Vliv vápenatých kationtů na korozní chování žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu

Influence of calcium cations on the corrosion behavior of hot-dip galvanized steel in model concrete pore solutions

Pokorný P.¹, Kouřil M.²

¹ ČVUT Praha – Kloknerův ústav

² VŠCHT Praha – Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

E-mail: Petr.Pokorny@cvut.cz

V článku je pomocí konvenčních elektrochemických metod (měření časového průběhu samovolného korozního potenciálu a polarizačního odporu), metod analýzy povrchu (optická a konfokální mikroskopie) a XRD fázové analýzy precipitovaných korozních produktů hodnocen vliv vápenatých kationtů na korozní chování žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu. Výsledky uvedených experimentů potvrzují závěry současných prací na obdobné téma, tj. samotné krystalické korozní produkty na bázi $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nejsou schopny účinně zapasivovat povrch žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu (pH 12,6; 13,0). Na případné pasivaci se podílí směsný povlak z $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnO a $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

In this paper, the influence of calcium cations on the corrosion behavior of hot-dip galvanized steel in model concrete pore solutions is evaluated by means of conventional electrochemical methods (measurement of free corrosion potential and polarization resistance), surface analysis methods (optical and confocal microscopy) and XRD phase analysis of precipitated corrosion products. The results of these experiments confirm the conclusions of the current work on a similar topic, i.e. the crystalline calcium based corrosion products $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are not able passivate effectively surface of hot-dip galvanized steel in model of concrete pore solutions (pH 12.6; 13.0). If passivation occurs, a mixed $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnO and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ is involved.

ÚVOD

Protikorozní ochrana oceli povlakem žárového zinku je v současnosti konvenční a ekonomický způsob prodloužení životnosti konstrukcí vystavených atmosférickým podmínkám. Velmi často je tento způsob protikorozní ochrany ještě vylepšen vrchním povlakem organického nátěru (tzv. duplexní ochrana), kombinace obou povlaků zajišťuje významnější prodloužení doby do aktivace podkladové oceli a tedy efektivnější prodloužení životnosti konstrukce [1, 2].

Účinnost povlaku žárového zinku při ochraně povrchu obvyklé uhlíkové oceli výztuže betonu (např. B500B) je ovšem velmi diskutabilní. Ačkoli byla této problematice věnována již značná odborná pozornost (jeden z prvních publikovaných textů na toto téma vyšel již v roce 1920 [3]), dodnes není jednoznačně prokázána efektivita a hospodárnost tohoto způsobu protikorozní ochrany výztuže betonu. Jednoznačné rozpory ve výsledcích experimentů jsou nejen v popisu korozního chování žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích nebo reálném betonu, ale i při ověřování vlivu koroze povlaku v aktivním stavu za vývoje vodíku

v čerstvém a tvrdnoucím betonu na vývoj soudržnosti takto povlakované výztuže s betonem [4, 5].

V čerstvém cementovém tmelu koroduje zinkový povlak v aktivním stavu za vývoje vodíku dle katodické reakce uvedené níže (1) [5-9].

Vodík zvyšuje pórovitost cementového tmelu na fázovém rozhraní a to má za následek snížení soudržnosti. Dle výsledků některých prací jsou korozní produkty zinku schopny účinně vyplnit póry vzniklé vodíkem a tím vyrovnat soudržnost s nepovlakovanou výztuží [7, 10], jiní to na základě obdobných experimentů vylučují [11-15].

Popis korozního chování žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu za přítomnosti vápenatých kationtů byl uveřejněn v osmdesátých letech minulého století [7, 9, 16-24]. Byly realizovány expozice při pH 11,0-13,8, ačkoli je pH nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 12,6 (vodné výluhy betonu na bázi portlandského cementu mají kvůli přidavku oxidů alkalických kovů v cementu pH vyšší než je 12,6).

Při pH modelového pórového roztoku za přítomnosti Ca^{2+} nižší než je 11,5 dochází k pokrytí vzorku nesouvislým a tenkým povlakem korozních produktů ze ZnO (vznik popisuje např. rovnice (2)) s izolovanými krystaly Zn(OH)_2 (vznik popisují např. rovnice (3)).

Tento povlak korozních produktů není schopen ochránit povrch takto povlakované oceli. V rozmezí pH 11,5-12,2 se korozní rychlost povlaku jen mírně snižuje a na povrchu povlakované oceli ubývá krystalů ZnO a naopak roste podíl Zn(OH)_2 [16]. Z předešlého je zřejmé, že zásadní je korozní chování žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích za přítomnosti vápenatých kationtů při pH > 12,6. Dle starší odborné literatury se při tomto pH (rozsah 12,6-13,3) na povrchu vytváří krystalická vrstva z $\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (možné rovnice vzniku viz (4)), která zaručuje přechod korozního poškození žárově zinkované oceli do pasivního stavu [4, 7, 9, 17-21].

$\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – dihydrát bis(trihydroxidozinečnatu) vápenatého (alternativní chemický vzorec je $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; v odborných textech má tato fáze zkratku CHZ) vzniká po přibližně dvoudenní expozici a s rostoucím pH modelového pórového roztoku se jeho krystalizace zpomaluje, jeho krystaly pozvolna hrubnou a precipitovaná vrstva ztrácí ochranné vlastnosti. Dále bylo ověřeno, že v prostředí nad pH 13,3 se povrch žárově zinkované oceli již nepasivuje [4, 7, 19] (vznikají již jen izolované krystaly $\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Někdy se uvádí, že uvedený trihydroxidozinečnatan vzniká pozvolnou transformací z Zn(OH)_2 [9, 25] a jeho stabilita je nejvyšší při pH 12,5, s rostoucím pH se jeho rozpustnost zvyšuje [26, 27]. Dále bylo pozorováno, že v případě, že je vrstva ze trihydroxidozinečnatu již vytvořená, její stabilita se zvýšením pH prostředí zachovává [21] a přítomnost SO_4^{2-} usnadňuje jeho tvorbu (tyto anionty snižují pH modelového pórového roztoku pod uváděnou kritickou hodnotu 13,3) [28]. Tvorba $\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se zpomaluje v modelových pórových roztocích betonu s přidavkem chloridových aniontů (Cl^-) a při obsahu 2 hm.% již vrstva korozních produktů z trihydroxidozinečnatu neposkytuje ochranu [29].

Podle jiných autorů [30-32] se na povrchu žárově zinkované oceli objevuje ochranná pasivní vrstva ze $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ a opět transformací z ZnO a Zn(OH)_2 .

Autoři tedy uvažují, že na korozí zinku a žárově zinkované oceli má vliv i CO_2 . Toto bylo zjištěno v prostředí o pH 12,8 s přidavkem 1 hm. % NaCl . Jiní autoři sledují v modelových pórových roztocích betonu s přidavkem chloridových aniontů přechod zinkované oceli do pasivního stavu tvorbou souvislé ochranné vrstvy z $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ [33], další spíše z této sloučeniny $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [34, 35], která má ovšem až 2,6 větší objem, než je odpovídající objem ocelové výztuže, a svým růstem může poškodit beton na fázovém rozhraní.

Korozní chování zinku a zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu bez přítomnosti Ca^{2+} je odlišné a odlišná je samozřejmě i skladba precipitovaných korozních produktů. Bez přítomnosti vápenatých kationtů je povlak v rozsahu pH (11,0-12,0) lokálně napaden, protože na jeho povrchu vzniká porézní a velice špatně přilnavá vrstva ZnO , která není schopná povrch účinně zapasivovat. Při pH v rozmezí (12,0-12,8) dochází ke snížení korozní rychlosti povlaku žárového zinku spojenou s tvorbou dobře přilnavé a neporézní vrstvy šedého typu ZnO (typ II) s ojedinělými krystaly Zn(OH)_2 [7, 16]. Šedý typ ZnO je méně porézní a více přilnavý k podkladu než bílý typ (typ I) [33, 36]. Při tomto pH se podle literatury ještě nevylučuje vodík. Ke zvýšení korozní rychlosti dochází v rozsahu pH (12,8-13,3) a koroze je doprovázena vylučováním vodíku. Po přibližně 10 dnech dojde k zapasivování povrchu tvorbou velice kompaktní vrstvy povlaku tvořeného krystaly $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$. Konečně při pH nad 13,3 se dále již netvoří souvislý ochranný povlak z $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ a korozní rychlost rychle vzrůstá s rostoucím pH, až je povlak žárového zinku kompletně rozpuštěn do několika málo měsíců [5, 16, 37, 38]. Někteří autoři připouštějí, že za přechod koroze zinku z aktivního do pasivního stavu zodpovídá jednoznačně amorfni či krystalická forma Zn(OH)_2 [39]. Jiní tuto vlastnost připisují pouze tenké ale rovnoměrné vrstvě ZnO [36], případně povlaku složeného ze ZnO i Zn(OH)_2 [16, 40-45].

Pasivní vrstva na povrchu zinku je snadno poškozována přítomností chloridových aniontů, nebo naopak je její tvorba podporována přístupem CO_3^{2-} [46]. V prostředí 0,5 mol l^{-1} NaOH byla pozorována směsná skladba korozních produktů na povrchu zinku a zahrnovala ZnO , Zn(OH)_2 , $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Tento hydroxouhličitan vzniká následující reakcí (5) [47, 48], autoři připouštějí vliv atmosférického CO_2 na tvorbu uvedeného korozního produktu.

V roztocích, které svojí alkalitou (12,6-12,8) mohou napodobovat extrakt z obvyklého portlandského cementu (CEM I), koroduje dle literatury žárově zinkovaná ocel spíše v pasivním stavu, bez ohledu na přítomnost či absenci Ca^{2+} . Nicméně skladba a struktura

povlaku korozních produktů je odlišná, tj. v případě koroze žárově zinkované oceli v alkalickém roztoku bez vápenatých kationtů vzniká tenký amorfni povlak ZnO a Zn(OH)_2 (minoritní fáze) s lokalizovanými náznaky krystalické mřížky, v případě přítomnosti vápenatých kationtů potom zcela krystalický a silný povlak z $\text{Ca[Zn(OH)}_3\text{]}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Výsledky některých starších odborných prací poukazují, že přítomnost Ca^{2+} v alkalických roztocích má negativní vliv na korozní chování zinku a žárově zinkované oceli v rozsahu pH blízkým extraktům z portlandského cementu. Negativní vliv působení vápenatých kationtů je v rozrušování původního amorfni povlaku z ZnO a Zn(OH)_2 za tvorby krystalické fáze z $\text{Ca[Zn(OH)}_3\text{]}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a zároveň podmínění generace tvorby plynného vodíku i v případě nižší hodnoty pH expozičního roztoku [49, 50]. V nedávné době byla tato skutečnost sérií měření časového průběhu E_{kor} a R_p potvrzena [51], ale obdobnými zkouškami i vyvrácena [52]. Autoři publikace z roku 2018 [52] ve svých závěrech spíše potvrzují původně přijímané názory na toto téma [17-24].

Cílem této publikace je zveřejnění výsledků dalších systematických zkoušek ověřujících vliv pH a přítomnosti vápenatých kationtů na korozní chování žárově zinkované oceli v prostředích pórových roztoků betonů. Měření zahrnovala časovou závislost samovolného korozního potenciálu (E_{kor}) a polarizačního odporu (R_p) v roztocích o pH 12,6; 13,0; 13,5. Dále byla provedena

analýza morfologie (konfokální mikroskopie) a skladby (XRD) korozních produktů precipitovaných na povrchu žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu (tj. za přítomnosti Ca^{2+}). Sledováno bylo rovněž množství vyloučeného $\text{Ca[Zn(OH)}_3\text{]}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v závislosti na pH expozičního prostředí (AAS). Hodnocena byla rovněž skladba (příčný řez) povlaku žárového zinku na plochých vzorcích oceli.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K elektrochemickým zkouškám byly použity ploché vzorky uhlíkové oceli (složení ověřeno pomocí GD-OES), které byly konvenčně zinkovány ponorem (Apollo Metal Čenkov). Před komerčním žárovým zinkováním byly vzorky uhlíkové oceli odmaštěny v komerčním alkalickém přípravku (Pragolod 57 N; doba expozice 15 minut při teplotě 75 °C) a následně opláchnuty (destilovaná voda). Následovalo moření vzorků v zředěné kyselině chlorovodíkové (15 hm.%; doba expozice 2 minuty) a následně opět následovalo opláchnutí v destilované vodě.

Byla ověřována skladba povlaku žárového zinku vyloučeného na oceli, tj. především zjišťováno složení vnější vrstvy povlaku. Realizována byla metalografická analýza příčného řezu povlakem na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Broušení vzorků bylo

Obr. 1. Schéma tříelektrodeového uspořádání se solným mostem

Fig. 1. A scheme of the three-electrode arrangement with a salt bridge

Obr. 2. Skutečné tříelektrodeové uspořádání se solným mostem (nadhled)

Fig. 2. Real appearance of the three-electrode arrangement with the salt bridge

realizováno na brusce LaboPol-25 s užitím brusných papírů o hrubosti P60, P120, P400, P1200, P2500 a dimantových leštících past. Broušení probíhalo s použitím ethanolu. K leptání a zvýraznění struktury bylo použito leptadla Nital (5 %).

Porovnávání korozních vlastností bylo realizováno v modelových pórových roztocích betonu o pH 12,6; 13,0; 13,5 s vápenatými kationty (Ca^{2+}) a v alkalických roztocích bez vápenatých kationtů. Modelový pórový roztok betonu o pH 12,6 byl připraven rozpuštěním práškového hydroxidu vápenatého ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, p.a. srážený) v destilované vodě. Vyšších hodnot dalších dvou modelových pórových roztoků betonu (tj. 13,0 a 13,5) bylo dosahováno rozpuštěním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za tvorby nasyceného roztoku s následným přidáním odpovídajícího množství hydroxidu draselného (KOH, p.a.). Alkalické roztoky tedy byly bez přítomnosti vápenatých kationtů připraveny pouze rozpuštěním odpovídajícího množství KOH. Rozpuštění obou hydroxidů probíhalo vždy s využitím magnetického míchadla a měření pH pomocí skleněné pH elektrody. Celkem takto bylo připraveno 6 expozičních roztoků.

U povlakovaných vzorků byla sledována časová závislost samovolného korozního potenciálu (E_{kor}) a polarizačního odporu (R_p). Měření probíhalo vždy na 4 paralelních vzorcích každou hodinu expozice. Po sestavení experimentálního uspořádání a naplnění korozních cel stejným modelovým pórovým roztokem betonu bylo vyčkáno 15 minut před zahájením sekvenčního měření E_{kor} a R_p (tzv. R_p/E_c trend). Hodnota polarizačního odporu byla vyhodnocena jako směrnice lineární části závislosti proudové hustoty na potenciálu v okolí E_{kor} (-20 mV až 20 mV od E_{kor}). Celková exponovaná plocha vzorku byla 0,77 cm² a rychlost polarizace 1 mV s⁻¹. Pro všechna tato elektrochemická měření bylo využito tříelektrodového zapojení se solným mostem. Měření byla realizována v přitlačné korozní cele (PVC) tvaru rotačního válce. Protielektrodou byl platinový drátek umístěný v ose vyústění kapiláry a jako referenční elektroda byla použita nasycená kalomelová elektroda (SCE). Schéma uspořádání je na Obr. 1. a skutečný snímek uspořádání experimentu potom na Obr. 2. Elektrochemická měření probíhala na sekvenčním přístroji Electrochemical Multiplexer (umožňuje měření až 4 paralelních vzorků) se zapojeným potenciostatem.

Po expozicích bylo ověřováno složení precipitovaných korozních produktů metodou XRD (rentgenová difrakce; Cu lampa). Morfologie vyloučených korozních

produktů byla sledována pomocí optické a konfokální mikroskopie. Expozice vzorků zinkované oceli pro určení množství vyloučeného $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byly realizovány v uzavřených kádinkách po dobu 6 dnů (odstupňované pH: 12,6; 12,8; 13,0; 13,2; 13,5 vždy s Ca^{2+}). Exponováno bylo vždy 7 paralelních vzorků (shodná ocel a skladba povlaku jako u vzorků určených k elektrochemickým zkouškám) a celková expoziční plocha vzorku byla 32 cm² (expoziční plocha stěn příčných řezů byla zanedbána). Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty z expozičních roztoků opláchnuty v destilované vodě a osušeny (sušárna). Vyloučené korozní produkty byly rozpuštěny v roztoku 17,5 hm.% HCl. Rozpuštění každého vzorku probíhalo po dobu 15 minut v tomto roztoku. Po tomto čase byl stanoven celkový obsah vápníku v jednotlivých roztocích pomocí atomové absorpční spektrometrie.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky prvkového složení povlakované oceli je shrnuto v Tab. 1. (GD-OES). Z výsledků je zřejmé, že byla žárově zinkována uhlíková (nelegovaná) ocel s obsahem křemíku v Sebestyho oblasti (0,15-0,25 hm. % Si). Tomuto nasvědčují i snímky příčného řezu vzorku žárově zinkované oceli (Obr. 3). Vnější vrstvu povlaku žárového zinku tvoří fáze η , tedy tuhý roztok

Obr. 3. Příčný řez povlakem žárového zinku vyloučeným na plochých vzorcích uhlíkové oceli (SEM)

Fig. 3. Cross-section of hot-dip galvanized coating on mild steel samples (SEM)

Tab. 1. Prvkové složení (hm. %) konstrukční oceli plochých vzorků pro sledování korozního chování (zbytek tvoří Fe) / Elemental composition (wt. %) of mild steel used for corrosion behavior tests (Fe is the remainder)

C	Al	Si	P	S	Cr	Mn	Cu	Zn
0,11	0,02	0,24	0,01	0,03	0,06	0,55	0,22	0,01

železa v zinku (maximální obsah železa je přibližně 0,03 hm. %). Až pod touto vrstvou se objevuje intermetalická fáze ζ (FeZn_{13}). Korozní chování připravených vzorků tedy není ovlivněno přítomností této fáze.

Expozice při pH 12,6

Na Obr. 4. je zobrazen časový průběh samovolného korozního potenciálu (E_{kor}) pro vzorky exponované v alkalickém roztoku (tj. bez vápenatých kationtů) o pH 12,6 a na Obr. 5. je zobrazen průběh této veličiny v případě expozice vzorků v modelovém pórovém roztoku betonu o shodném pH. Bez vápenatých kationtů korodují vzorky v aktivním stavu (E_{kor} okolo -1200 mV/SCE) pouze na počátku expozice (několik minut), po tomto čase dochází k nárůstu hodnot samovolného korozního potenciálu o přibližně 500 mV (na hodnotu E_{kor} okolo -700 mV/SCE). Nárůst hodnot

samovolného korozního potenciálu je rovněž spojen s řádovým nárůstem hodnot polarizačního odporu (R_p okolo hodnoty 25 $\Omega \cdot \text{m}^2$; viz Tab. 2.). Další růst hodnot polarizačního odporu (R_p okolo 150 $\Omega \cdot \text{m}^2$ po 6 dnech expozice) poukazuje na tvorbu stabilní amorfni pasivní vrstvy z ZnO a minoritně $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Korozní chování obdobných vzorků v prostředí o shodném pH za přítomnosti vápenatých kationtů je odlišné. Tuto skutečnost demonstruje jak průběh časové závislosti samovolného korozního potenciálu (E_{kor} ; Obr. 5.), tak polarizačního odporu (R_p ; Tab. 3.). V tomto expozičním prostředí korodují všechny 4 paralelní vzorky v aktivním stavu (E_{kor} okolo -1200 mV/SCE) po dobu minimálně 24 hodin. Při těchto hodnotách samovolného korozního potenciálu vzniká vodík katódickou korozní reakcí (1), protože naměřené hodnoty jsou nižší než rovnovážný potenciál reakce (1) dle rovnic uvedených níže (6), tj. konkrétně -987 mV/SCE.

Obr. 4. Časová závislost E_{kor} povlakovaných vzorků v alkalickém roztoku o pH 12,6

Fig. 4. Time - E_{corr} dependence of coated samples in alkaline solution with pH 12.6

Obr. 5. Časová závislost E_{kor} povlakovaných vzorků v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 12,6

Fig. 5. Time - E_{corr} dependence of coated samples in model concrete pore solution with pH 12.6

Tab. 2. R_p povlakovaných vzorků oceli v alkalickém roztoku o pH 12,6 / R_p of coated steel samples in alkaline solution of pH 12.6

$R_p [\Omega \cdot \text{m}^2]$	1	2	3	4
15 min	0,6	0,7	0,6	0,5
24 h	19,8	25,5	27,7	29,1
48 h	39,6	125,3	42,0	39,3
72 h	76,1	146,7	84,4	66,9
96 h	102,6	170,5	113,3	106,0
120 h	148,9	185,0	159,2	128,1
144 h	172,2	189,4	166,1	139,8

Tab. 3. R_p povlakovaných vzorků oceli v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 12,6 / R_p of coated steel samples in model concrete pore solution of pH 12.6

$R_p [\Omega \cdot \text{m}^2]$	1	2	3	4
15 min	0,4	0,4	0,3	0,2
24 h	26,6	0,9	24,1	0,6
48 h	25,8	1,6	29,0	25,0
72 h	61,4	12,1	55,9	59,9
96 h	89,0	56,7	76,8	86,4
120 h	121,7	82,3	82,2	87,5
144 h	125,5	118,7	87,6	92,3

$$E_r = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{OH^-}^2}{a_{H_2O}^2} \right); E^0 = -0,828 \text{ V} \quad (6)$$

$$E_r = -0,828 \text{ V} + 0,059(14 - \text{pH}) = -0,059 \cdot \text{pH}$$

Až po uvedeném časovém intervalu přebírá roli katodické korozní reakce redukce kyslíku. Nárůst hodnot polarizačního odporu je v souladu s časovým průběhem

naměřených hodnot samovolného korozního potenciálu. Pouze 2 vzorky dosahují hodnot okolo $25 \Omega \text{ m}^2$ po 24 hodinách expozice a hodnoty polarizačního odporu jsou po 6 hodinách expozice o přibližně $60 \Omega \text{ m}^2$ nižší, než v případě expozice v roztoku o stejném pH, ale bez přítomnosti vápenatých kationtů.

Na základě těchto výsledků, lze konstatovat, že přítomnost Ca^{2+} má jednoznačně negativní vliv na korozní

Obr. 6. Exponovaná část povrchu žárově zinkované oceli po 6-denní expozici v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 12,6 (optická mikroskopie)

Fig. 6. The exposed part of the surface of the hot-dip galvanized steel after 6-day exposure in a model concrete pore solution of pH 12.6 (optical microscopy)

Obr. 7. Morfologie vyloučených korozních produktů po 6-denní expozici v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 12,6 (konfokální mikroskopie)

Fig. 7. Morphology of precipitated corrosion products after 6-day exposure in model concrete pore solution pH 12.6 (confocal microscopy)

Obr. 8. Difraktogram zastoupení fází v korozních produktech vyloučených na žárově zinkované oceli v prostředí modelového pórového roztoku betonu o pH 12,6 po 6 dnech expozice

Fig. 8. Diffraction pattern of phase presence in corrosion products formed on hot-dip galvanized steel in model concrete pore solution with pH 12.6 after 6 days of exposure

chování žárově zinkované oceli v prostředí o pH 12,6, protože prodlužuje dobu do pasivace vzorků a rovněž podmiňuje prodloužení doby koroze za vývoje vodíku. Vápenaté kationty evidentně destabilizují původní pasivní vrstvu ze ZnO a $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Je pravděpodobné, že vlivem přítomnosti Ca^{2+} dochází jednak k pozvolné transformaci ZnO na $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) a zároveň je tato látka odebírána i v reakcích tvorby $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (3).

Po expozici v tomto prostředí precipituje na povrchu relativně málo členitá vrstva korozních produktů (viz Obr. 6. a Obr. 7.). Z rovnoměrné vrstvy korozních produktů vystupují spíše malé krystaly $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Přítomnost této fáze, ale i ZnO a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ je prokázána analýzou fází pomocí XRD (Obr. 8.). XRD analýza prokazuje přítomnost podkladové fáze FeZn_{13} , tj. ζ -fáze (lokální nízká tloušťka fáze η) a sraženiny CaCO_3 .

Expozice při pH 13,0

V případě obdobné expozice plochých žárově zinkovaných vzorků ovšem při pH 13,0 je z výsledků zřejmé zvýšení korozní agresivity obou prostředí. V prostředí bez vápenatých kationtů je nárůst hodnot časového průběhu samovolného korozního potenciálu (E_{kor} ; Obr. 9.) pozvolnější, než tomu bylo v předešlém případě. Zároveň k nárůstu naměřených hodnot polarizačního odporu na více než $10 \Omega \text{ m}^2$ dochází až třetí den od začátku expozice (Tab. 4.). Tato skutečnost je jednoznačně dána zvyšující se rozpustností ZnO, která roste s rostoucí hodnotou pH [53].

Ještě významněji pozvolnější je posun hodnot časové závislosti samovolného korozního potenciálu v případě expozice v prostředí o pH 13,0 za přítomnosti vápenatých kationtů. Po celou dobu expozice došlo k vý-

Obr. 9. Časová závislost E_{kor} povlakovaných vzorků v alkalickém roztoku o pH 13,0

Fig. 9. Time - E_{corr} dependence of coated samples in alkaline solution with pH 13.0

Obr. 10. Časová závislost E_{kor} povlakovaných vzorků v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,0

Fig. 10. Time - E_{corr} dependence of coated samples in model concrete pore solution with pH 13.0

Tab. 4. R_p povlakovaných vzorků oceli v alkalickém roztoku o pH 13,0 / R_p of coated steel samples in alkaline solution of pH 13.0

$R_p [\Omega \cdot \text{m}^2]$	1	2	3	4
15 min	0,4	0,5	0,7	0,4
24 h	1,2	1,6	10,2	0,3
48 h	5,7	4,8	9,9	0,9
72 h	12,4	8,9	13,0	3,7
96 h	12,5	12,1	14,4	6,4
120 h	18,1	15,8	21,6	10,8
144 h	41,2	39,5	44,0	28,5

Tab. 5. R_p povlakovaných vzorků oceli v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,0 / R_p of coated steel samples in model concrete pore solution of pH 13.0

$R_p [\Omega \cdot \text{m}^2]$	1	2	3	4
15 min	0,2	0,1	0,2	0,1
24 h	0,2	0,1	0,2	0,1
48 h	0,2	0,2	0,3	1,2
72 h	0,3	0,2	0,3	1,0
96 h	0,9	0,2	0,3	1,3
120 h	9,9	0,2	0,4	1,5
144 h	17,1	0,3	0,8	18,1

znamějšimu posunu hodnot samovolného korozního potenciálu pouze u dvou vzorků (Obr. 10.) a u těchto vzorků byla naměřena po 6-denní expozici hodnota polarizačního odporu pouze 17,1 respektive 18,1 $\Omega \text{ m}^2$ (Tab. 5). Naopak druhé dva vzorky korodují po celou dobu expozice v aktivním stavu za vývoje vodíku. Korozní chování lze vysvětlit samozřejmě jako v předěšlém případě (zvýšená rozpustnost ZnO s rostoucím

pH) a zároveň nerozpuštěný ZnO na povrchu povlakované oceli je odnímán reakcí s Ca^{2+} za vzniku $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).

Členitost vrstvy korozních produktů je po 6-denní expozici při pH 13,0 (roztok s Ca^{2+}) vyšší, než je tomu v případě expozičního roztoku s vápenatými kationty o pH 12,6 (viz Obr. 11. a Obr. 12.). Z vrstvy korozních produktů vystupují zřetelné deskovité shluky

Obr. 11. Snímek exponované části povrchu žárově zinkované oceli po 6-denní expozici v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,0 (optická mikroskopie)

Fig. 11. Surface of the hot-dip galvanized steel after a 6-day exposure in a model concrete pore solution of pH 13.0 (optical microscopy)

Obr. 12. Snímek morfologie vyloučených korozních produktů po 6-denní expozici v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,0 (konfokální mikroskopie)

Fig. 12. Morphology of precipitated corrosion products after 6-day exposure in model concrete pore solution pH 13.0 (confocal microscopy)

Obr. 13. Difraktogram zastoupení fází v korozních produktech vyloučených na žárově zinkované oceli v prostředí modelového pórového roztoku betonu o pH 13,0 po 6 dnech expozice

Fig. 13. Diffraction pattern of phase presence in corrosion products formed on hot-dip galvanized steel in model concrete pore solution with pH 13.0 after 6 days exposure

$\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Opětovnou přítomnost této komplexní sloučeniny potvrzuje i XRD analýza (Obr. 13.) a v korozních produktech je přítomen i oxid zinečnatý.

Expozice při pH 13,5

Při pH 13,5 je alkalita prostředí již tak vysoká, že opětovně očekávaný negativní vliv přítomnosti vápenatých kationtů na korozní chování vzorků žárově zinkované oceli není patrný. Časový průběh samovolného korozního potenciálu (E_{kor}) vzorků žárově zinkované oceli při expozici v alkalickém roztoku je na Obr. 14. (naměřené příslušné hodnoty polarizačního odporu potom v Tab. 5.) a v případě modelového pórového roztoku betonu je graf závislosti E_{kor} na čase na Obr. 15. (naměřené příslušné hodnoty polarizačního odporu potom v Tab. 6.). V obou expozičních roztocích korodují všechny čtyři paralelní vzorky v aktivním

stavu za vývoje vodíku po celou dobu expozice. Rozpustnost ZnO je v tomto prostředí již velmi vysoká, kvůli tomuto je nepřipustné, aby se na povrchu žárově zinkované oceli vytvořila souvislá ochranná pasivní vrstva. Naopak vysoká rozpustnost ZnO podmiňuje tvorbu krystalů $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, které ovšem evidentně nezaručují žádnou ochranu povlakované oceli berierovým mechanismem, protože naměřené hodnoty polarizačního odporu (R_p) jsou pro všechny vzorky i na konci expozice v řádu desetin $\Omega \cdot \text{m}^2$.

V tomto prostředí na povrchu povlakované oceli precipitují velmi velké deskovité krystaly $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, které jsou patrné již pouhým okem (snímek z optické mikroskopie je zobrazen na Obr. 16. a z konfokální mikroskopie Obr. 17.). Pokrytí povrchu krystaly $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je ovšem poměrně nízké (Obr. 17.). Difrakční fázová analýza korozních produktů opět potvrzuje přítomnost $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Obr. 14. Časová závislost E_{kor} povlakovaných vzorků v alkalickém roztoku o pH 13,5

Fig. 14. Time - E_{cor} dependence of coated samples in alkaline solution with pH 13.5

Obr. 15. Časová závislost E_{kor} povlakovaných vzorků v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,5

Fig. 15. Time - E_{cor} dependence of coated samples in model concrete pore solution with pH 13.5

Tab. 6. R_p povlakovaných vzorků oceli v alkalickém roztoku o pH 13,5 / R_p of coated steel samples in alkaline solution of pH 13.5

$R_p [\Omega \cdot \text{m}^2]$	1	2	3	4
15 min	0,1	0,1	0,1	0,2
24 h	0,1	0,2	0,1	0,2
48 h	0,1	0,3	0,1	0,2
72 h	0,1	0,3	0,2	0,2
96 h	0,1	0,3	0,2	0,2
120 h	0,1	0,3	0,2	0,2
144 h	0,2	0,3	0,2	0,3

Tab. 7. R_p povlakovaných vzorků oceli v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,5 / R_p of coated steel samples in model concrete pore solution of pH 13.5

$R_p [\Omega \cdot \text{m}^2]$	1	2	3	4
15 min	0,1	0,2	0,2	0,1
24 h	0,1	0,1	0,1	0,1
48 h	0,2	0,2	0,2	0,1
72 h	0,2	0,2	0,2	0,1
96 h	0,2	0,2	0,3	0,1
120 h	0,2	0,2	0,3	0,1
144 h	0,2	0,2	0,3	0,1

(Obr. 18.). Přítomnost ZnO je v korozních produktech minimální a naopak je zastoupena významně fází Zn(OH)_2 . Ukazuje to zřejmě na skutečnost, že transport Ca^{2+} z jádra expozičního roztoku k fázovému rozhraní je již velmi pomalý a probíhají pouze reakce za přítomnosti pohyblivějšího OH^- , tj. rozpouštění ZnO na Zn(OH)_2 (respektive méně stabilní $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, ze kterých se pozvolna utváří Zn(OH)_2).

Závislost pH roztoku na množství vyloučeného $\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sloupcový diagram zobrazující množství vyloučeného $\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (měřeno dle koncentrace Ca v rozpouštěcím roztoku) na povrchu rozměrově shodných vzorcích žárově zinkované oceli v závislosti na pH expozičního modelového pórového roztoku

Obr. 16. Snímek exponované části povrchu žárově zinkované oceli po 6-denní expozici v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,5 (optická mikroskopie)

Fig. 16. Surface of the hot-dip galvanized steel after a 6-day exposure in a model concrete pore solution of pH 13.5 (optical microscopy)

Obr. 17. Snímek morfologie vyloučených korozních produktů po 6-denní expozici v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 13,5 (konfokální mikroskopie)

Fig. 17. Morphology of precipitated corrosion products after 6-day exposure in model concrete pore solution pH 13.5 (confocal microscopy)

Obr. 18. Difraktogram zastoupení fází v korozních produktech vyloučených na žárově zinkované oceli v prostředí modelového pórového roztoku betonu o pH 13,5 po 6 dnech expozice

Fig. 18. Diffraction pattern of phase presence in corrosion products formed on hot-dip galvanized steel in model concrete pore solution with pH 13.5 after 6 days exposure

je zobrazen na Obr. 19. Množství precipitovaného $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ roste přibližně exponenciálně s rostoucím pH a to především při pH větším než 13,0. Z toho je zřejmé, že rozpustnost tohoto korozního produktu se s rostoucím pH výrazně nemění a je podstatně nižší než rozpustnost ZnO. Při pH 13,5 je zřejmé značné množství precipitovaného zinečnatanu, nicméně stupeň pokrytí povrchu těmito krystaly je velmi nízký (Obr. 17.). Lze tedy konstatovat, že v průběhu expozice nevzniká významné množství nových nukleačních center pro krystalizaci tohoto korozního produktu, spíše se pouze zvyšují rozměry původně vzniklých krystalů. Tento experiment poukazuje na rychlý nárůst korozní agresivity modelových pórových roztoků betonu pro konvenčně žárově zinkovanou ocel při pH 13 a vyšším.

Uvedené výsledky experimentů zpochybňují původně přijímaný názor o snadné pasivaci žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu za přítomnosti vápenatých kationtů do pH 13,3 [17-21]. Spíše se potvrzují výsledky současných prací na toto téma, které uvádí, že ryze krystalický $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ není schopen zajistit účinný přechod koroze zinkované oceli z aktivního do pasivního stavu [51, 54]. Naopak tyto práce společně s touto poukazují na negativní vliv vápenatých kationtů na korozní chování žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu a rozrušování původní amorfní vrstvy (hlavní fázi tvoří ZnO a minoritní $\text{Zn}(\text{OH})_2$), která původně zodpovídá za pasivitu (Obr. 4.). Krystalická vrstva pouze z $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je porézní a omezuje korozní poškození jen okrajově.

Obr. 19. Výsledky stanovení obsahu vápníku v korozních produktech žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu s odstupňovaným pH

Fig. 19. Calcium content in corrosion products formed on hot-dip galvanized steel in model concrete pore solutions on graduated pH

Lze předpokládat, že v modelovém pórovém roztoku betonu o pH 12,6 dochází k pasivaci vlivem tvorby směsné skladby korozních produktů, kdy prostory mezi krystaly $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jsou vyplněny významně tenčí amorfní ochrannou vrstvou z ZnO a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (původní pasivní vrstva). Při tomto pH totiž ještě není rozpustnost ZnO významná k zabránění tvorby pasivní vrstvy (Obr. 4.) a rozrušování vrstvy ZnO (případně $\text{Zn}(\text{OH})_2$) reakcí s vápenatými kationty je omezena transportními jevy na fázovém rozhraní povlakovaná ocel/elektrolyt. Lze uvažovat, že významnou roli může hrát vyšší pohyblivost OH^- aniontů elektrolytem, případně vzniklou vrstvou krystalických korozních produktů, než je tomu v případě Ca^{2+} . Vliv ovšem může mít i odlišné elektrochemické chování povrchu v úzkém póru mezi krystaly $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (okludovaný roztok), v tomto případě může hrát jistou roli stérické vlastnosti uvedených krystalů.

V rámci diskuze je nezbytné uvažovat mimo jiné vliv i dalších faktorů, které korozní chování žárově zinkované oceli mohou ovlivnit a není jim v současnosti věnována dostatečná pozornost. V první řadě je důležité uvažovat vliv obsahu železa v obvyklé vnější vrstvě povlaku žárového zinku (η -fáze obsahuje přibližně 0,03 hm.% Fe), především proto, že tato nehomogenita složení může vytvářet podmínky pro snazší růst krystalů $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Proto může být tvorba krystalů tohoto korozního produktu na povrchu vzorků odlišná v případě velmi čistého zinku a žárově zinkované oceli. Ovšem na povrchu intermetalické fáze FeZn_{13} (ζ -fáze povlaku žárového zinku) se tvoří již menší množství krystalického $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, než na povrchu η -fáze [7, 24, 55, 56]. Dále není detailně objasněn vliv SO_4^{2-} v modelových pórových roztocích betonu na korozní chování žárově zinkované oceli a na precipitaci $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, případně ZnO či $\text{Zn}(\text{OH})_2$, přestože v literatuře je bez uvedení bližších detailů uveřejněno, že přítomnost SO_4^{2-} v modelových pórových roztocích betonu má negativní vliv na korozní chování žárově zinkované oceli [22, 52].

Na základě uvedených výsledků je vhodné uvažovat použití žárově zinkované výztuže do betonu pouze s další povrchovou úpravou, která by zabránila korozi povlaku v aktivním stavu za vývoje vodíku. Vývoj vodíku může zvýšit pórovitost cementového tmelu na fázovém rozhraní a snížit soudržnost takto povlakované výztuže s betonem [57-60]. Z ekonomických důvodů připadá v úvahu použití především konverzních povlaků. V této oblasti byly již dříve testovány povlaky na bázi chromátů [4, 61-64], jejich použití ovšem v současnosti z ekologických důvodů nepřipadá v úvahu [63]. Ověřována byla dále i účinnost bariérového mechanismu ochrany konverzních povlaků na bázi kovů vzácných zemin [65-70] a povlaky na bázi organosilanů [51, 63, 71], případně povlaky připravené technologií sol-gel [72].

ZÁVĚR

Výsledky uveřejněné v tomto článku potvrzují závěry současných prací na toto téma. Ryze krystalická vrstva z $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ není schopna účinně zapasivovat povrch žárově zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu. Paradoxně přítomnost Ca^{2+} prodlužuje dobu do případné (s ohledem na úroveň pH) pasivace povrchu a může podmiňovat korozi povlaku za vývoje vodíku. Je zřejmé, že sledovaný přechod vzorků žárově zinkované oceli do koroze v pasivním stavu v modelovém pórovém roztoku betonu s vápenatými kationty při pH 12,6 je vyvolán tvorbou ZnO a $\text{Zn}(\text{OH})_2$, které jsou původně zodpovědné za pasivitu zinkované oceli v tomto prostředí bez Ca^{2+} . Amorfni vrstva těchto sloučenin se tvoří mezi krystaly $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Důvodem ke vzniku směsné vrstvy korozních produktů mohou být transportní jevy, nebo případné odlišné elektrochemické chování povrchu uvnitř úzkého póru mezi krystaly $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Při vyšších hodnotách pH expozičních roztoků souvisí neschopnost vzorků se pasivovat spíše s rostoucí rozpustností ZnO , než s omezenější precipitací $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dále lze očekávat, že ZnO i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mohou pozvolna reagovat s Ca^{2+} v alkalickém prostředí za vzniku $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, protože s rostoucím pH roste množství vyloučeného komplexního zinečnanu, ale stupeň pokrytí povrchu vzorku jeho krystaly klesá.

Poděkování

Realizováno za finanční podpory Grantové agentury České republiky, reg. číslo P105/12/G059.

LITERATURA

- Kuklík, V., Kudláček J., Žárové zinkování, 1st ed.; AČSZ, Praha 2014.
- Marder, A. R., The metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in Materials Science* **2000**, 45 (3), 191-271.
- Slater, W. A., Richard, F. E., Scofield, G. G., Tests of bond resistance between concrete and steel, Technological Papers of the Bureau of Standards, No. 173, Washington Government Printing office, Washington, 1920.
- Pokorný P., Tej P., Kouřil M., Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete – A review, *Construction and Building Materials* **2017**, 132, 271-289.
- Pokorný P., Vliv koroze zinkované oceli na soudržnost s betonem, *Koroze a ochrana materiálu* **2012**, 56 (4), 119-135.
- Kouřil M., Krtička Š., Novák P.; Soudržnost zinkované oceli s betonem, *Koroze a ochrana materiálu* **2007**, 51 (4), 80-83.
- Yeomans S.R. Galvanized steel reinforcement in concrete, 2nd ed; Elsevier: Canberra, 2004.
- Pokorný, P., Kouřil, M., Hrdlička, L., Simon P., Faktory ovlivňující soudržnost povlakované výztuže s betonem, *Tribotechnika* **2014**, 2, 80-82.
- Andrade, C., Holst, J. D., Nürnberger, U., Whiteley, J. D., Woodman, N., Protection System for Reinforcement, CEB-Bulletin D'Information, Lousanne 1992.
- Belaïd, F., Arliguie, G., François, R., Porous structure of ITZ around galvanized and ordinary steel reinforced, *Cement and Concrete Research* **2001**, 31, 1561-1566.
- Rovnaníková, P., Bayer, P., Nové poznatky ve vztahu zinku a cementového tmelu, 8. Konference žárového zinkování, Všemina, sborník 1-6.
- Rovnaníková, P., Bayer, P., Microstructure of hardened portland cement paste in galvanized reinforcement surroundings, 9. Konference žárového zinkování 2003, sborník, 57-62.
- Pokorný P., Pernicová R., Vokáč M., Sedlářová I., Kouřil M., 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, *Koroze a ochrana materiálu* **2017**, 61 (2), 67-79.
- Rovnaníková, P., Bayer, P., Study of the interfacial transition zone between cement paste and zinc coated steel reinforcement, *Corrosion of Underground Structures*, **2003**, 65-70.
- Rovnaníková, P., Bayer, P., Vlastnosti cementového tmelu v betonu na styku s pozinkovanou výztuží, konference: 11. Betonářské dny **2004**, 542-547.
- Macias, A., Andrade, C., Corrosion of galvanized steel in dilute $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions (pH 11-12,6), *British Corrosion Journal* **1987**, 22 (3), 162-171.
- Macias A., Andrade C.: Corrosion rate of galvanized steel immersed in saturated solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pH range 12–13.8 *British Corrosion Journal* **1983**, 18, 82-87.
- Blanco M. T., Macias A., Andrade C.: 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, 41-48.
- Macias A., Andrade C.: Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions. Part 1: Electrochemical results, *British Corrosion Journal* **1987**, 22, 113-118.
- Macias A., Andrade C.: Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions. Part 2: SEM study and identification of corrosion products *British Corrosion Journal* **1987**, 22, 119-129.
- Macias, A., Andrade, C., Stability of the calcium hydroxide protective layer developer on galvanized reinforcements after a further increase of the pH value, *Materials des Construcción* **1986**, 36 (204), 19-28.
- Macias, A., Andrade, C., Galvanized steel behaviour in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution containing SO_4 ions, *Cement and Concrete Research* **1987**, 17(2), 307-316.
- Macias, A., Comparison of different electrochemical techniques for corrosion-rate determination of zinc-coated reinforcements in simulated concrete pore solutions, *Materials and Structures* **1991**, 24, 456-465.
- 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.
- Bowsher, B., Corrosion protection of reinforcing steels, Technical report fib-Bulletin 49, IFSC, Lousanne 2009.

26. Yeomans, S. R., Galvanized steel reinforcement-A prespect view, konference: Real World Concrete, ACI International Conference 1995, 57-70.
27. Yeomans, S. R., Galvanized reinforcing steel, *Corrosion Managment* **2002**, 3-6.
28. Macias, A., Andrade, C., Galvanized steel behaviour in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution containing SO_4 ions, *Cement and Concrete Research* **1987**, 17(2), 307-316.
29. Ramírez, E., González, J. A., Bautista, A., The protective efficiency of galvanizing against corrosion of steel in mortar and in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solutions containing chlorides, *Cement and Concrete Research* **1996**, 26 (10), 1525-1536.
30. Ghost, R., Sign, D. D. N., Kinetics, mechanism and characterisation of pasive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution, *Surface and Coating Technology* **2007**, 201 (16-17), 7346-7359.
31. Vera, R., Venegas, R., Carvajal, A. M., Corvo, F., Pérez, T., Performance of carbon steel and galvanized steel in reinforced concrete structures after accelerated carbonation, *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, 7, 10722-10734.
32. Farina, S. B., Duffó, G. S., Corrosion of zinc in simulated carbonated concrete pore solutions, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 5131-5139.
33. Zhang, X., Corrosion and electrochemistry of zinc, Plenum Press, New York 1996.
34. Bautista, A., Gonzales, J.A., Analysis of the protective efficiency of galvanizing against corrosion of reinforcements embedded in chloride contaminated concrete, *Cement and Concrete Research* **1996**, 26 (2), 214-223.
35. Hime, W.G., Machin, M., Performance variances of galvanized steel in mortar and concrete, *Corrosion* **1993**, 49 (10), 858-860.
36. Vorkapic, J. Ž., Dražić, D. M., Despic, A. R., Corrosion of pure and amalgamated zinc in concentrated alkali hydroxide solutions, *Journal of Electrochemical Society* **1974**, 121 (11), 1385-1392.
37. Liu, M. B., Faulds, B. R., Cook, G. M., Yao, N. P., Conductivity of KOH electrolyte supersaturated with zincate, *Electrochemical Science and Technology* **1981**, 128 (10), 2049-2052.
38. Keily, T., Sinclair, T. J., Effect of additives on the corrosion of zinc in KOH solution, *Journal of Power Sources* **1981**, 6, 47-62.
39. Wakkad, S. E. S. El., Shams El Din, A. M., Kotb, H., The anodic oxidation of zinc and zinc-tin alloys at very low current density, *Electrochemical Science and Technology* **1958**, 1, 47-51.
40. Shams, El D., Abd El Wahab, F. M., Abd El Haleem, S. M., Effect of electrolyte concentration on the passivation of Zn in alkaline solutions, *Werkstoffe und Korrosion* **1973**, 5, 389-394.
41. Grauer, R., Kaesche, H., Elektronenmikroskopische und elektrochemische Untersuchungen über die Passivierung von zink in 0,1 M natronlauge, *Corrosion Science* **1972**, 12, 617-624.
42. Baugh, L. M., Higginson, A., Passivation of zinc in concentrated alkaline solution-I. Characteristics of active dissolution prior to passivation, *Electrochimica Acta* **1985**, 30 (9), 1163-1172.
43. Dirkse, T. P., Timmer, R., The corrosion of zinc in KOH solutions, *Electrochemical Science and Technology* **1969**, 116 (2), 162-165.
44. Liu, M. B., Cook, G. M., Yao, N. P., Passivation of zinc anodes in KOH electrolytes, *Electrochemical Science and Technology* **1981**, 128 (8), 1663-1668.
45. Hampson, N. A., Tarbox, M. J., Lilley J. T., Farr, J. P. G., The passivation of vertical zinc anodes in potassium hydroxide solution, *Electrochemical Technology* **1964**, 2 (11-12), 309-313.
46. Abd El Haleem, S. M., Initiation and inhibition of pitting corrosion in alkali solutions under potentiostatic polarization conditions, *Werkstoffe und Korrosion* **1979**, 30, 631-637.
47. Mouanga, M., Berçot, P., Rauch, J. Y., Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions, Part I: Corrosionlayer characterization, *Corrosion Science* **2010**, 52, 3984-3992.
48. Duval, R., Arliguie, G. M., Passivation du zinc dans l'hydroxyde de calcium, eu égard au comportement de l'acier galvanisé dans le béton, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg* **1974**, 71 (11), 719-727.
49. Kaesche, H., Zum Elektrodenverhalten des Zinks und des Eisens in Calciumhydroxidlösung und in Mörtel, *Werkstoffe und Korrosion* **1969**, 20 (2), 119-124.
50. Menzel, K., Zur Korrosion von verzinktem Stahl in Kontakt mit Beton – IWB (Mitteilungen), Universität Stuttgart, 1992.
51. Wienerová, K., Kouřil, M., Stouřil, J., Koroze a ochrana zinkované oceli v prostředí betonu, *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, 54 (4), 148-154.
52. Zhenga H., Daib J-G., Poonb Ch.S., Lia W., Influence of calcium ion in concrete pore solution on the passivation of galvanized steel bars, *Cement and Concrete Research* **2018**, 108, 46-58.
53. Ziegler, F., Johnson, C. A., The solubility of calcium zincate ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *Cement and Concrete Research* **2001**, 31, 1327-1332.
54. Kučera, V., Kouřil, M., Pokorný P., Vliv transportu vody na kinetiku koroze žárově zinkované oceli v betonu, Semestrální práce, VŠCHT Praha, Praha 2014.
55. Santos, P., Influencia de la estructura metalográfica y del tipo de cemento en la corrosion de armaduras galvanizadas, 1986, Universidad Autónoma de Madrid.
56. 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.
57. 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.
58. Gallego, A., Comparison between concrete-black steel and concrete-galvanized steel bond via the pull-out test supplied with acoustic emission, EWGAE 2004, poster 3, 761-767.
59. Malíková, J., Soudržnost oceli s betonem – Protokol o zkoušce (TZÚS), 060-037722, Brno 2013.
60. Ryant L., Vorel, J., Řepík M., Kotvení pozinkované výztuže, Výzkumná zpráva ze středoškolské odborné činnosti, Stavební škola J. Gočára, Praha, 2009.
61. Kouřil, M., Koroze alternativních kovových materiálů v pórovém roztoku betonu, Disertační práce, VŠCHT Praha, Praha 2004.

62. Kouřil, M., Koroze pozinkované oceli v modelovém pórovém roztoku betonu, 9. Konference žárového zinkování 2003, 23-30.
63. Pokorný P., Předpokládaná účinnost konverzních povlaků proti aktivaci zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu, *Koroze a ochrana materiálu* **2013**, 57 (4), 115-126.
64. Ostrá, V., Žárově zinkovaná ocelová výztuž do betonu, 15. Konference žárového zinkování, 2009, 173-179.
65. Montemor, M. F., Simões, A. M., Ferreira, M. G. S., Composition and behaviour of cerium film on galvanized steel, *Progress in Organic Coatings* **2001**, 43, 274-281.
66. Lu, J., Wu, H., Kong, G., Che, Ch., Xu, Q., Growth and corrosion behaviour of rare earth film on hot-dip galvanized steel, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* **2006**, 16, 1397-1401.
67. Arenas, M. A., Damborenea, J. J., Surface characterisation of cerium layers on galvanized steel, *Surface and Coating Technology* **2004**, 187, 320-325.
68. Arenas, M. A., Casado, C., Nobel-Pujol, V., Damborenea, J., Influence of the conversion coating on the corrosion of galvanized steel, *Cement and Concrete Composites* **2006**, 28, 267-275.
69. Sanchez, M., Alonso, M. C., Cecilio, P., Montemor, M. F., Andrade, C., Electrochemical and analytical assessment of galvanized steel reinforcement pre-treated with Ce and La salts under alkaline media, *Cement and Concrete Composites* **2006**, 28, 256-266.
70. Mirghasem, H., Habib A-S., Heshmat, A. Y. G., Corrosion protection of electrogalvanized steel by green conversion coatings, *Journal of rare Earths* **2007**, 25, 537-543.
71. Montemor, M.F., Cabral, A.M., Zheludkevich, M.L., Ferreira, M.G.S., The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 200, 2875-2885.
72. Figueira, R. B., Silva, C. J. R., Pereira, E. V., Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection on hot-dip galvanized steel in alkaline medium, *Surface and Coating Technology* **2015**, 265, 191-204.