619-49

Durabilidad de los hormigones

Reacción árido - álcalis

Dr. DANTE J. E. VERONELLI*

Prólogo

Pocos temas de un contenido tan específico y delimitado dentro del campo de la Durabilidad del Hormigón, entendida como resistencia química del material, han tenido tanta difusión y han despertado tanta curiosidad, e incluso tanto interés en tan poco tiempo, como el de la reacción expansiva árido-álcalis, o álcali-agregado, tal como se acostumbra a denominar en la bibliografía científico-técnica anglosajona especializada.

Y ello, a pesar de tratarse de un problema muy localizado, al menos al principio, puesto que afectaba prácticamente en exclusiva a ciertas zonas de Norteamérica —Canadá y Estados Unidos— y del Norte de Europa —Países Escandinavos y Alemania—.

En efecto, parece ser que, como después se ha supuesto, la existencia y mayor abundancia de áridos reactivos, susceptibles de reaccionar de forma expansiva con los álcalis del cemento, se daba en los países mencionados, en razón de sus características petrográficas muy similares, correspondientes a una formación geológica común en su origen.

Sin embargo, el número de trabajos de todo tipo publicados en revistas técnicas sobre cemento y hormigón ha ido creciendo de forma progresiva desde que, como explica el Dr. VERONELLI en este artículo, STANTON llamó la atención en los primeros años 40 sobre deterioros del hormigón por fisuraciones y agrietamientos en forma de mapa, observados en California.

Una buena muestra de ello es la relación de artículos recogidos en una publicación del CEMBUREAU relativamente reciente** en la que se incluyen hasta 569 títulos publicados entre los años 1923 y 1975 en 21 países.

La difusión y la expansión del conocimiento acerca del problema han contribuido sin duda a la detección de nuevos casos, dudosos o confirmados, en nuevas localizaciones inéditas a estos efectos, de áridos reactivos, supuestos o reales, y de reacciones árido-álcalis con efectos destructivos para el hormigón. En suma, el problema, en su momento que aún dura, fue «puesto de moda».

La propaganda consiguiente acerca del tema ha despertado curiosidad e interés, y a veces temor, y ha dado o está dando lugar a propuestas de estudios sistemáticos de áridos a escala local, regional, nacional o incluso mundial; y al desarrollo de métodos de ensayo más perfectos

* Asesor químico de CORPORACION CEMENTERA ARGENTINA, S. A.

** CEMBUREAU: ALKALI-AGGREGATE (Alkali-silica & Alkali-Silicate) REACTIVITY IN CONCRETE. Bibliography compiled by J. W. FIGG. Septiembre, 1977.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

y fidedignos para la detección y valoración de la reactividad de los áridos frente a los álcalis, con relación a como se produce en la práctica real y a los deterioros del hormigón a que da lugar.

No cabe perder de vista el hecho de que no siempre existe correlación —o al menos una correlación aceptable— entre el comportamiento de un material en uno o varios ensayos de laboratorio y el comportamiento del mismo material en la práctica. Ello es así, entre otras múltiples y fuertes razones, porque las condiciones de los ensayos de laboratorio son numéricamente limitadas, conocidas, medibles y controlables, en tanto que las condiciones reales de la práctica son ilimitadas, y no todas —ni siquiera las más— conocidas, definidas, cuantificables y sometibles a control en sí y en sus variaciones, más que medianamente aleatorias. Esto pasa con la reactividad de los áridos frente a los álcalis, pero sucede también con la expansión y con la retracción y fisuración de los cementos y de los hormigones, con la corrosión de las armaduras, y con cualesquiera capítulos de la durabilidad del hormigón.

El presente artículo del Dr. VERONELLI es el resultado de una conferencia sobre el tema pronunciada en la sede del IETCC, por invitación de este Instituto, en fecha 20 de abril de 1978, continuación y ampliación de otra dada con motivo de la 23 Reunión de Técnicos de la Industria (Brasileña) del cemento, organizada por la Asociación Brasileña de Cemento Portland (ABCP) en Sao Paulo (Brasil), en mayo de 1976.

En el contenido de este artículo el Dr. VERONELLI hace destacar con oportunidad y rigor todos los aspectos antes mencionados y algunos otros más.

Entre ellos resalta la realidad de que, a tenor con lo antes expuesto, no todos los áridos potencialmente reactivos, ni con ellos todos los cementos ricos en álcalis, por el hecho de serlo, dan **siempre** lugar a expansiones destructoras del hormigón, dado que intervienen también como decisivamente determinantes de las expansiones, otras «circunstancias».

En cuanto a la repercusión que el contenido de la conferencia del Dr. VERONELLI pudiera tener en el caso español, cabría añadir que no hay ninguna razón para asegurar rotundamente que en ninguna zona de nuestro país existen áridos reactivos.

Como tales señala el Dr. VERONELLI los materiales opalinos, o vítreos ácidos o intermedios de origen volcánico, y los más o menos puzolánicos o pumicíticos, o zeolíticos, y las rocas graníticas muy meteorizadas. Pues bien, de todos estos materiales hay abundancia, tanto en España peninsular como en la insular —particularmente en las Islas Canarias—. Hay puzolanas, pumicitas, zeolitas, tobas volcánicas, pizarras y esquistos opalinos, etc. Sin olvidar que la mitad occidental de la Península Ibérica —la «España Silícea»— abunda (a diferencia de la mitad oriental o «España Calcárea») en granitos profundamente metamorfizados y alterados. Es decir, que por el contrario, parece haber razones para presumir la existencia de áridos potencialmente reactivos.

Esto lleva al autor de este prólogo a recordar ciertos áridos de la zona catalana del Maresme que, al contener piritas y pirrotitas, dan unas fortísimas expansiones por oxidación localizada —topoquímica— de dichos minerales, con destrucciones espectaculares de los hormigones hechos con dichos áridos, extraídos, por otra parte, de canteras explotadas tradicionalmente en la región.

La observación de la fractura de algunos cantos rodados silícicos, que probablemente han formado parte de morrenas frontales y laterales, así como de fondos de antiguos glaciares y ventisqueros, pone de relieve una microcristalinidad y una textura que los hacen sospechosos de una reactividad potencial, que en todo caso convendría estudiar.

Como queda dicho, los granitos más o menos degradados se dan principalmente al oeste del meridiano de Madrid, de forma análoga a como al este del citado meridiano, en la «España Calcárea», se dan los yesos —región central y valles del Ebro y del Guadalquivir—, que no se dan, en cambio —o se dan menos—, en la «España Silícea».

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

En un estudio de áridos potencialmente reactivos frente a álcalis, por zonas del país, habría que comenzar, por lo tanto, por la mitad occidental de la Península. Y así como la reacción álcalis-sílice puede afectar más a la España Occidental, la reacción álcalis-carbonato puede presentarse con mayor probabilidad en la España Oriental, por lo cual su estudio, en el caso de abordarlo, debería comenzar, en principio, por esta zona.

El autor de este prólogo relaciona la conveniencia de estos estudios específicos con la conveniencia de otro estudio más genérico: el de los áridos peninsulares en general, para confeccionar un «mapa peninsular de áridos»; de esta conveniencia se ha oído hablar en alguna ocasión. De la utilidad para los proyectistas y constructores de un tal mapa que señalase las canteras utilizadas y utilizables en todo el país, con sus características, no cabe duda. Utilidad que tendría repercusiones técnicas, económicas, y en cuanto a la seguridad y a la durabilidad de las obras. Bastaría, en este último aspecto, incluir en el estudio de los áridos su naturaleza y su comportamiento; y más concretamente su potencialidad expansiva en lo concerniente a las reacciones álcalis-sílice, álcalis-carbonato, y de oxidación de piritas y pirrotitas, etc.

Bien es verdad que, junto a esta posibilidad de existencia de áridos reactivos en una u otra forma, se cuenta en el país con eficaces remedios para neutralizar o atenuar las reacciones expansivas, y en particular la reacción árido-álcalis, mediante su inhibición llevada a cabo con mayor o menor eficacia por materiales puzolánicos naturales o artificiales, dado que unos y otros abundan y se utilizan. Tales son las tobas traquíticas de las Islas Canarias, las pumicitas de La Mancha, en la zona central peninsular, y las puzolanas de Olot en Cataluña, aparte de las cenizas volantes de las centrales termoeléctricas.

Estos materiales, añadidos en una u otra proporción al clínker, y en función de dicha proporción, contribuyen también a atacar el problema por su otra vertiente: la de los álcalis del clínker. La sustitución de una parte de clínker por puzolanas, cenizas volantes o escorias siderúrgicas rebaja el contenido de álcalis del cemento, provenientes del clínker.

No obstante, también sería útil el estudio del contenido de álcalis en los clínkeres que se fabrican, en función de las materias primas, del tipo del proceso y de las instalaciones —hornos—. Pero en este caso el estudio —que habría que reemprender al cambiar alguno de los parámetros influyentes en el proceso— tendría como meta establecer si, al menos en nuestro caso —el de España— estaría justificada o no la limitación a 0,6 % del máximo contenido de álcalis totales computados como óxido sódico equivalente, admitido por otras normas para los cementos llamados «de bajo contenido de álcalis». Esta limitación existía en las antiguas normas españolas de 1960 y 1964, pero no existe en las actuales de 1975. A juicio del autor de este prólogo, la supresión en éstas de los cementos de bajo contenido de álcalis está justificada en vista de la necesidad de ahorro de energía en la fabricación de cemento, de la disponibilidad de inhibidores de la reacción árido-álcalis (que pueden ser los propios áridos reactivos bien utilizados) y, sobre todo, de las dudas razonables existentes acerca de la eficacia de dicha limitación en todos los casos, cuando está probado que en la generalidad de ellos son mucho más determinantes otros factores y condiciones, para que se dé la reacción árido-álcalis con carácter expansivo peligroso e inadmisible. En tales circunstancias es más eficaz y aconsejable estudiar los áridos, ya que, conocidos éstos y utilizados consciente y racionalmente por los fabricantes de hormigón, poco o nada importa el contenido de álcalis del cemento. Y tanto menos cuanto que, como se demuestra en la conferencia del Dr. VERONELLI, cementos pobres en álcalis pueden dar lugar a la reacción expansiva, y cementos muy ricos en álcalis pueden no dar lugar a ella. La atención debe centrarse, por lo tanto, sobre los áridos, a cuyo estudio pueden contribuir eficazmente los organismos y servicios que se ocupan de los aspectos geológicos, petrográficos y mineralógicos del país, en colaboración con los laboratorios y centros que entienden en los ensayos y en las especificaciones acerca del hormigón y de sus materiales.

En definitiva, y a juicio del autor de este prólogo, la conferencia pronunciada por el Dr. VERONELLI, aparte de su ordenado, completo e interesante contenido, ha tenido la virtud de dar un toque de atención a la posibilidad, nada remota, de que, aún sin saberlo —y, por supuesto, sin

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

quererlo—, se hayan empleado, empleen o vayan a emplearse áridos reactivos frente a los álcalis en España. Y, si bien tal eventualidad por sí sola no supone necesaria y fatalmente una expansión destructora del hormigón en todos los casos, es bueno tener conocimiento del hecho de que así puede suceder, y estar preparados para evitarla, con el adecuado conocimiento de causa. Las observaciones y consideraciones hechas por el autor de este prólogo del artículo del Dr. VERONELLI, no tienen otra pretensión que la de contribuir a la llamada de atención y aportar algunos complementos que puedan mover al interés de los técnicos españoles por un tema que hasta ahora, con razón o sin ella, no ha preocupado, y que, por lo tanto, ha permanecido prácticamente ignorado o marginado.

Prof. Dr. José CALLEJA CARRETE

1. INTRODUCCION AL TEMA

1.1. Antecedentes

En un trabajo publicado en la Revista Materiales de Construcción del I.E.T.C.C., el Dr. J. Calleja y el Prof. P. García de Paredes definen la durabilidad de un conglomerado hidráulico como su capacidad de resistencia a lo largo del tiempo, frente a agentes y medios destructivos (1).

Y refiriéndose a los aspectos principales a considerar decían que la durabilidad de un conglomerado se entiende siempre frente a agentes y medios destructivos *generalmente* externos al mismo.

Expresaban, además, que el hormigón como material es un conglomerado heterogéneo constituido por un componente activo que es el conglomerante, por unos componentes generalmente inactivos, aunque no siempre deban ser considerados como tales, que son los áridos y por otro componente, el agua.

En el trabajo que voy a exponer me referiré a las reacciones que a veces pueden producirse entre esos elementos "generalmente" inactivos que son los áridos y el cemento. Estas reacciones, cuando son expansivas, configuran un tipo de agresión a la durabilidad del conglomerado que no proviene del medio externo al mismo, sino que se produce dentro de la misma masa del hormigón.

Es lo que se ha denominado "REACCION ARIDO-ALCALIS" o "ALCALI-AGREGADO"

1.2. Factores desencadenantes

Es un proceso fisicoquímico en el que intervienen preponderantemente los minerales petrográficos que constituyen la roca utilizada como árido, según su estado cristalino o amorfo, y los hidróxidos alcalinos liberados por el cemento durante el proceso de hidratación.

Los otros parámetros que influyen, por tratarse de un conjunto heterogéneo en contacto como es el hormigón, son los efectos de masa, las velocidades de reacción, los intercambios iónicos y la temperatura, para fijar los más importantes.

Los efectos de masa y la velocidad de reacción están dados por las dosificaciones y la granulometría de los elementos en contacto, los intercambios iónicos por las características químicas de los elementos en contacto y la temperatura por el medio ambiente en el que se desarrollan.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Tal variedad de parámetros determina zonas muy específicas en las que la intensidad de la reacción puede tener valores extremos.

Por ello puede decirse que es una reacción que "a veces ocurre" entre "determinados áridos y cementos", cuando se reunen en "determinadas proporciones" y en "determinadas granulometrías", en un hormigón colocado en un "determinado ambiente".

1.3. Plan de exposición

El esquema del proceso lo desarrollaré procurando deducir al final un mecanismo de control, coincidiendo en ello con el Dr. J. Calleja y el Prof. García de Paredes, cuando dicen que el problema de la durabilidad debe estudiarse en el terreno doctrinal, pero encarar su solución en el terreno pragmático.

Para ello tenderé a simplificar el problema, porque a veces el científico, a fuerza de hurgar en las microestructuras, va sensibilizándose tanto con el tema que cuando sus observaciones llegan al nivel de aplicación práctica y operativa crean en el profesional —en este caso son los Ingenieros de Obra—, que usa masivamente los materiales, tales inhibiciones por incomprensión del problema químico que, sin más ni más, se resiste a usar todos aquellos elementos que sólo tengan un atisbo de ser inestables en algo.

Esto es lo que ha ocurrido muchas veces con la REACCION ARIDO-ALCALIS.

2. DURABILIDAD DEL HORMIGON

2.1. La reacción árido-álcalis

En un hormigón sus características reológicas y físico-resistentes son función de:

— Características del cemento.
— Características de los áridos.
— Características del agua.
— Características de los aditivos.
— Características de la dosificación.

La durabilidad es función de:

— Características del cemento.
— Características de los áridos.
— Dosificación.
— Condiciones de elaboración.
— Forma de colocación en obra.
— Curado.
— Características del medio circundante.

Con estos esquemas vamos a considerar la durabilidad de los hormigones frente a una agresión muy particular: La expansión que puede producirse por reacción entre los hidróxidos alcalinos disueltos en el agua de amasado, ya sea por estar presentes, liberados durante el proceso de hidratación, o producidos por reacciones químicas durante el mismo proceso, con ciertos compuestos minerales, a veces presentes en los áridos gruesos y/o finos utilizados.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Voy a dejar sin considerar los álcalis que eventualmente podrían liberarse por intercambios iónicos como ocurre cuando los áridos tienen características de zeolitas, ya sea por su composición mineralógica o por estar excesivamente meteorizados.

Las reacciones expansivas calificadas como Reacciones árido-álcalis o álcali-agregado pueden a su vez dividirse en dos tipos de reacciones:

La REACCION ALCALI-SILICE y la REACCION ALCALI-CARBONATOS

En el primer tipo, para considerar un esquema cada vez más ceñido, se incluyen las reacciones que pueden producirse entre los álcalis aportados por el cemento a la fase líquida del hormigón y ciertas formas de dióxido de silicio, presentes en la naturaleza, que por estar parcialmente hidratado, o criptocristalino, o intensamente fracturado, o con tensiones, ya sea como sílice o como silicatos en vidrios naturales o artificiales pueden, en determinadas circunstancias, cuando forman parte de los áridos gruesos o finos, producir expansiones.

El segundo tipo es el de las reacciones entre los álcalis presentes como en el caso anterior en la fase líquida del hormigón y las rocas carbonatos, usadas también como áridos.

Este segundo caso, menos frecuente que el primero, está limitado a específicos rangos de composición de la roca. Son calizas magnesianas o dolomitas calcíticas con apreciable cantidad de arcilla intercalada.

En realidad deberían calificarse como calcilutitas parcialmente dolomitizadas y por lo mismo contendrían un exceso de iones magnesio o calcio en su estructura cristalina, sobre las proporciones ideales.

La reacción que se expone en este estudio se refiere específicamente a la que puede ocurrir entre la sílice y los álcalis.

2.2. Antecedentes históricos

Entre los años 1940 y 1942, Stanton publicó dos trabajos que despertaron el interés de los investigadores (2), (3).

Se referían a ciertos deterioros en construcciones de hormigón, en California, en las que, ya en 1930, Gibson había observado una fisuración de las denominadas "en mapa" (4). Las fallas se presentaban marcadamente en obras de la región Kansas-Nebraska en las que, por la falta de agregados gruesos para el hormigón, habían usado una mezcla más fina, que denominaban arena-grava.

Este material, de pésima curva granulométrica, provenía principalmente de la denudación de gruesos mantos de sedimentos depositados en las planicies altas, como resultado de la rápida erosión de las montañas Rocosas durante el Cenozoico, y formaban la cuenca de los ríos Salinas, Republican, Platte y Kansas.

Las fallas más llamativas se observaron en Los Angeles, Ventura, Santa Bárbara, San Luis Obispo y Monterrey (5).

Las gravas constituían del 5 al 15 % del peso del agregado y eran predominantemente graníticas. En las arenas predominaban el cuarzo y feldespato de potasio (ortoclasa). Los granos eran duros, densos y muy pulidos. Además, en menor cantidad, pero con todo en porcentaje muy significativo, se observaron *materiales opalinos y vidrios volcánicos,* calizas impurificadas con ópalo, pizarras opalinas y "chert".

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

En sus estudios Stanton y sus colaboradores comprobaron que, en presencia de humedad permanente, se originaba una reacción entre los álcalis del cemento y alguno de los agregados, a consecuencia de la cual se producían aumentos de volumen que fisuraban el hormigón.

También comprobaron que la reacción se producía en forma más intensa cuando se usaban agregados naturales provenientes de meteorizaciones muy marcadas, en los que aparecía una forma de sílice hidratada similar al ópalo.

La reacción se detectaba como originada entre los álcalis del cemento liberados por la hidrólisis y la sílice hidratada, en presencia de agua.

Por esa razón la llamaron "REACCION ALCALI-AGREGADO".

El descubrimiento de esta reacción y la magnitud de los deterioros que se supuso que podría ocasionar, creando un verdadero estado de pánico, que llevó a muchos a atribuir a la reacción álcali-árido cualquier tipo de fisuras observadas en el hormigón.

Hasta 1974, según un estudio encargado por el CEMBUREAU, los estudios sobre el tema llegaban casi a 600 (6). Esta extraordinaria acumulación de investigaciones ha permitido constatar que es un problema que, felizmente, se observa en zonas perfectamente delimitadas, ya bien establecidas, y lo más importante es que se trata de una reacción fácilmente controlable.

3. ESTUDIO DE LOS ELEMENTOS CONCURRENTES PARA LA REACCION

3.1. Tecnología del cemento portland

Del esquema de su fabricación vamos a deducir el origen de esos álcalis lábiles, que originan la reacción en estudio.

El cemento portland no es un producto químico puro, sino un material artificial de muy compleja estructura que, en contacto con el agua, se transforma en una serie de productos coloidales y microcristalinos que, paulatinamente, por modificaciones en su estructura coloidal y crecimiento entrelazado de cristales producen el endurecimiento del todo y le confieren su carácter hidráulico.

Estas transformaciones están sujetas a determinadas condiciones reológicas, ya que las masas que se obtengan al mezclarlo con áridos finos, con áridos gruesos y agua deberán ser plásticas y trabajables antes de alcanzar rigidez durante un período de tiempo que no deberá ser tan corto que limite su manipuleo, ni tan largo que demore el proceso constructivo.

Al producto final, ya sea como hormigón o mortero, se le exigirán características de resistencia mecánica y resistencia a los agentes externos, entre otras, acordes con el uso a que se lo aplique.

La definición de cemento portland, conforme a la nomenclatura corriente, es: "el cemento obtenido por molienda del clínker portland, con la eventual adición de pequeñas cantidades de sulfato de calcio".

Esta definición nos remite a la del clínker portland, que es: "el producto compuesto esencialmente de silicatos de calcio obtenidos por calentamiento hasta fusión parcial —clinkerización— de una mezcla predeterminada y homogénea de sustancias que contienen principalmente óxido de calcio y dióxido de silicio, con pequeñas proporciones de óxido de aluminio y óxido de hierro".

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Las sustancias a que se refiere esta definición del clínker de cemento portland son fundamentalmente calizas y arcillas, y el proceso de clinkerización es un tratamiento térmico hasta parcial fusión y sinterización de la mezcla homogénea, pasando previamente por las fases de deshidroxilación de la arcilla y de descarbonatación del carbonato de calcio.

Es un proceso de intercambios iónicos en estado semiplástico a altas temperaturas.

3.2. Proceso de fabricación

La elección y dosificación de los compuestos que formarán el clínker de cemento portland está regida por una serie de compromisos no siempre concordantes entre sí, que surgen, por una parte de las características del producto ideal que se desea obtener de acuerdo con la composición potencial prevista y, por la otra, de la posibilidad técnica de obtenerlo en base a las características y composición de las materias primas disponibles.

Este problema relaciona a los distintos componentes del clínker y por lo tanto del cemento final, en una serie de ecuaciones o módulos que son la clave del proceso de fabricación.

El proceso de cocción o clinkerización es el que ha sido objeto de mayores estudios y mejoras en los últimos años.

3.3. Proceso de cocción

El conjunto de minerales, dosificados con precisión, finamente molidos y homogeneizados, constituyen lo que se denomina crudo de alimentación del horno.

Frente a los problemas del encarecimiento de los combustibles, la tendencia actual es procesar el crudo por vía seca y utilizar para la fase del proceso previa a la zona de alta temperatura correspondiente a la última fase de la descarbonatación y clinkerización, sistemas de intercambiadores de calor entre fases polvo de alimentación y gases de combustión.

Con estas nuevas técnicas se ha logrado reducir el consumo de calorías en el horno de más de 1.500 kcal/kg clínker a menos de 750 kcal/kg clínker.

Para aumentar la producción por línea de fabricación se fue aumentando el diámetro de los hornos hasta llegar al punto crítico de estabilidad del revestimiento refractario.

Para salvar este inconveniente se modificó el esquema térmico de los hornos, intercalando entre el último ciclón intercambiador de calor y el horno rotativo, una cámara de combustión turbulenta.

En este prehorno se eleva la temperatura hasta 1.000°C, con lo que se logra la total descarbonatación del carbonato de calcio.

En el horno rotativo se realiza en este nuevo esquema únicamente el proceso de clinkerización.

Con este nuevo método llamado SFS (Secondary Furnace System) o FF (Flash Furnace) se han logrado producciones de 10.000 t de clínker por día y por horno (fig. 1).

Este esquema de proceso de clinkerización tiene importancia, ya que condiciona la fijación de mayor cantidad de álcalis en el clínker obtenido.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

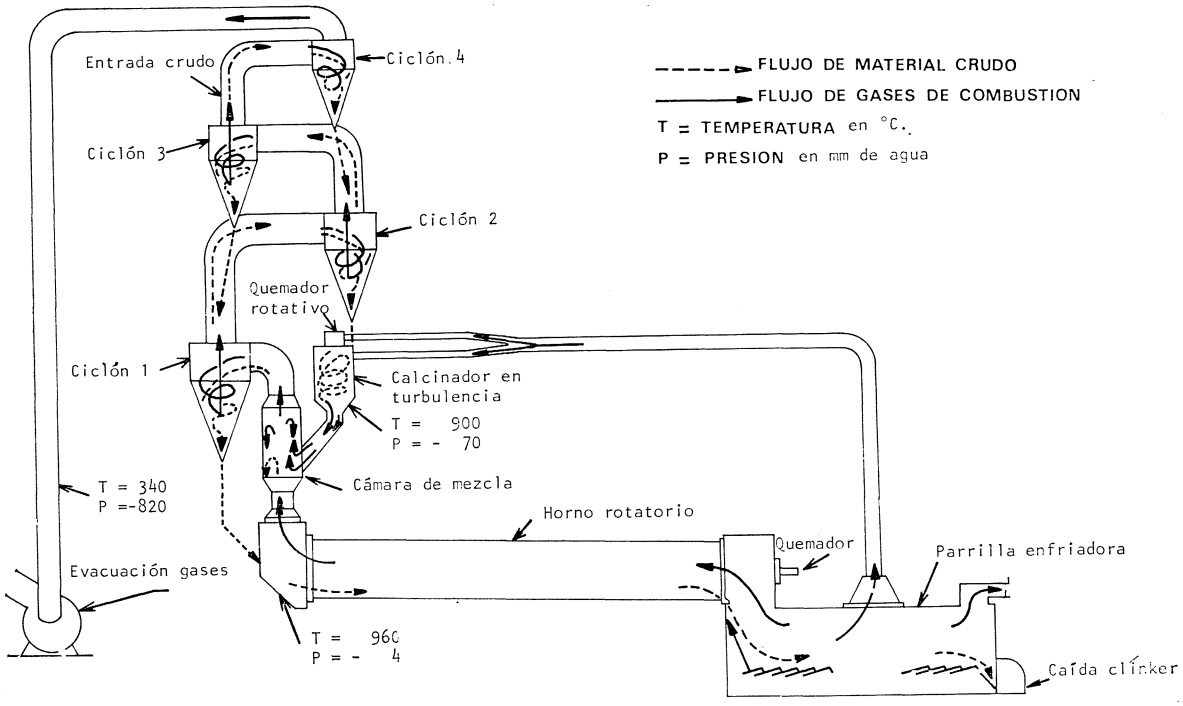


Fig. 1.—Diagrama esquemático de un horno rotatorio con precalcinador y ciclones de intercambio térmico por suspensión del crudo en polvo, en gases de combustión.

4. ELEMENTOS REACTIVOS

4.1. Los álcalis en el clínker

Los álcalis se incorporan al crudo de fabricación provenientes de arcillas, pizarras, esquistos, micas, feldespatos, entre otros minerales empleados en el proceso.

Juegan dos clases de influencias: una primera, durante el procesamiento del crudo en el horno para llegar al clínker, y una segunda, en el cemento terminado por su presencia en varias fases del clínker.

En la primera parte, durante el proceso en el horno, los álcalis forman eutécticos de menor punto de fusión pero, además, por su volatilidad, se incorporan a la corriente gaseosa dentro del horno formando un ciclo cerrado que se inicia en la zona de más alta temperatura y concluye por condensación en la zona de descarbonatación o predescarbonatación. De este modo los álcalis volatilizados se reintegran al proceso incrementando el contenido en el clínker con relación a otros procesos de cocción.

El empleo creciente de sistemas de máximo aprovechamiento térmico en el horno, como son los ya mencionados, obligaría al uso de sistemas de trampas de álcalis (by-pass) para eliminar parte de los gases de combustión de la zona de ciclo alcalino.

Este incremento del tenor en álcalis en el clínker final y, por lo tanto en el cemento, es la segunda influencia y la que nos preocupa en este estudio, porque estos álcalis del cemento pasan más o menos rápidamente en solución al ser amasado el cemento con agua e iniciarse su hidratación.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

En realidad todos los cementos portland tienen óxidos de sodio y de potasio en su composición, los que enunciados en conjunto, en un equivalente óxido de sodio (suma del porcentaje de Na_2O más 0,658 veces el porcentaje de K_2O), pueden variar corrientemente entre 0,20 y 1,80 %.

Estos álcalis están combinados con los silicatos de calcio, con los aluminatos de calcio y, también, bajo forma de sulfatos alcalinos.

Al producirse la hidratación del cemento, por un efecto de intercambio iónico con el $Ca(OH)_2$ liberado, pasan los álcalis en solución bajo el estado de hidróxidos alcalinos. Entre el álcali total acusado por el análisis químico de un cemento y el álcali soluble en agua, liberado cuando se prepara un mortero u hormigón, puede haber gran diferencia según el estado de combinación de esos álcalis en el clínker (14).

4.2. Geología de los áridos

El otro componente de los hormigones que se debe considerar en este estudio son los áridos.

Siendo los áridos causa concurrente en este problema, vamos a remitirnos a la geología y repasar su génesis.

En términos generales sabemos que los áridos a emplear en hormigones tienen que estar constituidos por partículas resistentes y durables, de forma y tamaño estable y exentos de sustancias que por su naturaleza y cantidad afecten la resistencia y durabilidad del hormigón.

Es decir, que tendrán que provenir de rocas ígneas o metamórficas, pudiendo obtenerse por fracturación directa en cantera o por explotación de productos detríticos sedimentarios de esas mismas rocas.

ROCAS			
Por su origen	**Por su formación**	**Por su textura**	**Por su presentación**
Eruptivas, magmáticas, ígneas o endógenas.	Intrusivas o plutónicas. Son de mayor profundidad que anchura. (Plutonitas).	Granudas. Macrogranudas. Microgranudas. (Granitos).	Batolitos.
Proceden de regiones profundas y han roto con su salida la continuidad de los sedimentos.	Efusivas o volcánicas. (Vulcanitas).	Porfídicas. Fenocristales.	
		Vítreas. Masa amorfa. Microlitos.	
	Filonianas o intermedias.	Intermedias.	Filones. Capas Diques. Chimeneas.
	De semiprofundidad.	Microcristalina.	Lacolitos. Lopolitos.
	Extrusivas. (Lavas).		Mantos. Coladas. Proyecciones.
Sedimentarias, estratificadas o exógenas.	Formando capas de más extensión que profundidad.		Arenas. Calizas. Turbas.
Metamórficas.	De calizas, areniscas o arcillas.	Cristalinas o esquistosas.	

Fig. 2

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

En las rocas ígneas, magmáticas, eruptivas o endógenas, hay que considerar la composición química del magma originario, fluido o viscoso que determina, en cierto modo, la composición global de la roca.

La constitución y textura mineralógica de la roca está íntimamente relacionada con el proceso que ha sufrido el magma hasta alcanzar el estado final en que las hallaremos, ya que la forma y velocidad del enfriamiento generará las características cristalográficas del sistema.

Las características serán distintas, según se trate de una roca de origen volcánico o plutónico, a pesar de provenir de un magma similar.

La constitución y textura de los minerales presentes podrá variar entre los estados vítreo y cristalino (fig. 2) (7).

4.2.1. *Rocas eruptivas*

Hay toda una gama de rocas volcánicas que va desde las de color claro con abundante cuarzo, a las pesadas y oscuras, sin cuarzo, pero con mayor proporción de hierro y magnesio.

Todas tienen similar origen, y en algunas los grandes cristales de cuarzo o feldespato están envueltos en la masa microcristalina.

Para cada roca plutónica o intrusiva hay las correspondientes efusivas o volcánicas, antiguas o modernas.

Así, a los granitos con abundante cuarzo libre y ricos en sílice corresponden los pórfidos cuarcíferos como efusiva antigua o las riolitas como efusiva moderna.

A los gabros corresponden como efusivas antiguas los meláfiros y diabasas, y como efusivas modernas los basaltos, pobres en sílice y sin cuarzo libre.

A las dioritas, intermedios entre los granitos y los gabros, corresponden como efusivas antiguas las porfiritas y como modernas las andesitas y dacitas.

4.2.2. *Génesis de las rocas eruptivas*

En cuanto a la génesis de los magmas que originaron estas rocas, hay diferencias de criterio.

Se acepta sin discusión que los gabros surgen de la solidificación en el interior de la corteza terrestre del magma ígneo, pesado, pobre en sílice y con mayor proporción de hierro y de magnesio.

Pero esas rocas de color más claro y más livianas, que son los granitos, según las teorías más recientes no derivarían precisamente de un magma fluido que por enfriamiento ha cristalizado, sino que derivarían de rocas sedimentarias transformadas.

Estos sedimentos, según los geólogos que exponen la teoría del ultrametamorfismo, provenientes de la denudación de los continentes y arrastrados por las aguas a los geosinclinales marinos, por su peso, al acumularse, presionan el magma viscoso de alta temperatura, que es el SIMA y descienden en el mismo.

Reciben entonces, además de un alto aporte de calor, aportes fluidos y de álcalis volatilizados que permiten un intercambio iónico entre las partículas sólidas del sedimento original, produciéndose nuevas combinaciones y cristalizaciones en estado sólido.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Se ha podido comprobar el pasaje gradual de una roca sedimentaria a granito. El esquema observado es: arcilla - lutita - pizarra - filita - micacita - gneis - gneis granítico - granito gnesoide - granito final. Desde la micacita aumenta la cantidad de álcali combinado.

Pero lo que llama la atención en el cuadro geológico de la corteza terrestre es la gran desproporción en que se presentan los distintos grupos.

En efecto, los gabros que como he dicho son los equivalentes intrusivos de los basaltos forman escasas masas; la mayor de las que se conocen apenas si alcanza a 20 ó 30 kilómetros de largo, mientras que las extensiones cubiertas por su equivalente extrusivo son enormes. En la cuenca del Paraná, por ejemplo, los basaltos cubren una extensión de más de 1 millón de kilómetros cuadrados con un espesor medio de 700 a 800 metros.

Otro tanto ocurre en la India, y las cuencas oceánicas están formadas por basaltos.

En cambio, en caso de los granitos y riolitas, la proporción se invierte. Los granitos y rocas similares como las dioritas afloran en enormes extensiones. En los Andes constituyen inmensas masas que se extienden por más de 3.000 kilómetros, desde el norte de Chile a Tierra del Fuego.

Frente a ellas, las riolitas, que son las correspondientes volcánicas, forman manchones pequeños y dispersos de espesor y extensión reducidas.

5. DIAGNOSIS SOBRE LA REACCION ARIDO-ALCALIS

5.1. Influencia de los áridos

De esos minerales ¿cuáles son los reactivos?

El Bureau of Reclamation (U.S.A.) en el Manual del Concreto, (8), dice: "Se consideran agregados potencialmente reactivos a los ópalos, riolitas y rocas volcánicas ácidas o intermedias; a la sílice hidratada que puede ser un menor constituyente de muchos tipos de rocas o formar cubiertas o incrustaciones en los granos de arena o grava; a las rocas volcánicas de mediano o alto contenido de sílice, *excluyendo a los vidrios básicos como los basaltos*; a las rocas opalinas y calcedonia incluyendo muchos cherts y flints, algunas filitas, tridimitas y zeolitas que pueden aumentar el contenido de álcalis por intercambio catiónico; dacitas, andesitas y sus tufas".

Rocas y minerales potencialmente reactivas con los álcalis

	Composición química	Características
Opalo.	SiO_2, $n\,H_2O$	Amorfo.
Calcedonia.	SiO_2	Micro a criptocristalina, comúnmente fibrosa.
Formas de cuarzo.	SiO_2	Micro a criptocristalino o intensamente fracturado y/o con intrusiones.
Vidrios riolíticos, dacíticos y andesíticos o los respectivos productos criptocristalinos de desvitrificación. Algunas filitas.	Silicatos con menor proporción de Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; Tierras alcalinas.	Vidrios o materiales criptocristalinos, tales como matrices de rocas volcánicas o fragmentos en tufas.

Fig. 3

"Toda roca que contenga *una significativa* proporción de las citadas, puede ser reactiva. Así pasa en calizas puras y dolomitas que contienen ópalo o calcedonia, en areniscas, pizarras, granitos, basaltos y otras rocas".

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Esta enunciación, por lo amplia, sería aterradora si no se hubiera comprobado que corresponde a casos muy particulares de las formas rocosas que hemos expuesto.

En lo referente a las denominadas rocas volcánicas intermedias, ya el esquema del Bureau of Reclamation excluye *explícitamente* a los vidrios básicos como los basaltos, los que, como hemos visto, forman las mayores masas de rocas eruptivas volcánicas de la corteza terrestre y muy esparcidas en nuestros territorios.

En casos muy particulares, como lo he observado en los basaltos estudiados en Jupiá, BRASIL, por meteorización intensa se ha encontrado infiltrada en los mismos nontronita ($Fe_2O_3.3\,SiO_2$) hidratada, que es, diríamos, isomorfa de la montmorillonita y por lo tanto capaz de variar su volumen al modificarse la cantidad de agua combinada o embebida.

Estas expansiones no son atribuibles a reacción álcali-sílice.

Lo mismo ocurre cuando aparece celadonita.

En igual caso estarían los minerales ferromagnésicos que, fácilmente oxidables, aparecen en las doleritas como productos de degradación del olivino.

BASALTOS DE CORDOBA (ZONA RIO TERCERO) (República Argentina)

Ensayados según Norma IRAM 1637, *equivalente a la ASTM* C-227. (*Método de la barra de mortero*)

La expansión menor de 0,050 % *a los* 3 *meses o de* 0,100 % *a los* 6 *meses indica agregado no reactivo*

EXPANSIONES			
% álcali en cemento	a 60 días	a 90 días	a 180 días
0,83	— 0,024 — 0,008 — 0,012 — 0,010 — 0,010	— 0,002 — 0,004 — 0,010 — 0,012 — 0,007	
1,55	0,006 0,001 0,000 0,004 0,001	0,018 0,001 0,022 0,026 0,018	
1,07		0,015 0,012 0,016 0,010	— 0,002 — 0,006 — 0,004 — 0,006

Fig. 4

En la figura 4 se exponen los resultados de ensayos de basaltos extraídos en canteras de la Provincia de Córdoba - Rep. ARGENTINA.

En ellos se destaca que esos basaltos no son reactivos con los álcalis del cemento (9).

En cuanto a las riolitas, dacitas y andesitas, también hemos visto que esos feldespatos de estructura porfídica sólo forman pequeños manchones dispersos, de extensión reducida, por lo menos en la Cordillera de los Andes.

Además las mismas rocas, mineralógicamente hablando, pueden ser o no reactivas según el yacimiento.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Es así que las andesitas británicas del Pembroke no son reactivas, mientras que son altamente reactivas las de Parker Dam (EE.UU.). Lo mismo ocurre con las dacitas de Fife, riolitas de Appleby y pedernal del Támesis (Inglaterra), que no son reactivas, mientras que lo son las similares halladas en Estados Unidos (10).

5.2. Características del dióxido de silicio reactivo (sílice y silicatos)

En cuanto a la sílice reactiva, se puede asegurar que tanto en el cuarzo como en los silicatos complejos cristalizados, si la roca es fresca, no meteorizada, no hay sílice reactiva.

Los ácidos silícicos condensados pueden presentarse en los silicatos complejos formando redes tridimensionales o laminares (fig. 5).

SiO_4^{4-}
SiO_5^{-6}
$Si_2O_7^{-6}$
$Si_3O_9^{-6}$
$Si_4O_{12}^{-8}$
$Si_6O_{17}^{-10}$
$Si_6O_{18}^{-12}$
$Si_8O_{20}^{-8}$
$(SiO_3)_x^{-2x}$
$(Si_2O_5)_x^{-2x}$

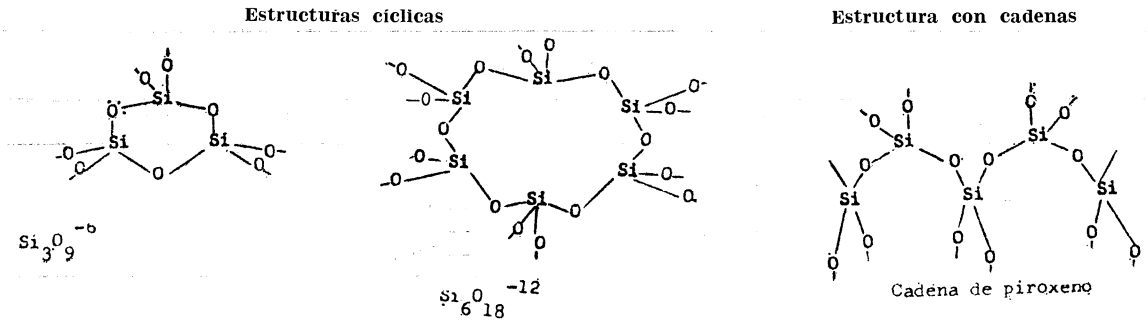


Fig. 5.—Esquemas de estructuras complejas que presentan los iones silicato condensados.

Cuando la sílice está hidratada, formando ópalo, entre otros compuestos, o cuando es amorfa como en ciertas calcedonias, puede reaccionar en frío con los hidróxidos alcalinos, pero por efecto del tiempo, la luz, las radiaciones, la temperatura, etc., las moléculas, distribuidas inicialmente sin orden, se agrupan formando retículos cristalinos estables.

Así, cuando la calcedonia es de formación muy antigua, pasa del estado amorfo al microcristalino, y en esas condiciones no es reactiva en frío con los hidróxidos.

Este caso se presenta en las arenas de los ríos Paraná y Uruguay, de variado contenido de calcedonia, pero no reactivas con los álcalis del cemento (12), (13).

El ópalo, que puede aparecer como producto de infiltración de aguas termales en los basaltos y pizarras opalinas, es sensiblemente reactivo con los álcalis del cemento, porque está formado por ácido silícico.

También puede presentarse ácido silícico como residuo de intensas meteorizaciones que han descompuesto a los silicatos naturales.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Cuando el ácido silícico se ha combinado con otros elementos, formando los silicatos complejos de los minerales de las rocas, es reactivo únicamente cuando se encuentra en estado metaestable o lábil.

El estado metaestable o lábil es una característica de los silicatos en fase vítrea y se produce cuando un magma fundido se enfría con tal rapidez que el aumento de viscosidad experimentado por el líquido impide el ordenamiento de los átomos en las moléculas para tomar forma cristalina. En este caso la sustancia se presenta en estado vítreo, que es amorfo.

Puede decirse que este estado es un equilibrio congelado y, por lo tanto, basta la incidencia de una pequeña acción externa para activar el sistema.

En el estado vítreo la fractura por esfuerzos mecánicos, como por ejemplo la trituración de una roca, no se produce en planos de clivaje determinados por el ordenamiento molecular, sino que equivale a una relajación de las fuerzas de enlace químico.

Al romperse la red molecular en cualquier punto, por desgarramiento de las largas cadenas de tetraedros de SiO_4^-, quedan en los *vidrios ácidos* enlaces libres que enseguida forman gel de sílice.

Estos son los puntos reactivos. En los vidrios básicos, como los que se encuentran en las rocas basálticas, no se produce gel de sílice ni ácido silícico hidratado y, por lo tanto, no son reactivos.

En los vidrios modernos sólo las riolitas, dacitas, latitas y andesitas se encuentran como rocas volcánicas en estado vítreo o metaestable.

5.3. Hidróxidos alcalinos

Los elementos alcalinos, tal como ya se ha expuesto en el tema "Tecnología del cemento portland", provienen de las materias primas utilizadas y se encuentran finalmente en el clínker al estado de combinaciones variables, a veces muy complejas.

El óxido de sodio tiene tendencia a incorporarse principalmente a los aluminatos.

El óxido de potasio tiende a formar eutécticos con el silicato bicálcico.

En presencia de $SO_3^=$, en los gases de combustión, el óxido de potasio pasa al estado de sulfato alcalino.

Toda esta serie de combinaciones complejas incorporan, con velocidad variable, al agua de hidratación los metales alcalinos bajo forma de hidróxidos.

A ello se debe que el concepto de álcali total expresado por el análisis químico del cemento portlad no sea válido para establecer la reactividad de los mismos frente a áridos reactivos, sino que debe ser condicionado por un factor de velocidad de reacción de los mismos en el agua de amasado (14).

En determinados casos el álcali puede estar lo suficientemente bloqueado como para que no pase en solución sino muy lentamente.

5.4. Hidróxido de calcio

Este compuesto, que es la esencia del cemento, durante el proceso del fraguado aparece liberado por los silicatos bi y tri-cálcicos en su hidratación y forma la portlandita:

$$\underset{\text{Silicato tricálcico}}{2\,(SiO_2.3\,CaO)} + 6\,H_2O = \underset{\text{Tobermorita}}{2\,SiO_2.3\,CaO.3\,H_2O} + \underset{\text{Portlandita}}{3\,Ca(OH)_2}$$

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

$$2\,(SiO_2.2\,CaO) + 4\,H_2O = 2\,SiO_2.3\,CaO.3\,H_2O + Ca(OH)_2$$

Silicato bicálcico — Tobermorita — Portlandita

Por tanto estará siempre presente para participar en las reacciones con los hidróxidos alcalinos y la sílice reactiva cuando éstos se presentan en condiciones adecuadas.

6. ESQUEMA QUIMICO DE LA REACCION

6.1. Los productos de reacción

¿A qué proceso deben atribuirse las expansiones que se observan en determinados casos?

En primer término analicemos los elementos que reaccionan entre sí y los productos de las reacciones.

Estudiando los geles que aparecen en las fisuras de las zonas de reacción se han detectado geles de sílice hidratada, silicatos alcalinos de sodio y/o potasio y silicatos complejos álcali-cálcicos.

Estos son los presuntos productos de la reacción en estudio, pero no podemos decir que sean los que en su estado puro determinan las expansiones destructivas.

Se sabe que los silicatos de sodio y los silicatos de potasio al estado vítreo o en solución acuosa son absolutamente estables.

Cuando el dióxido de silicio reacciona con los hidróxidos alcalinos el producto de la reacción, que son los silicatos, requiere menos volumen que el ocupado originalmente por el SiO_2 y los hidróxidos.

Por ello, no cabría esperar expansiones atribuibles a los silicatos alcalinos puros formados.

A su vez los geles de sílice también son estables y, con el tiempo, si están saturados de agua sufren contracción (sinéresis).

Por lo tanto los procesos expansivos en el seno del hormigón tendrán que estar relacionados con otro esquema fisicoquímico y no a una simple hidratación de geles o silicatos.

Entonces debe aceptarse como de mayor validez la hipótesis de que se trataría de una presión de origen osmótico, por lo menos en su parte más preponderante (11).

Para que un proceso osmótico tenga lugar tiene que producirse previamente una reacción capaz de crear una membrana semipermeable, a través de la cual puedan producirse los intercambios que, por difusiones de iones y moléculas, generen una alta presión diferencial entre ambos lados de la membrana.

Como un ejemplo práctico de lo expuesto, factible de ser reproducido en el laboratorio, puede observarse el fenómeno osmótico entre silicato de sodio o potasio y sales de metales polivalentes como $FeCl_3$; $NiCl_2$; $CoCl_2$; $MnCl_2$ ó $CaCl_2$.

Para realizarlo basta colocar un cristal de las sales mencionadas en una solución acuosa de los silicatos.

Se observará rápidamente la formación de membranas semipermeables y un proceso de expansión por presión osmótica que rompe las membranas y renueva su formación, en un proceso que da lugar al desarrollo de variadas figuras en crecimiento continuo.

Para que un proceso similar al observado con estos cloruros tenga lugar en un hormigón,

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

también tiene que producirse previamente una membrana semipermeable, a través de la cual, los intercambios iónicos y pasajes de las moléculas sean capaces de generar presión.

Al hidratarse el cemento se produce un gel de TOBERMORITA cuyo volumen, por efecto de la combinación del agua, ocupa un espacio menor que la suma de los volúmenes originales de cemento y agua.

La magnitud de esta contracción, que fundamentalmente es función de la relación agua/ /cemento, da lugar a la formación de capilares en un sistema intercomunicado que confieren al hormigón el carácter de un vaso poroso.

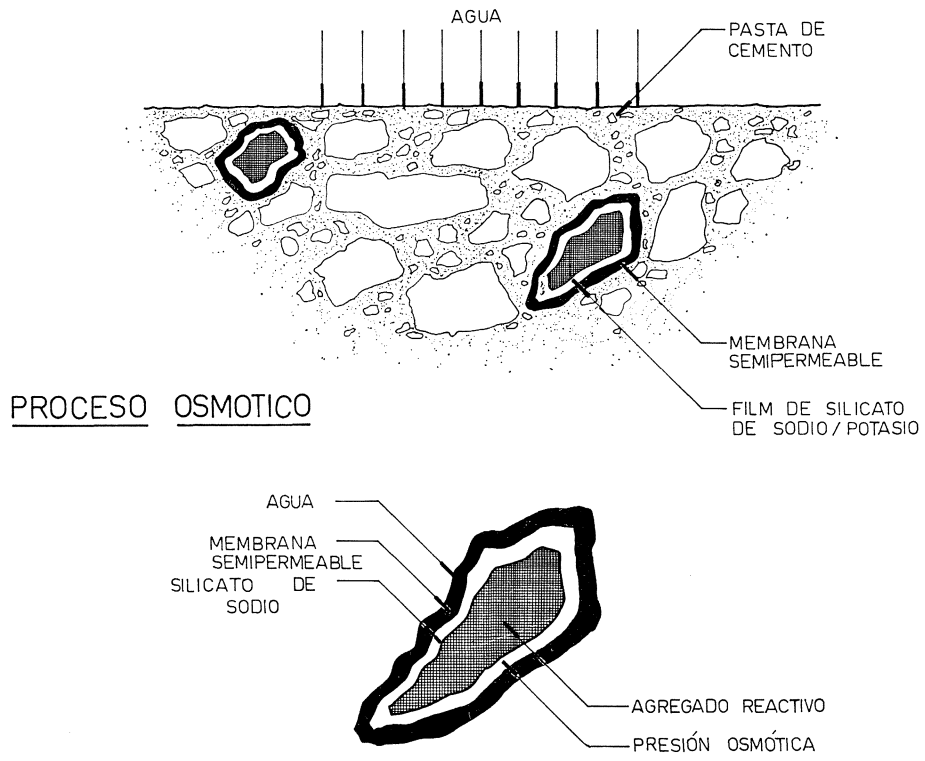


Fig. 6

En presencia de sílice reactiva, en el punto de contacto de la pasta de cemento y el árido, a medida que progresa la hidratación, se formará por reacción entre el hidróxido alcalino liberado y el dióxido de silicio un silicato alcalino que, en contacto con el hidróxido de calcio, también liberado por la hidratación del cemento, originará un gel de silicatos álcalicálcicos que colmatará los poros formados en el gel de tobermorita y rodeará las partículas del árido.

Si las proporciones se encuentran dentro de ciertos límites este gel actuará como membrana semipermeable.

En el interior de la masa fraguada, a través de esta membrana por una suerte de intercambio iónico, tal como ya se ha expuesto, junto a cada partícula reactiva aumentará la proporción de hidróxido alcalino que, por reacción química, también aumentará la concentración de silicato sódico y/o potásico en la solución acuosa del espacio intermedio entre la membrana semipermeable y el árido.

La reacción procede en dos pasos:

Primero tiene que formarse el silicato de sodio y/o potasio.

— Con hidróxido de sodio las reacciones probables son las siguientes:

$$SiO_2 , n H_2O + 2 NaOH = SiO_3Na_2 , (n + 1) H_2O$$: Metasilicato de sodio

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

$$x\,SiO_2\,,\ n\,H_2O + 2\,NaOH = Na_2O.x\,SiO_2\,,\ (n + 1)\,H_2O\text{: Polisilicato de sodio}$$

— Con hidróxido de potasio las reacciones son similares.

En ambos casos las reacciones pueden ser de estequiometría más compleja, ya que hay una variación aditiva continua respecto al módulo SiO_2/M_2O.

En el segundo paso siempre que un metal polivalente reacciona con un silicato alcalino se produce una masa gelatinosa, amorfa, insoluble en agua, que es un complejo de iones polisilícicos en el que los iones óxidos metálicos aparecen como adsorbidos.

Por esta razón no se forman compuestos de composición molecular definida y estas asociaciones de ácidos polisilícicos e hidróxidos metálicos están débilmente unidas, en proporciones muy variables, con características que van desde agregados coloidales a masas heterogéneas.

Sus características estarán influenciadas por: la concentración de los componentes en las soluciones; la relación álcali-sílice en la parte soluble; la temperatura de la reacción; el tiempo de contacto, etc.

7. DESARROLLO DEL PROCESO

7.1. Condiciones requeridas

Hasta aquí hemos expuesto la forma como pueden presentarse los elementos reactivos para dar lugar a la formación de una membrana semipermeable sílico-álcali-cálcica.

Pero ya he dicho que, para que una tal membrana tenga propiedades semipermeables e intercambiadora de iones, es decir, que pueda generar una presión osmótica, el ámbito de variación de sus componentes es bastante limitado.

Si hay mucho dióxido de silicio rápidamente reactivo la membrana será muy rica en SiO_2 y por lo tanto, impermeable.

Este sería el proceso que se genera cuando se incorpora al hormigón una puzolana altamente silícea u ópalo muy finamente molido.

Cuando hay poco álcali, como habrá mayor concentración de $Ca(OH)_2$ en la fase líquida, la membrana será altamente cálcica y por lo tanto bloqueará, por ser impermeable, los poros de la matriz que rodea a la partícula.

Es decir, que no todos los geles sílico álcali-cálcicos son semipermeables ni intercambiadores de iones.

Tratándose de la clave del proceso, sintéticamente las condiciones exigidas para que el mismo se genere son las siguientes:

a) Disponer de un agregado con sílice *realmente reactiva*, es decir no sólo *potencialmente* reactiva.

b) Disponer de un cemento que libere suficiente álcali.

c) Una proporción precisa entre los elementos reactivos.

El punto c) es el más importante del proceso, porque es evidente que no se darán siempre los tres parámetros en su proporción óptima (para nuestro problema habría que decir "pésima").

Diría más bien que este equilibrio es el menos común y, justamente, dado el ámbito limitado en que se produce, existe siempre la posibilidad de alterarlo y hacer que las propor-

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

ciones de los elementos reactivos queden fuera del ámbito de formación de la membrana semipermeable e intercambiadora.

En esto radica el efecto de los inhibidores de la reacción.

Pero aún en el estado de haberse producido una membrana semipermeable ello no significa que, por esa sola causa, sin más, vaya a producirse una presión osmótica.

Esto ocurrirá si del otro lado de la membrana, o sea en el exterior de la masa del hormigón tenemos agua, que es el disolvente puro.

En ese caso las moléculas de agua difundirán a través de la membrana hacia el silicato alcalino creando una presión que, según los ensayos efectuados por Pike (15), pueden alcanzar a 13,3 MPa (133 kg/cm^2), es decir, una presión superior a la resistencia a tracción del hormigón.

Por ello, y *esto es fundamental,* para que se produzca el fenómeno osmótico y que alcance valores peligrosos es imprescindible la presencia de agua en contacto con el exterior del hormigón.

Es necesario aclarar que la expresión antes citada "contacto permanente con la humedad" no se refiere a estado higrométrico del aire, sino a una real condensación de agua sobre la superficie del hormigón.

Si no existe *contacto permanente con la humedad* no hay que temer que se produzca ninguna presión de este tipo que genere deterioros en el hormigón.

De otro modo no puede haber "endósmosis", o sea, pasaje de moléculas líquidas al interior del hormigón.

El solo transporte de los iones alcalinos o de los moles de hidróxido de un lado a otro de la membrana no genera presión.

7.2. Otros elementos concurrentes

Hasta aquí se hallan expuestas las características fisicoquímicas del proceso, pero es evidente que en un conjunto tan complejo como es el hormigón, la magnitud de la reacción y la aparición de deterioros estarán también influenciadas por las características físicas del hormigón.

Así, tienen importancia la compacidad, la granulometría de los áridos, la dosificación en cemento, la relación agua-cemento y, fundamentalmente, las características del curado que, como veremos más adelante, pueden crear condiciones ideales para que la reacción progrese aún con cementos de bajo contenido alcalino.

8. EVOLUCION DE LA REACCION

8.1. Concentración de elementos reactivos

Como se ha detallado el ámbito de composición química, dentro del cual una membrana sílico-álcali cálcica es semipermeable, es muy preciso.

Vivian (16), denominó a ese ámbito "PESSIMUM", para indicar las peores condiciones que pueden presentarse en un mortero u hormigón.

Demostró en sus estudios que para cada árido silíceo álcali--reactivo tiene que estar presente también un determinado contenido de álcali para que se produzca la máxima ex-

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

pansión, y que las expansiones son menores progresivamente para mayores o menores cantidades de álcali en el cemento.

Las curvas que encontró, esquemáticamente, pueden reducirse a la siguiente: *Figura* 7.

Según los resultados diagramados en esta curva ideal, los cementos A y C, a pesar de liberar distintas cantidades de álcali, producen igual expansión. Mientras que el B con menos álcali que el C, pero más que el A, producirá mayores expansiones.

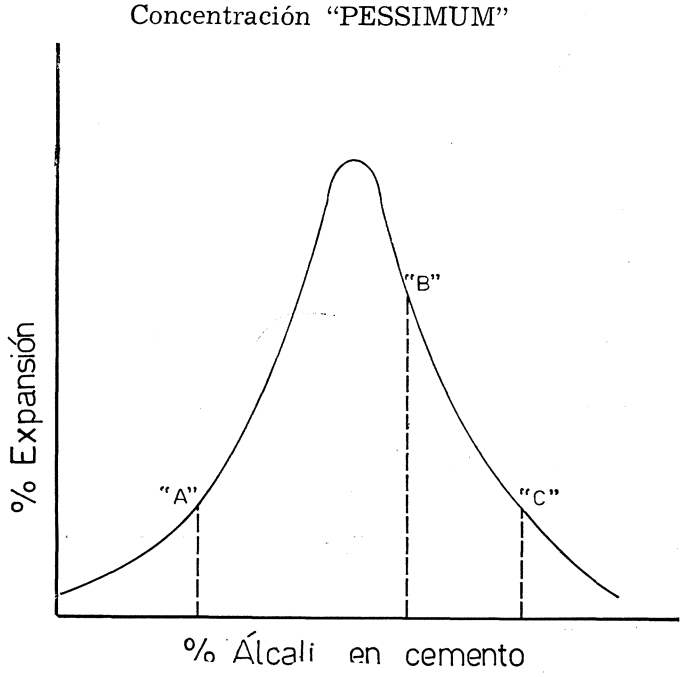


Fig. 7.—Curva de expansión para determinado contenido de agregado reactivo (VIVIAN).

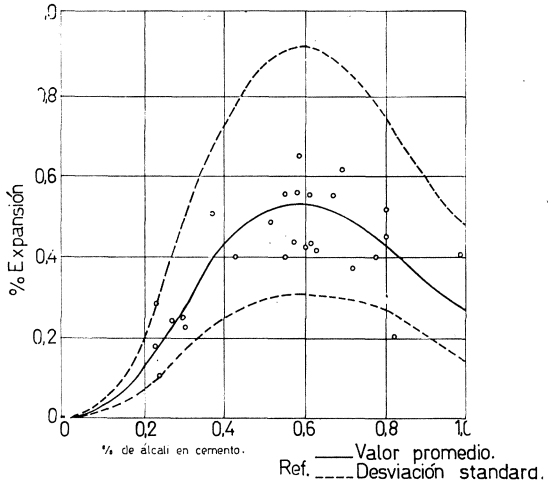
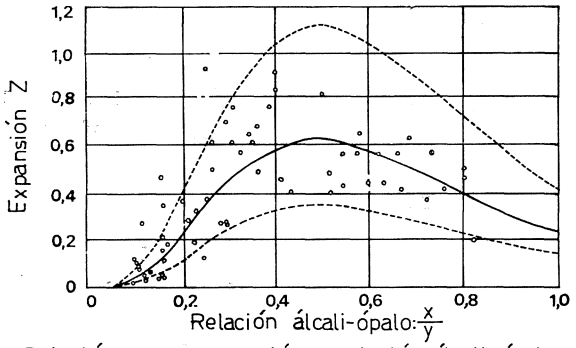
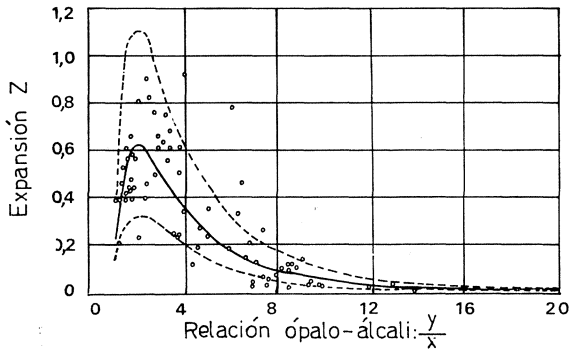


Fig. 8.—Expansión de barras de mortero a 12 meses. Agregado: 1 % de ópalo incorporado a la arena (POULSEN).



Relación entre expansión y relación álcali-ópalo.



Relación entre expansión y relación ópalo-álcali.

"POULSEN"

Fig. 9

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Las curvas varían en función de la cantidad y distribución granulométrica del árido reactivo, es decir, de la superficie expuesta a la reacción y de la relación sodio a potasio en que se presenten los álcalis liberados.

D. O. Woolf, por su parte, en ensayos tendentes a comprobar lo expuesto, traza curvas similares y agrega como aclaración que, aparentemente, el factor controlante no es la cantidad total de álcali del cemento, sino el *álcali disponible* (17).

Este concepto ya lo hemos expuesto al hablar del estado de combinación de los álcalis. Kalousek, Mc. Connell y Poulsen, en un estudio publicado en el Journal of the American Concrete Institute (18), tomando los datos de Woolf, diagraman la serie de curvas que relacionan entre sí los contenidos de ópalo y álcali, y las expansiones que detectaron. (Figuras 8 y 9).

Resultados de ensayos en barra de mortero (IRAM 1637; ASTM C-227) *de áridos extraídos en la República Argentina por la Comisión de Estudio de la Reacción árido-álcalis*

Muestra de	N.º	Lugar extracción	Expansión a 6 meses (en %)	% Na_2O equiv. del cemento (en %)
Arena gruesa	154 A	Chubut	0,002 0,002 0,008 0,011	1,13
			0,139 0,106 0,116 0,100	0,89
Arena natural sin lavar	100 A	Usuhaia Tierra del fuego	0,032 0,028 — 0,002	1,19
			0,048 0,030	0,45
Grava natural	161	Río Arenales Salta	— 0,015 — 0,024 — 0,028	0,98
			0,015 0,014 0,010	0,57
Grava	27 A	Río Diamante Mendoza	— 0,070 — 0,052 — 0,071	0,60
			0,050 0,041 0,063	1,11
			0,129 0,127 0,108	0,22
Arena natural	163 B	Costa atlántica de Buenos Aires	0,037 0,041 0,038 0,040	0,65
			0,143 0,147 0,121 0,114	0,54
Grava natural	159 A	Playa Necochea prof. 0,30 m	0,012 0,015 0,015 0,013	0,65
			0,065 0,069 0,075 0,071	0,54

Fig. 10

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

En esos estudios, trabajando con ópalo como sílice reactiva, observaron que la magnitud de la expansión depende no sólo del valor absoluto del porcentaje equivalente en óxido de sodio, sino de la relación entre el porcentaje de óxido de sodio equivalente del cemento y la sílice reactiva disponible.

Como comprobación de la realidad de estos esquemas se exponen algunos resultados extraídos del amplio estudio que en la República Argentina realizara la "Comisión de Estudio de la Reacción álcali-agregado", constituida para determinar la magnitud de la temida reacción en todo el ámbito del territorio argentino.

Estos resultados fueron expuestos en el VII Congreso Argentino de Vialidad y Tránsito, realizado en la ciudad de Mendoza, en 1972. (Fig. 10).

Se puede observar en la tabla expuesta que, en unas muestras más marcadamente que en otras, se ha producido expansión mayor con cemento de bajo álcali que con cemento de alto contenido alcalino (expresado en Na_2O equivalente).

En las muestras 163 B y 159 A probablemente tenga también marcada influencia el estado de integración del álcali en el cemento, ya que el contenido total de álcalis en los dos cementos ensayados es bastante próximo. En este punto concordaríamos con las observaciones de Mc. Coy y Eshenour (14).

Para el caso particular del ópalo, como elemento reactivo presente en los áridos, los estudios efectuados hasta el presente indican que la mayor expansión se produce para concentraciones entre el 2 y el 6 % del total del árido. Mayor o menor porcentaje no producirá expansiones consideradas peligrosas, cualquiera sea el tenor en álcalis del cemento empleado.

Por lo tanto la sola indicación de la presencia de ópalo en un agregado, sin indicar el porcentaje, no es índice suficiente como para calificarlo de "peligrosamente reactivo".

9. FACTORES EXTERNOS QUE INFLUYEN EN LA REACCION

9.1. El medio circundante y el curado del hormigón

Hasta ahora hemos considerado la reacción desde un punto de vista fisicoquímico casi de laboratorio, como ocurriendo en un medio absolutamente estable.

Hemos destacado que para que se produzca una expansión peligrosa es *imprescindible* el aporte de agua desde el exterior sobre el hormigón ya fraguado, pero además en muchos casos el medio ambiente con sus cambiantes características meteorológicas también crea factores externos que pueden iniciar o provocar aumentos en la reacción.

D. W. Hadley en un estudio realizado en el laboratorio y en obras, publicado por la Portland Cement Association, (5), encara en profundidad este problema.

En primer término concentra su labor en la zona de Kansas y Nebraska, donde el problema se manifestará con mayor intensidad.

Estudió obras realizadas antes y después de limitar a 0,60 % el contenido de álcalis en los cementos usados en las mismas.

Determinó que el comportamiento de los hormigones hechos con esos áridos no se correlacionaba con el contenido alcalino de los cementos empleados, por lo que dedujo que algún factor o factores adicionales también estaban involucrados.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Consideró el clima de la región. Comprobó que el deterioro de las estructuras era mayor en las zonas donde por efecto de un curado incorrecto, o sea, por un secado superficial muy rápido, se presentaban fisuras originadas en retracción por secado.

En base a ello desarrolló la hipótesis de que la reacción estaba gobernada por:

1) Aridos reactivos.

2) Una concentración y *redistribución* de los álcalis del cemento, originada en las condiciones extremas de secado y humedecimiento que ocurrían en el área en estudio.

3) Fisuraciones debidas a retracción por curado incorrecto.

Esquemáticamente el problema estaría representado como se presenta en la *Figura* 11.

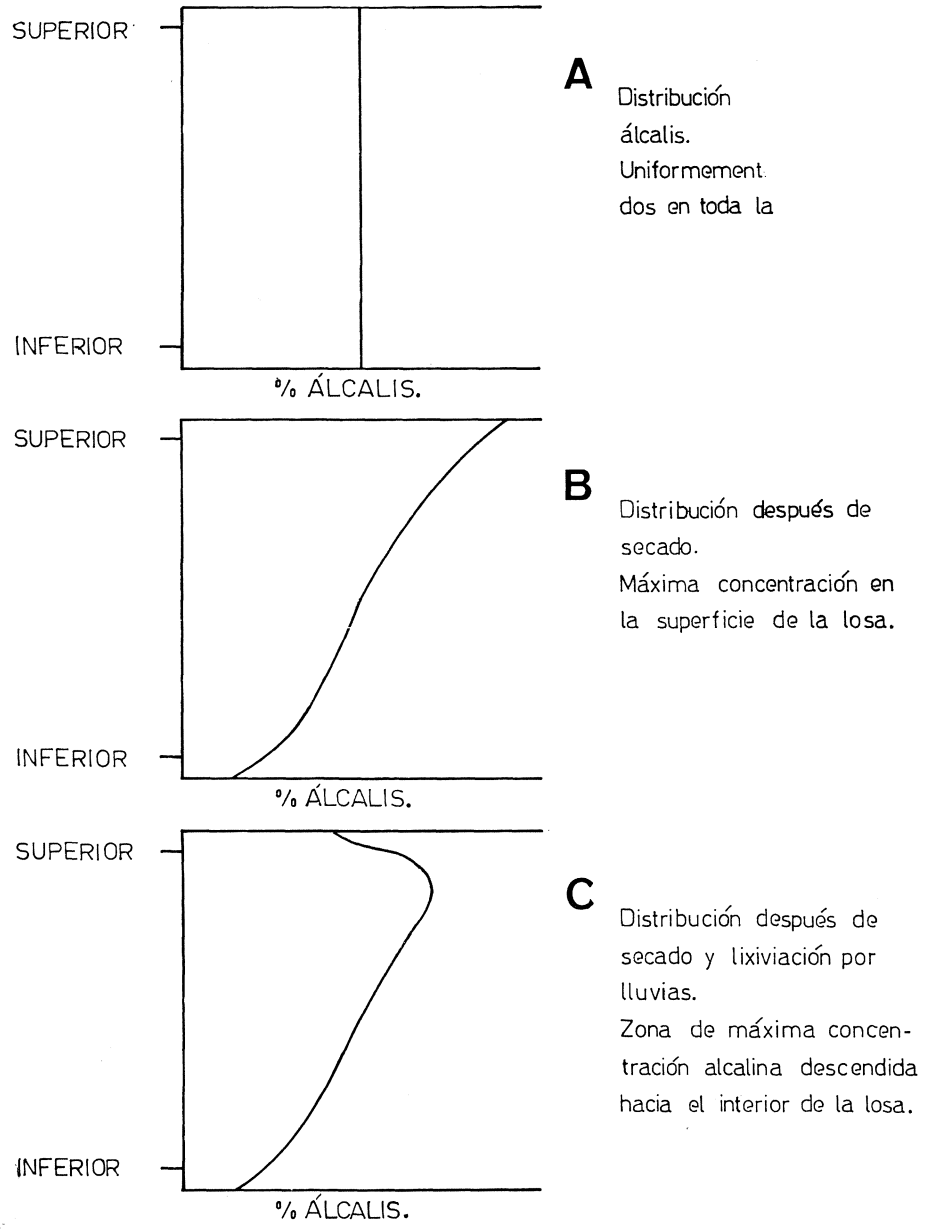


Fig. 11.—Desarrollo hipotético de la distribución de los álcalis hallado en un pavimento de hormigón en la región de Kansas-Nebraska (HADLEY).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Distribución de los álcalis en el hormigón en una losa de pavimento:

a) Corresponde a la distribución inicial. En el hormigón fresco los álcalis están homogéneamente distribuidos en toda la sección.

b) Difusión de los álcalis debido a intenso secado y concentración mayor hacia la superficie.

c) Distribución después de secado y lixiviación debida a una lluvia sobre el hormigón fisurado, con formación de una zona de máxima concentración en el interior de la losa de pavimento.

Estos tres supuestos fueron comprobados realizando determinaciones de álcalis con un microanalizador (microsonda) por Rayos X, en una sección del pavimento perpendicular a la superficie.

Con gran sorpresa comprobaron la distribución prevista.

En posesión de estos datos, Hadley, aplicando el esquema de Vivian (concepto de PESSIMUM) para el efecto de las concentraciones de los elementos reactivos, elaboró diagramas de expansión probable en función de la *concentración local de álcalis.* (Fig. 12).

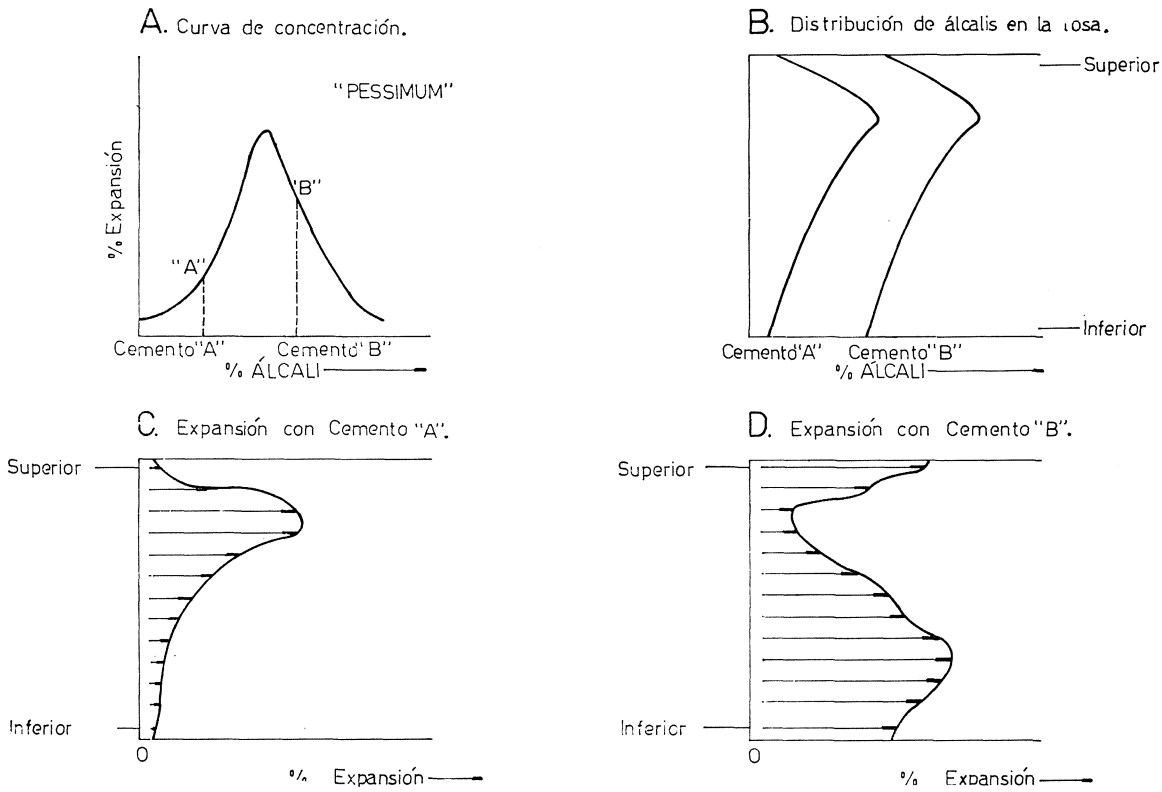


Fig. 12.—Debido a la redistribución y concentración de los álcalis por efecto del secado, la reacción puede ocurrir con cemento de bajo álcali.

De ellos dedujo que los cementos, ya sean de alto como de bajo contenido en álcalis, podrán producir expansiones peligrosas debido a reacciones de los áridos cuando haya alteración en la distribución de los álcalis en el hormigón, generadas por defectos del mismo, atribuibles a un deficiente curado en condiciones climáticas extremas.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

10. CONSIDERACIONES SOBRE EL CONTROL DE LA REACCION

10.1. Dosificación de cemento en los hormigones

Según las últimas investigaciones de S. Sprung (19), se ha llegado a la lógica conclusión que más que la cantidad de Na_2O equivalente presente en el cemento, en un hormigón, tiene importancia la efectiva cantidad de álcalis liberados en cada metro cúbico de hormigón.

Este nuevo concepto para determinar la magnitud de la reacción probable se puede enunciar como: *Kilogramos de Na_2O equivalente por metro cúbico de hormigón.*

Sprung ha graficado la influencia de estos factores en un diagrama. (Fig. 13).

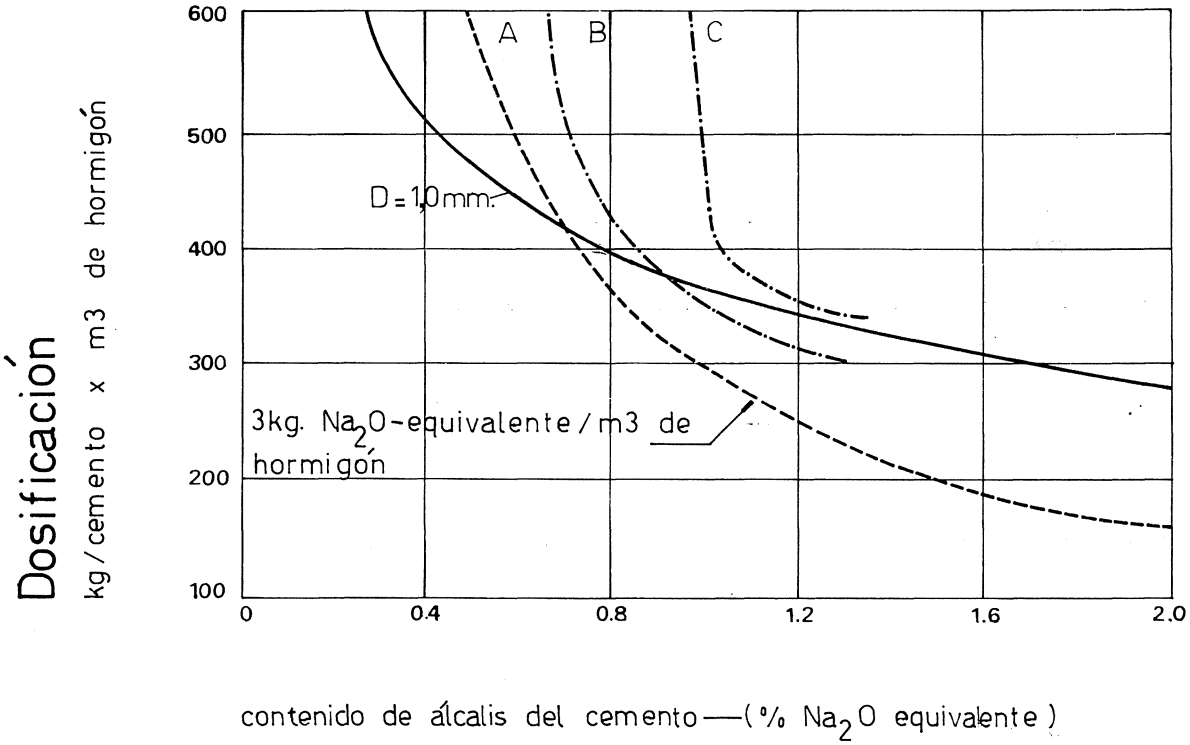


Fig. 13.—Influencia de la dosificación. Cemento/m³ de hormigón.

En el mismo indica en abscisas la concentración en Na_2O equivalente del cemento y en ordenadas la dosificación en kilogramos de cemento por metro cúbico de hormigón.

La línea continua indica el límite de máxima expansión detectada en ensayos con vidrio borosilicato usado como árido. La expansión de 1 mm/m corresponde al límite de seguridad indicado en las normas ASTM.

La línea cortada indica similar relación para áridos con ópalo, que tuvieron 0 mm/m de expansión.

Las curvas B y C limitan las regiones en las cuales se observa deterioro del hormigón en condiciones de práctica normal. Por sobre B: leve. Por sobre C: severo.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Del diagrama surge que hasta una dosificación de 350 kg de cemento por m^3 de hormigón, para un cemento con contenido máximo de álcali del 1,3 % (expresado en Na_2O equiv.), los resultados de laboratorio coinciden con los de campo. Lo que permite indicar que, con seguridad, un hormigón con un contenido de cemento de alto álcali (1,3 %), en el caso de agregados reactivos de pésima composición, no presentará expansión peligrosa para dosificaciones de hasta 320 kg de cemento por m^3 de hormigón (92 % del valor límite).

10.2. Inhibidores de la reacción

Conforme a los estudios expuestos, cuando un árido reactivo presenta un contenido de sílice reactiva que cae dentro de los límites clasificados "pessimum", si se aumenta, por incorporación de otro mineral muy reactivo, ese tenor de sílice reactiva se logrará que supere el límite peligroso y que la expansión disminuya.

Esto es lo que se logra con las puzolanas.

La característica fundamental de una puzolana apta para inhibir esta reacción es la de disponer de sílice metaestable que, como vimos antes, se presenta en el estado amorfo o vítreo.

Las reacciones con el $Ca(OH)_2$ y los hidróxidos alcalinos serían imposibles en el estado sólido cristalino, ya que las sustancias tienen en ese estado todos sus átomos ocupando las posiciones de energía potencial mínima, dentro de un esquema ordenado y simétrico.

En el Manual del Hormigón del Bureau of Reclamation, (8), expresan que para la reacción álcali-árido ejercen dominio eficaz, aún cuando se empleen áridos reactivos y cementos muy alcalinos:

1) Materiales muy opalinos, tales como tierras de diatomeas y semiópalos.

2) Algunos vidrios volcánicos.

Establece la siguiente clasificación mineralógica y petrográfica para las puzolanas:

1) Cenizas y tobas volcánicas (incluyendo la pumicita) de composición riolítica, dacítica o andesítica.

2) Rocas silíceas sedimentarias como tierra de diatomeas, pizarras opalinas y pedernales.

3) Arcillas y pizarras calcinadas.

4) Subproductos industriales: Cenizas volantes y escorias metalúrgicas.

Las condiciones necesarias para lograr la inhibición son:

1) Que la puzolana presente sílice reactiva.

2) Que presente muy alta superficie específica, es decir, que sea muy finamente molida.

3) Que se encuentre íntimamente mezclada con el cemento.

El Dr. J. Calleja, en su monografía "Las Puzolanas", (7), indica que las puzolanas con poco álcali, tales como las diatomitas y las cenizas volantes, inhiben eficazmente la reacción.

Por su parte Stanton había comprobado que las pizarras y chert opalinos del Mioceno en California, es decir, aquellos materiales que habían producido deterioros al hormigón cuando se usaron como áridos en su granulometría original, se molían finamente y se incorporaban en un 15 a 20 % al cemento reducían la expansión a un nivel despreciable, a pesar de emplear los mismos áridos reactivos (20).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

11. NUEVOS CONCEPTOS PARA LAS ESPECIFICACIONES

11.1. Influencia de las nuevas tecnologías de clinkerización

La experiencia acumulada y los problemas energéticos nos obligan a replantear el concepto originalmente establecido en las especificaciones para los cementos que se emplearán con áridos reactivos.

En las mismas se consideraba que bastaba limitar el contenido de álcalis (calculado como óxido de sodio equivalente) a menos de 0,60 % para eliminar todo riesgo de expansiones peligrosas, cualquiera fuera la composición del árido empleado.

Los hechos expuestos e innumerables observaciones de obras realizadas con los cementos denominados de bajo álcali, luego de largo tiempo, demostraron que ésta no es la solución correcta del problema.

Por otra parte las nuevas tecnologías de clinkerización, que he expuesto, hacen difícil lograr disminuir los alcalinos en el clínker sin perder en el proceso las economías de combustible logradas con los precalcinadores e intercambiadores de calor en fase polvo.

La solución de eliminar por trampas de álcalis parte de los gases de combustión incrementa el consumo calórico del proceso.

En EE.UU. la Federal Energy Administration y la Portland Cement Association, han tomado participación activa en esta polémica y consideran que el límite 0,60 % para los álcalis, que arbitrariamente fuera establecido, no es correcto.

Proponen la revisión de esa especificación considerando que eliminar por by-pass un 20 % de los gases del horno, a fin de disminuir álcalis, significa incrementar el consumo de energía en 154 kcal/kg clínker (21).

Por su parte la P.C.A. ha remarcado la necesidad de indicar a las Consultorías (Agencias de estudios y proyectos), que no especifiquen cementos de bajo álcali más que en aquellos casos específicamente comprobados de reacción no controlable.

11.2. De las dosificaciones en los hormigones

Ya se ha expuesto en el punto 10.1. sobre los resultados de los estudios realizados por Sprung y presentados en el Simposio de Reykjavik, en 1975.

Según los mismos, lo correcto es especificar limitación del contenido de álcalis en el hormigón y no en el cemento empleado, cuando se ha detectado reacción álcali-árido entre los componentes del mismo.

Este nuevo concepto da real importancia a la dosificación en cemento que se empleará por m^3 de hormigón, según las exigencias del pliego por las características de la obra.

11.3. De los inhibidores

También en este punto la experiencia indica la conveniencia de recomendar en los casos de segura reacción álcali-árido el empleo de cementos con inhibidores incorporados (cementos puzolánicos especiales) o la incorporación de los inhibidores al hormigón.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

12. CONCLUSIONES

Expuestos los factores causantes y los medios de corrección o prevención de la reacción árido-álcali, podemos reunirlos todos en las siguientes conclusiones:

12.1. Factor que origina la reacción expansiva en el hormigón

Presencia de áridos reactivos por presentar sílice hidratada o lábil, capaz de reaccionar a temperatura ordinaria con los álcalis liberados en la hidratación del cemento portland, formando una membrana semipermeable que permite generar presión osmótica en el interior de la masa del hormigón, capaz de crear fisuras en el mismo.

12.2. Condiciones imprescindibles

Suficiente concentración de minerales reactivos en cada punto para producir la membrana semipermeable.

Tamaño crítico de cada árido reactivo y presencia de suficiente álcali liberado por el cemento durante su hidratación.

Aporte exterior de agua en permanente contacto con el hormigón.

12.3. Condiciones accidentales

Presencia de microfisuras producidas por mala elaboración del hormigón, o por curado incorrecto, a través de las cuales pueda producirse difusión y concentración de los álcalis en contacto con el árido reactivo, alcanzando concentraciones "PESSIMUM".

12.4. Formas de evitar la reacción por orden de importancia

Reemplazo total o parcial de los áridos reactivos por otros inertes.

Incorporación al cemento, mortero u hormigón de sustancias inhibidoras de la reacción.

Utilización de cemento que cumpla con las exigencias de cemento resistente a la reacción álcali-agregado, según el ensayo con vidrio borosilicato (ASTM-C-441).

12.5. Procedimiento aplicable al estudio de los áridos

Código de procedimientos para la prevención de la reacción árido-álcalis

Estudio de los áridos

a) Informe petrográfico.	No hay minerales potencialmente reactivos.	Libertad para utilizarlos con cualquier cemento portland.
	Presencia de minerales potencialmente reactivos.	Confirmar comportamiento con ensayo similar al ASTM C-227.
b) Ensayo según norma ASTM C-227.	La expansión no excede los límites fijados por la norma ASTM C-33.	Libertad para utilizarlos con cualquier cemento portland.
	La expansión excede los límites fijados por la norma ASTM C-33.	Proceder según las siguientes prioridades: 1) Reemplazo total o parcial del árido reactivo. 2) Incorporar inhibidores de la reacción. 3) Utilizar cementos especiales.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

REFERENCIAS

(1) CALLEJA, J. y GARCIA DE PAREDES, P.: "Sobre los métodos para el estudio de la durabilidad de los conglomerantes hidráulicos". Materiales de Construcción (últimos avances) I.E.T.C.C., n.º 137, 1970, Madrid.

(2) STANTON, T. E.: "Expansion of concrete trough reaction between cement and aggregate". Proc. of the Am. Civil Eng. Vol. 66 (1.781-1.811); 1940, U.S.A.

(3) STANTON, T. E.; PORTER, O. J.; MEDER, L. C. y NICOL, A.: "California experience with the expansion of concrete trough reaction between cement and aggregate". Proc. Am. Concrete Instituto, 38, (209-236); 1942, U.S.A.

(4) GIBSON, W. E.: "A study of map cracking in sand-gravel pavements". Proc. of the Highway Research Board" 18, Part 1, (227-237); 19383, U.S.A.

(5) HADLEY, D. W.: "Field and laboratorie studies on the reactivity of sand-gravel aggregates". Journal of the Portland Cement Ass. Research and Dev. Lab. (17-33); 1968, U.S.A.

(6) FIGG, J. W.: "Alkali-aggregate (Alkali-silica and alkali-silicate) reactivity. A bibliography". Cembureau Research Contract. 1974.

(7) CALLEJA, J.: "Las Puzolanas", Monografía del I.E.T.C.C.; 1969, Madrid.

(8) Concrete Manual, Seventh Ed.; Department of Interior U.S.A.; Bureau of Reclamation; Revised reprint 1966; Denver, Co., U.S.A.

(9) Comisión de Estudio de la Reacción álcali-agregado. Informe en sus archivos; IRAM, 1975, Buenos Aires.

(10) JONES, F. E. y TARLETON, R. D.: "Reactions between aggregates and cement"; Building Research Station of D.S.I.R.; Research Papers n.º 14, 15, 17, 20, 25 1952-58; Londres.

(11) HANSEN, W. C.: "Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion on concrete". Proc. A.C.I., 40 (213-227); 1944, U.S.A.

(12) CORTELEZZI, C.; IÑIGUEZ, M. y GIAI, S.: "Resultados preliminares del estudio mineralógico de los componentes reactivos de las arenas del Río Paraná"; Archivos de la Comisión de Estudio de la Reacción álcali-agregado, 1969, Buenos Aires.

(13) Comisión de Estudio de la Reacción álcali-agregado: "Investigaciones de la reactividad potencial de los agregados con los álcalis de los cementos. Agregados utilizados en las obras del Gran Buenos Aires y en una parte del litoral del Norte Argentino". VI Congreso Argentino de Vialidad y Tránsito. 1968. Mar del Plata.

(14) Mc. COY, W. y ESHENOUR, O. L.: "Significance of the total and water soluble alcali contents of cements". Proc. of the V Int. Symposium on the Chemistry of Cement. Part II; Suplementary paper II-4; Tokyo 1968.

(15) PIKE, R. G.: "Pressures developed in cement pastes and mortars by alkali-aggregate reaction". Highway Research Board; Bull 171 - (34-36); 1958. U.S.A.

(16) VIVIAN, H. E: "The effect on mortar expansion of ammount of reactivity component in the aggregate", Bull. 256. Commonwealth Sc. and Ind. Research Org. 1950, Melbourne.

(17) WOOLF, D. O.: "Reaction of aggregate with low alkali cement". Public Roads; Vol. 27, n.º 3; 1952. U.S.A.

(18) KALOUSEK, G. L.; Mc. CONNELL D. y POULSEN, E.: "Discussion of a two part paper by T. C. Powers and H. H. Steinour". Proc. A.C.I., Vol. 51 (812-1 to 812-20), 1955, U.S.A.

(19) SPRUNG, S.: "Influences on the alkali-aggregate reaction in concrete", ICELANDIC Research Institute; Symposium alkali-aggregate reaction. 1975, Reykjavik.

(20) STANTON, B. E.: "Studies of use of pozzolans for counteracting excesive concrete expansión resulting from reaction between aggregates and alkalies in cement" ASTM Special Technical publication n.º 99, (178), 1949. U.S.A.

(21) "Energy Conservation potential in the Cement Industry", Federal Energy Administration. Conservation paper n.º 26. En colaboración con la Portland Cement Ass. 1977; U.S.A.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es