la Tabla 1.38 se detallan los ensayos basados en el análisis de mezclas de áridos con cementos.

**Tabla 1.38.** Ensayos basados en el análisis de combinaciones árido/cemento.

Nombre ensayo	Propiedades	Métodos de ensayo	Duración ensayo	Comentarios
ASTMC227: Determinación de la reactividad potencial de una combinación árido-cemento	Probar la susceptibilidad de combinaciones árido-cemento con reacciones expansivas que implican álcalis, en relación con la velocidad de la reacción en condiciones específicas	Barras de mortero almacenadas en agua a 38.7°C	Variable: primeras medidas a los 14 días y posteriormente 1, 2, 3, 4, 6, 9 y 12 meses	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El árido carbonatado no puede producir una expansión significativa</li> <li>• Duración del ensayo larga</li> <li>• Lixiviación excesiva de las probetas</li> </ul>
ASTM C 342: Cambio Potencial de volumen en combinaciones árido-cemento	Determinar la potencialidad de la reacción ASR de combinación árido-cemento; relacionado con la velocidad de reacción en condiciones específicas	Barras de mortero almacenadas en agua a 23°C	52 semanas	Ante todo utilizado para áridos de Oklahoma, Kansas, Nebraska e Iowa
ASTM C 856: Examen petrográfico en muestras de hormigón endurecido	Perfilar procedimientos de examen petrográfico para muestras de hormigón endurecido	Examen visual y microscópico de muestras	Duración corta incluye la preparación de muestras y examen visual y de microscopio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Útil en la determinación de condiciones de funcionamiento</li> <li>• Puede ser examinado con estereomicroscopio, microscopio polarizado y microscopio electrónico de barrido</li> <li>• La Fiabilidad del examen depende</li> </ul>

Nombre ensayo	Propiedades	Métodos de ensayo	Duración ensayo	Comentarios
				de la experiencia y la habilidad del operador
ASTM C 1260: Potencial de reactividad de un árido	Probar el potencial nocivo de deterioro por reacción árido-álcali de un árido, relacionado con la velocidad de reacción y expansión en condiciones específicas	Barras de mortero en solución 1N NaOH en 80°C	16 días	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alternativa más rápida al método C 227</li> <li>• Útil para áridos que reaccionan lentamente</li> </ul>
ASTM C 1293: Determinación de cambio de longitud de hormigón debido a reacción álcali-sílice	Probar el potencial de reacción álcali-sílice de un árido; relacionado tanto con la expansión como con la velocidad de reacción en condiciones específicas	Prismas de hormigón almacenados en agua a 60°C	6 meses	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Una alternativa rápida al método C 227</li> <li>• Requiere trabajar con un número mayor de datos y realizar más verificaciones</li> </ul>
Ensayo acelerado de Prisma de hormigón (Modificación de norma ASTM C 1293)	Determina el potencial de expansión de ASR de combinaciones árido-cemento; relacionado tanto con la velocidad de reacción como con la expansión última en condiciones específicas	Prismas de hormigón en agua a 60 °C	3 meses	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La alternativa rápida al método C 227</li> <li>• Necesita más datos y verificación</li> </ul>
ASTM C 1567: Potencial de Reactividad álcali-sílice de las combinaciones árido- cemento (Ensayo acelerado de barras de mortero)	-Probar el potencial para reacción de expansión árido-álcali de combinaciones árido cemento en barras de mortero; relacionado tanto la velocidad de reacción como con la expansión última en condiciones específicas	Barras de mortero en solución 1N NaOH en 80°C (176°F)	16 días	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Evaluar las barras de mortero en presencia de disoluciones químicas diferentes</li> </ul>
BS 812-123: Reactividad álcali-sílice (Método de prismas de hormigón)	Determinar la reactividad de la reacción mediante prismas de hormigón	Prismas de hormigón almacenados en agua a 38 °C	12 meses	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método de ensayo largo pero ampliamente usado en Reino Unido</li> </ul>
RILEM TC 106-3: Detección del potencial reactividad de un árido (Método de combinaciones de áridos mediante prismas de hormigón)	Determinar el potencial de expansión de ASR de combinaciones árido-cemento	Prismas de hormigón almacenados en agua a 60 °C	20 semanas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método similar a ASTM C 1293, pero las probetas están envueltas en tela de algodón y selladas en recipientes</li> </ul>

### ***Método de ensayo acelerado con barras de mortero***

El método de ensayo ASTM C1260 o sus equivalentes AASHTO T 303, CSA A23.2-25A y RILEM AAR-2, (Método acelerado de barra de mortero) es quizás el más utilizado de los

métodos de ensayo acelerados. A menudo se modifica para evaluar mezclas específicas de áridos para su utilización en la fabricación de determinados hormigones.

El ensayo ASTM C1260 es un método acelerado de barras de mortero, pudiendo considerarse conservador en el sentido de que proporciona el exceso de álcalis (NaOH 1 N) en la disolución en la que permanecen inmersas las muestras de ensayo, y una temperatura alta (80°C). La limitación es que en la realidad no existe ninguna fuente externa de álcalis que corresponda a NaOH. Sin embargo, este método de ensayo es útil para la identificación de áridos que reaccionan lentamente y que no pueden ser evaluados por otros métodos. En general, los áridos que se califican como inocuos, es de esperar que tengan un buen funcionamiento en el hormigón. De acuerdo con este método de ensayo la expansión máxima aceptada, en Estados Unidos, para que el árido pueda considerarse inofensivo es del 0,1% (ASTM C1260) (14 días después de la lectura de cero o 16 días después de su fabricación), o del 0,15% en Canadá (según la norma CSA A23.2-25A, aunque se recomienda el 0,1% en el Apéndice B del documento CSA A23.1)(CSA A23.2-25A, CSA A23.1). Sin embargo, estos límites se han reducido al 0,08% en el caso de los áridos metamórficos. Así mismo, en la Nota X1.1 de la ASTM C 1260 se indica que algunos gneises graníticos y metabasaltos han resultado expansivos en obra, con una expansión menor del 0,1 % después de 16 días desde su fabricación. También, con relación al límite de ensayo el documento ACI 221.1R (1998) aconseja utilizar un límite del 0,08%, al igual que Grosbois et al. (2000) que sugieren como límite el 0,08% o incluso el 0,06%.

En este ensayo se presupone que la disolución proporciona una fuente externa suficiente de álcalis para completar cualquier reacción y que el contenido en álcalis del cemento tiene poca o ninguna influencia. Sin embargo, se han observado distintos resultados, utilizando diferentes tipos de cementos, cuando éstos tienen adicciones; en estos casos se recomienda utilizar un límite máximo de expansión del 0,1%.

#### ***1.4.3.2.3 Ensayo de identificación de gel***

En los años 1940 se estudiaron ensayos para determinar la reactividad potencial de áridos. Stanton et al. (1942, 1943) desarrollaron un método de ensayo de patrones de gel para evaluar la potencialidad de la reacción. En este método de ensayo las partículas de árido seleccionadas se introducen en un molde. Después de un período conveniente de curado húmedo se envuelve la superficie hasta que se exponen las partículas. Las porciones se sumergen entonces en un envase lleno de una disolución de hidróxido de álcalis saturada en hidróxido de calcio. Cuando se usó el ópalo como árido y se probó a temperatura ambiente, se encontró una cantidad significativa de gel en solo cinco días. Para probar con otros áridos reactivos se aumentó la temperatura a 54°C, y se produjeron cantidades similares de gel entre las 16 y 17 horas.

Jones y Talerton (1958) aplicaron una técnica similar para evaluar áridos. Sin embargo, destacaron que la reactividad que se produce no es necesariamente una indicación de que el árido sea expansivamente reactivo en el hormigón. Hobbs (1988) descubrió que este método es aplicable a la sílice reactiva, debido a que es demasiado densa para ser

observada mediante un microscopio petrográfico. Es la afirmación de que este ensayo es el más rápido y fiable para detectar pequeñas cantidades de ópalo en las muestras de árido. Aunque a menudo permite diferenciar entre partículas no reactivas y reactivas, este método es cualitativo y puede ser usado sólo como una herramienta complementaria para evaluar la reactividad potencial de áridos.

Fournier et al. (1993) desarrollaron una porción de gel modificada, en la que se sumergieron porciones de hormigón pulido en una solución normal a 38°C durante 56 días. Se desarrolló un sistema de medida llamado GPTR para medir la cantidad del gel formado en la sección pulida. El método se aplicó a 65 áridos de carbonato de la provincia de Québec en Canadá. Se obtuvieron correlaciones bastante buenas entre el ensayo GPTR y los resultados obtenidos mediante varios métodos que son utilizados normalmente en la práctica.

En un ensayo posterior Sergi (1994) incrustó planchas de acero en prismas de hormigón fabricados con un árido silíceo potencialmente reactivo con un contenido en álcali por debajo del umbral requerido para inducir una expansión significativa debido a la reacción ASR. Las planchas de acero estuvieron conectadas a una corriente eléctrica pasado de unas a otras potencioestáticamente o galvánicamente. En las muestras donde se aplicó una polarización potencioestática se observó una importante expansión, un desarrollo de productos de RAS, una concentración de metales alcalinos y un agrietamiento en el contorno de las placas de acero. Se detectó una pequeña expansión en los prismas en los que sólo se aplicó una polarización catódica, aun cuando la carga total era equivalente para los especímenes controlados potencioestáticamente.

En la Tabla 1.39 se detallan las características más importantes del ensayo de la norma ASTM C 856 (AASHTO T 229) tratamiento con acetato de uranilo, que está basado en el análisis de la presencia de gel en hormigones.

**Tabla 1.39.** Ensayos basados en el análisis de la presencia de gel.

Nombre ensayo	Propiedades	Métodos de ensayo	Duración ensayo	Comentarios
ASTM C 856 (AASHTO T 229) tratamiento con acetato de uranilo	Identificar los productos de RAS en hormigón endurecido	Tinción de una superficie de hormigón fresco e inspección bajo luz de UV	Resultados inmediatos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Identifican si causa expansión o no una pequeña cantidad de gel RAS</li> <li>• Para interpretar los resultados obtenidos se debe tener en cuenta que: El Ópalo, un árido natural, y la pasta carbónica puede brillar</li> <li>• La Ensayo debe ser complementada por el examen petrográfico y ensayos físicas para determinar la expansión del hormigón</li> </ul>

#### **2.4.3.2.4 Otros métodos de ensayo**

Hearne et al. (1992) realizaron una serie de ensayos de barras de mortero, midiendo la velocidad de propagación de ondas de compresión. Se realizaron medidas, en un periodo de un año, de longitud, de peso, y velocidad de propagación de ondas de compresión. El ciclo de la medida de velocidad era más reproducible que la medida de velocidad de pulso ultrasónico. Sin embargo, ambos resultaron ser buenos indicadores de laboratorio para controlar el progreso de reacción álcali-sílice en el hormigón. Se observó que tanto la velocidad de pulso y de ciclo estaban inversamente relacionadas con la expansión.

Rogers et al. (1989) desarrollaron una técnica para determinar la cantidad de álcalis solubles en agua para evaluar la causa probable del deterioro del hormigón y para evaluar en cierta medida la potencialidad de reactividad en el futuro. En este método se muelen 2 kg de muestra y se hace pasar a través de un tamiz de 200 (< 75  $\mu\text{m}$ ). Otra muestra de 1 gr se disuelve en 100 ml de agua destilada, se hierve durante 10 minutos y se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La suspensión se filtra y el volumen se ajusta a 100 ml con agua destilada. Para determinar el contenido de Na y K de la disolución se utiliza fotometría de llama. Los valores se expresan como  $\text{kg}/\text{m}^3$  de hormigón.

Algunos métodos de ensayo propuestos para evaluar la potencialidad de la reacción implican la curación al vapor o el agua hirviendo o disoluciones alcalinas. Las muestras de mortero u hormigón se ensayan bajo condiciones de alta presión y temperatura. Tang et al. (1986a, 1983b) propusieron un método que solo exige dos días de ensayo. En este método el árido se tritura, muele y tamiza para reducir el tamaño a 150-700 $\mu\text{m}$ . El tamaño de las barras de mortero es de 10x10x40 mm, con una relación de árido:cemento:agua de 1:10:3. El contenido de álcalis total en la mezcla se eleva a 1,5%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . Las barras se curan primero durante 24 horas a 20°C y 100% RH y, posteriormente, durante 4 horas a vapor, entonces se sumerge en una disolución al 10% de KOH durante seis horas a 150°C en una autoclave. Si se produce una expansión superior a 0,10-0,15% corresponde a áridos potencialmente reactivos. Este ensayo fracasó en la detección de algunos áridos reactivos. Además, un árido identificado como reactivo en este ensayo de autoclave no tiene por qué reaccionar necesariamente de forma dañina con el hormigón.

Criaud et al. (1990, 1992a,b) examinaron varios áridos reactivos y sanos procedentes de diferentes fuentes utilizando el método ligeramente modificado de autoclave de Tang. El método de ensayo de Criaud es conocido como un método de microbarra, donde la fracción de árido utilizada es de unos 160 a 630  $\mu\text{m}$ . El cemento Pórtland se utiliza para preparar tres mezclas con diferente cemento con unas relaciones de áridos de 2:1, 5:1 y 10:1. Cada mezcla es preparada con una relación agua/cemento de 0,30 y un contenido de álcalis totales de 1,5%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . Los procedimientos de curado y de ensayo son similares a los del método de Tang. Los autores afirman que es un método fiable para evaluar la potencialidad de la reacción ASR del árido. La fiabilidad del método parece mejorar al realizar el ensayo con las tres relaciones de cemento/árido, expandiéndose

lentamente los materiales con relaciones cemento/árido inferiores. Una versión modificada de este método es efectiva para la evaluación de la eficacia de los aditivos para controlar la reacción álcali-sílice.

En otro método japonés propuesto por Tamura et. al. (1984), las barras de mortero están hechas con un contenido de álcali de 2,25% con una relación árido:cemento:agua de 2: 4: 1. Después de curar las barras exactamente de la misma manera que en los otros métodos, se hierve agua en una autoclave durante dos horas. Después de disminuir la temperatura a 20°C se examinan las grietas. También se mide la propagación de las ondas ultrasónicas a través de las barras y el módulo de elasticidad. Las muestras se consideran reactivas cuando se observan grietas; el módulo de Young disminuye entre un 15% o más, y las ondas acústicas se reducen en un 5% o más. Este ensayo también se ha aplicado a un número limitado de áridos japoneses.

## **1.5 Mitigación de la reacción álcali-sílice**

### **1.5.1 Adiciones**

Cuando se usan áridos reactivos, la reacción álcali-sílice ocurre hasta cierto punto. La clave es controlar y mitigar la reacción y una de las mejores formas de reducir el daño en la estructura es a través del uso de adiciones.

Las adiciones o SCMs (Supplementary Cementing Materials), son materiales que poseen propiedades similares a las del cemento Portland ordinario. Éstos proporcionan numerosas ventajas, incluyendo la disminución del coste y unas mejores propiedades como el endurecimiento del hormigón. Las adiciones comprenden desde los subproductos producidos artificialmente de la industria manufacturera como las cenizas y la escoria, hasta los materiales producidos naturalmente.

Las adiciones son eficaces en la mitigación de la reacción álcali-sílice por diversas razones. Sustituyendo una parte del cemento con una adición, o diluyéndolo el cemento, habrá una menor presencia de cemento en el sistema resultando un menor contenido de álcalis. Aunque algunas adiciones pueden contener álcalis, es mucho menor que el que hay en el cemento. Las adiciones también decrecen la permeabilidad en el hormigón, dando lugar a una porosidad más discontinua. Una menor permeabilidad se traduce en una disminución de humedad y de la transferencia iónica en la estructura.

Una de las razones más importantes, es que las adiciones son capaces de incluir cantidades mayores de álcalis en sus productos de hidratación que el cemento Portland normal. Esto reduce la alcalinidad de la disolución de la fase porosa del cemento hidratado en el hormigón. Un valor típico de esta alcalinidad para el cemento portland del hormigón se encuentra alrededor de 0,8 ml/l. Este valor disminuye aproximadamente la mitad, cerca de 0,3 ml/l cuando se usa una suficiente cantidad de adiciones. Se ha demostrado una conexión entre la capacidad de un aditivo de reducir la

alcalinidad de la disolución de la fase porosa y la capacidad de disminuir la expansión por RAS para una mezcla en particular de hormigón.

A pesar de que las adiciones ofrecen muchos beneficios, es necesario apuntar que a altos niveles de sustitución, algunas propiedades de los materiales del hormigón, pueden verse comprometidas. Dependiendo del tipo y el nivel de sustitución de la adición, el hormigón con altos niveles de adiciones pueden ser menos durables, tener bajos niveles de resistencia y una disminución de la resistencia al hielo-deshielo.

### **1.5.1.1 Adiciones comunes**

Las adiciones más comunes para mitigar ASR en el hormigón son las cenizas y la escoria.

#### **1.5.1.1.1 Cenizas**

Las cenizas, o cenizas volantes, son el subproducto de las centrales eléctricas de carbón. En las normas americanas (CSA A3001), se clasifica acorde con el contenido de óxido de calcio o CaO, de acuerdo con la siguiente clasificación:

- Tipo F, con un contenido en CaO menor o igual a  $8 \pm 1\%$ .
- Tipo CI, con un contenido en CaO mayor al 8% pero menor o igual que  $20 \pm 2\%$ .
- Tipo CH, con un contenido de CaO mayor al 20%.

Numerosos estudios han demostrado que al aumentar el contenido de calcio en las cenizas, disminuye la eficacia para mitigar la reacción.

Examinando la relación Ca-Si en las cenizas (Ca/Si), puede estimarse su eficacia. Como se ha mencionado anteriormente, una forma en la cual las cenizas trabajan para mitigar ASR es por el “recubrimiento” de los álcalis en sus productos de hidratación. Grandes cantidades de sílice en la ceniza se traducen en una baja proporción de Ca/Si. En proporciones de Ca/Si bajas, se forman grandes cantidades de hidratos y así, una gran cantidad de álcalis se elimina de la disolución de la fase porosa. Cuando la proporción de Ca/Si aumenta debido a los altos niveles de calcio en la ceniza, se forman menos hidratos, y así el decrecimiento de la alcalinidad es menos pronunciado. Con relación a esto, las cenizas con alto contenido en calcio también tienen un alto contenido en álcalis, aportando, de esta forma álcalis a la reacción ellos mismos.

##### **1.5.1.1.1.1 Cenizas volantes de clase F**

Se ha demostrado que la sustitución con cenizas volantes de clase F (con baja cantidad de calcio), en cantidades en torno a un 25% pueden reducir significativamente los efectos de la reacción álcali-sílice, incluso en ambientes marinos (con relación agua / cemento inferior al 0,6). Touma et al. (2000) realizó un estudio con áridos de diferente reactividad mediante el método de ensayo ASTM C 1260, utilizó una sustitución del 25% de cenizas volantes de clase F y se obtuvo una reducción de la expansión de 0,9% hasta más de

0,12% en algún caso, y en torno al 0,1% en los demás casos. Se obtiene la misma reducción de la expansión sustituyendo cemento por 25 % de cenizas volantes de Clase F que utilizando una sustitución de un 35% de cenizas volantes de clase C en todos los casos (las de Clase C, a menudo han demostrado que o bien no reducen o incluso agravan el problema RAS).

Barringer (2000) y McKeen et al. (1998) encontraron reducciones significativas similares en la expansión utilizando una sustitución con cenizas volantes de clase F de un 24% a 27% y un árido reactivo de Nuevo Méjico. Las cenizas volantes de clase F son eficaces en la mitigación de RAS en niveles de sustitución por lo general de entre 15% y 45%, aunque por debajo de los niveles de 25% puede no resultar eficaz a menos que se utilice cenizas volantes con bajo contenido de cal (con el 10% o menos de CaO).

El contenido de cal afecta a la eficacia de las cenizas volantes de la clase F para mitigar RAS. El California Department of Transportation (Caltrans) exige un contenido máximo de 10% CaO y disminuye las cenizas volantes si el contenido de CaO es inferior al 2%. En Canadá, el método CSA A23.2-27A, indica que es preferible usar cenizas con un máximo contenido de CaO de un 8%. En general, las cenizas volantes de Clase F contienen menos del 5% de la masa de CaO (ACI 221.1R, 1998) y puede llegar a ser hasta de un 8%. Se recomienda utilizar un contenido máximo de CaO del 8%.

Las cenizas volantes de clase F mitigan también la expansión causada por la formación de ettringita diferida en el hormigón curado con vapor.

Además de la mitigación de la reacción álcali-sílice, las cenizas volantes de Clase F (ASTM C 618) tienen las siguientes ventajas:

- Costes de construcción reducidos.
- Ahorros en la producción de cemento Portland.
- Reducción del calor de hidratación y la permeabilidad.
- Aumento de la durabilidad de las estructuras.
- Mayores resistencias a largo plazo.
- Reducción de generación CO<sub>2</sub>.
- Mayor reciclaje de cenizas volantes.
- Mayor resistencia a las altas temperaturas de reacción.

Si bien en la incorporación de cenizas volantes en el cemento por sustitución suele apreciarse una mayor resistencia a largo plazo (por ejemplo, a 90 días), se sabe que la tasa de ganancia de la resistencia es inferior a la inicial, en el caso de mezclas regulares sin sustitución.

Navfac Ingeniería de Campo realizó un ensayo comparando diferentes cantidades de sustitución, para ello utilizó: dos mezclas con y sin sustitución del 30% de cenizas volantes de clase F en cemento comprobando sus resistencias nominales de 3500 psi y 5000 psi en Virginia. Estas cenizas volantes tenían un contenido de 0,6 % CaO, muy bajo.

En Pier D, Estación Naval de Bremerton, Washington, se probaron varias combinaciones de sustitución de cenizas volantes de clase F en el cemento en relación 0% a 40%. Esta ceniza volante tenía un contenido de 10% de CaO y, de hecho, mostró un efecto pésimo alrededor del 15% de sustitución (es decir, peor medida en la expansión que utilizando el método ASTM C 1260). Estas mezclas mostraron que la resistencia a la compresión a los 28 días de cementos con sustitución de cenizas volantes de clase F está entre el 80% y el 95% de la resistencia nominal. La sustitución parece influir en un menor efecto en la flexión a los 28 días.

#### **1.5.1.1.2 Ceniza volantes de clase N**

Se realizó un estudio comparativo por Caltrans sobre las cenizas volantes de clase N, mostrando que, con las mismas limitaciones en su composición que las indicadas para la ceniza volantes de clase F, proporcionaban las mismas ventajas. El estudio comparativo también mostró que existen algunas cenizas volantes de clase N con contenido de CaO por debajo del 2% (casi no contiene alcalinos). Por lo tanto, se recomienda utilizar las mismas restricciones para las cenizas volantes de clase N que para las de clase F.

#### **1.5.1.1.2 Escorias**

Las escorias o escorias molidas de los altos hornos, son un subproducto de la industria del hierro. La utilización de escorias al igual que las cenizas hace que disminuya la alcalinidad en la disolución de la fase porosa. Sin embargo, no son tan eficaces como las cenizas, ya que se requiere grandes cantidades de escorias para obtener el mismo resultado que se alcanza con las mismas. Una ventaja de las escorias es su capacidad para disminuir considerablemente la permeabilidad del hormigón. En un estudio realizado por Thomas e Innis (1998) se llegó a la conclusión de que la difusión de los iones potasio y sodio disminuía aproximadamente quince veces cuando se usaba la escoria y decrecía su permeabilidad entre 10-100 veces frente a cemento Portland normal.

Las escorias molidas de alto horno (GGBFS) (ASTM C 989) ofrecen ventajas similares a las cenizas volantes de clase F, pero sólo cuando se utilizan en cantidades más altas. Por ejemplo, en mezclas de cementos, mientras que las sustituciones típicas para las cenizas volantes están en el rango de 15% a 40%, mediante las escorias requiere un rango de entre 25% y 70% (ASTM C 595). Normalmente se utilizan escorias en un rango de 35 % a 50 %. Una sustitución del 40 % escorias de un cemento puede proporcionar ventajas similares a una sustitución del 25% con ceniza volantes. En los Países Bajos, un 25% de cenizas volantes es equivalente al 50% de escorias. La utilización de escorias ha tenido éxito en la mitigación de ASR. Se ha recomendado para mitigar la reacción el uso de un mínimo del 40% de escorias (según se recogen en la norma ASTM C 989, Apéndice X3, y ACI 233R, 1995).

Las escorias no son una puzolana, sino que se trata de un cemento hidráulico. Para escorias de 100 y 120 grados se producen resistencias más altas a 28 días y más, aunque a edades tempranas la resistencia pueda ser inferior. En 1996 la ACI, en su documento

232.2R, realiza la siguiente indicación: con una sustitución con escorias de 120 grados se obtienen resistencias inferiores en los 3 primeros días, pero mayores después de 7 días (también, se observaron en elementos prefabricados con mezcla de cemento y escorias de 120 grados resistencias a compresión a 1 día superiores a la resistencia a compresión sin sustitución).

Con una sustitución de escorias de 100 grados se obtiene como resultado resistencias inferiores en los primeros 21 días, pero mayores después. Con una sustitución con escorias de 80 grados se obtienen resistencias más bajas en todas las edades. La sustitución de 80 grados no se recomienda para mitigación de reacción (ACI 221.1R, 1998). Estados Unidos produce cada año más de 13 millones de toneladas de escorias, sobre todo en la Costa oriental (ACI 232.2R, 1996) y se clasifican de 100 o 120 grados.

En resumen, debido a sus propiedades un cemento con sustitución por escorias (100 y 120 grados) da lugar a resistencias iguales o superiores a los 28 días.

### ***1.5.1.1.3 Ventajas en la utilización de cenizas volantes y escorias***

*Reducción de costes en la construcción:* El cemento es el componente más caro del hormigón. De ahí que la sustitución del 25% del cemento por cenizas volantes produzca un ahorro total de hormigón en torno al 4% y también se obtiene un 4% de ahorro si se utiliza el 50% de sustitución de cemento por escorias. Una mejora de la calidad del hormigón también dará lugar a una mejora en la durabilidad la cual reducirá los costes de mantenimiento y aumentará el rendimiento.

*Ahorros en la producción de cemento Portland:* La producción Mundial de cemento tiende a mantenerse e incluso a aumentar. Una reducción significativa en la producción de cemento se podría lograr si todos los proyectos de ejecución incorporasen una sustitución de cemento con un 25% de cenizas volantes o el 50% escorias. De esta forma se necesitaría menor cantidad de cemento, y medioambientalmente es una mejora sustancial, ya que se están utilizando residuos procedentes de otros procesos productivos.

*Reducción del calor de hidratación, disminución de la permeabilidad, y mayor durabilidad:* Las cenizas volantes de clase F, en particular, reducen la permeabilidad del hormigón (esta reducción es menor en la clase C), reduce el calor de hidratación (evitando la formación grietas) y, por lo tanto, reduce la velocidad de penetración de iones cloruro, y el aumento de la durabilidad. Las cenizas volantes de clase F también aumentan la resistencia a los sulfatos del hormigón (la clase C lo disminuye).

*Resistencias más altas a largo plazo:* Las resistencias a largo plazo son, por lo general, más altas cuando se utiliza sustitución con cenizas volantes (o escorias) que cuando se utiliza por sí solo. Sin embargo, en la sustitución de cemento por cenizas volantes de clase F, las resistencias a primeras edades, por lo general, son menores, lo que puede ser un inconveniente para la prefabricación. Esto se compensa cambiando la relación agua-

cemento. Dando como resultado un hormigón menos costoso, más duradero y más respetuoso con el medio ambiente.

*Reducción en la generación de CO<sub>2</sub>:* Los expertos sobre el calentamiento global relacionan el 7% de las emisiones de dióxido de carbono mundiales como consecuencia de la fabricación del cemento Portland, componente principal del hormigón. De acuerdo con Centro de Ingeniería de Recursos Navales de los Estados Unidos, en Estados Unidos la producción de cemento representa, aproximadamente, el 2,4% del total de la industria energética relacionada con las emisiones de CO<sub>2</sub> y el 61% de la industria no energética relacionada con las emisiones de CO<sub>2</sub>. Cada tonelada de cemento que se elimina reduce las emisiones de dióxido de carbono en cerca de 1 tonelada. Si en todos los proyectos de todo el mundo se incorporara una sustitución del 25% y del 30% de cenizas volantes, las emisiones de CO<sub>2</sub> en la fabricación de cemento se reducirían en la misma cantidad cada año, y el total mundial de emisiones de CO<sub>2</sub> se podrían reducir en un 2%. Esto sirve para contribuir al cumplimiento del Protocolo de Kioto de 1997 de las Naciones Unidas, las cuales tienen la intención de reducir sus emisiones de CO<sub>2</sub> en, al menos, un 5% por debajo de los niveles de 1990 durante el período desde 2008 a 2012.

*Mayor reciclaje de cenizas volantes:* La utilización de cenizas volantes y de humo de sílice, reducirá la necesidad de eliminación de estos materiales de desecho en vertederos. Según los datos disponibles en 2001 en Estados Unidos, sólo el 10% de los 60 millones de toneladas de cenizas volantes producidas anualmente se utiliza en el hormigón. Se podría llegar a utilizar alrededor de 22 millones de toneladas de cenizas volantes si se utilizará una sustitución del 25% de todo el cemento producido en todos los Estados Unidos.

*Mayor resistencia a las altas temperaturas:* Se ha demostrado que otra ventaja interesante de la sustitución tanto de escorias como de cenizas volantes es su utilización en aeródromos, consiguiendo aumentar la resistencia del pavimento a altos gradientes de temperatura y gases de combustión de motores.

De acuerdo con la norma ASTM C 595, las cenizas volantes se mezclan con cemento en una proporción de hasta un 40% en peso de cemento, pero se recomiendan, y son más comunes en la práctica, sustituciones del 15% y el 25% (ACI 211.4R, 1993). La Armada, Ejército y Fuerza Aérea permiten hasta un 25% o 30% de sustitución de cemento con ceniza volante clase F, por ejemplo, en el pavimento de un aeródromo. Sin embargo, aunque el uso de adiciones está permitido, no hay mínimo de sustitución del cemento, por lo tanto, no hay una cantidad mínima de incluir de cenizas volantes. Se recomienda una sustitución de cemento de ceniza volantes de clase F mínimo del 25 %, con un máximo CaO del 8 %.

### **1.5.1.2 Sales de litio**

Las sales de litio se pueden agregar a la mezcla de hormigón para contrarrestar la reactividad de los áridos. El litio puede reducir la expansión del hormigón pero la

cantidad de compuestos de litio necesarios pueden ser altos y variar en función del árido utilizado. El uso de litio se ha recomendado en varias directrices.

Se debe señalar, sin embargo, la utilización de hidróxido de litio (LiOH) y carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para aumentar la expansión de la reacción álcali-carbonato de rocas, y algunos compuestos de litio en cantidades insuficientes puede en realidad aumentar la expansión (efecto pésimo). El hidróxido de litio es un material peligroso. Se recomienda el uso de nitrato de litio (LiNO<sub>3</sub>), debido a que no tiene un efecto pésimo y es seguro de manejar.

En teoría, las sales de litio se pueden aplicar actualmente a estructuras o pavimentos que experimentan RAS y así reducir la velocidad o completar la reacción. En la práctica, el litio no puede penetrar lo suficientemente en la estructura y puede no ser capaz de mitigar la reacción pero, superficialmente, puede evitar la continuación del deterioro de la estructura.

Se están estudiando métodos de conducción mediante campos eléctricos para mejorar la penetración de los iones de litio. Si el pavimento está lo suficientemente agrietado, las sales pueden penetrar profundamente, pero el hormigón puede estar demasiado degradado de todos modos. Por lo tanto, las aplicaciones de litio a las estructuras existentes no son recomendables hasta que nuevas investigaciones muestren beneficios concluyentes.

### **1.5.1.3 Humo de sílice**

El humo de sílice también ha sido utilizado para mitigar RAS, por ejemplo, una sustitución de cemento con un 10% de humo de sílice da como resultado valores reducidos de la expansión muy similares a los obtenidos con un 20% de sustitución de cenizas volantes de clase F. El humo de sílice también puede aumentar la resistencia del hormigón y reducir su permeabilidad. Sin embargo, se han observado problemas en el uso de humo de sílice en los últimos años, como los siguientes:

- En Hawai, el puente de Pearl Harbor NAVSTA experimenta un deterioro por expansión como consecuencia de la mala dispersión de humo de sílice durante la mezcla.
- Pettersson (1992) relató experiencias similares en Suecia (ACI 221.1R, 1998), y también por Diamond (1997) quien declaró que " el humo de sílice puede no inducir en la mitigación de ASR". Las partículas de humo de sílice tienen un diámetro alrededor de 0,1 micras, pero por desgracia, el humo de sílice es propenso a agruparse (ACI 234R, 1996). Aparentemente granos de tamaños de 40 micras a 800 micras (hasta 3000 micras en el puente) pueden reaccionar con los álcalis de cemento al igual que los áridos.
- En Yuma, el secado prematuro de la capa adhesiva de humo de sílice puede indicar otro problema potencial, como la necesidad de cantidades diferentes de agua en la mezcla.

Por último, el coste es también un problema, ya que el humo de sílice es mucho más caro que el cemento, cenizas volantes, o escoria. En resumen, se debe tener cuidado cuando se utiliza humo de sílice, o debería evitarse en favor de otras mezclas puzolánicas.

#### **1.5.1.4 Aire ocluido**

El arrastre por aire se ha utilizado también para mitigar el deterioro por expansión de reacciones álcali-sílice (ACI 221.1R, 1998; Ramachandran, 1998). Se ha observado que al llenar los huecos de aire por el gel expansivo que se forma con la reacción, se reducen las presiones internas creadas. Esto, sin embargo, podría reducir la resistencia a la congelación y descongelación, de manera que un nivel de arrastre de aire superior al inicialmente previsto puede ser conveniente para hacer frente a ambas cuestiones.

Las cenizas volantes de clase F pueden requerir una mayor dosificación de aire ocluido para obtener el contenido de aire específico (ACI 211.1, 1997).

#### **1.5.1.5 Polvo de árido reactivo**

En la década posterior al descubrimiento de la reacción álcali-sílice por Stanton surgieron multitud de recomendaciones para evitar o mitigar los trastornos debidos a dicha reacción, como el uso de áridos no reactivos, cementos de baja alcalinidad o mediante el uso de adiciones como muestran los apartados anteriores.

Sin embargo, tras realizar un análisis de la documentación existente sobre otros aditivos que provienen de las rocas de molienda, podemos dividir dicha documentación en dos categorías:

- Documentos relacionados con el uso de aditivos de molienda en mezclas que contienen áridos reactivos provenientes de una fuente diferente. En esta categoría se encuentran los trabajos de Hanna (1947), Stanton (1950), Bennet et al. (1955), Pepper et al. (1959), Abdun-Nur (1961), Ming-Shu et al. (1983), Asgeirson (1986) y Kodama et al. (1986).
- Documentos relacionados con mezclas finas asociadas con el árido reactivo obtenido por trituración. Son pocas las referencias en este caso. Qinghan et al. (1996) trabajaron en morteros con andesita, sustituyendo entre un 30% y un 70% de cemento por este árido (con un rango de finura entre 300 y 1100m<sup>2</sup>/kg) demostrando que la andesita reduce la expansión. Sin embargo, eran necesarios altos índices de sustitución y una gran finura para que resultaran eficientes. Guédon-Dubied et al. (2000) observaron que al añadir limos silíceos reactivos a mezclas que contienen el mismo árido reactivo disminuía la expansión aproximadamente a la mitad de los hormigones sin dicha adición.
- Carles-Gibergues et al. (2008) realizaron unos ensayos destinados a verificar la siguiente hipótesis: los efectos nocivos de la reacción álcali-árido inducida por un árido reactivo pueden contrarrestarse por la actividad beneficiosa resultante de la adición de una fracción de esta fracción de árido fino. El trabajo se llevó a cabo

en hormigones con cuatro áridos reactivos, con o sin polvo de árido. Los hormigones se curaron a 60°C y 100% de humedad relativa y su expansión se midió hasta las 88 semanas. Se extrajeron las siguientes conclusiones:

- La adición de polvo de árido reactivo a un hormigón que contiene el mismo árido reactivo de grano grueso puede suprimir o reducir la expansión.
- La eficiencia de este tipo de polvo de árido depende de su composición petrográfica, contenido y finura.
- La fisuración de la superficie se reduce o se suprime cuando se usa el polvo de árido en el hormigón.
- Los polvos de árido que actúan como puzolanas producen o contrarrestan, en menor o mayor medida, la disminución de la resistencia a la compresión causada por la reacción.

Desde un punto de vista práctico, el método para contrarrestar la expansión por la reacción árido-álcali debido a un árido reactivo por adición de una fracción de este árido es muy atractivo ya que dicha adición podría hacerse en la misma cantera o en el lugar de fabricación del hormigón.

### **1.5.2 Nivel de sustitución de material complementario del cemento**

El nivel de sustitución de adiciones necesarias para una determinada mezcla de hormigón depende del nivel de reactividad de los áridos y las propiedades de las adiciones. En el documento CSA A23.2-27A sobre el "Empleo de materiales suplementarios al cemento para neutralizar la reacción álcali-sílice" se esbozan las medidas necesarias a tomar en cuenta en la producción de hormigón y establece los niveles mínimos de sustitución de adiciones para mitigar la reacción RAS. Estos niveles se determinaron por numerosos estudios que emplean normas tales como CSA A23.2-14A "Expansión debido a los áridos" (el ensayo consiste en determinar el cambio de longitud debido a la reacción árido-álcali en prismas de hormigón a 38°C) y CSA A23.2-25A "Método acelerado de barras de mortero para la detección de la expansión por reacción álcali-sílice". Las normas CSA A23.2-14A y CSA A23.2-25A se utilizan para determinar los niveles de expansión de áridos. CSA A23.2-28A está diseñada para evaluar el funcionamiento de la reacción de varias combinaciones de materiales de cemento. Estas normas tienen sus homónimas en las españolas UNE 146.509 y 146.508.

Para que una combinación particular de material pueda ser considerada aceptable para su empleo, debe tener una expansión por debajo de ciertos límites. Para CSA A23.2-14A, la expansión media de tres prismas de hormigón debe ser menor del 0,04% en 2 años; para CSA A23.2-25A, la expansión media de tres barras de mortero debe ser menor del 0,1% en 14 días.

Donde la longitud de medida es definida como la distancia interna entre los extremos de los índices, que son insertados en las probetas con el objetivo de medir la expansión.

### **1.5.3 Efecto pésimo y sustitución mínima**

Como se indicó anteriormente, la cantidad mínima de sustitución del cemento está alrededor del 15% de cenizas volantes. Cabe señalar que para cualquier ceniza volante se observa un efecto pésimo (es decir, más expansión en lugar de menos) que empeora cuando aumenta el contenido de CaO. Este efecto pésimo es muy pronunciado para las cenizas volantes de clase C (que normalmente tienen un contenido de CaO entre el 10% y 30%), y también está presente en cenizas volantes de clase F (que normalmente tienen un contenido de CaO entre el 0% y 10%). Para cenizas volantes de clase F con un 10% de CaO, el efecto pésimo se produce a menudo por la sustitución alrededor del 15%, y el mínimo de sustitución para reducir la expansión a un nivel aceptable se sitúa en torno al 30%. Esto indica que en una sustitución estándar del 15 % puede causar un hormigón con peor expansión.

El efecto pésimo también se refleja en las especificaciones Caltrans, permitiendo una sustitución del 15% sólo si las cenizas volantes de clase F poseen un contenido en CaO inferior al 2%, y para una sustitución del 25% requieren un contenido de CaO entre el 2% y el 10%. Se recomienda utilizar cenizas volantes de clase F o N con un contenido del 8% de CaO o menos, y se utilizará un mínimo del 25% de sustitución.

Si las cenizas volantes tienen un contenido de CaO entre el 8% y 10%, podría ser que la sustitución mínima aumente a 30%. Las escorias, con sustitución mínima entre un 35% y un 40% (ASTM C 989, Apéndice X3) se han propuesto para mitigar ASR. Se recomienda utilizar una sustitución mínima del 40%.

### **1.5.4 Influencia de las propiedades de la matriz**

Una de las formas alternativas de mitigar la reacción álcali-sílice es profundizar en la influencia de las propiedades de la matriz. Para el diseño de matrices que sean efectivas para mitigar la reacción es necesario conocer que determina la iniciación del gel álcali-sílice y el índice de reacción. Song et al. (2008) investigaron en la posibilidad de mitigar la reacción simplemente impidiendo que el gel abandone el lugar de la reacción. Para ello utilizaron matrices con diferentes características de rotura y confinamiento y como árido reactivo usaron varillas de vidrio de diámetro constante, lo cual permite la formación de gel álcali-sílice y bordes de reacción para compararlos entre las diferentes características de confinamiento y rotura.

Las investigaciones se dividieron en dos partes. Por un lado se centraron en los efectos de control de grietas y del confinamiento en la formación del gel álcali-sílice, la velocidad de reacción y la composición del gel mediante el uso de una matriz resistente al crecimiento de grietas. Los resultados experimentales revelan un retraso en la formación del gel, una reducción de la velocidad de reacción y un aumento de la concentración de iones en la composición del gel al minimizar los desplazamientos debidos a la fisuración y roturas y al gel se le impide migrar desde el lugar donde se produce la reacción hasta la matriz del mortero.

Por otro lado, se diseñaron matrices para proporcionar un pequeño confinamiento al gel álcali-sílice y por lo tanto, permitir al gel expandirse casi libremente. Sin embargo dichas matrices difieren de su habilidad al permitir que el gel escape del lugar donde se ha producido la reacción. En las matrices utilizadas en este caso, la formación del gel se inicia a intervalos más cortos de tiempo en una disolución de NaOH comparado con los tiempos de las matrices anteriores debido a su falta de confinamiento. Los índices de crecimiento de los bordes de reacción exceden a los índices de crecimiento de dichas matrices. Por otra parte, si los productos de reacción no pueden salir del lugar de la reacción, la tasa de crecimiento del borde de la reacción disminuye a pesar de la falta de confinamiento.

Por tanto, las matrices que minimicen la formación de grietas y reduzcan el ancho de las mismas serán muy eficaces en la mitigación de la reacción álcali-sílice.

## **CAPÍTULO 2**

# **MATERIALES Y DESCRIPCIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO**

En este capítulo se describen los materiales utilizados para ensayo y la metodología empleada para seleccionarlos y caracterizarlos.

Todos los análisis y metodologías aplicadas se realizaron en la unidad de ensayos físico-químicos del Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETCC), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

### **2.1 Materiales**

#### **2.1.1 Árido**

Los áridos utilizados se seleccionaron de acuerdo a los siguientes criterios:

- Son áridos utilizados, en su mayoría, en hormigones de obras y estructuras hidráulicas de gran envergadura, estructuras relacionadas con el sector de la energía nuclear y hormigones empleados en la fabricación de estructuras prefabricadas. Estos hormigones tienen especial relevancia con relación a la

reacción árido-álcali, bien por la singularidad de la estructura o bien por el curado a alta temperatura.

- Grado de reactividad atendiendo a la naturaleza del árido y su forma de presentación.
- Procedencia del árido de diversas canteras repartidas y distribuidas por toda la Península Ibérica, principalmente en territorio nacional, y próximas a estructuras que presentan daños por reacción árido-álcali.

En la Tabla 2.1 se relacionan todos los áridos utilizados para ensayo, especificando la denominación de la muestra, localidad de procedencia, naturaleza del árido, forma y fracción granulométrica. Se estudian estos áridos en su mayoría silíceos porque son los más reactivos.

La denominación de las muestras viene dada por la siguiente nomenclatura:

- Número de orden del árido para su identificación (01, 02, 03, etc.)
- Naturaleza del árido, en base a las fases cristalinas mayoritarias identificadas por difracción de rayos X y el análisis petrográfico realizado de forma visual y mediante microscopía óptica con luz polarizada, atendiendo a las siguientes siglas:
  - S: Silícea
  - G: Granítica
  - D: Dolomítica
  - C: Calcárea
  - B: Basáltica
- Forma de presentación del árido, en base a un primer análisis visual, atendiendo a las siguientes siglas:
  - T: Triturado
  - R: Rodado
  - M: Mezcla (Triturado + rodado)
- Tipo según granulometría, en base a un primer análisis visual, atendiendo a las siguientes siglas:
  - a: Arena
  - g: Grava

**Tabla 2.1.** Áridos para ensayo. Procedencia, naturaleza, presentación y granulometría (Fuente: Elaboración propia)

Nº	Denominación muestra	Localidad	Naturaleza del árido	Forma de presentación	Fracción granulométrica
1	01STa	Aranjuez (Madrid)	Arena Silícea	Triturado	0/6
2	02STa	Villacastín (Segovia)	Arena silícea	Triturado	0/6
3	03STa	Ciempozuelos (Madrid)	Arena silícea	Triturado	0/4
4	04STa	Domeño (Valencia)	Arena silícea	Triturado	0/2
5	05STa	Pinseque (Zaragoza)	Arena silícea	Triturado	0/6
6	06STa	Palma del Río (Córdoba)	Arena silícea	Triturado	0/4

*Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica*

<b>Nº</b>	<b>Denominación muestra</b>	<b>Localidad</b>	<b>Naturaleza del árido</b>	<b>Forma de presentación</b>	<b>Fracción granulométrica</b>
7	07STa	Palma del Río (Córdoba)	Arena silícea	Triturado	0/6
8	08STa	Alcolea (Córdoba)	Arena silícea	Triturado	0/4
9	09STa	Villanueva de la Reina (Jaén)	Arena silícea	Triturado	0/6
10	10STg	Almonacid (Toledo)	Grava silícea	Triturado	6/12
11	11STg	Corcos del Valle (Valladolid)	Grava silícea	Triturado	6/12
12	12STg	Puente del Arzobispo (Toledo)	Grava silícea	Triturado	15/20
13	13STg	Segovia	Grava silícea	Triturado	5/20
14	14STg	Arganda del Rey (Madrid)	Grava silícea	Triturado	6/12
15	15STg	Villacastín (Segovia)	Grava silícea	Triturado	12/20
16	16STg	Le Hourdel, Cayeux sur mer (Francia)	Grava silícea	Triturado	2/22
17	17STg	Pinseque (Zaragoza)	Grava silícea	Triturado	6/12
18	18STg	Alcolea (Córdoba)	Grava silícea	Triturado	6/12
19	19STg	Palma del Río (Córdoba)	Grava silícea	Triturado	4/16
20	20STg	Palma del Río (Córdoba)	Grava silícea	Triturado	6/12
21	21STg	Alcolea (Córdoba)	Grava silícea	Triturado	6/12
22	22STg	Villanueva de la Reina (Jaén)	Grava silícea	Triturado	6/12
23	23STg	Tiétar (Cáceres)	Grava silícea	Triturado	10/15
24	24STg	Tiétar (Cáceres)	Grava silícea	Triturado	10/15
25	25STg	Zalamea de la Serena (Badajoz)	Grava silícea	Triturado	4/16
26	26SRa	Villarrubia de Santiago (Toledo)	Arena silícea	Rodado	0/6
27	27SRa	Ciempozuelos (Madrid)	Arena silícea	Rodado	0/6
28	28SRa	Arganda del Rey (Madrid)	Arena silícea	Rodado	0/4
29	29SRa	Seseña (Toledo)	Arena silícea	Rodado	0/4
30	30SRa	Corcos del Valle (Valladolid)	Arena silícea	Rodado	0/6
31	31SRa	Arganda del Rey (Madrid)	Arena silícea	Rodado	0/4
32	32SRa	San Fernando de Henares (Madrid)	Arena silícea	Rodado	0/4
33	33SRa	Arganda del Rey (Madrid)	Arena silícea	Rodado	0/2
34	34SRa	Dueñas (Palencia)	Arena silícea	Rodado	0/4
35	35SRa	Alcolea (Córdoba)	Arena silícea	Rodado	0/2
36	36SRa	Alcolea (Córdoba)	Arena silícea	Rodado	0/4
37	37SRa	Villanueva de la Reina (Jaén)	Arena silícea	Rodado	0/2
38	38SRa	Villanueva de la Reina (Jaén)	Arena silícea	Rodado	0/6
39	39SRa	Palos de la Frontera (Huelva)	Arena silícea	Rodado	0/2

*Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica*

Nº	Denominación muestra	Localidad	Naturaleza del árido	Forma de presentación	Fracción granulométrica
40	40SRa	Palos de la Frontera (Huelva)	Arena silícea	Rodado	0/4
41	41SRg	San Fernando de Henares (Madrid)	Grava silícea	Rodado	4/22
42	42SRg	Ciempozuelos (Madrid)	Grava silícea	Rodado	4/16
43	43SRg	Ciempozuelos (Madrid)	Grava silícea	Rodado	4/20
44	44SRg	Dueñas (Palencia)	Grava silícea	Triturado	12/18
45	45SRg	Palos de la Frontera (Huelva)	Grava silícea	Rodado	4/16
46	46SMa	Tomelloso (Ciudad Real)	Arena silícea	Mezcla	0/6
47	47SMa	Zalamea de la Serena (Badajoz)	Arena silícea	Mezcla	0/2
48	48SMa	Zalamea de la Serena (Badajoz)	Arena silícea	Mezcla	0/4
49	49SMg	Arganda del Rey (Madrid)	Grava silícea	Mezcla	4/20
50	50GTg	Stany Gento (Lérida)	Grava granítica	Triturado	10/50
51	51GTg	San Esteban (Ourense)	Grava granítica	Testigos	Ø=70
52	52GTg	Sabroso de Aguiar (Portugal)	Grava granítica	Triturado	0/22
53	53GTg	Vila Pouca de Aguiar (Portugal)	Grava granítica	Testigo (*)	Ø=65, L=100-105; Ø=65, L=570-580
54	54DTa	Campo de Criptana (Ciudad Real)	Arena dolomítica	Triturado	0/6
55	55DTa	Castelló de la Plana (Castellón)	Arena dolomítica	Triturado	0/2
56	56DTg	Chilches (Castellón)	Grava dolomítica	Triturado	4/18
57	57CTa	Pomar de Valdivia (Palencia)	Arena caliza	Triturado	0/6
58	58CTa	Puente Genil (Córdoba)	Arena caliza	Triturado	0/3
59	59CTg	La solana (Ciudad Real)	Grava caliza	Triturado	6/12
60	60CTg	Velilla de la Peña (Palencia)	Grava caliza	Triturado	6/12
61	61CTg	Guardo (Palencia)	Grava caliza	Triturado	6/12
62	62CTg	Guardo (Palencia)	Grava caliza	Triturado	0/18
63	63CTg	Landa, Arazua-Ubarrundia (Álava)	Grava caliza	Testigo (*)	Ø=70
64	64CRa	Alcázar de San Juan (Ciudad Real)	Arena caliza	Rodado	0/4
65	65CRa	Ciudad Real	Arena caliza	Rodado	0/6
66	66CRg	Domeño (Valencia)	Grava caliza	Rodado	4/11
67	67CMA	Velilla de la Peña (Palencia)	Arena caliza	Mezcla	0/4
68	68BTg	Bolaños de Calatrava (Ciudad Real)	Grava basáltica	Triturado	12/18

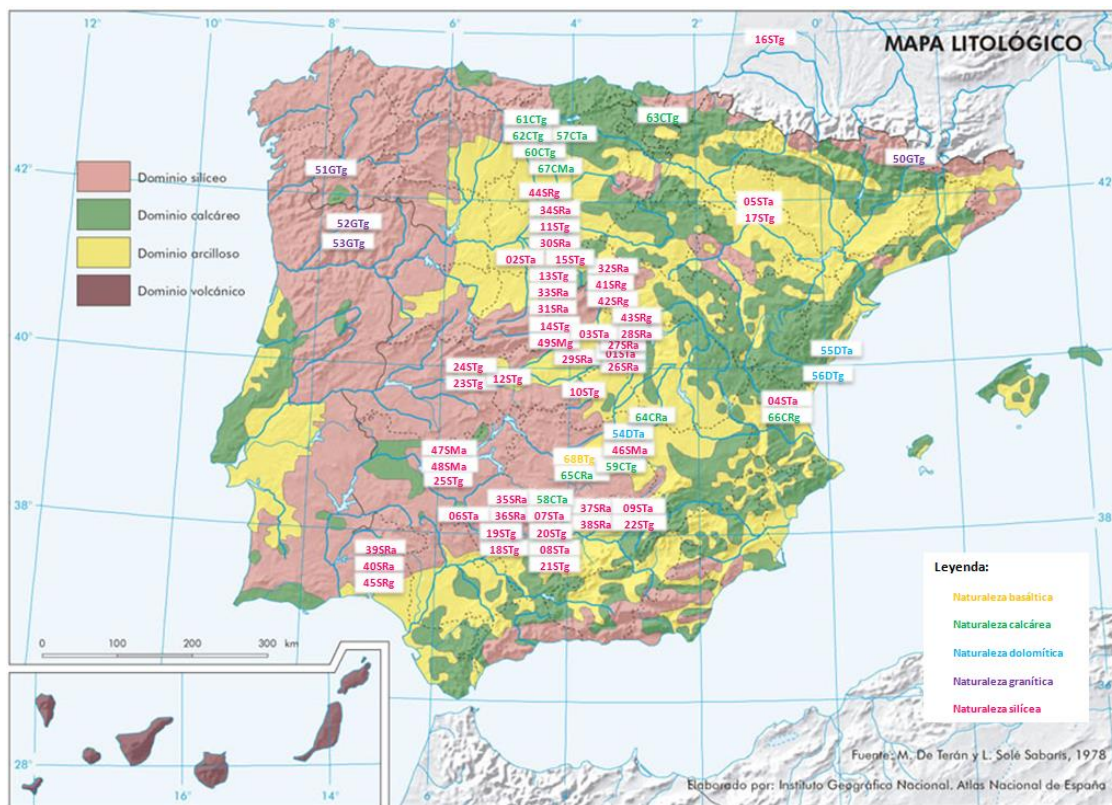
(\*) Las muestras que se presentan como testigos, son trituradas en laboratorio para obtener las granulometrías necesarias en la preparación de muestras, según los requisitos de cada ensayo en particular

En la Figura 2.1 se observa la distribución geográfica de las diferentes canteras de las que provienen los áridos detallados en la Tabla 2.1. identificándolos según la nomenclatura empleada.

Para todos los áridos, en la obtención de las muestras a ensayar, se utilizan los métodos de muestreo especificados en la norma UNE-EN 932-1 Ensayos para determinar las propiedades generales de los áridos. Parte 1: Métodos de muestreo y otros estándares equivalentes como la ASTM D75. En esta norma UNE-EN 932-1, el principal objetivo del muestreo es el obtener una muestra bruta que sea representativa de las propiedades medias del lote (AENOR, 1997).

En referencia a los principios del muestreo, la norma UNE-EN 932-1 redacta lo siguiente: *“El muestreo y el transporte adecuado y cuidadoso son requisitos previos para que un análisis ofrezca resultados fiables. El empleo correcto de los aparatos especificados ayuda a evitar muestreos sesgados. Las desviaciones del muestreo debidas a la heterogeneidad del lote se reducen a un nivel aceptable si se toma un número adecuado de fracciones de muestra. Si el árido se homogeneiza por procedimientos de producción, una fracción de muestra amplia puede ser representativa del lote.*

*Las fracciones de muestra deben ser elegidas aleatoriamente de todas las partes del lote que sea representado por la muestra bruta” (Aenor, 1997, p. 7).*



**Figura 2.1.** Distribución geográfica de la procedencia de los áridos sobre el mapa litológico del Atlas Nacional de España (Terán, et al., 1978)

### 2.1.2 Cemento

El cemento utilizado en la fabricación de los morteros y hormigones es un CEM I-42,5 R, de acuerdo con lo especificado en la UNE-EN 197-1 y en la Instrucción para la recepción

de cementos RC-16, es decir, cemento sin adición (con un mínimo de 95% de clínker) con una resistencia característica comprendida entre 42,5N/mm<sup>2</sup> y 52,5N/mm<sup>2</sup> a los 28 días.

El análisis de los componentes químicos de este cemento, determinado en el laboratorio de la unidad de ensayos físicos-químicos del Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción y, cuyo contenido está expresado como tanto por ciento en masa, aparece en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Composición química del cemento CEM I-42,5R (Fuente: Elaboración propia)

Componente	Pérdida al fuego	Residuo insoluble	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO-	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>
% Masa	3,18	0,58	18,81	5,15	3,18	63,70	2,69	1,50	1,02	0,19	0,86

### 2.1.3 Agua

Los tipos de agua que se utilizan en los diferentes ensayos son los siguientes:

- Agua desmineralizada: pH=7,08; Conductividad=0,8μS (a 22°C)
- Agua ultrapura: pH= 7,3; Conductividad=0,055μS (a 22°C). Por definición el agua ultrapura sólo contiene H<sub>2</sub>O e iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> en equilibrio.

En las amasadas de los diferentes morteros se utiliza agua desmineralizada cumpliendo con la norma UNE-EN 196-1.

En los ensayos de lixiviación se utiliza tanto agua ultrapura como desmineralizada según el método aplicado. Se debe operar con agua con la cual se tenga la absoluta certeza de la ausencia de contaminantes y componentes que puedan interferir con los resultados del análisis.

### 2.1.4 Mortero

Se fabrican morteros de acuerdo con las indicaciones de amasado dadas en los procedimientos de ensayo de la norma UNE-EN 196-1. Se utiliza la dosificación que se indica a continuación:

- Relación árido:cemento= 2,25:1
- Relación agua/cemento= 0,47

La granulometría de los áridos utilizados para el ensayo se recoge en la Tabla 2.3., de acuerdo con la Norma UNE-EN 933-1. Para la separación, se utilizan los tamices de aberturas: 5 mm, 2,5 mm, 1,25 mm, 0,630 mm, 0,315 mm y 0,160 mm de la Norma UNE-EN 933-2.

**Tabla 2.3.** Granulometría de los áridos de acuerdo con la Norma UNE-EN 933-1 (AENOR, 2012)

Granulometría	Porcentaje (%)
5-2,5mm	10

<b>Granulometría</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
<b>2,5-1,25mm</b>	25
<b>1,25-0,630mm</b>	25
<b>0,630-0,315mm</b>	25
<b>0,315-0,160mm</b>	15

En la preparación de probetas con los áridos cuyas granulometrías son inferiores a 5 mm, se utiliza como todo uno, ya que se considera la forma comercial de suministro de cantera y se utiliza la granulometría real de uso de ese árido.

Para los áridos cuyo tamaño es superior a 5mm, las granulometrías necesarias para la elaboración de las probetas son obtenidas mediante trituración y tamizado, para tener las proporciones detalladas en la Tabla 2.3.

Para la fabricación de las probetas, los moldes cumplen las especificaciones de la Norma UNE 80113. Las caras internas de los moldes se cubren con un producto que permite desmoldar fácilmente las probetas, sin afectar al fraguado del cemento y sin dejar residuos que pudieran inhibir la penetración de agua a la probeta.

Los morteros se amasan según la norma UNE-EN 196-1, elaborando tres probetas de cada árido ensayado.

## **2.2 Métodos de ensayo**

### **2.2.1 Caracterización química**

#### **2.2.1.1 Fluorescencia de rayos X**

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

Es un método de análisis elemental cualitativo y semicuantitativo no destructivo, basado en la medición de longitudes de ondas o energía de rayos X, emitidas por la muestra después de ser bombardeada por una radiación primaria.

Para el análisis químico de los compuestos mayoritarios que forman parte de los áridos mediante fluorescencia de rayos X. El equipo utilizado fue un espectrómetro Bruker S8 Tiger 4kW, que trabaja con un ángulo de ( $2\theta$ ) que va de  $0^\circ$  a  $147,6^\circ$ . La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X es de 80 mA y 100 KV. Las

muestras se preparan en pastillas prensadas en una prensa de la marca HERZOG a 250KN, para que aquellos productos que pudieran ser volátiles se mantengan en la propia muestra y sean analizados.

Se utiliza esta técnica, por ser de elevada precisión para obtener la composición química semicuantitativa de los áridos.

### **2.2.1.2 Alcalis extraíbles de los áridos en el tiempo**

El método de ensayo de extracción de álcalis consiste básicamente en exponer las muestras de áridos, a diversas disoluciones y ambientes, durante un determinado tiempo de exposición. Al finalizar dicho período, las muestras se filtran a vacío para separar el sólido del líquido, y se determinan los iones alcalinos procedentes de los áridos que migraron a la disolución. En esta Tesis Doctoral se utilizan principalmente dos métodos de extracción denominados  $\alpha$  y  $\beta$ .

- 1) En el método  $\alpha$  se prepara una muestra de árido con granulometrías  $<0,5$  mm, y una disolución de agua ultrapura (Menéndez et al., 2011). El sólido estará en contacto con la disolución, con una relación sólido:líquido de 1:2, durante 48 horas y a una temperatura ambiente de 20°C. Al finalizar dicho período, las muestras se filtran, se miden pH y conductividad de la disolución y se determinan los iones alcalinos contenidos en ella.

El uso de este tipo de disoluciones de contacto (agua ultrapura) no simulan un ambiente alcalino. Producen la extracción del árido de compuestos solubles en agua y evalúan la propia estabilidad de los áridos (Menéndez, et al., 2016).

- 2) En el método  $\beta$  se preparan 5 muestras de árido con su granulometría comprendida entre 0,16 mm-0,32 mm para cada una de las 5 disoluciones siguientes (Yujiang, 2008):

- R1: Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc
- R2: 0,7N NaOH
- R3: 0,7N KOH
- R4: 0,7N NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc
- R5: 0,7N KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc

Estas disoluciones tienen el objetivo de simular diferentes concentraciones de iones presentes en la fase líquida de los hormigones, correspondientes a diferentes ambientes.

Las disoluciones saturadas en hidróxido de calcio producen intercambio iónico de calcio-sodio y calcio-potasio y, generalmente, tienen una alta eficiencia de extracción (Menéndez, et al., 2016).

Las muestras de sólido estarán en contacto con las diferentes disoluciones con una relación sólido:líquido de 1:1, en reactores metálicos sometidos a 150°C durante 24

horas. Transcurrido este período, las muestras se filtran, se miden pH y conductividad de la disolución y se determinan los iones alcalinos contenidos en ella.

También existen otros métodos de extracción que se aplican en fase de estudio, denominados  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\mu$ , con tiempos de ensayo mayores a los métodos anteriores, por lo que solo se utilizarán en los estudios para contrastar resultados, y de los que solo se tienen aplicaciones en los áridos graníticos.

Los métodos  $\gamma$  y  $\delta$  utilizan las siguientes disoluciones alcalinas (Menéndez et al., 2011, 2012):

- D1: 1M NaOH
- D2: 1M KOH
- D3: Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc
- D4: 0,2M NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat
- D5: 0,5M KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat
- D6: 0,1M NaOH+ 0,6M KOH + Ca(OH)<sub>2</sub>

Estas disoluciones tienen una alta concentración alcalina, con un pH similar al de la fase acuosa del hormigón. Las disoluciones D1, D2 y D3 están compuestas por un solo catión: sodio, potasio y calcio, respectivamente. Por su parte, la disolución D6 corresponde a la mezcla de los tres cationes anteriores, sodio, potasio y calcio, simulando la concentración de la fase acuosa del hormigón propuesta por Longuet (1973).

El método  $\mu$  utiliza las siguientes disoluciones alcalinas en contacto con el árido a ensayar (Menéndez, et al., 2021):

- Disolución 1: 0,7M NaOH + exceso Ca(OH)<sub>2</sub>
- Disolución 2: 0,7M KOH + exceso Ca(OH)<sub>2</sub>

En la Tabla 2.4 se detallan los parámetros de ensayo que caracterizan a cada método de extracción de álcalis.

**Tabla 2.4.** Métodos de extracción de álcalis empleados en esta Tesis Doctoral (Fuente: Elaboración propia)

Método	Tamaño partícula	T <sup>a</sup>	Disolución	Relación sólido:líquido	Período ensayo	Parámetros analizados
$\alpha$ (Menéndez, et al., 2011)	< 500 $\mu$ m	20°C	Agua ultrapura	1:2	48 horas	Elementos mayoritarios y traza pH Conductividad
$\beta$ (Yujiang, 2008)	0,16 mm-0,32 mm	150°C	R1: Ca(OH) <sub>2</sub> sat + exc	1:1	24 horas	Elementos mayoritarios y traza pH Conductividad
			R2: 0,7M NaOH			
			R3: 0,7M KOH			
			R4: 0,7M NaOH + Ca(OH) <sub>2</sub> sat y exc			
			R5: 0,7M KOH + Ca(OH) <sub>2</sub> sat y exc			
$\gamma$ (Menéndez, et al., 2011, 2012)	0,160-0,315 mm	T1:20°C T2:40°C	D1: 1M NaOH	1:3	28 días	Elementos mayoritarios y traza pH Conductividad
			D2: 1M KOH			
			D3: Ca(OH) <sub>2</sub> sat			
			D4: 0,2M NaOH+			

Método	Tamaño partícula	Tª	Disolución	Relación sólido:líquido	Período ensayo	Parámetros analizados
			Ca(OH) <sub>2sat</sub>			
			D5: 0,5M KOH+ Ca(OH) <sub>2sat</sub>			
			D6: 0,1M NaOH+ 0,6M KOH + Ca(OH) <sub>2</sub>			
<b>δ</b> (Menéndez, et al., 2011)	0,160-0,315 mm 0 mm-2 mm 2 mm-6 mm 6 mm-14 mm 12 mm-22 mm 30 mm-70 mm 70 mm - 150 mm	20°C	D1: 1M NaOH	1:3	28 días 90 días 180 días 365 días	Elementos mayoritarios y traza pH Conductividad
			D2: 1M KOH			
			D3: Ca(OH) <sub>2</sub> sat			
			D4: 0,2M NaOH + Ca(OH) <sub>2</sub> sat			
			D5: 0,5M KOH + Ca(OH) <sub>2</sub> sat			
			D6: 0,1M NaOH + 0,6M KOH + Ca(OH) <sub>2</sub>			
<b>μ</b> (Menéndez, et al., 2021)	4mm-2mm10% 2mm-1mm20% 1mm-500μm20% 500μm-250μm25% 250μm125μm15% <125 μm 10%	T1:38°C T2:60°C	Disolución 1: 0,7M NaOH + exceso Ca(OH) <sub>2</sub>	1:4	0 semanas 2 semanas 6 semanas 13 semanas 26 semanas 52 semanas	Elementos mayoritarios y traza pH Conductividad
			Disolución 2: 0,7M KOH + exceso Ca(OH) <sub>2</sub>			

En resumen, en esta Tesis Doctoral se utilizan principalmente los métodos denominados  $\alpha$  y  $\beta$  por ser métodos rápidos, es decir, los tiempos de exposición son 48 y 24 horas respectivamente, cuantificándose la extracción de álcalis que se produce en un amplio abanico de disoluciones que están en contacto con los áridos, simulando diferentes ambientes de exposición.

Durante la fase de estudio y para contrastar resultados, también se utilizaron otros métodos de extracción, denominados  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\mu$ , aplicados únicamente a los áridos graníticos.

### **Espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP)**

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Se fundamenta principalmente en la media de la emisión atómica de espectroscopía óptica. Las muestras se nebulizan y el aerosol formado se transporta hasta la antorcha del plasma donde tiene lugar la excitación. Un plasma acoplado inductivamente de radiofrecuencia (ICP) genera los correspondientes espectros de emisión atómica de líneas. La señal que se origina en el detector se procesa y se detecta en un sistema informático.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y, finalmente, se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida proporcionará la información para poder cuantificarlo.

Un plasma es un gas ionizado, eléctricamente neutro y confinado en un tubo de descarga. Es un estado de equilibrio entre partículas cargadas y neutras de un gas ionizado. Las temperaturas alcanzadas son notablemente superiores a la de la técnica de absorción atómica.

Un sistema típico de análisis elemental por espectroscopía con un plasma con fuente de excitación y atomización está constituido por:

- El plasma que deberá reunir ciertas condiciones de temperatura, confinamiento, etc.
- El generador eléctrico que aportará la energía externa al plasma que la disipará en forma térmica y radiante.
- El sistema de introducción de la muestra que deberá permitir un eficaz aporte de la muestra al conjunto.
- El sistema de alimentación de gas que asegure el funcionamiento del plasma, el transporte de la muestra, la formación del aerosol con la muestra, la purga del sistema óptico y la refrigeración de la antorcha.
- El sistema óptico que permitirá analizar el espectro emitido por el plasma.
- El sistema de tratamiento de la señal que permitirá análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.

En esta técnica se aspira la disolución de muestra en un plasma acoplado inductivamente (gas argón) en un medio cuya temperatura es alrededor de 10.000°K, condición que produce la atomización y excitación de los elementos incluso más refractarios. Los datos proveen resultados cualitativos y cuantitativos de forma rápida y eficiente, al identificar y medir múltiples elementos a partir de una sola muestra.

El análisis químico de los compuestos minoritarios alcalinos se realiza mediante ICP-OES con un equipo Varian 725-ES con sistema muestreador.

Se utiliza esta técnica por ser la más avanzada y precisa para realizar el análisis químico de los compuestos minoritarios alcalinos presentes, en partes por millón, en las diferentes disoluciones, ya que por otras técnicas sería imposible obtener esta resolución.

### **2.2.1.3 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X consiste en un método no destructivo adecuado para la caracterización de materiales cristalinos presentes en muestras de áridos. Debido a su interacción con los átomos, el análisis de la radiación electromagnética que proviene de una muestra permite, a partir de las direcciones e intensidad de los rayos difractados, determinar la estructura de los cristales e identificar las fases cristalinas que la forman. El fundamento del método se basa en que cuando un compuesto, con una disposición ordenada de sus átomos es irradiado por un haz de rayos X monocromático de longitud

de onda, los planos cristalográficos que reflejan la radiación X, son aquellos que siguen la ley Bragg, cuya expresión se expone a continuación (Skoog et al, 2001; Jiménez, 2014):

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Donde,

- $d_{hkl}$ , es la distancia interplanar
- $\lambda$ , es la longitud de onda
- $\theta$ , es el ángulo de incidencia del haz de rayos X
- $n$ , 0, 1, 2, 3, etc.

Un cristal está formado de repeticiones periódicas de átomos, iones o moléculas. Esta estructura periódica está identificada por un paralelepípedo elemental o celda unidad, cuya repetición en el espacio forma el cristal. Así, para caracterizar una estructura cristalina, es necesario conocer la geometría de la celda unidad y la distribución interior de los átomos, iones o moléculas.

En difracción de rayos X se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra, se cambia la posición del ángulo de incidencia sistemáticamente y se registra la intensidad de la radiación difractada con ayuda de un detector, que formará un ángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente para que en todo momento se cumpla la ley de Bragg.

Los áridos para hormigones son, generalmente, materiales policristalinos. Durante el ensayo se irradiará de manera simultánea miles de monocristales o granos orientados al azar, de manera que para cada ángulo  $\theta$  que cumple la ley de Bragg habrá un cierto número de granos orientados de tal forma que el plano normal a esos granos esté situado en el plano que forman el tubo de rayos X y el detector. Si el material analizado es monocristalino, sólo aparecerán en el difractograma las reflexiones correspondientes a los planos (hkl) que estén alineados con la superficie de la muestra.

El diagrama de difracción o difractograma correspondiente a una muestra se obtiene representando la intensidad de fotones difractados, bien como cuentas por segundo, número total de cuentas o unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción  $2\theta$ .

Se realiza una caracterización cristalina de los áridos en un difractómetro de rayos X D8 Advance de Brucker AXS. En cuanto a las condiciones y parámetros de medida genéricas, el difractograma de polvo desorientado se registra desde  $5$  a  $60^\circ$  con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ . En el tubo generador de rayos X se utiliza como cátodo un filamento de wolframio y como ánodo una placa de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) a  $2,2$  Kw de potencia. La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X es de  $5$  a  $80\text{mA}$  y de  $20$  a  $40\text{kV}$ , respectivamente. El goniómetro es del tipo theta/theta y detector ultrarrápido LynxEye™-Super Speed Detector. Los compuestos cristalinos se identifican con el software DIFFRAC.EVA v4.2.1.

Para realizar los ensayos se utilizan  $2-3$  gr de muestra molida de tamaño inferior a  $90-100 \mu\text{m}$ , y las condiciones de medida, tiempo de paso, tamaño de paso y rendijas, se adaptan a cada serie de muestras en función de la relación intensidad/ruido necesario.

El proceso de identificación de las fases se realiza por comparación directa con las bases de datos cristalográficos del ICDD (International Centre for Diffraction Data). También se realiza cuantificación de fases amorfas en una serie de áridos seleccionados que representan a todos los utilizados en esta Tesis Doctoral, utilizando el método descrito por Rietveld (1969).

## **2.2.2 Caracterización física**

### **2.2.2.1 Porosidad accesible al agua, densidad aparente y densidad real**

La porosidad accesible al agua, la densidad aparente y la densidad real del árido se determinan de acuerdo con el método de ensayo establecido en las normas UNE EN 1936 y UNE 83980 publicadas por Aenor (2007, 2014). Después de secar hasta masa constante, se determina la densidad aparente y la porosidad abierta por el método de absorción de agua al vacío y pesada en balanza hidrostática. La densidad real y la porosidad total requieren que la probeta sea pulverizada.

La densidad aparente se determina por medio de la relación entre la masa de la probeta seca y su volumen aparente, según la ecuación:

$$\text{Densidad aparente: } \rho_b = \frac{m_d}{m_s - m_h} \rho_{rh}$$

La porosidad abierta se determina por medio de la relación entre el volumen de los poros abiertos y el volumen aparente de la probeta, según la ecuación:

$$\text{Porosidad abierta: } P_0 = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} 100$$

Donde;

- $m_d$ , es la masa de la muestra seca, en gramos
- $m_h$ , es la masa de la muestra sumergida en agua, en gramos
- $m_s$ , es la masa de la muestra saturada, en gramos
- $\rho_{hr}$  es la densidad del agua, siendo 998 kg/m<sup>3</sup> a 20°C

La densidad real se determina por el método del voluménometro Le Chatelier. El procedimiento es el siguiente:

- Moler la muestra a ensayar hasta que las partículas pasen a través de un tamiz de 0,063 mm de malla.
- Secar la muestra triturada hasta masa constante y separar aparte una masa  $m_e$  de 50±0,1 g.
- Introducir agua desionizada en el voluménometro Le Chatelier hasta que el nivel de agua esté en la graduación de 0 ml.

- Añadir, a continuación, la masa  $m_e$  pesada de la muestra triturada en el volumenómetro, en cinco fracciones de 10g aproximadamente, asegurándose de que la totalidad de cada una de las fracciones cae dentro del líquido.
- Después de introducir cada fracción, agitar el líquido para dispersar la probeta triturada.
- Leer las graduaciones para determinar  $V_s$  en ml, aproximando a 0,1 ml del líquido desplazado por la masa  $m_e$  de la probeta triturada.

La densidad real se calcula por medio de la relación entre la masa de la muestra seca y molida ( $m_e$ ) y el volumen de líquido desplazado por la masa  $m_e$ , con la ecuación:

$$\text{Densidad real: } \rho_r = \frac{m_e}{V_s} \cdot \rho_{rh}$$

Donde;

- $m_e$ , es la masa de la muestra ensayada, en gramos
- $V_s$ , es el volumen de líquido desplazado por la masa  $m_e$ , en ml.
- $\rho_{hr}$  es la densidad del agua, siendo 998 kg/m<sup>3</sup> a 20°C

En esta Tesis Doctoral se utiliza este método de ensayo estándar porque de forma rápida y sencilla se obtiene la porosidad accesible al agua, la densidad aparente y la densidad real del árido.

### 2.2.2.2 Índice de lajas y superficie específica

Este ensayo sirve para determinar la forma de las partículas. El ensayo consiste en dos operaciones de tamizado, según la norma UNE-EN 933-3.

En primer lugar, mediante el uso de tamices, se divide la muestra en fracciones granulométricas  $d_i/D_i$ . Cada una de las fracciones granulométricas se criba a continuación empleando para ello tamices de barras paralelas y separadas  $D_i/2$ , según la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Tamices de barras (Fuente: Elaboración propia)

Fracción granulométrica mm	Anchura de las ranuras del tamiza de barras correspondiente mm
63/80	40
50/63	31,5
40/50	25
31,5/40	20
25/31,5	16
20/25	12,5
16/20	10
12,5/16	8
10/12,5	6,3
8/10	5
6,3/8	4
5/6,3	3,15

Fracción granulométrica mm	Anchura de las ranuras del tamiza de barras correspondiente mm
4/5	2,5

Se rechazan todas las partículas que pasen por el tamiz de 4 mm y queden retenidas por el de 80 mm.

El índice de lajas global se calcula a partir de la masa total de las partículas que pasan por los tamices de barras expresado como porcentaje del total de la masa seca de las partículas sometidas a ensayo.

El índice de lajas global (IL) se calcula mediante la fórmula:

$$IL = \frac{M_2}{M_1} \times 100$$

Donde;

- $M_1$  es la suma de la masa de las fracciones granulométricas, en gramos
- $M_2$  es la suma de las masas de las partículas que pasan por los tamices de barras correspondientes a cada fracción granulométricas, en gramos

El índice de lajas se representa redondeándolo al número entero más próximo.

El índice de lajas para cada fracción granulométrica  $IL_i$  se calcula con la siguiente fórmula:

$$IL_i = \frac{m_i}{R_i} \times 100$$

Donde,

- $R_i$  es la masa de cada fracción granulométrica, en gramos
- $m_i$  es la masa del material de cada fracción granulométrica que pasa a través del tamiz de barras correspondiente, en gramos

Según la instrucción estructural del hormigón (EHE-08) la forma del árido grueso se expresará mediante su índice de lajas, entendido como el porcentaje en peso de áridos considerados como lajas según UNE EN 933-3, y su valor debe ser inferior a 35.

En esta Tesis Doctoral se utiliza este método de ensayo estandarizado para obtener un factor de forma de las partículas que componen los áridos.

De forma adicional se aprovechan los resultados de este ensayo para indirectamente realizar una estimación de la superficie específica promedio a partir de los resultados de los índices de lajas obtenidos para cada fracción granulométrica de las muestras ensayadas.

La superficie específica se puede calcular de forma sencilla a partir del conocimiento de la distribución de tamaños de las partículas que forman parte de una muestra ensayada, y realizando alguna suposición sobre la forma de las partículas. Este método sin embargo no tiene en cuenta la textura superficial que pudieran presentar las partículas ensayadas.

Para este análisis se suponen partículas con formas prismáticas (cubos para partículas con geometrías homogéneas y prismas cúbicos para partículas lajosas). Teniendo en cuenta este supuesto para todos los áridos sometidos a estudio, se obtienen una serie de valores comparativos de superficie específica promedio, representativa del árido ensayado en la que se tiene en cuenta el índice de lajas como componente del factor de forma de las partículas.

### **2.2.2.3 Pérdida por calcinación**

El ensayo de pérdida por calcinación se utiliza para determinar el porcentaje de CO<sub>2</sub> de la muestra ensayada, según la norma UNE-EN 196-2. Para ello, la muestra se pesa en un crisol calcinado y tarado previamente. Se coloca el crisol tapado en el horno a una temperatura controlada de 950±25°C. Se calcula la pérdida por calcinación observada, es decir, el cambio de masa durante la fusión. La pérdida de masa se asocia con el CO<sub>2</sub> de los carbonatos, ya que en los áridos el potencial porcentaje de orgánicos u otros compuestos que produzcan pérdidas es prácticamente insignificante.

Se utiliza este método de ensayo porque permite obtener el %CO<sub>2</sub> de la muestra de forma sencilla y con gran precisión.

### **2.2.3 Petrografía y análisis de imagen. Índice de reacción**

La petrografía de una muestra representativa de árido se analiza inicialmente a nivel macroscópico, con el objetivo de realizar una primera identificación petrográfica, y a continuación a nivel microscópico, mediante el uso de láminas delgadas, utilizando un equipo Olympus BX51. Combinando ambas técnicas se deducen mineralogía y composición.

Para el análisis microscópico, la preparación de las muestras debe ser muy meticulosa. En primer lugar se debe tener en cuenta que el espesor de la lámina delgada condicionará la respuesta óptica de la fase, considerándose 25-30 μm como el espesor idóneo.

Toda muestra que se analiza debe ser representativa de la cantera, incluyendo, si es necesario para aquellos áridos con granulometrías finas, los procesos de embutición, impregnación y consolidación del material con el uso de resinas, y evitándose la modificación de los parámetros que se pretenden medir.

La fiabilidad del análisis petrográfico está influenciada por los procedimientos sucesivos necesarios para realizar un análisis petrográfico. Desde el muestreo en el depósito del

árido hasta el examen en el laboratorio. El muestreo repetido durante varios años proporciona, además la variación en el depósito. Los errores están influenciados por cuatro procedimientos principales (Jensen, 2007, 2013):

- Muestreo en el depósito del árido (¿cuál es la muestra representativa?).
- Errores introducidos por el laboratorio (fraccionamiento, trituración, submuestreo y preparación de láminas delgadas).
- El procedimiento de recuento (número de partículas, láminas delgadas, puntos y errores estadísticos)
- Incertidumbre del operador (la capacidad del operador - el error más grande)

Los posibles errores que pudieran haber existido se han controlado utilizando los mismos métodos de muestreo, los mismos equipos y software y el mismo operador en el análisis de las muestras, para conseguir un análisis correcto.

Los pasos principales que se establecen para la elaboración de las láminas delgadas son los siguientes:

- Para aquellos áridos que por sus granulometrías lo requieren como pueden ser las arenas y las gravas, inicialmente se embuten en resina utilizando moldes de silicona y aplicando vacío para la eliminación de burbujas de aire.
- Corte de una sección prismática, para el resto de las granulometrías.
- Montaje en un portaobjetos incluyendo un desbastado previo y esmerilado de las superficies a pegar.
- Proceso de desbastado y pulido de la muestra con carburo de silicio de diferentes tamaños de grano (200 $\mu\text{m}$  a 1200 $\mu\text{m}$ ) y lavado frecuente con agua para limpiar la zona y evitar el rayado de la propia muestra.
- Control del espesor y aplicación de una resina protectora (de índice de refracción de  $\eta = 1.54$ , igual al del cuarzo o utilización de un cristal o cubreobjetos para evitar el ataque de las muestras en su superficie expuesta y que, en caso contrario, puede inducir a errores importantes, sobre todo asociados a fases que, en un principio, podrían considerarse conflictivas.
- Ocasionalmente, y antes de proceder a la protección final de la muestra, estas fases pueden teñirse para diferenciar y discriminar con mayor precisión aquellas que a la vista son muy similares y su identificación se vuelve compleja. La referencia de estas técnicas de tinción selectiva se basa en la naturaleza de la roca a estudiar. Las técnicas de tinción se dividen en químicas y reactivas, siendo las segundas la más frecuentes e inmediatas. En el estudio de las muestras seleccionadas no se ha utilizado ninguna técnica de tinción, ya que las fases presentes se identificaron de forma correcta sin la necesidad de uso de este tipo de técnicas.

La obtención de micrográficas petrográficas se realiza a través de la cámara digital del microscopio mediante el software analySIS docu, cuyo desarrollador es Olympus Soft Imaging Solutions GmbH.

El tratamiento y análisis de imagen, extracción de datos y conteo se realiza utilizando el software ImageJ, cuyo desarrollador es Wayne Rasband. National Institutes of Health, USA. Los datos obtenidos del tratamiento y análisis de imagen se trabajan con el software Hoja de cálculo Microsoft Excel cuyo desarrollador es Microsoft.

La clasificación petrográfica se realiza según la norma ASTM C294, que presenta una clasificación más detallada que la encontrada en la Norma UNE-EN 932-3, y que complementa a esta.

Para la clasificación petrográfica de rocas ígneas y rocas sedimentarias, también se utilizan las gráficas de clasificaciones científicas dadas en la norma UNE-EN 12670, el diagrama de Vatan de clasificación simplificada de rocas sedimentarias con lutitas, arenas y carbonatos (Vatan, 1967) y el diagrama de Folk para clasificar areniscas (Folk, 1968). Los diagramas utilizados se muestran en las Figuras 2.2 a 2.6. También se utiliza la Tabla 2.6, elaborada a partir de los trabajos de Pettijohn (1957); Krumbein y Sloss (1963); Hatch y Rastall (1965); Vatan (1967) y Corrales et al. (1977) para clasificar rocas sedimentarias.

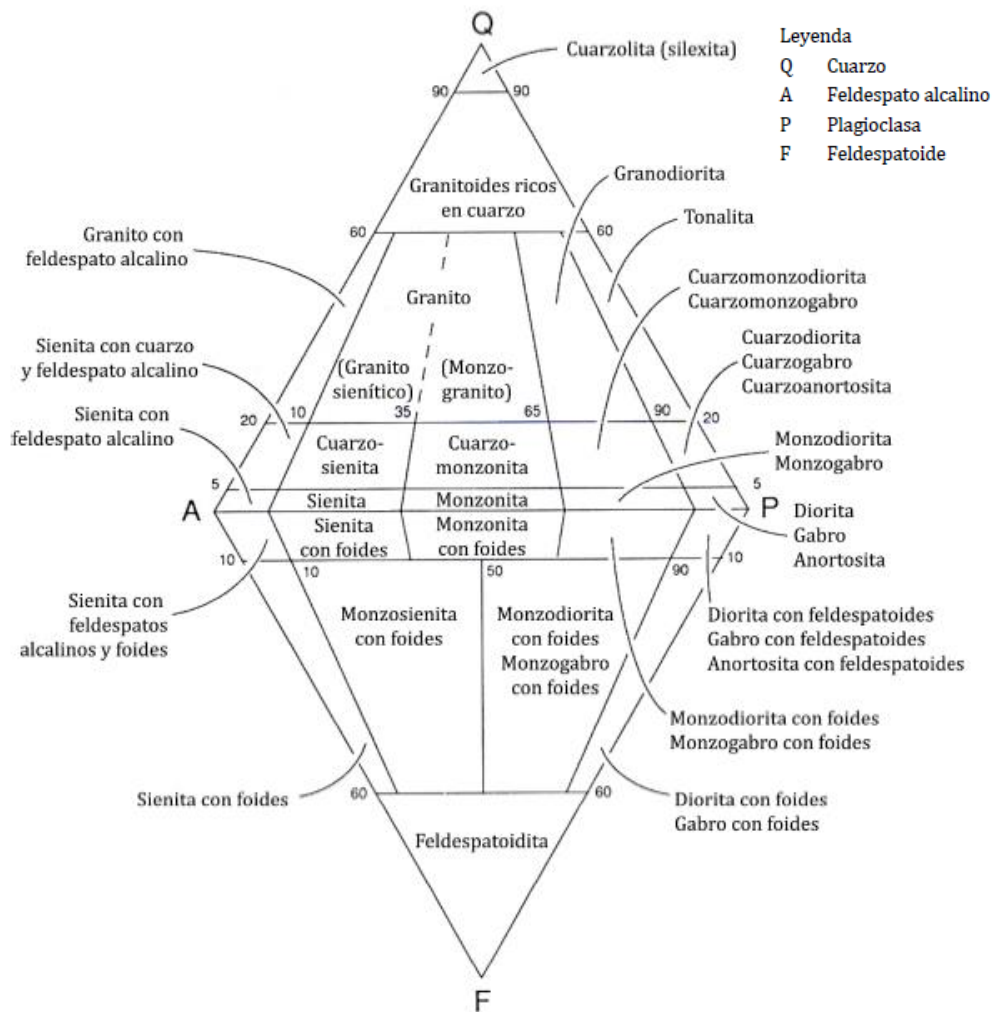


Figura 2.2. Clasificación de rocas plutónicas Minerale máficos <90% según UNE-EN 12670 (AENOR, 2020)

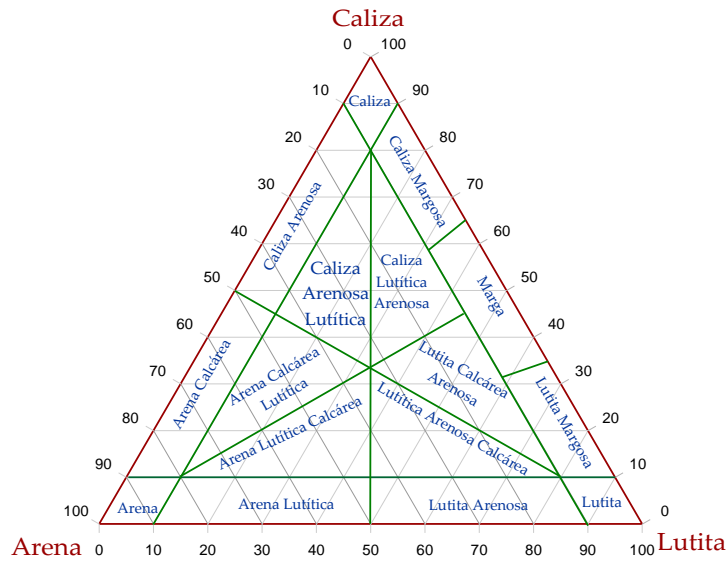


Figura 2.3. Diagrama de Vatan de clasificación simplificada de rocas sedimentarias con lutitas, arenas y carbonatos (Vatan, 1967)

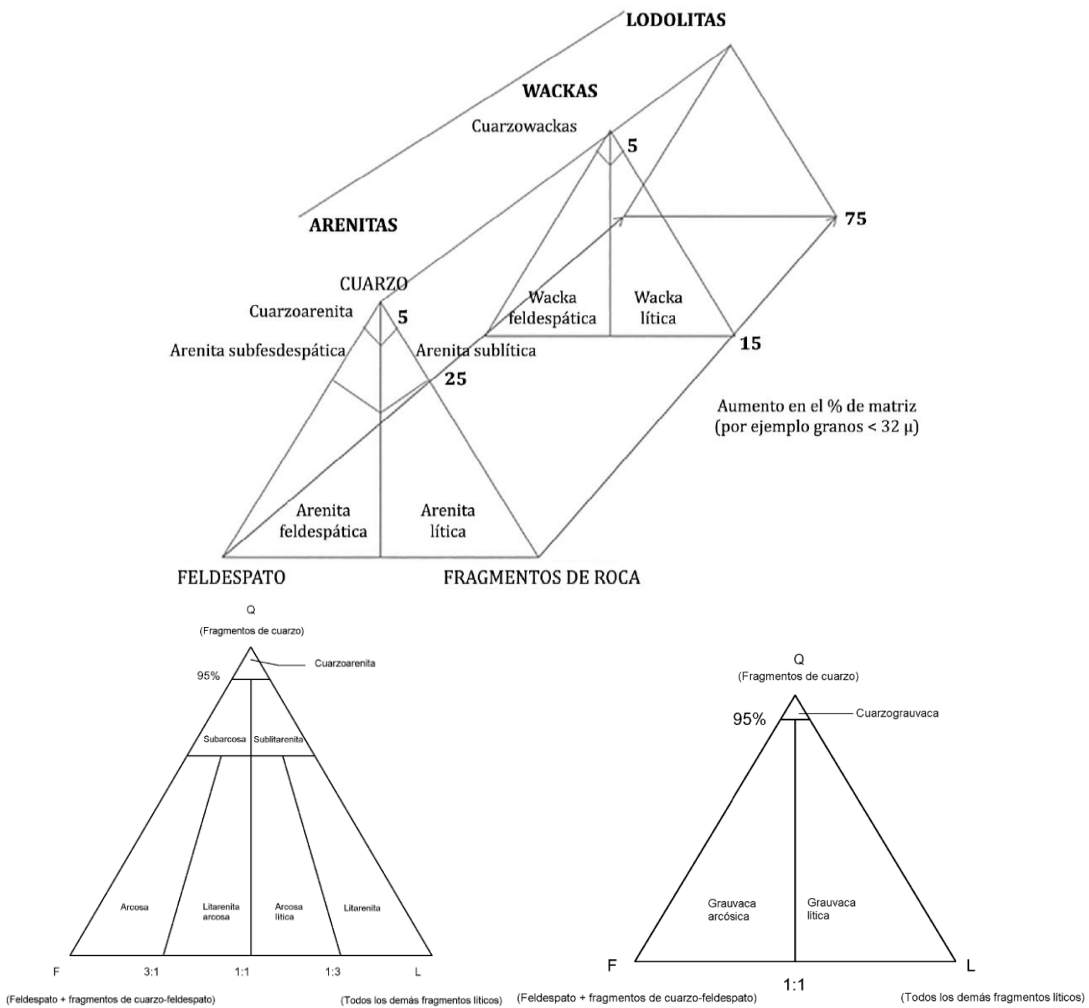


Figura 2.4. Clasificación de areniscas y grauvacas según UNE-EN 12670 (Aenor, 2020)

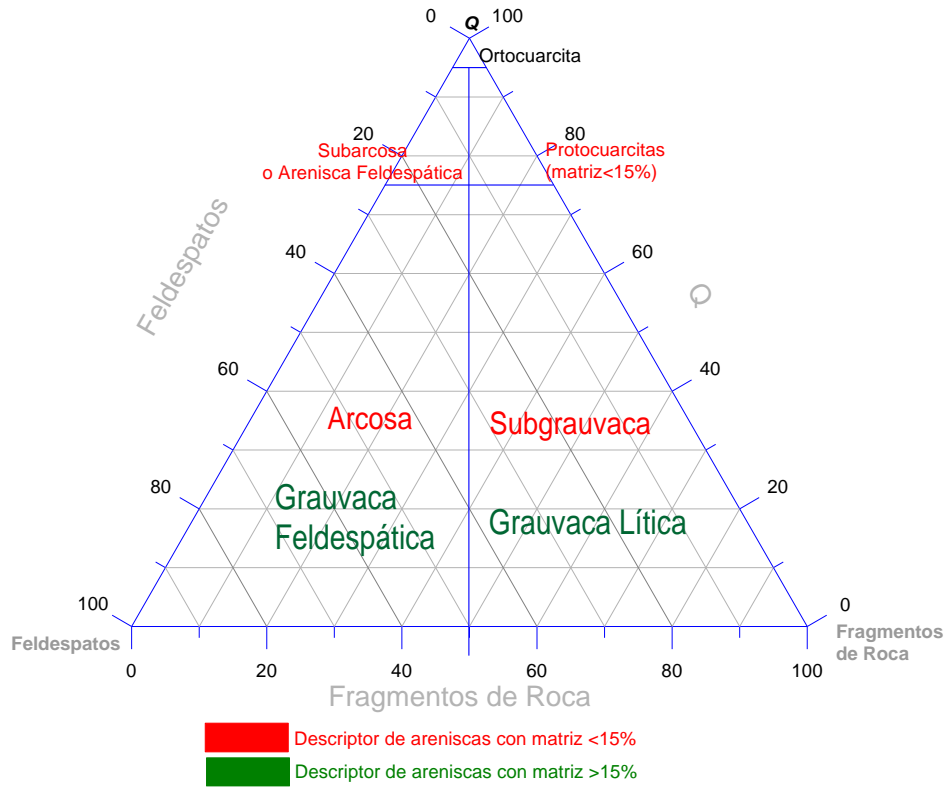


Figura 2.5. Clasificación de areniscas con cuarzós, feldespátos, fragmentos de roca y matriz (Pettijohn, 1957)

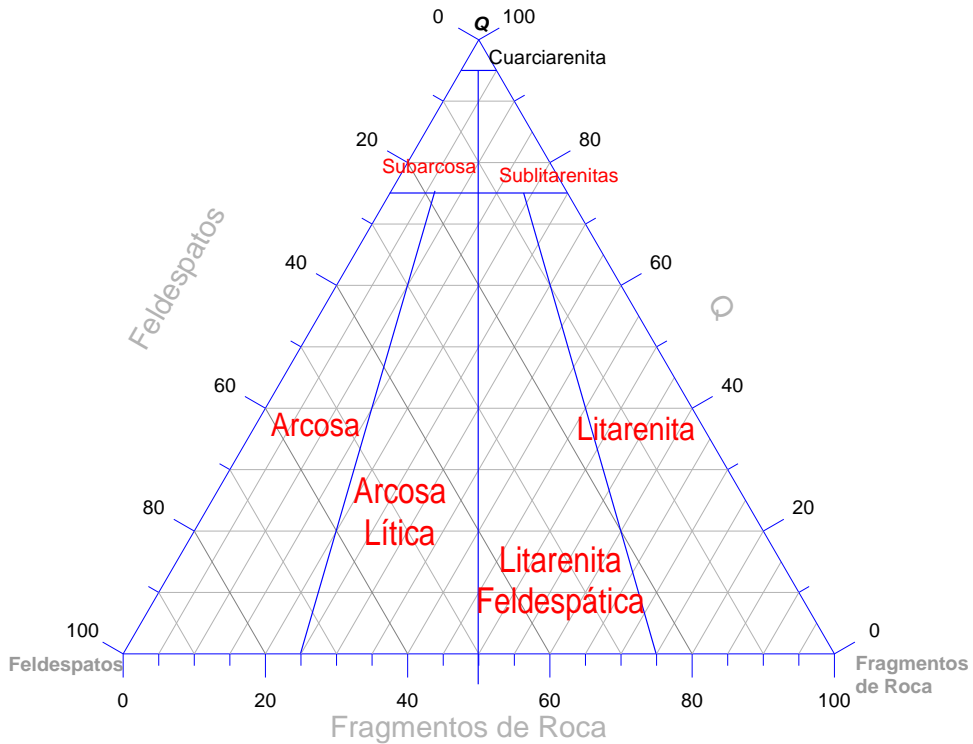


Figura 2.6. Clasificación de areniscas (Folk, 1968)

**Tabla 2.6.** Clasificación de conjunto de las rocas sedimentarias de acuerdo con Pettijohn (1957), Krumbein y Sloss (1963), Hatch y Rastall (1965), Vatan (1967) y Corrales et al. (1977)

Grupo	Clase y Ø (mm)	Sedimento y tamaño		Compactada	Criterios de subdivisión
Rocas detríticas	Ruditas (2-256 mm)	Bloques	Grava	Según forma: Conglomerado (redondeado)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Génesis</li> <li>Composición de cantos</li> </ul>
		Cantos		Brecha (anguloso)	
	Arenitas (*) (0,0625-2mm)	Arena muy	Arenisca		<ul style="list-style-type: none"> <li>Composición:                             <ul style="list-style-type: none"> <li>%Cuarzo</li> <li>%Feldespatos</li> <li>%Fragmentos roca</li> </ul> </li> <li>Génesis</li> </ul>
		Arena gruesa			
		Arena media			
		Arena fina			
Lutitas (*) (<0,0625mm)	Limo	Limolita		<ul style="list-style-type: none"> <li>Color</li> <li>Composición</li> <li>Textura</li> </ul>	
	Arcilla	Arcillita			
Rocas no detríticas	Rocas carbonatadas (*)				<ul style="list-style-type: none"> <li>Composición</li> <li>Textura</li> </ul>
	Evaporitas				<ul style="list-style-type: none"> <li>Composición</li> </ul>
	Rocas silíceas de origen orgánico y químico				<ul style="list-style-type: none"> <li>Génesis</li> <li>Composición</li> </ul>
	Rocas alumino-ferruginosas de origen químico				<ul style="list-style-type: none"> <li>Génesis</li> <li>Composición</li> </ul>
	Rocas organógenas				<ul style="list-style-type: none"> <li>Composición</li> <li>Textura y estado físico</li> </ul>
	Rocas fosfatadas				<ul style="list-style-type: none"> <li>Textura y estructura</li> <li>Génesis</li> </ul>

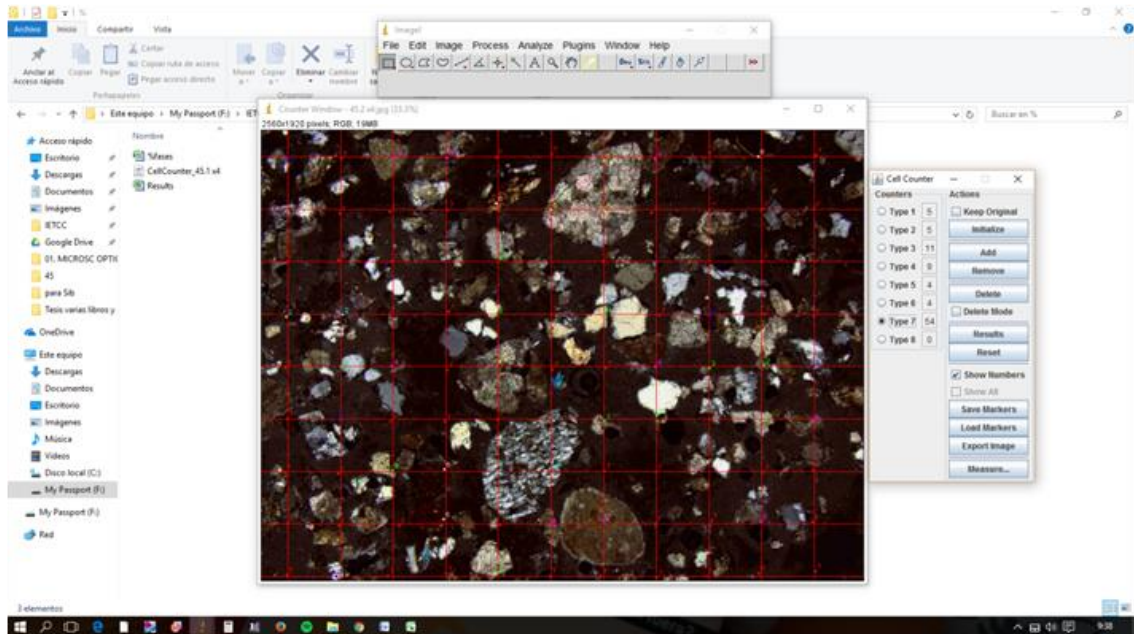
(\*) Las clases marcadas con asterisco suponen en total más del 99% de las rocas sedimentarias

**Tabla 2.7.** Clasificación de carbonatos de acuerdo con su contenido en dolomita según UNE-EN 12670 (AENOR, 2020)

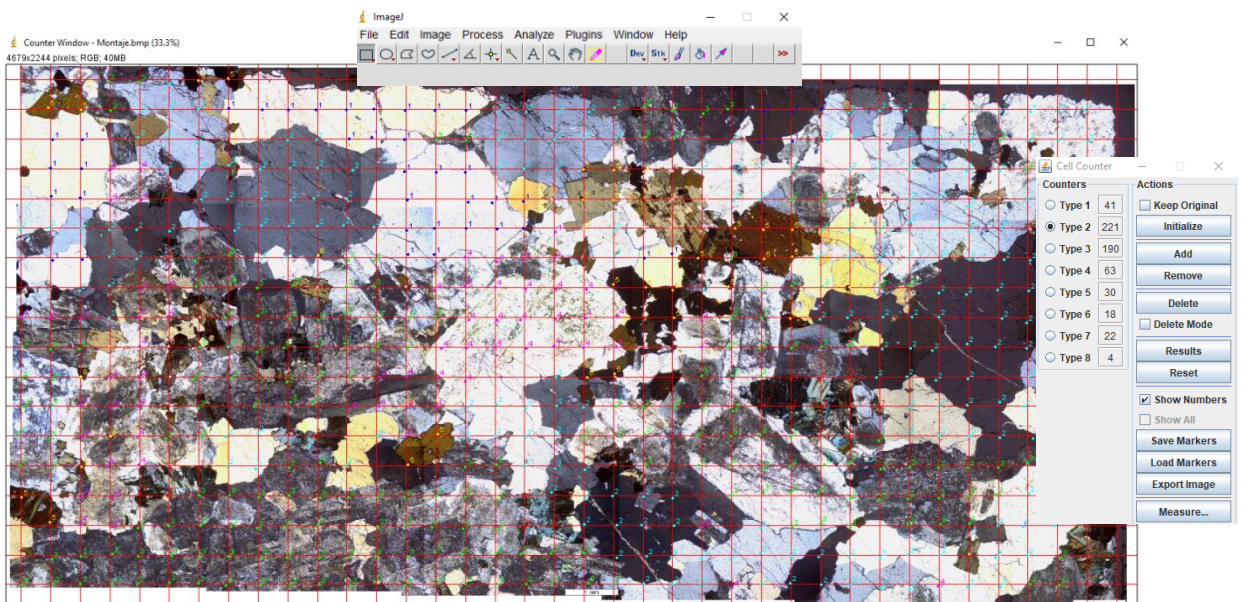
Tipo de roca	Cantidad de dolomita (%)
Caliza	0 a 9
Caliza dolomítica	10 a 49
Dolomía calcítica	50 a 89
Dolomía	90 a 100

También se visualiza la respuesta óptica de cada cristal, analizando su estructura reticular y con ello su estado tensional, delimitando las zonas de la malla reticular con la misma orientación cristalográfica.

Se cuantifican las fases mineralógicas y petrográficas existentes en los áridos analizados mediante tratamiento de imágenes, a partir de micrografías realizadas con luz polarizada y con luz natural a las láminas delgadas previamente elaboradas para su análisis microscópico. En las Figuras 2.7, 2.8 y 2.9, se pueden observar ejemplos de la cuantificación por tratamiento de imágenes.

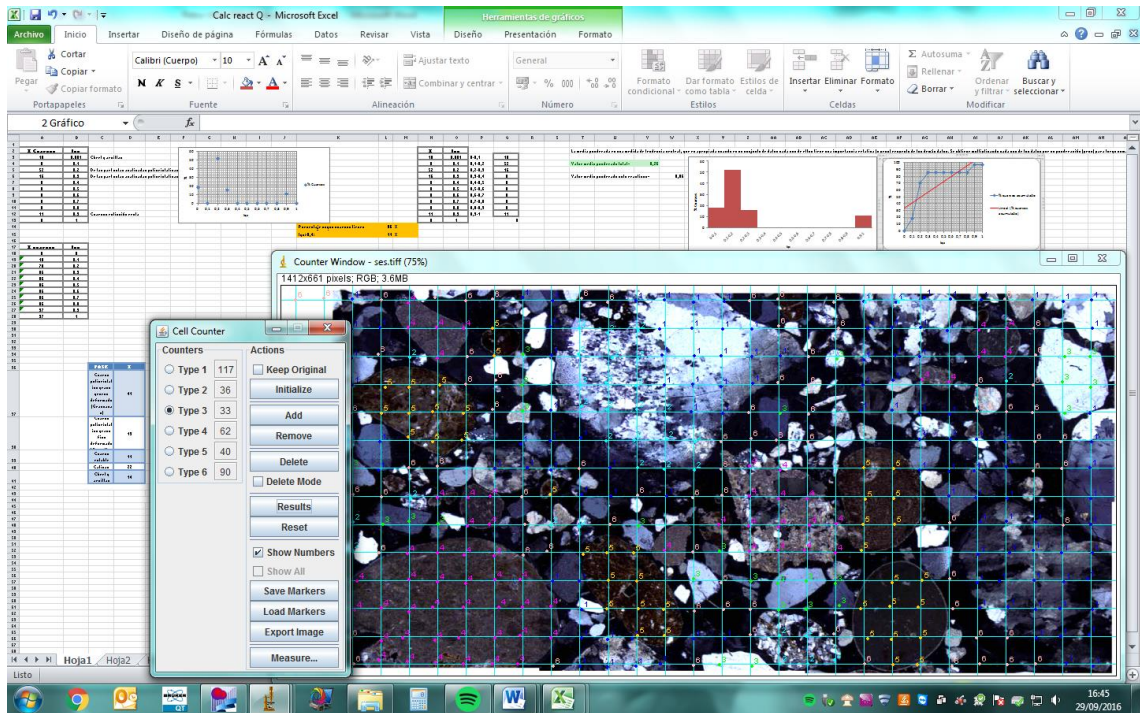


**Figura 2.7.** Tratamiento digital de imágenes mediante el software ImageJ, para la cuantificación de fases mineralógicas existentes y petrográficas (Fuente: Elaboración propia)



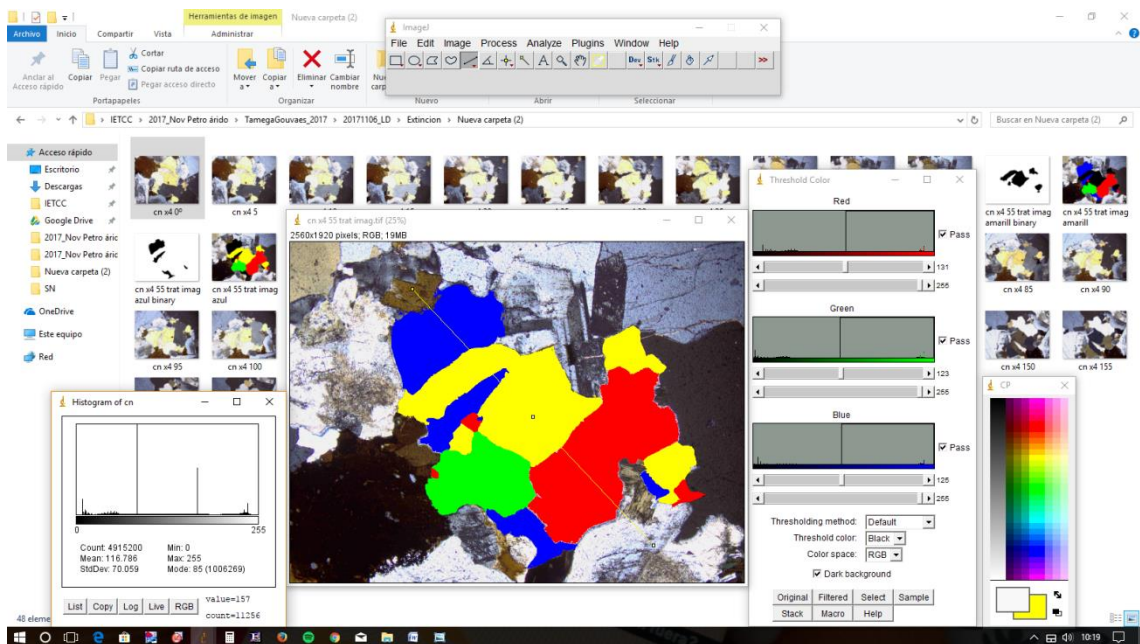
**Figura 2.8.** Cuantificación de fases mediante conteo por tratamiento de imágenes utilizando el software ImageJ (Fuente: Elaboración propia)

*Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica*

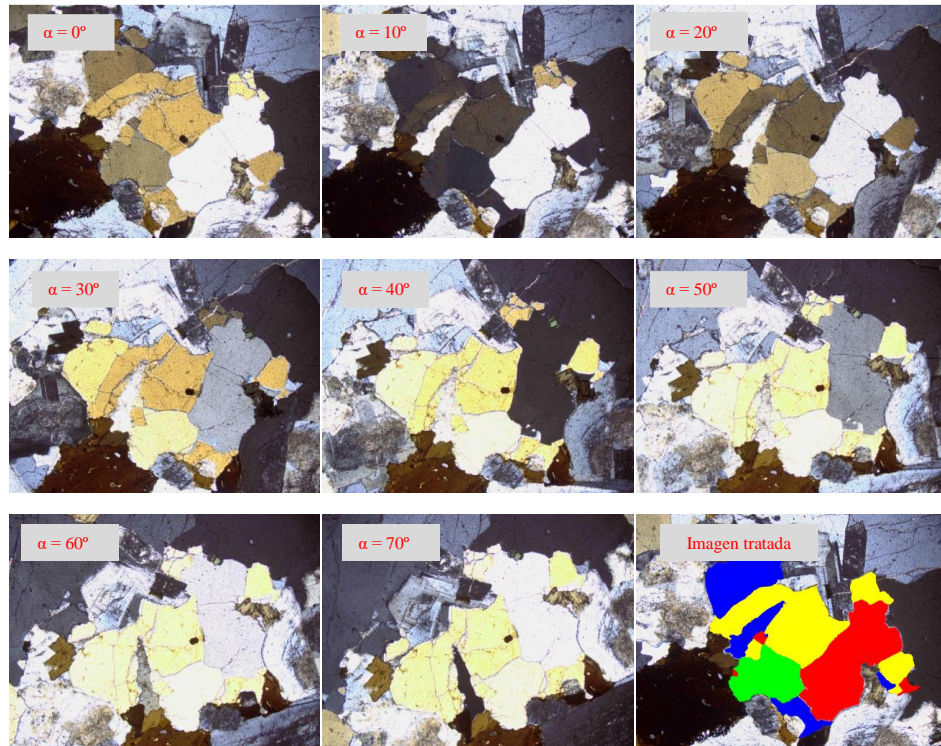


**Figura 2.9.** Cuantificación de fases mediante conteo por tratamiento de imágenes utilizando el software ImageJ y hoja de cálculo Microsoft Excel (Fuente: Elaboración propia)

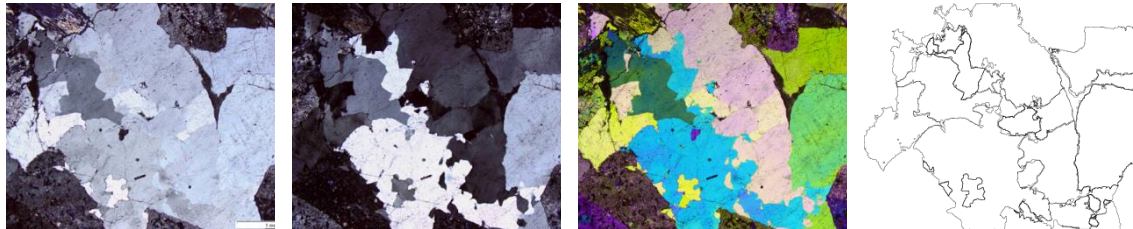
Por tratamiento de imágenes también se calcula el índice de reactividad de los cuarzos, asociado a la deformación de estos, y se estima el porcentaje de cuarzos reactivos existentes. En las Figuras 2.10, 2.11, 2.12 y 2.13 se muestran ejemplos de procesamiento digital de imágenes para obtener los datos necesarios, a partir de micrografías obtenidas por microscopía con luz polarizada, para determinar el índice de reactividad de los cristales de cuarzo.



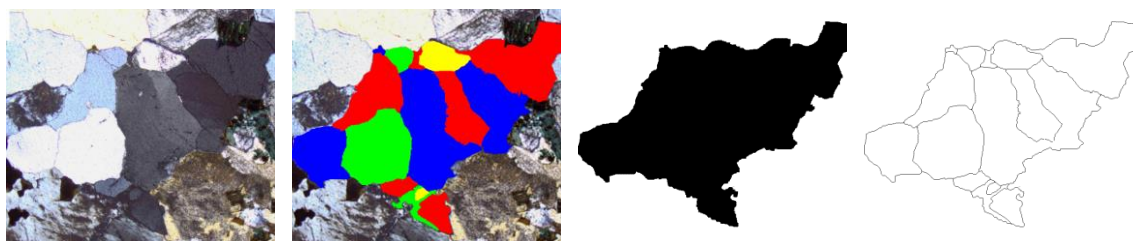
**Figura 2.10.** Discriminación de fases por tratamiento de imágenes mediante el software ImageJ (Fuente: Elaboración propia)



**Figura 2.11.** Secuencia de micrograffas para discriminar fases por tratamiento de imágenes mediante el software ImageJ (Fuente: Elaboración propia)



**Figura 2.12.** Tratamiento digital de imágenes para la extracción de los datos de cálculo necesarios para determinar el índice de reactividad del árido mediante el software ImageJ (Fuente: Elaboración propia)



**Figura 2.13.** Tratamiento digital de imágenes para la extracción de los datos de cálculo necesarios para determinar el índice de reactividad del árido mediante el software ImageJ (Fuente: Elaboración propia)

Argumentalmente este índice da una relación espacial de la capacidad de aporte de grupos siloxanos a la disolución intersticial, ya que se acepta que las fases son reactivas a partir de las zonas de contacto (estructuras como poros o fisuras, capaces de conectar diferentes puntos entre constituyentes) marcando la relación entre contactos de bordes (porcentaje de fases que comparten fronteras comunes).

Para determinar el índice de reactividad se aplica la expresión matemática siguiente (Menéndez et al., 2014, 2016, 2021):

$$I_{Qr} = \frac{P_{ext}}{P_{ext} + P_{int}}$$

donde;

$I_{Qr}$ = Índice de reactividad del cuarzo (adimensional)

$P_{ext}$ =Perímetro del borde exterior de grano

$P_{int}$ = Perímetros internos con fases individualizadas de extinción ondulante

Si el índice de reactividad tiende a 1, se trata de una red cristalográfica cada vez más estable y ordenada, mientras que si se aproxima a 0, es consecuencia de una alta deformación y asimetría reticular ( $0,4 < I_{Qr} < 0$  indica estructuras deformadas y fracturadas, desarrollando fases con extinción ondulante). Un valor muy próximo a cero es matemáticamente imposible de obtener por un problema puramente geométrico y de límites de deformación reticular (Menéndez et al., 2014, 2016, 2021).

El análisis integral del cuarzo como fase mineralógica, requiere un tratamiento estadístico de su estado. Así, de todos los cristales de cuarzo analizados contenidos en el árido, se obtendrá un valor medio ponderado, característico de la potencial reactividad de los granos de cuarzo de ese árido.

Complementariamente se realiza el análisis petrográfico mediante el método de ensayo recomendado en el documento RILEM Recommended Test Method: AAR-1.1—Detection of Potential Alkali-Reactivity—Part 1: Petrographic Examination Method.

El método de ensayo recomendado RILEM AAR-1.1, consiste en un procedimiento general para el examen petrográfico de los áridos que forman parte en la composición de hormigones, útil para identificar los tipos de rocas y minerales que pudieran reaccionar con los iones hidroxilo de la disolución intersticial del hormigón.

El objetivo principal del método petrográfico RILEM consiste en clasificar un árido en términos de reactividad alcalina, por la presencia de fases mineralógicas potencialmente reactivas, que favorecen la reactividad. Como resultado de someter un árido al examen petrográfico RILEM, este será clasificado cualitativamente en una de las siguientes clases:

- Clase I - Reactividad con los álcalis improbable.

- Clase II – Reactividad alcalina incierta. El árido no puede ser clasificado de forma definitiva en las clases I y III.
- Clase III – Reactividad con los álcalis muy probable.

Adicionalmente, para las clases II y III, los áridos se subclasifican, de acuerdo a la naturaleza silíceo o carbonatada de los constituyentes potencialmente reactivos, usando las siguientes definiciones:

- Clases II-S y III-S: Áridos que contienen constituyentes asociados con reactividad álcali-silíceo.
- Clases II-C y III-C: Áridos que contienen constituyentes asociados con reactividad álcali-carbonato.
- Clases II-SC y III-SC: Áridos que contienen constituyentes asociados con reactividad álcali-silíceo y álcali-carbonato.

En este método es conveniente un conocimiento previo geológico, petrográfico y tensional del árido, así como su comportamiento en obras similares. Para el análisis y estimación de fases se utilizan técnicas de procesamiento digital de imágenes.

Se aplican y combinan todas las técnicas petrográficas anteriormente descritas, ya que se obtiene una descripción muy detallada y completa, de todas las fases que componen el árido analizado, así como una valoración de la potencial reactividad álcali-silíceo de las mismas, tanto cualitativa como cuantitativa.

#### **2.2.4 Reactividad potencial de los áridos en medio alcalino con probetas de mortero**

Este método está basado en la medida del cambio de longitud experimentado por una serie de probetas de mortero elaboradas con el árido que se quiere estudiar, después de haber sido sumergidas en agua a  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante el primer día y en una disolución de NaOH 1N a  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante los 14 días siguientes, según la norma UNE 146508 (AENOR, 2018). Las barras de mortero se preparan según las indicaciones dadas en la norma UNE 146508 y su equivalente ASTM 1260.

Dependiendo de la expansión obtenida en las probetas, a los 14 días de tratamiento alcalino, se puede hacer la siguiente clasificación (AENOR, 2018):

- Si la expansión es inferior al 0,10%, el árido puede considerarse como no reactivo.
- Si la expansión es superior al 0,20%, el árido puede considerarse como potencialmente reactivo.
- Si la expansión está comprendida entre 0,10% y 0,20%, realizar medidas de longitud de las probetas hasta 28 días.

Si transcurridos los 28 días la expansión se mantiene entre 0,10% y 0,20%, es necesario obtener información complementaria para poder clasificar el árido. Para ello, junto con el examen petrográfico y otros ensayos para evaluar su reactividad, puede realizarse un examen de las probetas después del ensayo para identificar los productos de la reacción mediante las técnicas de microscopía electrónica.

En esta Tesis Doctoral se utiliza este método de ensayo estandarizado, para evaluar la potencial reactividad de los áridos, por ser el método más extendido y utilizado en la actualidad, obteniéndose resultados aceptables a corto plazo.

También se aplica la interpretación del método de ensayo descrito en la norma AS 1141.60.1 varía de los anteriores en los umbrales de definición de la reactividad, es decir, el % de expansión y las edades. Clasifica a los áridos en no reactivos, potencialmente reactivos, o áridos reactivos de reacción lenta.

Así, en este método un árido será potencialmente reactivo si su expansión a los 10 días es mayor o igual a 0,10%, o a los 21 días es mayor o igual a 0,30%. Un árido será no reactivo si la expansión a los 10 días es menor de 0,10%. Un árido será de potencialmente reactivo, pero con su velocidad de reacción lenta si a los 10 días su expansión es menor de 0,10% y a los 21 días su expansión se encuentra entre 0,10% y 0,30% (Standars Australia, 2014).

Sirivivatnanon et al. (2016) observaron que el ensayo australiano AS 1141.60.1 es un método de ensayo relativamente bueno al clasificar los áridos de reacción lenta y los reactivos, coincidentes en la mayoría de los casos con los resultados observados en campo. También observaron que ASTM C1260 era un mejor ensayo de selección para áridos no reactivos comparándolo con AS 1141.60.1.

Para ampliar el ámbito de estudio Ramos, et al. (2016) proponen, sobre todo en áridos con reactividad dudosa como es el caso de los áridos graníticos, ampliar el ensayo a 100 días, y sugieren un umbral de 0,20%, clasificando como áridos no reactivos aquellos que no sobrepasen dicho umbral.

## **CAPÍTULO 3**

# **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos descritos en el capítulo 2.

Todos los análisis y metodologías aplicadas se realizaron en la unidad de ensayos físico-químicos del Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETCC), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

### **3.1 Estudio físico-químico y microestructural de los áridos**

#### **3.1.1 Petrografía y análisis de imagen. Índice de reacción**

La petrografía de una muestra representativa de árido se analiza inicialmente a nivel macroscópico, con el objetivo de realizar una primera identificación de sus características, a continuación, a nivel microscópico, mediante el uso de láminas delgadas, utilizando un equipo Olympus BX51. Combinando ambas técnicas se deducen mineralogía y composición.

En la Tabla 3.1 se detalla la clasificación petrográfica de los áridos de acuerdo a la ASTM (2012) y a la clasificación desarrollada en RILEM (2016). También se especifica el índice de reactividad calculado por tratamiento de imágenes ( $I_{Qr}$ ) característico de cada árido y se incluye una descripción del estado reticular del cuarzo contenido en cada muestra.

**Tabla 3.1.** Clasificación petrográfica de los áridos de acuerdo a ASTM (2012) y RILEM (2016). Índice de reactividad de los cuarzos ( $I_{Qr}$ ) y estabilidad reticular del cuarzo Q (Menéndez et al., 2021)

Muestra	Clasificación Petrográfica ASTM C295	Clasificación petrográfica RILEM AAR-1.1	$Q_{total}$ (%)	$Q_{React}$ (%)	% $Q_{reactivo}$ del % $Q_{total}$	$I_{Qr}$ (Adimensional)	Estado reticular del Q
01STa	Arena silícea	Clase II-S	85	41	48	0,55	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en chert, arcilla y otros
02STa	Arena silícea	Clase III-S	79	79	100	0,23	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en matriz
03STa	Arena silícea	Clase II-S	92	37	34	0,65	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado y chert
04STa	Arena silícea	Clase II-S	85	17	20	0,78	Cuarzo con extinción ondulante en baja proporción
05STa	Arena silícea	Clase II-S	69	24	35	0,67	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque en cuarzo policristalino se observa cuarzo ligeramente deformado
06STa	Arena silícea	Clase III-S	93	64	69	0,37	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque en cuarzo policristalino se observa cuarzo ligeramente deformado
07STa	Arena silícea	Clase III-S	100	82	82	0,31	Predomina cuarzo monocristalino deformado, y cuarzo microcristalino y chert y arcilla
08STa	Arena silícea	Clase II-S	82	47	58	0,46	Predomina cuarzo monocristalino y alguna caliza, y cuarzo microcristalino y chert
09STa	Arena silícea	Clase III-S	59	37	62	0,52	Cuarzo con extinción ondulante en policristalino
10STg	Grava milonita	Clase III-S	74	67	92	0,11	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo

*Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica*

Muestra	Clasificación. Petrográfica ASTM C295	Clasificación petrográfica RILEM AAR-1.1	Q <sub>total</sub> (%)	Q <sub>React</sub> (%)	% Q <sub>reactivo</sub> del %Q <sub>total</sub>	I <sub>Qr</sub> (Adimensional)	Estado reticular del Q
							microcristalino y criptocristalino
11STg	Grava silíceo	Clase III-S	79	68	86	0,21	Cuarzo con extinción ondulante en policristalino
12STg	Grava silíceo	Clase II-S	100	35	35	0,67	Cuarzo deformado en rocas sedimentarias como areniscas
13STg	Ópalo	Clase III-S	98	98	100	0,001	Cuarzo sin estructura cristalina definida, y con presencia de cuarzo criptocristalino rellenando parcialmente algunos huecos
14STg	Grava silíceo	Clase III-S	82	82	100	0,36	Cuarzo con extinción ondulante en policristalino
15STg	Grava silíceo	Clase III-S	79	79	100	0,23	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en matriz
16STg	Calcedonia	Clase III-S	89	89	100	0,001	Cuarzo microcristalino y criptocristalino
17STg	Grava silíceo	Clase II-S	89	37	42	0,57	Cuarzo con extinción ondulante en cuarcita, y cuarzo microcristalino y sacaroideo
18STg	Grava silíceo	Clase III-S	69	69	100	0,31	Predomina cuarzo policristalino microcristalino y deformado
19STg	Grava silíceo	Clase III-S	59	49	83	0,30	Predomina cuarzo monocristalino y cuarzo policristalino microcristalino
20STg	Grava silíceo	Clase III-S	100	100	100	0,20	Predomina cuarzo deformado, y cuarzo
21STg	Grava silíceo	Clase II-S	88	47	53	0,53	Predomina cuarzo monocristalino y alguna caliza, y cuarzo microcristalino y cherts
22STg	Grava silíceo	Clase III-S	40	20	50	0,55	Cuarzo con extinción ondulante en cuarcita, y presencia de

*Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica*

Muestra	Clasificación. Petrográfica ASTM C295	Clasificación petrográfica RILEM AAR-1.1	Q <sub>total</sub> (%)	Q <sub>React</sub> (%)	% Q <sub>reactivo</sub> del %Q <sub>total</sub>	I <sub>Qr</sub> (Adimensional)	Estado reticular del Q
							fragmentos de calcedonia altamente reactiva
23STg	Grava silíceo	Clase III-S	100	87	87	0,30	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino
24STg	Grava silíceo	Clase II-S	90	63	70	0,47	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino
25STg	Grava silíceo	Clase III-S	70	62	88	0,39	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en chert, arcilla y otros
26SRa	Arena silíceo	Clase II-S	76	27	35	0,69	Cuarzo con extinción recta, y alguno con extinción ondulante
27SRa	Arena silíceo	Clase II-S	97	46	47	0,56	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado y chert
28SRa	Arena silíceo	Clase II-S	82	32	39	0,61	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado y chert
29SRa	Arena silíceo	Clase III-S	89	54	61	0,47	Cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado
30SRa	Arena silíceo	Clase III-S	79	68	86	0,21	Cuarzo con extinción ondulante en policristalino
31SRa	Arena silíceo	Clase II-S	90	34	38	0,63	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado y chert
32SRa	Arena silíceo	Clase II-S	84	20	24	0,73	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado en policristalino y algún chert
33SRa	Arena silíceo	Clase III-S	86	34	40	0,65	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado y chert
34SRa	Arena silíceo	Clase III-S	91	55	60	0,41	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo

*Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica*

<b>Muestra</b>	<b>Clasificación. Petrográfica ASTM C295</b>	<b>Clasificación petrográfica RILEM AAR-1.1</b>	<b>Q<sub>total</sub> (%)</b>	<b>Q<sub>React</sub> (%)</b>	<b>% Q<sub>reactivo</sub> del %Q<sub>total</sub></b>	<b>I<sub>Qr</sub> (Adimensional)</b>	<b>Estado reticular del Q</b>
							criptocristalino en chert, arcilla y otros
<b>35SRa</b>	Arena silíceo	Clase III-S	73	55	76	0,34	Cuarzo con extinción ondulante, cuarzo microcristalino y sacaroideo en chert, arcilla y otros
<b>36SRa</b>	Arena silíceo	Clase III-S	81	50	61	0,38	Predomina cuarzo monocristalino y cuarzo policristalino, con partículas de chert
<b>37SRa</b>	Arena silíceo	Clase II-S	70	29	41	0,62	Cuarzo estable y cuarzo con extinción ondulante en policristalino
<b>38SRa</b>	Arena silíceo	Clase III-S	80	42	56	0,49	Cuarzos estable y cuarzo con extinción ondulante en policristalino
<b>39SRa</b>	Arena silíceo	Clase II-S	96	26	27	0,71	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado en policristalino
<b>40SRa</b>	Arena silíceo	Clase II-S	95	39	41	0,61	Predomina cuarzo monocristalino estable, aunque se observa cuarzo deformado en policristalino y algún chert
<b>41SRg</b>	Grava silíceo	Clase II-S	70	26	37	0,64	Cuarzo policristalino con cuarzo estable, otro policristalino con extinción ondulante y cuarzo microcristalino
<b>42SRg</b>	Grava silíceo	Clase III-S	100	80	80	0,36	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en chert, arcilla y otros
<b>43SRg</b>	Grava silíceo	Clase III-S	100	90	90	0,34	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en chert, arcilla y otros
<b>44SRg</b>	Grava silíceo	Clase III-S	92	50	54	0,46	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo criptocristalino en chert, arcilla y otros

*Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica*

<b>Muestra</b>	<b>Clasificación. Petrográfica ASTM C295</b>	<b>Clasificación petrográfica RILEM AAR-1.1</b>	<b>Q<sub>total</sub> (%)</b>	<b>Q<sub>React</sub> (%)</b>	<b>% Q<sub>reactivo</sub> del %Q<sub>total</sub></b>	<b>I<sub>Qr</sub> (Adimensional)</b>	<b>Estado reticular del Q</b>
45SRg	Grava silíceo	Clase III-S	100	100	100	0,51	Cuarzo policristalino con cuarzo estable, otro policristalino con extinción ondulante y cuarzo microcristalino
46SMa	Arena silíceo	Clase II-S	73	32	44	0,62	Cuarzo con extinción recta, y alguno con extinción ondulante
47SMa	Arena silíceo	Clase III-S	92	66	72	0,39	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en chert, arcilla y otros
48SMa	Arena silíceo	Clase III-S	87	64	73	0,37	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino y criptocristalino en chert, arcilla y otros
49SMg	Grava silíceo	Clase III-S	100	100	100	0,36	Cuarzo con extinción ondulante en policristalino
50GTg	Granodiorita	Clase II-S	35	21	60	0,41	Cuarzo deformado con fisuración ramificada, con bordes suturados
51GTg	Granito	Clase III-S	20	16	83	0,37	Cristal microgranular, fisurado y sacaroideo
52GTg	Granodiorita	Clase II-S	27	13	48	0,52	Microfracturación y fisura transgranular
53GTg	Granodiorita	Clase II-S	28	15	54	0,46	Microfracturación y fisura transgranular
54DTa	Dolomía calcítica	Clase I	5	0	0	0,90	Cuarzo con extinción recta en una proporción muy baja
55DTa	Arena dolomítica	Clase I	1	0	0	0,90	Cuarzo con extinción recta monocristalino en muy baja proporción
56DTg	Grava dolomítica	Clase I	1	0	0	0,90	Cuarzo con extinción recta en una proporción muy baja
57CTa	Arena caliza	Clase I	1	0	0	0,90	Cuarzo con extinción recta en muy baja proporción
58CTa	Arena caliza	Clase I	0	0	0	1,00	No se observa cuarzo

Muestra	Clasificación. Petrográfica ASTM C295	Clasificación petrográfica RILEM AAR-1.1	Q <sub>total</sub> (%)	Q <sub>React</sub> (%)	% Q <sub>reactivo</sub> del %Q <sub>total</sub>	I <sub>Qr</sub> (Adimensional)	Estado reticular del Q
59CTg	Caliza	Clase I	2	0	0	0,90	Cuarzo con extinción recta en muy baja proporción
60CTg	Grava caliza	Clase I	0	0	0	1,00	No existe cuarzo
61CTg	Grava caliza	Clase I	0	0	0	1,00	No se observa cuarzo deformado
62CTg	Arena caliza	Clase I	1	0	0	1,00	No se observa cuarzo deformado
63CTg	Caliza arenosa	Clase I	30	0	0	0,89	Cristal microgranular con extinción recta
64CRa	Arena caliza	Clase II-S	27	5	20	0,79	Cuarzo con extinción ondulante y cuarzo microcristalino en muy baja proporción
65CRa	Arena caliza	Clase II-S	41	17	42	0,64	Cuarzo con extinción ondulante en muy baja proporción
66CRg	Grava caliza	Clase II-S	9	8	89	0,54	Cuarzo con extinción ondulante en una proporción muy baja
67CMa	Arena caliza	Clase I	1	0	0	0,90	Cuarzo con extinción recta en muy baja proporción
68BTg	Basalto	Clase II-S	2	0	0	0,90	Cuarzo con extinción recta en muy baja proporción

De todos los áridos estudiados de esta Tesis Doctoral se seleccionaron varios representativos, cuyo aspecto se muestra en las fotografías de la Figura 3.1.

Durante el análisis petrográfico realizado a partir de las láminas delgadas elaboradas de cada muestra y analizadas mediante el uso de microscopía óptica con luz polarizada, se obtienen micrografías petrográficas a través de la cámara digital del microscopio mediante el software *analySIS docu*, cuyo desarrollador es Olympus Soft Imaging Solutions GmbH. En las Figuras 3.2 a 3.7 se muestran algunas micrografías de fases singulares detectadas durante las observaciones realizadas a nivel macroscópico y a nivel microscópico en la fase de estudio.

En la Figura 3.2 (a) y (b) se observa una arena de naturaleza silíceo procedente de procesos de trituración. La fase mineralógica detrítica predominante es de tipo silíceo y dentro de ella se diferencian varias especies mineralógicas como son cuarzo, feldespato (plagioclasa), algunas micas formando parte de cuarzos policristalinos y cherts y arcillas. También hay granos monocristalinos de cuarzo, subidiomorfos y alotriomorfos e inequigranulares y algún policristalino de cuarzo disperso.

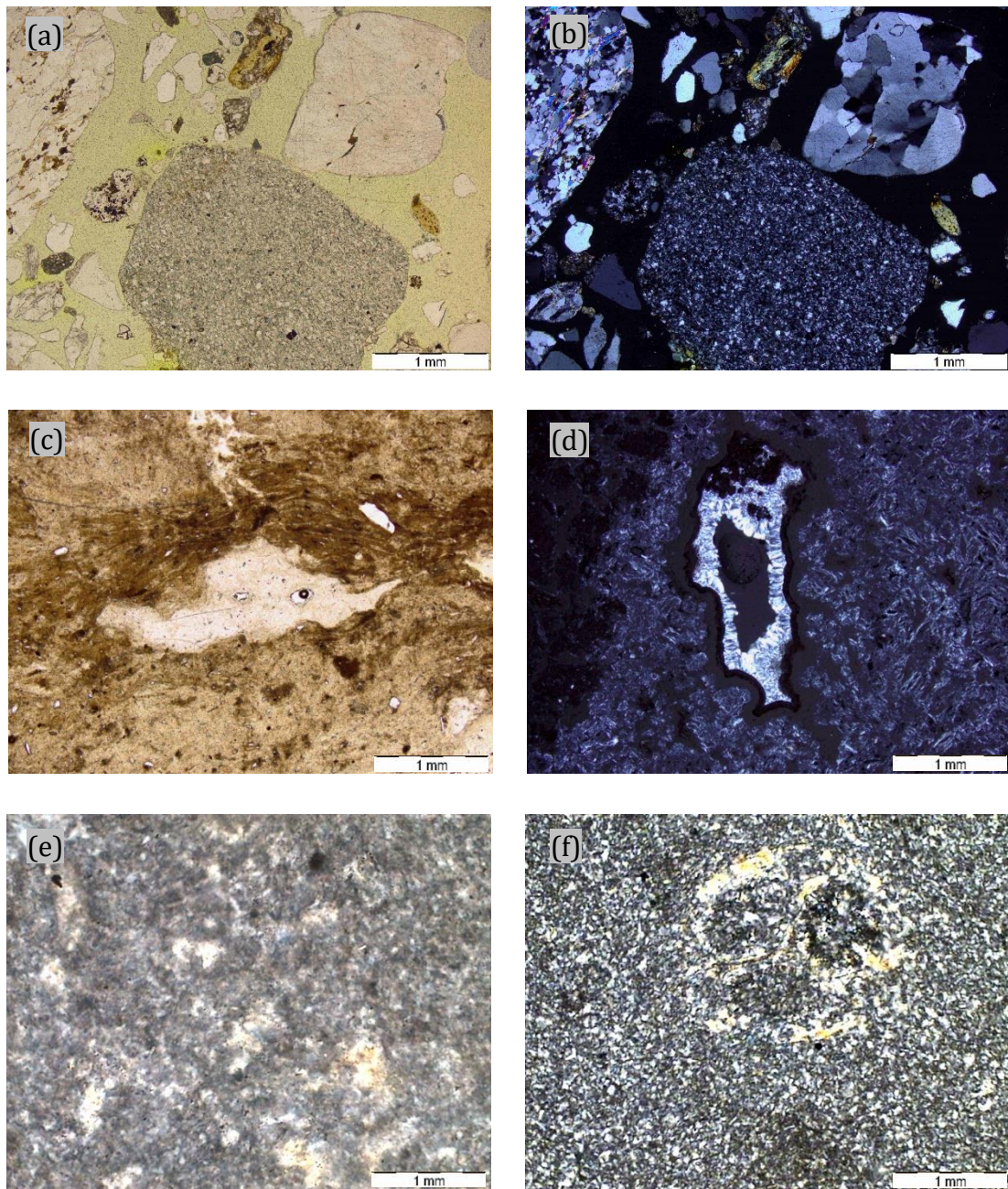
En la Figura 3.2 (e) y (f) se observa el aspecto general que tiene la calcedonia analizada. Como componentes mayoritarios, en general, se observa cuarzo microcristalino y criptocristalino y, de forma minoritaria, óxidos de hierro alojados en la matriz de forma ocasional, dando las coloraciones marrones observadas en algunas zonas del árido estudiado.



**Figura 3.1.** (a) Aspecto de la muestra 07STa (Fracción 0-6 mm); (b) Aspecto de la muestra 13STg (Fracción 10-14 mm); (c) Aspecto de la muestra 16STg (Fracción 10-20 mm); (d) Aspecto de la muestra 22STg (Fracción 6-12 mm); (e) Aspecto de la muestra 50 GTg (Fracción 12,5-20 mm); (f) Aspecto de la muestra 52 GTg (Fracción 5-15 mm); (g) Aspecto de la muestra 54 DTa (Fracción 0-6 mm); (h) Aspecto de la muestra 56 DTg (Fracción 4-18 mm); (i) Aspecto de la muestra 58 CTa (Fracción 0-3 mm); (j) Aspecto de la muestra 63 CTg (Testigo  $\varnothing$  70 mm); (k) Aspecto de la muestra 64 BTg (Fracción 12-18 mm) (Fuente: Elaboración propia)

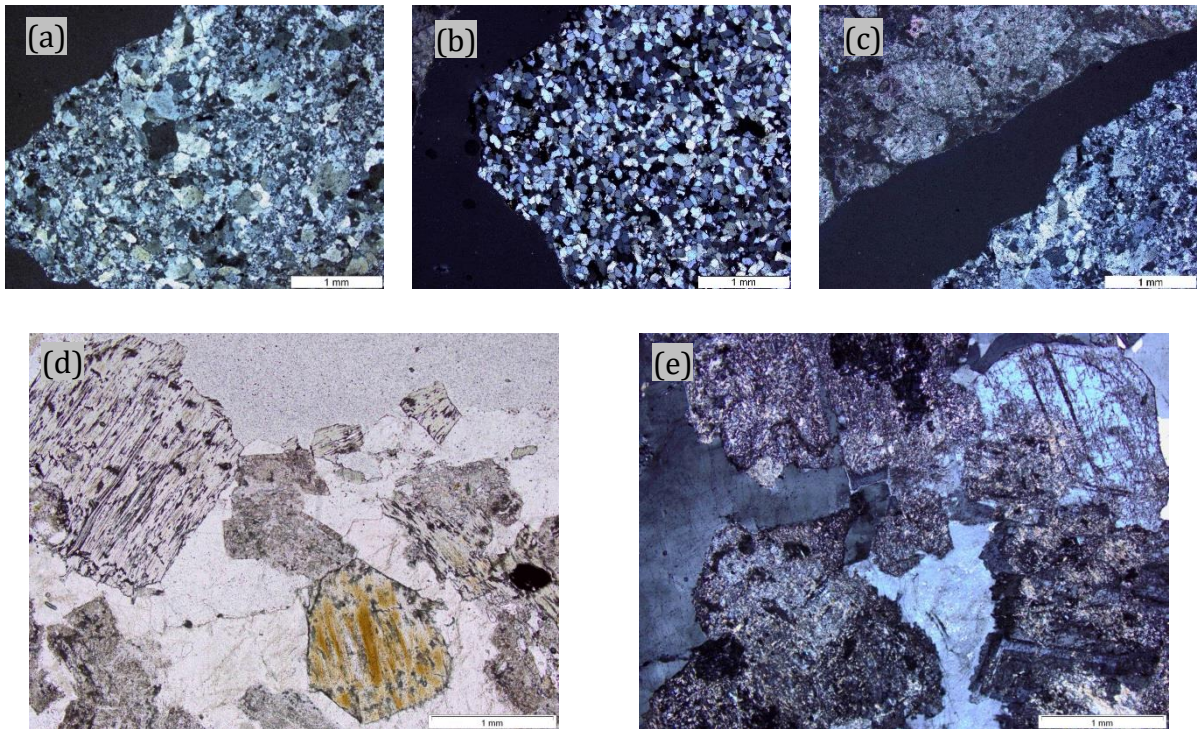
En la Figura 3.2 (c) y (d) se observa el aspecto general que tiene el ópalo analizado. Como componentes mayoritarios, en general, el ópalo está compuesto de cuarzo del tipo de la cristobalita y tridimita, con una distribución heterogénea en forma de partículas muy

pequeñas y en algunas zonas en forma de capas. De forma minoritaria se observan rellenando parcialmente huecos, cuarzo con textura fibrosa tipo calcedonia, y micas y óxidos de hierro ocasionales de coloración marronácea.



**Figura 3.2.** (a) (4x [II]) 07STa. Detalle de los cristales de cuarzo monocristalino y policristalino; (b) (4x [X]) 07STa. Detalle de los cristales de cuarzo monocristalino y policristalino; (c) (4x [II]) 13STg. Aspecto general del ópalo; (d) (4x [X]) 13STg. Detalle de la tridimita, cristobalita y calcedonia; (e) (4x [II]) 16STg. Aspecto general de la calcedonia; (f) (4x [X]) 16STg. Detalle de los cristales de cuarzo microcristalino (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.3 (a), (b) y (c) se observa el aspecto de algunos de los fragmentos de roca que componen la grava analizada. Los tamaños de los fragmentos se encuentran entre 6 y 12 mm, procedentes de procesos de fragmentación y trituración, ya que en su mayoría presentan bordes rectos angulosos y en ocasiones aserrados. Se detecta una fase mineralógica detrítica con fragmentos silíceos y, en menor proporción, fragmentos calcáreos, con fragmentos de grauvacas y cuarcitas mezclados con fragmentos de rocas carbonatadas como calizas micríticas y calizas dolomíticas. Algunos fragmentos carbonatados son de naturaleza bioclástica, claramente diferenciados en las matrices micríticas.

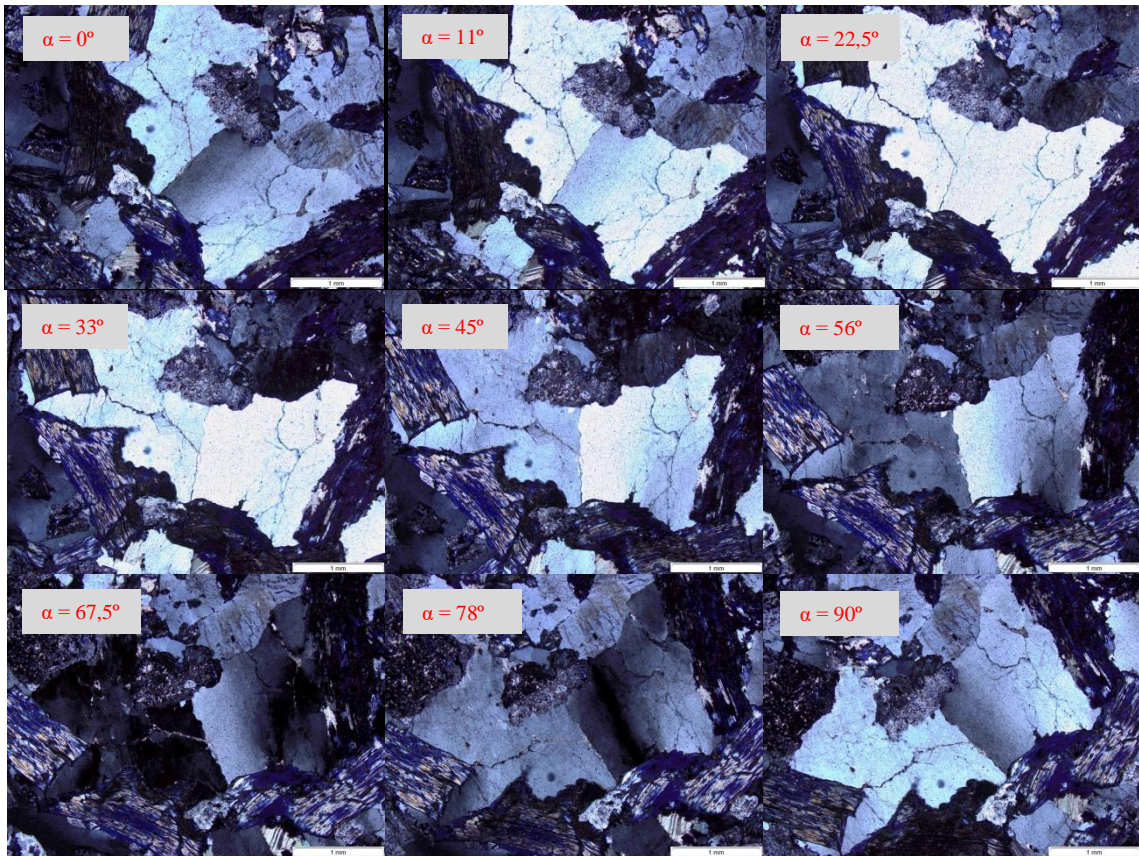


**Figura 3.3.** (a) (4x [X]) 22STg. Detalle de un fragmento policristalino silíceo; (b) (4x [X]) 22STg. Detalle de un fragmento policristalino silíceo; (c) (4x [X]) 22STg. Detalle de un fragmento carbonatado y fragmento silíceo; (d) (4x [II]) 50GTg. Detalle de los cristales de cuarzo, feldespato, mica y clorita; (e) (4x [X]) 50GTg. Detalles de los cristales de feldespato alterados (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.3 (d) y (e) se observan algunas fases mineralógicas detectadas durante el análisis petrográfico de una granodiorita. Se aprecian como mineralogías esenciales cuarzo, feldespato y mica. Esta roca presenta textura inequigranular, de tamaño de grano heterogéneo, con cristales de cuarzo idiomórficos a subidiomórficos, siendo los tamaños de partículas más frecuentes los comprendidos entre 200  $\mu\text{m}$  y 1 mm. Los cristales de feldespato se presentan alterados, con zonaciones muy bien diferenciadas y deformaciones de tipo mecánica por las fisuras en los cristales. Se detectan sericitas originadas por la alteración de los feldespatos. Se observan micas del tipo biotita y moscovita, con aspecto laminar y coloraciones marrones que se deben al pleocroísmo que presentan durante las observaciones. Asociadas a estas fases filossilicatadas se encuentran algunos minerales opacos como piritita y calcopiritita y zonas de alteración como halos de circón y rutilo, generalmente contenidos en las biotitas. Su transcendencia

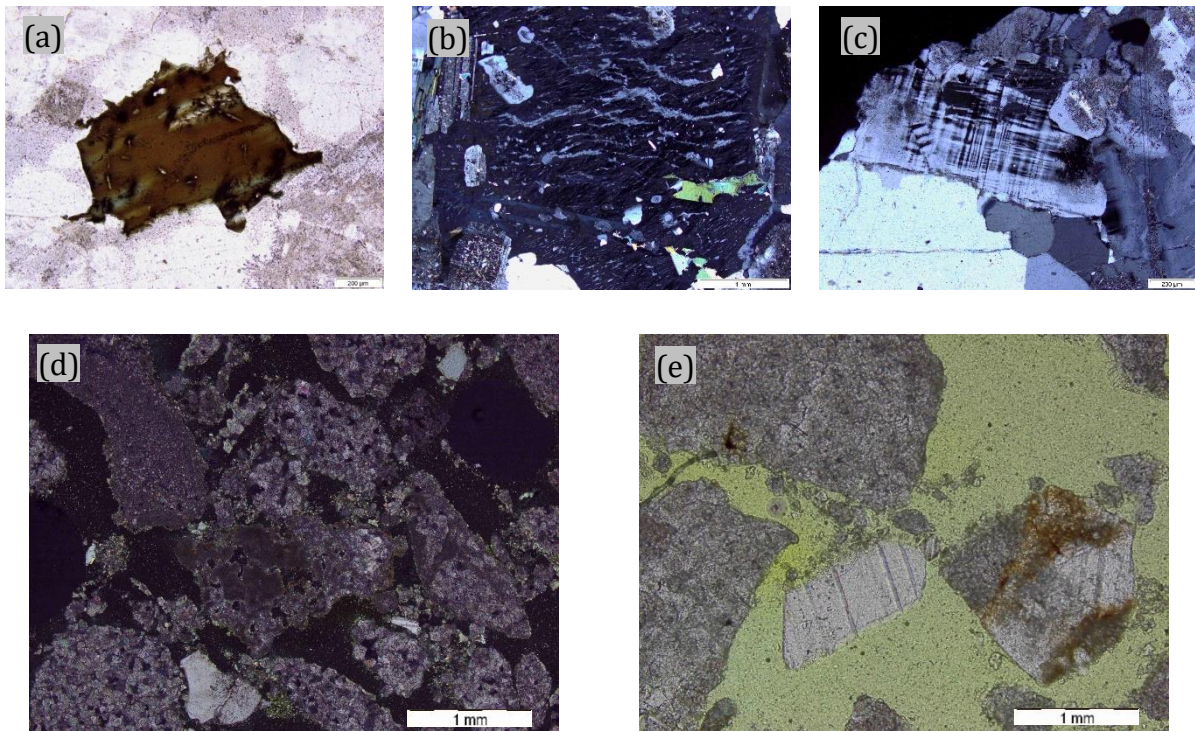
como fases problemáticas es poco significativa debido a su baja presencia. Durante el análisis también se aprecian algunas pertitas y cloritas. La clorita se asocia más a la alteración de la moscovita.

Durante la observación de la granodiorita mencionada anteriormente, en la Figura 3.4 y se expone una secuencia realizando giros en la platina del microscopio a intervalos del polarizador de 11° para detectar, en función de las características ópticas, la extinción ondulante que presenta uno de los granos cristalinos de cuarzo presentes en la muestra analizada. Se concluye que las fases del cuarzo presentan extinción ondulante. Su presencia favorece los procesos de reactividad potencial.



**Figura 3.4.** (4x [X]) 50GTg. Secuencia de imágenes a intervalos de giro de 11° para observar la extinción ondulante de los cuarzos (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.5 (a), (b) y (c) se observan algunas de las fases más destacadas de uno de los áridos graníticos estudiados. La fase mineralógica principal es el feldespato, seguida del cuarzo y, en mucha menor proporción, están las micas del tipo biotita y moscovita. Los fenocristales de feldespato están bien desarrollados, con hábito idiomórfico a subidiomórfico. Entre los feldespatos se han identificado microclinas por sus sistemas de maclado en rejilla y plagioclasas con maclas polisintéticas, en planos de extinción paralelos entre sí. Las plagioclasas presentan cierto grado de alteración por la presencia de sericitas en su estructura. También se identifican pertitas y cloritas.



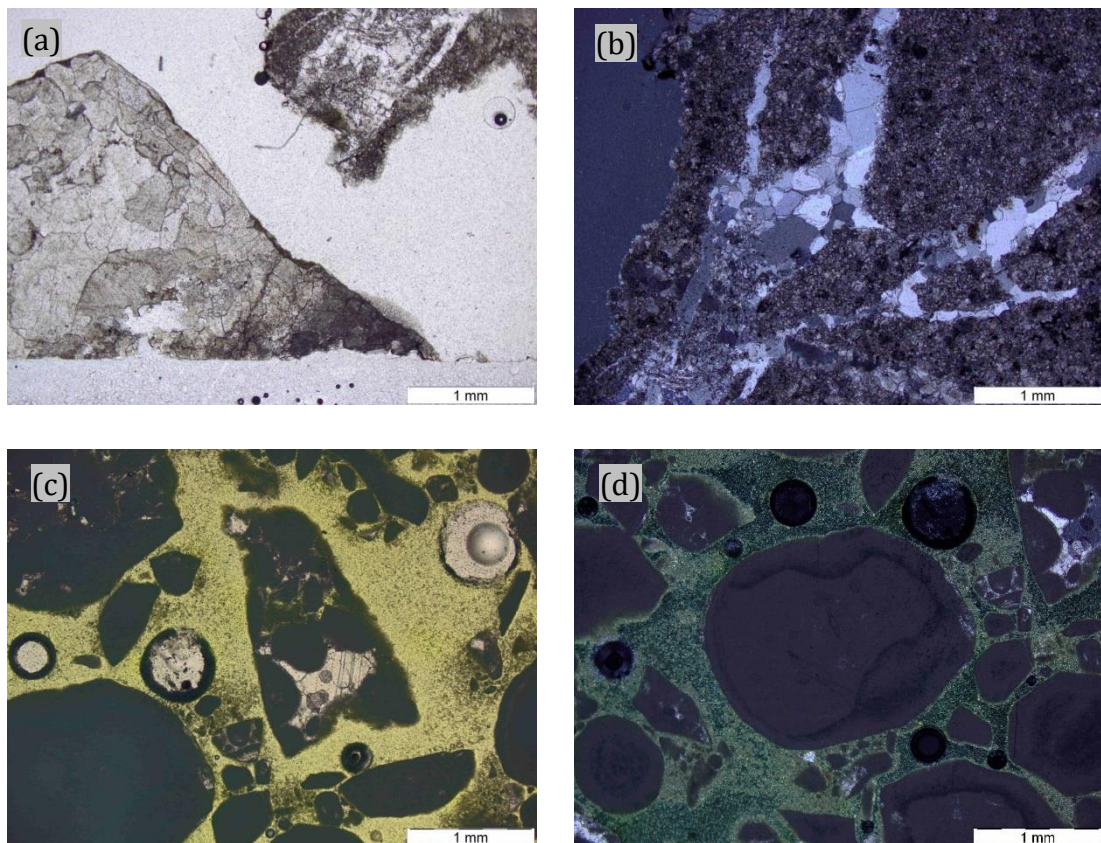
**Figura 3.5.** (a) (10x [II]) 52GTg. Detalle de cristales de cuarzo, feldespato y biotita; (b) (4x [X]) 52GTg. Detalle de cristales de pertita, plagioclasa alterada y moscovita; (c) (10x [X]) 52GTg. Detalle de cristales de microclina; (d) (4x [X]) 54DTa. Detalle de fragmentos de dolomías; (e) (4x [II]) 54DTa. Detalle de fragmentos de dolomía y calcita (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.5 (d) y (e) se observan fases mineralógicas detríticas predominantes de tipo dolomítico y calcáreo. Se detectan fragmentos de dolomías con textura anhedral, y en menor proporción partículas de calcita, diferenciadas por su sistema de exfoliación típico romboedral y alta birrefringencia, y fragmentos de rocas carbonatadas como calizas micríticas y calizas dolomíticas. Con carácter puntual, también se observa algún cuarzo con extinción recta, generalmente monocristalinos de unos tamaños en torno a las 500  $\mu\text{m}$ . En la fracción granulométrica más gruesa, se observan rocas carbonatadas, con presencia de fragmentos de dolomía, calcita de tipo micrítica a modo de matriz en algunos fragmentos y calcita del tipo esparita de tamaños muy pequeños en general, con su estructura interna en planos de exfoliación y con microfisuras de tipo tensional. Las principales fases son la dolomita [ $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ], con textura anhedral, en general, y la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), tanto en forma de fango micrítico de pequeño tamaño de grano, como en cristales de buen desarrollo o esparíticos. En algún fragmento de calcita esparítica se observan con carácter puntual algunos filosilicatos de tipo mica moscovita.

En la Figura 3.6 (a) y (b) se observan fases mineralógicas detríticas predominantes de tipo dolomítico y calcáreo, con fragmentos de dolomitas con textura anhedral y, en menor proporción, cristales de calcita, diferenciadas por su sistema de exfoliación típico romboedral y alta birrefringencia, y fragmentos de rocas carbonatadas como caliza micrítica y caliza dolomítica. Con carácter puntual, también se observa algún cuarzo con extinción recta, generalmente monocristalino con tamaño en torno a las 500  $\mu\text{m}$ . En los fragmentos de mayor tamaño observados durante el análisis microscópico se observan

rocas carbonatadas, con presencia de dolomita, calcita de tipo micrítica a modo de matriz en algunos fragmentos y calcita del tipo esparita de tamaños muy pequeños en general, con su estructura interna en planos de exfoliación y con microfisuras de tipo tensional. Las principales fases son la dolomita  $[\text{Ca},\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$ , con textura anhedral en general, y la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), tanto en forma de fango micrítico de pequeño tamaño de grano, como en cristales de buen desarrollo o esparíticos. En algún cristal de calcita esparítica se observan, con carácter puntual, algunos filosilicatos de tipo mica moscovita, pero no es lo normal.

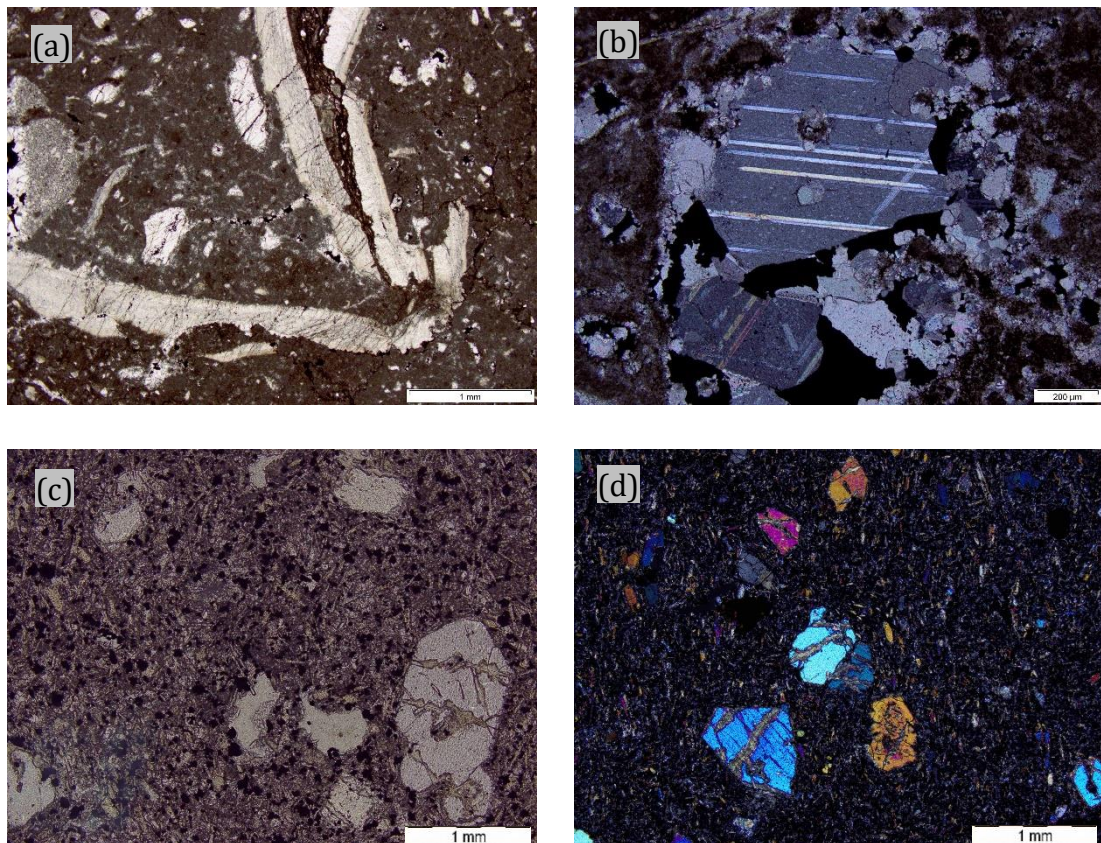
En las Figura 3.6 (c) y (d) se observa una arena de caliza con una fase mineralógica detrítica predominante de tipo calcítico generalmente micrítico, aunque también se aprecian cristales esparíticos de muy diversos tamaños. Se trata de una roca de origen sedimentario, constituida predominantemente por carbonato cálcico. Se observa alguna vénula de recristalización que atraviesa la matriz en diferentes direcciones. Estas vénulas están completamente rellenas de esparitas. La principal fase de este árido carbonatado, es la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) en forma de fango micrítico de pequeño tamaño de grano, y de esparita en vénulas de recristalización, con textura subhedral en general.



**Figura 3.6.** (a) (4x [II]) 56DTg. Detalle de fragmento de roca carbonatada con predominancia de dolomía; (b) (4x [X]) 56GTg. Detalle de fragmento de roca carbonatada micrítica con cristales esparíticos en vénulas; (c) (4x [II]) 58CTa. Detalle del aspecto de arena calcárea; (d) (4x [X]) 58CTa. Detalle del aspecto de arena calcárea (Fuente: Elaboración propia)

En las Figura 3.7 (a) y (b) se observa el aspecto de una de los áridos calcáreos estudiadas. Las principales fases son la calcita, en forma de micritas, restos bioclásticos, esparitas y dolomita en secuencias muy limitadas. También se observan compuestos silíceos, entre los que destaca el cuarzo, generalmente estable, con extinción recta y tamaño relativamente pequeño por debajo de las 0,4  $\mu\text{m}$ , incluyendo nódulos y recristalizaciones parciales en forma de cuarzo microcristalino. Del análisis petrográfico realizado a esta caliza, también se identifican feldespato cálcico, feldespato potásico, y filosilicato, del grupo de las micas, tipo biotita y moscovita. Se detectan algunas cloritas e illitas, estables y como procesos de alteración secundarios. Como fases mineralógicas accidentales se observa pirita, marcasita, y carbonatos complejos como ankerita o siderita, o sulfatos secundarios de alteración tipo glauberita.

Las Figura 3.7 (c) y (d) muestran el aspecto general que tiene el único basalto estudiado en esta Tesis Doctoral. Se observan fenocristales y microcristales alotriomorfos de olivino con presencia de fisuras intracristalinas. Estos son muy llamativos por sus coloraciones intensas y diversas. El tamaño de los cristales de olivino es muy diverso. También se observan algunos fenocristales de piroxeno, característicos por sus coloraciones amarillentas, pero en menor proporción que el olivino. La matriz microcristalina y criptocristalina está formada principalmente de feldespatos y minerales opacos.



**Figura 3.7.** (a) (4x [II]) 63CTg. Detalle de caliza micrítica, con restos bioclásticos; (b) (10x [X]) 63CTg. Detalle de calcita, dolomita y opacos; (c) (10x [II]) 68BTg. Aspecto general de basalto; (d) (4x [X]) 68BTg. Detalle de los fenocristales de olivino y piroxeno (Fuente: Elaboración propia)

Del análisis petrográfico y, por tratamiento de imágenes de los áridos silíceos, se observa que éstos presentan un amplio rango de valores de índice de reactividad comprendido entre 0,001 y 0,78. Calculando el valor promedio de las muestras analizadas, los áridos silíceos presentan en general un índice de reactividad promedio de 0,45. En los áridos de naturaleza granítica, el rango de valores de índices de reactividad se encuentra entre 0,37 y 0,52, siendo el valor promedio de 0,44.

A los áridos dolomíticos, al no tener cuarzo en su composición petrográfica y estar compuestos de carbonato de calcio y magnesio  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , se les asignó un índice de reactividad 1 que significa que no son áridos potencialmente reactivos.

En cuanto a los áridos calcáreos, el rango de valores determinados oscila entre 0,54 y 1. Aquellos áridos calcáreos con índices de reactividad próximos al valor de 0,54 son áridos que presentan cuarzo formando parte de su composición petrográfica, aunque hay que decir que el cuarzo se presenta en baja proporción y en forma de inclusiones. Los áridos con valores en torno a 1 son áridos que poseen muy bajas proporciones de cuarzo en su composición y este se presenta con una estructura reticular estable no deformada, o incluso carecen de cuarzo en su composición mineralógica y, por lo tanto, son clasificados como no reactivos.

En referencia a los áridos de naturaleza basáltica, hay que comentar que no se realiza un análisis como con los otros áridos ensayados, ya que solo se tienen resultados de ensayo de un solo árido y, por lo tanto, el análisis no es representativo de los áridos de naturaleza basáltica. El árido basáltico ensayado tiene un índice de reactividad de 0,9 debido a que este árido prácticamente no tiene cuarzo en su composición, y este presenta una estructura cristalina estable y sin deformación, por lo que desde este punto de vista se clasifica como árido no reactivo.

En cuanto a la clasificación de la recomendación RILEM AAR-1.1, todos los áridos silíceos estudiados se clasifican como potencialmente reactivos o con reactividad incierta. También hay varios áridos calcáreos y varios de granito que tienen presencia de fases potencialmente reactivas, clasificándose como de reactividad incierta. Estos resultados indican que este método de clasificación no es muy preciso ya que solo detecta como no reactivos a los áridos que sólo presentan carbonato cálcico en su composición. La clasificación de la recomendación RILEM AAR1.1 es capaz de detectar áridos potencialmente reactivos con bastante rigurosidad. Sin embargo, muchos de los áridos que tienen un alto porcentaje de partículas potencialmente reactivas se clasifican como dudosos, aunque, en la práctica, estos áridos muestran reactividad en las obras de construcción, como es el caso de los áridos de granito estudiados y muchos de los áridos silíceos (Menéndez et al., 2021).

En la Figura 3.8 se puede observar una representación gráfica de los valores de los índices de reactividad de los cuarzos según la naturaleza del árido. Los áridos de naturaleza calcárea y dolomítica, en general tienen valores más elevados que el resto de áridos estudiados. La mayoría de las gravas y arenas silíceas presentan partículas de cuarzo con extinción ondulante y muchas de ellas presentan valores inferiores al 0,4, lo que implica una alta reactividad (Menéndez et al., 2014, 2016, 2021).

Los áridos graníticos muestran una moderada presencia de fases reactivas y valores de  $I_{Qr}$  se encuentran en el límite de reactividad. Esto justifica la lenta cinética de reacción de este tipo de áridos.

Se puede observar que dentro de los áridos silíceos, parte se clasifican como potencialmente reactivos, y otros se clasifican como no reactivos, aunque en su mayoría tienen una velocidad de reacción lenta o muy lenta. Por su parte, los índices calculados de los áridos graníticos tienen poca dispersión, principalmente por el bajo número de muestras.

Extender la potencial reactividad del índice a 0,55 clasificaría a los áridos graníticos como potencialmente reactivos, y permitiría también la inclusión de áridos silíceos reactivos que no están clasificados como tal con el límite de 0,39 del valor  $I_{Qr}$ . Aumentando el valor del índice de reactividad, permite que se tengan en cuenta aquellos áridos de reactividad potencial lenta.

En referencia al árido de naturaleza basáltica, hay que comentar que no se realiza un análisis como con los otros áridos ensayados, ya que solo se tienen resultados de ensayo de un solo árido y, por lo tanto, el análisis no es representativo de los áridos de esta naturaleza. El único árido basáltico presenta un índice de reactividad elevado debido a que prácticamente no tiene cuarzo en su composición petrográfica, y el bajo porcentaje que corresponde a cuarzo con una estructura cristalográfica estable.

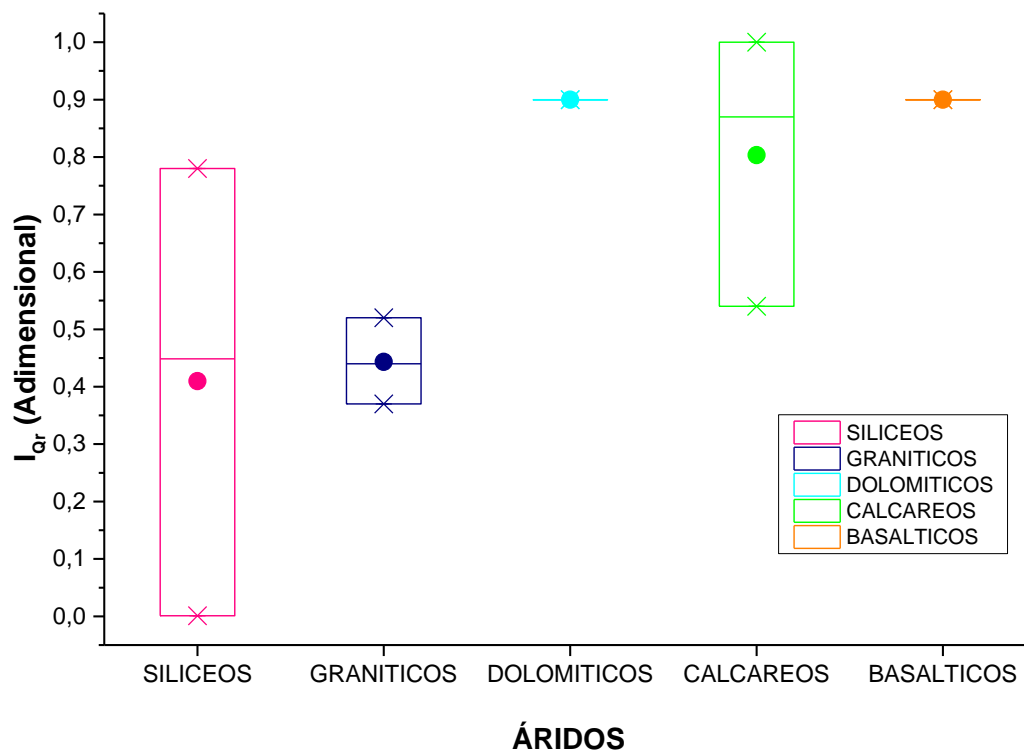


Figura 3.8. Índice de reactividad según la naturaleza del árido según Menéndez et al. (2021)  
(Fuente: Elaboración propia)

### **3.1.2 Composición química**

Como se ha indicado en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, la composición química semicuantitativa de los áridos se ha determinado por fluorescencia de rayos X (FRX). De forma complementaria, para determinar el porcentaje de CO<sub>2</sub> de cada muestra de árido, se ha realizado el ensayo de pérdida por calcinación. La pérdida de masa se asocia con el CO<sub>2</sub> de los carbonatos, ya que en los áridos el potencial porcentaje de orgánicos u otros compuestos que produzcan pérdidas es prácticamente insignificante. Mediante el análisis de los resultados de ensayo obtenidos de la aplicación de estas técnicas, se obtiene información relacionada con la caracterización química particular de cada árido. Se han realizado estas técnicas para todos los áridos con la intención de discriminar la composición mayoritaria de la minoritaria. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla de resultados del Anexo I de esta Tesis.

En la Figura 3.9 se observan los compuestos químicos mayoritarios y minoritarios determinados de cada árido. También se observa el porcentaje de CO<sub>2</sub> característico de cada muestra. Realizando un análisis general desde el punto de vista de los compuestos mayoritarios, los áridos de naturaleza caliza y dolomítica se diferencian muy bien del resto de áridos por el elevado porcentaje de CaO presente en su composición química. Los áridos de naturaleza dolomítica tienen porcentajes mucho mayores de MgO que el resto de áridos ensayados. Característico de los áridos de naturaleza caliza y dolomítica también es el porcentaje más alto de CO<sub>2</sub> observado en general en su composición con respecto al resto de áridos de diferentes naturalezas.

Hay que destacar que algunos de los áridos calizos estudiados contienen inclusiones de fases mineralógicas silíceas, como es el caso de los áridos 63CTg, 64CRa, 65CRa y 66CRg. Estos áridos podrían ser potencialmente reactivos por contener esas fases mineralógicas silíceas.

Por otro lado, los áridos de naturaleza silícea y naturaleza granítica presentan elevados porcentajes de SiO<sub>2</sub>. En general, los áridos de naturaleza granítica poseen mayores porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que el resto de áridos ya que provienen de la presencia de los elevados porcentajes de feldespato en su composición petrográfica. El porcentaje de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que poseen suele proceder de la presencia de micas del tipo biotita, clorita y óxidos de hierro entre otros. Se observa que los áridos 09STa y 22STg tienen mayor porcentaje de CO<sub>2</sub> en composición porque tienen mayor porcentaje de CaO.

Del análisis de los compuestos minoritarios se observa que los áridos de naturaleza silícea y granítica en su mayoría contienen TiO<sub>2</sub>, asociado a la presencia de rutilo, ilmenita, titanita o circonolita. Los áridos 17STg, 28SRa, 30SRa y 63CTg tienen un elevado porcentaje de SO<sub>3</sub>, proveniente posiblemente de la presencia de sulfuros en estos áridos, que podrían contribuir al aporte de azufre a las reacciones químicas llevadas a cabo en los procesos de hidratación durante el fraguado de los hormigones de los que pudiesen formar parte.

Parámetros potencialmente críticos para la determinación de reactividades expansivas en áridos de la Península Ibérica

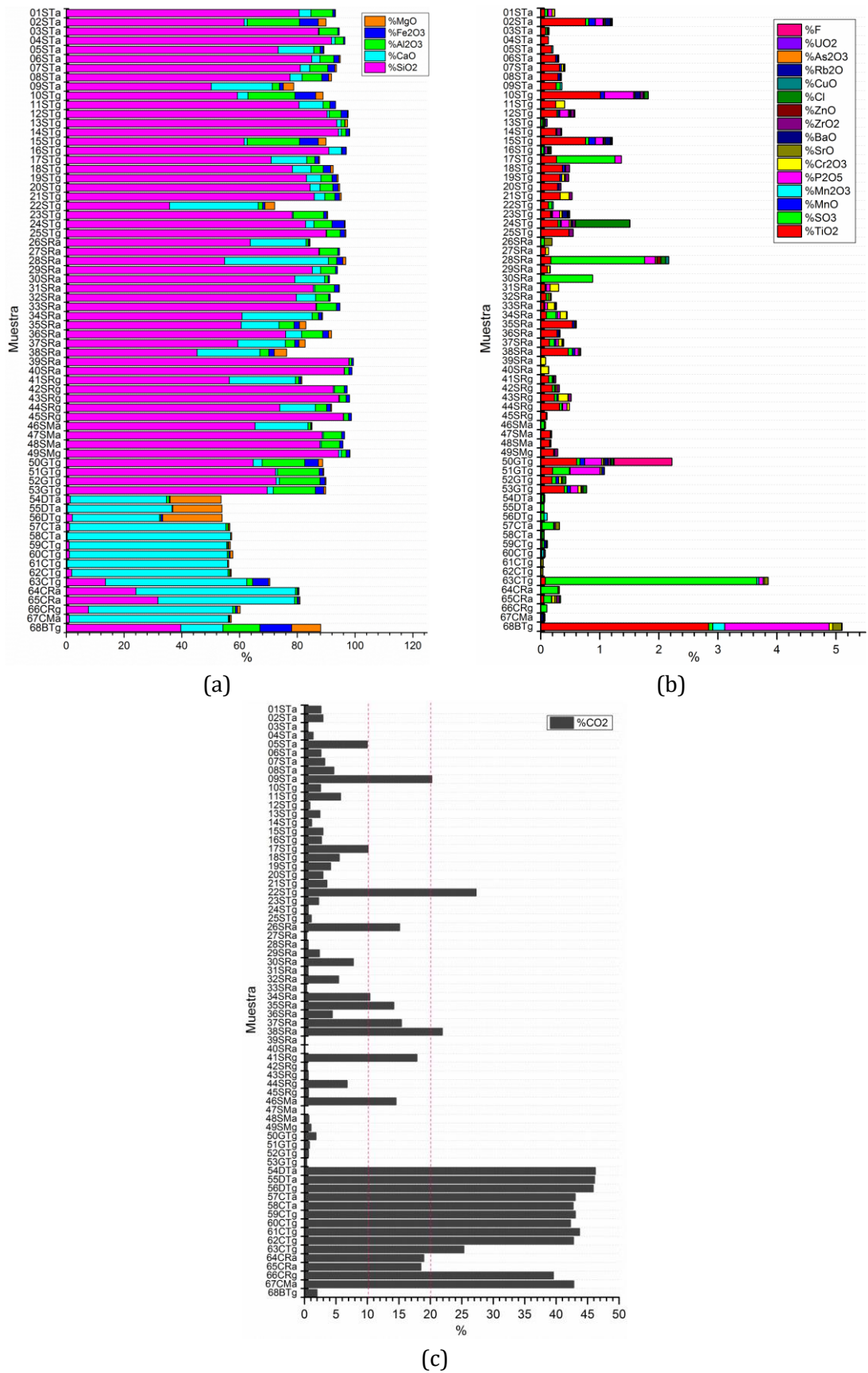


Figura 3.9. Composición química de las muestras estudiadas. (a) Porcentaje de elementos mayoritarios (b) Porcentaje de elementos minoritarios (c) Porcentaje de CO<sub>2</sub> (Fuente: Elaboración propia)

Profundizando en la composición alcalina de los áridos estudiados, se observa que aquellos de naturaleza granítica tienen unos porcentajes de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O más elevados que el resto de los áridos de otra naturaleza. Esto se debe a que los áridos graníticos poseen un alto porcentaje de feldespato potásico, plagioclasa y algunas micas de los tipos biotita y moscovita dentro de su composición petrográfica.

En la Figura 3.10 se observan los porcentajes de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O de cada árido y, partiendo de estos datos, la representación del Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> calculado a partir de siguiente fórmula:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + (0,658 \times \text{K}_2\text{O})$$

Los áridos de naturalezas calcárea y dolomítica, en general, no contienen Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O, ya que en su composición petrográfica no suelen presentar fases mineralógicas que contengan compuestos alcalinos en su composición química.

Algunos áridos silíceos sí que contienen porcentajes considerables de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O por la presencia de fases mineralógicas como pueden ser feldespato potásico, plagioclasa y algunas micas de los tipos biotita y moscovita.

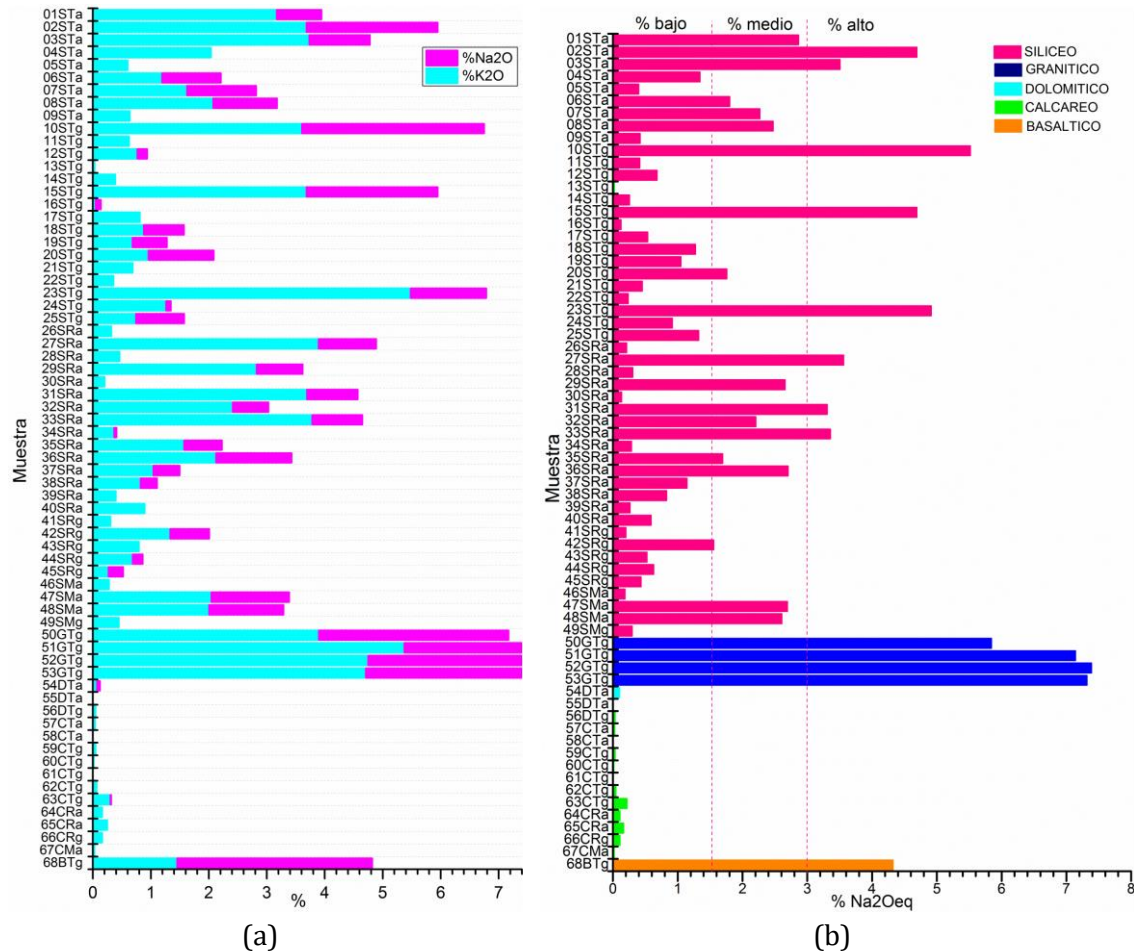


Figura 3.10. Porcentaje de sustancias alcalinas en las muestras estudiadas. (a) % Na<sub>2</sub>O y %K<sub>2</sub>O; (b) % Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.11 se observa que los áridos graníticos son aquellos que presentan mayor porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en su composición química, teniendo un valor promedio de 6,922% de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , mientras que los áridos silíceos, aunque presentan un amplio rango de porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , el valor promedio se encuentra sobre el 1,557 % de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , siendo, por lo tanto, mucho más bajo que el determinado para los áridos graníticos. Los áridos de naturaleza granítica tienen altos porcentajes de feldespatos en su composición mineralógica, feldespatos calcosódicos y feldespato potásico, que justifican mayor presencia de iones alcalinos que en los áridos silíceos. También de esta figura se concluye que los áridos dolomíticos y los áridos calcáreos, en general, no presentan % de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en su composición química.

Destaca el elevado porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  del árido basáltico ensayado, por tener grandes proporciones de feldespatos en su composición mineralógica.

En referencia a los áridos de naturaleza basáltica, hay que comentar que no se realiza un análisis como con los otros áridos ensayados, ya que solo se tienen resultados de ensayo de un solo árido y, por lo tanto, el análisis no es representativo de los áridos de naturaleza basáltica.

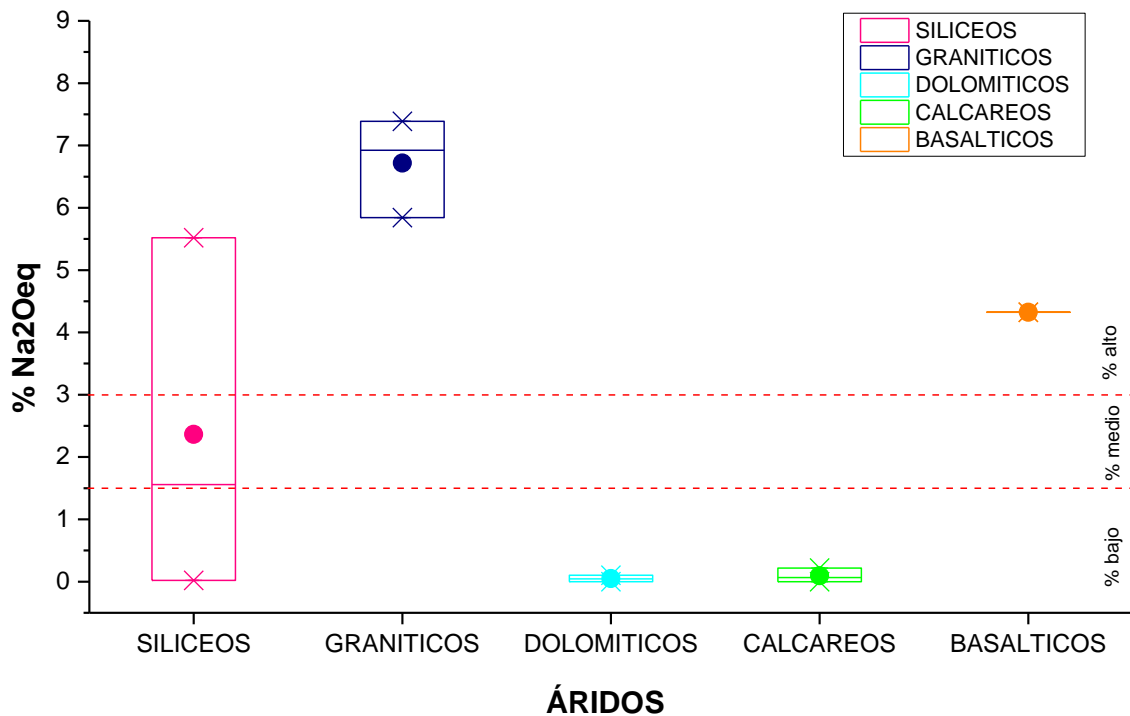


Figura 3.11. % de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  en composición química por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)

### **3.1.3 Álcalis extraíbles en el tiempo**

Como se ha indicado en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, el método de ensayo de extracción de álcalis consiste básicamente en exponer las muestras de árido, a diversas disoluciones y ambiente, durante un determinado tiempo de exposición. Al finalizar dicho período, las muestras se filtran a vacío para separar el sólido del líquido y se determinan los iones alcalinos procedentes de los áridos que migraron a la disolución.

En este apartado se desarrollan los resultados obtenidos utilizando los métodos de extracción denominados  $\alpha$  y  $\beta$ . En el método  $\alpha$  se prepara una muestra de árido con granulometrías  $<500\mu\text{m}$ , y una disolución de agua ultrapura (Menéndez et al., 2011). En el método  $\beta$  se preparan 5 muestras de árido con su granulometría comprendida entre 0,16 mm-0,32 mm para cada una de las disoluciones R1 [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat + exc], R2 [0,7N NaOH], R3 [0,7N KOH], R4 [0,7N NaOH +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat y exc], R5 [0,7N KOH +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat y exc] (Yujiang, 2008).

En el Anexo I de esta Tesis Doctoral dedicado a tablas y figuras, se encuentra la tabla de resultados de las muestras ensayadas con los valores obtenidos en los ensayos realizados.

En la Figura 3.12 se observan los porcentajes de elementos alcalinos extraídos de los áridos ensayados por el método  $\alpha$ , que utiliza como disolución de contacto agua ultrapura. El uso de este tipo de disoluciones de contacto no simula un ambiente alcalino, sino que produce la extracción de compuestos solubles en agua y evalúan la propia estabilidad de los áridos ensayados (Menéndez, et al., 2016).

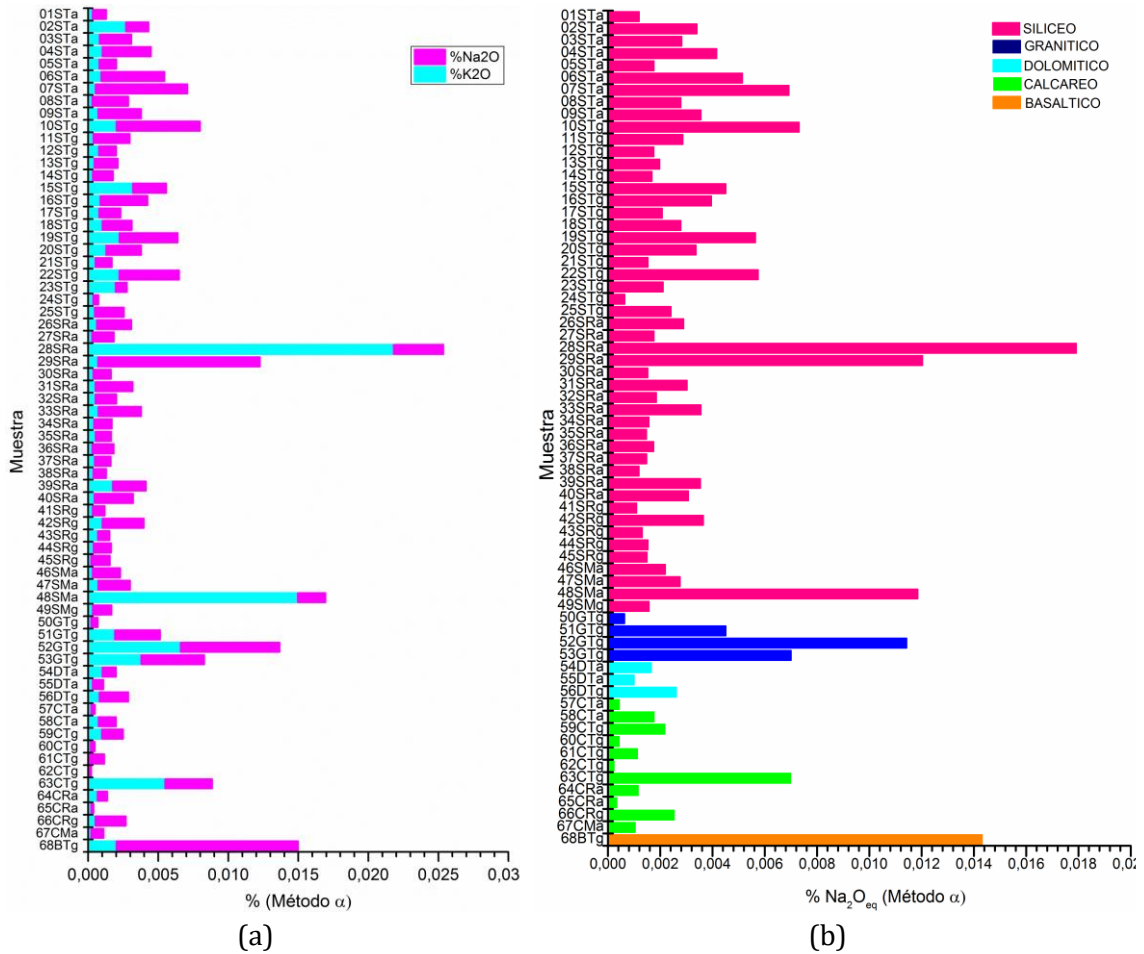


Figura 3.12. Composición de alcalinos lixiviados por el método  $\alpha$  (Agua ultrapura): (a)  $\% \text{Na}_2\text{O}$  y  $\% \text{K}_2\text{O}$ ; (b)  $\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.13 se observan los porcentajes de elementos alcalinos extraídos de los áridos ensayados por el método  $\beta$  R1 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat + exc), que utiliza como disolución de contacto agua desmineralizada saturada en hidróxido de calcio. Las disoluciones saturadas en hidróxido de calcio producen intercambio iónico de calcio-sodio y calcio-potasio y, generalmente, tienen una alta eficiencia de extracción (Menéndez, et al., 2016).

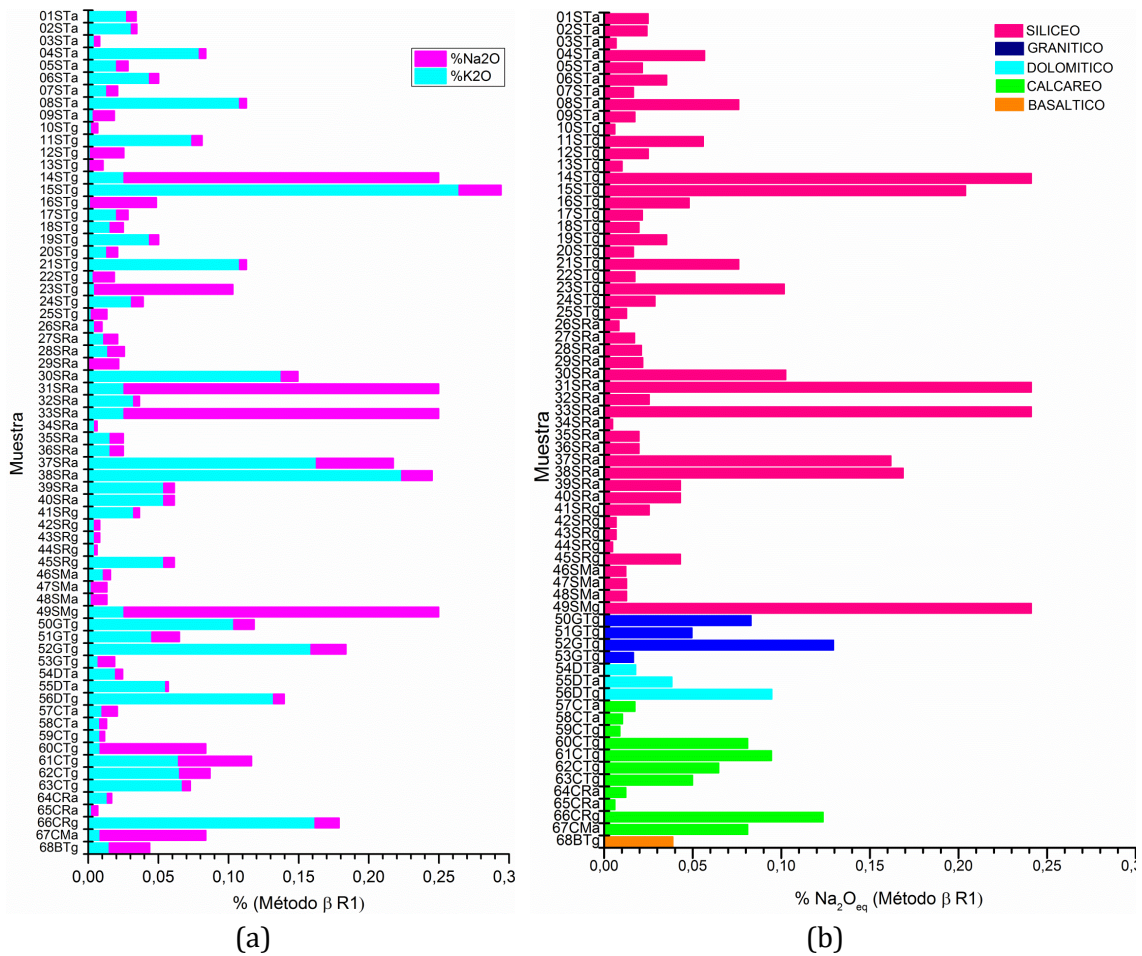


Figura 3.13. Composición de alcalinos lixiviados por el método  $\beta$  R1 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat + exc): a)  $\% \text{Na}_2\text{O}$  y  $\% \text{K}_2\text{O}$ ; b)  $\%$  de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.14 se observan los porcentajes de elementos alcalinos extraídos de los áridos ensayados por el método  $\beta$  R2(0,7N NaOH)-R3(0,7N KOH), utilizando como disoluciones de contacto 0,7N NaOH y 0,7N KOH, empleando para el análisis y los cálculos el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  extraído haciendo uso de la disolución 0,7N KOH, y el porcentaje de  $\text{K}_2\text{O}$  extraído haciendo uso de la disolución 0,7N NaOH.

El uso de este tipo de disoluciones de contacto no simula un ambiente alcalino como el que presenta la fase líquida de un hormigón que se encuentra saturada en hidróxido de calcio, sino que estas disoluciones producen la extracción de compuestos solubles en dichas disoluciones y evalúan la propia estabilidad de los áridos ensayados (Menéndez, et al., 2016).

En general se detecta que se produce una mayor migración de iones de  $\text{Na}^+$  a la disolución 0,7N KOH, que de iones  $\text{K}^+$  a la disolución 0,7N NaOH.

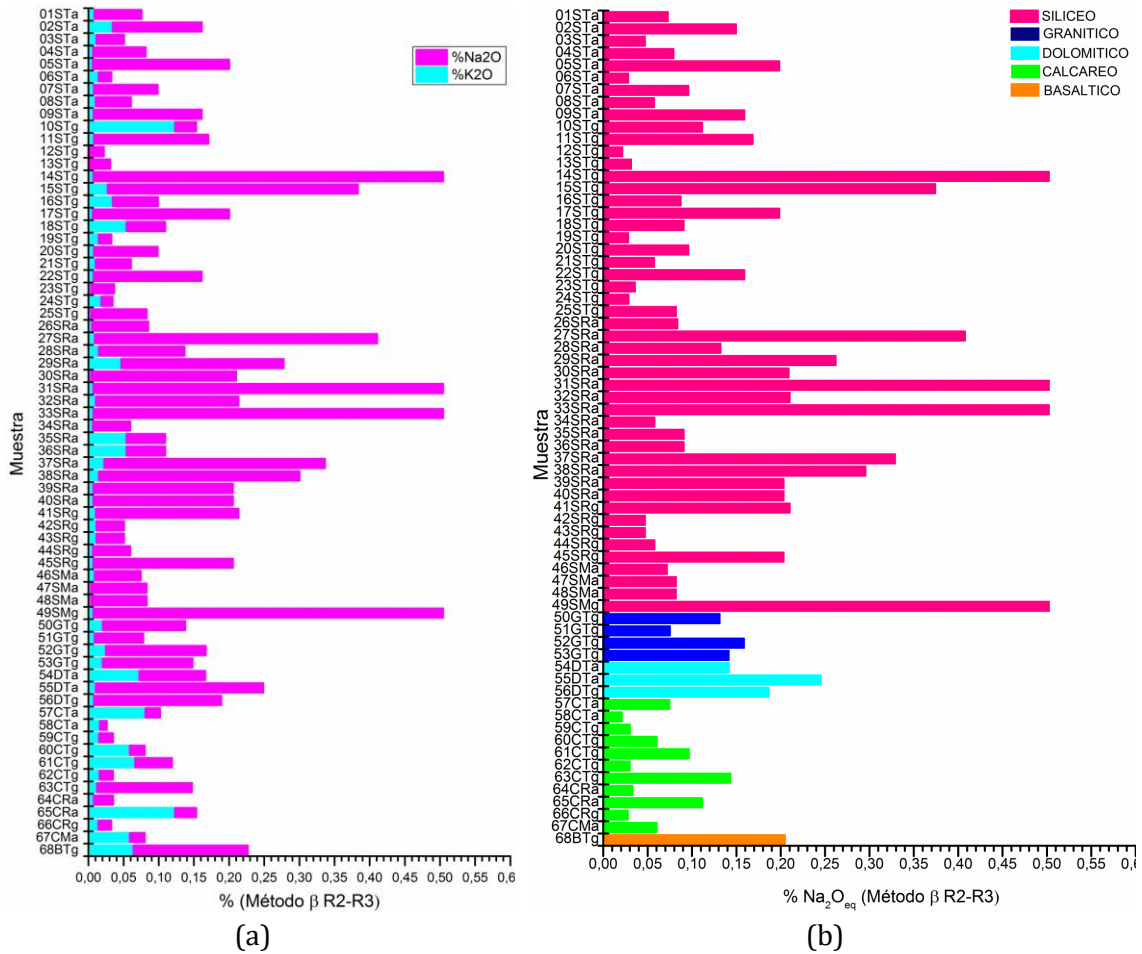
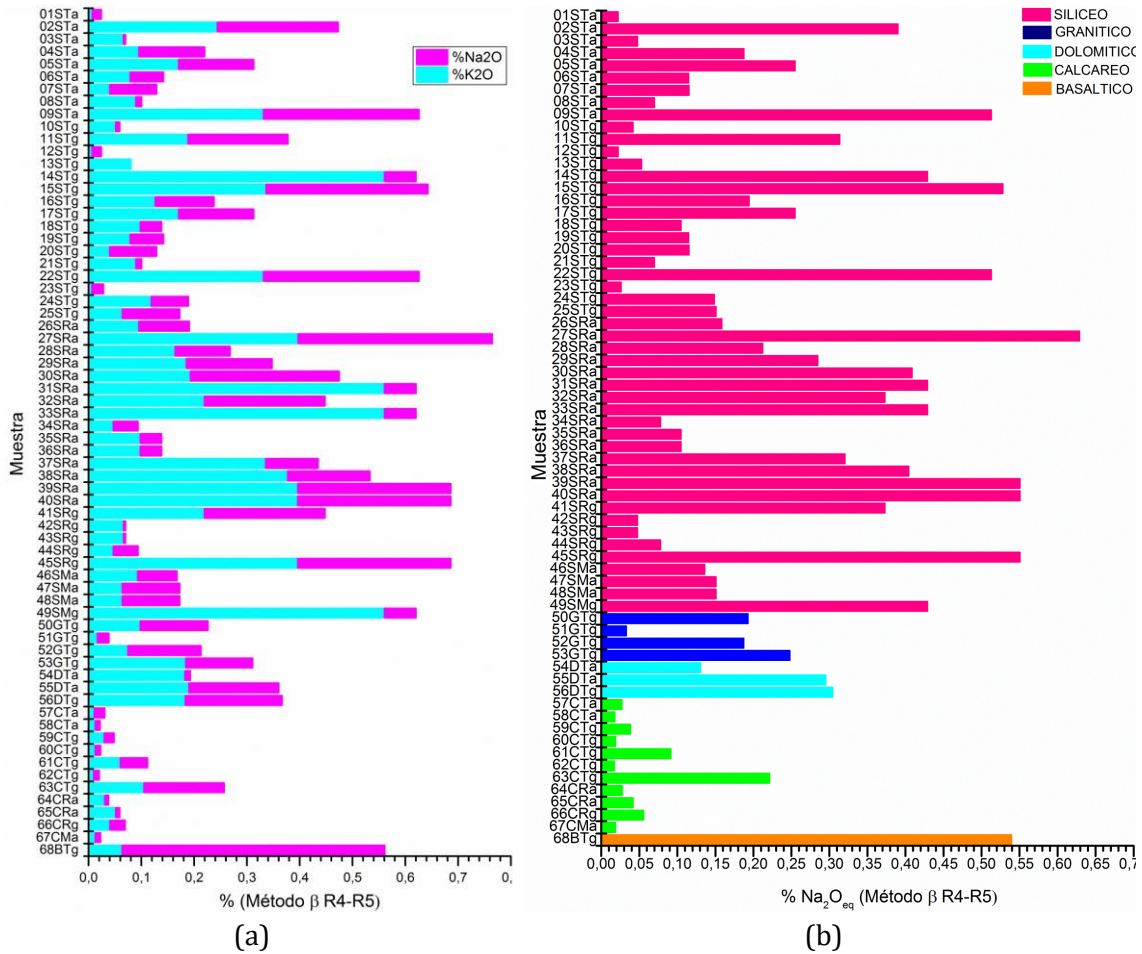


Figura 3.14. Composición de alcalinos lixiviados por el método  $\beta$  R2(0,7N NaOH)-R3(0,7N KOH):  
 (a) %Na<sub>2</sub>O y %K<sub>2</sub>O; (b) % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.15 se observan los porcentajes de elementos alcalinos extraídos de los áridos ensayados por el método  $\beta$  R4(0,7N NaOH+ Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc)-R5(0,7N KOH+ Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc), utilizando como disoluciones de contacto 0,7N NaOH saturada de hidróxido de calcio y 0,7N KOH saturada de hidróxido de calcio, empleando para el análisis y los cálculos el porcentaje de Na<sub>2</sub>O extraído haciendo uso de la disolución 0,7N KOH saturada en hidróxido de calcio, y el porcentaje de K<sub>2</sub>O extraído haciendo uso de la disolución 0,7N NaOH saturada en hidróxido de calcio. El uso de este tipo de disoluciones de contacto pretende simular un ambiente alcalino como el que presenta la fase líquida de un hormigón que se encuentra saturada en hidróxido de calcio (Menéndez, et al., 2016).



**Figura 3.15.** Composición de alcalinos lixiviados por el método  $\beta$  R4(0,7N NaOH+ Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc)-R5(0,7N KOH+ Ca(OH)<sub>2</sub> sat + exc): (a) %Na<sub>2</sub>O y %K<sub>2</sub>O; (b) % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Fuente: Elaboración propia)

A partir de los resultados obtenidos de la Tabla 3.2, el método  $\beta$  es el más eficaz para realizar la extracción de iones alcalinos frente al método  $\alpha$ , ya que, aunque el tiempo de exposición del árido al contacto con la disolución es menor, el factor temperatura y el uso de reactores tiene gran influencia en los resultados, es decir, condiciones de interacción de los áridos con las disoluciones a 150°C frente al desarrollo de los ensayos a temperatura ambiente, ya que las elevadas temperaturas aceleran la cinética de las reacciones químicas, existiendo mayor intercambio iónico entre los áridos y las disoluciones. En general, se detecta que se produce una mayor migración de iones de K<sup>+</sup> a la disolución 0,7N NaOH, que de iones Na<sup>+</sup> a la disolución 0,7N KOH.

**Tabla 3.2.** Resultados de extracción de álcalis por tipología de áridos (Fuente: Elaboración propia)

Método extracción álcalis	Tipología áridos	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%)		
		Mínimo	Máximo	Promedio
Método $\alpha$	Silíceos	6,38E-04	0,01791	0,00343
	Graníticos	6,32E-04	0,01143	0,00589
	Dolomíticos	9,97E-04	0,00261	0,00176
	Calcáreos	2,29E-04	0,00699	0,00165

Método extracción álcalis		Tipología áridos	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%)		
			Mínimo	Máximo	Promedio
		Basálticos	0,01432	0,01432	0,01432
Método β	R1	Silíceos	0,00478	0,24116	0,0552
		Graníticos	0,01654	0,12945	0,06961
		Dolomíticos	0,01785	0,09466	0,05027
		Calcáreos	0,00604	0,12362	0,04996
		Basálticos	0,03877	0,03877	0,03877
	R2-R3	Silíceos	0,02169	0,50257	0,16032
		Graníticos	0,07548	0,15884	0,12683
		Dolomíticos	0,14193	0,24561	0,19145
		Calcáreos	0,02119	0,14362	0,06282
		Basálticos	0,20511	0,20511	0,20511
	R4-R5	Silíceos	0,02221	0,62907	0,2408
		Graníticos	0,03310	0,24808	0,16538
		Dolomíticos	0,13056	0,30418	0,24335
		Calcáreos	0,01710	0,22141	0,05237
		Basálticos	0,53965	0,53965	0,53965

En la Figura 3.16 se observa que las extracciones realizadas con el método β, tienen mayores rangos de extracción iónica cuando se utilizan disoluciones alcalinas con exceso de Ca(OH)<sub>2</sub>, determinando el Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> lixiviado mediante la combinación de Na<sup>+</sup> lixiviado con una disolución 0,7N KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> exc y de K<sup>+</sup> lixiviado con una disolución 0,7N NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> exc. Los tipos de áridos con mayor vulnerabilidad al intercambio iónico, por orden, son los áridos silíceos, los áridos dolomíticos y los áridos de naturaleza granítica. El único árido de naturaleza basáltica ensayado presenta gran vulnerabilidad, también dada por la mayor presencia de iones alcalinos contenidos en los feldespatos que forman parte de su composición petrográfica.

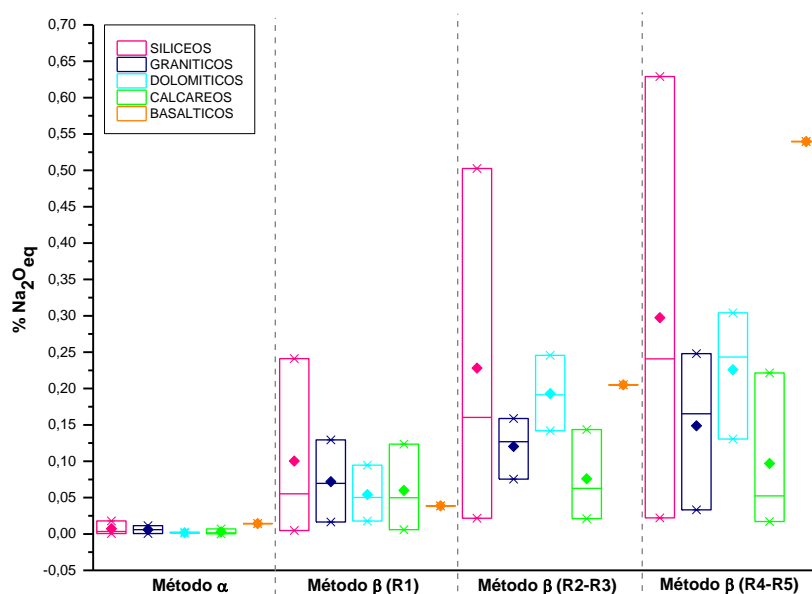


Figura 3.16. %Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> promedio lixiviado por los diferentes métodos de lixiviación y por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)

### 3.1.4 Composición cristalográfica

De cada muestra de árido se obtienen por difracción de rayos X (DRX) los espectros para determinar los compuestos cristalinos mayoritarios y minoritarios presentes. En el Anexo I de esta Tesis Doctoral dedicado a tablas y figuras, se encuentran todos los espectros obtenidos por DRX de las muestras ensayadas.

De todos los áridos de esta Tesis Doctoral se seleccionaron varios áridos representativos, con características composicionales y espectros similares, con la intención de cuantificar el porcentaje de amorfos existentes en los mismos, es decir, aquellas fases que no tienen estructura cristalina, utilizando el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969).

La Tabla 3.3 muestra los compuestos mayoritarios y los compuestos minoritarios deducidos de los espectros obtenidos de la identificación de estructuras cristalinas realizada por DRX. También se muestra el porcentaje de amorfos cuantificado en aquellos áridos seleccionados y representativos de todos los áridos estudiados.

**Tabla 3.3.** Compuestos cristalinos mayoritarios y minoritarios de todos los áridos. Cuantificación del % amorfos en áridos representativos (Fuente: Elaboración propia)

Muestra	Compuestos mayoritarios	Compuestos minoritarios	Cuantificación de amorfos (%)
01STa	Cuarzo	Microclina, Ortoclasa	--
02STa	Cuarzo	Clinocloro, moscovita	--
03STa	Cuarzo	Albita, feldespato potásico	--
04STa	Cuarzo	Calcita	--
05STa	Cuarzo	Calcita, illita	--
06STa	Cuarzo	Ortoclasa, sanidina, labradorita, andesina, microclina	--
07STa	Cuarzo	Calcita, albita, illita	25,262
08STa	Cuarzo	Calcita, dolomita, illita	--
09STa	Cuarzo	Calcita, dolomita, moscovita	--
10STg	Cuarzo	Albita	--
11STg	Cuarzo	Calcita	--
12STg	Cuarzo	--	--
13STg	Cristobalita, tridimita	Cuarzo	46,731
14STg	Cuarzo	Illita, calcita	--
15STg	Cuarzo	Clinocloro, albita, moscovita	--
16STg	Cuarzo	--	35,278
17STg	Cuarzo	Calcita, moscovita	--
18STg	Cuarzo	Calcita, dolomita, moscovita	--
19STg	Cuarzo	Sanidina, microclina, ortoclasa	--
20STg	Cuarzo	Calcita, albita, moscovita	--
21STg	Cuarzo	Calcita, dolomita	--

Muestra	Compuestos mayoritarios	Compuestos minoritarios	Cuantificación de amorfos (%)
22STg	Cuarzo	Calcita, dolomita	0,698
23STg	Cuarzo	--	--
24STg	Cuarzo	Anortita, moscovita	--
25STg	Cuarzo	Albita, anortoclasa, biotita	--
26SRa	Cuarzo	Calcita	--
27SRa	Cuarzo	Feldespató potásico	--
28SRa	Cuarzo	Ortoclase, Microclina	--
29SRa	Cuarzo	Microclina	--
30SRa	Cuarzo	Calcita	--
31SRa	Cuarzo	Illita, calcita	--
32SRa	Cuarzo	Microclina, ortoclase, albita, sanidina, anortita	--
33SRa	Cuarzo	Anortoclase	--
34SRa	Cuarzo	Calcita	--
35SRa	Cuarzo	Calcita, dolomita, anortita, clinocloro, moscovita	--
36SRa	Cuarzo	Albita, anortoclase, calcita, dolomita, anortita, clinocloro, moscovita	--
37SRa	Cuarzo	Calcita, dolomita, moscovita	--
38SRa	Cuarzo	Calcita, dolomita, moscovita	--
39SRa	Cuarzo	Microclina, sanidina, ortoclase	--
40SRa	Cuarzo	--	--
41SRg	Cuarzo	Calcita, ternesita, boggsita, microclina	--
42SRg	Cuarzo	Moscovita	--
43SRg	Cuarzo	Moscovita	--
44SRg	Cuarzo	Calcita	--
45SRg	Cuarzo	Sanidina, anortita	--
46SMa	Cuarzo	Calcita	--
47SMa	Cuarzo	Sanidina, anortita, illita	--
48SMa	Cuarzo	Albita, anortoclase, biotita	--
49SMg	Cuarzo	Moscovita	--
50GTg	Cuarzo, albita, anortoclase	Clinocloro, illita	25,384
51GTg	Cuarzo, albita, anortoclase	Moscovita	--
52GTg	Cuarzo, albita, anortoclase	Clinocloro, annita	8,016
53GTg	Cuarzo, albita, anortoclase	Annita	--
54DTa	Dolomita, calcita	--	13,798
55DTa	Dolomita, calcita	--	--
56DTg	Dolomita, calcita	--	1,724
57CTa	Calcita	Cuarzo	--

Muestra	Compuestos mayoritarios	Compuestos minoritarios	Cuantificación de amorfos (%)
58CTa	Calcita	--	6,708
59CTg	Calcita	Cuarzo	--
60CTg	Calcita	--	--
61CTg	Calcita	--	--
62CTg	Calcita	Cuarzo	--
63CTg	Calcita	Cuarzo, pirita	29,201
64CRa	Calcita, cuarzo	--	--
65CRa	Calcita, cuarzo	--	--
66CRg	Calcita	Cuarzo	--
67CMA	Calcita	Cuarzo	--
68BTg	Piroxeno, olivino	Augita, diopsido, forsterita	33,212

En las siguientes figuras se observan los espectros obtenidos por difracción de rayos X de los áridos seleccionados y representativos de todos los áridos ensayados.

Del espectro de la Figura 3.17, se observa que el árido silíceo identificado como 07STa tiene como compuesto mayoritario cuarzo y como compuestos minoritarios calcita albita e illita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 25,262 %.

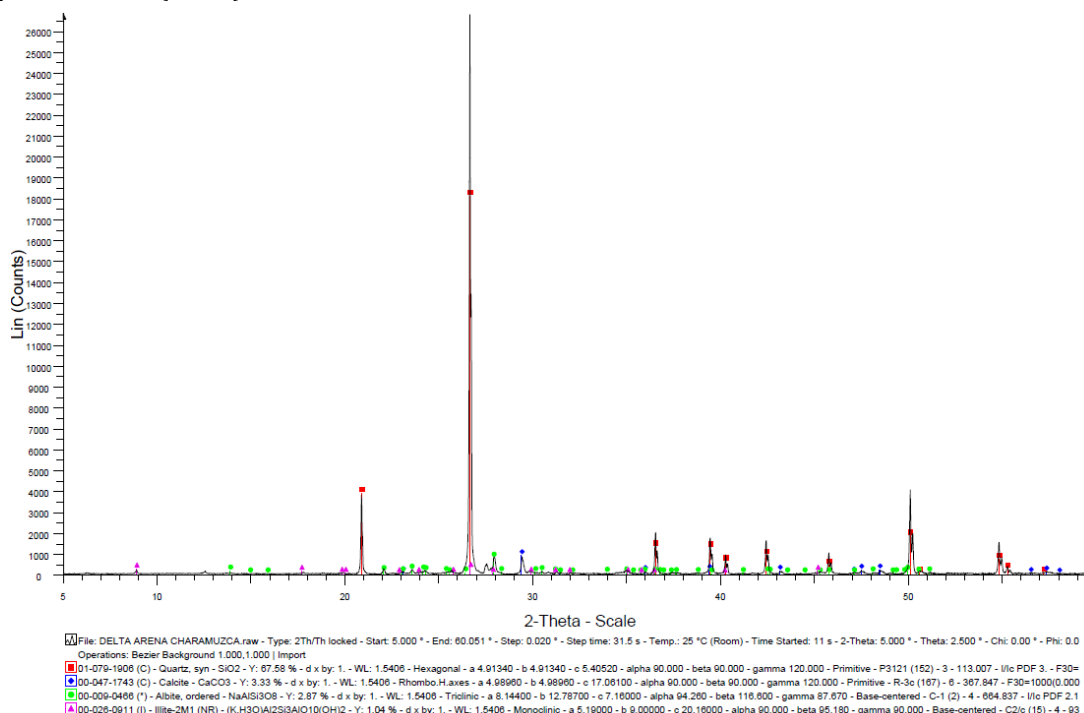


Figura 3.17. Espectro de DRX de la muestra 07STa (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.18, se observa que el árido silíceo identificado como 13STg tiene como compuestos mayoritarios cristobalita y tridimita, y como compuesto

minoritario cuarzo. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 46,731 %.

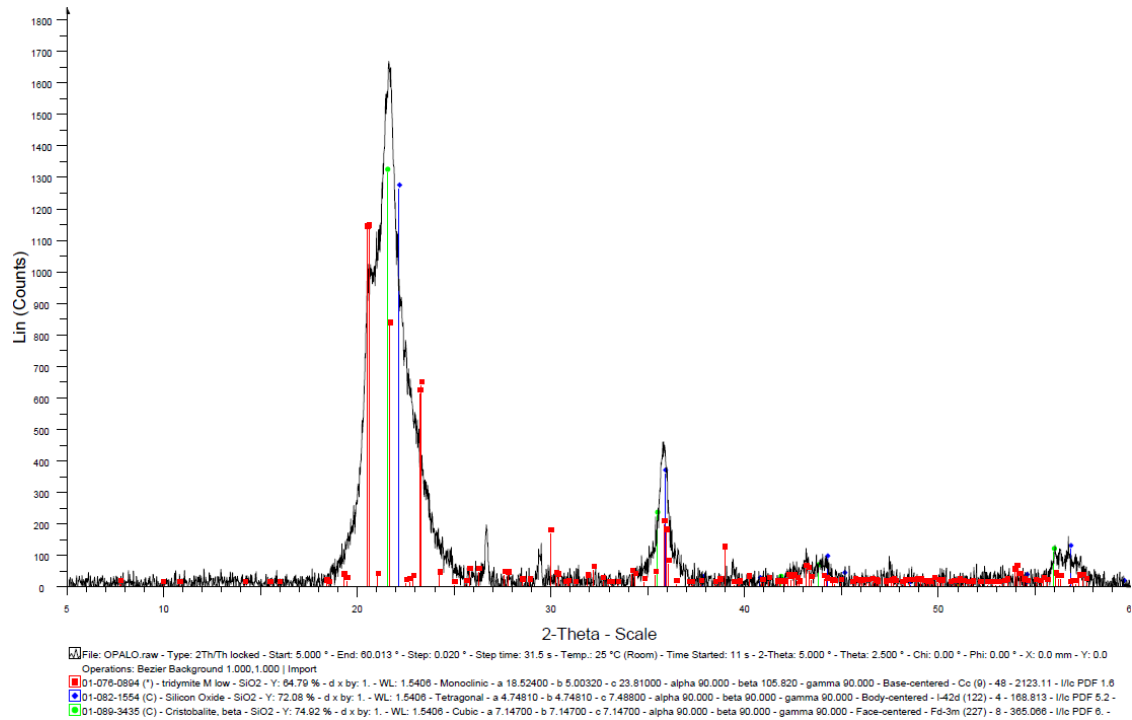


Figura 3.18. Espectro de DRX de la muestra 13STg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.19, se observa que el árido silíceo identificado como 16STg tiene como compuesto mayoritario cuarzo. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 35,278 %.

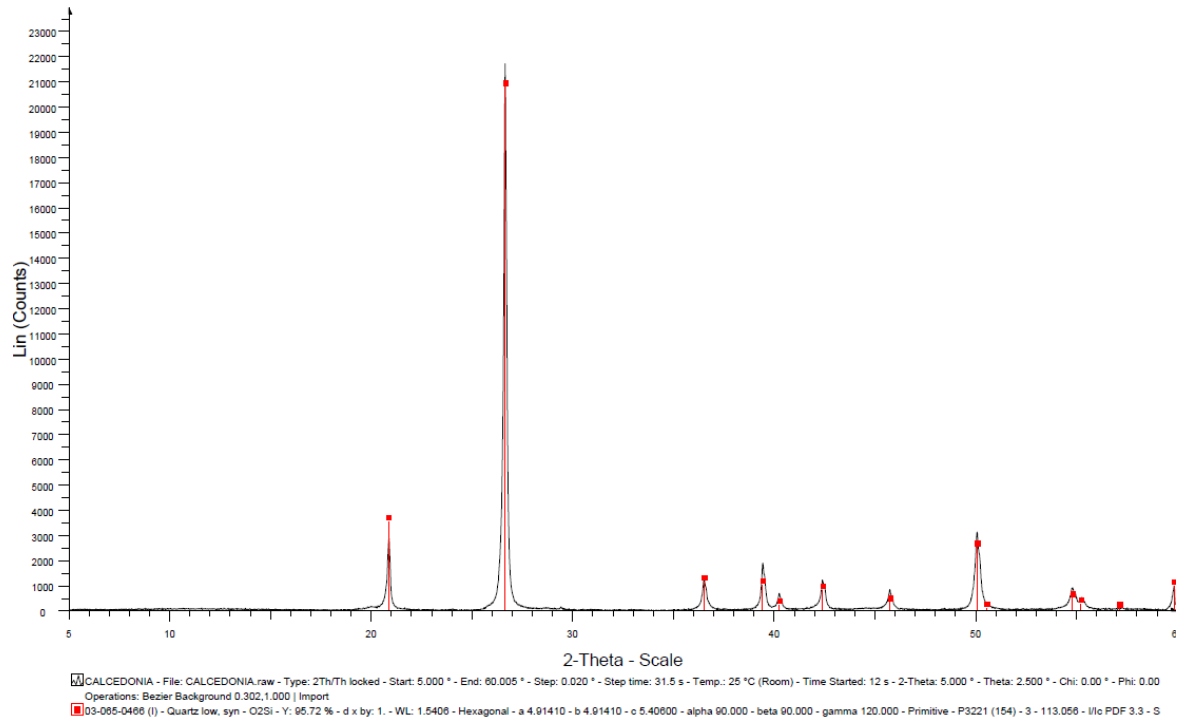


Figura 3.19. Espectro de DRX de la muestra 16STg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.20, se observa que el árido silíceo identificado como 22STg tiene como compuesto mayoritario cuarzo y como compuestos minoritarios calcita y dolomita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 0,698 %.

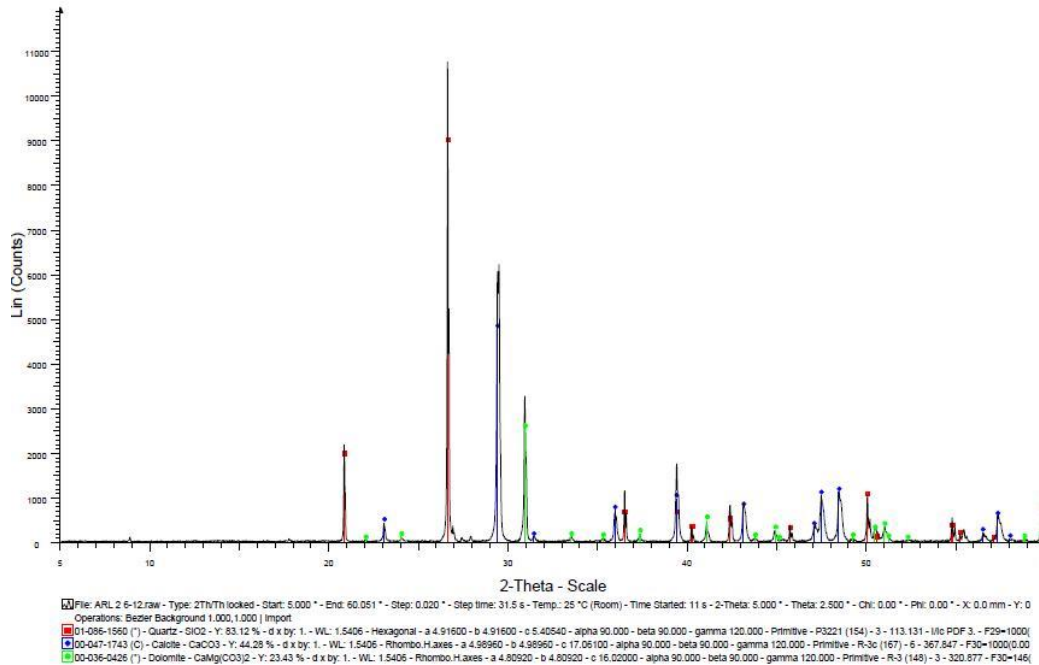


Figura 3.20. Espectro de DRX de la muestra 22STg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.21, se observa que el árido granítico identificado como 50GTg tiene como compuestos mayoritarios cuarzo, albita, anortoclasa y como compuestos minoritarios clinocloro e illita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 25,384 %.

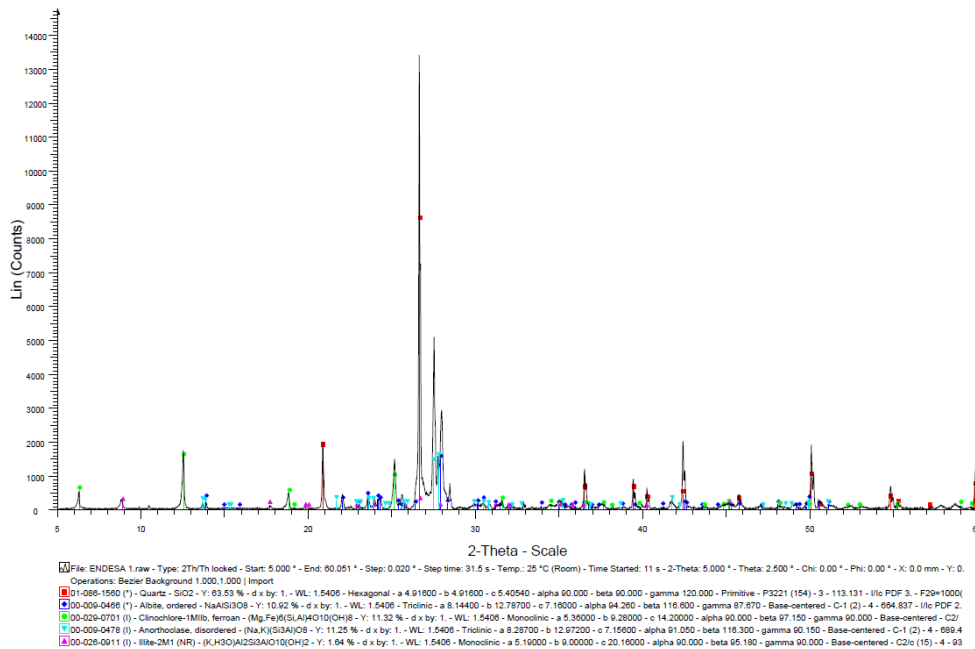


Figura 3.21. Espectro de DRX de la muestra 50GTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.22, se observa que el árido granítico identificado como 52GTg tiene como compuestos mayoritarios cuarzo, albita, anortoclasa y como compuestos minoritarios clinocloro y annita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 8,016 %.

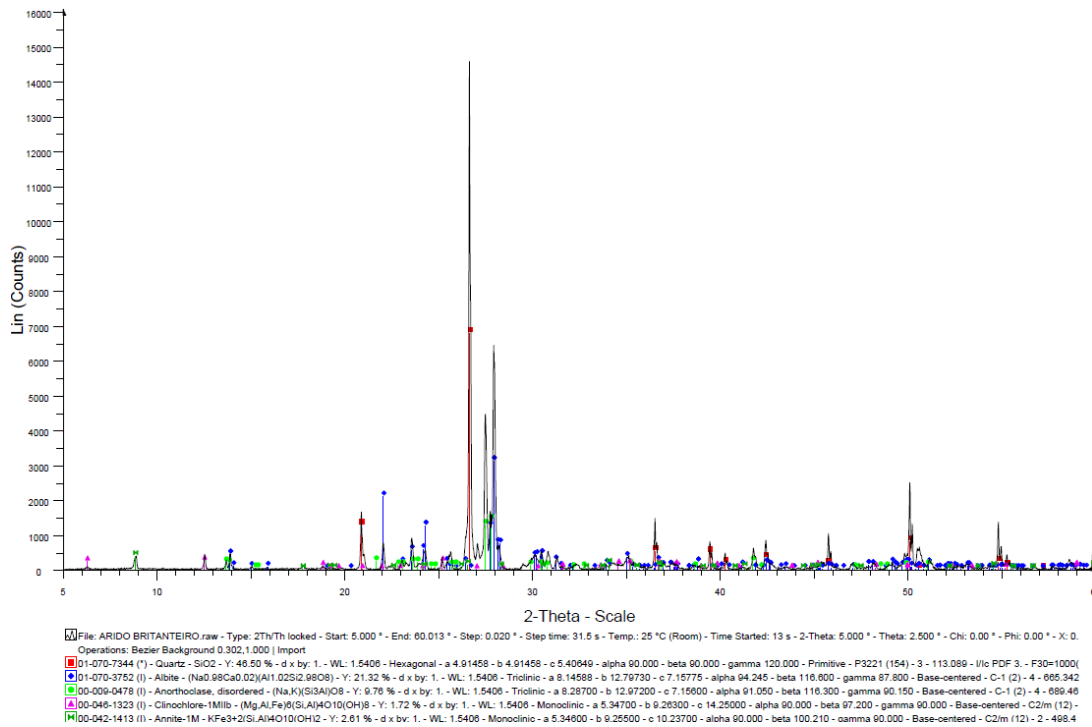


Figura 3.22. Espectro de DRX de la muestra 52GTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.23, se observa que el árido dolomítico identificado como 54DTa tiene como compuestos mayoritarios dolomita y calcita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 13,798%.

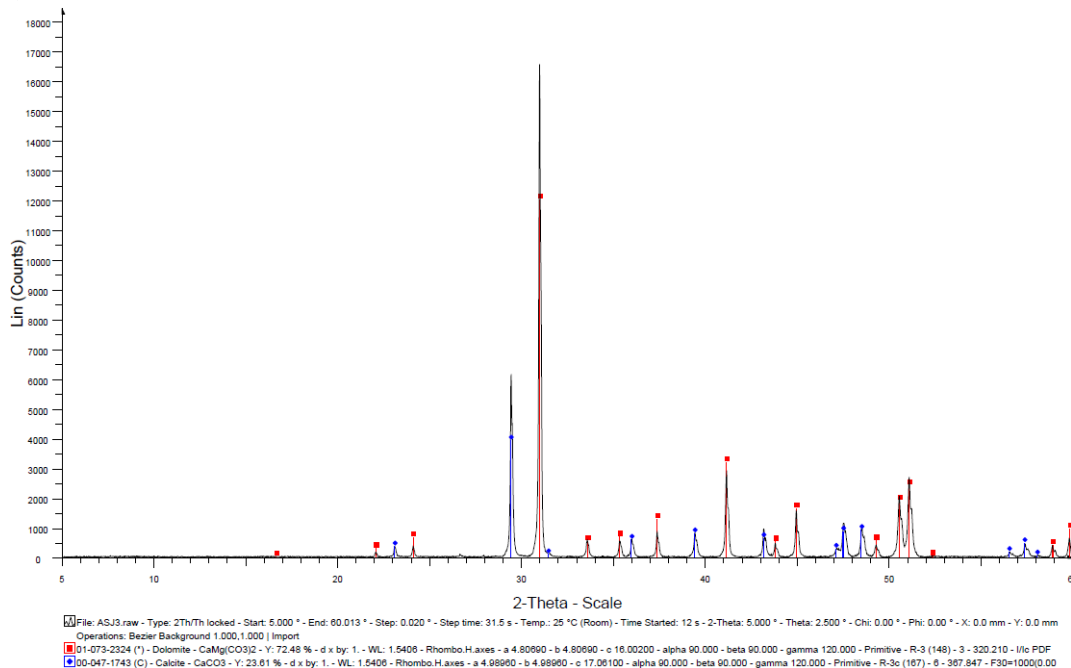


Figura 3.23. Espectro de DRX de la muestra 54DTa (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.24, se observa que el árido dolomítico identificado como 56DTg tiene como compuestos mayoritarios dolomita y calcita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 1,724%.

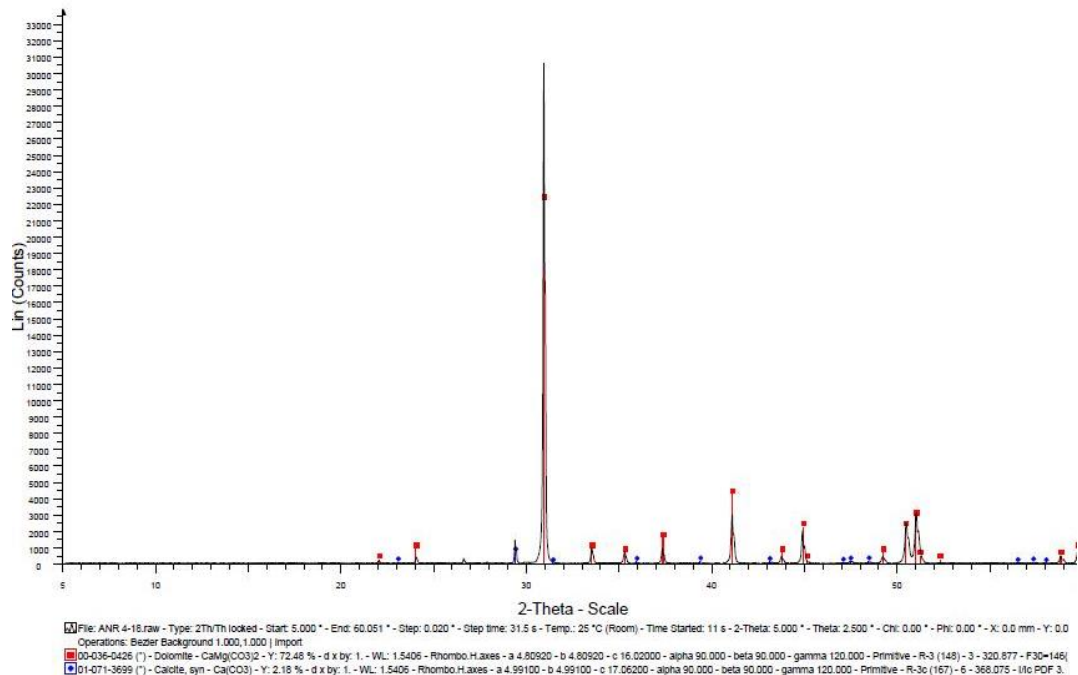


Figura 3.24. Espectro de DRX de la muestra 56DTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.25, se observa que el árido calizo identificado como 58CTa tiene como compuesto mayoritario calcita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 6,708 %.

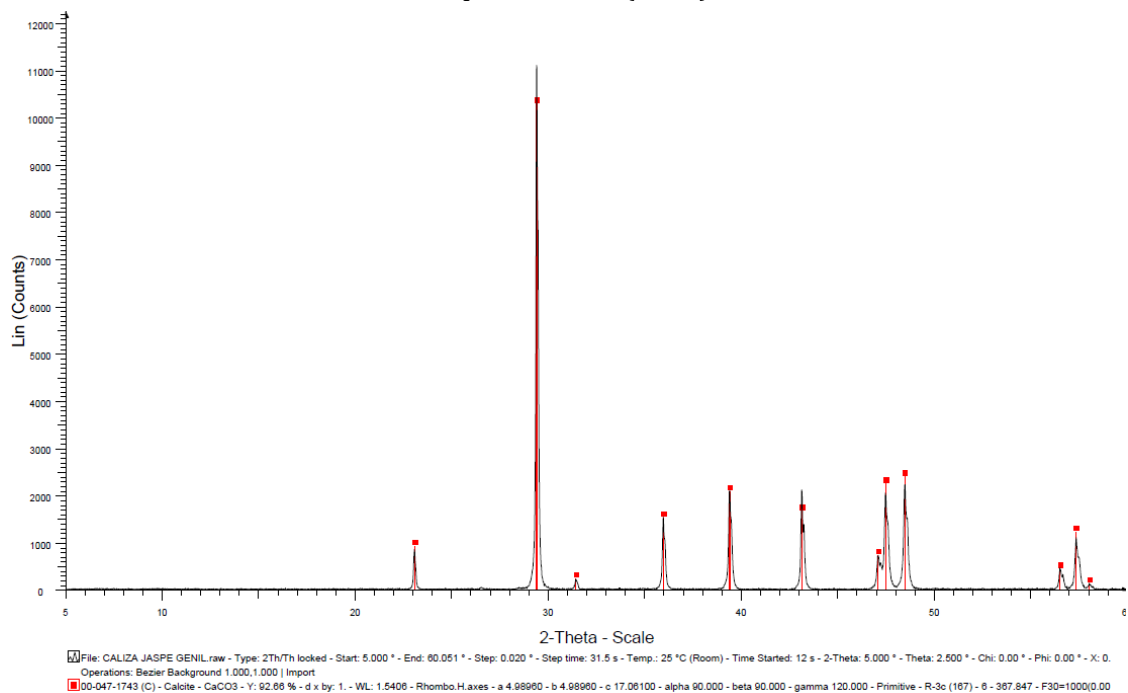
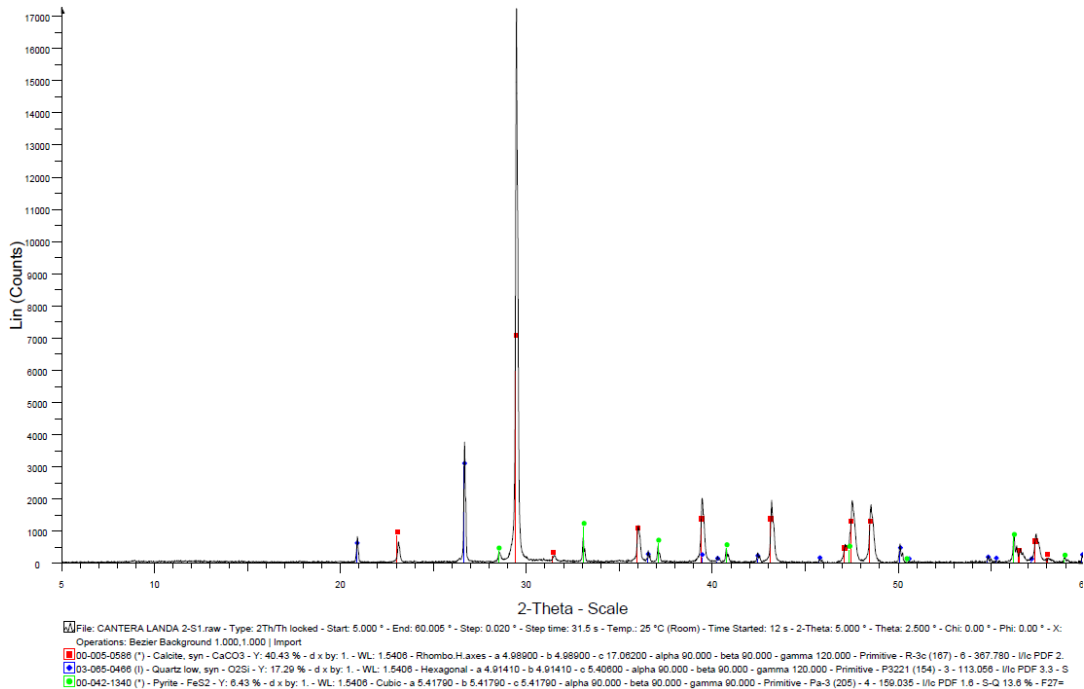


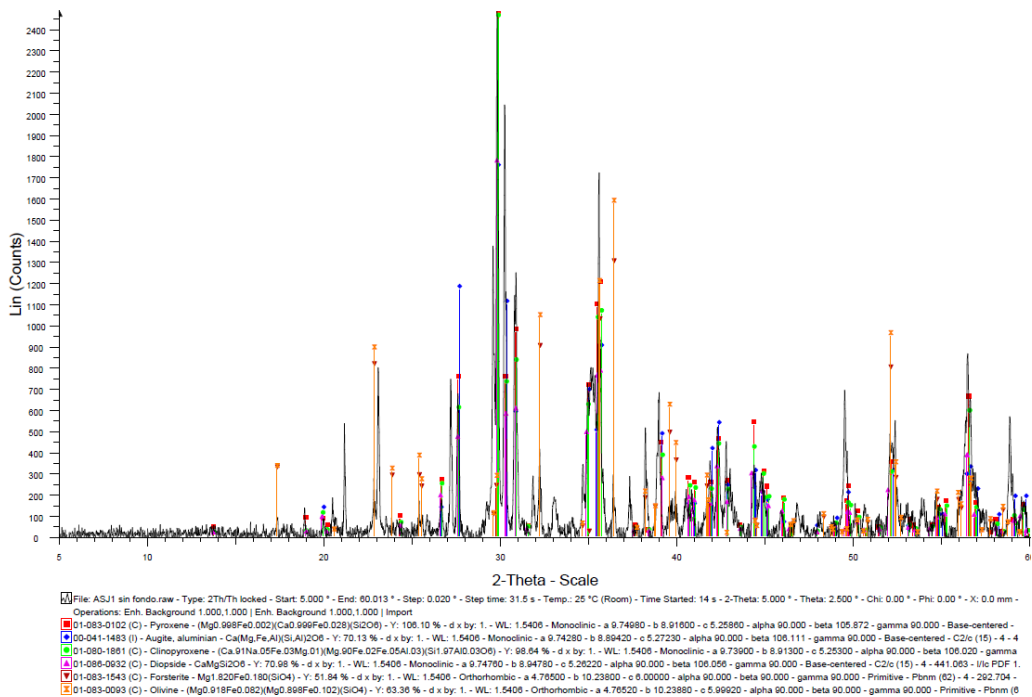
Figura 3.25. Espectro de DRX de la muestra 58CTa (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.26, se observa que el árido calizo identificado como 63CTg tiene como compuesto mayoritario calcita y como compuestos minoritarios cuarzo y piritita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 29,201 %.



**Figura 3.26.** Espectro de DRX de la muestra 63CTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

Del espectro de la Figura 3.27, se observa que el árido basáltico identificado como 68BTg tiene como compuestos mayoritarios piroxeno y olivino y como compuestos minoritarios augita, diópsido y forsterita. El porcentaje de amorfos determinado por el método de cuantificación estudiado por Rietveld (1969) es de 33,212 %.



**Figura 3.27.** Espectro de DRX de la muestra 68BTg (Fuente: Elaboración propia con software DIFFRAC.EVA v4.2.1, BRUKER)

### **3.1.5 Porosidad accesible al agua, densidad aparente y densidad real**

En el Anexo I de esta Tesis Doctoral dedicado a tablas y figuras, se encuentra la tabla de resultados de las muestras ensayadas con los valores obtenidos en los ensayos realizados de porosidad accesible al agua, densidad aparente y densidad real, aplicando las metodologías explicadas en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, según las normas UNE EN 1936 y UNE 83980:2014 publicadas por AENOR (2007, 2014).

La porosidad abierta de un árido es un factor que en general caracteriza el grado de acceso que puede tener la fase líquida de un hormigón al interior del árido, por lo que a mayor porosidad también aumentará la superficie de árido expuesta al intercambio iónico que se puede producir en esa interfase del sólido en contacto con el líquido.

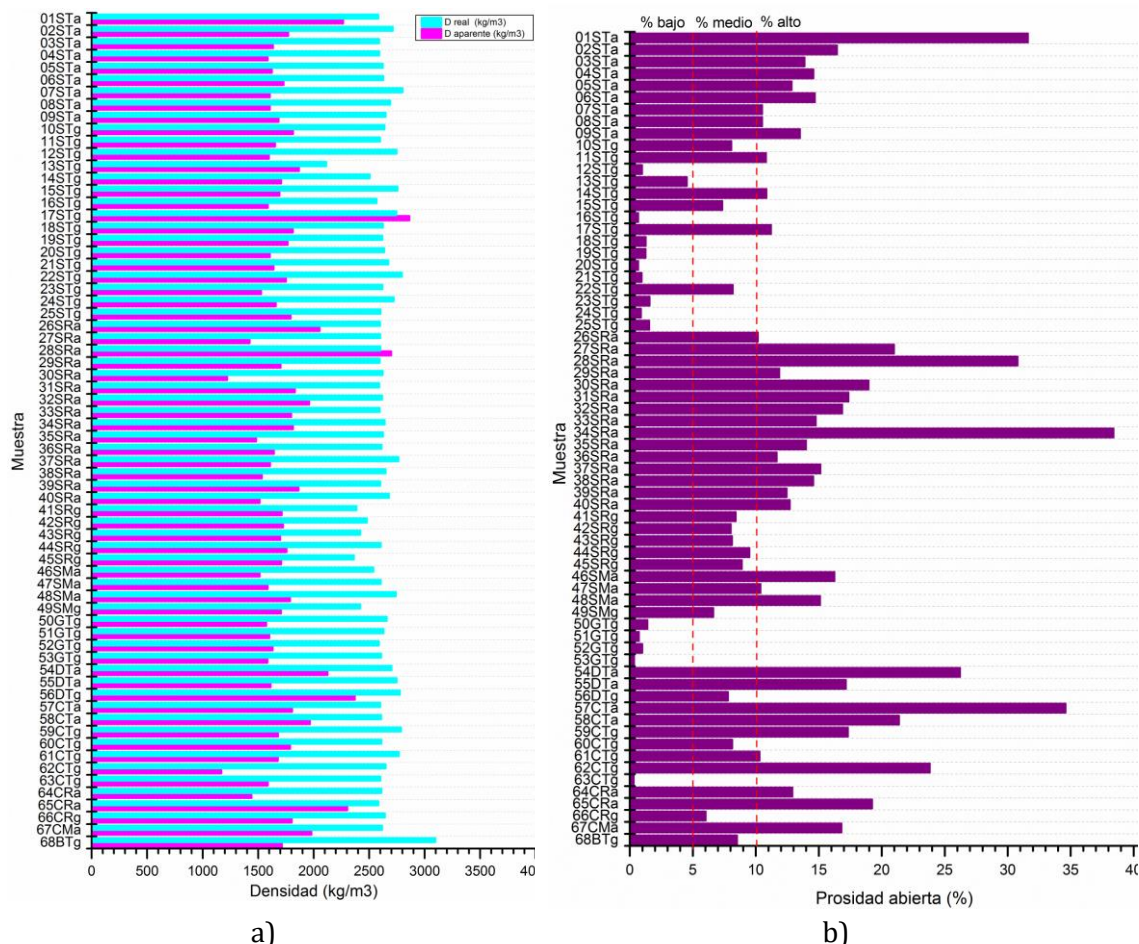
En la Figura 3.28 se observa que para las diferentes naturalezas de los áridos las densidades tanto aparentes como reales tienen valores muy similares. Los valores de las densidades reales oscilan en un rango comprendido entre 2.000 y 3.000 kg/m<sup>3</sup>. La mayoría de los áridos, independientemente de su naturaleza petrográfica, tienen densidades reales entre 2.500 y 2.800 kg/m<sup>3</sup>.

Del análisis de la porosidad abierta, destaca la baja porosidad que tienen los áridos de naturaleza granítica comprendida entre 0,36 % y 1,42 %. Aunque son pocas muestras, la dispersión de los valores obtenidos de todos ellos es muy baja. Esta baja porosidad dificulta la entrada de iones agresivos en los granos de agregado, lo que justifica la baja velocidad de reacción.

Los áridos silíceos rodados y procedentes de mezcla de áridos rodados y áridos triturados, tienen valores de porosidades más elevadas que los áridos silíceos procedentes de procesos de trituración. El porcentaje de porosidad abierta que tienen los áridos triturados de naturaleza silícea está comprendida entre 0,68 % y 31,62 %, mientras que el resto de áridos silíceos oscila entre 6,64 % y 38,42 %.

Los áridos de naturaleza calcárea presentan unos valores de porosidad abierta de entre 0,34 % y 34,62 %, mientras que los áridos dolomíticos tienen una porosidad abierta comprendida entre 7,82 y 26,23 %.

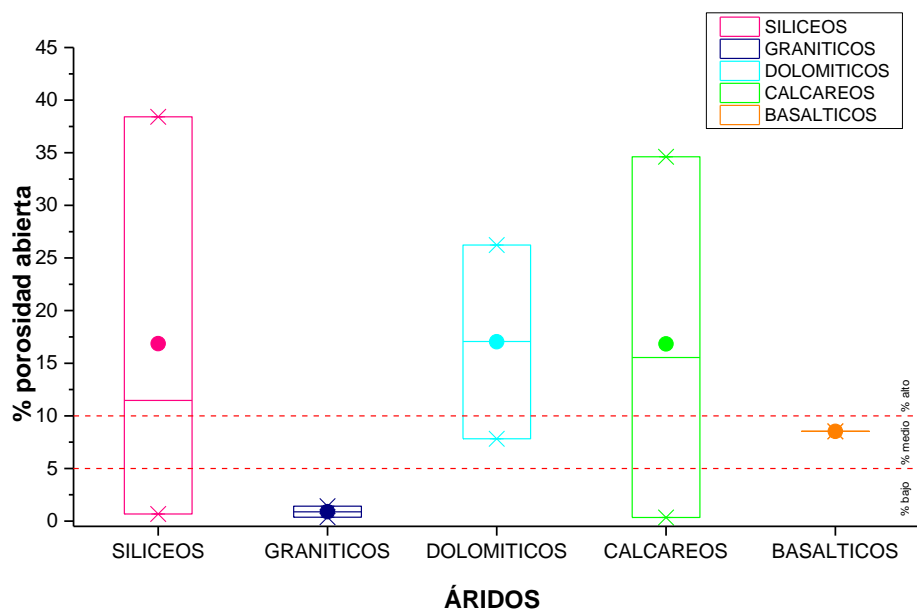
En general, el valor promedio del porcentaje de porosidad abierta de los áridos estudiados se sitúa entre 8,53 % y 15,55 %, a excepción del bajo valor promedio de porosidad abierta que presentan los áridos graníticos, que se sitúa en 0,89%.



**Figura 3.28.** Densidad y porosidad: a) Densidad real y densidad aparente; b) Porosidad abierta (Fuente: Elaboración propia)

Del análisis de la Figura 3.29 los áridos calcáreos y dolomíticos tienen una alta porosidad y, en consecuencia, si tienen partículas silíceas reactivas en su interior a modo de inclusiones, reaccionarán con relativa rapidez. En cuanto a los áridos silíceos, presentan mucha dispersión, aunque el valor medio es similar a los áridos dolomíticos y los áridos calcáreos. Sin embargo, su dispersión se puede atribuir a la gran cantidad de muestras de diferentes tipos y orígenes (Menéndez et al., 2021).

También se ha analizado la relación entre la grava triturada y la rodada y la arena silíceas. En principio, la grava y la arena trituradas deberían ser más porosas que la arena de gujarros. Sin embargo, no se ha encontrado una relación clara ni en la grava ni en la arena. Este comportamiento se atribuye a la homogeneidad de los áridos triturados y a la diferente procedencia de los áridos (Menéndez et al., 2021).



**Figura 3.29.** % Porosidad abierta por tipología de árido según Menéndez, et al. (2021) (Fuente: Elaboración propia)

### 3.1.6 Índice de lajas y superficie específica

En este apartado se desarrollan los resultados obtenidos del ensayo de índice de lajas indicado en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral. El índice de lajas es el porcentaje en peso de las partículas lajosas con respecto a una muestra de árido grueso ensayada. El ensayo no se aplica a partículas inferiores de 4 mm por considerarse árido fino. En la Tabla 3.4 se exponen los valores de índice de lajas obtenidos para cada árido ensayado.

Tal y como se desarrolla en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, también se determina la superficie específica de cada árido. Esta superficie se puede calcular de forma sencilla a partir del conocimiento de la distribución de tamaños de las partículas que forman parte de una muestra ensayada y realizando alguna suposición sobre la forma de las partículas. Este método, sin embargo, no tiene en cuenta la textura superficial que pudieran presentar las partículas ensayadas. Para este análisis se suponen partículas con formas prismáticas, cubos para partículas con geometrías homogéneas y prismas cúbicos para partículas lajosas. Teniendo en cuenta este supuesto para todos los áridos sometidos a estudio, en la Tabla 3.4 se exponen los valores de superficie específica promedio calculada.

**Tabla 3.4.** Índice de lajas de los áridos ensayados y superficie específica calculada (Fuente: Elaboración propia)

Muestra	IL (%)	Se promedio (m <sup>2</sup> /kg)
01STa	2	0,5937
02STa	17	0,5694

<b>Muestra</b>	<b>IL (%)</b>	<b>S<sub>e</sub> promedio (m<sup>2</sup>/kg)</b>
03STa	-	-
04STa	-	-
05STa	6	0,6850
06STa	-	-
07STa	-	-
08STa	-	-
09STa	6	0,5883
10STg	9	0,4673
11STg	13	0,4462
12STg	20	0,4436
13STg	33	0,4532
14STg	3	0,4813
15STg	14	0,4086
16STg	12	0,4807
17STg	19	0,2853
18STg	15	0,4746
19STg	15	0,4430
20STg	23	0,4553
21STg	24	0,4121
22STg	11	0,4913
23STg	18	0,4862
24STg	15	0,4225
25STg	17	0,4090
26SRa	17	0,5616
27SRa	6	0,7959
28SRa	-	-
29SRa	-	-
30SRa	12	0,8955
31SRa	-	-
32SRa	-	-
33SRa	-	-
34SRa	-	-
35SRa	-	-
36SRa	-	-
37SRa	-	-
38SRa	14	0,7591
39SRa	-	-
40SRa	-	-
41SRg	17	0,4284

<b>Muestra</b>	<b>IL (%)</b>	<b>S<sub>e</sub> promedio (m<sup>2</sup>/kg)</b>
42SRg	3	0,4765
43SRg	4	0,4108
44SRg	11	0,4586
45SRg	4	0,4439
46SMa	14	0,7776
47SMa	-	-
48SMa	-	-
49SMg	12	0,3378
50GTg	11	0,1516
51GTg	17	0,4809
52GTg	28	0,5722
53GTg	-	-
54DTa	9	0,3536
55DTa	-	-
56DTg	19	0,3149
57CTa	22	0,7413
58CTa	-	-
59CTg	14	0,3906
60CTg	6	0,3988
61CTg	29	0,5548
62CTg	15	0,4155
63CTg	35	0,5849
64CRa	-	-
65CRa	15	0,5002
66CRg	13	0,4769
67CMa	-	-
68BTg	15	0,4395

En el Anexo I de esta Tesis Doctoral dedicado a tablas y figuras, se encuentran las tablas de resultados de las muestras ensayadas con los valores obtenidos en los ensayos realizados de índice de lasjas y superficie específica calculada.

En la Figura 3.30, se observan los valores límite de índice de lasjas, el valor promedio y la dispersión en los resultados obtenidos, clasificados según la naturaleza de cada árido. Los valores más elevados de índice de lasjas los presentan los áridos silíceos y los áridos calcáreos, seguidos de los áridos de naturaleza granítica.

Todos los áridos ensayados tienen un índice de lasjas que se encuentra por debajo del umbral límite exigido en el Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural (EHE-08), derogado por el vigente Real Decreto

470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural y que mantiene el mismo valor límite de índice de lajas para los áridos gruesos de los hormigones.

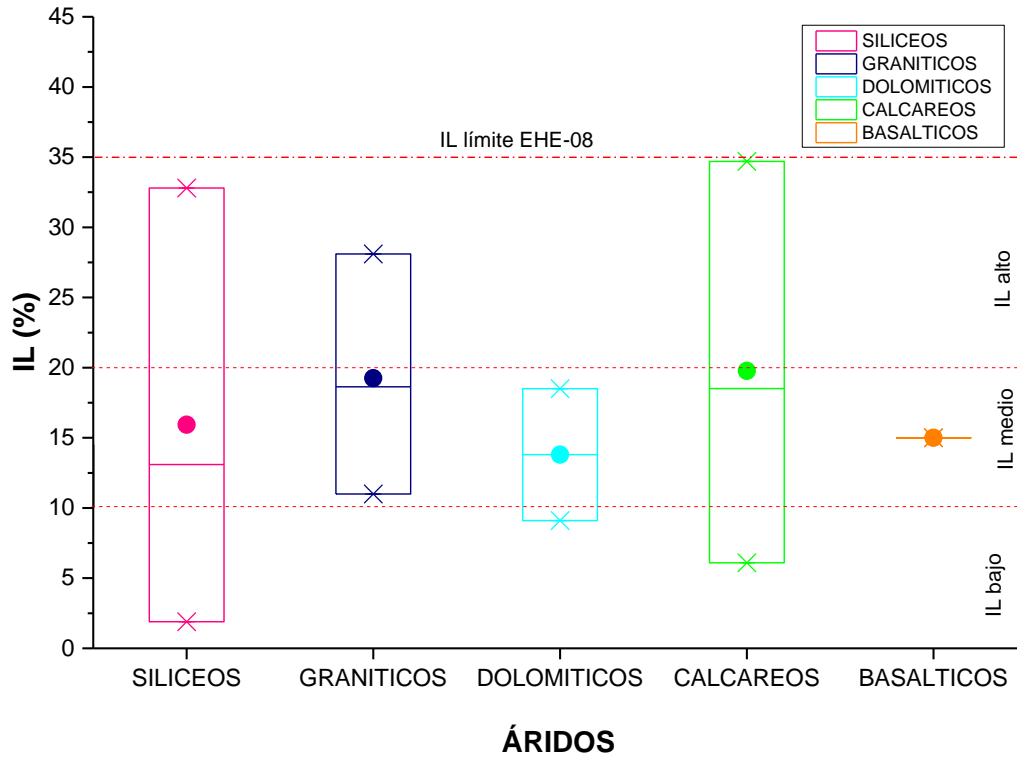


Figura 3.30. Índice de lajas por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)

Del análisis de la Figura 3. 31 los áridos de naturaleza silícea presentan valores más elevados de la superficie específica promedio que el resto de áridos estudiados. Los áridos de naturaleza carbonatada presentan superficies específicas bajas en comparación con los valores obtenidos para el resto de áridos, presentando una dispersión muy baja entre valores.

Se observa en muchos casos que hay áridos con altos valores de índice de lajas y que presentan valores más bajos de superficie específica promedio con respecto a otros. Esto es debido a que los cálculos de superficie específica promedio se ven afectados en mayor medida por la distribución granulométrica que presenten los propios áridos, es decir, un árido puede presentar una granulometría gruesa muy lajosa, y otras fracciones con índices de lajas más bajos, pero en mayor proporción dentro de la composición granulométrica del árido muestreado, por lo que la superficie específica promedio aumentaría en mayor medida por esas granulometrías más pequeñas y menos lajosas, aportando mayor superficie específica.



Figura 3.31. Superficie específica promedio por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)

A igual volumen de partículas de un determinado árido, geometrías más alargadas presentan mayores superficies específicas de exposición al entorno que las rodea.

A mayor índice de lascas, mayor superficie específica del árido que, combinada con un porcentaje alto de porosidad abierta, favorecen el intercambio iónico entre la fase líquida de un hormigón y la superficie del árido en contacto directo con ésta.

Áridos con alto índice de lascas y alto porcentaje de porosidad abierta poseen mayor capacidad de absorción y, por lo tanto, necesitarán mayor aporte de agua en el diseño de hormigones fabricados con ese tipo de áridos.

Además, cuanto mayor es el índice de lascas y el porcentaje de porosidad, las propiedades mecánicas de los áridos serán inferiores, por lo que existirá mayor riesgo de rotura de los áridos dentro de la masa de hormigón cuando este se encuentre sometido a sollicitaciones y estados tensionales.

### 3.2 Estudio de la reactividad potencial de los áridos en medio alcalino con probetas de mortero

En este apartado se desarrollan los resultados obtenidos del ensayo de reactividad potencial de los áridos en medio alcalino con probetas de mortero indicado en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral. Este método está basado en la medida del cambio de longitud

experimentado por una serie de probetas de mortero elaboradas con el árido que se quiere estudiar, después de haber sido sumergidas en agua a  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante el primer día y en una disolución de NaOH 1N a  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante los 14 días siguientes, según la norma UNE 146508 (AENOR, 2018) o su equivalente ATSM C1260.

Tal y como se desarrolla en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, también se aplica la interpretación del método de ensayo descrito en la norma AS 1141.60.1. y se amplía la clasificación, según la propuesta de estudio de Ramos et al. (2016).

En el Anexo I de esta Tesis Doctoral se encuentra la tabla de resultados de las muestras ensayadas con los valores obtenidos en los ensayos realizados de reactividad potencial de los áridos en medio alcalino con probetas de mortero. En esta tabla se indican aquellos áridos que siendo no reactivos a las edades que marcan las normas (14 días para UNE146508 o su equivalente ATSM C1260) y son dudosos o incluso potencialmente reactivos a 28 días en algunos casos. De esta forma, en coloración verde se indican los áridos no reactivos, en coloración naranja aquellos que serían dudosos y, en coloración roja los áridos clasificados como potencialmente no reactivos a la edad más reciente y que sí lo fuesen a 28 días.

En referencia a los áridos de naturaleza basáltica, hay que comentar que no se realiza un análisis como con los otros áridos ensayados, ya que solo se tienen resultados de ensayo de un solo árido y, por lo tanto, el análisis no es representativo de los áridos de naturaleza basáltica.

Observando las gráficas detalladas en las figuras 3.32 a 3.36, claramente se observa un comportamiento potencialmente reactivo de la mayoría de los áridos silíceos. En general, estas expansiones son debidas a la presencia de fases de cuarzo con estructuras cristalinas deformadas. Los áridos de naturaleza granítica presentan un comportamiento de dudosa reactividad potencial a 28 días. Los áridos calcáreos, dolomíticos y el árido basáltico tienen un comportamiento expansivo que los define como áridos no reactivos. Los áridos 63CTg 64CRa y 65CRa de origen calcáreo presentan un comportamiento de dudosa reactividad potencial, originada por la presencia de fases silíceas en su composición.

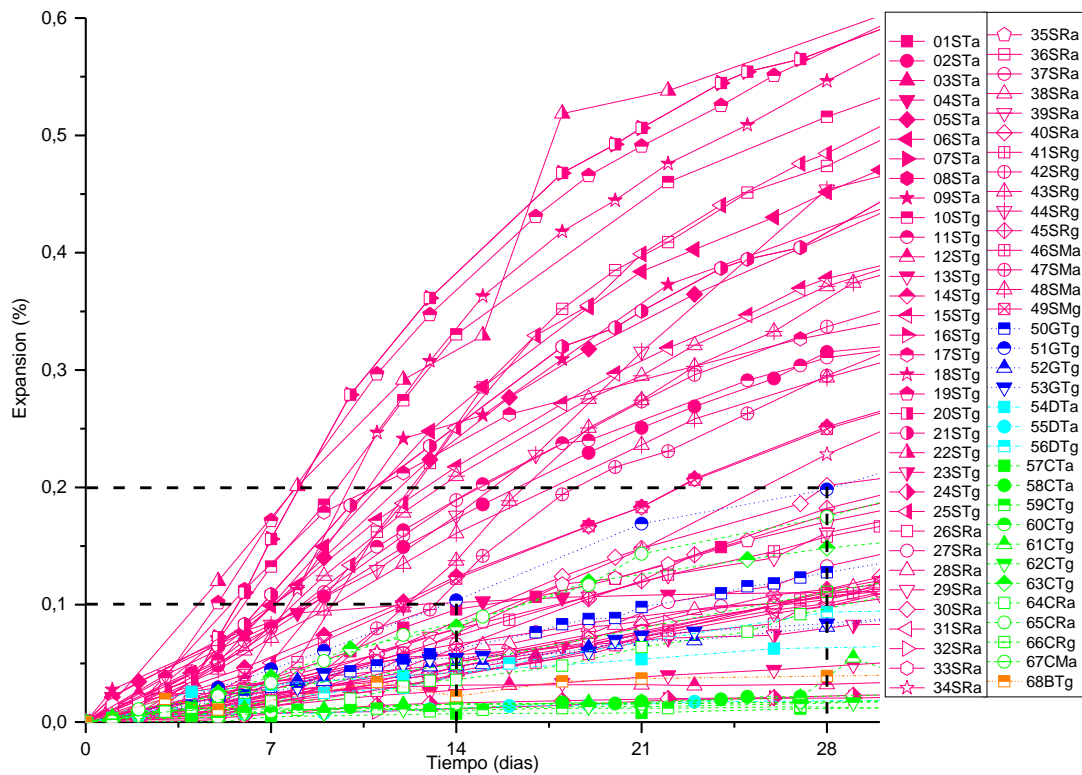


Figura 3.32. Expansión a 28 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

En las figuras 3.33 y 3.34 se representan los comportamientos expansivos de los áridos ensayados cuando los ensayos de reactividad se prolongan en el tiempo. Los áridos de naturaleza granítica presentan un comportamiento potencialmente expansivo a medio y largo plazo, como los áridos silíceos. Los áridos calcáreos, dolomíticos y el único árido basáltico ensayado, a medio y largo plazo se clasifican como áridos no reactivos. Los áridos 63CTg, 64CRa y 65CRa de origen calcáreo presentan un comportamiento de reactividad potencial, por la presencia de fases silíceas en su composición.

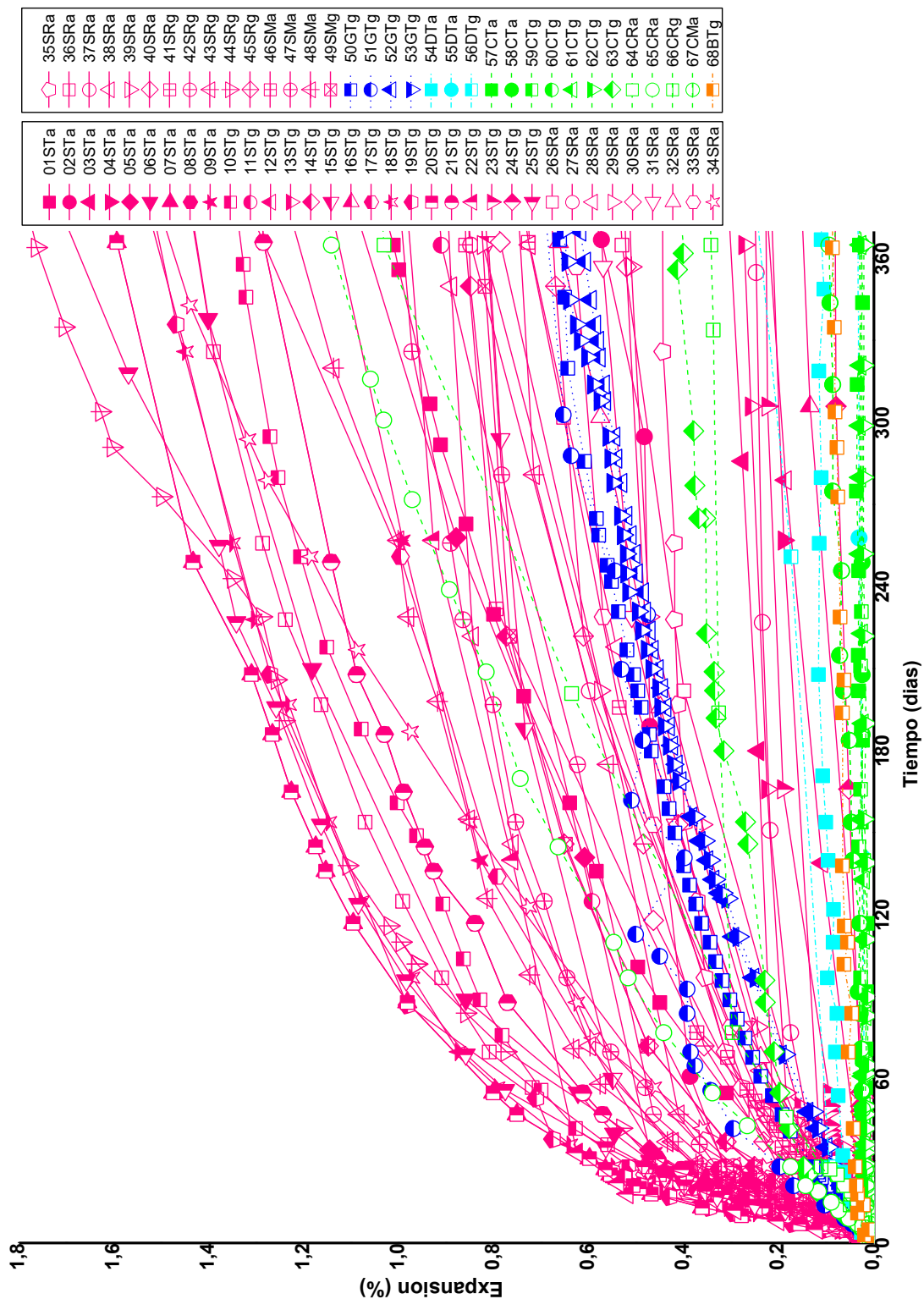


Figura 3.33. Expansión a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

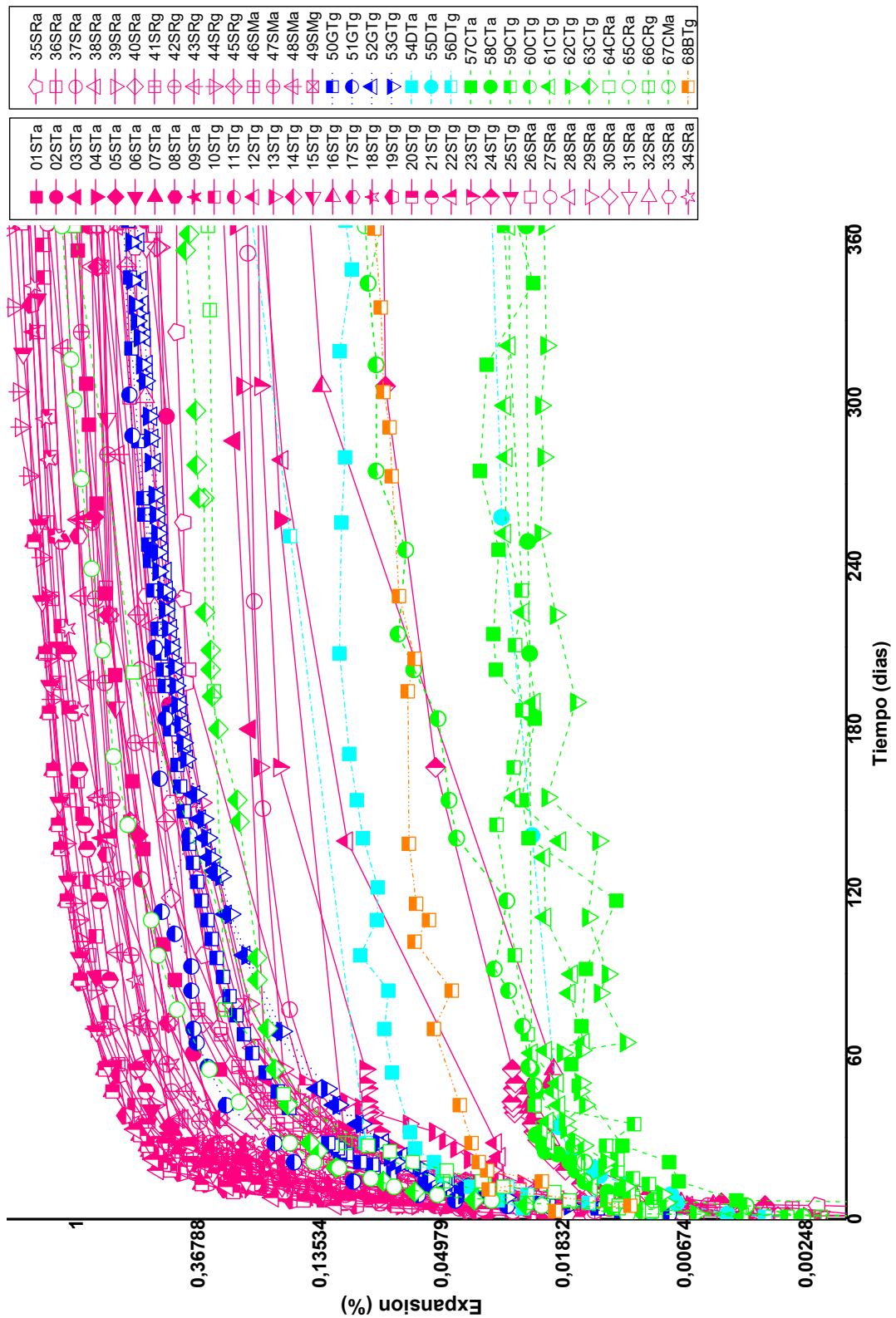


Figura 3.34. Representación en escala semilogarítmica de la expansión a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

Del análisis de las figuras 3.35 y 3.36, se observa que los áridos de naturaleza silíceos presentan valores de expansión más elevados a los diferentes tiempos de ensayo que el resto de áridos estudiados. La presencia de fases de cuarzo en su composición mineralógica con su estructura cristalina deformada y/o con tamaños de subgranos microcristalinos y criptocristalinos hacen que, en general, estos áridos sean más reactivos.

Los áridos de naturaleza granítica estudiados presentan valores de expansión muy similares. En general, tienen un comportamiento no reactivo en ambientes alcalinos a corto plazo, es decir, entre 0 y 28 días de ensayo según UNE 146508, pero que son potencialmente reactivos a medio o largo plazo si se prolongan los tiempos de exposición hasta 365 días.

Los áridos de naturaleza dolomítica tienen un comportamiento muy estable en ambiente alcalino. En general son áridos clasificados como no reactivos a las diferentes edades de ensayo.

Los áridos de naturaleza calcárea se clasifican como áridos no reactivos entre 0 y 28 días, pero algunos de ellos son potencialmente reactivos si se prolonga el ensayo hasta 365 días, como es el caso de los áridos 63CTg, 64CRa y 65CRa. Estos áridos presentan inclusiones de fases de cuarzo en su composición mineralógica, que originan fenómenos expansivos a largo plazo debidos a la generación de productos de reacción expansivos, originados de la interacción y del intercambio iónico entre la superficie del árido en contacto con la fase líquida alcalina.

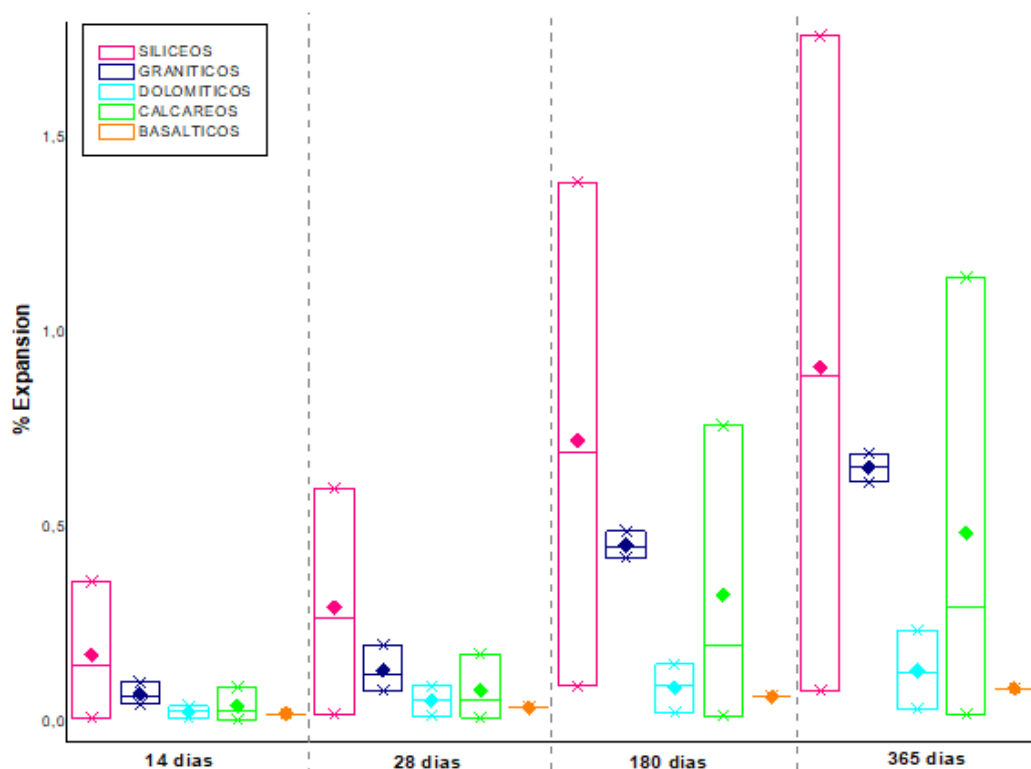


Figura 3.35. Umbrales de expansión a diferentes edades por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)

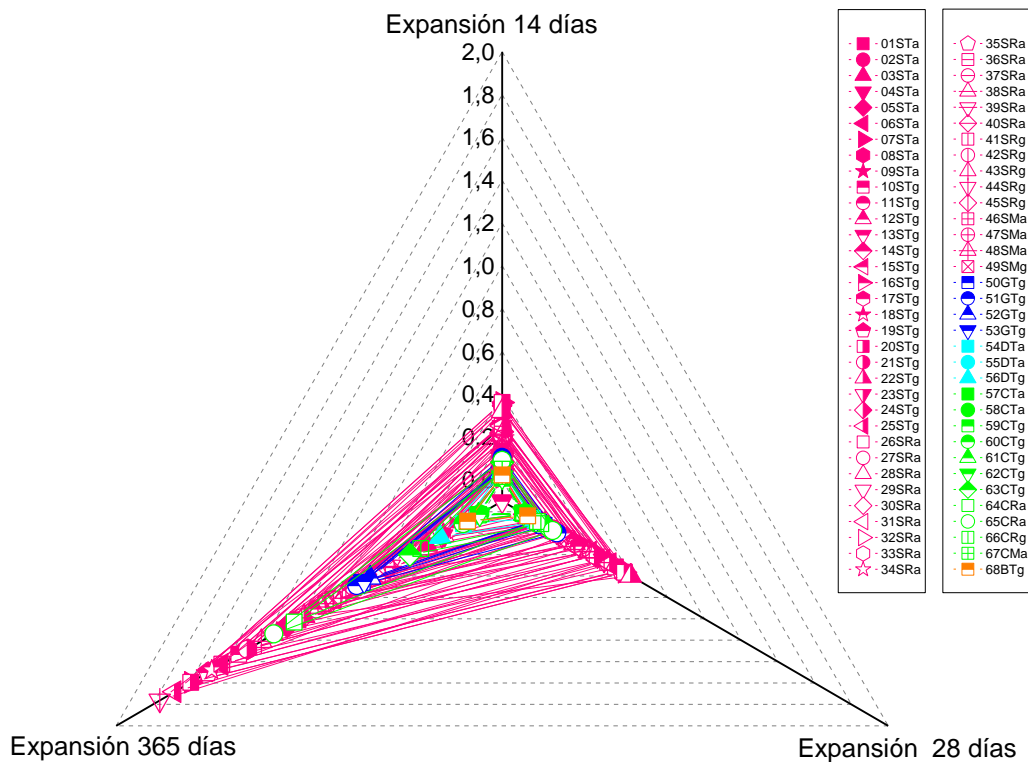


Figura 3.36. Expansión a diferentes tiempos por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.37 se representan las velocidades de reacción de los diferentes áridos. En general, todos los áridos presentan dos comportamientos de reacción, teniendo velocidades mayores inicialmente hasta los 28 días de ensayo, y disminuyendo a partir de este tiempo.

Los áridos silíceos son los que presentan velocidades de reacción más elevadas. Los áridos graníticos tienen un comportamiento desde el punto de vista de la cinética de reacción similar a los áridos calcáreos, aunque las velocidades de reacción son algo más elevadas, comportamiento suficiente como para considerarlos áridos de reacción lenta.

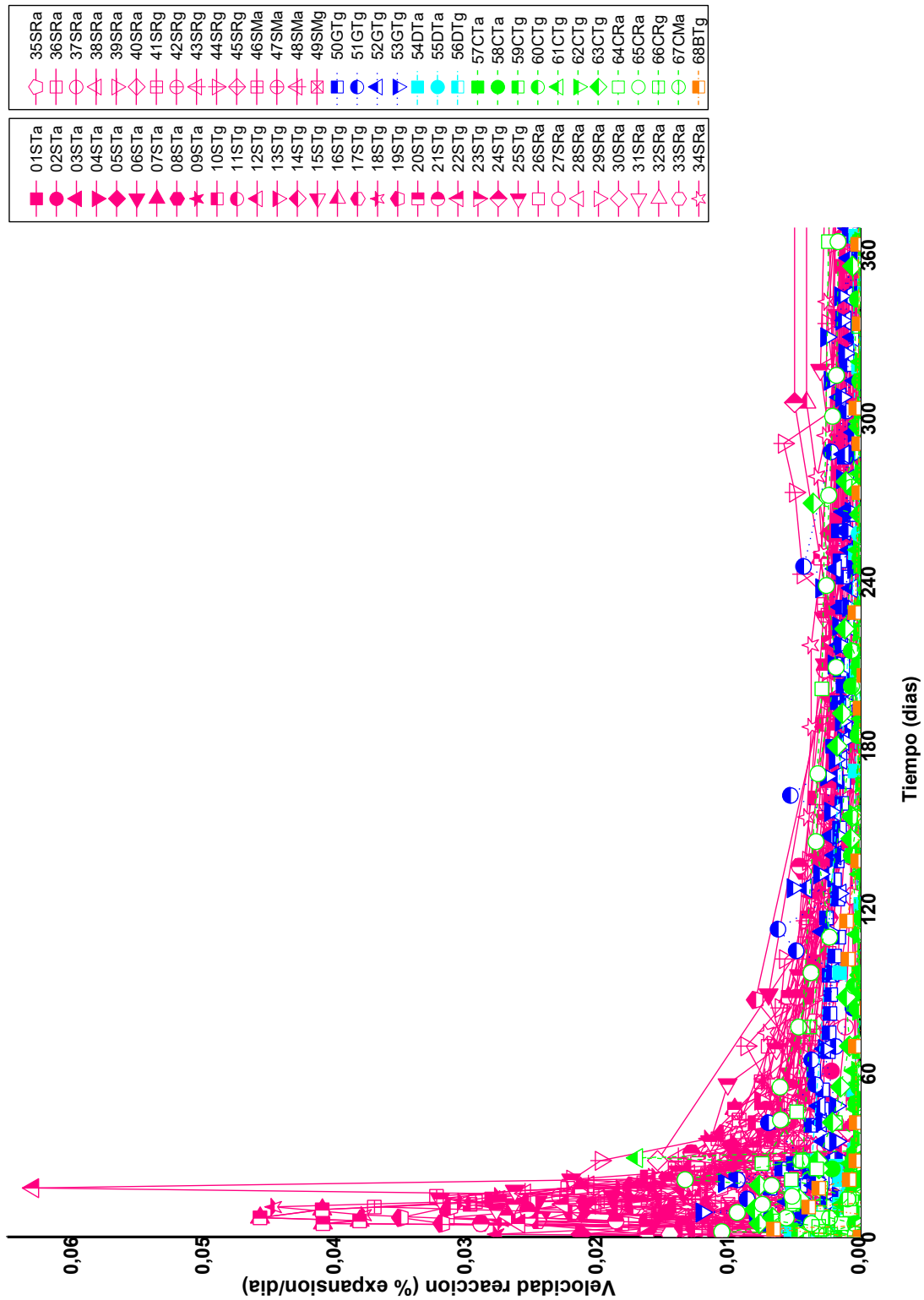


Figura 3.37. Velocidades de reacción a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

De las gráficas anteriores claramente se diferencian dos comportamientos en cuanto a la tendencia de las velocidades de reacción. En el primer intervalo hasta 28 días, se producen las mayores velocidades de reacción, siendo de 28 días hasta 365 días mucho menores. Se representa la expansión en escala semilogarítmica para marcar las rectas de tendencia que indicarán los dos comportamientos descritos. Ese comportamiento también se aprecia en la gráfica de las velocidades de reacción de la Figura 3.37.

En la Figura 3.38 se observan las tendencias de los comportamientos expansivos de las barras de mortero fabricadas con los diferentes áridos. Esa tendencia viene definida por la pendiente de cada recta. Se realiza un ajuste de los valores de expansión a las diferentes edades mediante rectas de regresión. Para cada árido se definen dos rectas de tendencias pertenecientes a los dos intervalos de comportamiento detectados en la representación semilogarítmica de las curvas de expansión, es decir, de 0 a 28 días, y de 28 a 365 días. Una vez obtenidas las funciones de las rectas en esos dos intervalos para cada árido, se calcula el punto de intersección de esas rectas para cada uno de ellos, obteniendo así una estimación del día que se produce el cambio de velocidad de reacción.

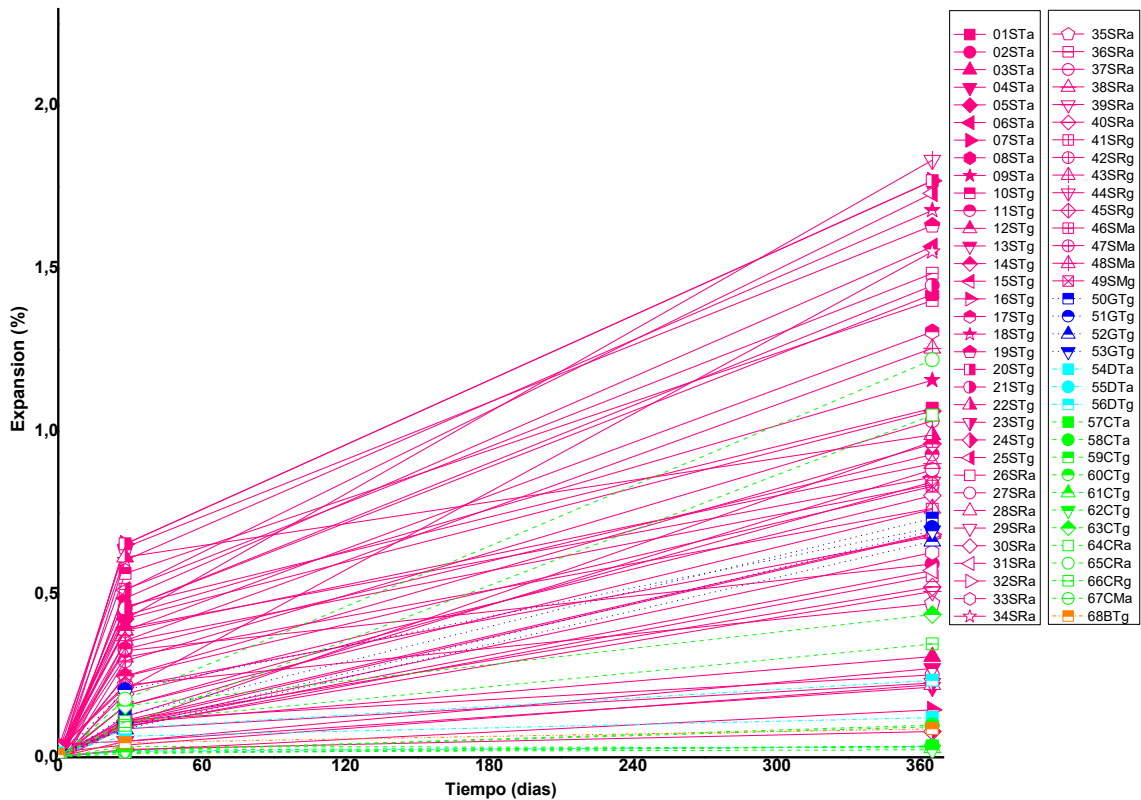
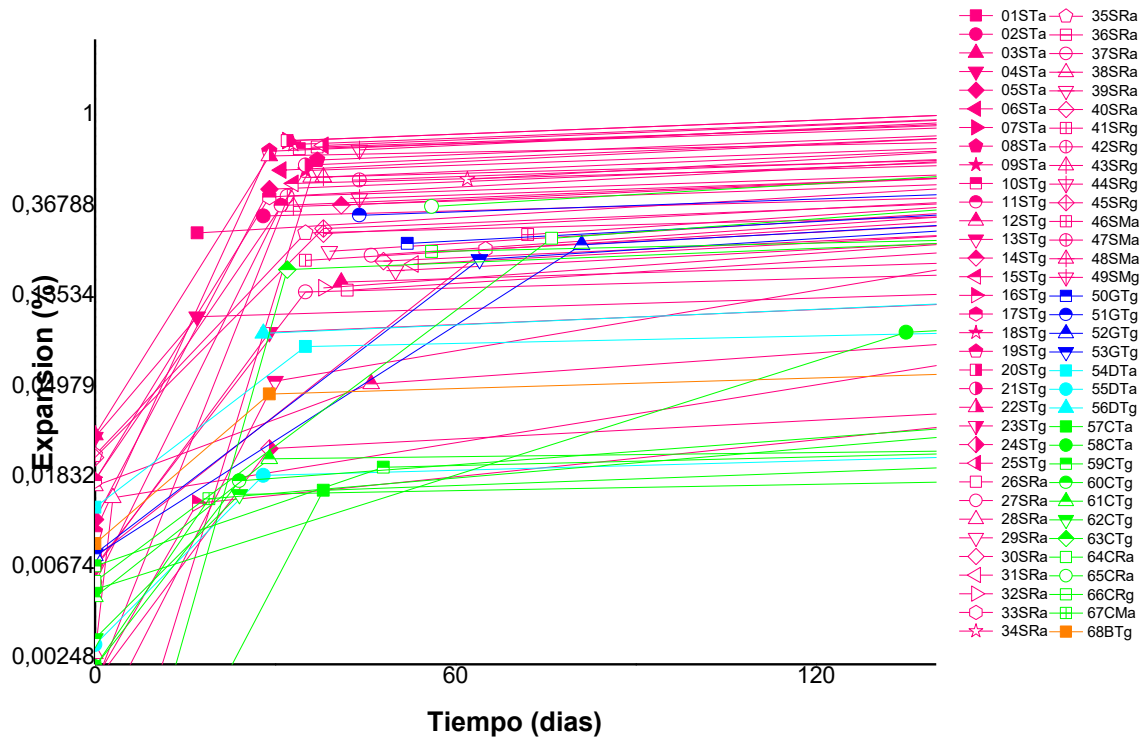


Figura 3.38. Rectas de ajuste de 0 a 28 días y de 28 a 365 días de los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 3.39 se observa un detalle del momento en el que se produce el cambio de velocidad de reacción con el eje de la expansión en escala logarítmica. Los áridos de naturaleza granítica y algunos áridos de naturaleza calcárea presentan cambios notables en su velocidad de reacción a tiempos más tardíos que los áridos silíceos y dolomíticos.



**Figura 3.39.** Rectas de ajuste de los diferentes áridos. Representación del punto de cambio de velocidad de reacción con la expansión en escala logarítmica (Fuente: Elaboración propia)

Los áridos de naturaleza granítica son los que presentan el tiempo al que se produce el cambio de velocidad de reacción más tardío, seguidos de los áridos calcáreos que tienen su tiempo de cambio de reacción mayor en comparación con los áridos silíceos y los dolomíticos, tal y como se muestra en la Figura 3.40.

El cambio en la cinética de reacción de los áridos de naturaleza granítica se produce en torno a los 60 días, ralentizándose la reacción de forma notable. Los áridos de naturaleza calcárea presentan un tiempo promedio indicador del cambio en la velocidad de reacción de aproximadamente 50 días. En los áridos silíceos y los áridos de naturaleza dolomítica, se suele producir el cambio en sus velocidades de reacción a tiempos de ensayo más tempranos, situándose en torno a los 30 días.

En referencia a los áridos de naturaleza basáltica, hay que comentar que no se realiza un análisis como con los otros áridos ensayados, ya que sólo se tienen resultados de ensayo de un solo árido y, por lo tanto, el análisis no es representativo de los áridos de naturaleza basáltica. El árido basáltico ensayado tiene un comportamiento similar a los áridos silíceos y dolomíticos, presentando su cambio en la velocidad de reacción en torno a los 30 días.

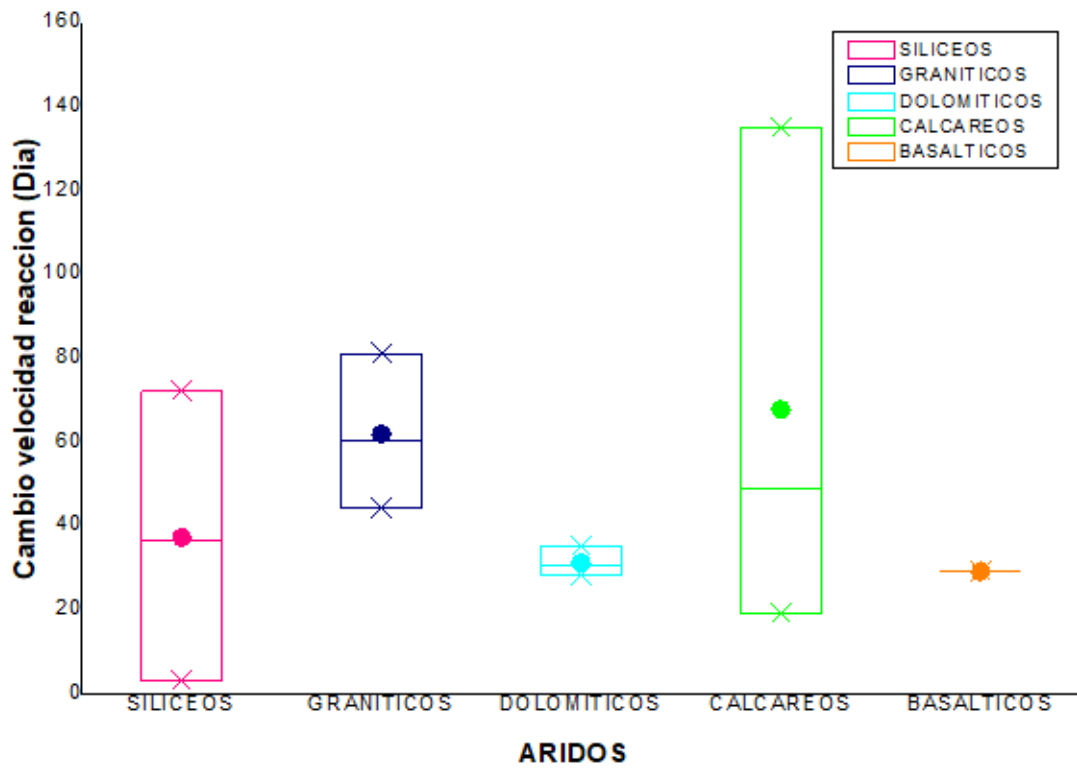


Figura 3.40. Cambio de velocidad de reacción por tipologías de áridos (Fuente: Elaboración propia)

## **CAPÍTULO 4**

### **DISCUSIÓN**

En este capítulo se desarrolla la discusión de los resultados obtenidos en el capítulo 3.

#### **4.1 Reactividad de los áridos y expansión**

En las etapas iniciales del análisis de la potencial reactividad de los áridos, éstos se identifican utilizando métodos petrográficos que se apoyan principalmente en las observaciones realizadas mediante microscopía óptica de las muestras preparadas. De forma complementaria se utiliza la difracción de rayos X para identificar fases cristalinas y fluorescencia de rayos X para determinar la composición química de los áridos y así tener una identificación de gran precisión.

##### **4.1.1. Potencial reactividad de los áridos**

###### **Clasificación RILEM AAR-1.1 frente a fases potencialmente reactivas**

Si se compara la clasificación de potencial reactividad dada por el método de RILEM AAR-1.1, con el porcentaje de fases reactivas cuantificadas por tratamiento digital de imágenes, en la Figura 4.1 se observa que para áridos calizos se obtienen resultados con una correlación muy buena entre estos dos parámetros, ya que los áridos clasificados como Clase I no contienen áridos potencialmente reactivos. Sin embargo, existen áridos calizos que contienen inclusiones de fases silíceas y que se clasifican como Clase II.

Cuando se analiza la potencial reactividad por ambas metodologías en áridos silíceos, se observa una correlación bastante clara cuando esos áridos contienen en su composición mineralógica altos porcentajes de fases reactivas. En la Figura 4.1 también se observa que existen áridos silíceos con porcentajes relativamente bajos en fases potencialmente reactivas, siendo debido a que las fases silíceas contenidas son muy reactivas como los cuarzos muy deformados, calcedonia o los cuarzos criptocristalinos.

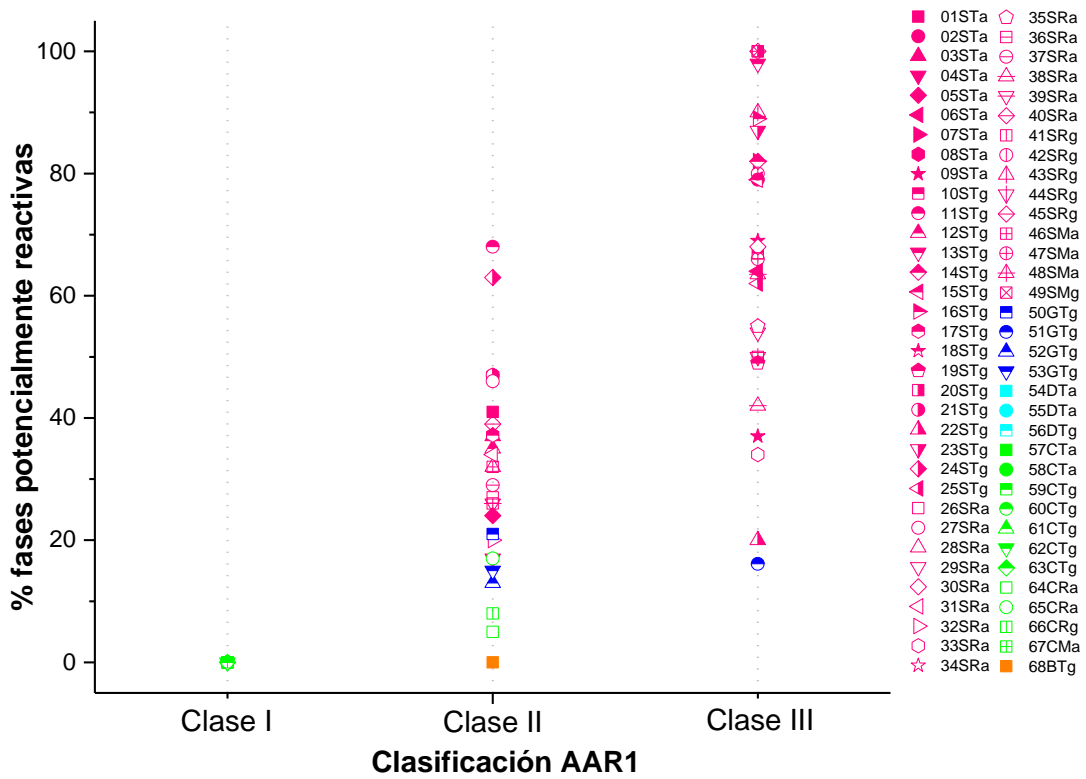


Figura 4.1. % de fases reactivas frente a la clasificación AAR1 (Fuente: Elaboración propia)

#### Clasificación RILEM AAR-1.1 frente a $I_{QR}$

De la gráfica de la Figura 4.2 se puede concluir que la clasificación de la potencial reactividad de un árido por el método petrográfico de RILEM AAR-1.1, es un método en el que el factor humano influye mucho en la clasificación. La experiencia y el criterio de cada petrógrafo en el análisis petrográfico y el conocimiento geológico del origen del árido a clasificar pueden ser determinantes en la clasificación de la potencial reactividad. Según el criterio particular de cada petrógrafo influenciado enormemente por su experiencia, la información con mayor o menor detalle sobre el origen del propio árido y la percepción particular de cada uno, un árido de clase II con dudosa potencial reactividad podría ser clasificado por otro petrógrafo como clase I o clase III.

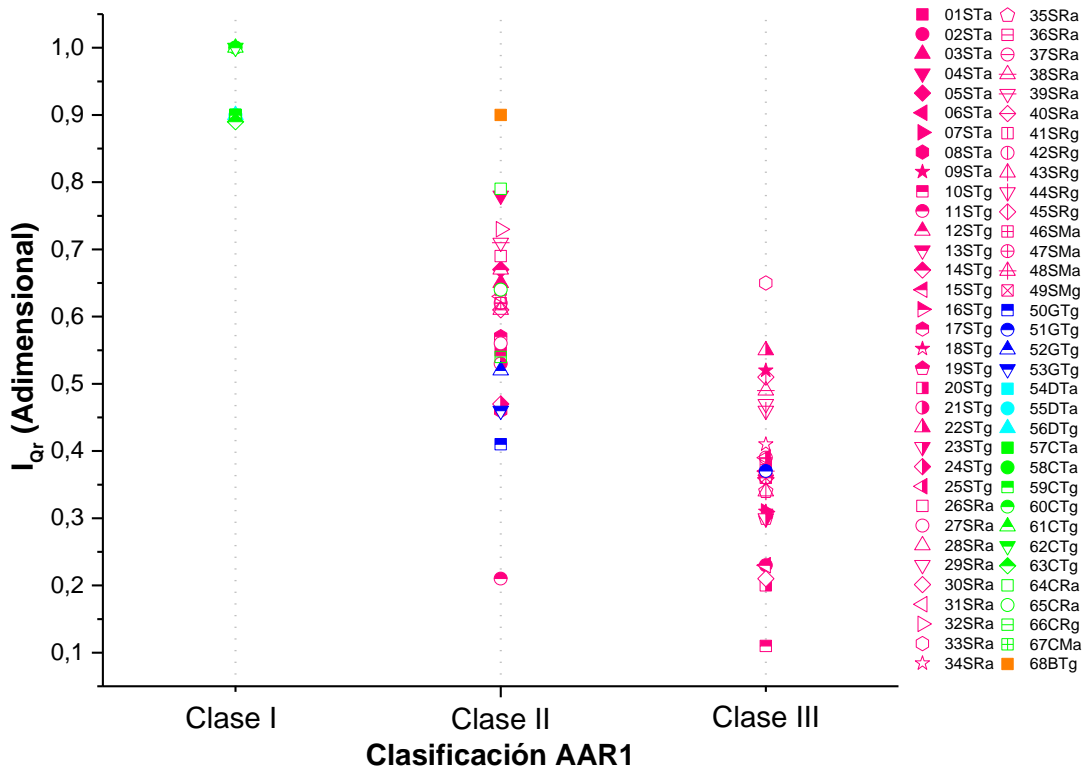
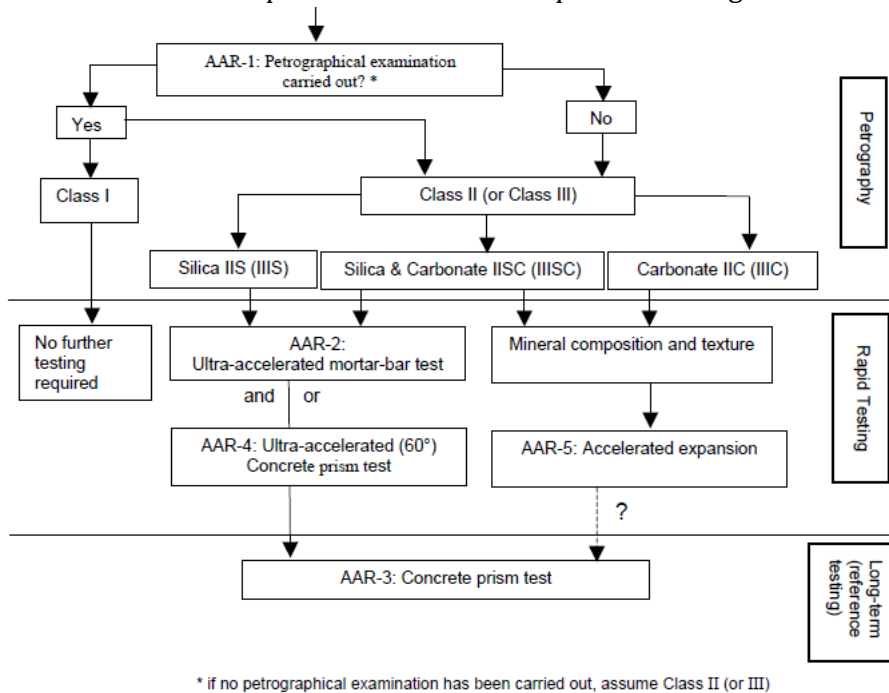


Figura 4.2.  $I_{Qr}$  frente a la clasificación AAR1 (Fuente: Elaboración propia)

De los resultados se observa que son necesarios ensayos complementarios para determinar la potencial reactividad de los áridos clasificados como Clase II por RILEM AAR-1.1. De hecho, RILEM (2016) recomienda para los áridos clasificados como Clase II y Clase III el análisis detallado que se muestra en el esquema de la Figura 4.3.



\* if no petrographical examination has been carried out, assume Class II (or III)

Figura 4.3. Esquema de análisis propuesto por RILEM (2016)

## **4.1.2. Expansividad real**

### **Expansión frente a fases potencialmente reactivas**

Correlacionando el % de fases potencialmente reactivas cuantificadas por tratamiento digital de imágenes derivado del análisis petrográfico, con los porcentajes de expansión obtenidos del ensayo acelerado con barras de mortero, UNE 146508 o ASTM C1260, se puede clasificar la potencial reactividad de los áridos de forma más precisa, determinando la clase del árido según la clasificación propuesta por RILEM AAR-1.1.

No obstante, para obtener mayor precisión en la clasificación, se debe prolongar el ensayo de barras de mortero a 365 días. Los umbrales definidos en los ensayos estandarizados según UNE 146508 o ASTM C1260 no tienen en cuenta el comportamiento a largo plazo que desarrollan algunos áridos considerados de reacción lenta ya que a 14 días y 28 días hay áridos que todavía no muestran su potencial reactividad. En las gráficas de las Figuras 4.4. a 4.6. se puede observar ese comportamiento reactivo, principalmente en los áridos graníticos, en algunos áridos silíceos y en aquellos áridos calcáreos que presentan inclusiones silíceas en su composición petrográfica. A 14 y 28 días de ensayo hay áridos considerados como no reactivos que, mediante el análisis petrográfico por microscopía y aplicando el método RILEM AAR-1.1, son áridos clasificados con reactividad dudosa. Por otro lado, prolongando los ensayos de expansión de barras de mortero a 365 días, determinan la potencial reactividad no manifestada a edades tempranas de ensayo. Observando los resultados prolongados en el tiempo a 365 días, se clasifican los diferentes áridos ensayados en potencialmente reactivos y en no reactivos de manera más precisa.

Cabe resaltar que los áridos de naturaleza silícea 13STg, 14STg, 23STg y 24 STg a 14 y 28 días no presentan expansiones considerables en el ensayo rápido de barras de mortero, en relación con la cantidad de fases potencialmente reactivas que presentan. Esto es justificado porque son áridos con efecto pésimo. A 365 días de ensayo, estos áridos siguen presentando bajas expansiones como se observa en la Figura 4.6.

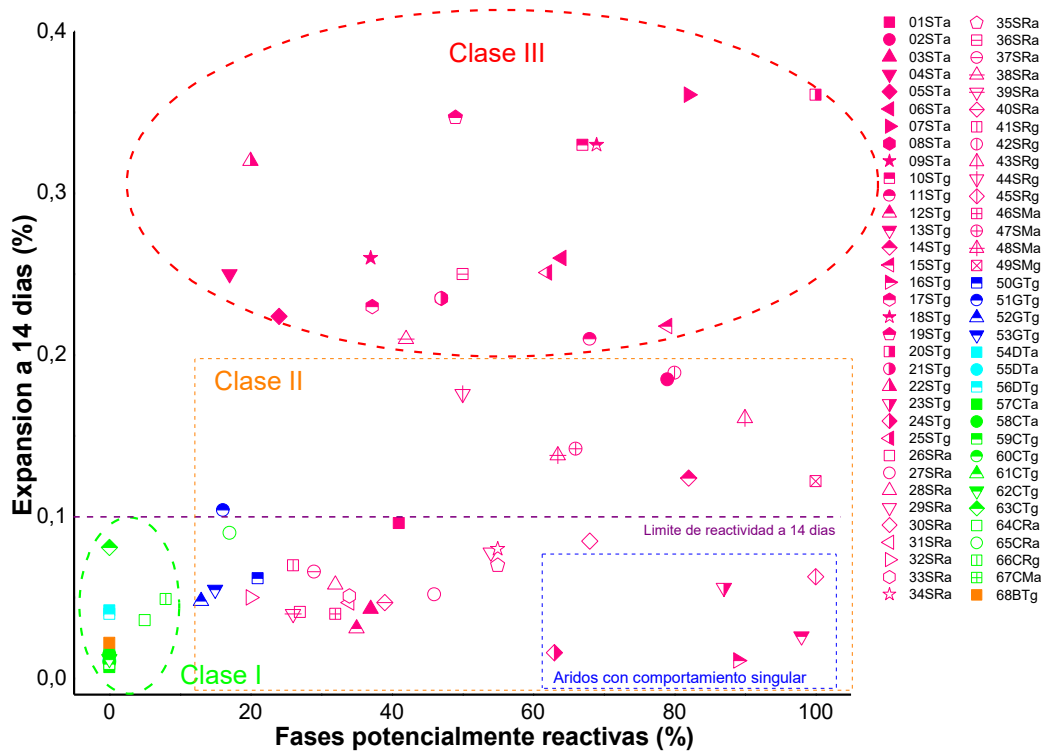


Figura 4.4. Fases potencialmente reactivas frente a la expansión a 14 días (Fuente: Elaboración propia)

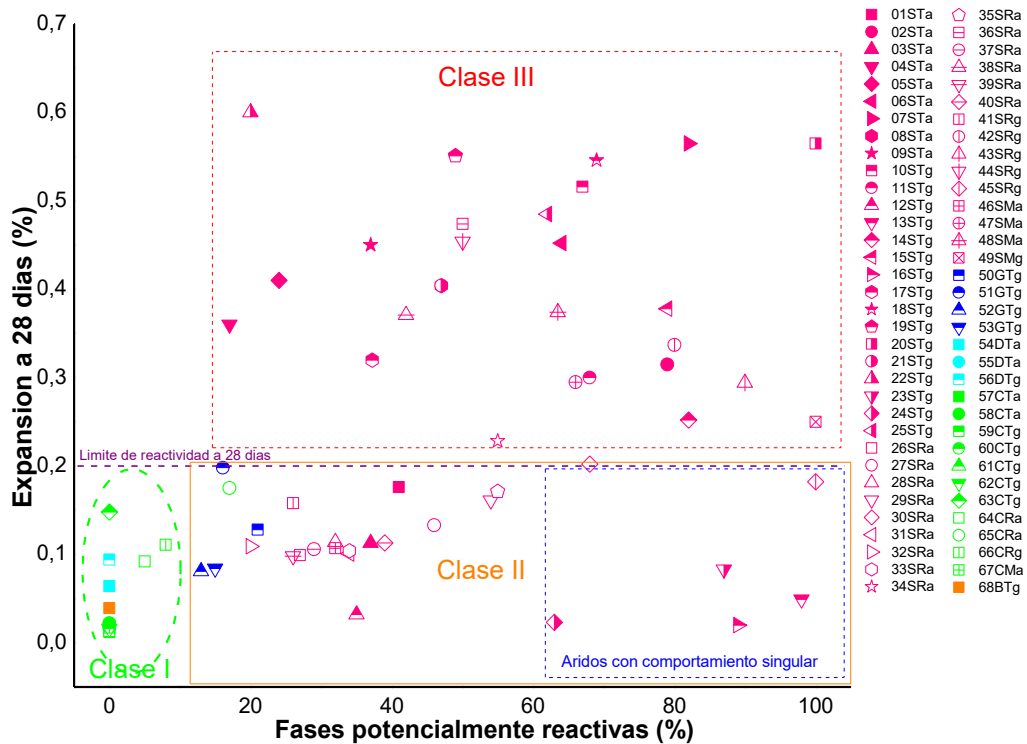


Figura 4.5. Fases potencialmente reactivas frente a la expansión a 28 días (Fuente: Elaboración propia)

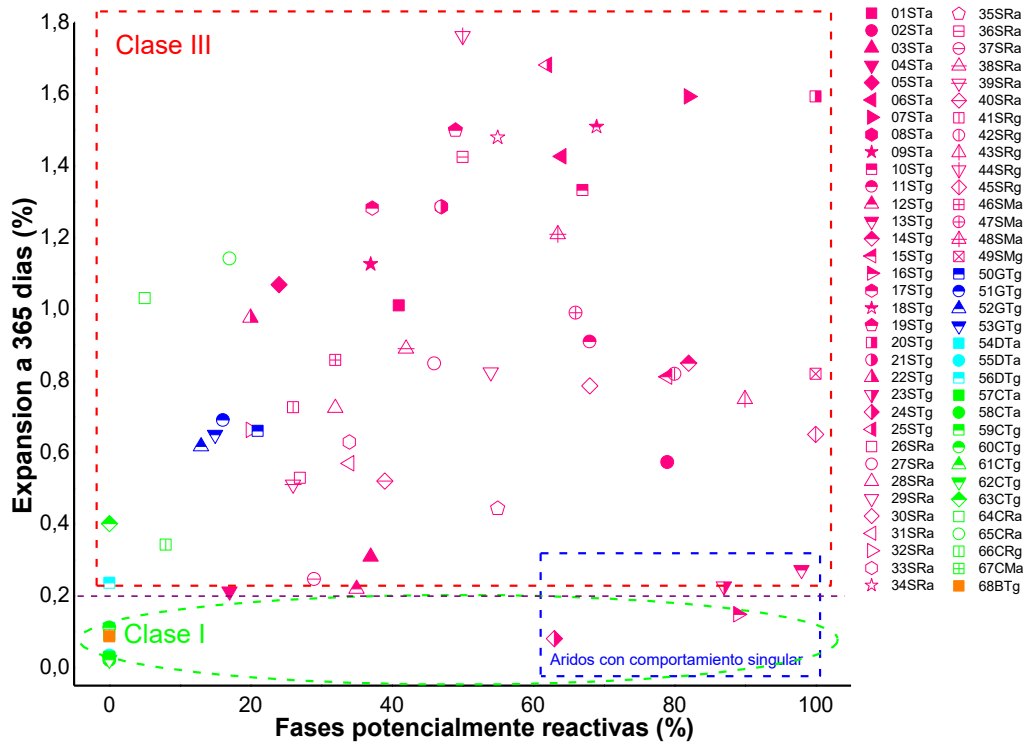


Figura 4.6. Fases potencialmente reactivas frente a la expansión a 365 días (Fuente: Elaboración propia)

Del análisis de las gráficas anteriores, en general, los áridos que proceden de procesos de machaqueo presentan mayor reactividad que los áridos rodados. Este comportamiento se justifica porque la superficie de los áridos rodados se presenta parcialmente alterada al haber estado previamente en contacto con agua u otros agentes, mientras que los áridos procedentes de procesos de machaqueo, presentan sus superficies de fractura y de contacto recientes, teniendo accesibles los núcleos potencialmente reactivos.

Con el objeto de mantener los tiempos de análisis a corto plazo y aumentar la precisión de la clasificación de los áridos, es necesaria una revisión de los umbrales definidos a corto plazo en los ensayos estandarizados que se describe más adelante, basándose principalmente en la correlación de los resultados obtenidos en los propios ensayos estandarizados con los diferentes parámetros que caracterizan a los áridos química y físicamente.

#### Fases potencialmente reactivas frente a $I_{Qr}$

Los resultados obtenidos en la Figura 4.7. corroboran la interpretación realizada. De hecho se observa que los áridos silíceos poseen mayor índice de reactividad cuanto mayor porcentaje de fases potencialmente reactivas presentan. Los áridos graníticos tienen un comportamiento similar, aunque el porcentaje de fases potencialmente reactivas que presentan es menor. La presencia de otras fases mineralógicas como los feldespatos u opacos, puede favorecer la producción de productos de reacción expansivos en las interacciones con las pastas de los hormigones. Los áridos calcáreos

también poseen mayor índice de reactividad cuando tienen en su composición alguna fase silíceá.

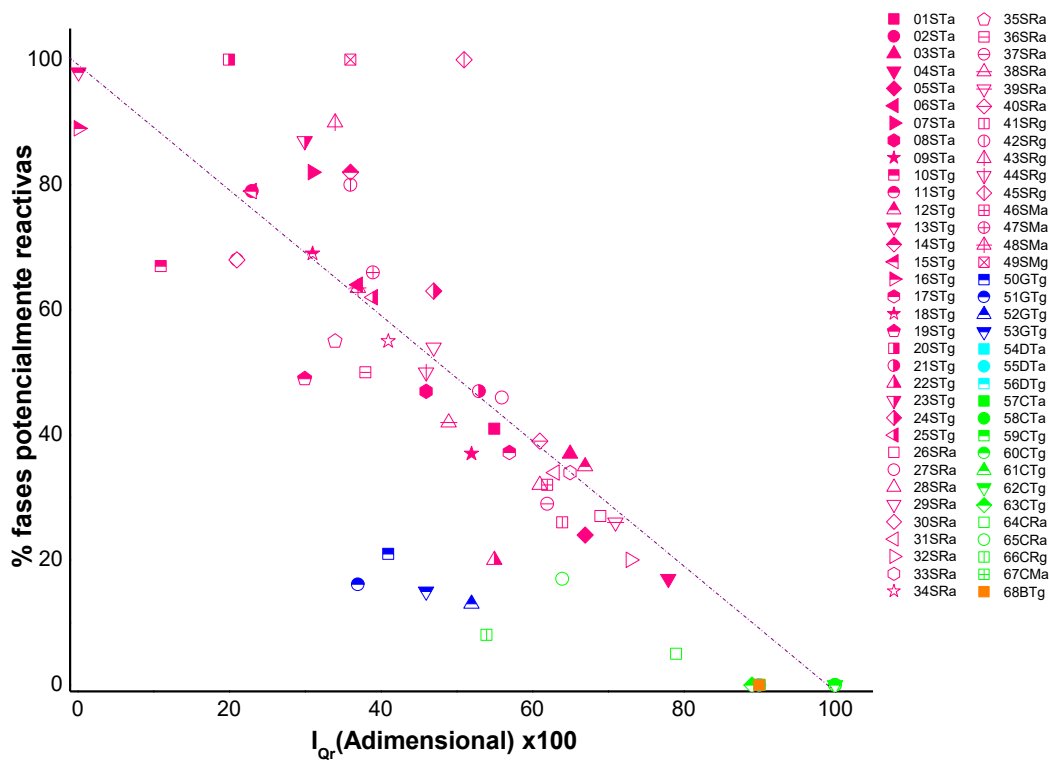


Figura 4.7. Fases potencialmente reactivas frente índice de reactividad de los áridos (Fuente: Elaboración propia)

#### Expansión UNE 146508 frente a expansión AS 1141.60.1.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se comparan los resultados obtenidos por los métodos de ensayo UNE 146508 y AS 1141.60.1 obteniendo una alta correlación. Asimismo, se observa cómo aquellos áridos clasificados con potencial reactividad dudosa (01STa, 29SRa, 35SRa, 41SRg, 45SRg, 63CTg, 65CRa) y los no reactivos a la edad más temprana pero que a 28 días serían reactivos (30SRa), coinciden con la clasificación de áridos de reacción lenta según la norma australiana.

Por tanto, la aplicación de ambos métodos proporciona resultados similares, por lo que en esta Tesis Doctoral solamente se contemplarán en la discusión los resultados de la norma UNE 146508.

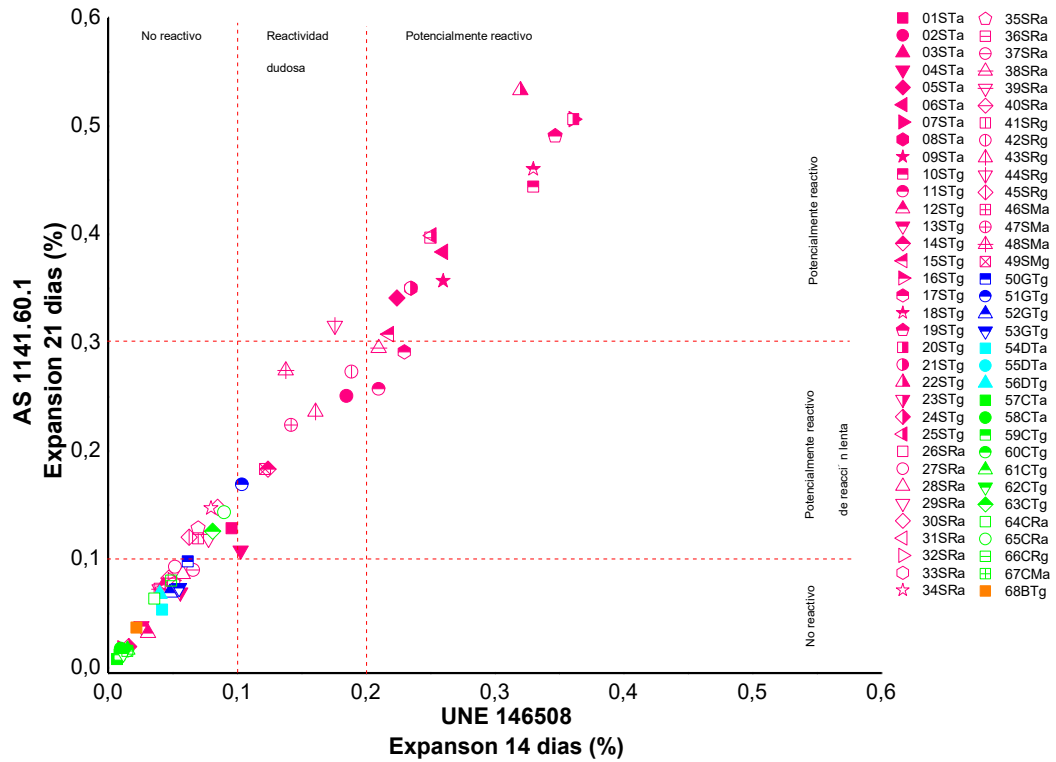


Figura 4.8. Expansión a 21 días del método AS 1141.60.1 frente a expansión a 14 días del método UNE 146508 (Fuente: Elaboración propia)

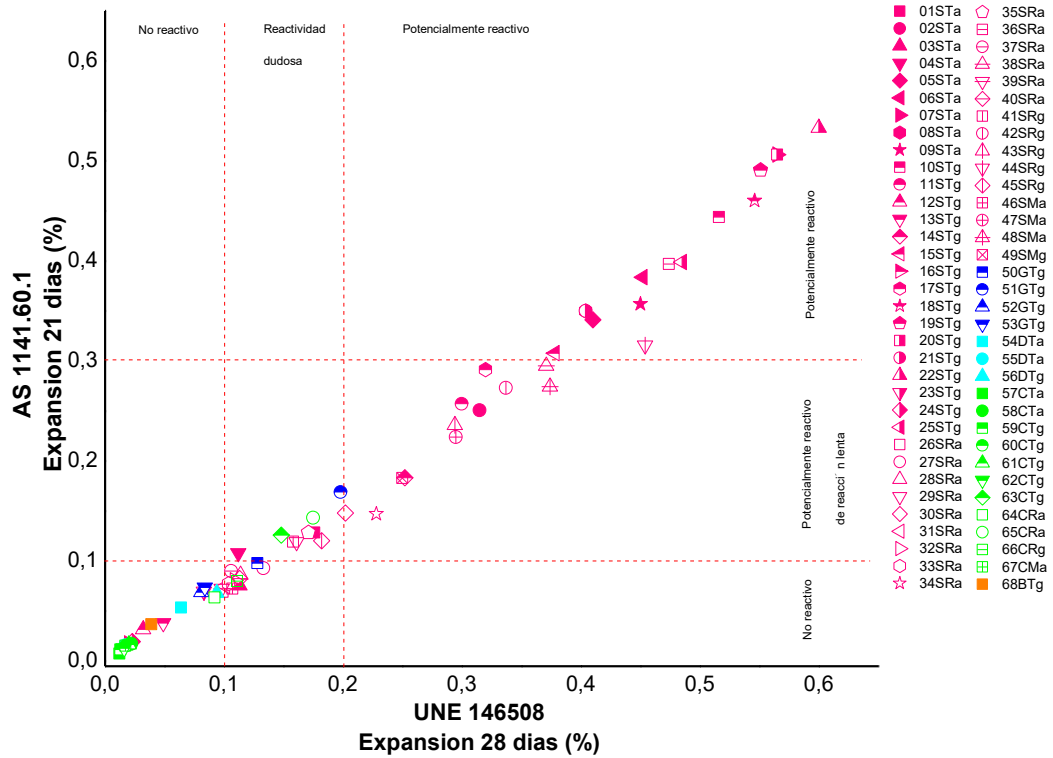


Figura 4.9. Expansión a 21 días del método AS 1141.60.1 frente a expansión a 28 días del método UNE 146508 (Fuente: Elaboración propia)

A partir del estudio realizado en esta Tesis Doctoral se propone una clasificación de la velocidad de reacción característica de los áridos, definiendo cinco grupos detallados en la Tabla 4.1., a partir de los resultados obtenidos en el ensayo acelerado de barras de mortero a 14 días y a 28 días (UNE 146508).

**Tabla 4.1.** Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos considerando la expansión a 14 y 28 días (UNE 146508) (Fuente: Elaboración propia)

Clasificación de la reactividad de los áridos	Expansión a 14 días (%)	Expansión a 28 días (%)
<b>No presenta reactividad</b>	<0,08	<0,18
<b>Reactividad lenta</b>	≥0,08 y <0,18	≥0,18 y <0,25
<b>Reactividad moderada</b>	≥0,18 y <0,25	≥0,25 y <0,45
<b>Reactividad rápida</b>	≥0,25 y <0,35	≥0,35 y <0,45
<b>Reactividad muy rápida</b>	≥0,35 y <0,45	≥0,45

### **Expansión frente a $I_{Qr}$**

En las gráficas de las Figuras 4.10 a 4.12 se representa el  $I_{Qr}$  frente al valor de la expansión a 14 días, 28 días y 365 días, para cada árido. Se observa que los áridos calcáreos tienen mayor valor de  $I_{Qr}$ , indicando que son los áridos menos reactivos, y su expansión es más baja no superando el umbral de reactividad en el ensayo a 14 días. Sin embargo, se puede observar que tres de ellos, concretamente 63CTg, 64CRa y 65CRa presentan expansiones mayores a 365 días, que pueden ser producidas por las inclusiones de fases silíceas que contienen en su composición.

Los áridos silíceos son los que mayor expansión presentan a 365 días, destacando también la expansión de los áridos graníticos. Estos últimos presentan baja expansión a 14 días y 28 días, mientras que a 365 días la expansión es considerable, siendo potencialmente dañinas.

Destacan los áridos silíceos 13STg y 16STg que se corresponden en cuanto a composición mineralógica con ópalo y calcedonia, respectivamente, que presentan  $I_{Qr}$  muy bajos, indicando que son áridos muy reactivos, y que su expansión es muy baja. Esto lo explica el efecto pésimo, ya que, si las probetas fabricadas tuviesen porcentajes más bajos de los áridos mencionados, la expansión a tiempos tempranos aumentaría.

Entre índices de reactividad de 0,55 y 0,3 se encuentran los áridos silíceos y graníticos que a 365 días presentan mayor expansión.

Dentro de los áridos silíceos se observa que la mayoría de los que son redondeados, y que en origen de procedencia no fueron sometidos a procesos de trituración y molienda, presentan expansiones ligeramente menores que los áridos que en origen fueron sometidos a procesos de tratamiento, estando este comportamiento directamente relacionado con la reacción química parcial que presentan los áridos redondeados en su superficie de contacto o superficie específica, al haber estado sometidos a procesos de erosión y de intercambio iónico. Estos resultados coinciden con los obtenidos al comparar las fases potencialmente reactivas con los ensayos de expansión.

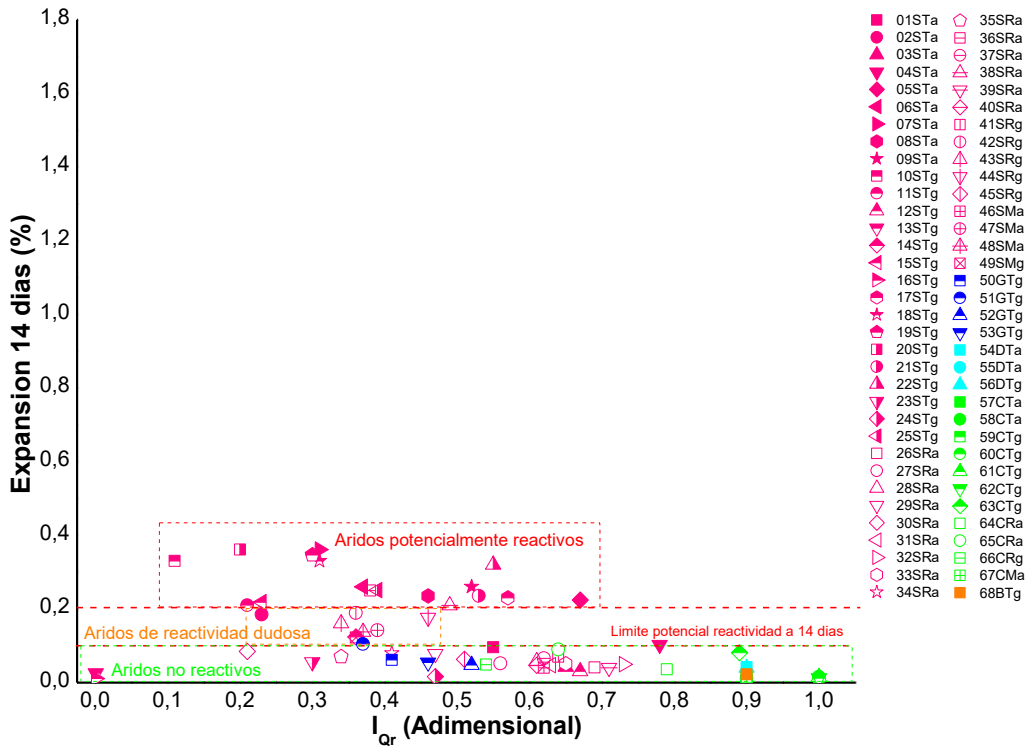


Figura 4.10. Expansión a 14 días frente al  $I_{Qr}$  para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

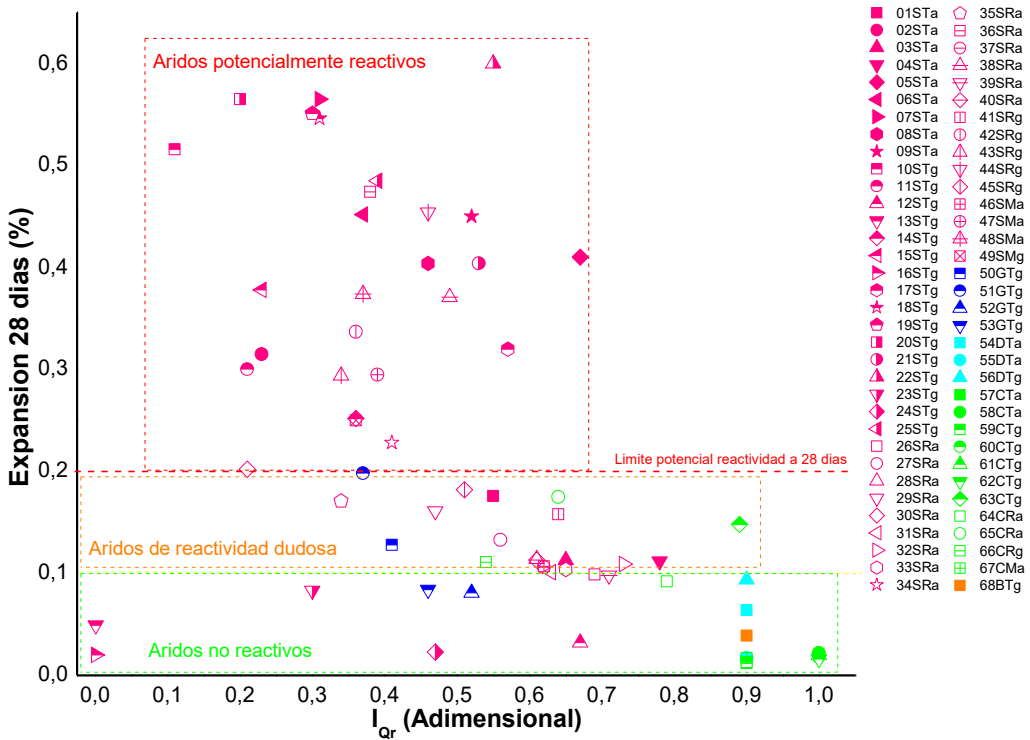


Figura 4.11. Expansión a 28 días frente al  $I_{Qr}$  para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

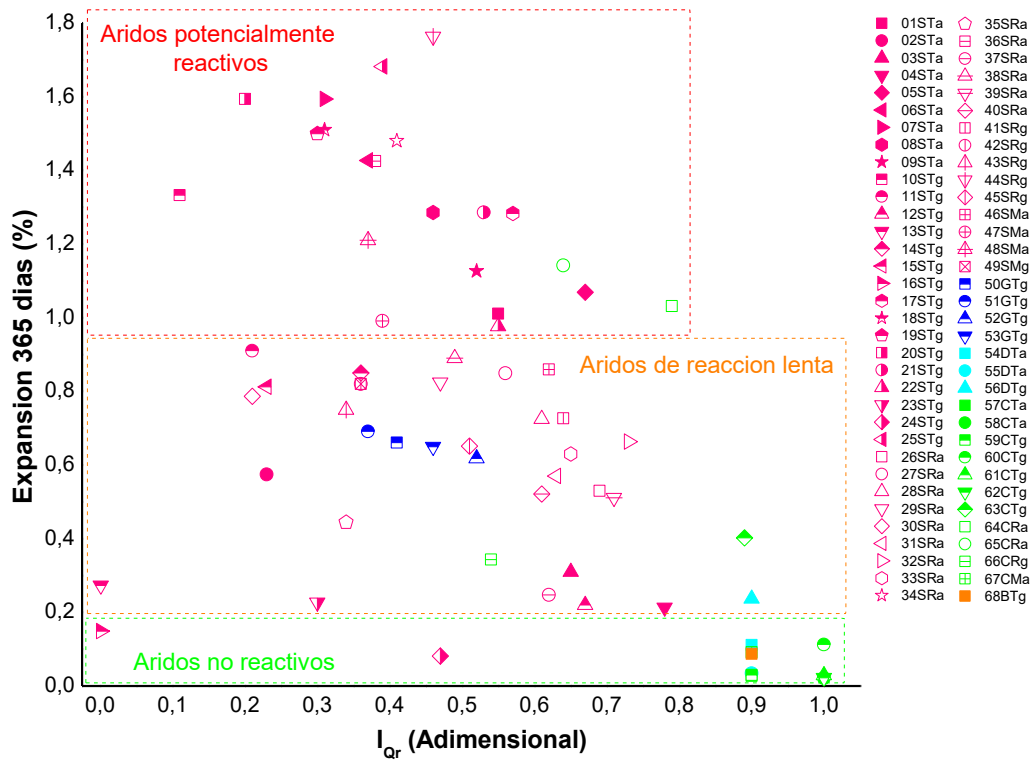


Figura 4.12. Expansión a 365 días frente al  $I_{Qr}$  para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

En las gráficas de las Figuras 4.13 a 4.16 se representa el valor de  $I_{Qr}$  multiplicado por el % total de cuarzo existente en cada árido frente a las expansiones a los ensayos de expansión a 14, 28 y 365 días. La tendencia promedio observada en los áridos silíceos cumple que a menor valor de  $I_{Qr}$  multiplicado por el % total de cuarzo se obtienen mayores expansiones, siendo la expansión menor en áridos redondeados que en áridos triturados.

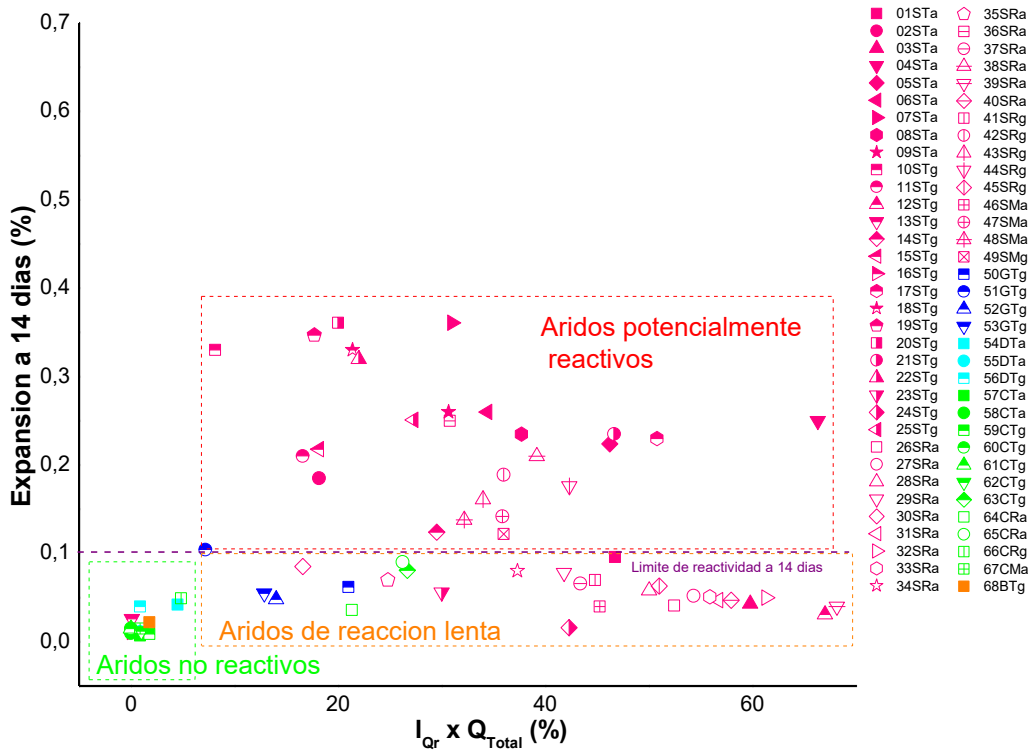


Figura 4.13. ( $I_{Qr} \times \%Q$  total) frente a la expansión a 14 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

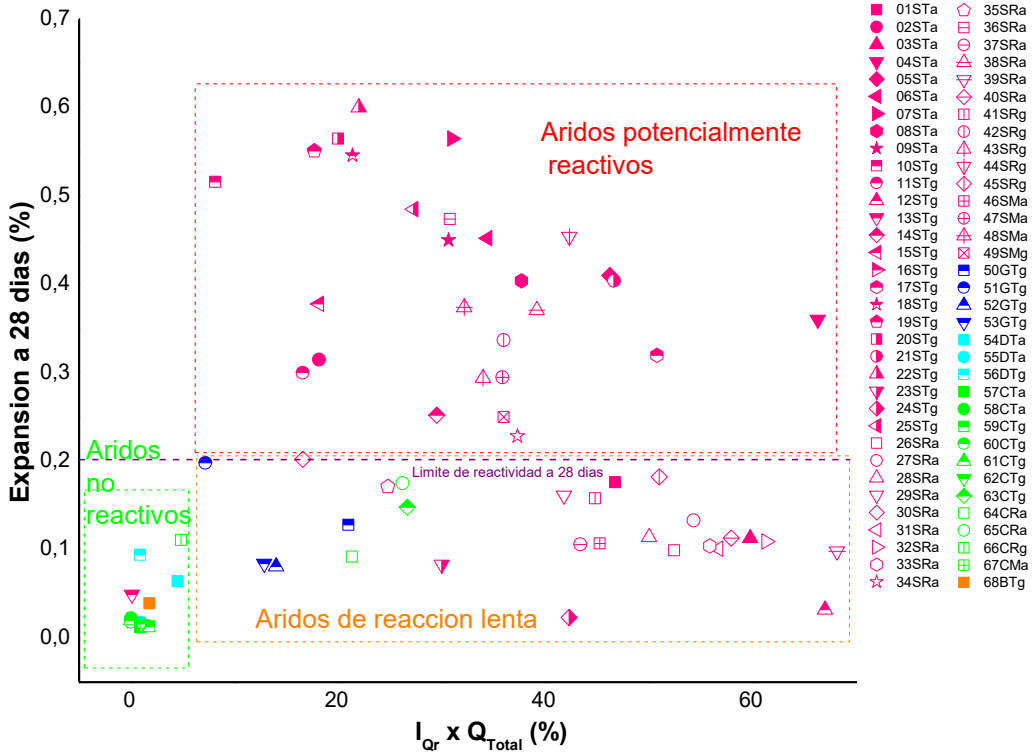


Figura 4.14. ( $I_{Qr} \times \%Q$  total) frente a la expansión a 28 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

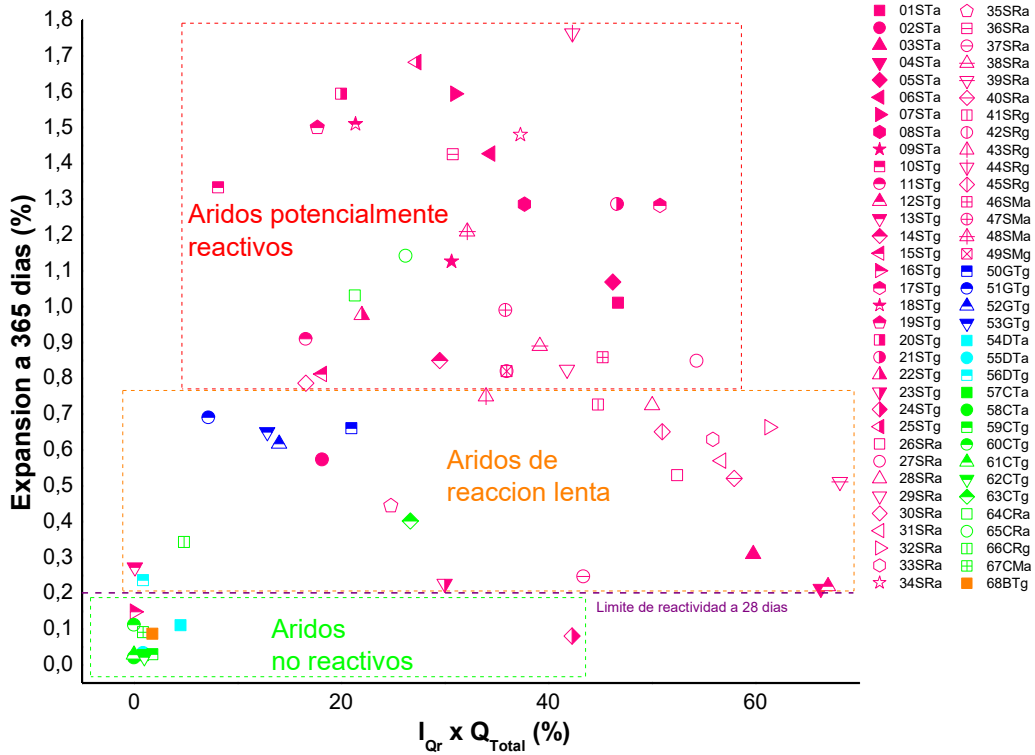


Figura 4.15. ( $I_{Qr} \times \%Q_{total}$ ) frente a la expansión a 365 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

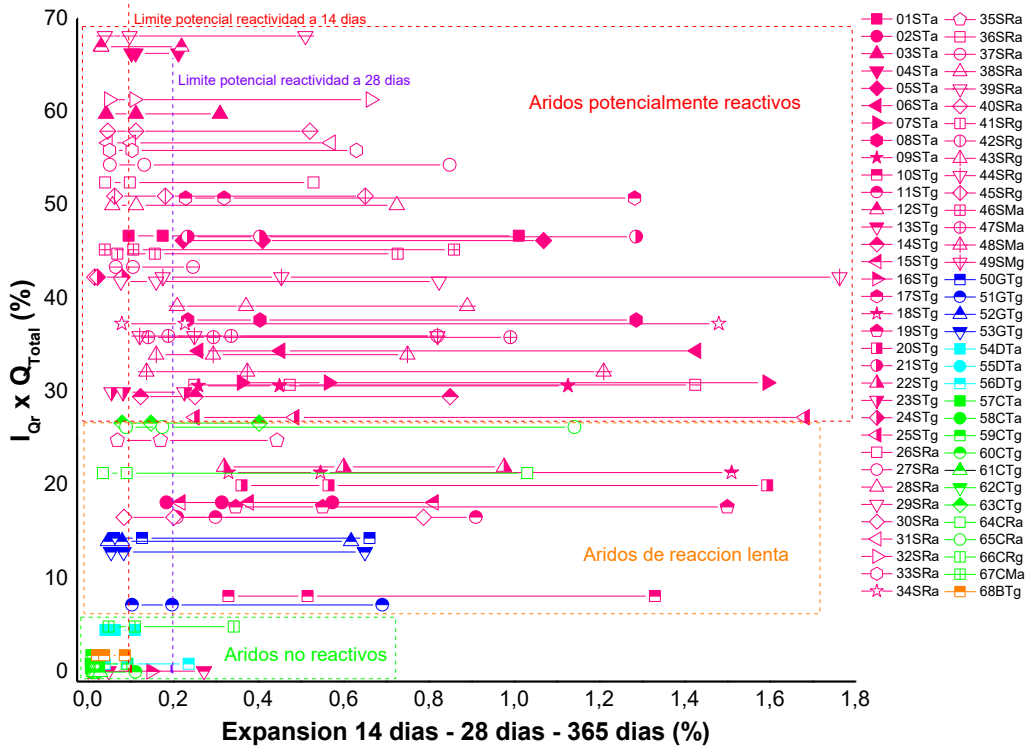


Figura 4.16. ( $I_{Qr} \times \%Q_{total}$ ) frente a la expansión a 14 días, 28 días y 365 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

En conclusión, la relación entre el porcentaje de cuarzo potencialmente reactivo total en un árido y la expansión extendida a 365 días permite clasificar los áridos reactivos, tanto los de reacción lenta como los clasificados con el método de barras de mortero acelerado (UNE 146508) como potencialmente reactivos. El cuarzo reactivo total de un árido ( $I_{QR} \cdot Q_t$ ) se calcula multiplicando el índice de reactividad del cuarzo por la cantidad total de cuarzo en el árido del hormigón. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta Tesis, se propone la siguiente clasificación de áridos detallada en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos cumpliéndose simultáneamente dos condiciones (Fuente: Elaboración propia)

Clasificación de la reactividad de los áridos	$I_{QR} \cdot Q_t$ (%)	Expansión (%)
Árido no reactivo	$\leq 5$	<0,20 (a 28 días)
Árido de reacción lenta	$>5$ y $\leq 30$	>0,10 (a 14 días)
Árido de reacción rápida	$>30$	>0,20 (a 28 días)
Árido con efecto pésimo	$>60$	<0,20 (a 28 días)

*Nota: Si una de las dos condiciones no se cumple en algún árido estudiado, prevalece el porcentaje total de áridos reactivos ( $I_{QR} \cdot Q_t$ ) para determinar su clasificación definitiva.*

## 4.2 Lixiviación de álcalis

### 4.2.1. Comparativa entre los métodos de lixiviación

Estudiando la interacción que puede existir entre los áridos que forman los hormigones y las pastas, es de gran interés observar el intercambio iónico que se puede producir en esas zonas de interfase potencialmente reactivas. En la Figura 4.17 se representan los porcentajes de álcalis lixiviados por los diferentes métodos de ensayo, siendo por lo general, los métodos  $\beta$  que utilizan las disoluciones R4 [0,7N NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc] y R5 [0,7N KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc] los que mayor cantidad de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> extraen de los áridos ensayados y que simulan el ambiente de interacción de los áridos y las pastas en los hormigones.

En cualquier caso, con el método  $\alpha$ , en el que se emplea agua ultrapura, se lixivia una cantidad de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> muy baja y no sirve para discriminar bien entre el álcalis liberado por los diferentes tipos de áridos. Esto puede ser debido a la estabilidad estructural de los compuestos mineralógicos de los áridos, que requieren ambientes más agresivos o un mayor tiempo de exposición para extraer todos los álcalis potencialmente lixiviables. Por el contrario, en los métodos de extracción empleando disoluciones concentradas, se utilizan reactores a 150°C, reduciéndose el tiempo de ensayo y permitiendo una mayor extracción de álcalis en menor tiempo. Además, estas disoluciones simulan parcialmente la concentración de la porosidad del hormigón, con lo que estos métodos son más fiables para estimar la extracción potencial de álcalis de los áridos. Estos métodos son más rápidos y económicos para evaluar la extracción de álcalis de los áridos, que es uno de los componentes más importantes del hormigón y que proporciona estabilidad estructural y menores costes de fabricación al hormigón.

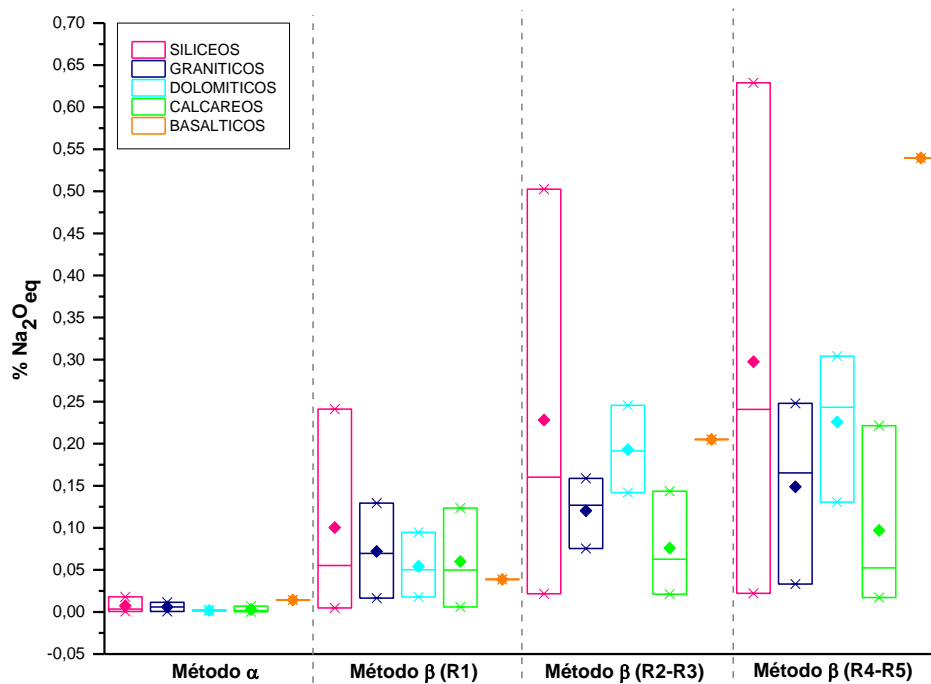


Figura 4.17. %Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> promedio lixiviado por los diferentes métodos de lixiviación y por tipología de árido (Fuente: Elaboración propia)

En cualquier caso con el método  $\alpha$  se lixivia una cantidad de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> muy baja y no discrimina entre los diferentes tipos de áridos.

Analizando los resultados del % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> procedentes de los ensayos de lixiviación por los métodos  $\beta(R4)$  y  $\beta(R5)$  a 28 días y a 365 días, se observa en la Figura 4.18 que la tendencia de la expansión a tiempos de ensayo cortos aumenta con el incremento del % de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>, siendo este comportamiento más acusado en los áridos procedentes de procesos de trituración, que son aquellos que presentan sus superficies de contacto sin haber sufrido previamente ningún tipo de reacción química ni intercambio iónico.

Por lo tanto, a partir de las gráficas de correlación de los resultados de expansión a tiempos de ensayo cortos frente al índice de reactividad del cuarzo y del porcentaje de Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (Figuras 4.18 y 4.19), se observa, sobre todo en los áridos de naturaleza silícea, que la expansión aumenta cuanto menor es el índice de reactividad del cuarzo y mayor es el porcentaje de álcalis lixiviado por el método que simula el intercambio iónico que se produce entre el árido y la pasta de un hormigón estándar.

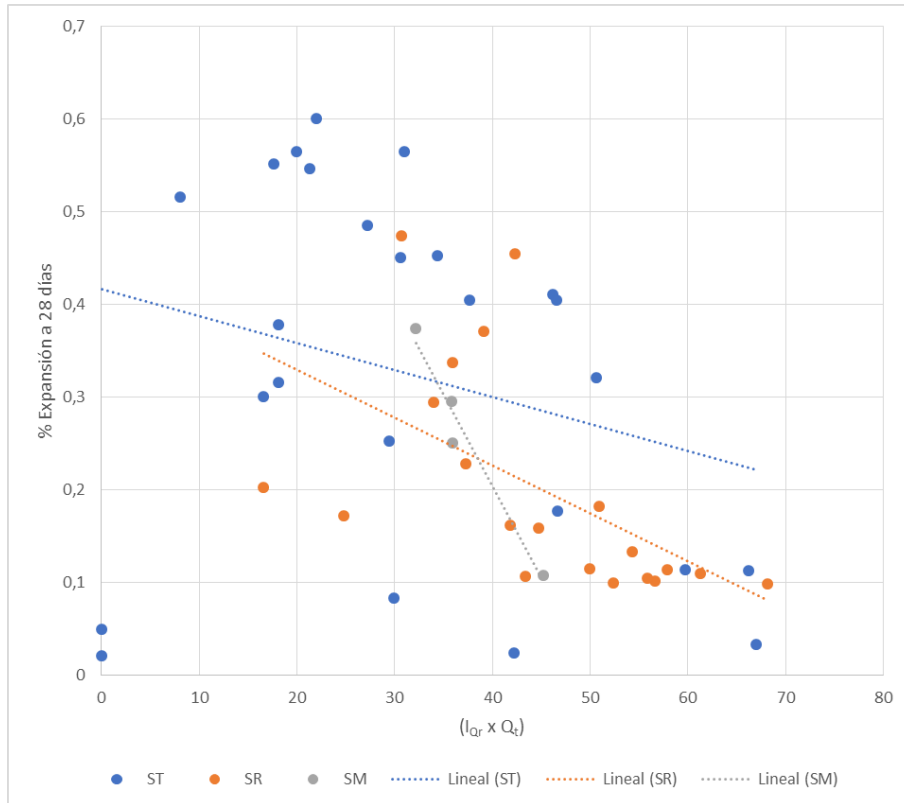


Figura 4.18. Porcentaje de expansión frente al índice de reactividad (Fuente: Elaboración propia)

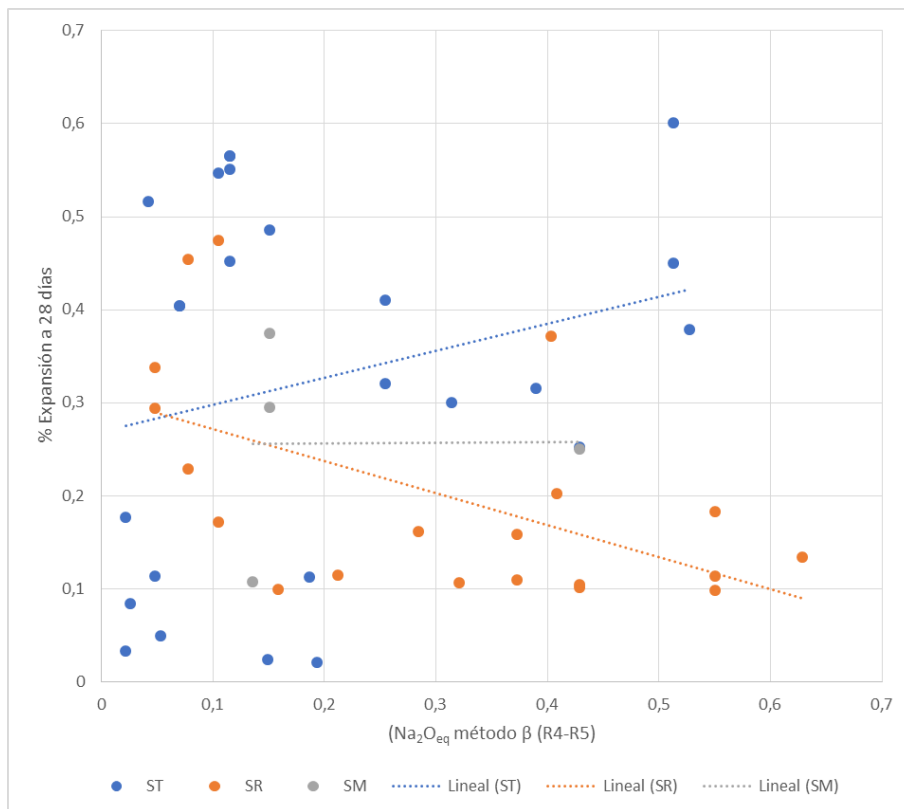


Figura 4.19. Porcentaje de expansión frente al Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> lixiviado por el método β(R4-R5) (Fuente: Elaboración propia)

## **4.2.2. Influencia de la naturaleza de los áridos en la lixiviación**

### **Composición**

Observando la gráfica de la Figura 4.20 en la que se representa el  $\%Na_2O_{eq}$  extraído por los diferentes métodos de lixiviación y realizando un análisis teniendo en cuenta el contenido de  $\%Na_2O_{eq}$  en su composición química de origen, los áridos silíceos, los áridos graníticos y el árido basáltico son aquellos que mayor contenido de álcalis tienen. Observando las extracciones de álcalis obtenidas mediante la aplicación de todos los métodos de ensayo, se observa que en los áridos silíceos se produce una lixiviación más acusada presentando valores mayores a  $0,3\%Na_2O_{eq}$ . En los áridos calcíticos y dolomíticos se lixivia una menor cantidad de álcalis por los diferentes métodos, y siempre con valores de álcalis extraídos por debajo de  $0,3\%Na_2O_{eq}$ .

Considerando el análisis petrográfico obtenido por microscopía óptica y la identificación de estructuras cristalinas por difracción de rayos X de aquellos áridos silíceos en los que se lixivia un porcentaje mayor del  $0,3\% Na_2O_{eq}$ , se observa que estos contienen en su mayoría feldespato potásico, feldespato calcosódico y mica tipo moscovita como fases mineralógicas minoritarias.

Cabe resaltar que en los áridos procedentes de procesos de trituración, con porcentajes menores del  $1\%Na_2O_{eq}$  en composición química se lixivia una mayor cantidad de álcalis que en los áridos que contienen porcentajes mayores al  $1\%Na_2O_{eq}$  en composición. Los áridos rodados tienen un comportamiento muy similar.

En lo que se refiere a los áridos rodados, la mayor lixiviación se produce en aquellos con porcentajes mayores al  $3\%Na_2O_{eq}$ .

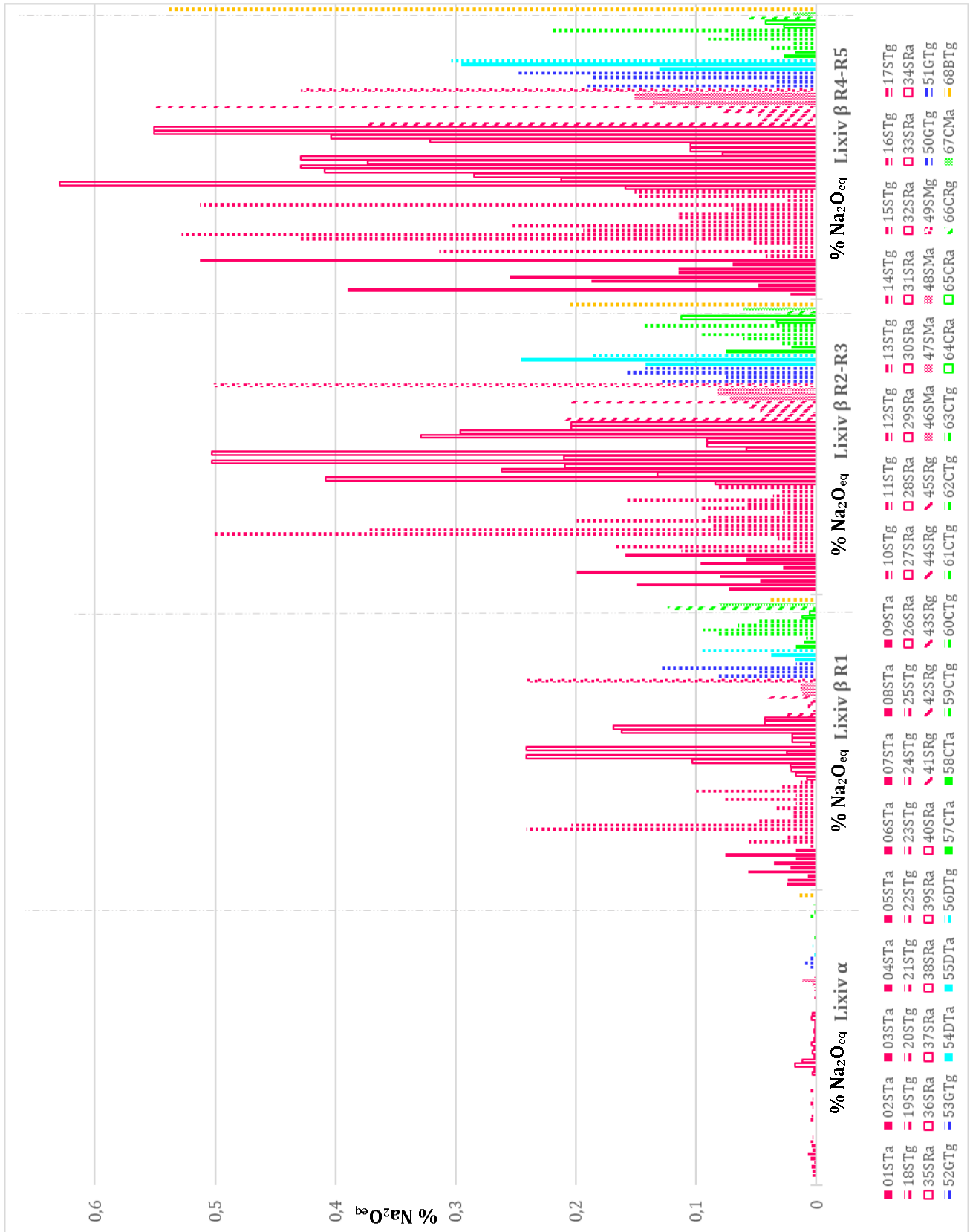


Figura 4.20. %Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> extraído por los diferentes métodos de lixiviación (Fuente: Elaboración propia)

De los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de lixiviación y calculando la cantidad de álcalis de aportación de los áridos en un hormigón de dosificación estándar con  $1.850 \text{ kg/m}^3$  de árido en su composición, se obtienen los resultados de la gráfica de la Figura 4.21. Se observa como los áridos silíceos son aquellos que aportan mayor cantidad de álcalis con respecto a otro tipo de áridos, mientras que los áridos de naturaleza calcárea son los que aportan menos. Hay que tener en cuenta que únicamente la superficie específica del árido está en contacto con la fase líquida de los hormigones, por lo que sólo interaccionan con el entorno en la interfase árido-fase líquida aquellos iones que se encuentren en esa zona.

También influye si el árido procede de depósitos de cantos rodados, ya que su superficie específica de contacto está parcialmente alterada habiendo sufrido procesos de intercambio iónico, por lo que estos áridos, aportarán menor cantidad de iones alcalinos a la fase líquida de los hormigones. Los áridos procedentes de procesos de machaqueo, trituración y molienda necesarios para reducir y homogeneizar la granulometría deseadas de diseño, aportarán mayor cantidad de iones alcalinos al presentar superficies de contacto con la fase líquida de los hormigones sin intercambio iónico alcalino previo con otros medios. Con este criterio de cálculo de la aportación de álcalis procedentes de los áridos, se determinan aquellos áridos que potencialmente podrían aportar más iones alcalinos a los hormigones en los procesos de hidratación desde su superficie específica en contacto con la fase líquida de los hormigones.

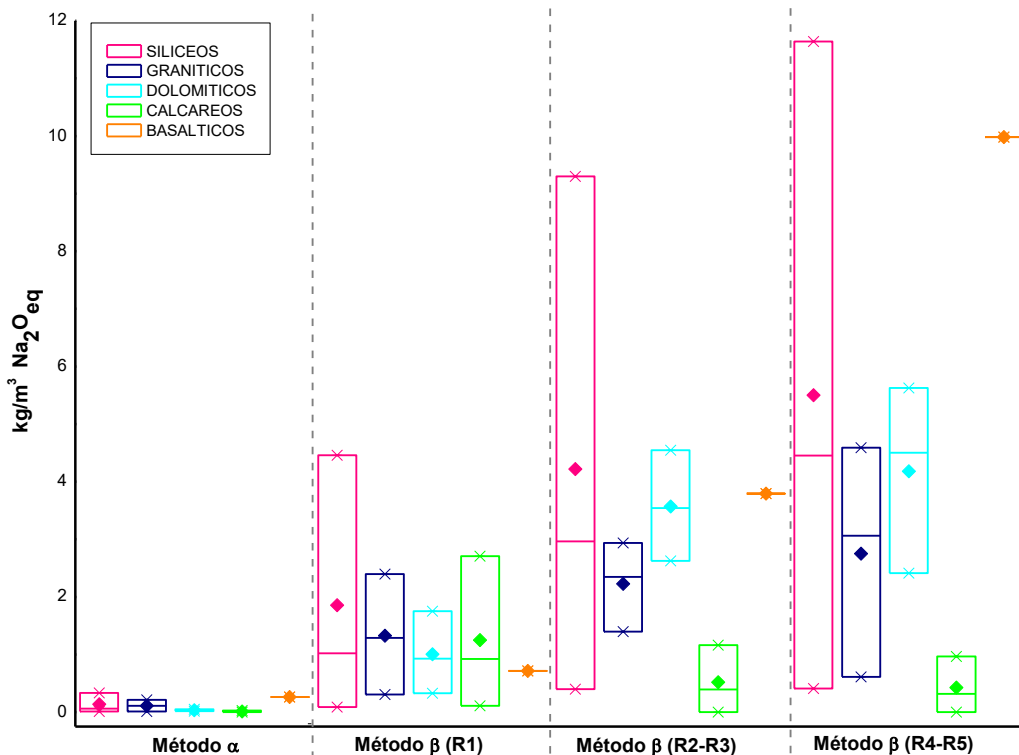


Figura 4.21. Álcalis aportados por los áridos a un hormigón de dosificación estándar (Fuente: Elaboración propia).

### Porosidad

Un aspecto importante que considerar es la porosidad abierta o accesible al agua, característica de cada árido que permite medir la accesibilidad o entrada de la fase

líquida de los hormigones en los diferentes áridos estudiados, aumentando de esta forma la superficie de interacción o intercambio iónico y el acceso directo al interior de los fragmentos.

En la Figura 4.22. se compara la porosidad accesible al agua o porosidad abierta de cada árido con los resultados de expansión obtenidos en el ensayo de barras de mortero. Se destaca la baja porosidad de los áridos graníticos, que dificulta la entrada de iones agresivos en los fragmentos de árido a través de la superficie de interacción, lo que justifica la baja velocidad de reacción.

Los áridos dolomíticos y la mayoría de los calcáreos poseen valores elevados y con cierta dispersión, pero salvo aquellos que presentan partículas silíceas reactivas en forma de inclusión en su composición que favorecen núcleos de reacción y que, en consecuencia, tienen mayores expansiones, el resto no son reactivos, independientemente del porcentaje de su porosidad.

Los áridos silíceos presentan mucha dispersión, aunque el valor medio es similar al de las calizas y dolomías. Dicha dispersión se puede atribuir a la diversidad de muestras de diferentes tipos y orígenes.

También se analizó la relación entre los áridos procedentes de procesos de trituración con cantos angulosos, y los áridos de cantos rodados. En principio, los áridos triturados deberían presentar mayor porosidad que los áridos redondeados. Sin embargo, no se ha encontrado una relación clara ni en los de tamaño grava ni en arena.

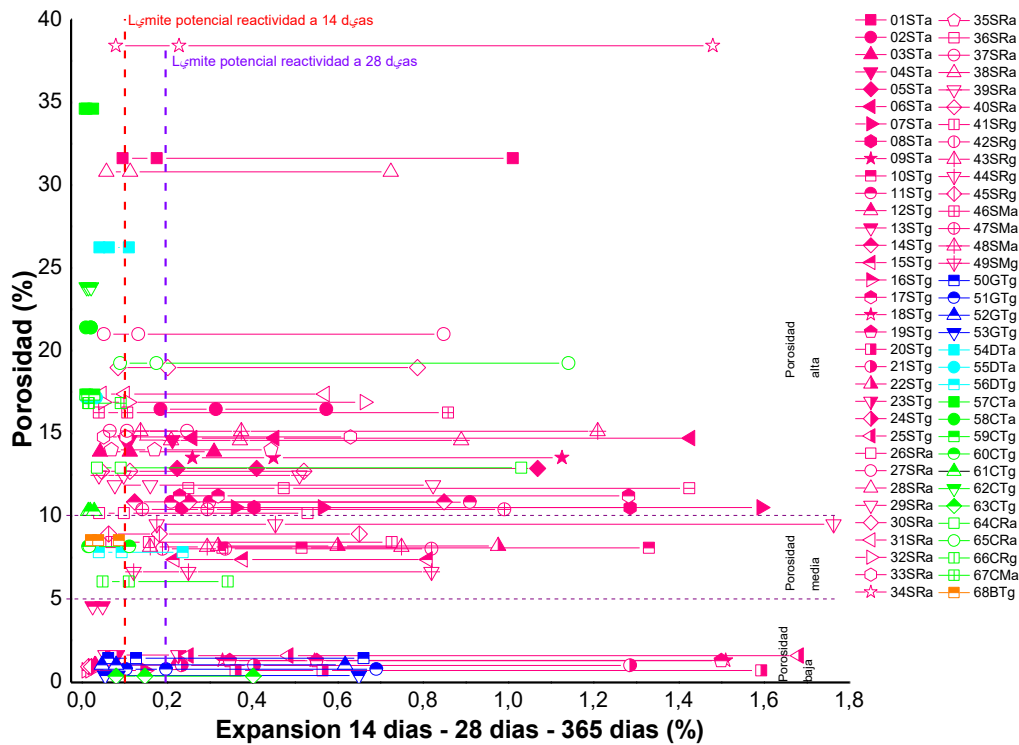


Figura 4.22. Porosidad frente a la expansión a 14 días, 28 días y 365 días para los diferentes áridos (Fuente: Elaboración propia)

Comparando la porosidad abierta obtenida mediante el ensayo de porosidad accesible al agua, con el porcentaje de álcalis lixiviado a partir de los diferentes métodos, se concluye que los áridos calcáreos, aunque presenten mayor porosidad accesible a las disoluciones, son los áridos que menos compuestos alcalinos lixivian a las disoluciones con las que puedan estar en contacto. Esto se debe entre otras razones a que contienen un bajo porcentaje de fases alcalinas en comparación a otras tipologías de áridos.

Los áridos silíceos y el árido basáltico, a parte de contener fases mineralógicas alcalinas en su composición en mayores porcentajes que otros tipos de áridos, presentan unos porcentajes de porosidad accesible a las disoluciones que facilitan el intercambio iónico de superficie de contacto a disolución.

Los áridos graníticos tienen un comportamiento particular, ya que presentan baja porosidad accesible a las disoluciones intersticiales, pero su potencial reactividad se la aporta la presencia de mayores porcentajes de fases mineralógicas alcalinas, y fases silíceas con su estructura cristalina deformada y, por tanto, inestable como el cuarzo, que son las que aportarán los iones potencialmente reactivos a las disoluciones.

En conclusión, los áridos silíceos, triturados y porosos son los que presentan mayor lixiviación de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . Asimismo, como era de esperar, cuando el árido presenta en origen una mayor cantidad de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , se produce una lixiviación mayor de álcalis, siendo importante su caracterización mineralógica previa.

### **4.3 Análisis factorial**

El análisis factorial es un método estadístico que partiendo de los valores correspondientes a una serie inicial de variables que potencialmente pueden tener alguna correlación entre ellas, tiene como objetivo encontrar un conjunto de factores que manifiesten la correlación que puede existir entre aquellas variables con mayor afinidad, reduciendo y optimizando el número de variables de partida a tener en cuenta. Este método estadístico se aplicó para observar la correlación y discriminación de ensayos y características de los áridos españoles estudiados en esta Tesis Doctoral y que pueden estar relacionados con la clasificación de la potencial reactividad.

Partiendo de la información obtenida a través de la caracterización físico química realizada a todos los áridos analizados en esta Tesis Doctoral y, seleccionando aquellos parámetros que potencialmente pueden tener algún tipo de correlación entre ellos, en la Tabla 4.3. se detallan los resultados obtenidos del análisis factorial. A la naturaleza del árido se le ha asignado valor 1 si es silíceo, valor 2 si es granítico, valor 3 si es dolomítico, valor 4 si es calcáreo y 5 si es basáltico. Al procesado se le ha dado valor 1 si el árido es triturado, valor 2 si el árido es rodado y valor 3 si el árido es mezcla de triturado y rodado. A la granulometría se le ha asignado valor 1 si es arena y valor 2 si es grava.

El factor 1 es aquel que agrupa la expansión y el contenido de cuarzo total de los áridos y que es inversamente proporcional al valor del índice de reactividad  $I_{Qr}$  y a la propia naturaleza mineralógica del árido. El factor 2 agrupa al índice de lajas y a la superficie específica, siendo inversamente proporcional a la granulometría. El factor 3 agrupa a los ensayos de lixiviación según el método  $\beta$  que utiliza las disoluciones R1 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat + exc), R2(0,7M NaOH)-R3(0,7M KOH), R4(NaOH +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat y exc) y R5(KOH +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat y exc) y el factor 4 agrupa al contenido de álcalis de los áridos en su composición química de origen y al porcentaje de álcalis lixiviado por el método  $\alpha$  que utiliza agua ultrapura.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos del análisis factorial

Parámetro	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> inicial	0.120557	-0.102519	-0.136944	<b>0.767861</b>
%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> Lixiviación $\alpha$ (Agua ultrapura)	0.085272	0.106104	-0.022422	<b>0.717531</b>
%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> Lixiviación $\beta$ R1 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat + exc)	-0.136804	-0.118930	<b>-0.769385</b>	0.087924
%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> Lixiviación $\beta$ R2(0,7M NaOH)-R3(0,7M KOH)	0.022914	0.085166	<b>-0.916358</b>	0.050477
%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> Lixiviación $\beta$ R4(NaOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat y exc)-R5(KOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat y exc)	0.089303	0.059203	<b>-0.794767</b>	0.045269
% Expansión UNE 146508 a 14 días	<b>0.817296</b>	-0.218543	0.187864	0.139343
% Expansión UNE 146508 a 28 días	<b>0.853780</b>	-0.159782	0.163909	0.103488
% Expansión UNE 146508 a 365 días	<b>0.853275</b>	0.033544	0.162792	0.059191
% Porosidad	-0.245046	<b>0.597572</b>	0.072621	-0.320718
$I_{Qr}$ (Adimensional)	<b>-0.755959</b>	0.208119	0.074885	-0.205593
% $Q_t$	<b>0.797369</b>	0.259059	-0.286222	-0.106048
%( $I_{Qr} \times Q_t$ )	0.458034	0.513679	-0.356856	-0.201959
Naturaleza del árido	<b>-0.830201</b>	-0.178717	0.297839	0.004492
Procesado	0.087846	0.547743	-0.242538	-0.231772
Granulometría	0.013908	<b>-0.863785</b>	-0.013787	0.088229
(%) Índice de lajas	-0.071795	<b>0.844190</b>	0.068427	0.381538
$S_e$ promedio (m <sup>2</sup> /kg)	-0.042772	<b>0.869733</b>	0.046351	0.352336
% Varianza	26.26	20.73	13.92	9.54

A partir del análisis factorial, los resultados del factor 1, sugieren que con hacer el ensayo a 14 o 28 días sería suficiente para poder caracterizar la potencial reactividad sin tener que prolongar los ensayos a 365 días. La mineralogía de los áridos es clave, ya que se manifiesta que la naturaleza mineralógica del material está íntimamente relacionada con el ensayo de expansividad. Los áridos silíceos son los que presentan mayor expansividad, mientras que en los carbonatados es menor. Del análisis se determina que el índice de reactividad  $I_{Qr}$  está también muy relacionado con el comportamiento de los áridos en el ensayo de expansión. El parámetro de procesado, es decir, si el árido procede de

procesos de machaqueo, trituración y molienda, o por el contrario es rodado parece que no tiene tanta importancia a la vista de los resultados.

Analizando el factor 2, se detecta cierta relación del índice de lasjas y de la superficie específica de forma inversa con la granulometría del árido, es decir, que cuando la granulometría del árido es menor, mayor es la superficie específica y el índice de lasjas. Estos parámetros son independientes del resto de variables.

Del análisis del factor 3 se observa que con realizar el ensayo de lixiviación por el método  $\beta$  utilizando las disoluciones R4(NaOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc) y R5(KOH + Ca(OH)<sub>2</sub> sat y exc) para obtener la cantidad de álcalis extraído, es suficiente, ya que todos los ensayos de lixiviación analizados en esta Tesis Doctoral están muy relacionados, salvo el ensayo de lixiviación utilizando el método  $\alpha$  que utiliza como disolución el agua ultrapura. También del análisis se deduce que no hay mucha relación entre los resultados obtenidos por los métodos de lixiviación y los resultados obtenidos en los ensayos de expansión.

Analizando el factor 4, se encuentra que la cantidad de %Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> inicial existente en la composición original del árido, está relacionada con el %Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> lixiviado utilizando el método  $\alpha$  que utiliza agua ultrapura.

A partir del análisis factorial (Figura 4.23) se corrobora que enfrentando los factores del análisis, los áridos cuanto más silíceos, menor índice de reactividad I<sub>QR</sub> tienen, mayor expansión presentan en el ensayo rápido de barras de mortero según UNE 146508 y, a su vez, mayor cantidad de álcalis lixivian.

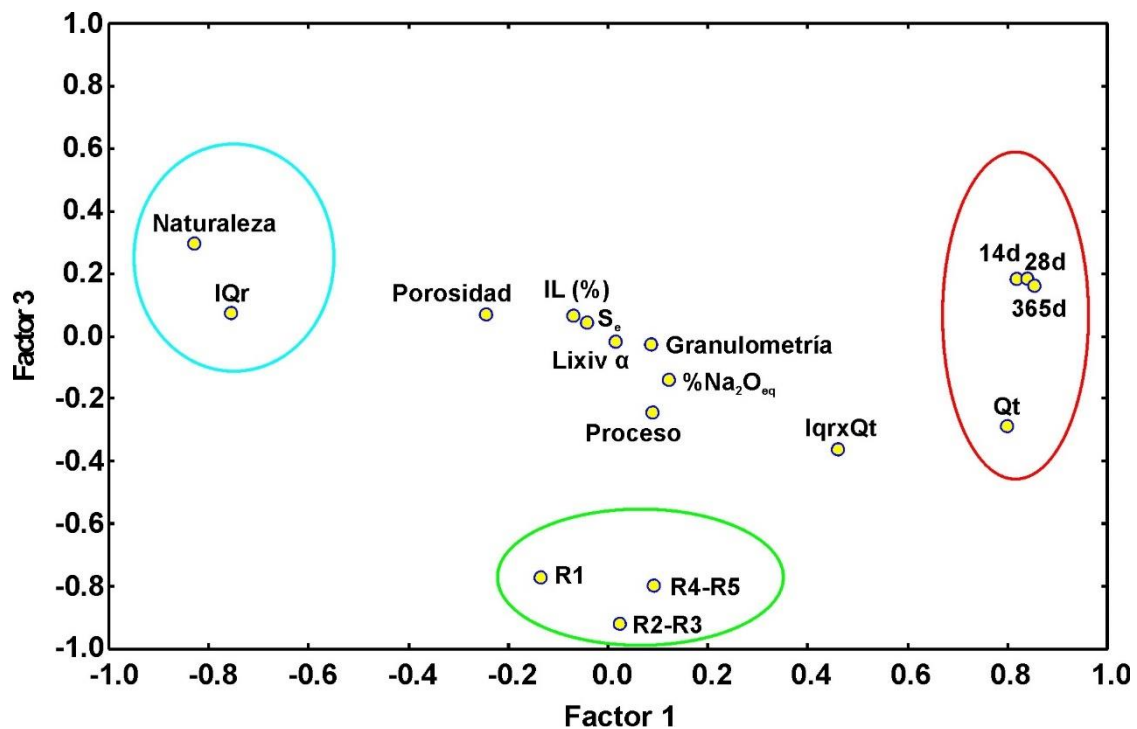


Figura 4.23. Resultados del análisis factorial (Fuente: Elaboración propia)

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSIONES**

### **5.1 Conclusiones**

En este capítulo se exponen las conclusiones derivadas de la Tesis Doctoral a partir de los resultados obtenidos presentados en el capítulo 3 y desarrollados e interpretados en el capítulo 4.

El análisis de la potencial reactividad de los áridos se inició identificando y clasificando petrográficamente los áridos utilizando métodos que se apoyaron principalmente en las observaciones realizadas mediante microscopía óptica de las muestras preparadas y mediante su análisis por tratamiento de imágenes digital.

De forma complementaria se utilizó la difracción de rayos X para identificar fases cristalinas, y fluorescencia de rayos X para determinar la composición química de los áridos y así tener una identificación de gran precisión. Esta fase de estudio se complementó con la clasificación de la recomendación RILEM AAR-1.1 y otros análisis derivados del tratamiento de imágenes para la obtención del índice de potencial reactividad característico de cada árido y de los resultados obtenidos en ensayos rápidos de barras de mortero. La caracterización física se completó con la realización de ensayos de porosidad accesible al agua y determinación del índice de lajas. Para completar la caracterización química se realizaron ensayos de álcalis extraíbles de los áridos en el tiempo.

De los resultados obtenidos e interpretados en esta Tesis Doctoral, se derivan las siguientes conclusiones:

1. Argumentalmente el índice de potencial reactividad característico de cada árido da una relación espacial de la capacidad de aporte de grupos siloxanos a la disolución intersticial, ya que se acepta que las fases son reactivas a partir de las zonas de contacto (estructuras como poros o fisuras, capaces de conectar diferentes puntos entre constituyentes) marcando la relación entre contactos de bordes (porcentaje de fases que comparten fronteras comunes). Del análisis realizado, aquellos áridos con índices de reactividad  $I_{Qr}$  por debajo de 0,55 son clasificados como potencialmente reactivos, teniendo en cuenta así a aquellos áridos considerados de reacción lenta como pudieran ser los áridos de naturaleza granítica o algunos áridos silíceos clasificados por otros métodos como no reactivos o de reacción dudosa, cuando éstos son potencialmente reactivos a largo plazo.
2. En cuanto a la clasificación de la recomendación RILEM AAR-1.1, todos los áridos silíceos estudiados se clasificaron como potencialmente reactivos o con reactividad incierta. También hay varios áridos calcáreos y graníticos que presentaban fases potencialmente reactivas, clasificándose como de reactividad incierta. Estos resultados indicaron que este método de clasificación no es muy preciso ya que solo detecta como no reactivos a los áridos que sólo presentan carbonato cálcico en su composición.
3. Del análisis de resultados, el método recomendado de RILEM AAR-1.1 es un método que dependiendo del petrógrafo que analice los áridos, los resultados pueden variar notablemente. El petrógrafo debe tener conocimientos e información suficiente de las experiencias locales respecto al uso de esos áridos, recomendaciones, especificaciones y actualización de las tendencias que siguen las investigaciones que se vayan publicando respecto a la potencial reactividad de los áridos. Aunque en la aplicación de este método, se recomienda que durante los análisis realizados, el estudio sea realizado por el mismo petrógrafo para unificar criterios y tener un análisis y estudio de mayor precisión en la correlación y comparativa de resultados, de la investigación realizada, se observa necesario completar el estudio realizado aplicando esta recomendación, con otras técnicas de ensayo complementarias para obtener mayor precisión en la clasificación de la potencial reactividad de un árido.
4. El análisis petrográfico inicial mediante microscopía óptica y tratamiento de imágenes es interesante para identificar y cuantificar fases mineralógicas potencialmente reactivas, y para dar una relación espacial de la capacidad de aporte de grupos siloxanos mediante la determinación del  $I_{Qr}$ , pero no es suficiente para clasificar con precisión la potencial reactividad de los áridos teniendo en cuenta las velocidades de reacción.
5. Como los umbrales definidos en los ensayos estandarizados según UNE 146508 o ASTM C1260 no tienen en cuenta el comportamiento que desarrollan algunos áridos considerados de reacción lenta, manteniendo los tiempos de ensayo a

corto plazo, se hace necesaria una revisión de los umbrales de clasificación definidos a corto plazo en los ensayos estandarizados en base al estudio y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos acelerados con barras de mortero prolongados en el tiempo y la correlación de los resultados obtenidos en los propios ensayos estandarizados con los diferentes parámetros que caracterizan a los áridos química y físicamente, aumentando así la precisión en la clasificación de la potencial reactividad de los áridos.

A partir del estudio realizado en esta Tesis Doctoral se propone una calificación de la velocidad de reacción característica de los áridos, definiendo cinco grupos detallados en la Tabla 5.1., a partir de los resultados obtenidos en el ensayo acelerado de barras de mortero a 14 días y a 28 días (UNE 146508).

Cabe mencionar que el ensayo acelerado de barras de mortero podría dar resultados erróneos en aquellos áridos que fuesen muy reactivos como el sílex o el chert con una porosidad abierta elevada, ya que permitiría el almacenamiento de productos de reacción en esos huecos y que por lo tanto la expansión se podría diferir en el tiempo.

**Tabla 5.1.** Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos considerando la expansión a 14 y 28 días (UNE 146508) (Fuente: Elaboración propia)

Clasificación de la reactividad de los áridos	Expansión a 14 días (%)	Expansión a 28 días (%)
<b>No presenta reactividad</b>	<0,08	<0,18
<b>Reactividad lenta</b>	≥0,08 y <0,18	≥0,18 y <0,25
<b>Reactividad moderada</b>	≥0,18 y <0,25	≥0,25 y <0,35
<b>Reactividad rápida</b>	≥0,25 y <0,35	≥0,35 y <0,45
<b>Reactividad muy rápida</b>	≥0,35 y <0,45	≥0,45

- La porosidad abierta tiene una relación directa con la reactividad potencial de los áridos. Sin embargo, la baja porosidad abierta, como en el caso de los áridos graníticos y algunos áridos silíceos, ponen de manifiesto la dificultad de entrada de los grupos OH<sup>-</sup> que provocan la rotura de los puentes siloxánicos del cuarzo deformado, afectando directamente a la cinética de reacción y observando en estos áridos menores velocidades de reacción, reflejadas en las expansiones de las barras de mortero realizadas, por lo que la baja velocidad de reacción que presentan algunos áridos considerados de reacción lenta es debida a la baja porosidad abierta o accesible que poseen.

Por otro lado, la expansión prolongada en el tiempo hasta 365 días permite verificar la evolución de esa expansividad, especialmente para los áridos de reacción lenta. Sin embargo, la extensión de estas pruebas no se contempla a nivel normativo, ya que no sería factible esperar este tiempo en la gran mayoría de las obras de hormigón.

La relación entre el porcentaje de cuarzo potencialmente reactivo total en un árido y la expansión extendida a 365 días permite clasificar los áridos reactivos, tanto los de reacción lenta como los clasificados con el método de barras de mortero acelerado como potencialmente reactivos. El cuarzo reactivo total de un árido ( $I_{QR} \cdot Q_t$ ) se calcula multiplicando el índice de reactividad del cuarzo por la cantidad total de cuarzo en el árido del hormigón. De acuerdo a los resultados obtenidos en esta Tesis, se propone la siguiente clasificación de áridos detallada

en la Tabla 5.2., haciendo uso del análisis petrográfico por microscopía óptica con luz polarizada, el tratamiento de imágenes y el ensayo acelerado de barras de mortero a 14 días y a 28 días (UNE 146508).

**Tabla 5.2.** Propuesta de clasificación de la reactividad de los áridos cumpliéndose simultáneamente dos condiciones (Fuente: Elaboración propia)

Clasificación de la reactividad de los áridos	$I_{Q_r} \cdot Q_t$ (%)	Expansión (%)
Árido no reactivo	$\leq 5$	<0,20 (a 28 días)
Árido de reacción lenta	$>5$ y $\leq 30$	>0,10 (a 14 días)
Árido de reacción rápida	$>30$	>0,20 (a 28 días)
Árido con efecto pésimo	$>60$	<0,20 (a 28 días)

*Nota:* Si una de las dos condiciones no se cumple en algún árido estudiado, prevalece el porcentaje total de áridos reactivos ( $I_{Q_r} \cdot Q_t$ ) para determinar su clasificación definitiva.

7. La granulometría de los áridos que forman parte de la composición de un hormigón está determinada por sus parámetros de diseño. Presentan mayor superficie específica de intercambio iónico aquellos áridos que poseen mayor índice de lajas, ya que a igual volumen de un fragmento, geometrías más lajosas y alargadas presentarán mayores superficies específicas de interacción iónica con la fase líquida de un determinado hormigón.

8. Con los métodos de ensayo de lixiviación de álcalis se determina el % de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  y se puede estimar la cantidad máxima de álcalis que los áridos pueden aportar en un determinado hormigón.

El método  $\alpha$ , en el que se emplea como disolución de contacto agua ultrapura, se lixivia una cantidad de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  muy baja y no sirve para discriminar bien entre el álcalis liberado por los diferentes tipos de áridos. Esto puede ser debido a la estabilidad estructural de los compuestos mineralógicos de los áridos, que requieren ambientes más agresivos o un mayor tiempo de exposición para extraer todos los álcalis potencialmente lixiviables.

De los métodos estudiados, aquellos que presentan mayor eficiencia de extracción iónica son los que utilizan disoluciones saturadas en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y que simulan la fase líquida de los hormigones, en este caso las disoluciones R4 [0,7N NaOH +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat y exc] y R5 [0,7N KOH +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat y exc]. Estos métodos son más rápidos y económicos para evaluar la extracción de álcalis de los áridos, que es uno de los componentes más importantes del hormigón y que proporciona estabilidad estructural y menores costes de fabricación al hormigón. De los resultados obtenidos, los áridos silíceos son aquellos que aportan mayor cantidad de álcalis con respecto a otro tipo de áridos, y los áridos de naturaleza calcárea son aquellos que aportan menos. Observando las extracciones de álcalis obtenidas mediante la aplicación de todos los métodos de ensayo, se observa que en los áridos silíceos se produce una lixiviación más acusada presentando valores mayores a  $0,3\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . En los áridos calcílicos y dolomíticos se lixivia una menor cantidad de álcalis por los diferentes métodos, y siempre con valores de álcalis extraídos por debajo de  $0,3\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ .

Considerando el análisis petrográfico obtenido por microscopía óptica y la identificación de estructuras cristalinas por difracción de rayos X de aquellos áridos silíceos en los que se lixivia un porcentaje mayor del 0,3%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , se observa que estos contienen en su mayoría feldespato potásico, feldespato calcosódico y mica tipo moscovita como fases mineralógicas minoritarias.

Hay que tener en cuenta que únicamente la superficie específica del árido está en contacto con la fase líquida de los hormigones, por lo que solo interaccionan con el entorno en la interfase árido-fase líquida aquellos iones que se encuentren en esa zona. También influye si el árido procede de depósitos de cantos rodados, ya que su superficie específica de contacto está parcialmente alterada habiendo sufrido procesos de intercambio iónico, por lo que estos áridos, aportarán menor cantidad de iones alcalinos a la fase líquida de los hormigones. Los áridos procedentes de procesos de machaqueo, trituración y molienda necesarios para reducir y homogeneizar la granulometría deseada de diseño, aportarán mayor cantidad de iones alcalinos al presentar superficies de contacto con la fase líquida de los hormigones sin intercambio iónico alcalino previo con otros medios.

9. Los áridos silíceos, triturados y porosos son los que presentan mayor lixiviación de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . Asimismo, como era de esperar, cuando el árido presenta en origen una mayor cantidad de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , se produce una lixiviación mayor de álcalis, siendo importante su caracterización mineralógica previa.

Los áridos silíceos y el árido basáltico, a parte de contener fases mineralógicas alcalinas en su composición en mayores porcentajes que otros tipos de áridos, presentan unos porcentajes de porosidad accesible a las disoluciones que facilitan el intercambio iónico de superficie de contacto a disolución. Los áridos graníticos tienen un comportamiento particular, ya que presentan baja porosidad accesible a las disoluciones intersticiales, pero su potencial reactividad se la aporta la presencia de mayores porcentajes de fases mineralógicas alcalinas, y fases silíceas con su estructura cristalina deformada y, por tanto, inestable como el cuarzo, que son las que aportarán los iones potencialmente reactivos a las disoluciones.

10. De los resultados obtenidos en el análisis factorial, aplicado para observar la correlación y discriminación de características y ensayos relacionados con la clasificación de la potencial reactividad de los áridos españoles estudiados en esta Tesis Doctoral, se corrobora que los áridos cuanto más silíceos, menor índice de reactividad  $I_{Qr}$  tienen, mayor expansión presentan en el ensayo rápido de barras de mortero según UNE 146508 y a su vez, mayor cantidad de álcalis lixivian.

## **5.2 Trabajo futuro**

Como plan de trabajo futuro se propone ampliar los trabajos realizados con áridos de la Península Ibérica en esta Tesis Doctoral, completando el estudio con áridos de otras zonas geográficas diferentes y áridos de composiciones mineralógicas distintas a las estudiadas.

De forma complementaria, se propone la realización de estudios interlaboratorios de colaboración para evaluar el desempeño de los métodos de análisis teniendo en cuenta las nuevas clasificaciones de potencial reactividad propuestas en esta Tesis Doctoral, comparando y analizando por métodos estadísticos la variabilidad de los resultados obtenidos entre los diversos laboratorios colaboradores.

Además como complemento de los estudios realizados en esta Tesis Doctoral, se propone analizar la potencial reactividad y la influencia en las reacciones expansivas de las inclusiones silíceas y presencia de fases arcillosas en áridos carbonatados que teóricamente pueden ser clasificados como no reactivos.

# CAPÍTULO 6

## REFERENCIAS

### 6.1 Capítulo 1 Estado del conocimiento

AASHTO T 303. (2000). Accelerated Detection of Potentially Deleterious Expansion of Mortar Bars Due to Alkali-Silica Reaction. Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing: Part II-Tests. American Association of State Highway and Transportation Officials.

AASHTO. (2000). Alkali Silica Reactivity-Transition Plan for AASHTO. AASHTO Innovative Technologies. American Association of State Highway and Transportation Officials.

Abdun-Nur, E. (1961). Fly ash in concrete an evaluation. Bulletin No. 284, Highway research board. National Research Council. Washington, DC, USA.

ACI 211.1. (1997). Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete. American Concrete Institute. Farmington Hills, Michigan, USA.

ACI 211.4R. (1993). Guide for Selecting Proportions for High-Strength Concrete with Portland Cement and Fly Ash. American Concrete Institute. Farmington Hills, Michigan, USA.

ACI 232.2R. (1996). Use of Fly Ash in Concrete. American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, USA.

ACI 233R. (1995). Ground Granulated Blast Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete. American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, USA.

ACI 234R. (1996). Guide for the Use of Silica Fume in Concrete. American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, USA.

ACI Committee 201. (2001). Guide to Durable Concrete (ACI 201.2R-01). American Concrete Institute. Farmington, Hills, Michigan, USA.

ACI Committee 221. (2008). State of the Art Report on Alkali-Aggregate Reactivity, ACI221.1R-98. American Concrete Institute. Farmington Hills, Michigan, USA. 1998 reapproved.

ACI. (1991). Manual of Concrete Practice. Parte 1. Guide to Durable Concrete. ACI 201.2R-77, 201.2R-1, 210.2R-37. American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, USA.

AENOR (1997). UNE-EN 932-3. Procedimiento y terminología para la descripción petrográfica de áridos. AENOR.

AENOR (1999). UNE 146507-1:1999 EX. Ensayos de áridos. Determinación de la reactividad potencial de los áridos. Método químico. Parte 1: Determinación de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato. AENOR.

AENOR (1999). UNE 146508:1999 EX. Ensayo de áridos. Determinación de la reactividad potencial álcali-sílice y álcali-silicato de los áridos. Método acelerado en probetas de mortero. AENOR.

AENOR (1999). UNE 146509:1999 EX. Determinación de la reactividad potencial de los áridos con los alcalinos. Método de los prismas de hormigón. AENOR.

AENOR (2018). UNE 146508. Ensayo de áridos. Determinación de la reactividad potencial álcali-sílice y álcali-silicato de los áridos. Método acelerado en probetas de mortero. AENOR.

AENOR (2018). UNE 146509. Determinación de la reactividad potencial de los áridos con los alcalinos. Método de los prismas de hormigón. AENOR.

AENOR (2018). UNE 146512. Ensayos de áridos. Determinación de la reactividad potencial de los áridos. Método químico. Determinación de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato. AENOR.

AENOR (2018). UNE 146513. Ensayos de áridos. Determinación de la reactividad potencial de los áridos. Método químico. Determinación de la reactividad álcali-carbonato. AENOR.

AFNOR (2000). FD P18-542 Granulats-Critères de qualification des granulats naturels pour béton hydraulique vis-à-vis de l'alcali-réaction. AFNOR Editions.

AFNOR. NF P 18-585. (1990). Granulats - Stabilité dimensionnelle en milieu alcalin-Essai sur mortier. AFNOR Editions.

American Coal Ash Association. (1992). 1991 Coal Combustion Byproduct-Production and Use. American Coal Ash Association. Washington, D.C., USA

Asgeirsson, H. (1986). Silica fume in cement and silane for counteracting of alkali-silica reactions in Iceland. Cement and Concrete Research, 16(3), pp.423-428.

ASTM C 1260. (2007). Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 1293. (1995). Standard Test Method for Concrete Aggregates by Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 227. (1997). Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregates Combinations (Mortar-Bar Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 289. (1997). Standard Test Method for Potential Alkali Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 289. (1997). Standard Test Method for Potential Alkali Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 342. (1997). Standard Test Method for Potential Volume Change of Cement-Aggregate Combinations (Withdrawn 2001), ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 595. (1998). Standard Specification for Blended Hydraulic Cements. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 618. (1998). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 856. (2014). Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C 989. (1997). Ground Granulated Blast Furnace Slag for Use in Concrete and Mortar. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C1567-13. (2013) Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C227. (2003). Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement Aggregate Combinations (Mortar Bar Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C294. (2012). Standard Descriptive Nomenclature for constituents of Concrete Aggregates. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C295/C295M-12. (2012). Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C9-P214. (1990). Standard test method for potential alkali reactivity of cement-aggregate combinations (accelerated method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

Bailey, S., Bell, R., Peng, C. (1958). Plastic deformation of quartz in nature. Bulletin of the Geological Society of America, 69, pp. 1443-1466.

Barringer, W.L. (2000). Application of accelerated mortar bar tests to New Mexico aggregates. Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, Quebec City, Centre de Recherche Interuniversitaire sur le Béton (CRIB) (Laval and Sherbrooke Universities). Département de génie civil, Université Laval, Quebec, pp. 563-572.

Basu, A., Young, S., Suttner, L., James, W., Mack, G. (1975). Reevaluation of the undulatory extinction and polycrystallinity in detrital quartz for provenance interpretation. Journal of Sedimentary Petrology, 45, pp. 873-882.

Bennett, I., Vivian, H. (1955). Studies in cement aggregate reaction XXII. The effect of fine ground opaline material on mortar expansion. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 6, pp. 88-93.

Bera, M., Mangialardi, T., Paolini, A. (1994). Application of the NaOH bath test method for assessing the effectiveness of mineral admixtures against reaction of alkali with artificial siliceous aggregate. Cement and Concrete Composites, 16, pp. 207-218.

Bérubé, M., Dorion, J., Rivest, M. (2000). Distribution of alkalis in concrete structures affected by ASR, contribution by aggregates. Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec, Canada, pp. 139-148.

Bérubé, M., Dorion, J., Vezina, D. (2000). Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali-silica reactivity. Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, Canada, pp. 149-158.

Bérubé, M., Duchesne, J., Chouinard, D. (1995). Evaluating the effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to alkali-silica reactivity. ASTM International. Cement, Concrete and Aggregates, 17(1), 26-34.

Bérubé, M., Duchesne, J., Dorion, J., Rivest, M. (2004). A reply to the discussion by Mingshu Tang of the paper “Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity”, *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 903-904.

Berubé, M., Duchesne, J., Dorion, J., Rivest, M. (2004). Reply to the discussion by C. Shi of the paper “Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity”. *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 897-899.

Bérubé, M., Duchesnea, J., Doriona, J., Rivest, M. (2002a). Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 1215-1227.

Bérubé, M., Frenette, J., Rivest, M., Vezina, D. (2002c). Measurement of the alkali content of concrete using hot-water extraction. *ASTM International. Cement, Concrete and Aggregates*, 24, N° 1, pp. 28-36.

Blatt, H. (1967). Original characteristics of clastic quartz grains. *Society for Sedimentary Geology. Journal of Sedimentary Research*, 37, pp. 401-424.

Blatt, H., and Christie, J. (1963). U.E. in quartz of igneous and metamorphic rocks and its significance in provenance studies in sedimentary rocks. *Society for Sedimentary Geology. Journal of Sedimentary Research*, 33, pp 559-579.

Bleszynski, R., Thomas, M. (1998). Microstructural studies of alkali silica reaction in fly ash concrete immersed in alkali solutions. *Advanced Cement Based Materials*, 7, pp. 66-78.

Bleszynski, R., Thomas, M. (2000). The efficacy of ternary cementitious systems for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete. *Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Quebec, Canada, pp. 583-592.

BOE. (2008). Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural (EHE-08). «BOE» núm. 203, de 22 de agosto de 2008. Ministerio de la Presidencia.

BOE. (2016). Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16). «BOE» núm. 153, de 25 de junio de 2016, pp. 45755-45824. Ministerio de la Presidencia.

BOE. (2021). Real Decreto 470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural. «BOE» núm. 190, de 10 de agosto de 2021. Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática.

Bolt, G. (1957). Determination of the charge density of silica sols. *Journal of Physical Chemistry*, 61, pp. 1166-1169.

Brandt, M., Oberholster, R. (1983). Study of tygerberg formation aggregate for potential alkali-reactivity: implications of test methods and applications of the findings in practice. Report No. 580, National Building Research Institute of the Council for Scientific and Industrial Research. Pretoria: CSIR Research.

Broekmans, M. (2004). Structural properties of quartz and their potential role for ASR. *Materials Characterization*, 53, pp. 129-140.

Brown, L. (1955). Some Observations on the Mechanics of Alkali-Aggregate Reaction. ASTM Bulletin No. 205. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

BS 812-123. (1999). Testing Aggregates—Method for Determination of Alkali-Silica Reactivity, Concrete Prism Method. British Standards Institution, London.

Bulteel, D., Garcia-Diaz, E., Vernet, C., Zanni, H. (2002). Alkali-silica reaction: a method to quantify the reaction degree. *Cement Concrete and Research*, 32, pp. 1199-1206.

Bustillo, M., Calvo, J., Fueyo, L. (2001). Rocas industriales. Tipología, aplicaciones en la construcción y empresas del sector. Editorial rocas y minerales.

Carles-Gibergues, A., Cyr, M., Moisson, M. y Ringot, E. (2008). A simple way to mitigate alkali-silica reaction. *Materials and Structures*, 41, pp.73-83.

Carrasquillo, R., Farbiaz, J. (1989). Alkali-aggregate reaction in concrete containing fly ash: Final report. Research Report 450-3F. Center for Transportation Research, University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA

Chatterji, S. (1978). An accelerated method for the detection of alkali aggregate reactivities of aggregates. *Cement Concrete and Research*, 8(5), pp. 647-650.

Chatterji, S. (1979). The role of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction. *Cement Concrete and Research*, 9(2). pp 185-188.

Chatterji, S. (1989a). A critical review of a recent Danish literature on alkali-silica reaction. Proceedings 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction. pp 37-42. Kyoto. Japan.

Chatterji, S. (1989b). Mechanisms of Alkali-Silica Reaction an Expansion. Proceedings 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, pp. 101-105. Kyoto. Japan.

Chatterji, S., Jensen, A., Thaulow, N., Christensen, P. (1986). Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which  $\text{NaCl}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  affect the reaction. *Cement Concrete and Research*, 16, pp. 246-254.

Chatterji, S., Kawamura, M. (1992). Electrical double layer ion transport and reaction in hardened cement paste. *Cement Concrete and Research*, 22(5), pp. 774-782.

Chatterji, S., Thaulow, N. (2000). Some fundamental aspects of alkali-silica reaction. *Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Quebec, Canada, pp 21-29.

Chatterji, S., Thaulow, N., and Jensen, A. (1987). Studies of alkali-silica reaction. Part 4: Effect of different alkali salt solutions on expansion. *Cement Concrete and Research*, 17(5), pp. 777-783.

Chatterji, S., Thaulow, N., Jensen, A. (1989). Studies of alkali-silica reaction. part 5. Verification of a newly proposed reaction mechanism, *Cement Concrete and Research*, 19, pp. 177-183.

Chatterji, S., Thaulow, N., Jensen, A. y Christensen, P. (1986). Mechanism of accelerating effects of NaCl and Ca(OH)<sub>2</sub> on alkali-silica reaction". *Proceedings 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Ottawa, pp. 115-119.

Chatterji, S., Thaulow, N., y Jensen, A. (1987). Studies of alkali-silica reaction. Part 4: Effect of different alkali salt solutions on expansion. *Cement Concrete and Research*, 17(5), pp 777-783.

Chrest, A., Brown, R., Breeze, P., Clarke, J., D'arcy, T., Durning, T., Eddy, D., Gami, S., Iverson, P., Magnasio, C., Meinheit, D., Nadeau, F., Peterson, C., Rear, K., Schupack, M., Walker, H. (1994). Alkali-aggregate reactivity: a summary. *PCI Journal*, 39, pp. 26-35.

Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Comité Español de Grandes Presas. (1994). *Reacción Álcali-Árido en Presas de Hormigón. Ideas Generales y Recomendaciones*. Monografías 17, 112 pp.

Conolly, J. (1965). The occurrence of polycrystallinity and undulatory extinction in quartz in sandstones. *Journal of Sedimentary Petrology*, 35, pp 116-135.

Conrow, A. (1952). Studies of abnormal expansion of Portland cement concrete. *Proceedings-American Society for Testing Materials*, 52, pp 1205-1227.

Constantiner, D., Diamond, S. (2003). Alkali release from feldspars into pore solutions. *Cement Concrete and Research*, 33(4), pp. 549-554.

Criaud, A., Vernet, C., and Defosse, C. (1992b). A rapid test for detecting the reactivity of aggregates: The microbar method. *9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, London, England, pp. 201-209.

Criaud, A., Vernet, C., Defosse, C. (1990). The microbar method, an accelerated expansion test for evaluating aggregates. *Assessment of Canadian aggregates, Canadian developments in testing concrete aggregates for alkali-aggregates reactivity*. Ministry of Transportation of Ontario. Report EM-92, pp. 201-214.

Criaud, A., Vernet, C., Defosse, C. (1992a). Evaluation of the effectiveness of mineral admixtures: A quick mortar bar test at 150°C. 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, London, England, pp. 192-200.

CSA A23.1. (2000). Concrete Materials and Methods of Concrete Construction. Canadian Standards Association, CSA International, Toronto, Ontario, Canada.

CSA A23.2-14A. (2000). Potential Expansivity of Aggregates (Procedure for Length Change due to Alkali Aggregate Reaction in Concrete Prisms). Canadian Standards Association. CSA International, Toronto, Ontario, Canada.

CSA A23.2-25A. (2014). Test Method for Detection of Alkali Silica Reactive Aggregate by Accelerated Expansion of Mortar Bars. Canadian Standards Association. CSA International, Toronto, Ontario, Canada.

CSA A23.2-27A. (2014) Standard Practice to Identify Degree of Alkali Reactivity of Aggregates and to Identify Measures to Avoid Deleterious Expansion in Concrete, Canadian Standards Association. CSA International, Toronto, Ontario, Canada.

CSA A23.2-28A. (2004). Standar Practice for Laboratory Testing to Demonstrate the Effectiveness of Supplementary Cementing Materials and Lithium-Based Admixtures to Prevent Alkali-Silica Reaction in Concrete. Canadian Standards Association. CSA International, Toronto, Ontario, Canada.

CSA. (2004) Standard Practice to Identify Degree of Alkali-Aggregate Reactivity of Aggregates and to Identify Measures to Avoid Deleterious Expansion in Concrete, CSA A23.2- 27A, Canadian Standards Association, Toronto, Ontario.

Dana J. (1863). Manual of geology. Theodore Bliss and Co.

Davies, G., Oberholster, R. (1989). The effect of different outdoor exposure conditions on the expansion due to alkali silica reaction. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp. 623-628.

Davis, G., Oberholster, R. (1987). Use of the NRMI accelerated test to evaluate the effectiveness of mineral admixtures in preventing the alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research, 16(2), pp. 97-107.

De Hills, S., Corvalan, J. (1964). Undulatory Extinction in Quartz Grains of Some Chilean Granitic Rocks of Different Ages. Geological Society American Bulletin, 75, pp. 363-366.

Deng, M., Tang, M. (1992). Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks. Cement and Concrete Research, 23, pp. 1397-1408.

Diamond, S. (1975). Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms: 1. Alkalies in Cements and in Concrete Pore Solutions, Cement and Concrete Research, 5(4), pp. 329-346.

Diamond, S. (1976). Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms: 2. Reactive Aggregates, *Cement and Concrete Research*, 6, (4), pp. 549-560.

Diamond, S. (1981). Effect of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes. *Cem. Concr. Res.*, 11(3). Pp. 383-394.

Diamond, S. (1983). Alkali reactions in concrete: Pore solutions effects. Proceedings of the 6th International Conference on Alkalies in Concrete, Copenhagen, Denmark, pp. 155-166.

Diamond, S. (1989). ASR-another look at mechanisms. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp 83-94.

Diamond, S. (1998). Alkali Silica Reactions—Some Paradoxes. *Cement and Concrete Composites*, 19(5/6) (Special Issue on Alkali Silica Reaction), pp. 391-401.

Diamond, S. (2000). Chemistry and other characteristics of ASR gels. Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, Canada, pp. 31-40.

Diamond, S., Penko, M. (1992). Alkali silica reaction processes: The conversion of cement alkalis to alkali hydroxide. International Symposium on Durability of Concrete, ACI SP-131. Detroit, pp. 153-169.

Divet, L., Ramdriambololona, R. (1998). Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase. *Cement and Concrete Research*, 28(3), pp. 357-363.

Dolar-Mantuani, L. (1981) Undulatory extinction in quartz used for identifying potentially reactive rocks. Proceedings of Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, 252/36, Cape Town, South Africa.

Einarsdóttir, S., Wigum, B. (2008). Alkali aggregate reaction in Iceland-New test Methods. Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete, Trondheim, Norway, pp. 319-328.

Fernández, M. (1996). Hormigón. 4<sup>o</sup> ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Madrid.

Folliard, K., Thomas, M., Kurtis, K. (2002). Guideline for the use of lithium to mitigate or prevent ASR. FHWA-RD-03-047. Federal Highway Administration, Georgetown Pike, Virginia.

Fournier, B., Bérubé, M.A. (1993). Recent applications of a modified gel pat test to determine the potential alkali-silica reactivity of carbonate aggregates. *Cement and Concrete Composites*, 15, pp. 49-73.

Fournier, B., Bréubé, M.A., and Bergaron, G.A. (1991). A rapid autoclave mortar bar method to determine the potential alkali silica reactivity of St. Lawrence Lowlands carbonate aggregates. *Cement, Concrete and Aggregates*, 13(1), pp. 58-71.

French, W. (1992). Comparison of the canadian and british standard concrete prism test and the effect of reduced permeability on test results. *Proceeding of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, London, England, pp. 347-352

G. Neto, D. (2014). Influence of Granitic Aggregates from Northeast Brazil on the Alkali-aggregate Reaction. *Materials Research*, 17(1), pp. 51-58.

Garcia-Diaz, E., Riche, J., Bulteel, D., Vernet, C. (2006). Mechanism of damage for the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 395-400.

Gaspar Tebar, D. (1995). Durabilidad del hormigón: Ataque por sulfatos. Características y durabilidad de conglomerantes hidráulicos. XIII Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO-95. IETCC, CSIC, Madrid.

Gilliot, J. y Swenson, E. (1969). Mechanism of the alcali-carbonate rock reaction. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 2, pp. 7-23.

Gillott, J., Rogers C. (1994). Alkali-aggregate reaction and internal release of alkalis. *Magazine of Concrete Research*, 46(167), pp. 99-112.

Glasser, F. (1992). Chemistry of the Alkali-Aggregate Reaction. in: R. N. Swamy (ed.), *The Alkali Silica Reaction in Concrete*, Blackie and Son Ltd., Glasgow, United Kingdom, pp. 2-28.

Glasser, L. (1979). Osmotic pressure and the swelling of gels, *Cement and Concrete Research*, 9, pp. 515-517.

Glasser, L., (1979). Osmotic pressure and the swelling of gels. *Cement and Concrete Research*, 9(4), pp. 515-517.

Glasser, L., Kataoka, N. (1981). The chemistry of alkali aggregate. *Cement and Concrete Research*, 11(1), pp 1-9.

Glasser, L., Kataoka, N. (1982). On the role of calcium in the alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 12(3), pp. 321-331.

Glauz, D., Roberts, D., Jain, V., Moussavi, H., Llewellyn, R., Lenz, B. (1996). Evaluate the Use of Mineral Admixtures in Concrete to Mitigate Alkali-Silica Reactivity. Report FHWA/CA/OR-97-01, Office of Materials Engineering and Testing Services, California Department of Transportation.

Grattan-Bellew P., Beaudouin J. (1980). Effect of phlogopite mica on alkali-aggregate expansion in concrete. *Cement and Concrete Research*, 10(6), pp. 789-797.

Grattan-Bellew, P. (1983). Preventive measures to counteract expansion of concrete containing alkali-reactive aggregates. *Durability of Building Materials* (1), pp. 363-376.

Grattan-Bellew, P. (1986). Is high undulatory extinction in quartz indicative of alkali-expansivity of granitic aggregates? In: Grattan-Bellew, P.E. (Editor), *Proceedings of the 7th International Conference on Concrete Alkali-Aggregate Reaction*. Ottawa, Canada. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, pp. 434-439.

Grattan-Bellew, P. (1989). Test methods and criteria for evaluating the potential reactivity of aggregates. *Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Kyoto, Japan, pp. 279-294.

Grattan-Bellew, P. (1997). A critical review of ultra-accelerated tests for alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Composites*, 19, pp. 403-414.

Grosbois, M., Fontaine, E. (2000). Evaluation of the Potential Alkali Reactivity of Concrete Aggregates: Performance of Testing Methods and a Producer's Point of View. *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali Aggregate Reaction*, Québec, Canada, pp. 267-276.

Guédon-Dubied, J., Cadoret, G., Durieux, V., Martineau, F., Fasseu, P., Van Overbecke, V. (2000) Study on Tournai limestone in Atoing Cimescaut Quarry. Petrological, chemical and alkali reactivity approach. *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali Aggregate Reaction*, Québec, Canada, pp. 335-344.

Hanna, W. (1947). Unfavorable chemical reaction of aggregates in concrete and a suggestive corrective. *Proceeding ASTM*, 47.

Hansen, W.C. (1944). Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction proceeds in concrete. *Journal of the American Concrete Institute*, 15(3), pp. 213-227.

Hearne, T., Cowsert, J., Cordle, V. (1992). Monitoring mortar bar alkaliaggregate reactivity. *Transportation Research Record*, 1362, pp. 44-50. Transportation Research Board, National Research Council, Washington, DC, USA.

Heinz, D., Ludwig, U. (1986). Mechanism of subsequent Ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment. *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*. Rio de Janeiro, Brazil., pp. 189-194.

Helster, J., Smith, O. (1953). Alkali-aggregate phase of chemical reactivity in concrete. *Highway Research Board Proceedings* 32, pp. 306-312. Highway Research Board, Washington, DC, USA.

Henry, R. (1985). *Cement and Concrete Terminology*. Reported ACI. Detroit, Committee 116.

Hobbs, D. (1988). Alkali-silica reaction in concrete. Ed. Thomas Telford, London (England).

Hooton, R., Rogers, C. (1989). Evaluation of rapid test methods for detecting alkali reactive aggregates. Proceedings 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp. 439-444.

Hossain, M., Zubery, M. (1995). An evaluation of the SHRP alkali-silica reactivity (ASR) test. Report No. KS U-EES-270, Kansas Department of Transportation.

Hou, X., Kirkpatrick, R., Struble, L., Monteiro, P. (2005). Structural investigation of alkali silicate gels. Journal of the American Ceramic Society, 88, pp. 943-949.

Hou, X., Struble, L., Kirkpatrick, R. (2004). Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. Cement and Concrete Research, 34, pp. 1683-1696.

Jensen, V. (2012). Reclassification of alkali aggregate reaction, Proceeding of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Austin, Texas, USA.

Jones, F., Tarleton, R. (1958). Recommended test procedures, Part IV: Alkali-aggregate reaction. Experience with some forms of rapid and accelerated tests for alkali-aggregate reactivity. Research Paper No. 25, pp. 18-21. DSIR National Building Studies, London.

Kammer, H., Carlson, R., (1941). Investigation of Causes of Delayed Expansion of Concrete in Buck Hydroelectric Plant. ACI JOURNAL, Proceedings 37 (6), pp. 665-671.

Katayama, T. (1998). Petrographic diagnosis of alkali-aggregate reaction in concrete based on quantitative EPMA analysis. Proceedings of Recent Advances in Concrete Technology: the 4th CANMET/ACI/JCI International Conference, American Concrete Institute, Tokushima, Japan, pp. 539-560.

Katayama, T. (2012). ASR gels and their crystalline phases in concrete-universal products in alkali-silica, alkali-silicate and alkali-carbonate reactions. Proceeding of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Austin, Texas, USA.

Kawamura, M., Arano, N., Juni. M. (2008). Transformation of the U phase into ettringite in reactive aggregate-containing mortars immersed in NaCl solution. XIII International Conference Alkali Aggregate of concrete. Thondheim. Norway.

Kawamura, M., Arano, N., Katafuta, K. (2000). ASR gel composition, secondary ettringite formation and expansion of mortars immersed in NaCl solution. Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, Canada. pp. 199-208.

Kawamura, M., Iwahori, K. (2004). ASR gel composition and expansive pressure in mortars under restraint. Cement and Concrete Composites, 26, pp. 47-56.

Kawamura, M., Koike, M., Nakano, K. (1989). Release of alkalis from reactive andesitic aggregates and fly ashes into pore solution in mortars. Proceedings 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp. 271– 278.

Kilgour, C.L. (1988). Composition and properties of Indiana fly ashes. Doctoral Thesis, Purdue University, Indiana.

Kim, T., Olek, J., Jeong, H (2015). Alkali-silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. Cement and Concrete Research, 71, pp. 36–45.

Kim, T., Olek, J. (2014a). Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction. Part I. Experiments, Journal of the American Ceramic Society, 97, pp. 2195–2203.

Kim, T., Olek, J. (2014b) Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction. Part II. A thermodynamic model, Journal of the American Ceramic Society, pp. 2204–2212.

Klein, C., Hurlbut, C. (1997). Manual de mineralogía. Editorial Reverté, S.A.

Knudsen, T. (1987) Continuous, quick chemical method for the characterization of the alkali-silica reactivity of aggregates. Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, Canada, pp.289-293.

Knudsen, T., Thaulow, N. (1975). Quantitative microanalyses of alkali silica gel in concrete. Cement and Concrete Research, 5(5), pp. 443-454.

Kodama, K., Nishino, T. (1986). Observation around the cracked region due to alkali-aggregate reaction by analytical electron microscope. Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, Canada, pp. 398–402.

Larive, C., Laplaud, A., Coussy, O. (2000). The role of water in alkali-silica reaction. Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, Canada, pp. 61-69.

LCPC (1994). Recommandations provisoires pour la prevention des desordres dus l'alcali-reaction. Ministere de L'équipement, du Logement, des Transport et de la Mer. LCPC, Paris (France).

LCPC. (1993). Essai de granulats, de détermination des alcalins solubles dans l'eau de chaux. Méthode d'essai no. 37. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Ministère de l'Équipement, du Logement, des Transport et de la Mer. France.

LCPC. (1994). Recommandations pour la prevention des desordres dus l'alcali-reaction. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Ministère de l'Équipement, du Logement, des Transport et de la Mer. France.

- Leemann, A., Saout, G., Winnefeld, F., Rentsch D., Lothenbach, B. (2011). Alkali-silica reaction: the influence of calcium on silica dissolution and the formation of reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, pp. 1243-1249.
- Locati, F., Marfil, S., Baldo, E., Pedro Maiza, P. (2010). Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> release from potassic and calcic-sodic feldspars into alkaline solutions. *Cement and Concrete Research*, 40, pp. 1189-1196.
- Longet, P., Burglen, L. Zelwar, A. (1973). The Liquid Phase of Hydrated Cement. *Revista Materiales de Construcción*, 676, pp. 35-41. IETCC, CSIC, Madrid.
- Lu, D., Fournier, B., Grattan-Bellew, P.E., Xu, Z., Tang, M. (2008). Development of a universal accelerated test for alkali-silica and alkali-carbonate reactivity of concrete aggregates. *Materials and Structures*, 41, pp.235-246.
- Lu, D., Zhou, X., Xu, Z., Lan, X., Mingshu Tang, M., Fournier, B. (2006). Evaluation of laboratory test method for determining the potential alkali contribution from aggregate and the ASR safety of the Three-Gorges dam concrete. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 1157-1165.
- Luaces, C., Carretón, M., Maceda, M. (2015). Situación económica del sector de los áridos en 2015. IV Congreso Nacional de Áridos, Madrid.
- Marks, V. (1994). Characteristics of Iowa fine aggregate. Report, No. MLR-92-6, Iowa Department of Transportation.
- Martín, A., Gadea, J, Campos P., Calderón V., García Calleja M., Rodríguez A. (2010). Evaluación de la reactividad árido-álcali en diversos áridos silicatados. Alternativas para minimizar esta reacción. *Estudios Geológicos*, 66(1), pp. 99-103.
- Martínez-Nistal, A. (1993). Discriminación, Cuantificación y Cartografiado de Componentes Petrográficos mediante Proceso Digital de Multi-Imágenes Microscópicas. (Tesis doctoral), Universidad de Oviedo.
- Mather, B. (1948). Petrographic Identification of Reactive Constituents in Concrete Aggregates. *Proceedings, ASTM International, West Conshohocken, Philadelphia, USA*, 48, pp. 1120-1125.
- Mather, B. (1999). How to make concrete that will not suffer deleterious alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1277-1280.
- Mather, C. (1966). Petrographic examination. Hardened Concrete. *Symposium on Significance of Properties of Concrete and Concrete Making Materials, American Society for Testing and Materials*, pp. 125-143.
- McGowan, J., Vivian, H. (1952). Studies in cement-aggregate reaction: Correlation between crack development and expansion of mortar. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3, pp 228-232.

- McKeen, R., Lenke, L., Pallachulla, K. (1998). Mitigation of Alkali Silica Reactivity in New Mexico. Materials Research Center, ATR Institute, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico.
- Mehta, P. (1986). Concrete. Structure, properties and materials. Ed. Prentice-Halls, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Mehta, P., Monteiro, P. (1992). Concrete: Structure, Properties and Materials. (2nd Ed.). Prentice Hall. Upper Saddle River. New Jersey.
- Menéndez, E. (1993). Deterioro de materiales artificiales I. Reacción álcali-árido. La humedad como patología frecuente en la edificación. Colegio oficial de aparejadores y arquitectos técnicos de Madrid, pp. 163-169.
- Menéndez, E. (1995). Durabilidad del hormigón: Reacción álcali-árido. Características y durabilidad de conglomerantes hidráulicos. XIII Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO-95. IETCC, CSIC, Madrid.
- Menéndez, E. (1995). Durabilidad del hormigón: Reacción álcali-árido. Características y durabilidad de conglomerantes hidráulicos. XIII Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO. IETCC, CSIC, Madrid.
- Menéndez, E. (1996). Patología de los Materiales. Ataques por Agentes Químicos y Biológicos en el Hormigón de Cemento Portland. Curso sobre Patología de Hormigón. Instituto Técnico de la Construcción. Barcelona.
- Menéndez, E. (1998). Aplicación de Técnicas Instrumentales a la Evaluación de la Durabilidad. Durabilidad de estructuras de hormigón: Vida útil, refuerzos y reparación. XIV Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO-98. IETCC, CSIC, Madrid.
- Menéndez, E. (2007). Procesos expansivos del hormigón: ensayos árido-álcali, ataque por sulfatos y ataque por hielo-deshielo. Sistemas de prevención y actuaciones. XVII Curso de Estudios Mayores de la Construcción, Volumen III, Seminario S15, pp. 1-12. IETCC, CSIC.
- Menéndez, E. (2010). Análisis del hormigón en estructuras afectadas por reacción Álcali-Árido, ataque por sulfatos y ciclos Hielo-deshielo. IECA.
- Menéndez, E., Alonso, C., García-Miguel, J. (2002). Características de la reacción sílice-álcali y sus efectos estructurales. Congreso de la Asociación Científico-Técnica del Hormigón Estructural (ACHE). Ed. Asociación Científico-Técnica de Hormigón Estructural. pp. 1363-1399.
- Menéndez, E., García-Rovés, R., Aldea, B., Ruiz, S. (2016b). Alkali release of aggregates. Effectiveness of different solutions and conditions test. Proceedings of the 15th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Sao Paulo, Brazil, 12 pp.

Menéndez, E., García-Rovés, R., Prendes, N., Ruiz, S. (2016a). Analysis of correlation between the expansion rate and the index of reactivity determined by petrography. Proceedings of the 15th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Sao Paulo, Brazil, 10 pp.

Menéndez, E., García-Rovés, R., Prendes, N., Ruiz, S. (2016c). Alkali release from aggregates: contribution to ASR. Proceedings of the Institution of Civil Engineers. Construction Materials. Paper 1500072.

Menéndez, E., Prendes, N., García-Rovés, R. (2014). Estudio petrográfico de áridos silíceos. Cálculo paramétrico de su reactividad frente a los álcalis. Jornadas internacionales conmemorativas del 80 aniversario del IETcc. Conservar, rehabilitar, innovar. IETCC, CSIC, Madrid.

Menéndez, E., Prendes, N., Gil, A., Marín, A. (2011). Evaluation of the potential alkali-silica reaction development of Spanish granitic rocks by lixiviation test. Workshop Predicting AAR: Developing a Practical & Reliable Performance Test. RILEM TC on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete Structures, May 2011, Reyjavik (Iceland).

Menéndez, E., Prendes, N., Márquez, C., Aldea, B. (2012). Evaluation of Granitic Aggregates Behavior in Relation with the Alkaline Extraction and Compositional Change in their Phases, Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Austin, Texas, USA, 10 pp.

Menéndez, E., Silva, A., Duchesne, J. (2021). Recommendation of RILEM TC 258-AAA: RILEM AAR-8: determination of potential releasable alkalis by aggregates in concrete. Materials and Structures, 54, article number 205.

Menéndez, E.; Alonso, C., García-Miguel, J. (2002). Características de la Reacción Sílice-Álcali Y Sus Efectos Estructurales. Congreso de la Asociación Científico-Técnica del Hormigón Estructural (ACHE), pp. 1363-1399. Ed. Asociación Científico-Técnica de Hormigón Estructural.

Mielenz, R. (1958). Petrographic Examination of Concrete Aggregate to Determine Potential Alkali-Reactivity, Research Paper No. 18-C, Highway (Transportation) Research Board, pp. 29-38.

Milanesi, C., Marfil, S., Batic, O., Maiza, P. (1996). The Alkali-Carbonate Reaction and its Reaction Products an Experience with Argentinean Dolomite Rocks. Cement & Concrete Research., pp. 12-45.

Minetti, J. (2008). Ensayo acelerado de deterioro de hormigón en sulfatos. Centro Tecnológico J. Minetti, S.A. Buenos Aires.

Mingshu, T. (2004). A discussion of paper "Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica

reactivity by M.-A. Bérubé, J. Duchesne, J.F. Dorion and M. Rivest. *Cement and Concrete Research*, 34.

Ming-Shu, T., Yu-Feng, Y., Mei-Qi, Y., Shi-Hua, Z. (1983). The preventive effect of mineral admixtures on alkalisilica reaction and its mechanism. *Cement and Concrete Research*, 13(2), pp. 171–176.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2023). *Estadística Minera de España 2021*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2022). *Estadística Minera de España 2020*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2020). *Estadística Minera de España 2019*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2019). *Estadística Minera de España 2018*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2018). *Estadística Minera de España 2017*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2017). *Estadística Minera de España 2016*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2016). *Estadística Minera de España 2015*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2015). *Estadística Minera de España 2014*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España (2014). *Estadística Minera de España 2013*. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Desarrollo Normativo. Informes y Publicaciones. Centro de Publicaciones.

Mottana, A., Crespi, R., Liborio, G. (1980). *Guía de minerales y rocas*. Ediciones Grijalbo, S.A.

Mullick, A., Chandra, S. (1992). Physico-chemical, biological and thermal degradation including environmental effects. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, India.

Mullick, A., Chandra, S. (1992). Physico-chemical, biological and thermal degradation including environmental effects. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, India.

Nakashiro, F. (1965). Undulatory Range and Crystal Size of Quartz. The Canadian Mineralogist, 8, pp. 640-643.

Nishibayashi, S, Yamura, K., and Matsuhita, H. A. (1987). Rapid methods of determining the alkali aggregate reaction in concrete by autoclave. Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, Canada, pp. 299-303.

Nixon, P., Canham, I., Page, C., Bollinghaus, R. (1987). Sodium chloride and alkali-aggregate reaction, concrete alkali-aggregate reactions. Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, Canada.

Nixon, P., Sims, I. (1992). RILEM TC 106 alkali aggregate reaction-accelerated test interim report and summary of national specifications. Proceeding of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, London, England, pp. 731-738.

Nixon, P., Sims, I. (2016). RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures, RILEM State-of-the-Art Reports 17.

Oberholster, R. (1992). The effect of different outdoor exposure conditions on the expansion due to alkali-silica reaction. Proceeding of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, London, England, pp. 623-628.

Oberholster, R., Davies, G. (1986). An accelerated method for testing the potential alkali reactivity of siliceous aggregates. Cement and Concrete Research, 16 (2), pp. 181-189.

Oberholster, R., Maree, H., Brand, J. (1992). Cracked prestressed concrete railway sleepers: Alkali-Silica Reaction or Delayed Ettringite Formation. Proceedings of the 9th International Conference of Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. London. United Kingdom., pp. 739-749.

Olafsson, H. (1986). The effect of relative humidity and temperature on alkali expansion of mortar bars. Proceedings of the 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Ottawa, Canada, pp. 461-465.

O'Reilly, V. (1995). Métodos para Dosificar Mezclas de Hormigón. Cuadernos INTEMAC, 20, pp. 4-43.

Ouali, A. (1997). Étude expérimentale du lessivage des alcalins et du silicium extractibles des granulats naturels. Doctoral thesis, Université de Paris, France.

Owsiak, Z. (2008). Effects of alkali-silica reaction on the rate delayed ettringite formation in steam cured mortars. XIII International Conference on Alkali-Aggregate of concrete. Thondheim. Norway.

PCA. (2007). Durability Subcommittee, Guide Specification for Concrete Subject to Alkali-Silica Reactions, IS415. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 8 pp.

Pepper, L., Mather, B. (1959). Effectiveness of mineral admixtures in preventing excessive expansion due to alkali-aggregate reaction. Proceeding ASTM 59, pp. 1178-1202.

Pettersson, K. (1992). Effect of Silica Fume on Alkali-Silica Expansion in Mortar Specimens. Cement and Concrete Research, 22, pp. 15-22.

Pike, R., Hubbard, D. (1957). Miscellaneous observations on the alkali aggregate reaction and the ionic charge on hydrated cement. 36th Annual Meeting of Highway Research Board, Washington, DC, USA, pp. 16-33.

Plum, D., Poulsen, E., Idom, G. (1958). Preliminary survey of alkali reaction in concrete. Ingeniorum Int. Ed. Danemark, 2, pp. 26-32.

Poole, A. (1992). Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. Chapter 1 in The alkali-silica reaction in concrete, edited by Swamy, pp. 2-28.

Poole, A., Sims, I. (2015). Concrete Petrography: A Handbook of Investigative Techniques, Second Edition. CRC Press, Taylor and Francis Group. 816 pp.

Poulsen, E., Hansen, T., Sorensen H. (2000). Release of alkalies from feldspar in concrete and mortar. Proceedings in the 5th International Conference on Durability of Concrete. Barcelona. pp. 807-824.

Powers, T., Steinour, H. (1955). An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction Part 1-The Chemical Reactions and Mechanism of Expansion. American Concrete Institute. Journal of the American Concrete Institute, 51(2), pp 497-516.

Poyet, S., Sellier, A., Capra, B., Foray, G., Torrenti, J.M., Cognon, H., Bourdarot, E. (2007). Chemical modeling as Alkali Silica Reaction: Influence of the reactive aggregate size distribution. Materials and Structures, 40, pp. 229-239.

Prendes, N., Menéndez, E. (1998). Genetic sequence of zeolite formation in concretes with alkali-silica reactions. Electron Microscopy. Edited by H. A. Calderón Benavides and M. José Yacamán., Vol. II. Materials science 1. 803.

Prendes, N., Menéndez, E. (2006). Brick degradation. Salts exudation cartography. Heritage, Weathering & Conservation 2006, Madrid, España.

Prendes, N., Menéndez, E., Echegoye, E. (2007). Digital image processing and MEB (BSE) techniques in the identification and quantification of minerals phases present in cement and concrete. 007 MRS Fall Meeting, 26-30/11/2007, Boston, USA.

Prendes, N., Menéndez, E., Echegoye, E. (2007). Morphological evolution of hydrated phases and their relation with molar concentrations of interstitial solution in cement and concrete. 2008 MRS Fall Meeting, 01-05/12/2008, Boston, USA.

Qinghan, B., Xuequan, W., Ming-Shu, T. (1996) Effect of reactive aggregate powder on suppressing expansion due to alkali-silica reaction. Proceedings of the 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in concrete, Melbourne, Australia, pp. 546–553.

Rajabipour, F., Giannini, E., Dunan, C., Ideke, J., Thomas, M. (2015). Cement and Concrete Research 76, pp. 130–146.

Ramachandran, V. (1998). Alkali Aggregate Expansion Inhibiting Admixtures, Cement and Concrete Composites, 20, pp. 149-161.

Rear, K., Meinheit, D. F. (1994). Alkali-Aggregate Reactivity. A Summary. PCI Committee on Durability. PCI Journal.

Regourd-Moranville, M. (1989). Products of reaction and petrographic examination. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp. 445-456.

RILEM TC 106-3. (2000). Detection of Potential Alkali Reactivity of Aggregates-Method for Aggregate Combinations using Concrete Prisms. Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherche sur les Matériaux et les Constructions, Materials and Structures, 33, pp. 290-293. 34.

RILEM TC 106-AAR. (2000). Recommended Test Method AAR-2, Detection of potential alkali-reactivity of aggregates-the ultraaccelerated mortar bar test, Materials and Structures 33, pp 283–289.

RILEM TC 191-ARP (2003). Recommended Test Method AAR-0: Detection of Alkali-Reactivity Potential in Concrete–Outline guide to the use of RILEM methods in assessments of aggregates for potential alkali-reactivity. Materials and Structures 36, pp 472-479.

RILEM TC 219-ACS. (2000). Recommended Test Method AAR-3, Detection of potential alkali-reactivity of aggregates-Method for aggregate combinations using concrete prisms. Materials and Structures, 33 (229), pp. 290-293.

RILEM TC 219-ACS. (2016). RILEM Recommended Test Method: AAR-0. Outline Guide to the Use of RILEM Methods in the Assessment of the Alkali-Reactivity Potential of

Aggregates. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 5-34.

RILEM TC 219-ACS. (2016). RILEM Recommended Test Method: AAR-1.1. Detection of Potential Alkali-Reactivity—Part 1: Petrographic Examination Method. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 35-60.

RILEM TC 219-ACS. (2016). RILEM Recommended Test Method: AAR-2. Detection of Potential Alkali-Reactivity—Accelerated Mortar-Bar Test Method for Aggregates. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 61-77.

RILEM TC 219-ACS. (2016). RILEM Recommended Test Method: AAR-3. Detection of Potential Alkali-Reactivity 38 °C Test Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 79-97.

RILEM TC 219-ACS. (2016). RILEM Recommended Test Method: AAR-4.1. Detection of Potential Alkali-Reactivity—60 °C Test Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 99-116.

RILEM. TC 191-ARP. (2003). AAR-1-Detection of potential alkali-reactivity of aggregates-Petrographic method. *Materials and Structures* 36, pp. 480–496.

Rodrigues, F., Monteiro, P., Sposito, G. (1999). The alkali-silica reaction: the surface charge density of silica and its effect on expansive pressure, *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 527–530.

Rogers, C., Hooton, R. (1989). Leaching of alkalis in alkali-aggregate reaction testing. *Proceedings in the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Kyoto, Japan, pp. 327-332.

Šachlová, Š., Přikryl, R., Pertold, Z. (2010). Alkali-silica reaction products: comparison between samples from concrete structures and laboratory test specimens. *Materials Characterization*, 61, pp. 1379–1393.

Salinas, J. (1983). Recomendaciones para una normalización del Estudio Petrológico de los Áridos. *Documentos del laboratorio de Carreteras Vicente Escario*, pp. 105-124.

Schmitt, J., Stark, D. (1989). Recent progress in development of the osmotic cell to determine potential for alkali-silica reactivity of aggregates. *Proceedings in the 8th*

International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Kyoto, Japan, pp. 423-431.

Segarra, J. (2005). Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en el hormigón. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.

Sergi, G. (1992). The effects of cathodic protection on alkali-silica reaction in reinforced concrete, stage 2. TRRL Contractor Report CR310, Transportation and Road Research Laboratory, Crowthorne.

Shayan, A. (2004). Alkali-aggregate reaction and basalt aggregate. Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Beijing, China, pp. 1130-1135.

Shayan, A., (1989). Experiments with accelerated tests for predicting alkali-aggregate reactivity. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, pp. 321-326.

Shayan, A., Diggins, R., Ivanusec, I., Westgate, P. (1988). Accelerated Testing of some Australian and overseas aggregates for alkali-aggregate reactivity. Cement and concrete Research, 18, pp. 843-851.

Shayan, A., Quick, G.W. (1992). Microscopic features of craced and uncraced concrete railway sleepers. ACI Materials Journal, 89, pp. 348-361.

Shehata, M., Thomas M. (2000). The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali silica reaction. Cement and Concrete Research, 30(7), pp. 1063-1072.

Shehata, M., Thomas M., Bleszynski, R. (1999). The effect of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement paste. Cement and Concrete Research, 29(12), pp. 1915-1920.

Shelley, D. (1993). Igneous and metamorphic rocks under the microscope. Chapman & Hall, 445 pp.

Shi, C. (2004). A discussion of the paper "Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity" by M. -A. Bérubé, J. Duchesen, J. F. Dorion and M. Rivest, Cement and Concrete Research, 34, pp. 897-899.

Shon, C. (2008). Performance-Based approach to evaluate alkali-silica reaction potencial of aggregate and concrete using dilatometer method. Texas A&M University.

Shon, C., Sarkar, S., Zollinger, D. (2004). Testing the effectiveness of clase c and class f fly ash in controlling expansion due to alkali-silica reaction using modified ASTM C1260 test method. Journal of Materials in Civil Engineering, 16(1), pp. 20-27.

Shon, C., Zollinger, D., Sarkar, L. (2003). Application of modified ASTM C 1260 test for fly ash-cement mixtures. Transportation Research Record 1834, Transportation Research Board., pp. 93-106. National Research Council, Washington, DC, USA.

Sims, I., Hunt, B., Miglio, B. (1992). Quantifying microscopical examinations of concrete for AAR and other durability aspects. ACI Special Publication SP-131, pp. 267-287.

Sims, I., Nixon, P., Godart, B. (2012). Eliminating alkali-aggregate reaction from long-service structures. Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Austin, Texas.

Smith, A. (1997). Quartz bearing aggregates and their role in the alkali-silica reaction in concrete prism tests. Doctoral Thesis, University of Leicester.

Smith, A., Dunham, A. (1992). Alkali-silica reaction in concrete: A survey of undulatory extinction of quartz in granites and sandstones. Transport Research Laboratory (TRL). Contractor Report, 291. Department of Transport.

Song, H., Cheng, K., Ostertag, C. (2008). Influence of matrix properties on alkali silica reaction rates. Materials and Structures, 41, pp.47-57.

Stanton, T. (1940). Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 66(10), pp. 1781-1811.

Stanton, T. (1943). Studies to develop an accelerated test procedure for the detection of adversely reactive cement-aggregate combinations. Proceedings American Society for Testing and Materials, 43, pp. 875-905.

Stanton, T. (1948). Correlation of laboratory tests with field experiences of excessive concrete expansion induced by a reaction between the cement and aggregate. Proceedings American Society for Testing and Materials, 48: 1057-1066.

Stanton, T. (1950). Studies of use of pozzolanas for counteracting excessive concrete expansion resulting from reaction between aggregates and the alkalis of cement. Symposium on use of pozzolanic materials in mortars and concretes, ASTM Special Technical, 99, pp. 178-201

Stanton, T., Portep, O., Meder, L., Nicol A. (1942). California experience with the expansion of concrete through reaction between cement and aggregates. ACI Journal Proceedings, 38, pp. 209-236.

Stark, D. (1978). Alkali-silica Reactivity in the Rocky Mountain Region." Proceedings of the 4th International Conference on Effects of Alkalis in Cement and Concrete, CE-MAT-1-78, Purdue University, W. Lafayette, Indiana, pp. 235-243.

- Stark, D. (1983). Osmotic cell test to identify potential for alkali-aggregate reactivity. Proceedings of the 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Copenhagen, pp. 351-357.
- Stark, D., Bhatti, M. (1986). Alkali-silica reactivity: Effect of alkali on aggregate expansion in alkalies in concrete. ASTM STP 930, pp. 16-30. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- Šťastná, A., Šachlová, Š., Pertold, Z., Přikryl, R. (2015). Factors affecting alkali-reactivity of quartz-rich metamorphic rocks: Qualitative vs. quantitative microscopy. *Engineering Geology*, 187, pp. 1-9.
- St-John, D., Goguel, R. (1992). Pore solution/aggregate enhancement of alkalies in hardened concrete. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali Aggregate Reaction, London, United Kingdom, pp. 894-901.
- Struble, L., Diamond, S. (1981a). Swelling properties of synthetic alkali silica gels, *Journal of the American Ceramic Society*, 64, pp. 652-655.
- Struble, L., Diamond, S. (1981b). Instable swelling behavior of alkali silica gels. *Cement and Concrete Research*, 11(4), pp. 611-617.
- Strunge, H., Chatterji, S. (1991). Studies of alkali silica reaction: Part 8. Correlation between mortar-bar expansion and values. *Cement and Concrete Research*, 21, pp. 61-65.
- Swamy, R. (1992). Testing for alkali-silica reaction, the alkali silica reaction in Concrete. Blackie & Sons, Glasgow, 54-95.
- Tamura, H., Hocino, Y., y Saito, H. (1984). An experiment on rapid identification of alkali reactivity of aggregates. *CAJ Review*, pp. 100-103.
- Tang, M., Han, S. (1983b). Rapid method for determining the preventive effect of mineral admixtures on alkali-silica reaction. Proceedings of the 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Copenhagen, pp. 383-386.
- Tang, M., Han, S., Zhen, S. (1983a). A rapid method for identification of alkali-reactivity of aggregate. *Cement and Concrete Research*, 13, pp. 417-422.
- Taylor H. (1997). *Cement Chemistry*. Ed. Thomas Telford Publishing. London
- Tepponen, P., Eriksson, B. (1987). Damages in concrete railway sleepers in Finland. *Nordic Concrete Research*, 6, pp. 199-209.
- Thaulow, N., Jakobsen, U., Clark, B. (1996). Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: SEM-EDX and X-ray diffraction analyses, *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 309-318.

Thaulow, N., Olafsson, H. (1983). Alkali-silica reactivity of sands comparison of various test methods-Nordtest project. Proceedings of the 6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Copenhagen, pp. 359-365.

Thomas, M. (1994). The effect of fly ash on alkali-aggregate reaction in concrete. Building Research Establishment. Garston.

Thomas, M. (2001). The role of calcium hydroxide in alkali recycling in concrete. Materials Science of Concrete: Calcium hydroxide in Concrete, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, pp. 225-236.

Thomas, M. (2001). The role of calcium hydroxide in alkali recycling in concrete. In Material Science of Concrete: Calcium Hydroxide in Concrete. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, pp. 225-236.

Thomas, M. (2011). The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: a review, Cement and Concrete Research, 41, pp. 1224-1231.

Thomas, M., Blackwell, B., Pettifer, K. (1992). Suppression of damage from alkali silica reaction by fly ash in concrete dams. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali Aggregate Reaction, London, United Kingdom, pp. 1059-1066.

Thomas, M., Fournier, B., Folliard, K. (2008). Report on Determining the Reactivity of Concrete Aggregates and Selecting Appropriate Measures for Preventing Deleterious Expansion in New Concrete Construction. FHWA-HIF-09-001, Federal Highway Administration, Washington, D.C., USA, 28 pp.

Thomas, M., Innis, F. (1998). Effect of slag on expansion due to alkali-aggregate reaction in concrete. Materials, 95, pp. 716-724.

Thomas, M., Innis, F. (1998). Effect of slag on expansion due to alkali-aggregate reaction in concrete. ACI Materials Journal, 95 (6), pp. 716-724.

Thomas, M., Nixon, P., Pettifer, K. (1991). The effect of pulverized fuel ash with a high total alkali content on alkali silica reaction in concrete containing natural U.K aggregate. Proceedings of the 2nd International Conference on Durability of Concrete, Detroit, pp. 919-940.

Thompson, M. (2000). Field Installation in Pennsylvania to Assess SHRP Recommendations for ASR Control: Part 2-Laboratory Testing of Job Material. Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Québec City, Canada, pp. 1215-1224.

Tomosawa, F., Tamura, K., Abe, M. (1989). Influence of water content of concrete on alkali-aggregate reaction. Proceedings of the 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete. Kyoto, Japan, pp. 881-885.

Touma, W., Suh, C., Fowler, D., Carrasquillo, R., Folliard, K. (2000). Alkali Silics Reaction in Portland Cement Concrete: Testing Procedures and Mitigation Methods. Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Québec City, Canada, pp. 513-522.

Turriziani, R. (1986). Internal degradation of concrete: Alkali aggregate reaction, reinforcement steel corrosion. Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cement, Rio De Janeiro, pp. 388-441.

US Army Corps of Engineers, (1985). Standard Practice for Concrete for Civil Works Structures. EM 1110-2-2000. Department of the Army, U.S. Army Corps of Engineers, Washington, D.C., USA.

Van Aardt J., Visser S. (1977). Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: possible relevance to cement-aggregate reactions. Cement and Concrete Research, 7(6), pp. 643-648.

Van Aardt, J., Visser, S. (1997). Formation of hydrogarnets: Calcium hydroxide attack on clays and feldspars. Cement and Concrete Research, 7, pp. 39-44.

Verbeck, G., Gramlich, C. (1955). Osmotic studies and hypotheses concerning alkali-aggregate reaction. Proceedings of the American Society for Testing and Materials, 55, pp. 1110-1128.

Vivian, H. (1981). The effect of drying on reactive aggregate and mortar expansions. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete, Cape Town, pp. 252-280.

Wang, H. y Gilliot, J. (1991). Mechanisms of alkali-silica reaction and the significate of calcium hydroxide. Cement and Concrete Research, 21(4), pp. 647-654.

Wang, Y., Deng, M., Tang, M. (2008). Alkali release from aggregate and the effect on AAR expansion. Materials and Structures, 41, pp. 159-171.

Wang, Y., Mo, L., Deng, M., Tang, M. (2004). Thermodynamic analysis on decomposition of feldspar mineral under alkali condition. Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Beijing, China, pp. 211-220.

West, G. (1991). A note on undulatory extinction of quartz in granite. Journal Engineering Geology, 24(1), pp. 159-165.

West. G. (1996). Alkali aggregate reaction in concrete roads and bridges. Thomas Telford Publications. Reino Unido.

White, S. (1973). The dislocation structures responsible for the optical effects in some naturally deformed quartzites. Journal o f Material Science, 8, pp 490-499.

Wigum, B. (1995). Examination of microstructural features of Norwegian cataclastic rocks and their use for predicting alkalireactivity in concrete. *Engineering Geology* 40, pp. 195-214.

Woods, H. (1968). *Durability of Concrete Construction*, Monograph No. 4, American Concrete Institute/Iowa State University Press, Farmington Hills, Mich., 187 pp.

Xu, Z., Lan, X., Deng, M., Tang, M. (2000). A test method for determining the potential alkali-carbonate reactivity of aggregates (Chinese accelerated concrete microbar method). *Proceedings of the 11 th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Quebec City, Canada, pp. 129-138.

Yardley, B. (1991). *An introduction to metamorphic petrology*. Longman, 248 pp.

Young, S. (1976). Petrographic textures of detrital poly crystalline quartz as an aid to interpreting crystalline source rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, 46, pp. 595-603.

Yujinag, W., Min, D., Mingshu, T. (2008). Alkali release from aggregate and the effect on AAR expansion. *Materials and structures*, 41, pp. 159-171.

Zhang, X., Blackwell, B., & Groves, G. (1990). The microstructure of reactive aggregates. *British ceramic. Transactions and journal*, 89, pp. 89-92.

## **6.2 Capítulo 2 Materiales y descripción de métodos de ensayo**

AENOR (1997). UNE-EN 932-3. Procedimiento y terminología para la descripción petrográfica de áridos. AENOR.

AENOR (1999). UNE 146.408EX. Determinación de la reactividad de los áridos frente a los álcalis. Método acelerado de barras de mortero. AENOR.

AENOR (2007). UNE-EN 1936:2007 Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total. AENOR

AENOR (1991). UNE 83301:1991 Ensayos de hormigón. Fabricación y conservación de probetas. AENOR

AENOR (1996). UNE-EN 933-2:1996 Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas. AENOR

AENOR (1997). UNE-EN 932-1:1997 Ensayos para determinar las propiedades generales de los áridos. Parte 1: Métodos de muestreo. AENOR

AENOR (2005). UNE-EN 196-1:2005 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas. AENOR

AENOR (2006). UNE-EN 196-2:2006 Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. AENOR

AENOR (2007) UNE-EN 1936:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

AENOR. (2008). UNE-EN 196-7:2008 Métodos de ensayo de cementos. Parte 7: Métodos de toma y preparación de muestras de cemento. AENOR

AENOR. (2011). UNE-EN 197-1:2011 Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. AENOR

AENOR (2012). UNE-EN 933-3:2012 Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 3: Determinación de la forma de las partículas. Índice de lajas. AENOR

AENOR (2013). UNE 80113:2013 Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la expansión en autoclave. AENOR.

AENOR (2014). UNE 83980:2014 Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón. AENOR.

AENOR (2018). UNE 146508:2018. Ensayos de áridos. Determinación de la reactividad potencial álcali-sílice y álcali-silicato de los áridos. Método acelerado en probetas de mortero. AENOR

AENOR. (2020). UNE-EN 12670:2020 Piedra natural. Terminología. AENOR

ASTM C1260 (2014) Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-bar Method). American Society for testing and Materials, West Conshohocken. Pennsylvania, USA.

ASTM C1260 (2021) Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-bar Method). American Society for testing and Materials, West Conshohocken. Pennsylvania, USA.

ASTM C294. (2012). Standard Descriptive Nomenclature for constituents of Concrete Aggregates. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM C295/C295M-12. (2012). Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

ASTM D4284 (2012). Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts and Catalyst Carriers by Mercury Intrusion Porosimetry. American Society for testing and Materials, West Conshohocken. Pennsylvania, USA.

ASTM D4404 (2010). Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry. American Society for testing and Materials, West Conshohocken. Pennsylvania, USA.

ASTM D75 (2003). Estándar practice for sampling aggregates. American Society for testing and Materials, West Conshohocken. Pennsylvania, USA.

BOE. (2016). Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16). «BOE» núm. 153, de 25 de junio de 2016, pp. 45755-45824. Ministerio de la Presidencia.

Cook, R., Hover, K. (1999). Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 933-943.

Corrales, I., Rossell, J., Sánchez, L., Vera, J., Vilas, L (1977). *Estratigrafía*. Editorial Rueda. 734 pp.

Dolar-Mantuani, L. (1981). Undulatory extinction in quartz used for identifying potentially reactive rocks. In *Proceedings of Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, 252 [36], 11, Cape Town, South Africa.

FD P18-456 (2004). Béton - Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction - Critères d'interprétation des résultats de l'essai de performance. AFNOR

Feldman, R., Beaudoin, J. (1991). Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. *Cement and Concrete Research*, 21, pp. 297-308.

Folk, R. (1968). *Petrology of sedimentary rocks*. Austin, Tux., Hemphills, 124 pp.

García-Rovés, R., Menéndez, E., Prendes, N. (2019). Petrographic Study of Siliceous Aggregates. Parametric Calculus of the Reactivity with the Alkalis. In C. Andrade, Carmen, Gulikers, Joost, Marie-Victoire, Elisabeth (Eds.), *Service Life and Durability of Reinforced Concrete Structures. Selected Papers of the 8th International RILEM PhD Workshop held in Marne-la- Vallée, France, September 26–27, 2016*, RILEM Bookseries 17.

Grattan-Bellew, P. (1986) Is high undulatory extinction in quartz indicative of alkali-expansivity of granitic aggregates? *Proceedings of the 7th International Conference on Concrete Alkali-Aggregate Reactions*, Canada.

Hatch, F., Rastall, R. (1965). *The Petrology of the Sedimentary Rocks*, Thomas Murby & Co.

ISO (2005). 15901-1 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 1: Mercury porosimetry. International Organization for Standardization.

Jensen, V. (2007). Reliability of Petrographic Analyses for Aggregates used as Building Materials, Proceedings of the 11th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Oporto, Portugal, 26 pp.

Jensen, V. (2013). Reliability of Petrographic Analysis Counting more Particles, Workshop. 14th Euroseminar on Microscopy Applied to Building materials 10-14 June 2013, Helsingør, Denmark.

Jiménez, J. (2014). Caracterización de materiales cristalinos por difracción de rayos X. Acta Científica y Tecnológica, Nº 24. Revista de la Asociación Española de Científicos. EAC.

Krumbein, W., Sloss, L. (1963). Stratigraphy and sedimentation, San Francisco and London, W. H. Freeman, 660 pp.

Longuet, P., Burglen, L., Zelwar, A. (1973). The liquid phase of hydrated cement. Revue des Matériaux et Construction, 676, pp. 35-41.

Massazza, F. (1998). Pozzolana and pozzolanic cements, in Lea's chemistry of cement and concrete. P.C Hewlett, ed., Arnold, London, UK.

Menéndez, E. (2019) Estrategia integral de prevención de la reacción árido-álcali, monografías del IETcc, 430. Ed. CSIC, Madrid.

Menéndez, E., García-Roves, R., Aldea, B., Puerto, E., Recino, H. (2021). Study of the alkali-silica reaction rate of Spanish aggregates. Proposal of a classification based in accelerated mortar bars tests and petrographic parameters. Materiales de Construcción, 71([344]), e263.

Menéndez, E., García-Rovés, R., Prendes, N., Ruiz, S. (2016). Analysis of correlation between the expansion rate and the index of reactivity determined by petrography. Proceedings of the 15th ICAAR- International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete. São Paulo, Brazil.

Menéndez, E., García-Rovés, R., Ruiz, S. (2016). Alkali release from aggregates: contribution to ASR. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials. 169 (4), pp. 206-214.

Menéndez, E., Prendes, N., Gil, A., Marín, A. (2011). Evaluation of the potential alkali-silica reaction development of Spanish granitic rocks by lixiviation test. Workshop Predicting AAR: Developing a Practical & Reliable Performance Test. RILEM TC on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete Structures, May, 2011, Reyjavik (Iceland)

Menéndez, E., Prendes, N., Márquez, C., Aldea, B. (2012). Evaluation of Granitic Aggregates Behavior in Relation with the Alkaline Extraction and Compositional Change in their Phases. Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Drimalas, T., Ideker J.H. and Fournier, B. Eds., Austin, Texas, USA, 10 pp.

Menéndez, E., Silva, A., Duchesne, J. (2021). Recommendation of RILEM TC 258-AAA: RILEM AAR-8: determination of potential releasable alkalis by aggregates in concrete. *Materials and Structures*, 54, 205, 10 pp.

Meng, B. (1994). Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters, *Materials and structures*, 27, pp. 125-134.

NF P18-454 (2004). Béton - Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction - Essai de performance. AFNOR

NF P18-545 (2011). Granulats - Éléments de définition, conformité et codification. AFNOR

Pettijohn, F. (1957) *Sedimentary rocks*. Second edition, Harper and brothers, New York, 718 pp.

Poole, A. (1992). Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. Chapter 1 in *The alkali-silica reaction in concrete*, edited by Swamy, pp. 2-28.

Poole, A., Sims, I, (2015). *Concrete Petrography: A Handbook of Investigative Techniques*. Second Edition. CRC Press, Taylor and Francis Group. 816 pp.

Ramos, V., Fernandes, I., Santos, A., Soares, D., Fournier, B., Leal, S., Noronha, F. (2016). Assessment of the potential reactivity of granitic rocks-Petrography and expansion tests. *Cement and Concrete Research*, 86, pp. 63-77.

Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp. 65-71.

RILEM Technical Committee 219-ACS (2016) RILEM Recommended Test Method: AAR-0. Outline Guide to the Use of RILEM Methods in the Assessment of the Alkali-Reactivity Potential of Aggregates. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp 5-34.

RILEM Technical Committee 219-ACS (2016) RILEM Recommended Test Method: AAR-1.1. Detection of Potential Alkali-Reactivity—Part 1: Petrographic Examination Method. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 35-60.

RILEM Technical Committee 219-ACS (2016) RILEM Recommended Test Method: AAR-2. Detection of Potential Alkali-Reactivity—Accelerated Mortar-Bar Test Method for Aggregates. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 61-77.

RILEM Technical Committee 219-ACS (2016) RILEM Recommended Test Method: AAR-3. Detection of Potential Alkali-Reactivity—38 °C Test Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 79-97.

RILEM Technical Committee 219-ACS (2016) RILEM Recommended Test Method: AAR-4.1. Detection of Potential Alkali-Reactivity—60 °C Test Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 99-116.

Sahimi, M. (1995). Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches. Weinheim, Cambridge, U. K.

Sirivivatnanon, V., Mohammadi, J., South, W. (2016). Reliability of new Australian test methods in predicting alkali silica reaction of field concrete. Construction and Building Materials, 126, pp. 868–874.

Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2001). Principios de análisis instrumental McGraw-Hill, Quinta edición.

Standars Australia. (2014). AS 1141.60.1 (2014) Methods for Sampling and Testing Aggregates Part 60.1: Alkali Aggregate Reactivity-Accelerated Mortar Bar Method. Standars Australia. Sydney.

Streckeisen, A. (1976). To each plutonic rock its proper name. Earth Science Reviews, 12, pp. 1-33.

Terán, M. de, Solé, L., et al. (1978). Geografía Regional de España. Barcelona: Ariel.

Vatan, V. (1967). Manual de sedimentología. Ed. Technip. París, 397 pp.

Yujinag, W., Min, D., Mingshu, T., (2008). Alkali release from aggregate and the effect on AAR expansion. Materials and structures, 41, pp. 159-171.

### **6.3 Capítulo 3 Resultados experimentales**

AENOR. (2007) UNE-EN 1936:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

AENOR. (2014). UNE 83980:2014 Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón. AENOR.

AENOR. (2018). UNE 146508:2018. Ensayos de áridos. Determinación de la reactividad potencial álcali-sílice y álcali-silicato de los áridos. Método acelerado en probetas de mortero. AENOR.

ASTM C1260 (2014) Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-bar Method). American Society for testing and Materials, West Conshohocken. Pennsylvania, USA.

ASTM C1260 (2021) Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-bar Method). American Society for testing and Materials, West Conshohocken. Pennsylvania, USA.

ASTM C295/C295M-12. (2012). Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

BOE. (2008). Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural (EHE-08). «BOE» núm. 203, de 22 de agosto de 2008. Ministerio de la Presidencia.

BOE. (2016). Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16). «BOE» núm. 153, de 25 de junio de 2016, pp. 45755-45824. Ministerio de la Presidencia.

BOE. (2021). Real Decreto 470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural. «BOE» núm. 190, de 10 de agosto de 2021. Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática.

Menéndez, E., García-Roves, R., Aldea, B., Puerto, E., Recino, H. (2021). Study of the alkali-silica reaction rate of Spanish aggregates. Proposal of a classification based in accelerated mortar bars tests and petrographic parameters. *Materiales de Construcción*, 71([344]), e263.

Menéndez, E., García-Rovés, R., Prendes, N., Ruiz, S. (2016). Analysis of correlation between the expansion rate and the index of reactivity determined by petrography. *Proceedings of the 15th ICAAR- International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete*. São Paulo, Brazil.

Menéndez, E., García-Rovés, R., Ruiz, S. (2016). Alkali release from aggregates: contribution to ASR. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials. 169 (4), pp. 206-214.

Menéndez, E., Prendes, N., García-Rovés, R. (2014). Estudio petrográfico de áridos silíceos. Cálculo paramétrico de su reactividad frente a los álcalis. Jornadas internacionales conmemorativas del 80 aniversario del IETcc. Conservar, rehabilitar, innovar. IETCC, CSIC, Madrid.

Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural (EHE-08). Boletín Oficial del Estado, Núm. 203, de 22 de agosto de 2008, pp. 35176-35178.

Real Decreto 470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural. Boletín Oficial del Estado, Núm. 190, de 10 de agosto de 2021, Sec. I. pp. 97664-99452.

Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, 2, pp. 65-71.

RILEM TC 219-ACS. (2016). RILEM Recommended Test Method: AAR-1.1. Detection of Potential Alkali-Reactivity—Part 1: Petrographic Examination Method. RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures Volume 17 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, pp. 35-60.

Yujinag, W., Min, D., Mingshu, T., (2008). Alkali release from aggregate and the effect on AAR expansion. Materials and structures, 41, pp. 159-171.