



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI ELIMINACE SMRŠTĚNÍ HLINĚNÝCH OMÍTEK

POSSIBILITIES OF CLAY PLASTERS SHRINKAGE ELIMINATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JINDŘICH MELICHAR

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2010

ABSTRAKT

Hliněné omítky jež jsou aplikovány v interiérech mají funkci nejen estetickou, ale především tepelně akumuláční. Aby bylo dosaženo lepších akumuláčních vlastností je potřeba nanést omítku v dostatečně silné vrstvě. To však bývá často doprovázeno tvorbou prasklin při vysychání omítky. Tato bakalářská práce se bude zabývat možností eliminace tohoto negativního jevu přidavkem vhodných komponent s cílem potlačit smrštění a praskliny tvorbou ettringitu.

ABSTRACT

Clay plasters which are applicated in interiers don't have just an estetic, but mainly heat storage function. To accomplish better storage properties the plaster has to be laid on the wall in sufficient thick ply. But this use to be accompanied by creating of cracks during dehydration of the plaster. This bachelor work will be considering possibilities of elliminating this negative event by adding suitable components to suppress shrinkage and cracks by creating ettringite.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hlína, hliněné stavby, hliněné omítky, hlinitanový cement, anhydrit, energosádrovec, ettringit, jílové minerály

KEY WORDS

Clay, clay buildings, clay plasters, aluminate cement, anhydrite, calcium sulfate dihydrate, ettringite, clay minerals

MELICHAR, J.; Možnosti eliminace smrštění hliněných omítek. Brno, 2010. s.
Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav
chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucích diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis diplomanta

Poděkování:

*Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce
Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D. za pomoc a odborné rady při vypracování této
bakalářské práce.*

OBSAH

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY	1
1. Úvod.....	6
2. Teoretická část	7
2.1. Historie hliněných staveb.....	7
2.1.1. Tradiční technologické postupy a jejich rozšíření	8
2.2. Současný stav hliněných staveb.....	11
2.3. Suroviny pro výrobu hliněných stavebních materiálů	12
2.3.1. Pojiva	12
2.3.2. Kameniva a anorganické výztuže	12
2.3.3. Organické materiály živočišného původu.....	12
2.3.4. Organické materiály rostlinného původu.....	12
2.4. Technologie zpracování hliněných stavebních materiálů	13
2.4.1. Tradiční způsob zpracování	13
2.4.2. Dnešní způsob zpracování	14
2.5. Vlastnosti hliněných stavebních materiálů	14
2.5.1. Mechanické vlastnosti.....	15
2.5.2. Fyzikální vlastnosti	15
2.6. Hliněné cihly a omítky.....	16
2.6.1. Tradiční hliněné směsi	16
2.6.2. Moderní hliněné omítky.....	16
2.7. Ettringit	18
3. Experimentální část.....	19
3.1. Příprava zkušebních vzorků.....	19
3.2. Přístroje použité při měření pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku.....	20
3.2.1. Michaelisův přístroj	20
3.2.2. Přístroj pro měření pevnosti v tlaku.....	21
3.3. Rentgenová difrakční analýza.....	22
3.4. Termogravimetrická analýza (TGA)	23
3.5. Diferenční termická analýza (DTA)	23
3.6. Infračervená spektrometrie (FT-IR).....	23
3.7. Měření roztažnosti a smršťování	24
4. Výsledky a diskuze	25
4.1. Použité suroviny	25
4.2. Výsledky analýz vstupních surovin	26
4.2.1. RTG Prášková difrakce.....	26
4.2.1. TG-DTA analýza	29
4.3. Příprava expanzní směsi	30
4.4. Příprava vzorků.....	31
4.5. Testy na vzorcích s obsahem expanzní směsi.....	32
4.5.1. Měření smrštění vzorků v závislosti na čase	32
4.5.2. Pevnostní charakteristiky.....	34
5. Závěr	38
6. Použitá literatura	39

1. Úvod

Hliněné omítky se vyznačují výbornými tepelně izolačními vlastnostmi a je možno je nanášet na řadu různých povrchů. Dalším pozitivním faktorem je přírodní původ a relativně snadná dostupnost. Samozřejmě se hliněné omítky nepoužívají v takovém množství jako v minulosti, kdy neexistovaly žádné modernější metody, ale v současnosti dochází k návratu k této metodě.

Nejvýhodnější je nanášet omítky v silnějším vrstvách, ať už z důvodu tepelné izolace nebo zvukové. Při nanášení hliněných omítek v silnějším vrstvách dochází při schnutí k jejich smrštění a následně k vzniku prasklin a trhlin. Tento negativní jev lze eliminovat iniciací růstu ettringitu v hlině.

Tvorbu ettringitu lze ovlivnit úpravou hodnoty pH a přidáváním různých látek. Touto problematikou jsem se zabýval ve své práci. Tedy tím, jaké je nejoptimálnější složení a procentuální poměr přidávané směsi.

2. Teoretická část

2.1. Historie hliněných staveb

Užívání hlíny jako stavebního materiálu je bezpochyby jevem značného stáří. Diluviální ložiska poddajné hlíny z bohatých nalezišť umožňovala snadnou těžbu a tvárné zpracování této výtečné suroviny. Hlína rovněž dovoluje kombinování s dalšími přírodními materiály, mezi nimiž dominuje dřevo z listnatých stromů i jehličnanů i proutí, kámen a v neposlední řadě sláma, či různé druhy travin.

V České republice, zvláště ve střední a jižní části Moravy, zaujímají hliněné stavby významné postavení co do jejich rozšíření a stáří, architektonických a výtvarných hodnot. Stejně významné jsou doklady hliněné architektury ve středoevropském kontextu, především u našich východních a jižních sousedů, to jest na Slovensku, Maďarsku, a dále na Ukrajině, v Rakousku ale také na území Německa. Proto považujeme za prioritní nejen zkoumat a evidovat lidové stavby vybudované z hlíny i jejich konstrukci ale také hledat cesty k jejich záchraně a rehabilitaci. Tento úkol nelze plnit bez znalosti tradičních technologických postupů a možnosti jejich praktického uplatnění v jedenadvacátém století. Na tomto poli se před námi otevírá významná cesta a cíl získat sumu zkušeností o rukodělných schopnostech tradiční práce s hlínou, jako stavebním materiálem a na základě dokumentace a poznání perspektiva nové výstavby z hlíny jako přírodního materiálu jedinečných ekologických vlastností.



Obrázek 1
Dům omítnutý exteriérovou hliněnou omítkou

2.1.1. Tradiční technologické postupy a jejich rozšíření

Hliněné zdivo tvořilo v minulosti podstatu při výstavbě celých zemědělských usedlostí, domu, chlévů, stájí, stodol, samostatných komor či sýpek, sušíren a dalších doplňujících staveb hospodářského dvora ještě na počátku a v průběhu prvních desetiletí dvacátého století. Doklady stavební kultury z okrajových částí menších, ale také větších měst umožňují poznání postupů, jichž se užívalo k budování hliněných stěn. Je to jednak nabíjené zdivo, či zdivo hliněných válků, nejvíce jsou však rozšířeny hliněné cihly, vyráběné stavebníky či řemeslníky - cihláři pomocí dřevěné formy.



Obrázek 2

Výroba hliněných cihel tradičním způsobem

K nejstarším technologickým postupům patřilo dusání hlíny, či pýchování (pichovanica) a její tlučení v bedněném dřevěném šalování užívaném jako pohyblivá forma k postupné výstavbě stěn, do nichž se dodatečně vyřezávaly otvory pro okna a vstupní dveře. Leč také prosté nahazování hliněného zdiva bez bednění posloužilo k výstavbě obydlí.

Další, neméně starobylou technikou byla výstavba z hliněných válků oválného tvaru. Vytvářely se z hliněného materiálu s příměsí ječmenných plev a válely se ručně z dobře prohněteného nebo prošlapaného hliněného těsta. Bochníkově formované války se kladly diagonálně ve vrstvách, kladených proti sobě a prokládaly se v jednotlivých vrstvách povříslly uvázanými ze slámy. Technologický postup a výsledný vzhled připomíná antickou techniku "opus spicatum".

Válkové zdivo, uváděné J. Kšírem jako relikv vesnických staveb na Přerovsku, J. Burianem v českých vsích Vyškovska a donedávna zachované ve zbytcích ohradního zdiva usedlostí na Prostějovsku výrazně trpí klimatickými podmínkami a jeho existence bez odborného zásahu je ohrožena. V polovině dvacátého století propadly zkáze válkové stodoly na Uherskohradištsku. O původním rozšíření této techniky svědčí zápisy a doklady o stěnách kostelů v Horních Dubňanech a Domčicích na Znojemsku, odkud jsou známy i další relikty staveb z váleků. Ojedinělé doklady tohoto způsobu práce s hlínou ve stavební kultuře Pomoraví vedly k přemístění a instalaci části

válkového zdiva z ohrožené ohradní zídky do expozičního areálu lidových staveb ve vesnické památkové rezervaci v Rymicích.

Stavby z nepálených hliněných cihel "vepřovic", "kotovic", "kotů", nebo "vepřáků" patří k nejmladším, nejrozšířenějším a dosud nejméně dotčeným objektům, pakliže nejsou vystaveny přímému působení deště, zatékání, či dalších povětrnostních vlivů. Jejich výroba a technologické postupy nejsou ve vesnickém prostředí zcela zapomenuty a dřevěné formy, užívané k jejich zhotovování, se ještě tu a tam najdou v rolnických domácnostech a jsou rovněž součástí muzejních sbírek. Do hliněné hmoty se přidávaly mimo plevy a drobně sekanou slámu rovněž prasečí štětiny, případně zbytky suchých rostlin nebo i materiály živočišného původu. Rozšíření zdiva z nepálených cihel je dosud zcela patrné v některých českých územích, především však můžeme sledovat výskyt hliněných domů na střední, jižní a východní Moravě, kde se nacházejí celé soubory domů z hliněného zdiva. Patří k nim obytné domy v řadové zástavbě na Strážnicku Podobně je tomu v Kunovicích, a do doby záplav v roce 1997 také ve Starém Městě u Uherského Hradiště. Největší počet hliněných domů je však ve venkovském prostředí na Veselsku, v okolí Kroměříže a na Holešovsku a Zlínsku ale také na Brněnsku. Výraznou enklávu hliněného domu tvoří domy se žúdem, nebo sýpkovým polopatrem na jižním Vyškovsku i na Prostějovsku v okolí Kroměříže a Otrokovic.



Obrázek 3

Výroba hliněných cihel moderním způsobem

Hlína, jako nejdostupnější stavební materiál, sloužila rovněž k výstavbě vinohradnických staveb ve Veletinách, Vlčnově, Blatnici, Petrově, Čejkovicích, Šatově, Hnanicích, Šaldorfu, kde přímo v hlíně byly kopány sklepy a materiál takto získaný byl

druhotně využíván. Hliněné cihly byly často užívány v kombinaci s kamenem a to při stavbě stodol, i komor. Při stavebně historickém průzkumu se prokázaly i jiné kombinace, na příklad výplně dřevěné konstrukce hrázdění (okolí Chebu a Mariánských lázní, Ústí nad Labem, Vlčnov).

S použitím hlíny jako stavebního materiálu jsou pevně spjaty další charakteristické rysy k nimž náleží forma střechy, nejčastěji valbová ale také sedlová s prkenným štítem, nebo starším typem štítu zhotoveného z vyplétaného proutí (vino- hradnické stavby v Mařaticích) a původně slaměná došková krytina, řidčeji krytina šindelová vyměněná později za krytinu z břidlice nebo z pálené tašky. Dalším obvyklým znakem v některých územích výskytu hliněného domu je portikus ve tvaru žúdra nebo sloupořadí ve dvoře. z proutí pletené oplocení dřevěné branky, hliněná nebo hliněno-vápenná malta nanášená pomocí rukou nebo hadrových puček či později natahovaná příslušnými nástroji či stříkaná koštětem.

Je třeba rovněž zdůraznit estetickou stránku hliněných staveb, působení rukodělného díla, měkce modelovaná nároží, proláklé stěny, materiálem i jeho stárnutím mírně deformované okenní a dveřní otvory. Podle Václava Mencla je jsou tyto jevy způsobeny nepevně konturovanou hmotou stavby, ovlivněnou podstatou a možnostmi tvorby z hlíny.ⁱ



Obrázek 4
Část zdi, postavené z hliněných cihelⁱⁱ

2.2. Současný stav hliněných staveb

I když se hliněné stavby vyznačují řadou vynikajících vlastností, jakými je například pevnost stěn, suché klima, udržování konstantní teploty, odolnost proti nepřízní počasí a zdraví prospěšné podmínky, stává se jejich údržba, uplatnění a obnova v podmínkách území, na němž se vyskytují stále problematičtější. Většina hliněných staveb slouží k obytným účelům, k trvalému a sezónnímu bydlení, k hospodářské a výrobní činnosti. Značná část však trpí nedostatečnou údržbou, jejíž následky jsou neustálou hrozbou.

Badatelská činnost odborných pracovišť a zčásti také vysokého technického školství napřena na perspektivy záchrany těchto kulturních hodnot včetně vědecké dokumentace technologických postupů, které mohou být aplikovány na současné podmínky. Mezi jinými způsoby dokumentace má svoje místo také videofilm zachycující tradiční postupy výroby a uplatnění hliněného zdiva, jeho statické zajištění, údržbu a obnovu, včetně hliněných omítek a dalších řemeslných postupů, které tvořily podstatu uplatnění hlíny, jako ekologického materiálu využívaného lidstvem po tisíciletí na různých částech světa, především v Asii a Africe. Znamé jsou relikty a archeologické nálezy z Mezopotámie, Egypta, Sýrie i současné, z hlíny vystavěné příbytky obyvatel na příklad v Afganistanu i na různých místech afrického kontinentu.

S potěšením lze konstatovat, že se rozvíjí zájem o výstavbu, v níž hlína hraje stěžejní roli pro svoje příznivé tepelné i jinak příznivé podmínky.



Obrázek 5

Moderní dům postavený z hliněných stavebních materiálů

2.3. Suroviny pro výrobu hliněných stavebních materiálů

Výchozím materiálem jsou jílovité zeminy, u nás nejrozšířenější sprašové oblasti jsou na Jižní Moravě. Tyto zeminy obsahují jílovité materiály (vodnaté hlinítokřemičitany) smíchané s prachovinou a písky v různých poměrech.

2.3.1. Pojiva

Mezi pojiva patří jílovité materiály. Například kaolinit, jenž je dvouvrstvý minerál s malou schopností vázat vodu a nízkou plasticitou. Illit, neboli hydrosíra, což je třívrstvý minerál, jenž lépe váže vodu a je obsažen v cihlářských hlínách a montmorillonit, jenž je také třívrstvý minerál obsažen ve speciálních materiálech, izolacích a je také velmi plastický.

2.3.2. Kameniva a anorganické výztuže

Pro zlepšení vlastností zpracovaného materiálu se do hliněných těst přidávají plniva a ostřiva organického nebo anorganického původu. Ty zajišťují například vyztužení hliněných materiálů, stabilitu při vysychání, zmenšené objemové hmotnosti, zlepšení tepelně technických vlastností, zlepšení tepelně technických vlastností a zvýšení pevnosti. Mezi anorganické materiály patří písky, které se používají v maltách a hliněných omítkách, šterky, používané v monolitických konstrukcích a skelná vlákna, používaná ve speciálních omítkách.

2.3.3. Organické materiály živočišného původu

Mezi organické materiály živočišného původu patří exkrementy (kravský nebo koňský hnůj), užívané v omítkách a mazaninách, zvířecí srst, používaná v omítkách a cihlách, mušle a ulity, které se používají jako dekorativní prvek v pohledových cihlách (Sardinie).

2.3.4. Organické materiály rostlinného původu

Mezi organické materiály rostlinného původu patří slaměná řezanka, která vylehčuje konstrukce a používá se na hrubé omítky, cihly, mazaniny, slaměné izolace a došky. Dále do této skupiny patří osiny a plevy, jenž rovněž vylehčují konstrukce a používají se na jemné omítky, mazaniny, cihly a kamnářskou hlínu. Len a konopí na hrubé i jemné omítky, izolace, lícované desky a armovací tkaninu. Dřevní vlákna (celulóza) mají uplatnění při výrobě lisovaných desek, izolace a stříkané výplňové hmoty. Rákosové rohože slouží jako podkladní a přechodová vrstva svislých i vodorovných konstrukcí (pod omítky). Proutí (týní) slouží pro výrobu armatur a monolitických hliněných konstrukcí (stěny, stropy).ⁱⁱⁱ



Obrázek 6
Organický materiál pro výrobu hliněných stavebních materiálů

2.4. Technologie zpracování hliněných stavebních materiálů

Hnětením dobře promíchaných surovin vzniká plastické těsto, přičemž se roztírají drobné hrudky hlíny. Teprve dokonalým rozmělněním mohou částice jílu dobře plnit funkci pojiva ve směsích a využít tak svých vlastností co nejlépe.

Dostatečná homogenizace a zhutnění směsi má vliv na výsledné pevnosti hliněných stavebních materiálů.

2.4.1. Tradiční způsob zpracování

Prvním krokem v tradičním zpracování je nakopání a odležení hlíny, poté zvlhčení vodou, přidání plniv a ostřiv, ruční zpracování (motyky, hrábě), prošlapání (bosýma nohama, event. pomocí dobytku v malém výběhu), vlastní použití (cihly se vyrábí plněním do forem a dusáním do bednění nabíjené zdivo, hliněné války, mazaniny a omítky)



Obrázek 7
Tradiční způsob zpracování hliněných stavebních materiálů

2.4.2. Dnešní způsob zpracování

V dnešním zpracování hliněných stavebních materiálů máme několik způsobů, buďto z jednotlivých komponentů, kdy nejdříve dopravíme jednotlivé složky přímo na stavbu, proházíme jílovitou hlínu sítem, zpracujeme v míchačce, speciálních strojích nebo ručními mísidly rozmělníme jílu s vodou a postupně přidáváme plniva a ostřiva. Poté použijeme na konkrétní konstrukce. Dalším způsobem zpracování je z průmyslově vyrobených suchých nebo mírně vlhkých směsí kdy nejdříve dopravíme suchou směs (v pytlich á 30 kg nebo vacích á 500-1000 kg) na stavbu a poté zpracujeme v běžných míchacích strojích, event. pomocí ručních mísidel. Posledním způsobem je z průmyslově vyrobených mokrých směsí, kdy nejprve dopravíme připravený materiál ve formě mokré směsi (na korbě nákl. automobilů výrobce) a poté hned směs používáme k vlastnímu účelu.^{iv}

2.5. Vlastnosti hliněných stavebních materiálů

Vlastnosti hliněných stavebních konstrukcí a materiálů je možno rozdělit do několika kategorií. Kromě mechanických, fyzikálních a tepelně technických vlastností hraje důležitou roli hledisko ekologické, estetické a pocitové.

Snadná dostupnost vstupních surovin, možnost recyklace těchto materiálů, nízká energetická stopa jsou hlediska, která v dnešní době nabývají na významu. Plošné uplatnění hliněných a ostatních přírodních materiálů ve stavebnictví může mít výrazný vliv na snížení spotřeby energie při výrobě stavebních materiálů v globálním měřítku. Při práci s těmito materiály máte možnost uplatnit svou vlastní tvořivost, kontakt s hlínou je příjemný při zpracování i v hotovém stavu po dokončení stavby. Nezanedbatelný je také estetický dojem, kterého můžete při vhodné aplikaci těchto materiálů dosáhnout.

Celkově lze říct, že hliněné materiály jsou svými vlastnostmi rovnocenným partnerem a některými parametry, jako je přirozená regulace vlhkosti v objektu, zabránění přestupu par do konstrukcí, akumulční vlastnosti a pocit tepelné pohody, tyto standardní materiály převyšují a můžete je považovat za nezastupitelné. Velkou pozornost a samostatný výzkum by si zasloužilo právě téma vlivu hliněných zdí a omítek v interiéru v souvislosti s pocitem tepelné pohody člověka v místnosti. Lidské tělo vyzařuje teplo do chladnějšího okolí a použití "tvrdých" a studených omítek (vápno, cement) může vést k nadměrným ztrátám lidského tepla a s tím spojeným pocitem chladu, zvýšeným napětím svalů a případnými revmatickými obtížemi. Těmto obtížím zabrání použití hliněných omítek v místnosti, které jsou "měkké" a mají nižší vodivost a při stejné teplotě vzduchu v interiéru navozují pocit tepelné pohody.

Když si uvědomíme, že rozdíl mezi teplotou vzduchu v místnosti o jeden stupeň Celsia nás při konečných teplotách v nákladech na vytápění stojí kolem 8% ceny, tak je to vážné téma jak ekologické, tak i ekonomické.

S postupným rozšířením využití hliněných materiálů lze také počítat s příznivým cenovým vývojem vzhledem k dosažitelnosti, nízké technologické a energetické náročnosti při jejich výrobě.

2.5.1. Mechanické vlastnosti

Mezi mechanické vlastnosti hliněných stavebních materiálů patří objemová hmotnost, jenž činí bez přísad 1600-2000 kg/m³; s lehčivou 1000-1600 kg/m³ a pevnost v tlaku, která závisí na hutnění, složení, vlhkosti atd. Hliněné cihly a monolitické konstrukce splňují požadavky pro nízkopodlažní výstavbu s 3-10 N/mm², hliněné omítky s 1-3 N/mm². Další vlastností je pevnost v tahu ohybem, ta závisí na zpracování, složení směsi, stabilizaci, vlhkosti atd. (cca 1-4 N/mm²).

2.5.2. Fyzikální vlastnosti

Mezi fyzikální vlastnosti hliněných stavebních materiálů patří eroze, jenž nastává působením klimatických vlivů na povrch hliněné konstrukce, odolnost proti ní závisí na zhutnění a způsobu zpracování hliněných materiálů a v zabránění působení těchto vlivů na konstrukce. Dále pak kondenzace, kvůli níž je nutno konstrukce navrhovat tak, aby vodní páry kondenzovaly mimo hliněnou konstrukci. Jednou z fyzikálních vlastností je také přirozená vlhkost, která v našem pásmu kolísá od 2% v létě do 5% v zimě v případě oddělení od kapilární, srážkové a jiné vlhkosti. Hliněné konstrukce jsou schopny regulovat vlhkost v místnosti.^v

2.6. Hliněné cihly a omítky

Hliněné omítky tvoří povrchovou úpravu stavebních konstrukcí a je možno je aplikovat na savé podklady jako je hliněná cihla, pálená cihla, dřevo, plynosilikát, beton atd. Ostatní povrchy je potřeba připravit pomocí dřevěných roštů, rákosových rohoží, jutové textilie. Pro spojování pálených nebo nepálených cihel je vhodné použít hliněné zdící malty, které mají obdobné složení jako hliněná omítková směs

2.6.1. Tradiční hliněné směsi

Hliněné omítky a zdící malty v historických stavbách se vyznačují rozmanitostí složení a zpracováním v souvislosti s dosažitelností vhodných materiálů. Potkáváme se s omítkami složenými pouze z místní hlíny obsahující již určitý díl písků v podhorských oblastech, ale také s omítkami z jemných jílů v nížinách, kde je přidáváno relativně velké množství organických plniv (slaměná řezanka, plevy, osiny, pazdeří). Tradiční omítky byly často pojednány dekorativními vtlačovanými motivy (obloučky, květinové motivy, srdce atd.). V našich zemích byly většinou opatřeny vápennou malbou. V jiných zemích mnohdy zůstávají omítky bez olíčení, jejich trvanlivost je podmíněna utažením povrchu a přidáním dalších přísad (koňský nebo kravský hnůj).



Obrázek 8

Nanášení vnitřní hliněné omítky

2.6.2. Moderní hliněné omítky

Z důvodu zlepšení dostupnosti hliněných materiálů pro stavebníky a také proto, že ne každý je schopen a ochoten si tyto materiály sám vyrobit, vyzkoušet a aplikovat, se setkáváme s průmyslově vyráběnými hliněnými omítkami. Tyto směsi jsou buď suché nebo mírně vlhké, dodávané v pytlích nebo vacích, případně v silech. V kvalitní biologické hliněné omítce mohou být pouze tyto složky - jílovitá hlína, čisté písky, případně organické složky (konopí, sláma, len, atd.).

Je úkolem do budoucna porovnat složení dostupných hliněných směsí, stanovit kritéria, za kterých bude možné prohlásit konkrétní produkt za čistý hliněný výrobek. Jedním z kritérií, které je jednoduše zjistitelné, je pH faktor hliněné směsi. Kvalitní biologická omítka je pH-neutrální. Při alkalické reakci je předpoklad příměsí jiných látek, než je hlína, přestože některé firmy tyto produkty deklarují jako čistý hliněný produkt.^{vi}



Obrázek 9
Stavba výklenku z hliněných cihel^{vii}

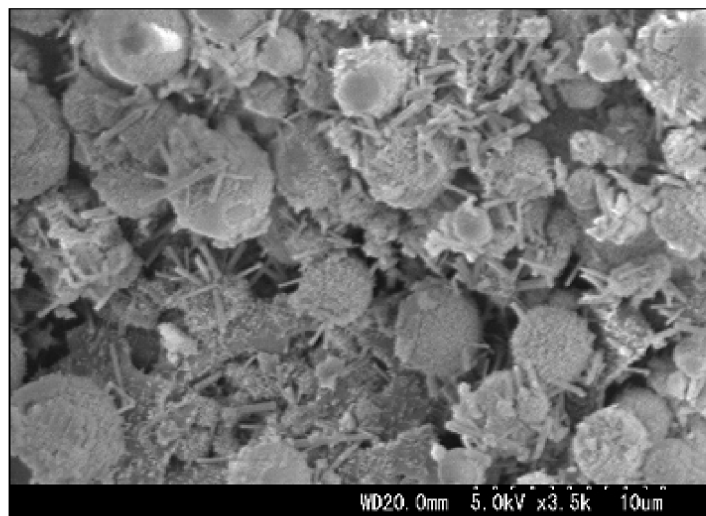
2.7. Ettringit

Jak již bylo řečeno v úvodu hliněné omítky lze nanášet pouze do určité tloušťky, protože od tlustších vrstev dochází ke vzniku prasklin v omítce. Iniciací růstu ettringitu v omítce lze tomuto jevu předejít.

Ettringit je v přírodě se vyskytující minerál. Nachází se například v hydratovaném portlandském cementu. Tvoří se v zásaditém pH, stabilní je při hodnotě 10-11.

Jeho název pochází z názvu města Ettringen v Německu, kde byl roku 1874 poprvé objeven.^{viii}

Vzorec ettringitu:



Obrázek 10

Snímek ettringitu pod mikroskopem



Obrázek 11

Ettringit, Jižní Afrika^{ix}

3. Experimentální část

3.1. Příprava zkušebních vzorků

Na přípravu zkušebních vzorků pro zkoušky pevnosti v tahu, za ohybu a v tlaku byly použity trámečky o rozměrech 40x40x160 mm. Každá směs byla vždy homogenizována v míchačce a poté umístěna do forem tak, aby dobře vyplnila všechny rohy a hrany.

Zhruba za dva dny, kdy byly trámečky ponechány normálnímu zrání při laboratorní teplotě, byly vzorky vyjmuty z forem a změřeny. Složení jednotlivých směsí a postup při jejich míchání je uveden níže v kapitole 4.

Formy na výrobu trámeček byly vyrobeny z oceli, jenž musí mít minimální tvrdost podle Brinella $HB = 140$ tak, aby v nich mohla být vyrobena současně tři zkušební vzorky. Ke kovové podložce byly formy pevně přichyceny. Před plněním forem byly nejdříve pečlivě vymazány vazelínou, aby nedošlo k unikání vody mezi formou a podložkou.



Obrázek 12

Normovaná forma pro přípravu trámeček 40x40x160 mm

3.2. Přístroje použité při měření pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku

3.2.1. Michaelisův přístroj

Zařízení pro zkoušení pevnosti v ohybu musí být schopno vynaložit a změřit sílu nejméně 6,3 kN s přesností 1 % v horních 4/5 rozsahu. Vlastní lámací mechanismus sestává se ze dvou válcových opěr o průměru 10 mm, vzdálených od sebe $(100,0 \pm 0,5)$ mm. Třetí, tlačný válec, má průměr rovněž 10 mm a je umístěn přesně uprostřed uvedených dvou opěr. Tři vertikální roviny proložené osami válců, musí být rovnoběžné během celé zkoušky. Každé dva roky musí být zařízení úředně ověřeno.^x



Obrázek 13

Michaelisův přístroj s bokovou zátěží

Tráměčky byly vždy umístěny krajními plochami na krajní opěrné válce. Poté byl prostřední opěrný válec umístěn těsně pod střed vzorku a bylo zahájeno postupné zatěžování, přibližně $50 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$, až do okamžiku, kdy došlo k lomu.

U Michaelisova přístroje s brokovou zátěží se při výpočtu pevnosti v ohybu vychází ze síly vyvinuté v okamžiku lomu, a to vážením zátěže.

Pevnost v ohybu se vypočte ze vzorce:

Pro tráměčky 40 x 40 x 160 mm

$$\sigma_o = 1,15 \cdot m$$

kde σ_o je pevnost v ohybu v MPa

m je hmotnost nádoby s broky v kg

3.2.2. Přístroj pro měření pevnosti v tlaku

Zařízení pro zkoušení pevnosti v tlaku se skládá ze dvou broušených ploch z oceli o nejmenší tvrdosti uspořádaných tak, že během zkoušky jsou osově přesně nad sebou. Odchylka rovnoběžnosti obou ploch nesmí být větší než 0,1 mm. Každá plocha musí mít jednu stranu o rozměru 62,5 mm s největší povolenou úchylkou $\pm 0,1$ mm, druhá strana je vymezena pouze rozměrem zkušebního trámečku, tj. 40 mm. Lisovací plocha je tedy 2500 mm^2 . Obě plochy jsou umístěny ve stavivu. Zatímco spodní plocha je pevná, horní plocha je kulově uložena v pohyblivé části stavivu, vedené kolmo na spodní plochu a pomocí per držena tak, aby v klidové poloze byla vzdálenost mezi oběma plochami asi 45 mm. Pohyblivá část stavivu musí být snadno posuvná. Zarážka vymezující uložení trámečku na zkušební plošky musí být $(3,0 \pm 1,5)$ mm za spodní ploškou.

Pro zkušební trámečky o rozměrech 40x40x160 mm bylo použito obdobné zařízení. Lišilo se pouze tím, že obě broušené plochy byly pevně umístěny ve stavivu a jejich velikost byla přizpůsobena velikostem trámečků, tj. měly rozměr 20x20 mm. Lisovací plocha tedy byla

400 mm^2 . Zkušební lis musí vyvinout sílu 20 až 600 kN s přesností 3 %. Každé dva roky musí být úředně prověřen.

Pevnost v tlaku se zkouší na zlomcích trámečků. Očištěné zlomky se položí bočními plochami mezi obě destičky, přičemž se rovnou čelní stranou dorazí k zarážce. Po kontrole uložení a nastavení ploch jsou zlomky trámečky zatěžovány. Nárůst tlaku musí být $3,7 \text{ kN.s}^{-1}$ na plochu 2500 mm^2 zlomku. Nárůst síly musí být plynulý a zatěžování nesmí být ukončeno dříve než za 10 s.

Pevnost v tlaku se vypočte ze vzorce:

Pro trámečky 40x40x160 mm: $\sigma_{Pd} = 0,4 \cdot F$

kde σ_{Pd} je pevnost v tlaku v MPa ($1 \text{ MPa} = 1 \text{ N.mm}^{-2}$)

F síla nutná k porušení zlomku trámečku v MPa



Obrázek 14

Lis na měření pevnosti v tlaku

3.3. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová analýza je analytická metoda, jenž se používá pro stanovení mineralogického složení látek, které mají krystalický charakter. Metoda spočívá v dopadu rentgenového záření na krystal. Díky dokola se opakující krystalové struktuře dochází k rozptylu záření a následné interferenci, neboli difrakci. V práškovém vzorku jsou jednotlivé krystality orientovány náhodně. Vzhledem k jejich nekonečnému počtu ve vzorku jsou vždy orientovány tak, že jejich soubor rovin (hkl) splňuje pro dopadající záření difrakční podmínku pro úhel θ z Braggovy rovnice:

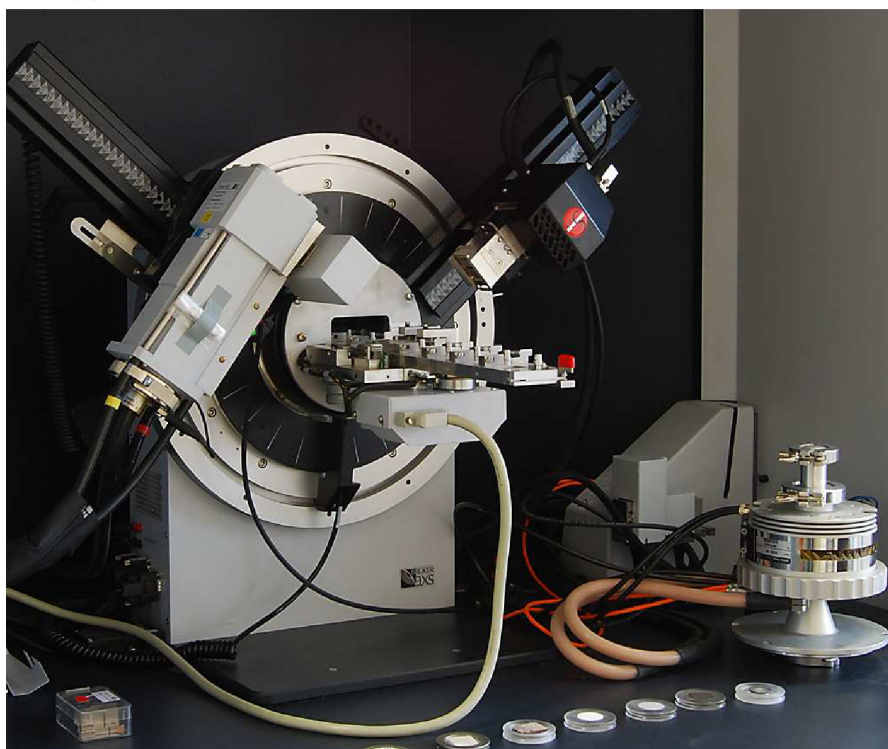
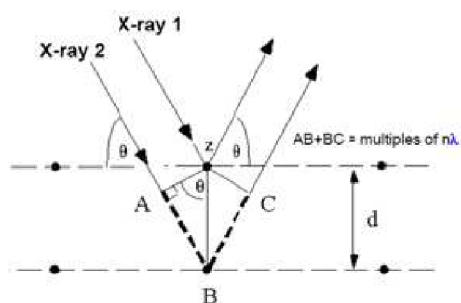
$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

λ vlnová délka rentgenového záření

n celé číslo

d_{hkl} vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu

θ úhel difrakce rentgenového záření



Obrázek 15
Rentgenový difraktometr firmy Bruker SMART APEX2

3.4. Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza je především metodou pro určení termické stability materiálu a stanovení frakcí těkavých podílů na základě sledování úbytku hmotnosti vzorku při jeho ohřevu. Úbytek hmotnosti vzorku je sledován v závislosti na teplotě nebo času. Měření se provádí v inertní nebo oxidační atmosféře. Pokud se složení vzorku nemění, je závislostí vodorovná přímka. Jakmile ve vzorku dojde k procesu spojeném s úbytkem hmoty (dekarbonatace, dehydratace apod.) projeví se to na termogravimetrické křivce úbytkem hmotnosti jako sestupný schod. Teploty, při kterých se tyto změny dějí, souvisí se složením, velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti.^{xi}

3.5. Diferenční termická analýza (DTA)

Diferenční termická analýza patří mezi termické metody, které jsou založeny na sledování účinku dodávaného nebo odebíraného tepla na vlastnosti vzorku. DTA měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávacím materiálem jako funkcí teploty při zahřívání nebo ochlazování materiálu. Teplota srovnávacího materiálu se mění lineárně a odpovídá teplotě pece. Křivka DTA nebo také termogram zkoušeného vzorku je funkcí tepelného toku v závislosti na teplotě. Maxima odpovídají exotermickým a minima endotermickým dějům. Plocha píku odpovídá reakčnímu teplu. Tmax nebo Tmin jsou pro zkoumanou látku za daných podmínek charakteristické.^{xii}

3.6. Infračervená spektrometrie (FT-IR)

Infračervená spektrometrie patří do skupiny nedestruktivních metod. Je určena především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, ale také pro stanovení anorganických látek. Technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem, ve kterém dochází ke změně rotačně-vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu. Infračerveným zářením rozumíme elektromagnetické záření v oblasti vlnových délek 0,8–1000 μm . Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast 4000–200 cm^{-1} .²¹



Obrázek 16

Uspořádání termické analýzy (zleva monitor, IR- analyzátor Thermo Nicolet iS10, TG-DTA TA Instruments SDT Q600, propojené vyhřívanou kapilárou)

3.7. Měření roztažnosti a smršťování

Podstatou zkoušky je měření podélné deformace v ose trámečku v různých časových intervalech po dobu tvrdnutí vzorku. Pokud se délka trámečku zmenšuje, jde o smršťování, pokud se délka zvětšuje, jde o roztažnost. Počáteční délka je změřena při odformování tělesa. Vlastní měření se provádí na trámečcích o rozměru 40x40x160 mm se zabudovanými měřicími kontakty v podélné ose trámečku. Tato zkouška byla prováděna měřením digitální šuplerou. Lze ji také provádět na Graf-Kaufmanově přístroji, kdy je změna délky trámečku odečítána na dilatometru.



Obrázek 17
Graf-Kaufmanův přístroj

4. Výsledky a diskuze

Takto kapitola popisuje použité suroviny, jejich chemické i fyzikální složení, rovněž se věnuje provedeným experimentům a zhodnocení dosažených výsledků.

4.1. Použité suroviny

- Hlína D, vzorek přírodní hlíny s vyšším obsahem jílového podílu + pojivo cihlářská hlína
- Hlína H, vzorek přírodní hlíny s vyšším obsahem jílového podílu + pojivo cihlářská hlína
- Hlína J, vzorek přírodní hlíny s vyšším obsahem jílového podílu + pojivo cihlářská hlína
- Hlinitanový cement Secar 51
- Pálené vápno – CaO (CL 90 vápenka Vitošov)
- Anhydrit I – připravený z energosádrovce z Opatovic vpálením (60 min při $t = 1100^{\circ}\text{C}$, nástup 10°C min.)
- Destilovaná voda

4.2. Výsledky analýz vstupních surovin

Tato kapitola shrnuje výsledky analýz vstupních surovin metodami, jenž jsou popsány výše. Provedeny byly RTG difrakční analýza, TG-DTA analýza a FT-IR analýza.

4.2.1. RTG Prášková difrakce

U použitých surovin, byla také provedena analýza na RTG difraktometru za účelem zjištění obsahu jednotlivých fází. Bylo vyhodnoceno také jejich orientační přibližné zastoupení v testovaných surovinách a to ve škále:

- (+++) - fáze tvoří majoritní složku
- (++) - fáze přítomna ve značném množství
- (+) - fáze přítomna v malém množství
- (?) - přítomnost fáze neprokazatelná
- (-) - fáze není přítomna

Tabulka 1

Přibližné zastoupení hlavních fází v hlinitanovém cementu Secar 51

	hlinitanový cement Secar 51
CA	+
Gehlenit	++
Fe,Mg fáze (obdoba C ₄ AF)	+

Tabulka 2

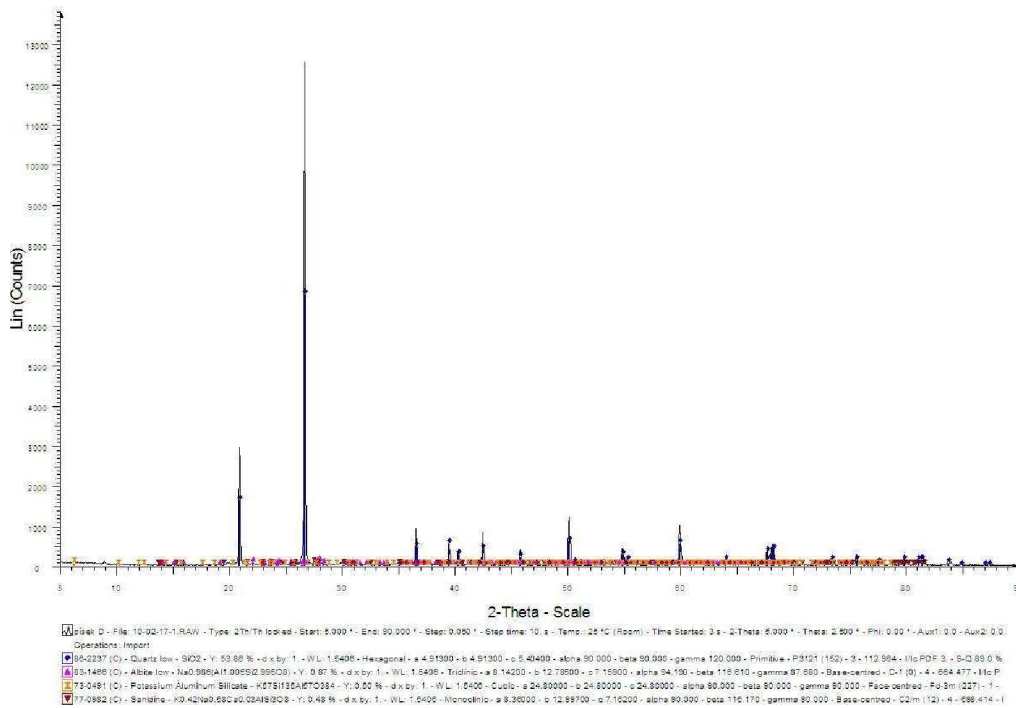
Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích hlín

	D	H	J
SiO ₂	+++	+++	+++
Albit	+	++	+
Labradorit	-	-	++
KAlSi ₃ O ₈	++	-	+
Sanidin	++	++	++

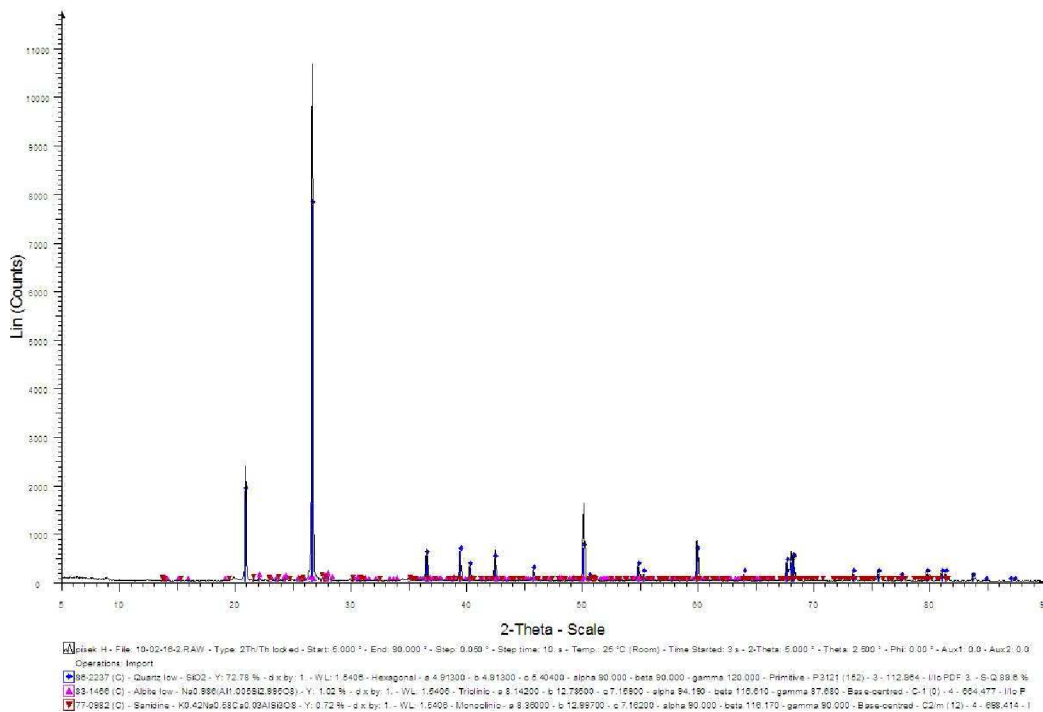
Hlinitanový cement obsahuje standardní fáze jako je monokalciium aluminát, gehlenit a fáze podobná C₄AF s obsahem Mg, Fe a to v obvyklém množství C₄AF s obsahem Mg, Fe.

Ve všech hlínách je majoritní složkou křemen, dále jsou obsaženy živce a jílové minerály.

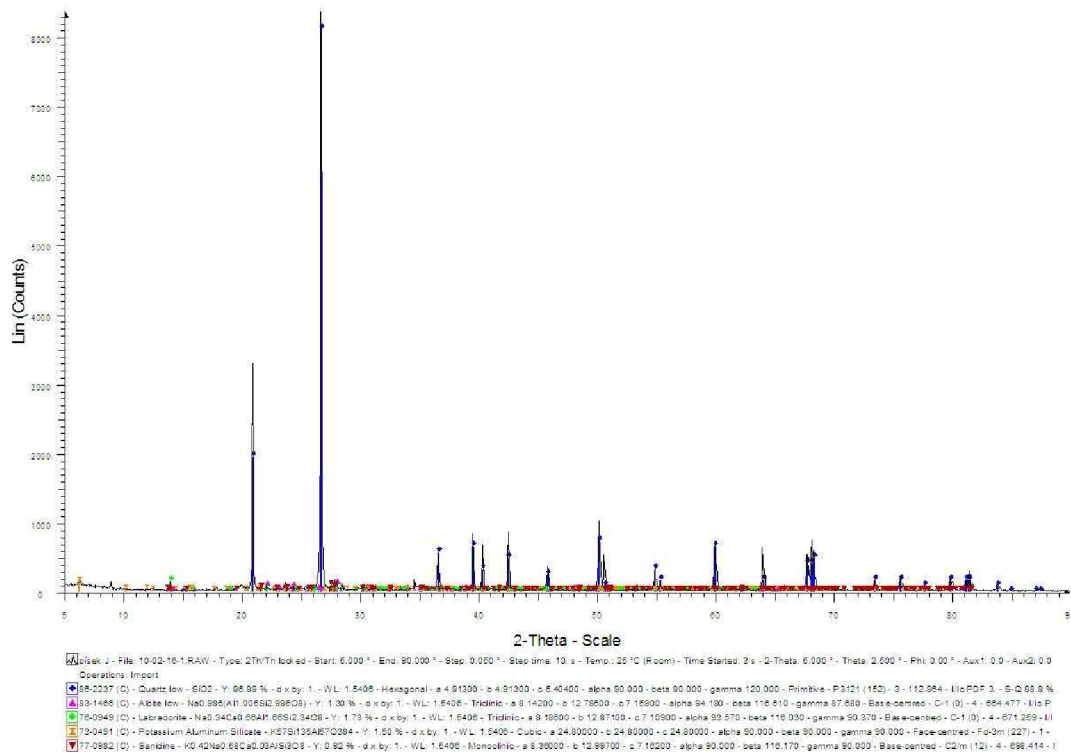
Záznamy z difraktografických měření jsou uvedeny na obrázcích 18-21.



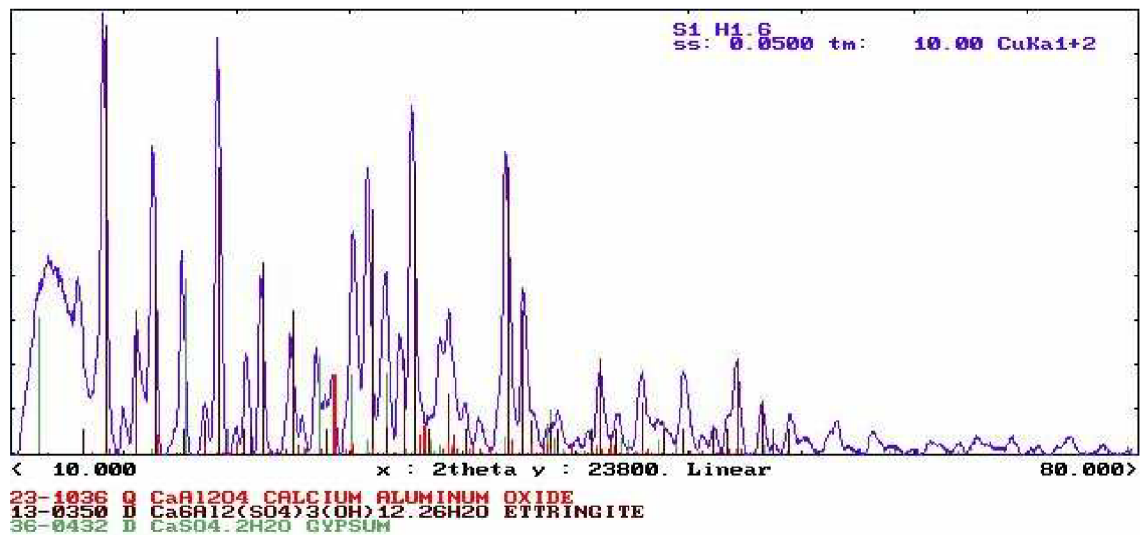
Obrázek 18
Difraktogram hlíny D



Obrázek 19
Difraktogram hlíny H

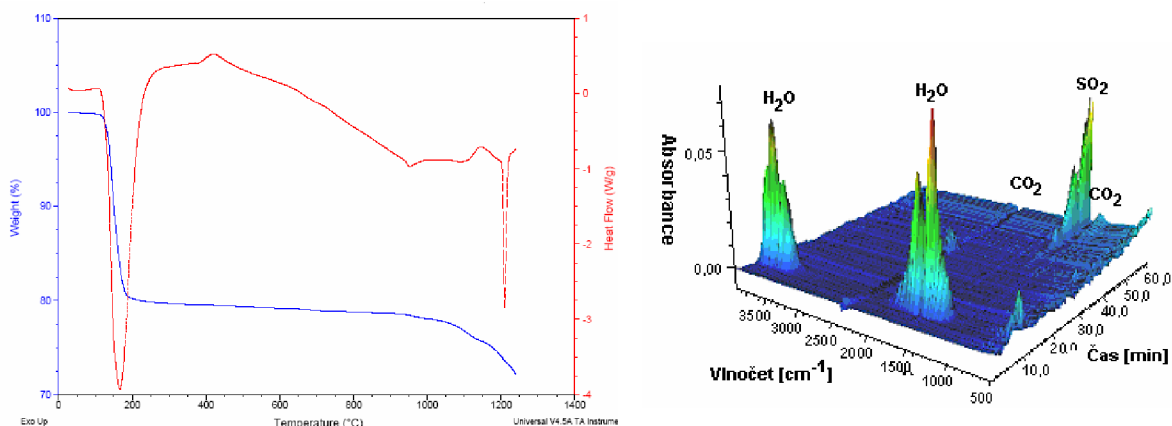


Obrázek 20
Difraktogram hlíny J



Obrázek 21
Difraktogram cementu Secar 51

4.2.1. TG-DTA analýza



Obrázek 22

TG-DTA energosádrovce

Vzorek energosádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) z elektrárny Opatovice začíná ztrácet vázanou vodu kolem $105\text{ }^\circ\text{C}$ a přechází na hemihydrát ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) a při dalším zvyšování teploty přecházejí na anhydrit III. Na EGA lze pozorovat již od $100\text{ }^\circ\text{C}$ velké množství vodní páry. Hmotnostní ztráta činila 20 %. Dále je ze záznamu patrný rozklad zbytku kalcitu (endoterm kolem $900\text{ }^\circ\text{C}$). Tento jev je doprovázen uvolněním CO_2 (EGA). Při stoupající teplotě se pozvolna anhydrit II mění na anhydrit I ($1200\text{ }^\circ\text{C}$). Při teplotě nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ indikujeme rozklad CaSO_4 na CaO a SO_2 . Oxid siřičitý pak ve vzorku stále stoupá.

4.3. Příprava expanzní směsi

Expanzní, neboli ettringitová směs byla přidávána do směsí z důvodu potlačení smrštění při tuhnutí a schnutí hliněných vzorků. Na všechny testy byla připravena jedna směs pro vznik ettringtu a ta byla vždy dávkována v množství 1%, 3%, 5%, 7% a 10% hmotnostních procent k jednotlivým testovaným hlínám. Procenta jednotlivých složek směsi byly určeny stechiometrickým výpočtem.

Složení expanzní směsi (%hmot) bylo následující:

- Hlinitanový cement Secar 51 – 23,3%
- Anhydrit I – 66,2%
- Pálené vápno CL 90 – 16,5%

Látky byly vždy smíchány v daném poměru a poté za sucha homogenizovány po dobu zhruba pěti minut. Pak bylo míchání ukončeno a směs uschována na další použití.

4.4 Příprava vzorků

Na přípravu vzorků bylo vždy naváženo od každé ze tří hlín pětkrát 1500 g hlíny, dané procentuální množství expanzní směsi a voda. Směs byla homogenizována mícháním, a poté umístěna do ocelových forem, kde byla ponechána na vzduchu při laboratorní teplotě dokud nedošlo k vytvrzení vzorků. Poté byly vzorky vyjmuty a změřeny.

Tabulka 3

Složení směsí pro přípravu vzorků

	Hlína D			Hlína H			Hlína J		
	hlína [g]	Exp. směs[g]	voda [ml]	hlína [g]	Exp. směs[g]	voda [ml]	hlína [g]	Exp. směs[g]	voda [ml]
0%	1500	0	202	1500	0	203	1500	0	202
1%	1500	15	195	1500	15	200	1500	15	210
3%	1500	45	200	1500	45	201	1500	45	220
5%	1500	75	202	1500	75	195	1500	75	230
7%	1500	105	220	1500	105	188	1500	105	220
10%	1500	150	250	1500	150	200	1500	150	240



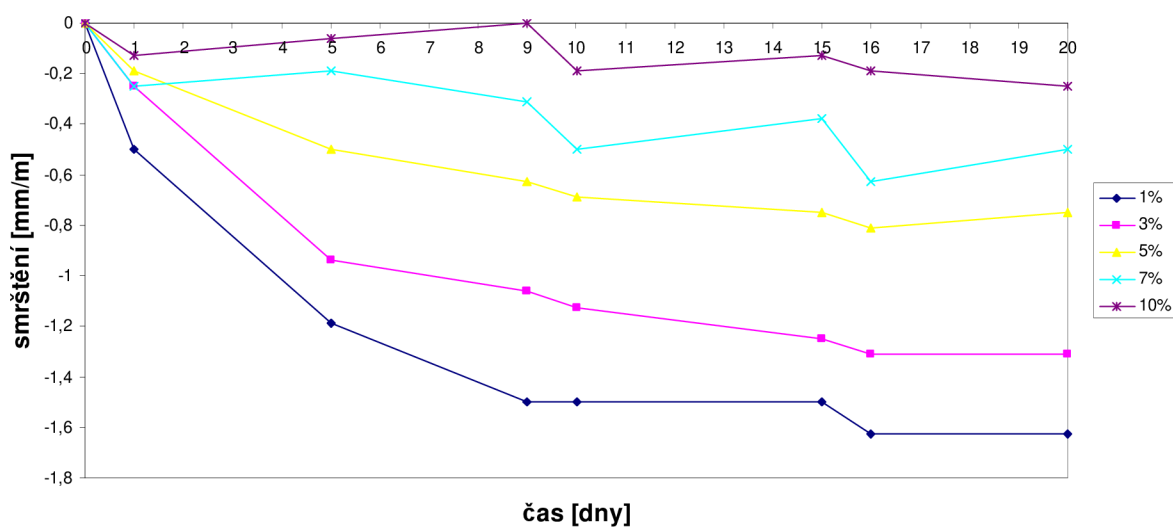
Obrázek 23
Míchačka

4.5. Testy na vzorcích s obsahem expanzní směsi

Následující kapitoly popisují experimenty s hliněnými trámečky s přidavkem ettringitové směsi.

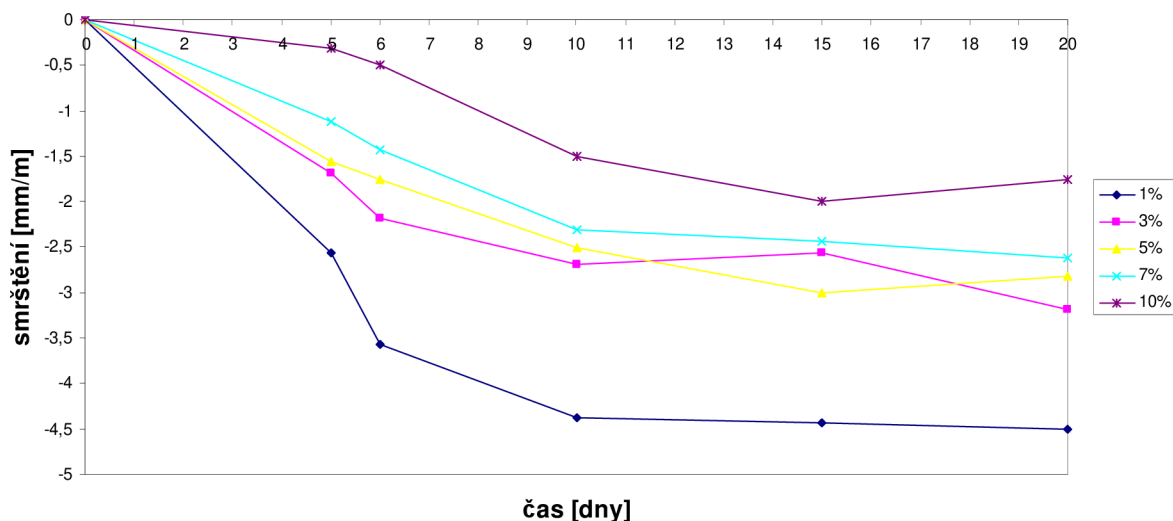
Bylo připraveno patnáct směsí a od každé tři vzorky. Vždy jeden ze tří byl připraven s kontakty a byl nadále měřen v závislosti na čase, pro sestrojení charakteristiky smrštění. Další dva byly vždy použity pro testování vlastností při tlaku a za ohybu.

4.5.1. Měření smrštění vzorků v závislosti na čase



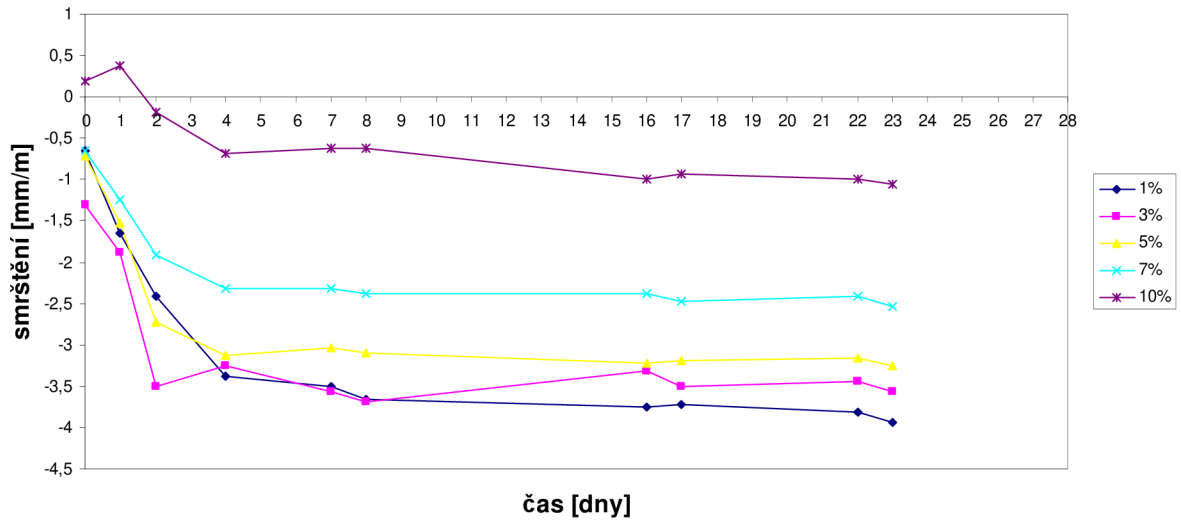
Obrázek 24

Závislost smrštění vzorků na čase – Hlína D



Obrázek 25

Závislost smrštění vzorků na čase – Hlína H



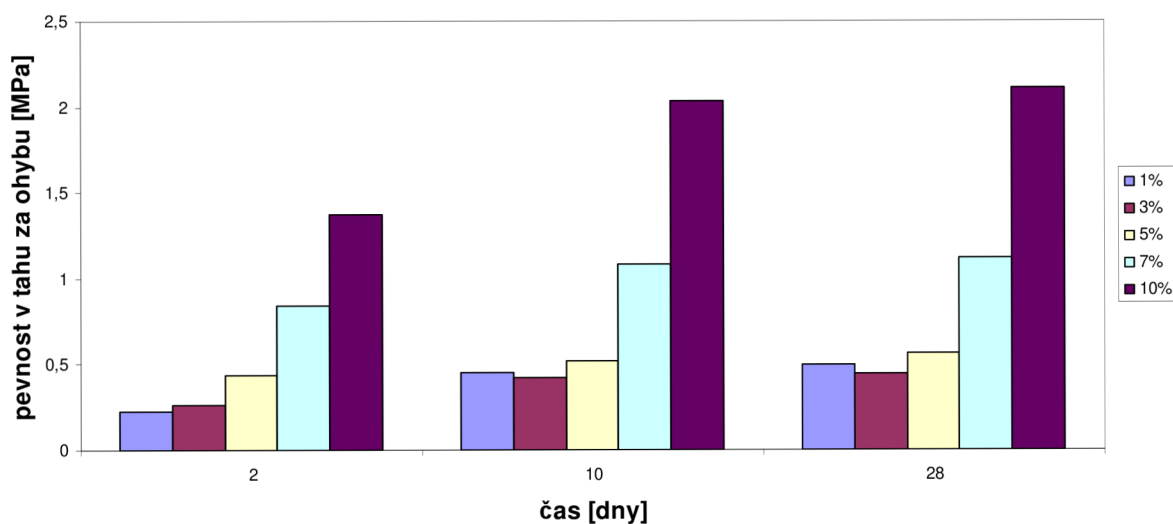
Obrázek 26
Závislost smrštění vzorků na čase – Hlína J

Vyhodnocení

Naměřené hodnoty potvrzují předpokládanou teorii, že čím větší přídavek expanzní směsi je do systému vnesen, tím více je potlačeno smrštění při tuhnutí a schnutí hliněné omítky.

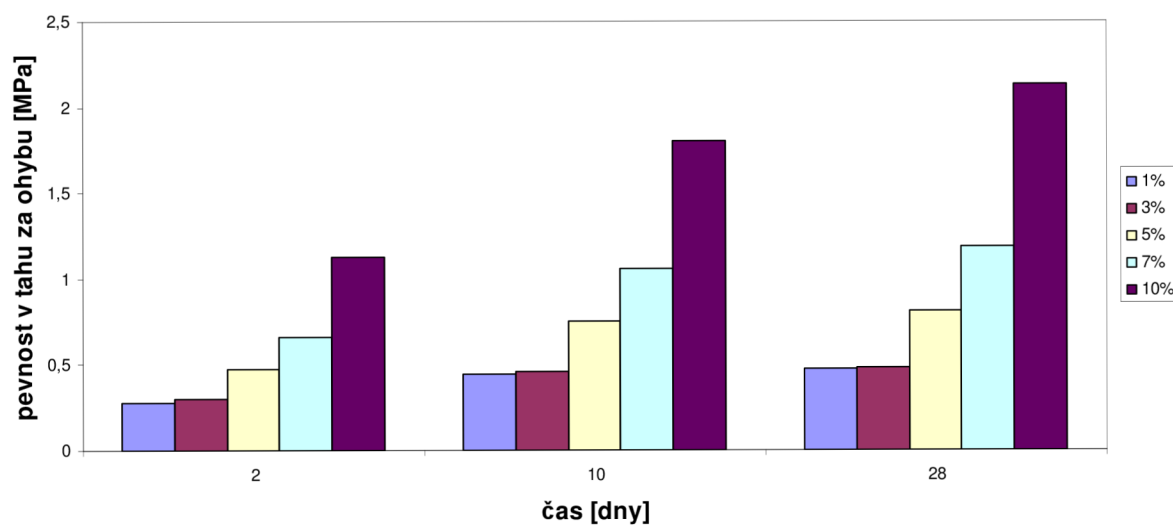
4.5.2 Pevnostní charakteristiky

Všechny připravené vzorky byly mechanicky testovány. Byla měřena pevnost v tahu za ohybu a v tlaku. Jejich vývoj byl sledován v časové závislosti. Zjištěné hodnoty jsou graficky zpracovány na obrázcích 23-30.



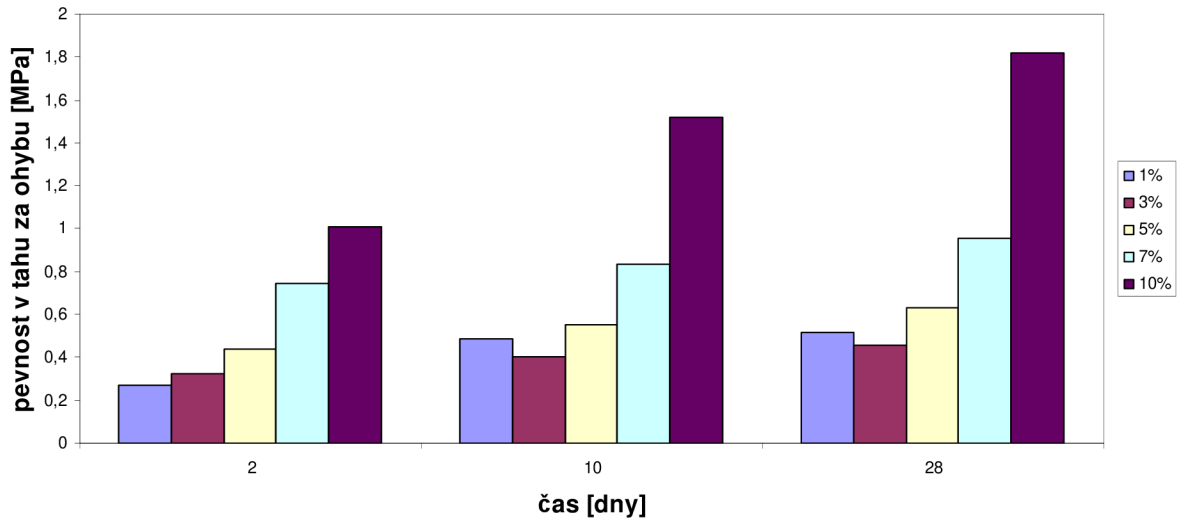
Obrázek 27

Závislost pevnosti v tahu za ohybu vzorků D na procentuálním obsahu expanzní směsi a čase



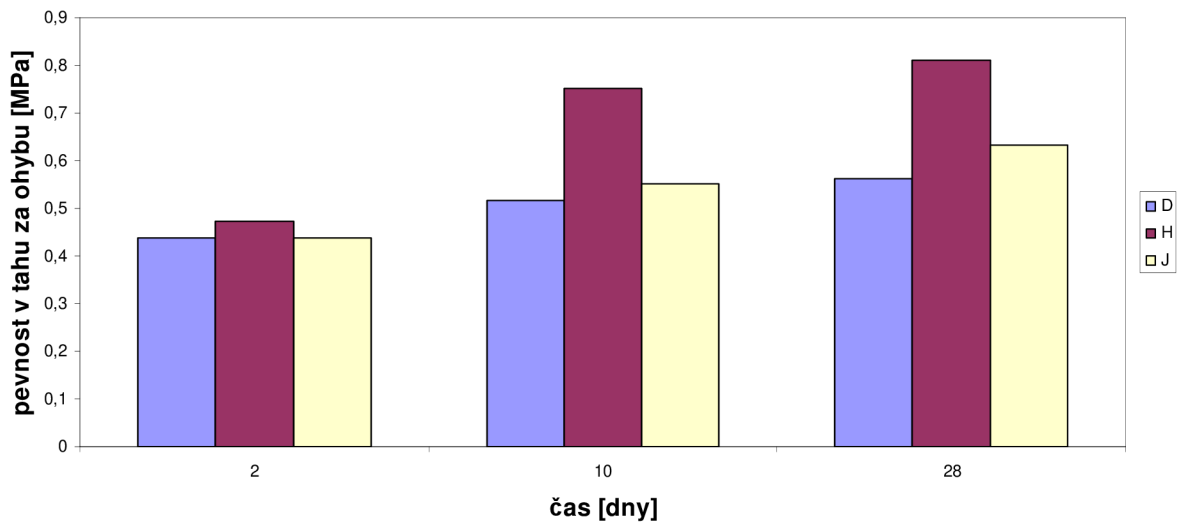
Obrázek 28

Závislost pevnosti v tahu za ohybu vzorků H na procentuálním obsahu expanzní směsi a čase



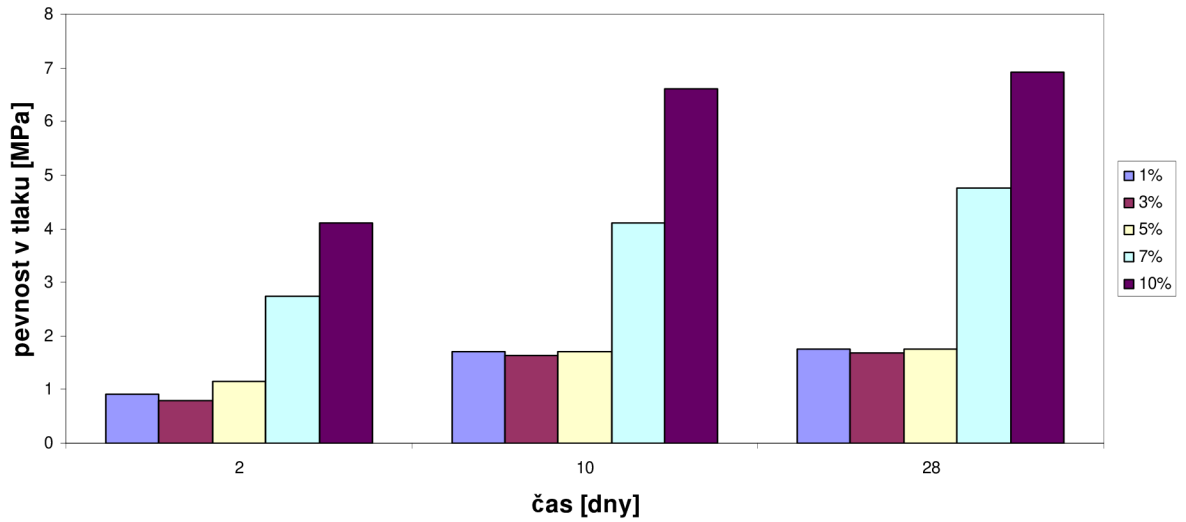
Obrázek 29

Závislost pevnosti v tahu za ohybu vzorků J na procentuálním obsahu expanzní směsi a čase



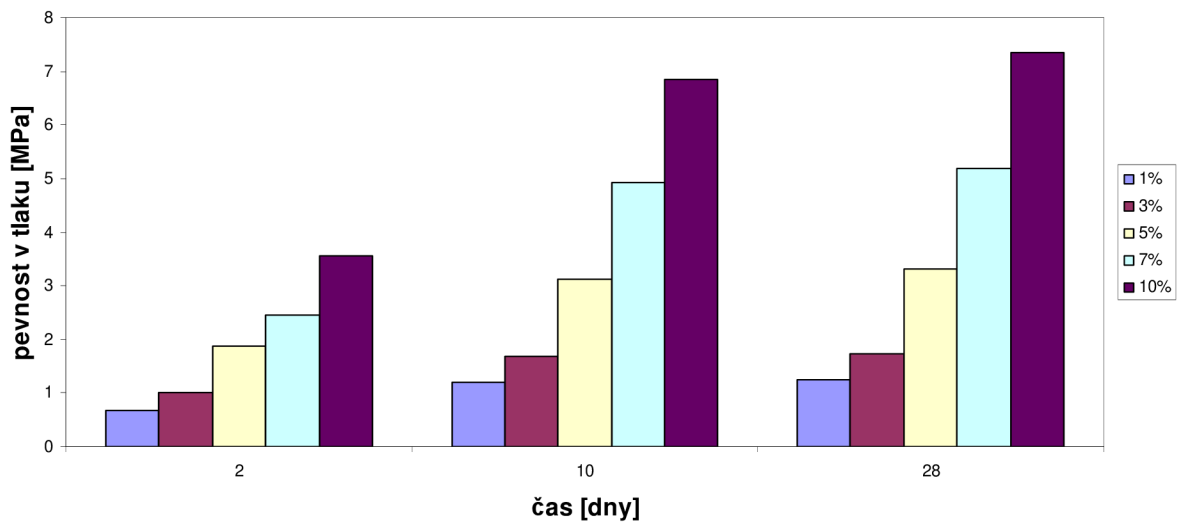
Obrázek 30

Porovnání pevností v tahu za ohybu u vzorků s přidavkem expanzní směsi 5% v závislosti na čase



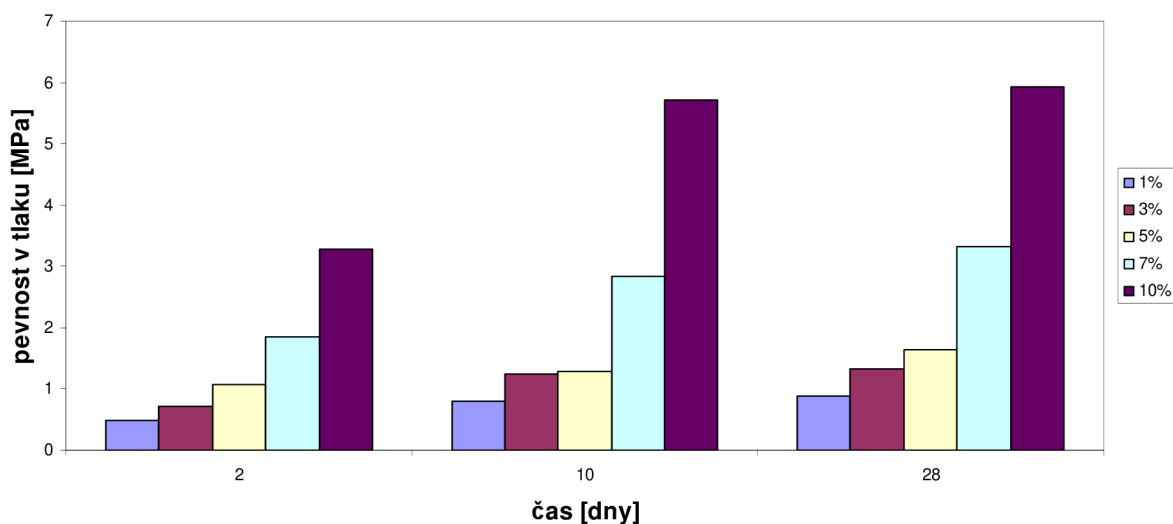
Obrázek 31

Závislost pevnosti v tlaku vzorků D na procentuálním obsahu expanzní směsi a čase



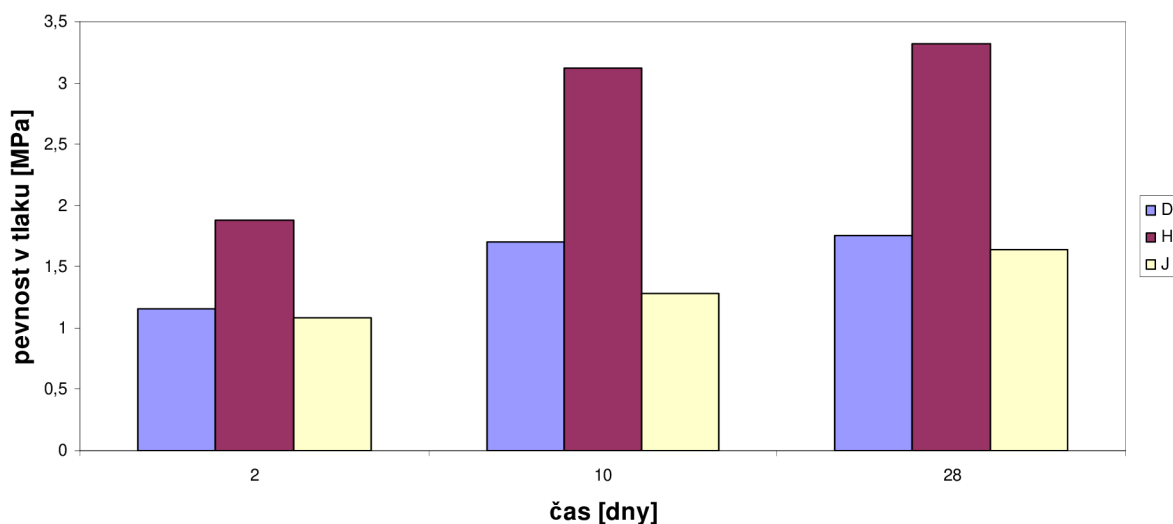
Obrázek 32

Závislost pevnosti v tlaku vzorků J na procentuálním obsahu expanzní směsi a čase



Obrázek 33

Závislost pevnosti v tlaku vzorků H na procentuálním obsahu expanzní směsi a čase



Obrázek 34

Porovnání pevností v tlaku u vzorků s přidávkem expanzní směsi 5% v závislosti na čase

Vyhodnocení

U všech testovaných vzorků, platí závislost, že čím větší množství expanzní složky je do systému přidáno, tím větších pevností je dosaženo, a to v tlaku i v tahu za ohybu. Co do složení testovaných vzorků vykazuje nejlepší pevnostní charakteristiky hlína H, která obsahuje nejvíce křemene. Celkově lze říci že hlavním nositelem pevnosti v těchto systémech je ettringit a křemen obsažený ve hlínách, který hraje roli kameniva.

5. Závěr

Experimenty na vzorcích hlín pro hliněné omítky prokázaly, že jejich vlastnosti (především nežádoucí smrštění) lze výrazně ovlivnit přidavky expanzní směsi. Protože je v těchto hliněných systémech optimální pH pro syntézu ettringitu, je možné růstem jeho krystalů, které jsou objemné, potlačovat smrštění při tuhnutí a vysychání hliněných omítek.

Nejmenší smrštění bylo pozorováno u vzorků, do nichž bylo přidáno deset až sedm hmotnostních procent expanzní směsi. Smrštění zpočátku mělo rychlý nárůst, který se s časem zmenšoval. Tento jev měl za následek obtížnější pronikání vody zevnitř vzorků na povrch.

Celkově lze říci, že přidavek expanzní směsi se výrazně snižuje smrštění u všech testovaných hlín, a to i v nízkých přídavicích. Při přídávku nad 5% se dá předpokládat, že po delší době dojde ještě k mírné expanzi.

Z ekonomického i praktického hlediska se pro použití v praxi nejvíce hodí 5 % přídavek expanzní směsi v kombinaci s hlínou D, kdy po 28 dnech nabírá ještě na objemu a maximální hodnota smrštění je pod 1 mm/m.

Z hlediska pevnostních charakteristik platí přímá úměra, že čím více je expanzní směsi do systému přidáno, tím větších pevností v tlaku i v tahu za ohybu je dosaženo. To je způsobeno množstvím vzniklého ettringitu, který v systému vzniká ze složek přidané expanzní směsi. Dalším faktorem ovlivňujícím pevnosti je množství obsaženého křemene v hlínách, který zde vystupuje v roli kameniva.

Celkově lze konstatovat, že byl experimentálně prokázán pozitivní účinek přídávku expanzní směsi pro tvorbu ettringitu na smrštění hliněných omítkových systémů. Při optimálním nastavení podmínek a použitých hlín bude možné smrštění při aplikacích v širších vrstvách minimalizovat, nebo zcela potlačit.

6. Použitá literatura

-
- ⁱ KOVÁŘŮ , Věra. www.hlinenydum.cz [online]. [cit. 2009-10-27]. Dostupné z WWW: <<http://www.hlinenydum.cz/historie.html>>.
- ⁱⁱ [Http://www.claygar.cz/](http://www.claygar.cz/) [online]. [2004] [cit. 2009-10-27]. Dostupný z WWW: <<http://www.claygar.cz/cz/hlinene-nepalene-cihly>>.
- ⁱⁱⁱ KOVÁŘŮ , Věra. www.hlinenydum.cz [online]. [cit. 2009-10-27]. Dostupné z WWW: <<http://www.hlinenydum.cz/suroviny.html>>.
- ^{iv} [Www.hlinenydum.cz](http://www.hlinenydum.cz) [online]. [cit. 2010-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://hlinenydum.cz/technologie.html>>.
- ^v [Www.hlinenydum.cz](http://www.hlinenydum.cz) [online]. [cit. 2010-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://hlinenydum.cz/vlastnosti.html>>.
- ^{vi} [Www.hlinenydum.cz](http://www.hlinenydum.cz) [online]. [cit. 2010-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://hlinenydum.cz/sortiment.html>>.
- ^{vii} [Http://www.claygar.cz/](http://www.claygar.cz/) [online]. [2004] [cit. 2009-10-27]. Dostupný z WWW: <<http://www.claygar.cz/cz/hlinene-omitky>>.
- ^{viii} [Www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org) [online]. [cit. 2010-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Etringite>>.
- ^{ix} [Www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org) [online]. [cit. 2010-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://de.wikipedia.org/wiki/Etringit>>.
- ^x ČSN 72 2117: 1970. *Stanovení pevnosti cementu*. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci měření, 1970, p. 1-7
- ^{xi} Klouda P.: *Moderní analytické metody*, druhé upravené doplněné vydání, Ostrava 2003, ISBN 80-86369-07-2, p. 84–89, 128
- ^{xii} Jarůšek J.: *Metody zkoumání polymerů*, 1. vyd. Pardubice: VŠCHT 1984, p. 105, ISBN 80-85113-01-5