Vliv externí vrstvy intermetalických fází Fe-Zn na korozní chování žárově zinkované výztuže v betonu

Influence of Fe-Zn intermetallic layer on corrosion behaviour of galvanized concrete reinforcement

Pokorný P.

ČVUT Praha, Kloknerův ústav

E-mail: Petr.Pokorny@cvut.cz

Předkládaný článek formou literární rešerše zhodnocuje vliv externí vrstvy intermetalických fází Fe-Zn na korozní chování povlakované oceli v čerstvém a tvrdnoucím betonu a okrajově i v betonu kontaminovaném chloridovými anionty. V příspěvku jsou podrobně studovány současné pohledy na vznik, složení a krystalografii jednotlivých intermetalických fází Fe-Zn, přítomných v povlacích žárového zinku vzniklého ponorovou technologií. Z pohledu metalurgického jsou rovněž stručně hodnoceny externí faktory ovlivňující skladbu povlaku žárového zinku vyloučeného na oceli – především pak vliv obsahu nečistot v oceli. V závěru příspěvku je hodnocena korozní odolnost některých z těchto intermetalických vrstev (především pak fáze ζ -FeZn₁₃) s ohledem na expozici v prostředí betonu.

The article summarizes state of the art of the influence of external layer of Fe-Zn intermetallics on corrosion behaviour of galvanized steel in a fresh, hardened and chloride contaminated concrete. Current point of view on formation, composition and crystallography of particular intermetallic Fe-Zn phases, that are present in hot dip galvanized coating. External factors as alloying elements are involved as well. A corrosion resistance of these intermetallic layers (especially ζ -FeZn₁₃) during exposure in concrete is evaluated finally.

ÚVOD

Využití povlakované výztuže v betonu s cílem prodloužení životnosti železobetonových staveb je v současnosti stále velmi diskutabilní. Realizátoři železobetonových staveb v České republice prodloužují životnost oceli vyztužených staveb jinými způsoby, především pak zvyšováním tloušťky krycí vrstvy betonu, využitím speciálních betonů s nižší pórovitostí nebo využitím katodické ochrany.

Přehlížení potenciálu využití povlakované výztuže do betonu může být podle určitého úhlu pohledu ospravedlnitelné, neboť mnoho zkoušek soudržnosti organickým povlakem chráněné výztuže (epoxid, PVC) zaznamenalo sníženou soudržnost takových výztuží s betonem [1-5]. Přesto epoxidem povlakovaná výztuž našla svoje uplatnění při výstavbě železobetonových mol např. v USA a Japonsku. Snížená soudržnost je obvykle vyřešena geometrickými úpravami výztužných

prutů (koncová úprava, tj. kruhové a polokruhové háky) případně přidáním další výztuže (příčná výztuž). Je nutné ovšem doznat, že účinné prodloužení životnosti staveb lze dosáhnout pouze vytvořením povlaků bez pórů, které nelze spojovat po povrchové úpravě svařováním. Finální konstrukce je před betonáží spojována objímkami [6, 7].

O efektivnosti využití žárově zinkované výztuže (koncept běžné ponorové technologie) panují v odborných kruzích podstatně dramatičtější spory. Základem sporů je v současnosti dostatečně neobjasněné korozní chování povlaku a jeho korozních produktů v čerstvém a tvrdnoucím betonu. Nebyl totiž dostatečně objektivně popsán nejen vliv úvodní korozní reakce oxidace zinku za vývoje vodíku v čerstvém betonu na soudržnost s betonem, ale i vliv zbytkové tloušťky povlaku na prodloužení doby do aktivace podkladové oceli [7, 8]. Kontroverzní jsou rovněž výsledky hodnotící životnost povlaku v prostředí betonu kontaminovaného chloridy. Ačkoli je obecně přijímáno, že kritická koncentrace

chloridů vedoucí k aktivaci zinku je oproti běžné uhlíkové oceli významně vyšší [9, 10], přesto podle některých srovnávacích studií zinkový povlak významně neprodloužil životnost stavby v betonu kontaminovaného chloridy [11, 12].

Z pohledu korozního inženýrství chybí rovněž dostatečně podložené závěry hodnotící korozní odolnost intermetalických fází Fe-Zn (běžně obsažených jako spodní vrstvy v povlaku žárového zinku) v alkalickém prostředí modelových pórových roztoků betonu. Tato skutečnost se však týká i hodnocení korozní odolnosti jednotlivých intermetalických vrstev Fe-Zn v případě atmosférické koroze, kde početná literatura rovněž chybí.

Cílem uveřejněného článku je zhodnotit dle současně odborné literatury skladbu jednotlivých intermetalických fází Fe-Zn běžně zastoupených v povlacích žárového zinku a skutečnosti, které vytvořenou skladbu ovlivňují. Z tohoto pohledu bude detailně hodnocen vliv nečistot oceli na skladbu povlaku žárového zinku. Na závěr bude z dostupné literatury hodnocena odolnost některých z nich (především pak fáze ζ -FeZn₁₃) v prostředí modelového pórového roztoku i při expozici v reálném betonu.

Skladba povlaku žárového zinku

Při žárovém povlakování ponorem do taveniny zinku (450–470 °C) narůstá na zinkovaných součástech slitinový železo-zinkový povlak, který je výsledkem poměrně složitého procesu vzájemné difúze atomů obou kovů za vzniku elementárních intermetalických vazeb a následných fázových přeměn. Tyto děje probíhají jednak v povrchové vrstvě zinkovaného kovu, dále na rozhraní mezi povrchem kovu a taveninou zinku a konečně i v samotné tavenině v blízkosti zinkované součásti.

Obr. 1. Kompletní fázový diagram Fe-Zn
Fig. 1. Fe-Zn phase diagram

V závislosti na složení oceli, teplotě a složení lázně, tloušťky stěny zinkované součásti, době prodlení v lázni, stavu povrchu a způsobu a rychlosti chlazení vzniká povlak složený z různých intermetalických sloučenin Fe-Zn [13–15].

Vrstvy složené z těchto sloučenin mají rozdílné složení a tloušťku. Značí se obvykle písmeny řecké abecedy, tj. gamma (Γ), gamma₁ (Γ_1), delta (δ), zeta (ζ), případně eta (η). Jednotlivé fáze se významně liší nejen složením a morfologií zrna, ale i mechanickými vlastnostmi. Dle zvolené specifické techniky žárového zinkování a rychlosti chlazení u pozinkovaných profilů vzniká povlak složený z různých intermetalických sloučenin Fe-Zn [13, 16].

Vznik jednotlivých fází v povlaku se řídí podle binárního fázového diagramu železo-zinek. Binární diagram Fe-Zn je uveden na Obr. 1. Detail diagramu vyznačující existenci jednotlivých intermetalických sloučenin je potom na Obr. 2. Vznik jednotlivých fází je založen pouze na difúzních pochodech a někdy jsou jednotlivé fáze patrné až po tepelném zpracování již povlakované oceli [13, 16–18].

Obsah železa ve slitinovém povlaku klesá směrem k vnějšímu povrchu. Ovšem definice složení, struktury jednotlivých intermetalických fází a jejich morfologie ve vlastním povlaku žárového zinku na oceli se časem postupně zpřesňovaly. Následuje ucelený přehled hodnotící jednotlivé fáze na základě starší literatury ale i výsledků nejmodernějších výzkumů.

Obr. 2. Úsek fázového diagramu Fe-Zn slitin s vysokým podílem zinku
Fig. 2. Part of Fe-Zn phase diagram with high content of zinc

Eta (η) fáze

Nejsvrchnější vrstva tzv. η -fáze je složena z prakticky čistého zinku a vzniká prostým ztuhnutím taveniny zinku. Z metalurgického hlediska je ovšem tato fáze definována jako tuhý substituční roztok železa v zinku (obsah železa je přibližně 0,03 hm. %). Zinek krystaluje v soustavě šesterečné (hcp). Velmi čistý zinek se vyznačuje relativně vysokou houževnatostí za běžných teplot a nízkou tvrdostí [15].

Zeta (ζ) fáze

Intermetalickou fází zeta (ζ) lze stechiometricky sumárně definovat jako FeZn_{13} . Obsah železa v této fázi je přibližně 5-6,2 hm. %. V povlaku žárového zinku krystaluje v bazálně centrované jednodílné soustavě s krystalovou grupou symetrie C2/m [17]. Brown [19] předpokládá, že kosý úhel mezi mřížkovými vektory a a b je $\beta = 127,30^\circ$ (mřížkové parametry $a = 1,3424$ nm, $b = 0,7608$ nm, $c = 0,5061$ nm). Naopak Gellings [20] přisuzuje mřížce nižší úhel $\beta = 100,53^\circ$ a mřížkový parametr $a = 1,0862$ nm. Belin [21] upřesňuje projekci z [19] umístěním centrujícího atomu železa do středové polohy mřížkového parametru c (poloha 2c). Jediný atom železa je obklopen 12 atomy zinku umístěných ve vrcholech lehce deformovaného dvacetistěnu (icosahedron). Tyto icosahedrony se seskupují v úplném hexagonálním uspořádání. Okamoto [22] dále upřesňuje propojení icosahedronů fáze ζ - FeZn_{13} sdílení atomů zinku v polohách 2a podél osy c .

Tato fáze se tvoří peritektickou reakcí (1) mezi delta fází (δ) a taveninou zinku (L) při teplotě $530 \pm 10^\circ\text{C}$. Dále bylo prokázáno, že se utváří mezi fází eta (η – tuhý roztok železa v zinku) a fází delta (δ) [17].

V povlaku žárového zinku na oceli má tato fáze typickou sloupcovitou morfologii. Někdy se od této spojitě sloupcové struktury odvíjí samostatně vytvořené drobné krystaly právě fáze zeta (FeZn_{13}) rostoucí kolmo od povrchu povlakované oceli. Vznik drobných krystalů je podmíněn dostatečným nasycením taveniny zinku atomy železa, jinak vzniká spojitá sloupcová struktura této fáze přednostně [13,17].

Delta (δ) fáze

V případě delta (δ) fáze je diskutována existence dvou odlišných krystalových struktur označených jako δ_{1k} (případně δ) a δ_{1p} (případně δ_1), kterým odpovídají krystalové struktury FeZn_7 (δ_{1k}) respektive FeZn_{10} (nebo také $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$). Novější práce podporují existenci obou odlišných fází delta [22-24]. Naopak Bastin [25] pomocí XRD popisuje jedinou fází delta stálou až do teploty přibližně 670°C . V delta fázi je obsah železa 7-11,5 hm. %. Novější vědecké práce jednoznačně potvrzují existenci dvou odlišných fází [24, 26]. Obě výše zmíněné intermetalické sloučeniny tvoří hexagonální krystalovou

strukturu s grupou symetrie $\text{P6}_3/\text{mmc}$ nebo ji blízké. Mezi oběma delta fázemi jsou z pohledu krystalografie odlišnosti. Belin [27] popisuje strukturu fáze označená jako δ_{1p} podrobnou XRD analýzou na monokrystalu této fáze. Obrovská hexagonální krystalová mřížka je tvořena celkem čtyřmi mnohostěny a osamocenými atomy zinku. Mnohostěny se skládají především z pravidelných dvacetistěnu centrovaných atomy zinku, další majoritní krystalovým tělesem je očepečkovaný pentagonální prizmat koordinovaný atomy zinku. Z minoritních struktur je to nepravidelný dvacetistěn koordinovaný atomy zinku ovšem ve vrcholech obsazený atomy železa a konečně icosioctahedronem obsazeným i koordinovaným atomy zinku. Nepravidelný mnohostěn je ve struktuře osamocen, kdežto ostatní útvary sdílejí atomy zinku buď na vrcholových postech, nebo prostřednictvím stěn. Belin přisuzuje intermetaliku sumární vzorec FeZn_{10} .

Okamoto [26] tuto již složitou strukturu zpřesňuje kombinovanou analýzou XRD s transmisí elektronovou mikroskopií a uvádí, že fáze se skládá z osamocených atomů zinku a mnohostěnu. Jsou přítomny pravidelné dvacetistěny obsazené atomy zinku ale koordinované atomy železa a také tyto pravidelné útvary koordinované i obsazené atomy zinku. Zpřesněná struktura je popsána rovněž nepravidelným dvacetistěnem centrovaným atomem železa s vrcholovým obsazením zinkem a konečně icosioctahedron koordinovaný i obsazený atomy zinku. Nepravidelné dvacetistěny jsou izolované ve struktuře, kdežto ostatní mnohostěny sdílejí atomy zinku ve vrcholových nebo stěnových polohách. Okamoto přiřazuje intermetaliku sumární vzorec $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$ namísto staršího vyjádření FeZn_{10} . Krystalové mřížce fáze δ_{1p} lze přiřadit tyto mřížkové parametry $a \sim b \sim 1,28$ nm; $c \sim 5,73$ nm.

Struktura fáze δ_{1k} je obdobou fáze δ_{1p} , ovšem je ještě rozměrnější. Opět se jedná o hexagonální krystalovou strukturu s trojnásobnou periodou krystalových útvarů podél osy zahrnující jednorozměrné nepravidelné uspořádání strukturních jednotek (order-disorder (OD) packets) podél průběhu osy c . Tato složitá fáze lze přisoudit prostorovou grupu symetrie $\text{P6}_3/\text{mcm}$ případně R3c [24].

Obecně vznikají obě fáze peritektickou reakcí (2) mezi fází gamma (Γ) a taveninou zinku (L) při teplotě přibližně 665°C [17].

V povlaku žárového zinku má δ_{1p} fáze spíše pali-sádový charakter a obvykle dosahuje vyšší tloušťky než fáze δ_{1k} , která je naopak spíše kompaktní. Někdy je předpokládáno, že textura δ_{1p} fáze nemusí být nutně sloupcovitá, respektive krystaly mohou růst podélně s povrchem povlakovaného kovu [28]. Obě fáze jsou po vlastním zinkování obvykle navzájem neidentifikovatelné, rozlišení lze častěji sledovat po specifickém vyžehání [24].

Gamma (Γ_1) fáze

Je to nejsvrchnější fáze ze skupiny gamma. Lze ji stechiometricky vyjádřit jako $\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$ [17] (nebo spíše FeZn_4 [29], nejnověji ovšem $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ [23]). Krystaluje v soustavě krychlové plošně centrované (fcc) s obsahem železa 17-19,5 hm. %. Na rozdíl od předchozích fází vzniká vzájemnou reakcí mezi dvěma intermetalickými fázemi, tj. gamma (Γ) a delta (δ) při teplotě $550 \pm 10^\circ\text{C}$ (peritektoidní reakce). Průběh reakce vyjadřuje rovnice (3) [17].

Tato fáze tvoří plynulý přechod mezi fází δ a fází gamma (Γ) s vyšším obsahem železa. Snadno pozorovaná je na žárově zinkovaných vzorcích podrobených žíhání při nižších teplotách po delší časové úseky [13]. Bylo prokázáno, že se skutečně jedná o stabilní řádnou fázi, z pohledu krystalové struktury odlišnou od fáze či seskupení fází Γ . Rovněž bylo ověřeno, že parametr a základní krychlové krystalové mřížky Γ_1 fáze je přibližně dvojnásobný ($a \sim 1,798$ nm) oproti parametru fáze Γ ($a \sim 0,895$ nm). Na rozdíl od fází η , ζ , δ_{1k} a δ_{1p} je tato fáze a samozřejmě fáze Γ blízká svým složením skladbě $\alpha(\text{Fe})$. Ovšem v průběhu tvorby povlaku na ocelovém podkladu dochází k transformaci mřížky z bcc na fcc a s tím i k prodloužení základního parametru (přechod z Γ na Γ_1) [30, 31].

Gamma (Γ) fáze

Obvykle je této fázi přisuzováno intermetalikum o sumárním vzorci $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, ale byla prokázána i existence intermetalik s ještě větším podílem atomů železa ve struktuře (Fe_4Zn_9 [29], případně FeZn_3 [32]), která jsou rovněž součástí povlaku. Obě zmíněné fáze krystalují v krychlové prostorově centrované soustavě (bcc), s celkovým obsahem atomů železa 23,5-28 hm. %. Fáze Γ vzniká peritektickou reakcí mezi α -feritem a taveninou zinku při teplotě 782°C (viz (4)) [17].

Obr. 3. Skladba povlaku žárově zinku na oceli dle nejnovějších zdrojů

Fig. 3. Phase composition of hot dip galvanized zinc coating

Základní krystalovou mřížkou je Γ fáze velice podobná struktuře $\alpha(\text{Fe})$ (obě krystalují v bcc). Bylo zjištěno, že základní mřížkový parametr a u mřížky intermetalické fáze Γ je přibližně třikrát větší ($a \sim 0,895$ nm) než je tomu u mřížky $\alpha(\text{Fe})$ ($a \sim 0,2866$ nm) [30].

Skladba povlaku žárověho zinku vyloučeného na oceli je detailně zobrazena na Obr. 3.

Struktura jednotlivých intermetalických fází Fe-Zn dle nejnovějších literárních zdrojů je popsána přehledně v Tab. 1.

Tab. 1. Souhrnná tabulka složení jednotlivých intermetalických fází Fe-Zn s popisem struktury a zařazením skupinové grupy symetrie / Summary table of intermetallic phases composition and crystallographic parameters

název fáze	sumární vzorec	obsah Fe (hm. %)	krystalová mřížka	grupa symetrie
eta (η)	Zn	0,03	hcp	P6 ₃ mc
zeta (ζ)	FeZn_{13}	6,17	monoklinická	C2/m
delta (δ_{1p})	FeZn_{10}	7,87	hcp	P6 ₃ mc
	$\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$	8,09	hcp	P6 ₃ mc
delta (δ_{1k})	FeZn_7	10,87	hcp	P6 ₃ mc
gamma (Γ_1)	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$	16,90	fcc	F43m
	FeZn_4	17,60	fcc	F43m
	$\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$	19,02	fcc	F43m
gamma (Γ)	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	20,40	bcc	I43m
	FeZn_3	22,16	bcc	I43m
	Fe_4Zn_9	27,52	bcc	I43m

Vliv externích faktorů na skladbu povlaku žárověho zinku na oceli

Na přítomnost a dokonce i tloušťku jednotlivých intermetalických fází a vrstvy čistého zinku má vliv mnoho faktorů. Pouze okrajového významu z tohoto pohledu nabývá teplota zinkovací lázně, struktura povrchu zinkované oceli, případně druh jejího mechanického případně tepelného zpracování, nebo dokonce i tloušťka stěny zinkované oceli. Pro tvorbu povlaku je důležitá i přítomnost legur v zinkové lázni (Al, Sn, Ni, Bi), doba ponoru v lázni a způsob a doba chlazení dílce po zinkování. Ovšem tyto parametry ovlivňují spíše tloušťku vyloučeného povlaku než jeho skladbu [13, 33].

Zcela zásadní význam na celkovou tloušťku a skladbu povlaku mají nečistoty obsažené v zinkované nelegované konstrukční oceli. Následuje detailní popis vlivu jednotlivých běžných nečistot v nelegovaných konstrukčních ocelích na skladbu a tloušťku povlaku vzniklého procesem žárověho zinkování [13].

Vliv křemíku (Si)

Do oceli se v průběhu její výroby přidává plynný kyslík za účelem snížení obsahu především uhlíku, ale i jiných nečistot. Nadbytečné množství volného kyslíku se z oceli odstraňuje dezoxidací, tj. přidáním prvků s vyšší celkovou afinitou ke kyslíku než má železo. Za tímto účelem se používá např. Si, Al, Mn, nejčastěji je to ovšem právě křemík. Takové oceli se pak označují jako oceli ukladné křemíkem [34].

Ovšem křemík v oceli významně zvyšuje rozpustnost železa v zinkové tavenině. Následkem toho mohou vznikat nejen povlaky velké tloušťky, ale i nedostatečné přilnavosti k podkladu, které snadno odprýskávají. Křemík obsažený v oceli může ovlivňovat i složení povlaku [13].

Z hlediska vlivu obsahu křemíku v oceli na vytváření povlaku žárového zinku lze rozdělit oceli dle obvyklého množství obsahu křemíku na čtyři typy. Tzv. oceli s nízkým obsahem křemíku (nebo oceli neukladné křemíkem) s obsahem $< 0,03$ hm. % Si, potom oceli s obsahem křemíku v tzv. "Sandelinově oblasti" (podle R. W. Sandelina), tj. (0,03-0,12 hm. %), dále oceli v "Sebistyho oblasti" (podle J. J. Sebistyho), tj. ($\sim 0,15$ -0,25 hm. %) a konečně oceli s vysokým obsahem křemíku ($> 0,25$ hm. %) [13, 34].

Oceli neukladné křemíkem ($< 0,03$ hm. % Si) jsou jednoznačně nejvhodnější k tvorbě jakostních povlaků vzniklých procesem žárového zinkování. Povlaky na těchto ocelích se vyznačují dobrými mechanickými vlastnostmi, soudržností slitinových vrstev a vynikající přilnavostí povlaku k ocelovému podkladu. Při žárovém zinkování ocelí s tímto obsahem křemíku se vytváří významný podíl fáze delta ($\delta_{ik} + \delta_{ip}$), která je v tomto případě tvořena mimořádně těsně uspořádanými sloupcovými hexagonálními krystaly. Tato fáze účinně zabraňuje difúzi atomů železa, proto na ní rostoucí fáze zeta (ζ) má omezenou tloušťku. Při zinkování tohoto druhu oceli je zeta (ζ) fáze velice jemná a její vrchní část je často prostoupena ulpělou vrstvou čistého zinku (eta (η) fáze). Při delších časech prodlení oceli v zinkové lázni roste pouze delta fáze ($\delta_{ik} + \delta_{ip}$). Celková tloušťka povlaku na ocelích neukladných křemíkem za běžných expozičních dob obvykle mírně překračuje minimální hodnoty uvedené v ISO 1461 [13,35].

Pokud je množství křemíku v oceli zvýšené ($> 0,03$ hm. % Si), tj. ocel je ukladná křemíkem, potom dochází ke zásadním změnám nejen ve skladbě povlaku, ale i v jeho celkové tloušťce. Povlaky na ocelích s obsahem křemíku v "Sandelinově oblasti" (0,03-0,12 hm. %) dosahují tloušťky až 600 μm , ovšem pouze za dodržení běžných dob prodlení zinkovaných ocelí v lázni (8-10 min). Pokud je celková doba prodlení zinkované oceli v lázni delší, potom povlaky dosahují tlouštěk i přes 1500 μm . Takto vzniklé povlaky jsou tvořeny především neuspořádanými jednoklonnými krystaly zeta

(ζ) fáze (FeZn_{13}). Vlivem dominance této neuspořádané kašovitě fáze jsou povlaky křehké a velice náchylné na mechanické poškození [3,6].

Při ponoření ocelového dílce s obsahem křemíku v "Sandelinově oblasti" se na jeho povrchu vytvoří tenká vrstva seskupení fází delta ($\delta_{ik} + \delta_{ip}$), která je překryta vrstvou fáze zeta (ζ). S pokračující dobou prodlení dílce v zinkové lázni vyzrává na povrchu dílce nesouvislá vrstva seskupení fází delta ($\delta_{ik} + \delta_{ip}$), která není schopna omezit difúzi železa k fázi zeta (ζ), proto tato vnější fáze (hraničí s taveninou zinku L(Zn)) nekontrolovatelně roste do tloušťky. Prakticky neomezený přístup atomů zinku a vysoká rychlost vzniku intermetalika FeZn_{13} je vysvětlením vzniku velice neuspořádaných jednoklonných krystalů fáze zeta (ζ). Kašovitá směs jemných krystalů uzavírá čistou formu nezreagovaných atomů zinku. Povrch takových povlaků dále nezřídka obsahuje defekty vzniklé intenzivní difúzí železa ze zinkované oceli (např. stečeniny, řediny apod). Na ocelích s tímto obsahem křemíku nevzniká vnější vrstva tvořená substitučním tuhým roztokem železa v zinku (tzv. η fáze) [3,6].

Vhodným kompromisem pro dosažení zinkového povlaku na křemíkem ukladném substrátu je využití oceli s obsahem křemíku v "Sebistyho oblasti" ($\sim 0,15$ -0,25 hm. %). Tyto povlaky jsou obvykle tlustější a křehčí než ty, vzniklé na ocelích neukladných křemíkem, ale tenčí a s uspořádanou strukturou než naopak ty, vzniklé na ocelích s obsahem křemíku v "Sandelinově oblasti" (0,03-0,12 hm. %). Povlaky obsahují tenčí, ovšem kompaktní seskupení fází delta ($\delta_{ik} + \delta_{ip}$) a často i seskupení fází gamma₁ (Γ_1) a gamma (Γ). Mechanická odolnost na těchto ocelích vzniklých povlaků žárového zinku je dostačující [6].

Naopak oceli s obsahem křemíku nad 28 hm. % již opět nelze pro žárové zinkování doporučit. Povlak je opět tvořen neuspořádaným seskupením krystalů fáze zeta (ζ) uzavírajících nezreagované seskupení atomů zinku [13, 36].

V Obr. 4. je shrnut vliv obsahu křemíku v zinkované oceli na tloušťku vzniklého povlaku u povlakovaných profilů o různé tloušťce stěny. Orientační diagram jednoznačně potvrzuje "Sandelinův jev" [13].

Vliv fosforu (P)

V nelegovaných ocelích se menší množství fosforu objevuje jako balastní látka ze samotné výroby oceli [34].

V případě vsázkového zinkování je obecně přijímán názor, že fosfor obdobně jako křemík zvyšuje rychlost rozpouštění železa v zinkové tavenině a tedy podporuje vznik tlustějších povlaků s dominující strukturou fáze zeta (ζ). Tento problém byl sledován především u válcovaných plechů určených pro potřeby automobilového průmyslu, kde povlak vznikl procesem

kontinuálního žárového zinkování s přidavkem hliníku v pracovní lázni. Obecně lze ovšem konstatovat, že negativní vliv obsahu křemíku v oceli na tvorbu povlaku žárového zinku převažuje nad negativním vlivem balastního fosforu [33, 36]. Byly proto zavedeny empirické vztahy shrnující negativní vliv obou prvků na tvorbu povlaku žárového zinku v rámci kontinuálního žárového zinkování. Vztah limitující maximální obsahy obou balastních prvků u oceli válcované za studena vymezující tvorbu jakostního povlaku shrnuje podmínka {1}. Podmínka {2} shrnuje totéž pro za tepla válcované plechy (jednotlivé zastoupení prvků v ocelích je uvedeno v hm. %) [13, 33].

$$\text{Si} < 0,03 \text{ a } \text{Si} + 2,5 \text{ P} < 0,04 \quad (5)$$

$$\text{Si} < 0,02 \text{ a } \text{Si} + 2,5 \text{ P} < 0,09 \quad (6)$$

Vliv obsahu fosforu v oceli na skladbu a tloušťku povlaku žárového zinku vzniklého procesem vsázkového nízkoteplotního žárového zinkování je diskutován spíše okrajově. Závěry shrnuté výše vycházejí z praktických zkušeností a spíše nejsou podloženy výzkumnými pracemi. Důvodem je pravděpodobně skutečnost, že u ocelí určených k vsázkovému zinkování má na složení a tloušťku povlaku vliv především obsah křemíku v oceli případně ostatní parametry (tloušťka stěny zinkované součásti). Vliv obsahu fosforu na růst, skladbu a celkovou tloušťku povlaku je pak zkrácen [33].

Naopak vliv obsahu fosforu v oceli na skladbu a tloušťku zinkového povlaku je úzce diskutován v odborných kruzích v rámci kontinuálního žárového zinkování ($t \sim 450^\circ\text{C}$) plechů. Plechy jsou vyráběny z feritické oceli, tedy obsahují nízký obsah uhlíku pro zlepšení jejich tvárnosti. Pro další zlepšení tvárnosti a zároveň zabránění segregaci uhlíku ve formě Fe_3C případně fosforu ve formě Fe_3P na hranicích zrn při jejich žíhání, jsou legovány nízkými obsahy Ti nebo Nb (tzv. interstitial – free steels). V tomto případě je diskutován vliv těchto prvků na segregaci fáze Fe_3P na hranicích zrn, neboť jejich přítomností dochází k segregaci této fáze uvnitř zrn. Jejich vlivem je tedy zachována vysoká reaktivnost hranic zrn feritické oceli. Vliv těchto skutečností na tvorbu, skladbu a tloušťku zinkového povlaku je dále konfrontována s povlakováním v tavenině zinku s přidavkem hliníku (obvykle 0,2 hm. %). Nebo se zavedením dodatečného žíhání po procesu povlakování, kdy dojde vlivem difúzních pochodů k tvorbě souvislé vrstvy s obsahem fází gamma Γ ($\Gamma + \Gamma_1$), delta ($\delta_{\text{ik}} + \delta_{\text{ip}}$) a fáze zeta ζ . Toto seskupení zaručuje kvalitní povlak s vhodnou kombinací mechanických a protikorozních vlastností a vhodnou přilnavostí k ocelovému podkladu a mezi jednotlivými fázemi [37].

Využití lázně s obsahem hliníku může doprovázet vznik nežádoucí „outburst structure“, což je nerovnoměrně vytvořený povlak žárového zinku na oceli. Tato struktura je typická tvorbou fáze delta ($\delta_{\text{ik}} + \delta_{\text{ip}}$) se

silně rozptýlenými zrny na ní navazující fáze zeta (ζ). Okrajově se u této struktury objevuje fáze gamma ($\Gamma + \Gamma_1$). Vznik této struktury je synergicky spojován s obsahem hliníku v tavenině zinku a reaktivitou hranic zrn oceli, při nerovnoměrné tvorbě inhibičního povlaku z Fe_2Al_5 . Z tohoto pohledu je diskutován i vliv obsahu fosforu v oceli na segregaci fáze Fe_3P na hranicích zrn, což vede ke snížení aktivity těchto míst ke tvorbě povlaku [13, 37].

V práci [38] je detailně rozebírán vliv fosforu v oceli na kinetiku tvorby jednotlivých intermetalických fází povlaku žárového zinku. Autoři docházejí k závěru, že v případě lázně bez obsahu hliníku není kinetika tvorby a skladba povlaku žárového zinku ovlivněna. Pokud bude v lázni zastoupen hliník v obvyklém množství (0,2 hm. %), potom kinetika tvorby vrstvy Fe_2Al_5 není ovlivněna obsahem fosforu v oceli. Sledované opoždění tvorby jednotlivých intermetalických fází Fe-Zn není ovlivněno obsahem fosforu v oceli, ale pouze celkovou reaktivitou hranic zrn. Jordan a Marder [39, 40] popisují vliv obsahu Ti a ($\text{Ti} + \text{Nb} + \text{P}$) na kinetiku tvorby a skladbu povlaku žárového zinku v lázni bez a s obvyklým obsahem hliníku při teplotě 450°C . V případě lázně bez obsahu hliníku je zřejmé, že zvýšené množství Ti v oceli na kinetiku a skladbu povlaku nemá vliv, ovšem zvýšené množství fosforu u oceli s obsahem Ti a Nb pravděpodobně zpomaluje růst fáze gamma ($\Gamma + \Gamma_1$). U lázně s obsahem hliníku dochází k zamezení růstu fáze zeta (ζ). Zároveň zvýšené množství Ti v oceli urychluje

Obr. 4. Diagram orientačně zhodnocující vliv obsahu křemíku v oceli a tloušťku stěny zinkovaného profilu na tloušťku vyloučeného povlaku žárového zinku [13]

Fig. 4. An influence of silicon content on hot dip galvanized coating thickness

kinetiku tvorby intermetalických fází Fe-Zn. I v tomto případě bylo ověřeno, že zvýšené množství fosforu zpomaluje růst fáze gamma ($\Gamma + \Gamma_1$). Zpomalení růstu seskupení fází gamma ($\Gamma + \Gamma_1$) vlivem obsahu fosforu v oceli je dokumentováno i v [37]. Podle nedávno provedených výzkumů [41] bylo ověřeno, že vlivem přidavku fosforu do oceli se sice zjemňuje zrna oceli, ale na hranicích zrn této oceli dochází k segregaci fáze Fe_3P . Tato fáze zpomaluje růst fáze gamma ($\Gamma + \Gamma_1$) nebo dokonce zamezuje jejímu vzniku. Naopak s rostoucím obsahem fosforu je podporován růst fáze zeta (ζ). Lze tedy shrnout, že vliv fosforu obecně (tj. i v procesech vsázkového zinkování) má na tvorbu povlaku žárového zinku negativní vliv. Pravděpodobně zvyšuje rozpustnost železa v tavenině a podporuje negativní „Sandelinův jev“. Nežádoucí je i omezení růstu fáze gamma ($\Gamma + \Gamma_1$) a zároveň navyšování tloušťky vrstvy zeta fáze (ζ), což obecně zhoršuje celkové mechanické vlastnosti povlaku i jeho přilnavost k podkladu.

Vliv uhlíku (C)

Nejčastěji jsou vsázkově žárově zinkovány oceli určené pro svařované konstrukce s obsahem uhlíku do 0,2 hm. %. U těchto ocelí nebylo prokázáno, že by odlišný obsah uhlíku měl významný vliv na tvorbu, skladbu a tloušťku povlaku žárového zinku. Stejně tak nehraje roli odlišná struktura oceli vzniklá vlivem obsahu uhlíku, tedy srovnatelné povlaky vznikají na ocelích feritických i feriticko-perlitických. Ovšem zvýšený obsah uhlíku ($> 0,3$ hm. %) může zvyšovat rychlost rozpouštění železa v tavenině a tedy neúměrně navyšovat celkovou tloušťku povlaku růstem fáze zeta (ζ). Takový povlak je pak velice křehký a snadno odprýskává od ocelového povrchu [13, 33].

Na druhou stranu se prokázalo, že u ocelí s nízkým obsahem uhlíku přednostně může vznikat nežádoucí „outburst structure“. S rostoucím obsahem uhlíku v testovaných ocelích výskyt této struktury ustává [42]. Ovšem jak bylo ukázáno výše, tato skutečnost může souviset spíše s celkovou plochou hranic zrn, než primárně s obsahem uhlíku.

Vliv hliníku (Al)

Kvůli riziku vzniku nevhodných povlaků vlivem obsahu křemíku v oceli („Sandelinův jev“) je často konstrukční ocel určená k žárovému zinkování dezoxidována hliníkem. Díky jeho vysoké afinitě k dusíku, je jeho další výhodou poskytnutí zvýšení odolnosti oceli proti stárnutí. Hliník má oproti křemíku vyšší afinitu rovněž k železu, proto tvoří v jeho struktuře intermetalické fáze, nejčastěji Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl_3 . Ovšem volný hliník může v průběhu žárového zinkování difundovat k povrchu oceli a vytvářet nesouvislou inhibiční vrstvu Fe_2Al_5 . Podobně jako je tomu u lázní

s obsahem volného hliníku, vznik této vrstvy může mít za následek tvorbu nežádoucí „outburst structure“. Přestože neexistují odborné studie shrnující vliv obvyklých množství hliníku v oceli na kinetiku tvorby a skladbu a tloušťku zinkového povlaku, předpokládá se, že srovnatelná množství hliníku v oceli oproti obsahu křemíku nevyvolává nežádoucí „Sandelinův jev“ [13, 36, 43].

Vliv manganu (Mn)

Kvůli svému postavení v periodickém systému a srovnatelné velikosti s atomy železa je běžně mangan obsažen v konstrukční oceli jako balastní látka [34]. Na rozdíl od ostatních prvků je jeho vliv na kinetiku tvorby, tloušťku a skladbu povlaku žárového zinku na oceli zcela zanedbatelný. Naopak se ukázalo, že zvýšené množství manganu ($> 1,25$ hm. %) v oceli uklidněné křemíkem pozitivně ovlivňuje mechanické vlastnosti vyloučeného povlaku. Důvodem je pravděpodobně těsnější uspořádání vzniklé zeta (ζ) fáze [13, 44].

Vliv síry (S)

Zvýšený obsah síry v oceli vlivem záměrného legování tzv. automatových ocelí (výrobu spojovacího materiálu) zajišťuje jejich snadnou obrobitelnost [34]. V provozu žárových zinkoven bylo prokázáno, že obsahy síry větší než 0,15 hm. % opět navyšují rozpustnost železa v tavenině zinku a vedou k tvorbě tlustých povlaků s nedostatečnými mechanickými vlastnostmi. Změna celkové geometrie závitových ploch vede k jejich nefunkčnosti [13, 36, 44].

Zhodnocení korozní odolnosti intermetalických fází Fe-Zn v modelových pórových roztocích i reálném betonu

Jak již bylo řečeno výše, nejsvrchnější vrstvu povlaku žárového zinku na oceli nemusí tvořit pouze eta (η) fáze, tj. v podstatě čistý zinek. Nejsvrchnější vrstvou může být rovněž intermetalická fáze FeZn_{13} , tj. fáze zeta (ζ). Proto je nezbytné diskutovat korozní chování této fáze v modelových pórových roztocích betonu nebo přímo v samotném betonu.

V pracích [6, 45] je ukázáno, že v případě, že je modelovým pórovým roztokům betonu vystavena fáze FeZn_{13} , tak dochází k výraznému prodloužení času potřebného k přechodu vrstvy intermetalické fáze do pasivního stavu. Tato skutečnost je vysvětlována sníženým obsahem zinku v intermetaliku, potřebným k tvorbě pasivní vrstvy z $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tvorba pasivní vrstvy je již detailně objasněna např. v [16, 46]. Navíc již při pH modelového pórového roztoku okolo 13 sledují autoři praskání povlaku v celé tloušťce a odhalování podkladové oceli.

Rovněž v případě, kdy je porovnávána korozní odolnost žárově zinkované oceli s externí vrstvou z FeZn_{13} oproti zinkované oceli s externí vrstvou z čistého zinku (jednalo se o eta fázi) v prostředí reálného betonu, je zjištěna horší korozní odolnost intermetalické fáze. Při zkouškách byl sice v obou případech zaznamenán vývoj vodíku v prostředí betonu, ale v případě externí intermetalické fáze FeZn_{13} bylo ověřeno významně nižší vodíkové přepětí (tj. snazší vylučování vodíku). Navíc se ukázalo, že inhibovat vylučování vodíku na této fázi v prostředí reálného betonu nelze ani prostřednictvím chromátové konverzní povrchové úpravy [47]. Nižší korozní odolnost intermetalických fází Fe-Zn oproti čistému zinku v reálném betonu potvrzují i další studie [18, 48-50]. Obdobné výsledky lze dohledat při studiu literatury zabývající se odolností intermetalických fází Fe-Zn (vzniklých legováním Zn) v modelových pórových roztocích betonu [51]. Nižší stálost intermetalických fází Fe-Zn oproti čistému zinku byla potvrzena i v roztocích s přídavky NaCl [52, 53]. Dle výsledků jiných prací vykazuje povlak složený z různých intermetalických fází Fe-Zn lepší nebo alespoň srovnatelnou odolnost s povlakem žárového zinku v širokém spektru korozních testů (bez testů v reálných betonech nebo prostředích simulujících reálný beton) [54-56].

Novější práce poukazují na významné zpomalení přechodu žárově zinkované oceli do koroze v pasivním stavu v reálném betonu tvorbou $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v případě odhalení nejsvrchnější vrstvy tvořené směsí intermetalických fází ($\delta + \zeta$) [57]. Některé experimenty ukazují, že v případě rozpuštění eta fáze (η), dochází k rozvoji trhlin v intermetalických vrstvách Fe-Zn (přednostně v δ fázi), které mohou vést k separaci povlaku od oceli výztuže [58].

Protože odhalené intermetalické fáze Fe-Zn pravděpodobně zpomalují přechod povlakované oceli do pasivního stavu v betonu, bývá často uváděno, že zinkovaná ocel musí být povlakována tak, aby obsahovala na vrchu odhalenou fázi eta (η) minimální tloušťky 10 μm [59-61].

ZÁVĚR

Závěry výzkumných prací hodnotící vliv počátečního korozního poškození zinkového povlaku v čerstvém betonu za vývoje vodíku na soudržnost a dokonce i těch týkající se celkové korozní odolnosti povlaku především v betonech kontaminovaných chloridy jsou při vzájemném porovnání velmi rozporuplné.

Mezi důležité parametry, které bývají při korozních testech nebo zkouškách soudržnosti opomíjeny, patří samozřejmě i skladba nejsvrchnější vrstvy povlaku žárového zinku. Protože na skladbu povlaku má vliv mnoho externích faktorů (dominantní je však obsah nečistot v oceli), nemusí být vždy vnější vrstva

vyloučeného povlaku tvořena fází v podstatě čistého zinku (η), ale může být tvořena i intermetalikem FeZn_{13} (fází ζ). Dále je důležité připomenout, že v případě dodatečného žihání („Galvannealed coatings“), může být externí vrstva povlaku žárového zinku tvořena i fází delta (přesněji seskupením fází $\delta_{1p} + \delta_{1k}$). V případě velmi dlouhých period žihání povlakovaných profilů v inertní atmosféře může se stát jedinou vrstvou zinkového povlaku fáze gamma $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$.

Relevantních korozních výzkumů hodnotících korozní odolnost intermetalických fází Fe-Zn v alkalickém prostředí modelových pórových roztoků, nebo přímo v reálném betonu je velmi málo a obvykle je hodnocena pouze fáze zeta (ζ - FeZn_{13}). Proto je velmi důležité ověřit stálost jednotlivých intermetalických fází v prostředích simulujících reálný beton i v reálném betonu samotném.

Zhodnocení korozní odolnosti jednotlivých intermetalik Fe-Zn může být dalším významným krokem k relevantnímu posouzení vhodnosti použití žárově zinkované výztuže betonu.

K tvorbě velmi čistých intermetalik Fe-Zn s neoxidovaným povrchem lze využít techniky práškové metalurgie s kompaktizací prášku prostřednictvím metody SPS (Spark Plasma Sintering).

Poděkování

Realizováno za finanční podpory Grantové agentury České republiky, reg. číslo 14-20856S.

LITERATURA

1. El-Hawary M. M. et al., Evaluation of bond strength of epoxy-coated bars in concrete exposed to marine environment, *Construction and Building Materials* **1999**, 13, 357–362.
2. Kobayashi K. et al., Experimental studies on epoxy coated reinforcing steel for corrosion protection, *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete* **1984**, 6 (2), 99–116.
3. Assaad J. J. et al., Bond strength of epoxy-coated bars in underwater concrete, *Construction and Building Materials* **2011**, 30, 667–674.
4. Cusens A. et al., Pullout Tests of Epoxy-Coated Reinforcement in Concrete, *Cement and Concrete Composites* **1992**, 14, 269–276.
5. Swamy R., Epoxy coated rebars-The panacea for steel corrosion in concrete, *Construction and Building Materials* **1989**, 3 (2), 86–91.
6. Pokorný P., Kouřil M., Simon P., Hrdlička L., Faktory ovlivňující soudržnost povlakované výztuže s betonem, *TriboTechnika* **2014**, 2, 80-82.
7. Pokorný P. et al., Zhodnocení rizik spojených s využitím žárově zinkované výztuže betonu, *Beton TKS* **2015**, 6, 49-55.
8. Wienerová K., Kouřil M., Stoulil J., Koroze a ochrana zinkované oceli v prostředí betonu, *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, 54 (4), 148-154.

9. Tonini D. E. et al., *Chloride corrosion of steel in concrete*, American Society for Testing and Materials, Baltimore, 1977.
10. Bertolini L. et. al., *Corrosion of Steel in Concrete (Prevention, Diagnosis, Repair)*, WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 2004.
11. Menzel K., *Zur Korrosion von verzinktem Stahl in Kontakt mit Beton – IWB (Mitteilungen)*, Universität Stuttgart, 1992.
12. Hill G. A., Spellman D. L., Stratfull, R. F., Laboratory corrosion tests of galvanized steel in concrete, Technical Report: CA-DOT-TI-5351-1-76-02, 1976, California, 1-24.
13. Kuklík V., Kudláček J., *Žárové zinkování*, 1st ed; AČSZ, Praha, 2014.
14. Eriksson H., Hirnová A., *Příručka žárového zinkování*, 3rd ed; AČSZ: Ostrava, 2009.
15. Housecroft C. E., Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, 4th ed; Pearson Education: Fairford, 2012.
16. Pokorný P., Vliv koroze zinkované oceli na soudržnost s betonem, *Koroze a ochrana materiálu* **2012**, 56 (4), 119-135.
17. Marder A. R., The metalurgy of zinc-coated steel, *Progress in Material Science* **2000**, 45, 191-271.
18. Yeomans S. R., *Galvanized steel reinforcement in concrete*, 2nd ed.; Elsevier: Canberra, 2004.
19. Brown P. J., The structure of the ζ - phase in the transition metal-zinc alloy systems, *Acta Crystallographica* **1962**, 15, 608.
20. Gellings P.J., de Bree E.W., Gierman G., Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds, Part 2., *International Journal of Materials Research* **1979**, 70 (5), 315-317.
21. Belin R., Tillard M., Monconduit, L., Redetermination of the iron-zinc phase FeZn_{13} , *Acta Crystallographica C* **2000**, 56, 267-268.
22. Okamoto N. L., Inomoto M., Adachi H., Takebayashi H., Inui H., Micropillar compression deformation of single crystals of the intermetallic compound ζ - FeZn_{13} , *Acta Materialia* **2014**, 65, 229-239.
23. Okamoto N. L., Kashioka D., Inomoto M., Inui H., Takebayashi H., Yamaguchi S., Compression deformability of Γ and ζ Fe - Zn intermetallics to mitigate detachment of brittle intermetallic coating of galvanized steels, *Scripta Materialia* **2013**, 307-310.
24. Okamoto N. L., Yasuhara A., Inui H., Order-disorder structure of the δ_{1k} phase in the Fe - Zn system determined by scanning transmission electron microscopy, *Acta Materialia* **2014**, 81, 345-357.
25. Bastin G. F., van Loo F. J. J., Rieck G. D., On The δ -Phase in The Fe-Zn System, *Metallkunde* **1977**, 68, 359-361.
26. Okamoto N. L., Tanaka K., Yasuhara A., Inui H., Structure refinement of the δ_{1p} phase in the Fe-Zn system by single-crystal X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy, *Acta Crystallographica B70* **2014**, 275-282.
27. Belin C. H. E., Belin, R. C. H., Synthesis and Crystal Structure Determinations in the Γ and δ Phase Domains of the Iron-Zinc System: Electronic and Bonding Analysis of $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{39}$ and FeZn_{10} , a Subtle Deviation from the Hume-Rothery Standard, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, 151, 85-95.
28. Rangarajan V., Cheng C. C., Franks, L. L., Texture in the δ -(FeZn_{10}) phase formed in galvanneal coatings, *Surface and Coatings Technology* **1993**, 56, 209-214.
29. Hu X., Watanabe T., Relationship between the Crystallographic Structure of Electrodeposited Fe-Zn Alloy Film and Its Thermal Equilibrium Diagram, *Materials Transactions* **2001**, 42, 1969-1976.
30. Yu J., Liu J., Zhou W., Zhang J., Wu J., Cross-sectional TEM observation of iron-zinc intermetallic Γ and Γ_1 phases in commercial galvanized IF steel sheets, *Materials and Design* **2007**, 28, 249-253.
31. Koster A. S., Schoone J. C., Structure of the Cubic Iron-Zinc Phase $\text{Fe}_{22}\text{Zn}_{78}$, *Acta Crystallographica* **1981**, 1905-1907.
32. Hu X., Zhou X., Effects on Steel Coatings Microstructure on Weldability in Resistance Spot Welding of Galvanized Steel Sheets, *Advanced Materials Research* **2010**, 139, 610-613.
33. Maaß P., Peißker P., *Handbuch Feuerverzinken*, 3rd ed., Wiley-Verlag VCH: Weinheim/Bergstrasse, 2008.
34. Llewellyn D. T., Hudd R. C., *Steels: Metallurgy and Applications*, 3rd ed., Butterworth - Heinemann: Oxford 1998.
35. ISO 1461:2009 - Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles.
36. Kuklík V., Metalurgie tvorby povlaku žárového zinku, *TriboTechnika* **2014**, 1, 38-41.
37. Kollárová M., Džupon M., Leško A., Parilák L., Formation of outburst structure in hot-dip galvanized coatings on IF steels, *Metallurgija* **2007**, 46, 9-14.
38. Jordan C. E., Zühr R., Marder A. R., Effect of Phosphorous Surface Segregation on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing, *Metallurgical and Materials Transactions A* **1997**, 28 A, 2695-2703.
39. Jordan C. E., Marder A. R., Fe-Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450 °C (Part I 0,00 wt % Al-Zn baths), *Journal of Materials Science* **1997**, 32, 5593-5602.
40. Jordan C. E., Marder, A. R., Fe - Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450 °C (Part II 0,20 wt % Al-Zn baths), *Journal of Materials Science* **1997**, 32, 5603-5610.
41. Chen Y., Zhu Y., Peng H., Ya L., Su X., Wang J., Influence of phosphorus on the growth of Fe - Zn intermetallic compound in Zn/Fe diffusion couples, *Surface and Coatings Technology* **2014**, 240, 63-69.
42. Nishimoto A., Inagaki J., Nakaoka K., Effects of surface microstructure and chemical compositions of steels on formation of Fe-Zn compounds during continuous galvanizing, *Transactions ISIJ* **1986**, 26, 807-813.
43. Sepper S., Peetsalu P., Saarna M., Methods for evaluating the appearance of hot dip galvanized coatings, *Argonomy Research* **2011**, 1, 229-236.
44. Schulz W. D., Thiele M., *Feuerverzinken von Stückgut*, Eugen C. Leuze Verlag, 2008.
45. Sergi G., Short N. R., Page C. L., Corrosion of galvanized and galvanized steel in solutions of pH 9.0 to 14.0, *Corrosion* **1985**, 41 (11), 618-624.
46. Pokorný P., Dobiáš D., Vokáč M., Kouřil M., Kubásek J., Zhodnocení vlivu koroze žárově zinkované oceli na soudržnost hladkých prutů s betonem třídy „NSC“, *Koroze a ochrana materiálu* **2015**, 59 (2), 53-65.

47. Maahn E., Sorensen B., The Influence of microstructure on the corrosion properties of hot-dip galvanized reinforcement in concrete, *Corrosion* **1986**, 42 (4), 187-196.
48. Bird C. E., The influence of minor constituents in portland cement on the behaviour of galvanized steel in concrete, *Corrosion Prevention and Control* **1964**, 17-21.
49. Swamy R. N., Corrosion behaviour of zinc alloy coated steel in hardened cement pastes, Proceedings of international conference: Corrosion and corrosion protection of steel in concrete, Sheffield Academic Press, 1994, 1287-1298.
50. Santos P., Influencia de la estructura metalográfica y del tipo de cemento en la corrosión de armaduras galvanizadas, 1986, Universidad Autónoma de Madrid.
51. Short N. R., Zhou S., Dennis J. K., Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions, *Surface and Coating Technology* **1996**, 79, 218-224.
52. Borgmann C. W., Evans U. R., The corrosion of zinc in chloride solutions, *Transactions of Electrochemical Society* **1933**, 65, 249-275.
53. Lee H. H., Hiam D., Corrosion resistance of galvanized steel, *Corrosion* **1989**, 45 (10), 852-856.
54. Ramanauskas R., Juškenas R., Kaliničenko A., Garfias-Mesias L. F., Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2004**, 8, 416-421.
55. Lawrence L. F., Nowak E. T., Paintability performance of metallic coated steels, Proceedings of the 2nd Automotive Corrosion Prevention Conference, 1983, Society of Automotive Engineers, Warrendale, 99-113.
56. Yadav A. P., Katayama H., Noda K., Masuda H., Nishikata A., Tsuru T., Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments, *Corrosion Science* **2007**, 49, 3716-3731.
57. Tan Z. Q., Hansson C. M., Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete, *Corrosion Science* **2008**, 50, 2512-2522.
58. Sistonen E., Cwirzen A., Puttonen J., Corrosion mechanism of hot-dip galvanised reinforcement bar in cracked concrete, *Corrosion Science* **2008**, 50, 3416-3428.
59. Andrade C., Macias A., Galvanized reinforcement in concrete, Surface Coatings - 2 (Edited by Wilson, A. D., Nicholson, J. W., Prosser, H. J.), 1988, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 137-182.
60. Sistonen E., Service life of hot dip galvanized reinforcement bars in carbonated and chloride contaminated concrete, Dissertation Thesis – Structural Engineering and Building Technology, Helsinki University of Technology.
61. Bellezze T., Malavolta M., Quaranta A., Ruffini N., Roventi G., Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars, *Cement and Concrete Composites* **2006**, 28, 246-255.