

# Vliv vodíku a $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na změny pórovitosti cementového tmelu v okolí žárově zinkované výztuže betonu

The impact of produced hydrogen gas and calcium zincate on changes of porous structure of cement paste in the vicinity of hot-dip galvanized steel

Pokorný P.<sup>1</sup>, Pernicová R.<sup>1</sup>, Vokáč M.<sup>1</sup>, Sedlářová I.<sup>2</sup>, Kouřil M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ČVUT – Kloknerův ústav

<sup>2</sup> VŠCHT Praha – Ústav anorganické technologie

<sup>3</sup> VŠCHT Praha – Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

E-mail: Petr.Pokorny@cvut.cz

Článek shrnuje vliv vylučovaného vodíku a dihydrátu bis(trihydroxozinečnanu) vápenatého ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na vývoj pórovité struktury cementového tmelu v okolí žárově zinkované oceli. Tyto látky vznikají katodickou (vodík) a anodickou (zinečnanatany-vzniklé reakcí s hydroxidy) korozní reakcí žárově zinkované oceli (nebo čistého zinku) v cementovém tmele. Pórová struktura cementového tmelu byla sledována rtuťovou porozimetrií, analýzou obrazu prostřednictvím rastrovací elektronové mikroskopie a konfokální mikroskopii.

Vlivem koroze žárově zinkované oceli za vývoje vodíku dochází ke zvýšení pórovitosti cementového tmelu na fázovém rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel. Tato porézní struktura je zachována po celou dobu zrání cementového tmelu. Kinetika koroze zinkované oceli souvisí prioritně s transportem vody tmelem. Uvedený zinečnanatany vápenatý není schopen samostatně zajistit přechod koroze zinkované oceli z aktivního do pasivního stavu.

## ÚVOD

Korozní poškození výztuže betonu zůstává stále nejzákladnějším korozním problémem současnosti. Bez nákladných sanačních opatření může postupně korozní poškození oceli výztužných vložek způsobit až úplnou ztrátu únosnosti železobetonové konstrukce [1, 2].

Ačkoli existují různé způsoby protikorozní ochrany výztuže z běžné uhlíkové oceli (vzájemně se liší nejen účinností, ale i mírou potřebných nákladů), do současnosti je diskutována případná vhodnost použití nejzákladnější z forem protikorozní ochrany, tj. povlaků. Diskuze o využití povlakované výztuže betonu mezi akademickými kruhy a zástupci ryze komerčních stavebních společností se vedou především v následujících okruzích [3, 4]:

- prodloužení životnosti konstrukcí
- vliv povlaku na soudržnost s betonem
- nárůst celkových nákladů spojených s povlakováním výztuže

The paper summarizes the impact of produced hydrogen and calcium hydroxyzincate ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) on the formation of the porous structure of cement paste in the vicinity of hot-dip galvanized steel. These substances result from cathodic (hydrogen) and anodic (zincates-formed by reaction with hydroxides) corrosion reactions of hot-dip galvanized steel (or pure zinc) in the cement paste.

The cement binder pore structure was studied by means of mercury porosimetry and analysis of scanning electron microscopy and confocal microscopy images. The porosity of the cement paste at the galvanized steel / cement interphase increased as a result of galvanized steel corrosion while hydrogen was formed. Such a porous structure was maintained throughout the maturation of cement paste. Kinetics of galvanized steel corrosion related primarily to water transport through the binder. The formation of calcium zincate did not result in transition of galvanized steel from active to passive state corrosion.

V současnosti se povlakem opatřená výztuž do betonu na českém trhu nepoužívá. Za tento stav odpovídají rozporuplné výsledky odborných prací, publikované v poslední dekádě minulého století v České republice i v zahraničí. Obecně je přijímán názor, že využití dřívě obvyklých povlaků (epoxidové, PVC, žárový zinek) v rozumné tloušťce, prodlužuje životnost železobetonových konstrukcí jen v rámci jednotek let. Navíc se ukázalo, že náklady spojené s povlakováním výztuže nelze zanedbávat. Velmi diskutabilní je rovněž vliv druhu a tloušťky povlaku na celkovou soudržnost výztuže s betonem [3-5]. Obvykle se uvažuje, že všechny výše uvedené povlaky snižují soudržnost výztuže s betonem a problém se zhoršuje s rostoucí tloušťkou povlaku. Obecně z laického pohledu je za tento negativní projev odsuzována schopnost povlaku více či méně vyhlazovat povrch žebírkové výztuže [6]. Toto je však pouze jedna ze sledovaných příčin, vliv na soudržnost mohou mít i mechanické vlastnosti povlaku (organické povlaky), případně interakce povlaku (koroze) s betonem (zinkový povlak) [3, 4, 6].

Přes tento souhrn spíše negativních technologických skutečností je organickými povlaky chráněná výztuž využívána při stavbě železobetonových přímořských mol v USA a Japonsku.

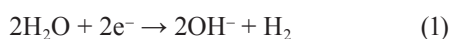
### Obecná problematika žárově zinkované výztuže betonu

K ochraně vůči působení chloridů a karbonatů betonu vlivem  $\text{CO}_2$  z atmosféry bylo dříve využito i výztuže chráněné povlakem konvenčního žárového zinku. Takto povlakovaná výztuž byla použita při výstavbě např. Opera House v Sydney, Parliament House v Canberra, ASER Tower v Adelaide [7-9]. Nicméně v současnosti se zinkovaná výztuž hromadně nepoužívá. O důležitých skutečnostech spojených s použitím této výztuže panují ještě dramatictější spory, než tomu bylo u povlaků organických, což opět vychází ze vzájemně rozporuplných výsledků odborných prací. Stále se diskutuje hlavně [4, 10]:

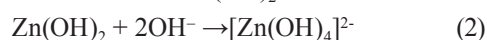
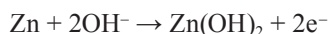
- prodloužení životnosti konstrukcí v prostředí s chloridy
- vliv koroze povlaku v čerstvém a tvrdnoucím betonu na soudržnost

Ačkoli je kritická koncentrace chloridových aniontů pro zinek vyšší, než pro samotnou ocel, v některých studiích se ukázalo, že zinkový povlak významně neprodlužuje životnost betonových konstrukcí silně kontaminovaných právě chloridovými anionty [11, 12].

Zásadnější otázkou je ovšem vliv korozního poškození zinkované oceli na celkovou soudržnost s betonem. Diskutován je hlavně vliv úvodního korozního poškození na soudržnost. Zinek totiž koroduje v čerstvém (rozpracovaném) cementovém tmelu ( $\text{pH} \sim 13,0$ ) za vývoje vodíku (produkt katodické korozní reakce), viz (1) [10, 13-15].



Vznikající vodík zvyšuje pórovitost ještě tvárného cementového tmelu na fázovém rozhraní a snižuje adhezivní faktor ( $f_{\text{ad}}$ ) soudržnosti výztuže s betonem [16]. Vliv koroze zinkového povlaku na adhezivní faktor soudržnosti je ovšem složitější. Významný vliv na soudržnost mohou mít korozní produkty zinku precipitované na povrchu výztuže v tomto prostředí. Prokazatelně majoritním korozním produktem v tomto prostředí je komplexní zinečnatan vápenatý – resp. nejpřesněji: dihydrát bis(trihydroxozinečnatanu) vápenatého ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), přesto na povrchu zinkované výztuže může vznikat také  $\text{ZnO}$  (s malým podílem  $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ) [15-17]. Komplexní zinečnatanové anionty vznikají v prostředí čerstvého cementového tmelu anodickou korozní reakcí a zmiňovaný precipitát ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) potom pozvolna následnými reakcemi, tento systém reakcí je popsán v rovnicích (2) [10, 16, 17].



Je nezbytné upozornit že vznikající bis(trihydroxozinečnatan) vápenatý je zinečnatan vznikající reakcí s hydroxidy.

Nelze předpokládat, že by tato křehká směsná krystalická fáze měla pojivové vlastnosti, a dokázala zajistit dostatečnou soudržnost výztuže s betonem [16], ačkoli výsledky některých prací tomu nasvědčují [18-20].

Sledováním časové závislosti elektrochemických veličin zinkované oceli ( $E_{\text{kor}}$ ;  $R_p$ ) v modelových pórových roztocích betonu bylo velmi často předjímáno, že vznik souvislého povlaku zinečnatanu může způsobit přechod korozního poškození na korozi v pasivním stavu [9, 14]. Některé jiné výsledky [21] a to především ze současné doby to ovšem zpochybňují [22, 23]. Závěry takových prací často uvádějí, že korozní rychlost zinku v betonu je limitně řízená transportem vody kapilárním systémem k pozinkované výztuži. S přihlédnutím k těmto zásadním závěrům lze očekávat, že korozní rychlost zinku může při zaplnění kapilárního systému betonu vodou být dlouhodobě nepřijatelná. Tato skutečnost se negativně promítne na pozvolném snižování soudržnosti žárově zinkované výztuže s betonem. Snižování soudržnosti u hladké pozinkované výztuže bylo zdokumentováno např. v pracích [10, 24] a u žebírkované výztuže (B500B) např. v práci [25].

Problematika koroze zinkované výztuže v betonu v návaznosti na soudržnost může být ještě komplikována přítomností externí vrstvy intermetalické fáze Fe–Zn (nejčastěji pak fáze  $\text{FeZn}_{13}$ ). Neboť vliv na skladbu povlaku žárového zinku může mít nejen průběh vlastního povlakovacího procesu, ale i složení podkladové oceli. Závěry všech odborných prací studujících korozi intermetalických fází Fe–Zn v modelových pórových roztocích a nebo reálném betonu naznačují, že intermetalika mají obecně ještě horší korozní odolnost než vykazuje povlak čistého zinku (nebo fáze  $\eta$ ). Někdy se dokonce uvádí, že v tomto specifickém alkalickém prostředí se ve vrstvách intermetalik F–Zn dokonce objevují značné praskliny (v případě zinkované výztuže betonu praskliny procházejí napříč celým souvrstvím intermetalických fází Fe–Zn) [26, 27].

### Závěry předešlých prací hodnotící vliv koroze zinkované oceli na změny pórovitosti cementového tmelu v okolí výztuže

Velmi detailně byl sledován vliv vývoje vodíku na změny pórovitosti cementového tmelu v okolí žárově zinkované výztuže (nebo zinkového vzorku). Zastánci využití žárově zinkované výztuže betonu připouštějí úvodní korozní reakci zinku v čerstvém betonu

za vývoje vodíku, který zvyšuje pórovitost cementového tmelu v okolí výztuže a snižuje vzájemnou soudržnost ( $f_{ad}$  – viz výše). Nicméně dále argumentují, že vlivem anodické korozní reakce dochází k zaplňování takto vzniklých pórů korozními produkty zinku (nerozpustný zinečnatan –  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a výsledná soudržnost je minimálně srovnatelná se soudržností nepovlakované výztuže. Tato tvrzení se opírají především o starší literaturu, která zkoušky soudržnosti interpretuje evidentně chybně [28] a nebo stanovení pórovitosti cementového tmelu (rtuťová porozimetrie) určuje na statisticky nevýznamném množství vzorků po 6 a 28 dnech zrání betonu [29]. Některé práce dokonce uvádějí, že k úplnému zaplnění pórů korozními produkty zinku dojde již po 9 dnech zrání betonových vzorků [30]. Komerční literatura často prezentuje výsledky těchto prací a deklaruje zaplňování vzniklých pórů korozními produkty zinku na graficky upravených schématech [např. 31].

Výsledky preciznějšího výzkumu zastupují práce, které jednoznačně deklarují vznik značného množství plynného vodíku (až  $14 \text{ mm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) při úvodní korozní reakci zinkované oceli v betonu [13] a ovlivnění pórovitosti cementového tmelu až do vzdálenosti  $400 \mu\text{m}$  od povrchu výztuže [32, 33]. Výsledky dalších moderních prací spíše prezentují, že k zaplňování pórů vzniklých vodíkem nedochází ani po 6 měsících zrání betonových vzorků s pozinkovanou výztuží [34, 35] a dokonce ani po 4 letech zrání vzorků [33]. Vodíkem vzniklé póry v již zatvrdlém cementovém tmelu mají poloměr od 3 do  $10 \mu\text{m}$  (ověřeno rtuťovou porozimetrií) [36, 37] a dle rastrovací elektronové mikroskopie mají póry poloměr  $10\text{--}20 \mu\text{m}$  [34]. Tuto skutečnost může snadno objasnit zjištěnou sníženou soudržnost zinkované výztuže s betonem i po značné době zrání zkušebních vzorků, kde se navíc v neprospěch soudržnosti může projevit významnější snížení jmenovité tloušťky zkušební vzorku výztuže vlivem odkorodování větší tloušťky zinkového povlaku [22].

Rovněž některé starší práce deklarují zjištěnou zvýšenou pórovitost cementového tmelu v okolí konvenční žárově zinkované výztuže/zinkového plíšku [38, 39] nebo metalizovaného ocelového prutu [40] po 28 dnech zrání betonu, ovšem zjištěnou pórovitost nespécifikují kvantitativně.

Je důležité předeslat, že korozi zinku a tedy i vývoj vodíku mohou ovlivnit některé látky přítomné

v použitém cementu. V minulosti byl z tohoto pohledu diskutován vliv chromanů ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Tyto anionty mohou jako inhibitor koroze omezit korozní poškození zinkované oceli v čerstvém i tvrdnoucím betonu [41]. Obvykle se uvádí, že obsah  $100\text{--}200 \text{ ppm CrO}_4^{2-}$  v použitých cementech, dokáže zamezit korozi zinkového povlaku za vývoje vodíku [5, 19, 42, 43]. Obvyklý obsah vodou rozpustných chromanů v cementech je v rozsahu  $10\text{--}20 \text{ ppm}$  [9], proto by jejich obsah v cementech obvyklé jakosti neměl mít na korozi zinku v betonu významný vliv.

Tento článek zhodnocuje vývoj porézní struktury cementového tmelu ovlivněné vývojem vodíku při katodické korozní reakci žárově zinkované oceli v prostředí cementového tmelu a případný vliv nerozpustného zinečnatanu ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na dodatečné vyplňování těchto pórů. Článek dává do souvislosti sledovaný vývoj pórovitosti (související alespoň v počátečních obdobích tuhnutí betonu s kinetikou koroze takto povlakované výztuže) na soudržnost žárově zinkované výztuže s betonem.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro zhodnocení změn pórovitosti cementového tmelu vlivem koroze žárově zinkované oceli bylo zvoleno použití cementové pasty (cementového tmelu), která nahrazuje v praxi obvykle používaný beton. Cementová pasta agresivitou pórového roztoku odpovídá obvyklému betonu, ale neobsahuje písek ani kamenivo, které při separaci může odpadávat z fázového rozhraní a zkreslovat výsledky pórovitosti. Cementová pasta byla namíchána dle receptury uvedené v Tab. 1. Pro přípravu bylo využito čistého portlandského cementu (CEM I – 42,5 R).

Tab. 1. Detailní rozpis receptury přípravy  $1 \text{ m}^3$  cementové pasty pro ověření změn pórovitosti / *A detailed prescription for  $1 \text{ m}^3$  of cement paste used for verifying the porosity modification*

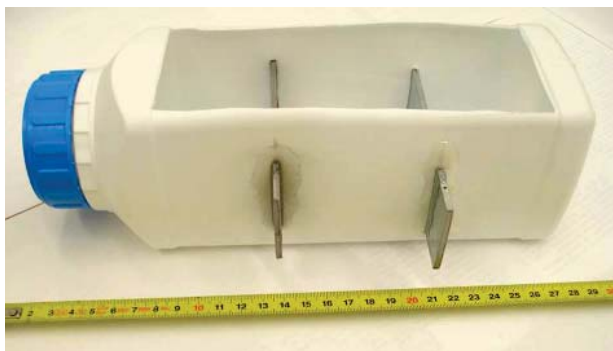
ložka pasty: specifické označení	množství [kg]
cement – CEM I – portlandský čistý	1458,3
1. kamenivo – DTK	0
2. kamenivo – HTK	0
záměsová voda	510,4

Tab. 2. Výsledky chemické analýzy složení použitého cementu metodou XRF (bezkalibrační metoda); obsah aniontů  $\text{Cl}^-$  a  $\text{CrO}_4^{2-}$  byl stanoven metodou IEC z výluhu použitého cementu; data jsou uvedena v hm. % / *Results of chemical analysis of cement by means of XRF (non-calibration method); the content of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  in leachate was determined by IEC; the values are in wt. %*

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
56,2	27,3	4,9	3,4	3,0	3,5	0,3	0,6	$\sim 4,8 \cdot 10^{-2}$	$\sim 9,0 \cdot 10^{-4}$

Chemické složení (zastoupení složek v oxidické podobě) použitého cementu bylo analyzováno metodou XRF na přístroji Axios (PANalytical) s vyhodnocením v software Omnia. Obsah kritických látek, které dále mohou ovlivňovat korozi žárově zinkované oceli v betonu (tj.  $\text{Cl}^-$  a  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) byl analyzován metodou IEC: Dionex ICS-1000 (výsledky – viz Tab. 2.). Cementový tmel byl podroben i fázové analýze XRD pro důkaz výskytu  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Realizace XRD proběhla na přístroji PANalytical X'Pert PRO.

Poměr vody k cementu byl zvolen tak, aby vodní součinitel (w/c) byl 0,35. Jednotlivé plíšky (tj. žárově zinkované a nepovlakované ocelové) byly důkladně odmaštěny (aceton) a mořeny (3 hm. % HCl; 30 s; důkladný oplach) a následně uloženy příčně do plastových forem (viz Obr. 1.). Vnější okraje štěrbin plastové formy byly zalepeny epoxidovým lepidlem. Takto byly vyrobeny celkem 4 formy. Cementový tmel ve formách byl ztuhněn pomocí vibračního stolu.



Obr. 1. Umístění ocelového (vlevo) a žárově pozinkovaného plíšku (vpravo) do plastové formy pro aplikaci cementové pasty

Fig. 1. The position of steel (left) and hot-dip galvanized steel (right) coupon in a plastic mould after embedment to cement paste

Pro zhodnocení tloušťky a skladby povlaku žárově zinku na ocelovém plíšku byl nejdříve analyzován obsah uhlíku a dalších nečistot v konstrukční oceli. K tomuto účelu byl segmentovaný vzorek poskytnut k bodové analýze složení na optické emisní spektroskopii buzené doutnavým výbojem (GDS-OES), realizované na přístroji Horiba Jobin Yvon GD Profiler II. Výsledky analýzy zobrazuje Tab. 3. Ke zhodnocení vizuálního

Tab. 3. Výsledky obsahu uhlíku a ostatních prvků v konstrukční oceli zkušebních plíšků; data jsou uvedena v hm. % / The content of carbon and other elements in construction steel coupons; the values are in wt. %

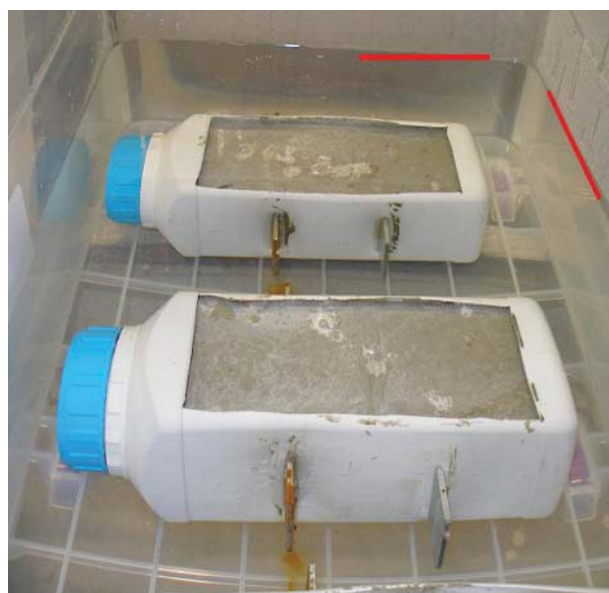
C	Si	P	Mn	S	Cu	Cr	Ni
0,10	0,22	0,01	0,41	0,02	0,17	0,06	0,08

vzhledu a složení povlaku byl snímkován příčný řez povlaku pod elektronovým mikroskopem TESCAN Vega-3LMU s EDS analyzátozem. Příčný metalografický výbrus byl realizován s využitím brusných papírů P60 až P1200 (bruska LaboPol-25). Leštění probíhalo s využitím diamantových past. Snímek získaného příčného řezu dokumentuje Obr. 4.



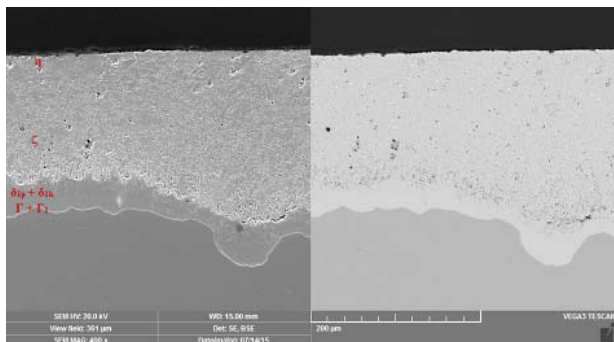
Obr. 2. Uložení forem vzorků cementové pasty do vlhkého prostředí plastového boxu s umístěným vlhkoměrem

Fig. 2. Exposure of moulds with cement paste in a humid environment inside a plastic chamber together with a humidity logger



Obr. 3. Uložení forem vzorků cementové pasty pod vodní hladinu do prostředí plastového boxu – červeně je vyznačena hladina vody

Fig. 3. Exposure of moulds with cement paste in water in a plastic chamber – red line indicates the water level



Obr. 4. SEM příčného řezu povlakem žárově zinkovaného plíšku

Fig. 4. SEM image of hot-dip galvanized steel zinc coating cross section

Cementová pasta ve formách zrála vždy 1 den bezprostředně po betonáži v suché atmosféře (~65 % RH; 20,5 °C) a následně byly uloženy do plastových boxů. Jedna dvojice forem byla uložena do uzavřeného boxu nad vodní hladinu (měřením vlhkoměrem byla stanovena rovnovážná relativní vlhkost na 95 % RH) a druhá dvojice forem do uzavřeného boxu pod vodní hladinu (viz Obr. 2. a Obr. 3.). Celková doba zrání vzorků byla 4 měsíce a 1 rok. Pórovitost cementového tmelu odebraného z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel ze vzorků zrajících 4 měsíce byla ověřována metodou rtuťové porozimetrie a obrazovou analýzou na konfokálním mikroskopu. Difuze tetrahydroxozinečnanových aniontů od povlakované oceli byla studována na vzorcích zrajících 1 rok prostřednictvím rastrovací elektronové mikroskopie (zastoupení podle prvkové mapy – EDS analýza).

Rtuťová porozimetrie byla realizována na přístroji AutoPore IV (Micromeritics), přičemž k analýze byly poskytnuty přibližně krychlové vzorky o hraně 1 cm. Stěny krychlových vzorků, které nebyly součástí fázového rozhraní, byly zalepeny tenkou vrstvou epoxidového lepidla (kvůli zkrácení výsledků stanovení). Analýza obrazu potom proběhla na konfokálním mikroskopu LEXT OLS3000 (Olympus). Difuze tetrahydroxozinečnanových aniontů od fázového rozhraní byla studována rastrovací elektronovou mikroskopií opět na přístroji TESCAN Vega - 3LMU.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

Ze získaných snímků příčného řezu povlakem žárového zinku je zřejmé, že povlak má tloušťku přibližně 160 µm. V povlaku jednoznačně dominuje fáze zeta ( $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ ), která zaujímá více než 80 % tloušťky povlaku. Ovšem lze očekávat, že nejsvrchnější vrstvu povlaku tvoří fáze  $\eta$  (jedná se o tuhý roztok železa v zinku – obsah železa cca 0,03 hm. %). Toto lze predikovat ze skladby povlaku z Obr. 4. Zřetelně

jsou totiž v povlaku přítomny i fáze bohatší na železo (tj. souvrství  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ) +  $\Gamma_1$  ( $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ ) a souvrství fází  $\delta_{1p}$  (např.  $\text{FeZn}_{10}$ ) a  $\delta_{1k}$  ( $\text{FeZn}_7$ )). Proto lze předpokládat, že se neuplatnil negativní “Sandelinův efekt”, tj. že povlak je tvořen silně disorientovanými a rozptýlenými krystaly fáze zeta ( $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ ). Tuto skutečnost podporují výsledky analýzy složení oceli (viz Tab. 3.). Obsah křemíku v oceli je v tzv. “Sebistyho oblasti” (obsah křemíku mezi 0,15-0,25 hm.%), kdy “Sandelinův efekt” není očekáván.

Dle výsledků stanovení obsahu chromanových ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) a chloridových ( $\text{Cl}^-$ ) aniontů v cementu je zřejmé, že pro svůj nízký obsah nemohou významně ovlivnit korozní proces žárově zinkované oceli v cementové pastě.

Po vyjmutí vzorků z expozičních boxů a separace jednotlivých fázových rozhraní je zřejmé, že pórovitost cementového tmelu z fázových rozhraní od žárově zinkované oceli je vždy poréznější než tmel z rozhraní od nepovlakované oceli bez ohledu na dobu zrání vzorků. Tyto výsledky dokumentuje dvojice fotografií odebraných fázových rozhraní po 4 měsících zrání cementové pasty ve vlhké atmosféře (vzorky nepotopené plochou cementového tmelu pod vodní hladinu) – 95 % RH (viz Obr. 5. a Obr. 6.).



Obr. 5. Makroskopický snímek cementového tmelu z fázového rozhraní nelegovaná ocel/cementový tmel (4 měsíce zrání) – 95 % RH

Fig. 5. Macroimage of the cement binder from the unalloyed steel/cement binder interface (4 month hardening) – 95 % RH



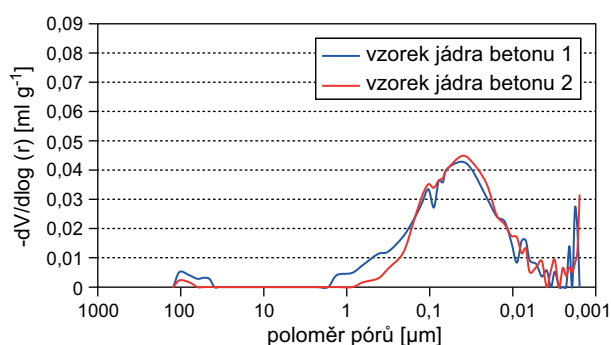
Obr. 6. Makroskopický snímek cementového tmelu z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/cementový tmel (4 měsíce zrání) – 95 % RH

Fig. 6. Macroimage of the cement binder from the hot-dip galvanized steel/cement binder interface (4 month hardening) – 95 % RH

### Výsledky analýzy porézní struktury cementového tmelu prostřednictvím rtuťové porozimetrie

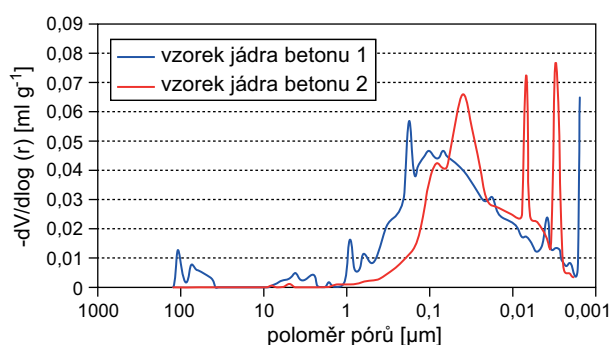
K hodnocení porézní struktury byly k analýze nejdříve poskytnuty vzorky fragmentů fázového rozhraní nepovlakovaná ocel/tmel. Hodnocena byla základní pórovitost cementové pasty zrající při ustálené vlhkosti 95 % RH (Obr. 7.) a pod vodní hladinou (Obr. 8.) a to vždy po 4 měsících zrání cementové pasty. Srovnání proběhlo vždy pouze na dvou paralelních vzorcích. Dle distribučních křivek je zřejmé, že pórovitost cementového tmelu se dle uložení vzorků mírně liší. U vzorků zrajících pod vodní hladinou je pórovitost mírně větší v oblasti výskytu pórů s poloměrem cca 75-120  $\mu\text{m}$  a potom v oblasti poloměru pórů 1-10  $\mu\text{m}$ . Rozdíly jsou zřejmé i v oblasti mikropórů, tj. v oblasti pod 0,1  $\mu\text{m}$ , kde pórovitost vzorků uložených pod vodní hladinou je opět mírně vyšší.

Na Obr. 9. je znázorněna distribuční křivka rozdělení pórů cementového tmelu v blízkosti nepovlakované oceli pro 4 paralelní vzorky (odštěpky odebrané z fázového rozhraní měly krychlový tvar;  $a = 1,0 \text{ cm}$ ).



Obr. 7. Distribuce pórů jádra cementového tmelu po 4 měsících zrání – 95 % RH (měřeno na dvou vzorcích)

Fig. 7. Distribution of pores in cement binder core after 4 month hardening – 95 % RH (measured at two specimens)

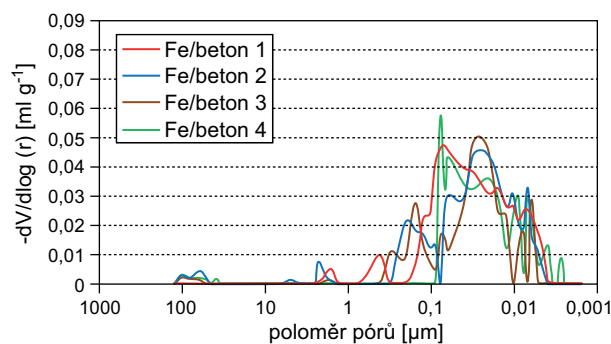


Obr. 8. Distribuce pórů jádra cementového tmelu po 4 měsících zrání – zrání pod vodní hladinou (měřeno na dvou vzorcích)

Fig. 8. Distribution of pores in cement binder core after 4 month hardening immersion in water (measured at two specimens)

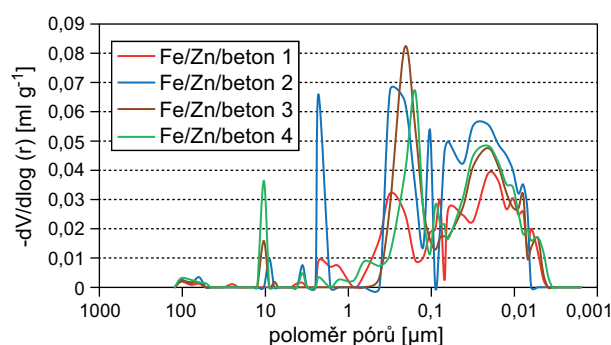
Na Obr. 10. (uložení při 95 % RH) a Obr. 11. (uložení pod vodní hladinou) je celkem na 4 paralelních vzorcích znázorněna distribuční křivka rozdělení pórů cementového tmelu v blízkosti žárově zinkované výztuže (opět 4 měsíce zrání cementové pasty). Z výsledků je zřejmé, že pórovitost je vlivem koroze povlaku za vývoje vodíku navýšena. Přibývá především pórů o průměrné velikosti kolem 10  $\mu\text{m}$  (poloměr) ale rovněž pórů v oblasti výskytu typických mikropórů. Další zásadní význam má porovnání distribučních křivek z Obr. 10. a Obr. 11. mezi sebou. Zvýšená pórovitost je zřejmá ze vzorků uložených pod vodní hladinou, kde přibývá značné množství mikropórů o poloměru mezi 0,1-0,01  $\mu\text{m}$ . Vzorky uložené pod vodní hladinou vykazují zvýšenou pórovitost i v oblasti makropórů tj. již ve zmíněné oblasti o poloměru pórů okolo 10  $\mu\text{m}$ .

Tyto výsledky jsou jednoznačně v souladu s novější literaturou [33-37], která obdobnými experimenty prokazuje, že pórovitost cementového tmelu, vyvolaná vyloučeným vodíkem v počátečních fázích tuhnutí, se nemění. Respektive korozní produkty zinku nejsou schopny existující póry efektivně vyplnit.



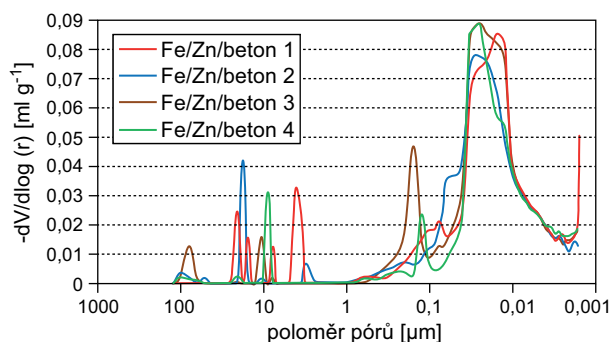
Obr. 9. Distribuce pórů cementového tmelu z fázového rozhraní tmel/nepovlakovaná ocel po 4 měsících zrání – 95 % RH

Fig. 9. Distribution of pores in cement binder from the uncoated steel/cement binder interface after 4 month hardening – 95 % RH



Obr. 10. Distribuce pórů cementového tmelu z fázového rozhraní tmel/žárově zinkovaná ocel po 4 měsících zrání – 95 % RH

Fig. 10. Distribution of pores in cement binder from the hot-dip galvanized steel/cement binder interface after 4 month hardening – 95 % RH

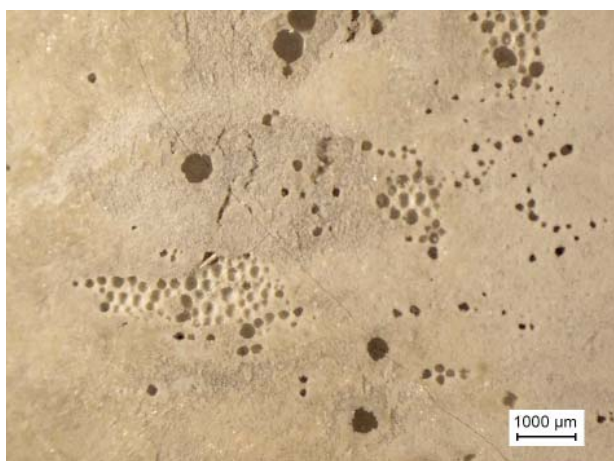


Obr. 11. Distribuce pórů cementového tmelu z fázového rozhraní tmel/žárově zinkovaná ocel po 4 měsících zrání – uložení pod vodní hladinou

Fig. 11. Distribution of pores in cement binder from the hot-dip galvanized steel/cement binder interface after 4 months hardening – immersion in water

### Obrazová analýza porézní struktury cementového tmelu prostřednictvím konfokální mikroskopie

Jednotlivé fragmenty fázových rozhraní všech vzorků byly podrobeny obrazové analýze na konfokálním mikroskopu. Snímkováno bylo celkem 10 paralelních oblastí z jednoho vzorku odebraného fázového rozhraní, přičemž každý snímek určený k obrazové analýze (příklady viz Obr. 12. a Obr. 13.) byl rozdělen na celkem 6 ploch a ty byly separačně analyzovány na celkovou plochu obsazenou póry [%]. Přičemž interní software konfokálního mikroskopu vyhodnocuje pórovitost na základě změn v hloubce sledovaného povrchu oproti základní hladině. Celková plocha póru je potom stanovena jako plocha dna sledovaného konvexního útvaru. Toto stanovení je přesnější než stanovení barevných odstínů povrchu skenovaného



Obr. 12. Porézní struktura cementového tmelu odebraného z fázového rozhraní v blízkosti žárově zinkované oceli – 95 % RH

Fig. 12. Porous structure of the cement binder sampled from the interface adhering to hot-dip galvanized steel – 95 % RH

vzorku. Celkové výsledky zhodnocující průměrné plochy obsazené póry pro jednotlivé vzorky a stanovené směrodatné odchylky zhodnocuje sloupcový diagram na Obr. 14.

Výsledky získané z tohoto měření potvrzují některé závěry dedukované z výsledků rtuťové porozimetrie. Opět je zde patrná zvýšená pórovitost cementových tmelů zrajících pod vodní hladinou, ovšem pórovitost tmelů z fázového rozhraní žárově zinkovaná výztuž/tmel je 5× až 6× větší než z rozhraní nepovlakovaná ocel/tmel.

Při studiu 3D hloubkové projekce pórů tmelů (Obr. 15. a Obr. 16.) pro oba způsoby uložení (rozhraní žárově zinkovaná výztuž/tmel) je zřejmá lokalizace pórovitosti a větší hloubka vzniklých pórů v případě uložení v 95 % RH. Zatímco v případě uložení pod vodní hladinou je rozdělení pórů rovnoměrnější a mají obecně spíše nižší hloubky.

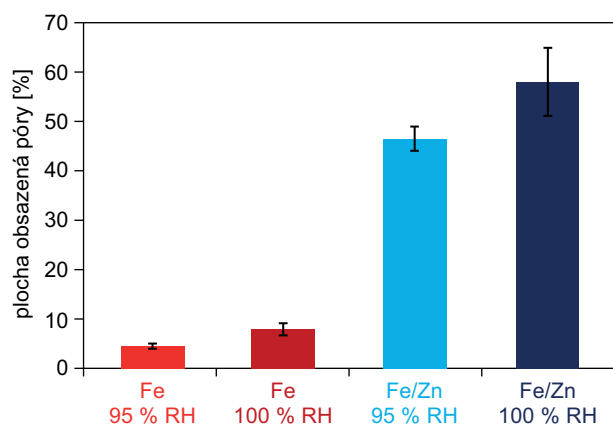
Tato skutečnost lze vysvětlit závěry uvedenými v současných odborných pracích – vznikající krystaly  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nejsou schopny účinně zajistit přechod žárově zinkované oceli do koroze v pasivním stavu. Koroze takto povlakované oceli je řízena pouze transportem vody k povrchu výztuže a korozní poškození za vývoje vodíku pokračuje [22, 23].

Ačkoli je cementový tmel již zatvrdlý (ztratil plastické vlastnosti), neustále vznikající vodík vyvolává přetlak především v pórech s malým poloměrem a hloubkou. Vlivem vznikajícího přetlaku dojde k distorzi cementového tmelu a kanákovitému propojení jednotlivých pórů vzniklých úvodním korozním ovlivněním pórovitosti tmelu vodíkem (v době, kdy byl tmel ještě plastický). Toto lze sledovat již pouze z povrchových mikroskopických snímků (viz opět Obr. 12. a Obr. 13.).



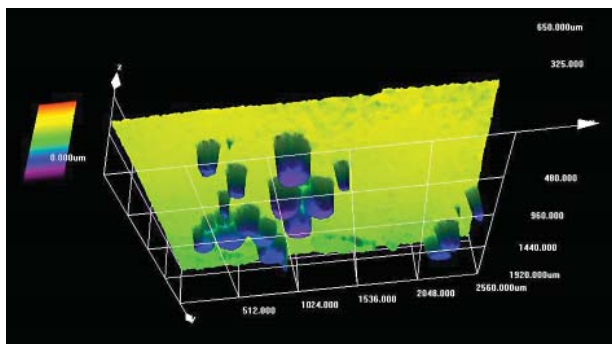
Obr. 13. Porézní struktura cementového tmelu odebraného z fázového rozhraní v blízkosti žárově zinkované oceli – uložení pod vodní hladinou

Fig. 13. Porous structure of the cement binder sampled from the interface adhering to hot-dip galvanized steel – immersion in water



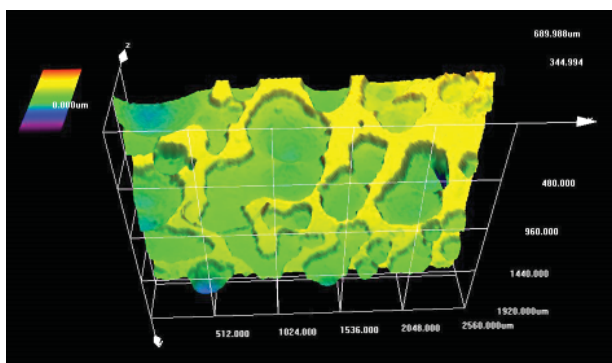
Obr. 14. Sloupcový graf celkové plochy pórů cementového tmelu odebraného z různých rozhraní a za různých podmínek zrání (Fe – fázové rozhraní ocel/tmel; Fe/Zn – fázové rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel)

Fig. 14. A bar chart of the total area of pores of the cement binder sampled from various places of the interface and from various aging conditions (Fe – steel/binder interface; Fe/Zn – hot-dip galvanized steel/binder interface)



Obr. 15. 3D hloubková projekce porézní struktury cementového tmelu odebraného z fázového rozhraní v blízkosti žárově zinkované výztuže – 95 % RH

Fig. 15. 3D deep imaging of cement binder pore structure sampled from the interface adhering to the hot-dip galvanized steel reinforcement – 95 % RH



Obr. 16. 3D hloubková projekce porézní struktury cementového tmelu odebraného z fázového rozhraní v blízkosti žárově zinkované výztuže – uložení vzorku pod vodní hladinou

Fig. 16. 3D deep imaging of cement binder pore structure sampled from the interface adhering to the hot-dip galvanized steel reinforcement – immersion in water

Protože při analýze pórovitosti tmelů uložených pod vodní hladinou je celková hloubka pórů menší než v případě tmelů zrajících při 95 % RH, lze předpokládat, že za tuto skutečnost může nerozpustný zinečnatan ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), které postupně vyplňují póry. Nicméně ani po 4 měsících zrání cementové pasty nedošlo k účinnému vyplnění pórů ani pro jeden ze způsobů uložení vzorků. Snížení hloubky pórů v případě uložení cementové pasty pod vodní hladinou pouze deklaruje dříve zjištěné závěry, že korozí zinkované oceli (nebo zinku) v cementovém tmelu souvisí s transportem vody k povrchu kovových komponent.

Silná lokalizace porézní struktury tmelů zrajících při 95 % RH může být vyvolána korozním poškozením povlaku vlivem lokálního výstupu externí vrstvy intermetalika  $\text{FeZn}_{13}$ . Bylo prokázáno, že na vrstvě tohoto intermetalika se snadněji vylučuje vodík (intermetalikum vykazuje nižší vodíkové přepětí než čistý zinek) [26, 27].

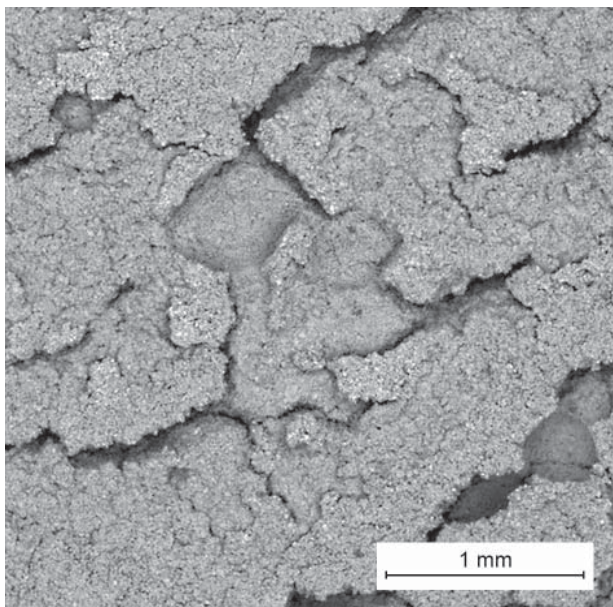
#### Obrazová analýza povrchu a příčného řezu porézní struktury cementového tmelu prostřednictvím SEM – prvkové mapy distribuce atomů zinku

Po 1 roce zrání cementové pasty při shodném uložení jako v předešlých případech (95 % RH; uložení pod vodní hladinou) byl povrch a příčný řez tmelů odebraných z fázových rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel podroben elektronové mikroskopii v režimu prvkových map se zaměřením na distribuci atomů zinku. Výsledky skenování povrchu zobrazují Obr. 17. – Obr. 20. a výsledky příčných řezů potom Obr. 21. – Obr. 24.

Rovněž tyto záznamy (prvkové mapy distribuce atomů zinku) jak pro povrch vzorků, tak pro příčný řez, jednoznačně deklarují, že korozní poškození žárově zinkované oceli při uložení vzorků pod vodní hladinou musí být rozsáhlejší, než v případě uložení při 95 % RH. Při uložení pod vodní hladinou vznikají v cementovém tmelu rozsáhlejší oblasti krystalizace dihydrátu bis(trihydroxozinečnatanu) vápenatého (viz Obr. 25. a Obr. 26.). Důkaz o jeho přítomnosti na fázovém rozhraní poskytuje XRD analýza (viz Obr. 27.). Ostatní neoznačené fáze přítomné v difraktogramu jsou obvyklé slínkové minerály.

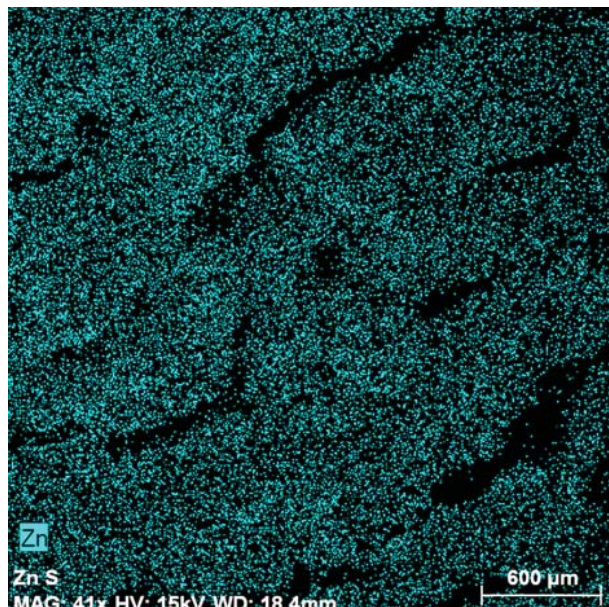
Při studiu příčných řezů vzorků uložených v 95 % RH a vzorků cementové pasty zrající pod vodní hladinou se v obou případech ukazuje, že tetrahydroxozinečnatonové anionty difundují do tmelu (Obr. 22. a Obr. 24.). Nicméně difuze je rozsáhlejší v případě uložení vzorků pod vodní hladinou, neboť probíhá až do oblasti vzdálenější než 300  $\mu\text{m}$  od fázového rozhraní, což je v souladu s dříve zjištěnými výsledky [32, 33]. Difuze zinečnatých kationtů do tmelu u vzorků zrajících při 95 % RH je do maximální vzdálenosti okolo 50  $\mu\text{m}$ .





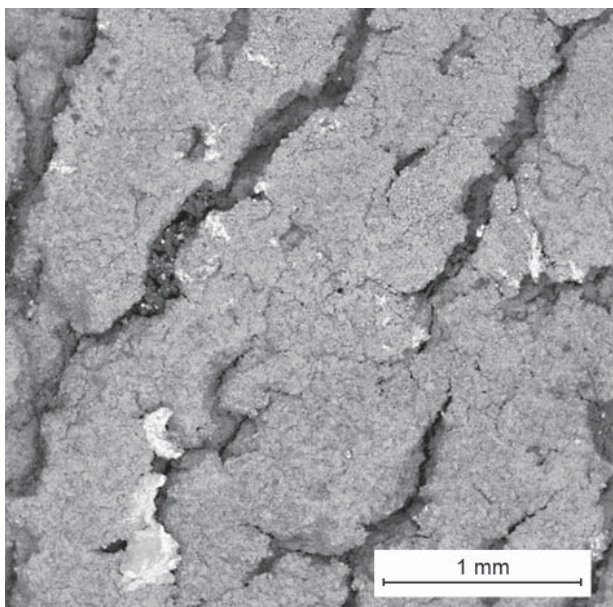
Obr. 17. SEM povrchu cementového tmelu z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel po 1 roce zrání při vlhkosti 95 % RH

Fig. 17. SEM image of the cement binder interface adhering to hot-dip galvanized steel after 1 year hardening at 95 % RH



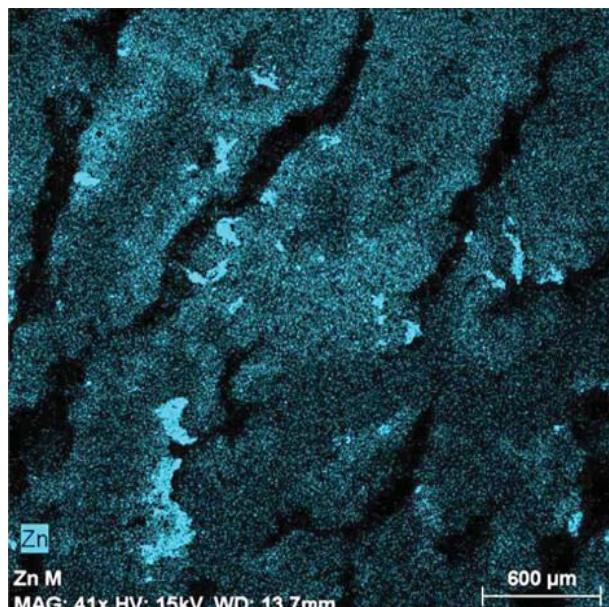
Obr. 18. SEM prvková mapa zastoupení zinku na povrchu cementového tmelu z Obr. 17.

Fig. 18. Elemental mapping of zinc on cement binder surface (Fig. 17)



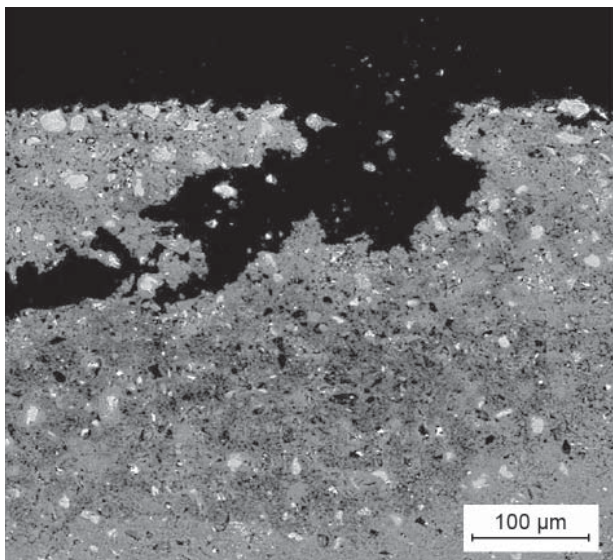
Obr. 19. SEM povrchu cementového tmelu z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel po 1 roce zrání při vlhkosti 100 % RH

Fig. 19. SEM image of the cement binder interface adhering to hot-dip galvanized steel after 1 year hardening – immersion in water



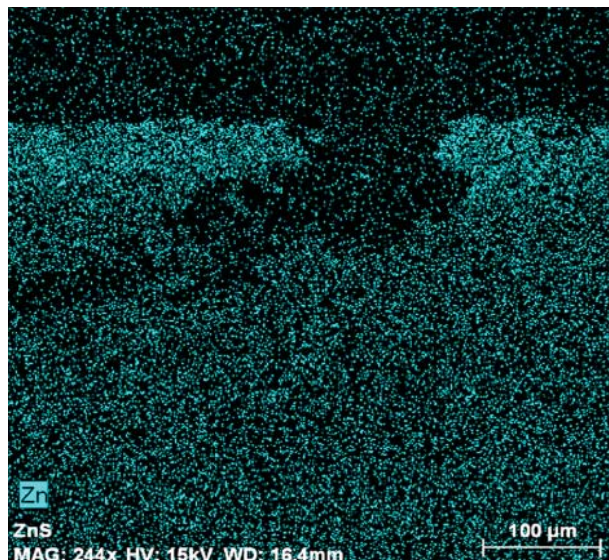
Obr. 20. SEM prvková mapa zastoupení zinku na povrchu cementového tmelu z Obr. 19.

Fig. 20. Elemental mapping of zinc on cement binder surface (Fig. 19)



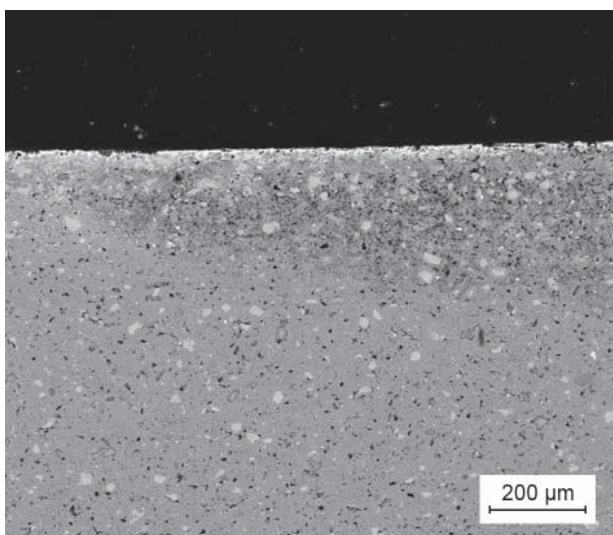
Obr. 21. SEM příčného řezu cementového tmelu z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel po 1 roce zrání při vlhkosti 95 % RH

Fig. 21. SEM image of the cement binder cross section at the interface adhering to hot-dip galvanized steel after 1 year hardening at 95 % RH



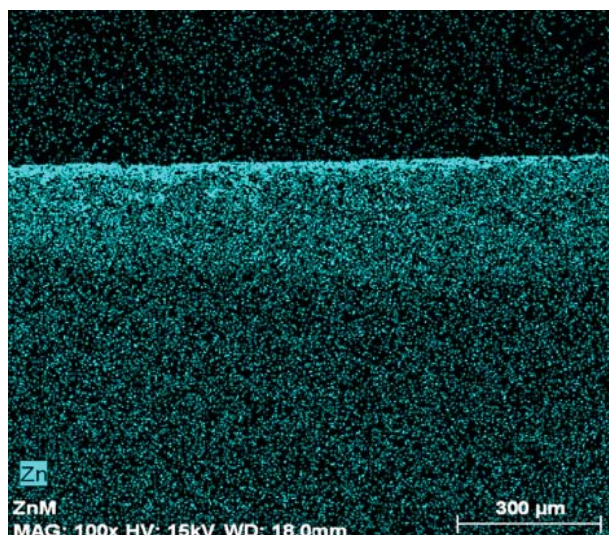
Obr. 22. SEM prvková mapa zastoupení zinku v příčném řezu cementovým tmelem z Obr. 21.

Fig. 22. Elemental mapping of zinc on cement binder cross section (Fig. 21)



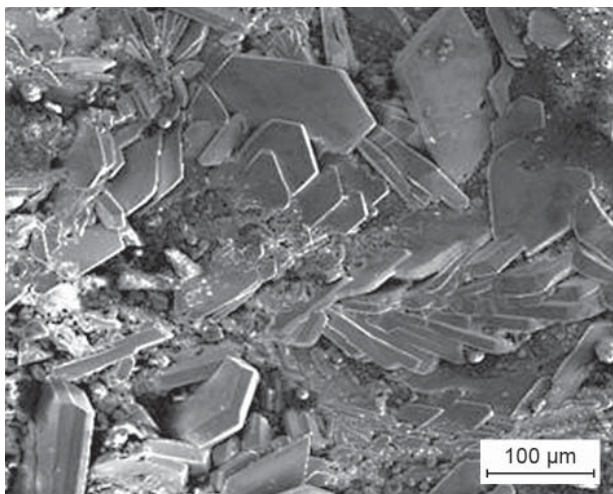
Obr. 23. SEM příčného řezu cementového tmelu z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel po 1 roce zrání při vlhkosti 100 % RH

Fig. 23. SEM image of the cement binder cross section at the interface adhering to hot-dip galvanized steel after 1 year hardening – immersion in water



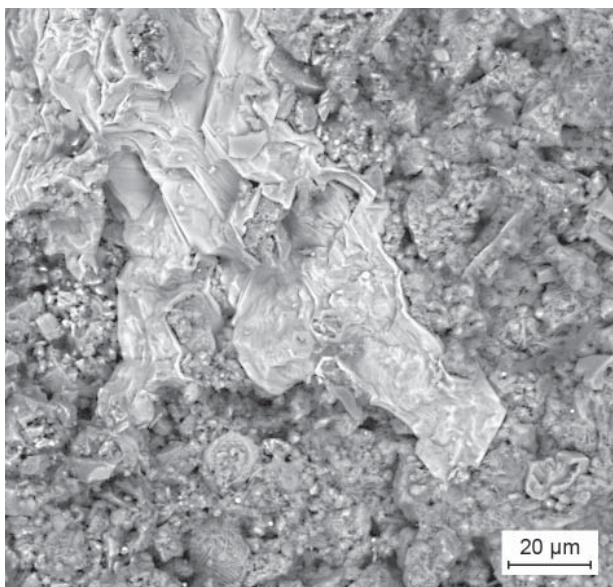
Obr. 24. SEM prvková mapa zastoupení zinku v příčném řezu cementovým tmelem z Obr. 23.

Fig. 24. Elemental mapping of zinc on cement binder cross section (Fig. 23)



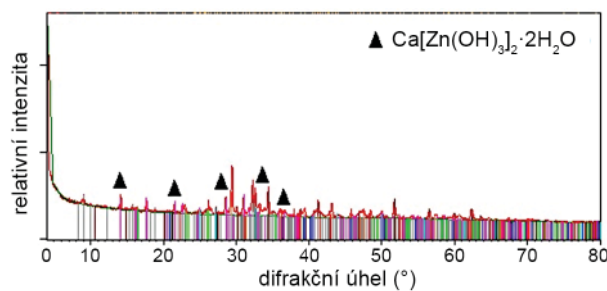
Obr. 25. Snímek shluku krystalů  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vyloučených na cementovém tmelu (odebráno z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel po 1 roku zrání při uložení pod vodní hladinou)

Fig. 25. A group of  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  crystals formed at cement binder (sampled from the interface adhering to the hot-dip galvanized steel reinforcement after 1 year hardening in water)



Obr. 26. Snímek detailu shluku krystalů  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vyloučených na cementovém tmelu (odebráno z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel po 1 roku zrání při uložení pod vodní hladinou)

Fig. 26. Detail of group of  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  crystals formed at cement binder (sampled from the interface adhering to the hot-dip galvanized steel reinforcement after 1 year hardening in water)



Obr. 27. Difraktogram stanovený z cementového tmelu z fázového rozhraní žárově zinkovaná ocel/tmel po 1 roku zrání při uložení pod vodní hladinou (viz Obr. 25. a Obr. 26.)

Fig. 27. A diffractogram recorded from cement binder at the interface adhering to the hot-dip galvanized steel reinforcement after 1 year hardening in water (see Fig. 25. a Fig. 26.)

## ZÁVĚR

Výsledky této práce z pohledu vývoje a změn pórovitosti cementového tmelu v okolí žárově zinkované výztuže jednoznačně potvrzují závěry současných prací na toto téma. Vlivem koroze žárově zinkované oceli za vývoje vodíku dochází ke zvýšení pórovitosti cementového tmelu a snížení adhezivního faktoru ( $f_{ad}$ ) soudržnosti mezi výztuží a cementovým tmelem. Tato porézní struktura zůstává zachována i po 4 měsících zrání cementového tmelu a její zaplňování nerozpustným zinečnanem ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) není dostatečné pro jejich úplné vyplnění. Póry vzniklé vodíkem mají poměrně značnou velikost (poloměr ústí okolo 10  $\mu\text{m}$ , ale i větší), ovlivněna je však samozřejmě i oblast mikropórů.

Zásadnějším výstupem této práce je ovšem potvrzení výsledků prací studujících kinetiku koroze žárově zinkované oceli v cementovém tmelu. Neboť i vývoj pórovitosti poukazuje na rozsáhlejší ovlivnění v případě, že vzorky zrají pod vodní hladinou. Vysvětlením proto mohou být jediné závěry uvedené ve zmiňovaných pracích – na povrchu zinkované oceli vznikající  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  není schopen zajistit přechod povlakované oceli do pasivního stavu (spíše destabilizuje  $\text{ZnO}$  a  $\epsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , které za něj za nižších pH a bez přítomnosti  $\text{Ca}^{2+}$  zodpovídají). Koroze je za těchto předpokladů řízena pouze transportem vody k povrchu povlakované výztuže.

Ačkolí má adhezivní faktor ( $f_{ad}$  – zohledňuje přilnavost tmelu k výztuži) méně zásadní význam než faktor mechanického provázání ( $f_{mech}$  – zohledňuje vliv geometrie výztuže, tj. žebírek a případně vtisků) na celkovou soudržnost výztuže s cementovým tmelem, může ji koroze povlaku žárově zinku za dostatečného přístupu vody značně redukovat. Za snížení soudržnosti takto povlakované výztuže s cementovým

tmelem zodpovídá vývoj vodíku (zvyšování pórovitosti cementového tmele), neustálý růst krystalů  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (křehká nepojivá vrstva) a snížení průměru samotné kovové části výztuže.

Diametrálně odlišné výsledky zkoušek soudržnosti žárově zinkované výztuže s cementovým tmelem jsou neustále předmětem diskuzí. Ze studia širokého spektra těchto prací jednoznačně vyplývá, že důvodem je především neúplná specifikace experimentu a vnějších faktorů majících vliv na soudržnost výztuže s cementovým tmelem. Často totiž chybí volba a bližší popis uspořádání zkoušky soudržnosti, specifikace normativu zkoušení, charakteristika případných vazacích prvků zkoušených výztuží a stav povrchu, metalografická analýza povlaku žárového zinku a složení podkladové oceli, stanovení složení použitého cementu, často není definován ani vodní součinitel betonové směsi. Obvykle nebývají definovány ani mechanické vlastnosti vytvrdlého betonu, popis způsobu jeho uložení a ošetřování a např. i teplota vzduchu v průběhu realizace zkoušek soudržnosti.

Ukazuje se, že to může být právě způsob uložení a ošetřování betonových těles před zkouškou soudržnosti, které mohou hrát zásadní vliv na kinetiku koroze žárově zinkované oceli v betonu a následně tedy i na vývoj samotné soudržnosti.

## Poděkování

Realizováno za finanční podpory Grantové agentury České republiky, reg. číslo 15-10591S.

## LITERATURA

- Helland, S.; Navrhování zaměřené na životnost: implementace zásad zahrnutých v model code 2010 do provozní normy ISO 16204. *Beton TKS* **2013**, 6, 3-10.
- Collepari, M.; Moderní beton, 1<sup>st</sup> ed.; ČKAIT, Pelhřimov 2009.
- SVÚOM s.r.o.; TP-136: Povlakovaná výztuž do betonu, SVÚOM, 2000.
- Pokorný, P.; Vliv koroze zinkované oceli na soudržnost s betonem. *Koroze a ochrana materiálu* **2012**, 56 (4), 119-135.
- Andrade, C.; et al. Protection System for Reinforcement. CEB-Bulletin D'Information, 1992, 211, 9-15.
- Pokorný, P.; et al. Faktory ovlivňující soudržnost povlakované výztuže s betonem, *Tribotechnika* **2014**, 2, 80-82.
- Yeomans, S. R.; Galvanized steel reinforcement – A prospect view. Concrete – Symposium of R. N. Swamy, ACI International Conference, 1995, USA, 57-70.
- Yeomans, S. R.; Galvanized reinforcing steel, *Corrosion Management*, **2002**, 3-6.
- Yeomans, S. R.; Galvanized steel reinforcement in concrete. Elsevier, Canberra 2004.
- Pokorný, P.; et al. Zhodnocení vlivu koroze žárově zinkované oceli na soudržnost hladkých prutů s betonem třídy "NSC". *Koroze a ochrana materiálu* **2015**, 59 (2), 53-65.
- Hill, G.A.; et al. Laboratory corrosion tests of galvanized steel in concrete, Technical Report: CA-DOT-TI-5351-1-76-02, 1976, California, 1-24.
- Bird, C. E.; et al. Metallic coating for reinforcing steel – Test indicate cadmium is a satisfactory coating material. *Materials Protection* **1967**, 48-52.
- Kouřil, M.; Koroze alternativních kovových materiálů v pórovém roztoku betonu, Dizertační práce, VŠCHT Praha, Praha 2004
- Macias, A.; et al. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions (Part 1: Electrochemical results). *British Corrosion Journal* **1987**, 22 (2), 113-118.
- Macias, A.; et al. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions (Part 2: SEM study and identification of corrosion products). *British Corrosion Journal* **1987**, 22 (2), 119-130.
- Pokorný, P.; et al. Problems and normative evaluation of bond-strength tests for coated reinforcement and concrete, *Materials and Technology* **2015**, 49 (6), 847-856.
- Blanco, M.T.; et al. SEM study of the corrosion products of galvanized reinforcements immersed in solutions in the pH range 12,6-13,6, *British Corrosion Journal* **1984**, 19 (1), 41-48.
- Fratesi, R.; et al. The influence of steel galvanization on rebar behaviour in concrete. In Corrosion of reinforcement in concrete construction, The Royal Society of Chemistry, UK, 1996, 630-640.
- Bowsher, B.; Corrosion protection of reinforcing steels. Technical report fib-Bulletin 49, IFSC, Lousanne 2009.
- Mike, J. A.; Bond of hot dip galvanized reinforcement in concrete. Master of engineering Thesis, Beirut-Libanon, 2001.
- Menzel, K.; Zur Korrosion von verzinktem Stahl in Kontakt mit Beton. IWB (Mitteilungen), Universität Stuttgart, 1992.
- Kučera, V.; et al. Kinetika dějů řídicích korozi zinkované oceli v betonu (Laboratorní projekt I), VŠCHT Praha, 2014.
- Pokorný, P.; Zhodnocení rizik spojených s využitím žárově zinkované výztuže betonu. *Beton TKS* **2015**, 6, 49-55.
- Ryant, L.; et al. Kotvení pozinkované výztuže. Výzkumná zpráva ze středoškolské odborné činnosti, Stavební škola J. Gočára, Praha, 2009.
- Pokorný, P.; et al. Bond-strength of hot-dip galvanized reinforcement (B500B) with concrete, *Metalurgija* **2016**, 55 (3), 337-340.
- Pokorný, P.; et al. Posouzení účinnosti intermetalického povlaku Fe-Zn na ocelových prvcích s potenciální aplikací do betonu, *Beton TKS* **2015**, 5, 47-49.
- Pokorný, P.; Vliv externí vrstvy intermetalických fází Fe-Zn na korozní chování žárově zinkované výztuže v betonu. *Koroze a ochrana materiálu* **2016**, 60 (3), 91-100.
- Belaïd, F.; et al. Effect of bars properties on bond strength of galvanized reinforcement, *Journal of materials in civil engineering* **2001**, 13 (6), 454-458.
- Belaïd, F.; et al. Porous structure of ITZ around galvanized and ordinary steel reinforced. *Cement and Concrete Research* **2001**, 31, 1561-1566.
- Tan, Z. Q.; The effect of galvanized steel corrosion on integrity of concrete. A Thesis of Master of Applied Science in Civil Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2007.

31. [https://www.galvanizeit.org/uploads/publications/Galvanized\\_Rebar\\_vs\\_Epoxy\\_Rebar.pdf](https://www.galvanizeit.org/uploads/publications/Galvanized_Rebar_vs_Epoxy_Rebar.pdf) (Accessed 2017-03-06).
32. Bojko, M.; Alternativní kovové materiály pro výztuže do betonu, Dizertační práce, VŠCHT Praha, Praha 2007.
33. Rovnaníková, P.; et al. Study of the interfacial transition zone between cement paste and zinc coated steel reinforcement. Proceedings: Corrosion of Underground Structures 2003, 67-70.
34. Rovnaníková, P.; et al. Vlastnosti cementového tmelu v betonu na styku s pozinkovanou výztuží. 11. Betonářské dny 2004, 542-547.
35. Rovnaníková, P.; et al. Změny v mikrostruktúře cementového tmelu na styku s pozinkovanou výztuží v čase. AKI 2003, 19-20 (pouze abstrakt).
36. Rovnaníková, P.; et al. Role of the physical – chemical methods for evaluation of the relation between galvanized steel-cement stone. CERM 2004, 469-474.
37. Rovnaníková, P.; et al. Microstructure of hardened portland cement paste in galvanized reinforcement surroundings, 9. Konference žárového zinkování 2003, 57-62.
38. Rehm, G., et al. Untersuchungen über Reaktionen des Zinks unter Einwirkung von Alkalien im Hinblick auf das Verhalten verzinkter Stähle im Beton. *Betonstein-Zeitung* **1970**, 6, 360-365.
39. Swamy, R.N.; Durability of rebars in concrete. *ACI* 1992, 131 (3), 67-98.
40. Everett, L.H.; et al. The use of galvanized steel reinforcement in building. Current research Paper CP-3/70, Building Research Station, Garston-Watford, 1970.
41. Pokorný, P.; Kritická diskuze k vlivu přísady chemických látek do cementu na korozní chování zinkované oceli. *Koroze a ochrana materiálu* **2014**, 58 (1), 31-35.
42. Bird, C. E.; The influence of minor constituents in portland cement on the behaviour of galvanized steel in concrete. *Corrosion Prevention & Control*, **1964**, 17-21.
43. Mang, R.; et al. Untersuchungen zur Anwendbarkeit feuerverzinkter Bevehrung im Stahlbeton-bau. *Stahl und Eisen* **1982**, 18, 889-894.