

БЕЗАВТОКЛАВНЫЙ СИЛИКАТНЫЙ КИРПИЧ

*Докт. хим. наук, проф. ЯГЛОВ В. Н.,
доктора техн. наук, профессора КОВАЛЕВ Я. Н., РОМАНИУК В. Н.,
канд. техн. наук, доц. БУРАК Г. А.*

Белорусский национальный технический университет

E-mail: kov-nata@mail.ru

Предложена технология получения кирпича на основе известково-кремнеземистых смесей, в которой химические взаимодействия практически полностью реализуются в дисперсном состоянии на стадии приготовления вяжущего контактного твердения и сырьевой смеси в целом, а роль операции формования (прессования) принципиально изменяется, так как при этом происходит перевод дисперсной системы в камневидное тело, что фиксируется его полной водостойкостью при контакте с водой сразу после прессования. Теоретической основой разработанной технологии является способность силикатных дисперсных веществ (гидросиликатов кальция) переходить в нестабильное состояние, образовывать камнеподобное водостойкое тело в момент приложения механической нагрузки при формовании. Особенность предлагаемого способа – исключение из процесса получения силикатного кирпича дополнительных операций автоклавирования изделий.

Синтетические гидросиликаты кальция в отличие от природных более однородны по составу и строению, содержат меньше примесей, характеризуются дисперсным составом и в связи с указанными преимуществами имеют более широкое практическое применение. Контактно-конденсационные вяжущие позволяют в широких пределах варьировать свойства продуктов на их основе и тем самым обеспечивать максимальное соответствие требованиям для конкретного направления использования. Сырьевые базы для получения синтетических силикатов гидросиликатов кальция практически не ограничены, поскольку кальцийкремнийсодержащие вещества присутствуют как в разнообразных техногенных отходах, так и в природных соединениях. Поэтому все более актуальной становится проблема получения гидросиликатов кальция, обладающих контактнo-конденсационной способностью к структурообразованию. Этот переход рассматривается как зависимый прежде всего от степени упорядочения расположения частиц вещества, которая и определяет уровень его нестабильности.

Ключевые слова: безавтоклавный силикатный кирпич, энергозатраты, известково-кремнеземистая смесь.

Табл. 3. Библиогр.: 18 назв.

NON-AUTOCLAVE SILICATE BRICK

YAGLOV V. N., KOVALEV Ya. N., ROMANIUK V. N., BURAK G. A.

Belarusian National Technical University

The paper proposes a technology for obtaining bricks on the basis of lime-silica mixtures where chemical interactions are practically completely realized in dispersive state at the stage of preparation of binding contact maturing and raw mixture as a whole. The role of forming operation (moulding) is changed in principle because in this case conversion of dispersive system into a rock-like solid occurs and due to this the solid obtains complete water-resistance in contact with water immediately after forming operation. Theoretical basis for the developed technology is capability of silicate dispersive substances (hydrated calcium silicate) to transit in non-stable state, to form a rock-like water-resistant solid in the moment of mechanical load application during forming process. Specific feature of the proposed method is an exclusion of additional operations for autoclaving of products from the process of obtaining a silicate brick.

Synthetic hydrated calcium silicate in contrast to natural ones are more uniform in composition and structure, they contain less impurities and they are characterized by dispersive composition and due to the mentioned advantages they find wider practical application. Contact-condensation binders permit to manipulate product properties on their basis and ensure maximum correspondence to the requirements of the concrete application. Raw material sources for obtaining synthetic hydrated calcium silicates are practically un-limited because calcium-silicon containing substances are found as in various technogenic wastes so in natural compounds as well. So the problem for obtaining hydrated calcium silicates having contact-condensation ability for structure formation becomes more and more actual one. This transition is considered as dependent principally on arrangement rate of substance particles which determined the level of its instability.

Keywords: non-autoclave silicate brick, energy consumption, lime-silica mixture.

Tab. 3. Ref.: 18 titles.

По существующей в настоящее время автоклавной технологии [1] для получения искусственного камня вначале готовят известково-песчаные смеси, в том числе осуществляют сухой помол извести с частью песка, выдерживают смеси в силосах, формуют изделия, а затем проводят их автоклавную обработку. Эта технология, как и любое химическое производство, предполагает качественное изменение исходных веществ за счет процессов химического взаимодействия в стесненных условиях отформованного изделия при автоклавировании.

В предложенной технологии получения кирпича на основе известково-кремнеземистых смесей [2–5] химические взаимодействия практически полностью реализуются в дисперсном состоянии на стадии приготовления вяжущего контактного твердения и сырьевой смеси в целом, а роль операции формования (прессования) принципиально изменяется, так как при этом происходит перевод дисперсной системы в камневидное тело, что фиксируется его полной водостойкостью при контакте с водой сразу после прессования. Этого, как известно, не происходит в традиционной технологии силикатного кирпича, когда прессованием достигается только придание формы, но не водостойкости изделию (последнее возможно лишь при создании условий, обеспечивающих протекание химических процессов с образованием вяжущего гидросиликатного состава). В принципиальной технологической схеме производства эффективного силикатного безавтоклавного кирпича наиболее ответственными технологическими переделами являются операции, обеспечивающие приготовление вяжущего, подготовку заполнителя и формование изделий. Не менее важны операции по подготовке «активных» заполнителей. При получении бетонов контактного твердения (такими, по существу, и являются смеси для эффективного силикатного кирпича) эти заполнители должны представлять собой либо вещества аморфной или нестабильной кристаллической структуры, либо кристаллические вещества, но покрытые слоями аморфизованных силикатов, что активизирует силы сцепления между заполнителем и вяжущим той же структуры.

При использовании заполнителя, представленного веществом стабильной кристалличе-

ской структуры (например, кварцевого песка), целесообразна его частичная «активизация» совместной гидратацией в дисперсном виде с вяжущим. Существует несколько технологических вариантов подготовки заполнителя. Так, один из них предопределяет выделение операций по подготовке заполнителя в отдельную технологическую цепочку, состоящую из помола кварцевого песка с частью извести и последующей тепловлажностной обработки, что обеспечивает образование на поверхности кварцевых зерен слоя слабо закристаллизованных гидросиликатов кальция. Согласно другому варианту производится совместный мокрый помол компонентов вяжущего, на заключительной стадии которого вводится заполнитель. Затем полученный шликер подвергается тепловлажностной обработке. Гидратные продукты взаимодействия извести с кремнеземистым компонентом представляют собой вяжущее контактного твердения, а непрореагировавший кремнеземистый компонент – заполнитель [5].

Технологические особенности стадии формования связаны, прежде всего, с обеспечением необходимых параметров прессования. Экспериментальные работы, проведенные в промышленных условиях, показали, что для уплотнения силикатных сырьевых смесей необходимо выполнение ряда специальных требований, обусловленных повышенной дисперсностью смесей, значительным воздухововлечением и низкой насыпной плотностью. Использование прессов различной конструкции позволило выявить рациональные режимы прессования [6].

Результаты испытаний (табл. 1–3) показали, что нагрузки уплотнения в исследуемом диапазоне давлений определяют прочность и среднюю плотность камня. При этом одностороннее действие давления не обеспечивает равномерности этих показателей по высоте изделия. На характер уплотнения существенное влияние оказывает насыпная плотность смеси. Так, на прессе «Крупп-интертехник» уплотняющая нагрузка определяется высотой засыпки матрицы. При прессовании «на ложок» максимально возможная высота засыпки – 237 мм, что обеспечивает в зависимости от гранулометрии смеси давление 8–22 МПа. При прессовании более тяжелых смесей для автоклавного кирпича это давление возрастает более чем вдвое. Получе-

ние качественного кирпича на прессах одностороннего действия связано с определенными трудностями. Изделия характеризуются значительной недопрессовкой с явно выраженными зонами, отражающими распределение давления по высоте. Избежать этого можно повышением удельного давления прессования. Однако эффективнее использовать прессы, обеспечивающие двустороннее многоступенчатое уплотнение (табл. 3).

Формование кирпича на прессе СМ-1085 позволяет варьировать значение удельного давления, водосодержание смеси и продолжительность цикла прессования (табл. 2, 3). Полученные зависимости показывают, что реальными давлениями можно считать 20 и 40 МПа, которые позволяют получить кирпич с пределом прочности на сжатие сразу после формования до 15,3 МПа и при пределе прочности при изгибе до 2,7 МПа.

Таблица 1

Физико-механические характеристики кирпича, полученного на прессе ПД-476 [6]

Номер состава	Соотношение компонентов при получении смеси, %	Формовочная влажность, %	Давление прессования, МПа	Средняя плотность, кг/м ³		Прочность, МПа, на сжатие/при изгибе после				
				после прессования	в сухом состоянии	прессования	4 ч кипячения	4 ч сушки	28 сут. хранения	
									на воздухе	в воде
1	Известь воздушная – 25; песок кварцевый – 75	18,0	20	1520	1320	4,8/0,3	5,4/0,5	7,6/0,8	9,3/1,1	6,7/0,5
			40	1660	1450	6,2/0,5	7,0/0,7	9,3/1,3	11,2/1,4	8,8/0,8
2	Известь воздушная – 25; опока – 40; песок кварцевый – 75	19,5	20	1220	1020	5,3/0,3	6,2/0,4	7,8/0,7	10,0/1,0	7,1/0,7
			40	1610	1350	8,4/0,4	8,8/0,4	13,1/0,8	15,5/1,7	12,0/0,8
			40*	1330	1150	7,6/0,3	8,2/0,4	11,6/0,8	13,6/1,4	10,2/0,8
3	Известь воздушная – 25; опока – 40; песок кварцевый – 75; асбест – 3	22,5	20	1480	1240	5,5/0,7	6,0/0,6	8,3/1,4	9,0/1,5	7,2/0,8
			40	1570	1320	8,7/1,5	9,0/1,0	13,7/1,8	14,8/2,0	9,2/1,3
			40*	1300	1110	7,6/1,1	8,2/0,9	11,8/1,7	14,0/2,0	8,7/0,9

* Кирпич восьмипустотный.

Таблица 2

Физико-механические характеристики кирпича, полученного на прессе «Крупн-интертехник» [6]

Номер состава (по табл. 1)	Формовочная влажность, %	Давление прессования, МПа	Средняя плотность, кг/м ³ , кирпича		Прочность, МПа, после прессования	
			уплотненного	неуплотненного	при изгибе	на сжатие
2	26,0	14	1300	980	0,2	2,1
2*	23,2	17	1380	1200	0,2	3,2
3	24,0	22	1340	1200	0,5	5,0
3*	22,5	20	1350	1120	0,4	4,8

Таблица 3

Физико-механические характеристики кирпича, полученного при давлении 4 МПа на прессе СМ-1085 [6]

Номер состава (по табл. 1)	Предел прочности, МПа, на сжатие/при изгибе после					Средняя плотность, кг/м ³ , в сухом состоянии
	прессования	4 ч кипячения	4 ч сушки	28 сут. хранения		
				на воздухе	в воде	
1	10,8/1,0	13,7/1,4	19,0/1,8	19,2/1,7	13,4/1,6	1450
2	9,5/0,9	12,0/1,1	15,2/1,4	14,0/1,8	10,8/1,3	1300
3	9,7/1,8	12,8/2,2	18,0/2,8	15,3/2,7	10,8/2,1	1350

Оптимальные значения влажности сырьевой смеси для получения максимальной прочности составляют 16–20 %, при этом использование смесей с меньшим содержанием влаги способствует заметному увеличению прочности при изгибе. Исследование влияния продолжительности цикла формования на прочность кирпича показывает, что максимальные значения прочности соответствуют длительности цикла формования в пределах 10 с. Это доказывает, что технические характеристики прессы СМ-1085 соответствуют требованиям, обеспечивающим получение эффективного безавтоклавного силикатного кирпича. В настоящее время существуют улучшенные модификации этого прессы, пригодные для рассматриваемой технологии [6].

Контактно-конденсационное твердение как явление перехода дисперсной системы в камнеподобное состояние характеризуется рядом особенностей, подчиняющихся общим закономерностям. Прежде всего, такое явление реализуется только в том случае, когда состояние структуры вещества характеризуется как нестабильное. Эта закономерность распространяется на силикатные вещества независимо от их природы и тех приемов, с помощью которых получено нестабильное состояние. По мере изменения состояния структуры силикатных веществ в направлении упорядочения (кристаллизации) закономерно уменьшается их контактно-конденсационная активность. Скорость развития процесса во времени для дисперсных гидратных систем зависит от плотности и химического состава вещества, прежде всего, его основности, которая определяет интенсивность процесса кристаллизации фаз. Результирующий количественный критерий конденсации – прочность образованного тела – зависит от числа единичных контактов, определяющегося степенью сближения макрочастиц. В отличие от гидратационно-конденсационного структурообразования прочность камня контактного твердения может достигать максимальных, теоретически свойственных данной системе значений непосредственно при сближении частиц. Например, дисперсный гидросиликат кальция способен формировать камень с прочностью на сжатие 360 МПа сразу после прессования при его полной водостойкости [7].

Для образования равнопрочного камня из безводных силикатов и их гидратов необходимо применять большие нагрузки уплотнения в связи с их более высокой плотностью по сравнению с гидратами, которым свойственна меньшая плотность за счет наличия в их составе цеолитной или кристаллизационной воды. Если дисперсная система представлена только гидратами нестабильной структуры, то конденсация макрочастиц в водостойкое тело происходит только за счет физического взаимодействия между ними, направленного на упорядочение структуры вещества. При наличии в дисперсной системе водных и безводных нестабильных фаз и воды возможен смешанный механизм структурообразования при сближении макрочастиц. Так, гидраты, не изменяя химического состава, образуют водостойкие точечные контакты, а частицы безводного вещества вначале формируют слабые точечные контакты, а по мере гидратации – фазовые контакты срастания, упрочняющие камень. Закономерным для контактно-конденсационных структур является их восстанавливаемость после разрушения при повторном сближении макрочастиц с возможным усилением структурных связей и контактов за счет увеличения воздействующей нагрузки. Это возможно до тех пор, пока вещество содержит достаточный для конденсации резерв фазы нестабильной структуры. Уровень воспроизводимости связывается с начальной степенью уплотнения: чем больше уплотняющая нагрузка, тем интенсивнее возрастает коэффициент водостойкости структур. При давлении до 200 МПа двух- и трехкратное восстановление после разрушения не приводит к потере контактно-конденсационных свойств. Контактно-конденсационное твердение происходит без воды затворения. Вода и аквакомплексы при введении их в систему облегчают текстурирование вещества под нагрузкой, выполняя технологические функции. Таким образом, механизм контактного твердения хотя бы по одному отличительному признаку не соответствует известным в технологии силикатов, в связи с чем вносит определенный вклад в развитие представлений о причинах возникновения структур твердения, уделяя особую роль в этом степени нестабильности физического состояния вещества [8].

С учетом значимости состояния структуры минерального вещества в процессах, обуславливающих его конденсацию в тела с различной жесткостью, связей, а также многозначности понятий о стабильности структуры силикатов целесообразно раскрыть эти понятия, пользуясь известными характеристиками.

В наиболее общей трактовке метастабильное состояние – относительно устойчивое состояние системы, из которого она может перейти в более устойчивое спонтанно или под действием внешних факторов [9]. Это состояние является возбужденным и может существовать длительное время, при переходе из него в стабильное состояние из системы выделяется энергия, например в виде электромагнитного излучения различной частоты. При этом мера метастабильности состояния характеризуется величиной $\tau = 1/A$, где A – полная вероятность перехода из данного состояния во все другие с меньшей энергией. Для предельного случая ($A = 0$) $\tau \rightarrow \infty$ – состояние является стабильным.

Стабильной считается наиболее устойчивая форма кристаллического соединения, т. е. имеющая самую низкую свободную энергию при данных температуре, давлении и других параметрах [10].

В термодинамике метастабильное состояние – состояние неустойчивого равновесия физической макроскопической системы в данных условиях. Известно, что в метастабильном состоянии при нормальных условиях находятся практически все высокотемпературные твердые растворы минералов клинкера, стекло, пресыщенный водный раствор, образующийся при гидратации цемента. Часто метастабильные фазы оказываются довольно устойчивыми в широком диапазоне температур и давлений. Принцип Больцмана связывает более низкую энтропию с более высокой степенью упорядоченности (стабильности): закон возрастания энтропии, по сути, есть закон возрастания неупорядоченности (метастабильности). Энтропия S связывается с числом состояний системы W соотношением $S = K_b \log W$ (где K_b – const Больцмана), из которого следует, что максимальная неупорядоченность системы пропорциональна максимальному числу ее состояний. Для систем, способных обмениваться с внешней средой энергией при заданной тем-

пературе, эта зависимость трансформируется в выражение

$$G = H - TS,$$

где G – свободная энергия; H – энтальпия; T – абсолютная температура, К.

Отметим, что как классическая термодинамика, так и термодинамическая теория устойчивости [11] используют интересующие нас понятия безотносительно к образованию водостойкого искусственного камня из дисперсного вещества нестабильной структуры. В физической геохимии известна трактовка [11], согласно которой метастабильной считается такая форма состояния вещества, которая сосуществует при одних и тех же условиях со стабильной, не переходя самопроизвольно в стабильную бесконечно долгое время. Если такая форма изменяется с заметной скоростью, то она называется нестабильной или лабильной.

Энергетические взаимоотношения между стабильной, метастабильной и нестабильной формами, по Г. Ф. Смиту [11], определяются уровнем их свободной энергии, характеризуемой энергетическим барьером (ступенька вблизи энергетического уровня γ -мета-стабильной формы), сообщение которой решетке обеспечит переход вещества в нестабильное β и стабильное α состояния. Если энергия не может быть введена в систему, то γ -форма остается в метастабильном состоянии. С точки зрения кристаллографии [12], метастабильное состояние характеризует неупорядоченные системы – вещества в конденсированном состоянии при отсутствии строгой упорядоченности в расположении их атомов и молекул. Кристаллические дефекты (Френкеля и Шотки) связываются с термическим равновесием или с процессом роста кристаллов и их деформацией.

С кристаллохимических позиций, по К. Мейеру [13], в общем плане структура соединения АВ считается стабильной, если анионы соприкасаются с катионом. В предельном случае анионы соприкасаются также и между собой. Если радиус анионов увеличивается, а катион остается постоянным, то структура данной координации становится нестабильной, так как в этом случае между собой соприкасаются только анионы. В геохимии А. Е. Ферсма-

ном [14] введено понятие о временно устойчивых, или мутабильных соединениях. Это понятие нельзя считать синонимом метастабильного и проводить полную аналогию между ними по следующей причине. Рассматривая типы минеральных превращений, автор выделил такой тип: когда одно минеральное тело образуется путем постепенного превращения из другого. Наблюдения показали, что кристаллическое тело может оставаться совершенно однородным, в то время как в нем идет сложный химический процесс извлечения части оксидов или элементов. В результате выяснилось, что существуют соединения неопределенного состава, которые были названы мутабильными. Автор отметил, что полная оптическая однородность этих соединений вполне ясно указывает на то, что речь идет о более крупных единицах, чем молекула, а кристаллическое строение делает вероятным предположение о том, что их следует отнести к кристаллическим частицам.

При характеристике основных черт мутабильных соединений отмечается, что в них химические реакции идут, не разрушая кристаллической решетки, сами соединения остаются однородными, а весь комплекс физико-химических свойств постепенно меняется. Не обладая определенной стехиометрической формулой при полной внутренней однородности, они не подчиняются закону рациональных отношений.

В химии вяжущих веществ на особую роль метастабильного состояния впервые обратил внимание Н. А. Мощанский [15]. По его мнению, все производство цементов можно охарактеризовать как приведение стабильных кристаллических систем к метастабильным, а частично к лабильным системам, способным реагировать с водой. Известно [16], как трудно достичь равновесия в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Даже многие из природных гидратов, которые должны иметь стабильные поля системы, не воспроизводятся синтезом. Вместе с тем, легко и в большом разнообразии синтезируются полукристаллические и близкие к аморфным фазы, отнесенные Х. Ф. Тейлором [17] к метастабильным, медленно кристаллизующимся системам.

Фазовые переходы в гидратных системах протекают хотя и очень медленно, но в заметных, поддающихся фиксации пределах. В то же

время в метастабильных системах типа стекол и керамики они протекают еще медленнее и практически не фиксируются. Заметные изменения происходят только при подведении к этим системам энергии. Таким образом, в различных областях знаний нет абсолютно однозначной трактовки понятий о метастабильном и нестабильном состояниях вещества, хотя этими терминами исследователи пользуются достаточно широко. Нет четкого разграничения представления о нестабильности по вещественному составу и структуре. Наиболее единодушны мнения исследователей в характеристике таких состояний с энергетической точки зрения. Учитывая, что вещества метастабильной и нестабильной структур обладают контактно-конденсационными свойствами, возможно при рассмотрении интересующих вопросов конденсации употребление этих понятий как смысловых синонимов [17].

Образование водостойких структурных связей при конденсации макрочастиц силикатов нестабильной структуры возможно и без участия химических взаимодействий. Этот процесс следует рассматривать как проявление свободной поверхностной энергии, которая является функцией физического состояния вещества при конкретных температуре, давлении, объеме. Известно, что вещество в стабильном кристаллическом состоянии обладает наиболее плотной упаковкой атомов или молекул, занимает минимальный объем и характеризуется максимальной плотностью по сравнению с аналогами субмикрорекристаллической и особенно аморфной структур, для которых свойственны неплотная упаковка частиц, больший объем и меньшая плотность. Логично ожидать, что для силикатов, характеризующихся разным состоянием структуры – аморфным, субмикрорекристаллическим и стабильным кристаллическим, значение свободной поверхностной энергии различно с разной плотностью вещества в этих состояниях [18].

ВЫВОДЫ

1. Сократить энергозатраты на процесс получения силикатного кирпича можно активацией реакции взаимодействия кремнезема и

известки в присутствии воды. Это осуществляется путем:

- замены части кристаллического SiO_2 на аморфный (трепел, диатомит, опока);
- повышения удельной поверхности молотого кварцевого песка при использовании более энергонасыщенного помольного агрегата, чем трубная мельница;
- использования раздельного помола песка известки с последующим их смешением по существующей технологии;
- получения известково-кремнеземистого вяжущего с предварительной тепловлажностной обработкой смеси с получением низкоосновных гидросиликатов кальция;
- повышения щелочности среды, в которой протекает процесс синтеза гидросиликатов кальция;
- использования химических добавок — катализаторов реакций образования гидросиликатов кальция.

2. Полученное предлагаемыми способами известково-кремнеземистое вяжущее смешивается с грубомолотым песком, увлажняется до 12–16 % и подвергается прессованию под давлением 20–40 МПа. Полученный таким образом силикатный кирпич не требует автоклавной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Боженев, П. И.** Технология автоклавных материалов / П. И. Боженев. — Л.: Стройиздат, 1978. — 368 с.
2. **Способ** приготовления полимерсиликатной смеси: а. с. 631492 СССР, МКИ² С 04 В 25/02 / В. Д. Глуховский, Т. М. Дидусенко, П. В. Кривенко, И. Ю. Письменная, В. А. Ракша, Р. Ф. Рунова, В. В. Чиркова, О. Г. Щукин; дата публ.: 05.11.78.
3. **Сырьевая** смесь для изготовления строительного кирпича: а. с. 587123 СССР, МКИ² С 04 В 15/08 / В. Д. Глуховский, Т. М. Дидусенко, П. В. Кривенко, В. А. Ракша, Р. Ф. Рунова, Т. В., Пляшечникова, В. В. Чиркова, Л. А. Шейнич; дата публ.: 05.01.1978.
4. **Способ** изготовления известково-силикатных изделий: а. с. 685645 СССР, МКИ² С 04 В 13/12 / В. Д. Глуховский, П. В. Кривенко, В. А. Ракша, Г. В. Рунова, Р. Ф. Рунова, З. В. Скурхинская, В. В. Чиркова; дата публ.: 15.09.79.
5. **Способ** изготовления известково-кремнеземистых изделий: а. с. 808449 СССР, МКИ³ С 04 В 15/06 / И. П. Вахутинский, В. Д. Глуховский, И. И. Дьяконов, Ю. П. Кравченко, В. Т. Кравчук, П. В. Кривенко, Р. Ф. Рунова; дата публ.: 28.02.81.

6. **Глуховский, В. Д.** Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова, С. Е. Максун. — Киев: Вища шк., 1991. — С. 178–179.

7. **Способ** изготовления силикатных изделий: а. с. 767053 СССР, МКИ² С 04 В 13/12 / В. Д. Глуховский, П. В. Кривенко, В. Т. Кравчук, Р. Ф. Рунова; дата публ.: 30.09.80.

8. **Способ** изготовления автоклавных изделий: а. с. 706359 СССР, МКИ² С 04 В 15/06 / В. Д. Глуховский, П. В. Кривенко, Г. В. Рунова, Р. Ф. Рунова, З. В. Скурхинская, В. В. Чиркова; дата публ.: 30.12.79.

9. **Кравчук, В. Т.** Контактно-конденсационный способ производства силикатного кирпича / В. Т. Кравчук, Р. Ф. Рунова // Строительные материалы и конструкции. — 1982. — № 1. — С. 15.

10. **Физический** энциклопедический словарь. — М.: Сов. энцикл., 1983. — 412 с.

11. **Смит, Г. Ф.** Физическая геохимия / Г. Ф. Смит. — М.: Недра, 1958. — 474 с.

12. **Гленодорф, П.** Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленодорф, И. Пригожин. — М.: Мир, 1973. — 280 с.

13. **Мейер, К.** Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. — М.: Металлургия, 1972. — 480 с.

14. **Ферсман, А. Е.** По вопросу о генезисе минералов и их взаимных превращениях / А. Е. Ферсман // Избр. тр.: в 2 т. — М.: Изд-во АН СССР, 1952. — Т. 1. — С. 739–750.

15. **Мошанский, Н. А.** Представления о природе минеральных вяжущих на основе периодического закона Менделеева и учения о метастабильных состояниях / Н. А. Мошанский // Тр. Всесоюз. совещ. по химии цемента. — М., 1956. — С. 114–124.

16. **Гидросиликаты** кальция / В. В. Илюхин [и др.]. — М.: Наука, 1979. — 183 с.

17. **Тейлор, Х. Ф.** Гидросиликаты кальция / Х. Ф. Тейлор // Пятый Междунар. конгр. по химии цемента. — М.: Стройиздат, 1973. — С. 114–136.

18. **Способ** определения физического состояния и фазового состава силикатных веществ: а. с. 800839 СССР, МКИ³ G 01 N 25/02 / В. Д. Глуховский, В. В. Глуховский, А. В. Ивлев, Р. Ф. Рунова, Л. А. Чених; дата публ.: 30.01.81.

REFERENCES

1. **Bozhenov, P. I.** (1978) *Technology of Autoclave Materials*. Leningrad, Stroyizdat. 368 p. (in Russian).
2. **Glukhovsky, V. D.,** Didusenko, T. M., Krivenko, P. V., Pis'mennaia, L. Iu., Raksha, V. A., Runova, R. F., Chirkova V. V., & Shchukin, O. G. (1978) Method for Preparation of Polymer-Silicate Mixture. Author's Certificate USSR No 631492 (in Russian).
3. **Glukhovsky, V. D.,** Didusenko, T. M., Krivenko, P. V., Raksha, V. A., Runova, R. F., Pliashchnikova, T. V., Chirkova, V. V., & Sheinich, L. A. (1978) Raw Mixture for Construction Brick Fabrication. Author's Certificate USSR No 587123 (in Russian).

4. **Glukhovsky, V. D.**, Il'in, V. P., Krivenko, P. V., Raksha, V. A., Rumyna, G. V., Runova, R. F., Skurchinskaia, Zh. V., & Chirkova, V. V. (1979) Method for Fabrication of Lime and Silicate Products. Author's Certificate USSR No 685645 (in Russian).
5. **Vakhutinsky, I. P.**, Glukhovsky, V. D., Diakonov, I. I., Kravchenko, Iu. P., Kravchuk, V. T., Krivenko, P. V., & Runova, R. F. (1981) Method for Fabrication of Lime-Silica Products. Author's Certificate USSR No 808449 (in Russian).
6. **Glukhovsky, V. D.**, Runova, R. F., & Maksunov, S. E. (1991) *Binding and Composite Materials of Contact Maturing*. Kiev, Vishcha Shkola, 178–179 (in Russian).
7. **Glukhovsky, V. D.**, Krivenko, P. V., Kravchuk, V. T., & Runova, R. F. (1980) Method for Fabrication of Silicate Products. Author's Certificate USSR No 767053 (in Russian).
8. **Glukhovsky, V. D.**, Krivenko, P. V., Rumyna, G. V., Runova, R. F., Skurchinskaia, Zh. V., & Chirkova, V. V. (1979) Method for Fabrication of Autoclave Products. Author's Certificate USSR No 706359 (in Russian).
9. **Kravchuk, V. T.**, & Runova, R. F. (1982) Contact and Condensate Method for Fabrication of Silicate Brick. *Stroitelnye Materialy i Konstruktsii* [Construction Materials and Structures], 1, 15 (in Russian).
10. **Encyclopedic Dictionary of Physics**. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1983. 412 p. (in Russian).
11. **Smith, G. F.** (1958) *Physical Geochemistry*. Moscow, Nedra. 474 p. (in Russian).
12. **Glenodorf, P.**, & Prigozhin, I. (1973) *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Moscow, Mir. 280 p. (in Russian).
13. **Meyer, K.** (1972) *Physical-Chemical Crystallography*. Moscow, Metallurgiya. 480 p. (in Russian).
14. **Fersman, A. E.** (1952) About the Problem on Genesis of Minerals and Their Mutual Transformations. *Selected Papers. Vol. 1*. Moscow, Publishing House of AS USSR, 739–750 (in Russian).
15. **Moshchansky, N. A.** (1956). Presentation of Mineral Binders Nature on the Basis of Mendeleev's Periodic Law and Theory on Metastable State. *Proceedings of All-Union Conference on Cement Chemistry*. Moscow, 114–124 (in Russian).
16. **Iliukhin, V. V.**, Kuznetsov, V. A., Lobachev, A. N., Bakshutov, V. S., & Belov, N. V. (1979) *Hydrated Calcium Silicates*. Moscow, Nauka. 183 p. (in Russian).
17. **Taylor, H. F.** (1973) Hydrated Calcium Silicates. *5th International Congress on Cement Chemistry*. Moscow, Stroyizdat, 114–136 (in Russian).
18. **Glukhovsky, V. D.**, Glukhovsky, V. V., Ivliev, A. V., Runova, R. F., & Sheinich, L. A. (1981) Method for Determination of Physical State and Phase Composition of Silicate Substances. Author's Certificate USSR No 800839 (in Russian).

Поступила 13.03.2015