

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

УДК 543.442.3:691.3

ЗАВИСИМОСТЬ УГЛОВ ОТРАЖЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛОВ

Докт. хим. наук А.Н. Плугин, докт. техн. наук А.А. Плугин,
канд. техн. наук О.С. Борзяк

ЗАЛЕЖНІСТЬ КУТІВ ВІДБИТТЯ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ВІД ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВОГО ПОТЕНЦІАЛУ КРИСТАЛІВ

Д-р хім. наук А.М. Плуґін, докт. техн. наук А.А. Плуґін,
канд. техн. наук О.С. Борзяк

DEPENDENCE OF THE ANGULAR REFLECTION OF X-RADIATION FROM ELECTRIC POTENTIAL OF THE SURFACE OF CRYSTALS

Dr. Chem. Sciences A.N. Plugin, DSc A.A. Plugin, PhD O.S. Borziak

Виконані дослідження показали, що в рентгенофазовому аналізі рентгенівські промені проходять головним чином в зазорі між блоками кристалів і кристалогідратів. Кут відбиття рентгенівського випромінювання - 2θ визначається величиною абсолютного електроповерхневого потенціалу і додаткових потенціалів від комплексного дипольного моменту односпрямованих диполів молекул води в кристалогідратах та індукованого дипольного моменту поверхневих атомів кисню. Це підтверджується лінійною залежністю кута відбиття рентгенівського випромінювання від електроповерхневого потенціалу речовини.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, дифракція, електроповерхневий потенціал, методи аналізу

Выполненные исследования показали, что при рентгенофазовом анализе рентгеновские лучи проходят главным образом в зазоре между блоками кристаллов и кристаллогидратов. Угол отражения рентгеновского излучения (2θ) определяется величиной абсолютного электроповерхностного потенциала и дополнительных потенциалов от комплексного дипольного момента однонаправленных диполей молекул воды в кристаллогидратах и индуцированного дипольного момента поверхностных атомов кислорода. Это подтверждается линейной зависимостью угла отражения рентгеновского излучения от электроповерхностного потенциала вещества.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, дифракция, электроповерхностный потенциал, методы анализа

To study the various building materials at the atomic and molecular level structure are used of X-ray analysis method. These methods use X-ray diffraction in crystals. The most common is a method in which measured the distance between planes in the crystal lattice of the material. Modern understanding of the physical nature of the electric charge and the surface electric potential will increase the information content of the X-ray studies and raise it to a new level. The characteristic for determining the substance is a dual reflection angle. The change of the angle is determined by the absolute electrical potential surface of the material and additional potentials. Additional potentials arise from the complex of the dipole moment of water molecules which are directed to one side in crystalline hydrates and of the induced dipole moment of the oxygen atoms,

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

which is on the surface. Accomplished studies have shown that X-rays penetrate not only between the planes of the crystal lattice, but also in the gap between the blocks of crystals and crystalline hydrates.

Keywords: X-ray analysis, diffraction, electric potential of the surface, methods of analysis

Введение.

В строительном материаловедении для исследования продуктов гидратации цемента применяют рентгенофазовый анализ, в основе которого лежит рентгеновское излучение. Сущность его состоит в определении на полученных приборных записях (рентгенограммах РГ) межплоскостных расстояний в кристаллических решетках исследуемых соединений для дальнейшей идентификации их по таблицам [1]. Современные представления о физической сущности электрического заряда и абсолютного электроповерхностного потенциала (ЭПП) [2, 3] позволят увеличить информативность рентгенографических исследований и поднять ее на новый качественный уровень.

Анализ последних исследований и публикаций.

Рентгеновское излучение, используемое в научных исследованиях и производстве, создается в рентгеновой трубке на аноде (из определенных тяжелых металлов) под влиянием потока электронов из катода при высоком напряжении между анодом и катодом. Источником электронов служит катод в виде вольфрамовой спирали.

По [1], применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгеновских методов анализа, также по [1], как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

В основе рентгенографического анализа лежит уравнение Вульфа-Брегга [4], которое определяет направление максимумов дифракции упруго рассеянного на кристалле рентгеновского излучения и имеет вид:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения (брэгговский угол), n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны рентгеновского излучения (зависит от материала анода).

Уравнение (1) выведено с помощью схемы для дифракционной решетки с периодом d на рис. 1 [4].

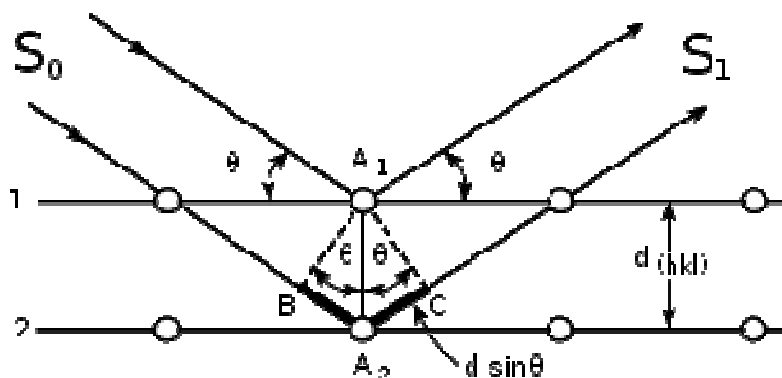


Рис. 1. Схема для вывода закона Брэгга

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

Согласно этой схеме и соответствующим предположениям падающая волна последовательно отражается от каждого слоя периодической структуры.

При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются при условии, что рассеянная волна совпадает по фазе с падающей.

Принято, что условие Вульфа-Брэгга позволяет определить межплоскостные расстояния d в кристалле, так как λ обычно известна, а углы θ измеряются экспериментально.

Исходя из представлений о реальной субмикроструктуре кристаллов и их электроповерхностных свойствах [5-8] предположение о проникании рентгеновских лучей вглубь кристаллической решетки не соответствует действительности. Это обусловлено тем, что реальной для кристаллических веществ является зернистая структура. У железа, например, она состоит из ферритовых зерен многогранной формы, в свою очередь образованных намного меньшими блоками правильной формы (рис. 2, а).

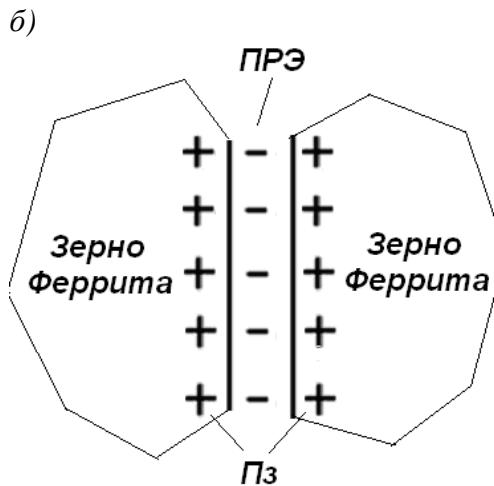
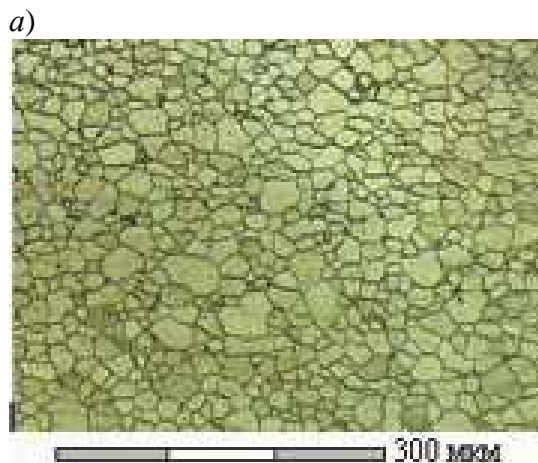


Рис. 2. Зернистая микроструктура малоуглеродистой стали (а) и схема контакта между зернами феррита (б)

Такая структура формируется еще на стадии охлаждения расплава, когда растущие кристаллические блоки и зерна феррита были окружены тонкой прослойкой расплава. При этом на границе этих зерен возникает двойной электрический слой ДЭС, состоящий из слоя потенциалопределяющих ионов ПОИ Fe^{2+} на поверхности зерна и слоя противоионов ПРЭ (аналог противоионов) со стороны прослойки, рис. 2, б. Расстояние между ПОИ на поверхности блока или зерна значительно больше, чем размер атома железа. Соответственно, расстояние между ПРЭ вдоль прослойки также значительно больше, чем размер этого атома.

Для цементного камня реальная структура, как известно [7], является

многоуровневой, основными уровнями, определяющими его структуру, взаимодействия и свойства являются микро- и субмикроуровни. Микроуровень, характеризующиеся размерами структурообразующих элементов – цементных частиц в пределах 1-100 мкм, средний наиболее представительный - 50 мкм. Субмикроуровень характеризуется размерами блоков кристаллогидратов портландита и гидросульфалюминатов (этtringита и гидромоносульфалюмината) со средним размером примерно 5000 Å (0,5 мкм). В промежутках между ними находятся намного меньшие по размерам и наибольшие по количеству структурные элементы – частицы (размер до 100 Å) и глобулы (до 1000 Å) гидросиликатов кальция.

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

Кристаллогидраты имеют положительный ЭПП, гидросиликаты - отрицательный. Между всеми структурными элементами находится вода (дисперсионная среда) в ее физико-химически связанном в ДЭС и свободном состоянии. Такая структура



Рис. 3. Блок кристаллогидрата портландита

начинает формироваться уже через несколько минут гидратации.

На рис. 3, 4 представлены электронно-микроскопические снимки (ЭМС) блоков портландита и гидросульфатоалюминатов кальция.

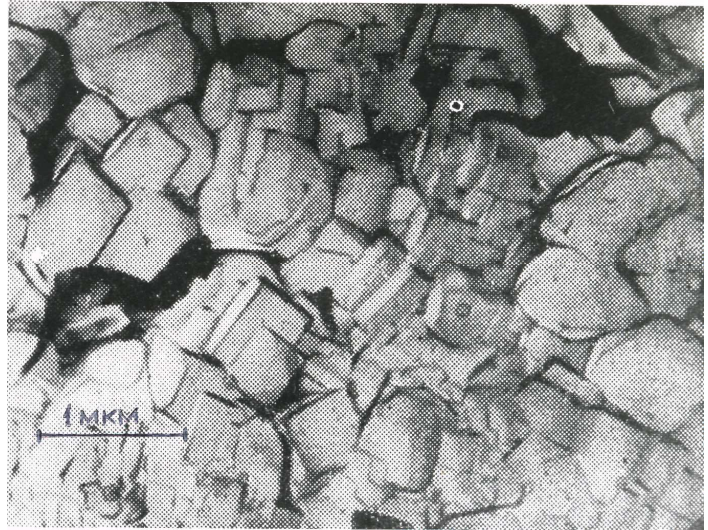


Рис. 4. Блоки гидроалюминатов кальция на электронной стереомикрофотографии реплики с поверхности скола камня С₃А, гидратированного 7 сут. [9]

Редкое расположение ПОИ (активных центров), и намного большее расстояние между ними на поверхности кристаллов экспериментально доказано Г.И. Дистлером с сотрудниками с помощью электронно-микроскопического декорирования поверхности кристаллов [10]. Теория Г.И. Дистлера доказывает, что все поверхностные процессы, в том числе адсорбция, кристаллизация и др., протекают только на электрически активных центрах, на электронейтральной поверхности между ними они не протекают.

По нашей теории [11] фотоны рентгеновского излучения – это реоны (или реон-ареонные пары), т.е. заряженные отрицательно почти безмассовые частицы. Следовательно, рентгеновский луч не сможет заходить внутрь кристаллической решетки, т.к. даже если бы в ней были места, внутри кристалл электронейтральный. В то же время он легко зайдет в прослойку между

блоками, где основные поверхности между блоками не взаимодействуют друг с другом из-за их электронейтральности, и на него будут действовать притягивающая сила положительных ПОИ. К остальной поверхности между ПОИ, где отсутствует заряд, они являются индифферентными, а от отрицательных ПРИ будут отталкиваться.

В связи с изложенным рентгеновские лучи будут проникать через прослойки между блоками вдоль их граней, делая этим кристалл прозрачным для рентгеновских лучей.

Цель и задачи исследования – увеличение информативности рентгенографических исследований кристаллических веществ на основе развития теоретических представлений о физической сущности электрического заряда и абсолютного электроповерхностного потенциала веществ.

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

Исследование зависимости двойного угла отражения 2θ от электроповерхностного потенциала

Рассмотрим механизм движения рентгеновского луча по прослойке между блоками кристаллогидрата, по аналогии со схемой на рис.5.

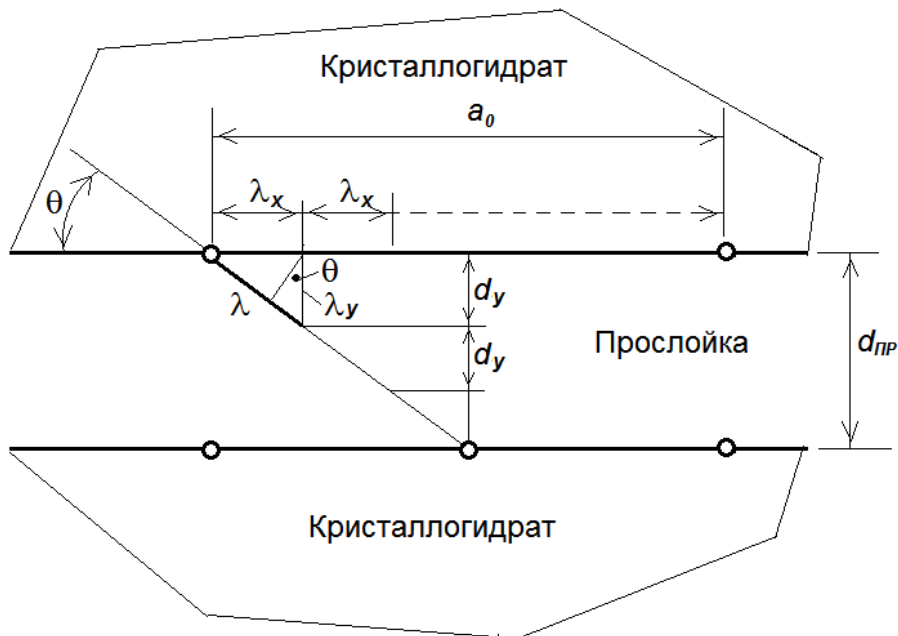


Рис.5. Схема перемещения рентгеновского луча в прослойке между блоками кристаллогидратов

Согласно схеме на рис. длина волны λ перемещается под влиянием ПОИ вдоль прослойки и по нормали к граням блоков. Расстояние, на которое перемещается рентгеновский луч по нормали к граням при этом равно:

$$\lambda = d_y \cdot \sin\theta \quad (2)$$

Максимум интенсивности будет, если между гранями блоков, т.е. по ширине прослойки уложится четное число длин волны (1).

Самый большой максимум возникнет, если луч уложится четное раз между ПОИ (расстояние a_0), т.е. придет строго от одного ПОИ к другому.

Это условие является главным отличием от традиционных представлений Брэгга, где луч проходит между плоскостями в глубину решетки.

Расстояния d и a_0 характерны для каждого вещества, определяют его электроповерхностные свойства и взаимодействия между кристаллогидратами.

Для анализа зависимости двойных углов рентгеновского отражения от ЭПП на РГ исследуемых веществ были выбраны дифракционные максимумы с наибольшей интенсивностью, они и будут характеризовать грани блоков кристаллов.

В соответствии с уравнением (1) угол скольжения зависит от длины волны излучения, поэтому рассматривались рентгенограммы, полученные с применением одного типа трубки – с медным анодом.

В таблице 1 приведены значения абсолютного ЭПП [7], а так же 2θ различных веществ [1]. График зависимости двойных углов от ЭПП различных веществ, построенный по исходным на РГ углам, представлен на рис. 6. Как видно, в целом наблюдается линейная возрастающая зависимость двойных углов от ЭПП. Это обусловлено тем, что большинство абсолютных ЭПП (в вакууме) продуктов гидратации цемента, кроме ЭПП для SiO_2 , имеют отрицательный знак, что оказывает

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

отталкивающее действие на электроны рентгеновского луча, увеличивая угол их отражения от поверхности блоков кристаллов. Однако, данные о 2θ для этtringита, гидромосульфоалюминатов (ГМСА) и MgO сильно выходят за рамки этой зависимости. У ГМСА - значительно меньше, у MgO - существенно больше.

Такое отклонение может быть обусловлено тем, что большое количество молекул воды, находящихся в кристаллогидратах этtringита и ГМСАК, образуют комплексный диполь, дипольные молекулы в котором однонаправлены, по аналогии с молекулами в тетраэдрическом ассоциате воды, рис. 7 [5, 7]. Это создает дополнительный дипольный момент и дополнительный ЭПП [12].

Таблица 1

Данные о двойных углах отражения рентгеновского излучения и электроповерхностных потенциалах ряда окислов, минералов портландцемента и продуктов его гидратации

Вещество	Абсолютный ЭПП, В	2θ (расч.)	$2\theta_0$ (эксп.)	$K_{\mu,В}$	$K_{пол}$
1	2	3	4	5	6
MgO	-1,12	42,9	55		0,78
CaO	-1,38	45,4	47,8		0,955
SiO ₂	+0,55	32	33,6		0,952
Алит	-0,74	40,4	40,4		
Белит	-0,55	39,6	40,38		0,981
C ₃ A	-0,9	41,63	41,63		
C ₄ AF	-0,74	39,7	39,7		
CSH(I)	-0,29	36,87	36,87		
CSH(II)	-0,59	38,7	36,8		1,049
Портландит	-1,24	43,22	43,22		
Кальцит	-0,2	36,9	36,9		
Этtringит	-0,9	40,67	11,4	3,4	1,049
CaSO ₄ ·2H ₂ O	-0,42	38	38		
CaSO ₄	-0,49	39,1	39,8		0,983
ГМСАК	-0,65	38,43	12,6	3,05	1,048

Величину дополнительного ЭПП определим по выражению [5, 6]:

$$\Delta ЭПП = \frac{\mu_B \cdot n_B}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot b_B^2} \quad (3)$$

где μ_B – дипольный момент молекулы воды ($0,61 \cdot 10^{-30}$ Кл·м);

n_B – число молекул воды в структуре (молекуле) вещества;

b_B – размер молекулы воды (2,8 Å)

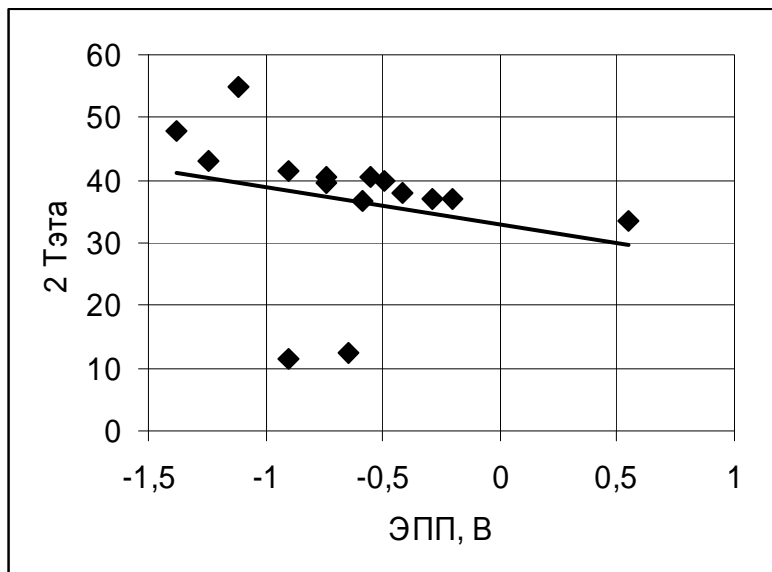


Рис. 6. Зависимость двойного угла на РГ от абсолютного ЭПП ($\psi_{ЭПП}$) вещества

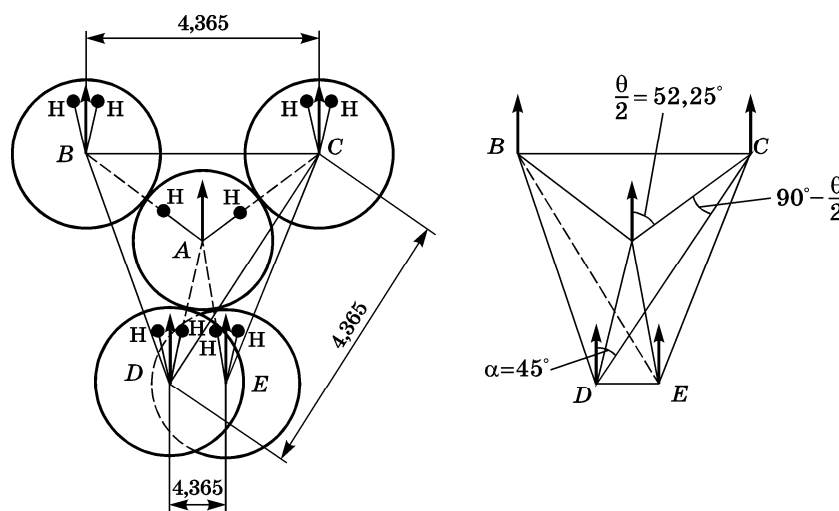


Рис. 7. Структура ассоциата воды

Подставим соответствующие данные:

$$\Delta ЭПП = \frac{0,61 \cdot 10^{-30} \cdot n_B}{1,11265 \cdot 10^{-10} \cdot 2,8^2 \cdot 10^{-20}} \left(\frac{Кл \cdot м}{м^2} = B \right) = \frac{0,61 \cdot 10^{-30}}{8,72 \cdot 10^{-30}} = 0,07 \cdot n_B (B)$$

Для этtringита:

$$\Delta ЭПП_{\mu, B} = 0,07 \cdot 31 = 2,17 (B),$$

соответственно, полный ЭПП – это сумма расчетного и дополнительного ЭПП:

$$ЭПП = ЭПП_{расч} + \Delta ЭПП_{\mu, B} \quad (4)$$

Для этtringита:

$$ЭПП = 0,9 + 2,17 = 3,07 (B)$$

Коэффициент увеличения ЭПП и его влияния на угол 2θ :

$$K_{\mu, B} = \frac{ЭПП}{ЭПП_{расч}} \quad (5)$$

$$2\theta = 2\theta_{РГ} \cdot K_{\mu, B} \quad (6)$$

где $2\theta_{РГ}$ – угол по данным рентгенограмм.

Для этtringита:

$$K_{\mu, B} = \frac{3,07}{0,9} = 3,41$$

$$2\theta = 11,4 \cdot 3,41 = 38,9^\circ$$

для ГМСАК:

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

$$\Delta \text{ЭПП}_{\mu, \text{B}} = 0,07 \cdot 19 = 1,33 \text{ (В)},$$

$$\text{ЭПП} = 0,65 + 1,33 = 1,98 \text{ (В)}$$

$$K_{\mu, \text{B}} = \frac{1,98}{0,65} = 3,05$$

$$2\theta = 12,6 \cdot 3,05 = 38,43^\circ$$

Значительное отклонение в сторону больших значений двойного угла у MgO обусловлено существенно меньшим радиусом катиона Mg^{2+} (0,78 Å), по сравнению с таковым для Ca^{2+} (1 Å).

С учетом этого, величина 2θ для MgO, сопоставимая с таковой для CaO равна:

$$2\theta = 55 \cdot 0,78 = 42,9^\circ$$

ЭПП при контакте со средой изменяется за счет специфической адсорбции гидроксильных ионов OH^- или протонов H^+ . График, построенный для продуктов гидратации цемента, т.е. полученных в воде, где абсолютный ЭПП изменяет знак, с учетом коэффициентов $K_{\mu, \text{B}}$ и радиуса Mg^{2+} , представлен на рис. 8. Согласно этому графику, несколько

значений двойных углов распределились по оси средней прямой, а остальные - выше (SiO_2 , CaSO_4 , C_2S и CaO) и ниже (CSH(II) , ГМСАК и Эттрингит) этой прямой примерно на одном расстоянии от нее. Такая систематичность может быть обусловлена следующим. Указанные вещества, расположенные ниже прямой, имеют высокую основность CaO/SiO_2 : CSH(II) – 2, ГМСАК – 3 и эттрингит – 3; вещества, расположенные выше прямой, имеют низкую и даже нулевую основность: SiO_2 – 0, CaSO_4 – 1, C_2S – 2 и CaO – 0. Это приводит у высокоосновных веществ к расположению атомов кислорода ниже атомов Ca, а у низкоосновных, наоборот, выше. В результате под влиянием ЭПП вещества атомы кислорода поляризуются и создают дополнительный положительный потенциал $\Delta \text{ЭПП}$ у низкоосновных веществ и отрицательный – у высокоосновных, рис. 9.

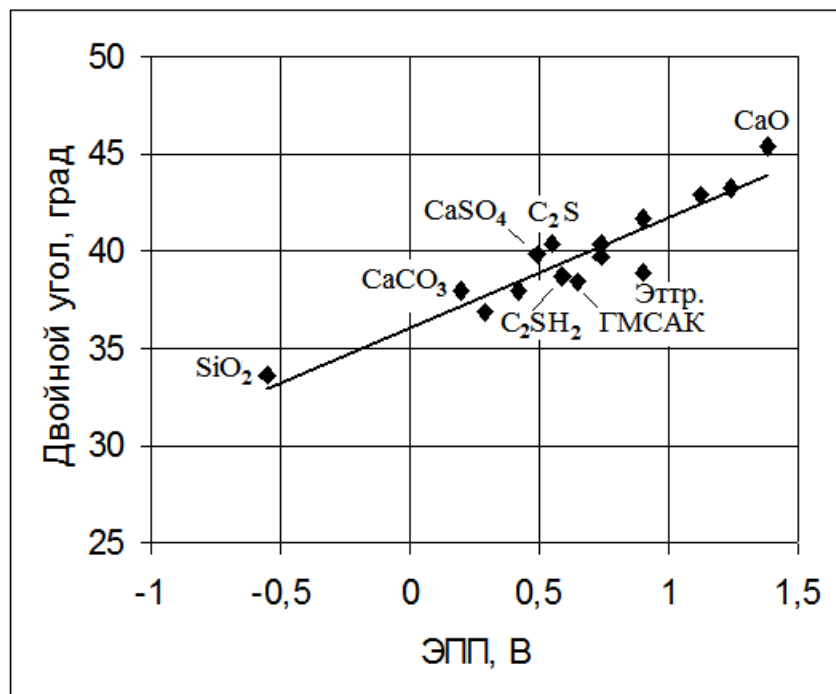


Рис. 8. Зависимость двойного угла на РГ от ЭПП вещества с учетом $K_{\mu, \text{B}}$

Коэффициент влияния поляризуемости поверхностных атомов кислорода определим следующим образом. Атом кислорода

приобретает под влиянием ЭПП вещества индуцированный дипольный момент:

$$\mu_{\text{инд}} = E \cdot \alpha \cdot 4\pi\epsilon\epsilon_0 = E \cdot r_o^3 \cdot 4\pi\epsilon\epsilon_0, \quad (7)$$

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

где E – напряженность электрополя от ЭПП:

$$E = \frac{\text{ЭПП}_{\text{ВЕЩ}}}{\delta_{\text{ВЕЩ}}}, \quad (8)$$

где $\delta_{\text{ВЕЩ}}$ – размер молекулы, м.

$$\mu_{\text{ИНД}} = \frac{\text{ЭПП}_{\text{ВЕЩ}} \cdot r_0^3}{\delta_{\text{ВЕЩ}}} \quad (9)$$

$$\Delta\text{ЭПП}_{\text{ПОЛ}} = \frac{\mu_{\text{ИНД}}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot \delta_{\text{ВЕЩ}}^2} \quad (10)$$

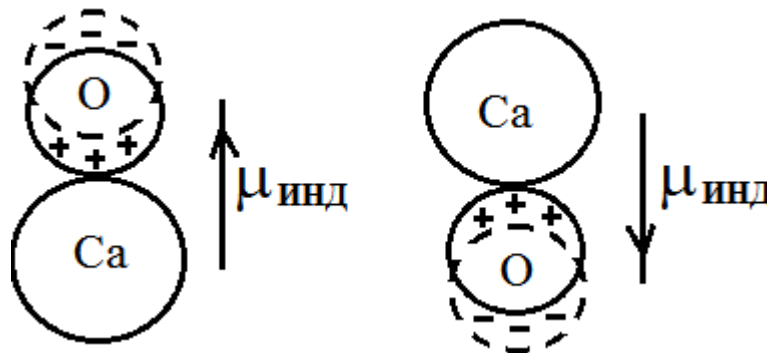


Рис. 9. Возникновение индуцированного дипольного момента для низкоосновных веществ (слева) и высокоосновных (справа)

Подставим (9) в (10):

$$\Delta\text{ЭПП}_{\text{ПОЛ}} = \frac{\text{ЭПП}_{\text{ВЕЩ}} \cdot r_0^3 \cdot 4\pi\epsilon\epsilon_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot \delta_{\text{ВЕЩ}}^2 \cdot \delta_{\text{ВЕЩ}}} = \frac{\text{ЭПП}_{\text{ВЕЩ}} \cdot r_0^3}{\delta_{\text{ВЕЩ}}^3} \quad (11)$$

Пример определения $\Delta\text{ЭПП}$ для CaO .

$$\Delta\text{ЭПП}_{\text{ПОЛ}} = \frac{1,38 \cdot 0,6^3 \cdot 10^{-30}}{(1 + 0,6)^3 \cdot 10^{-10}} = 0,065(\text{В})$$

Подобным образом определены $\Delta\text{ЭПП}$ для остальных веществ. Коэффициент влияния $K_{\text{ПОЛ}}$ на ЭПП и двойной угол низкоосновных веществ за счет возникновения дополнительного положительного $\Delta\text{ЭПП}$ меньше 1, а высокоосновных за счет возникновения отрицательного $\Delta\text{ЭПП}$ больше 1, табл. 1.

С учетом обоих коэффициентов $K_{\text{м.в}}$ и $K_{\text{ПОЛ}}$ график зависимости двойного угла 2θ на рентгенограммах от ЭПП веществ принимает вид, рис. 10.

Выводы. Таким образом, выполненные исследования показали, что в

рентгенофазовом анализе рентгеновские лучи проходят не только между плоскостями кристаллической решетки, а и в зазоре между блоками кристаллов и кристаллогидратов. В этом случае интенсивность дифракционных максимумов будет наибольшая. Характеристической для определения вещества (фазового состава) является двойной угол 2θ , изменение этого угла определяется величиной абсолютного электроповерхностного потенциала вещества и дополнительных потенциалов от комплексного дипольного момента однонаправленных диполей молекул воды в кристаллогидратах и индуцированного дипольного момента поверхностных атомов кислорода.

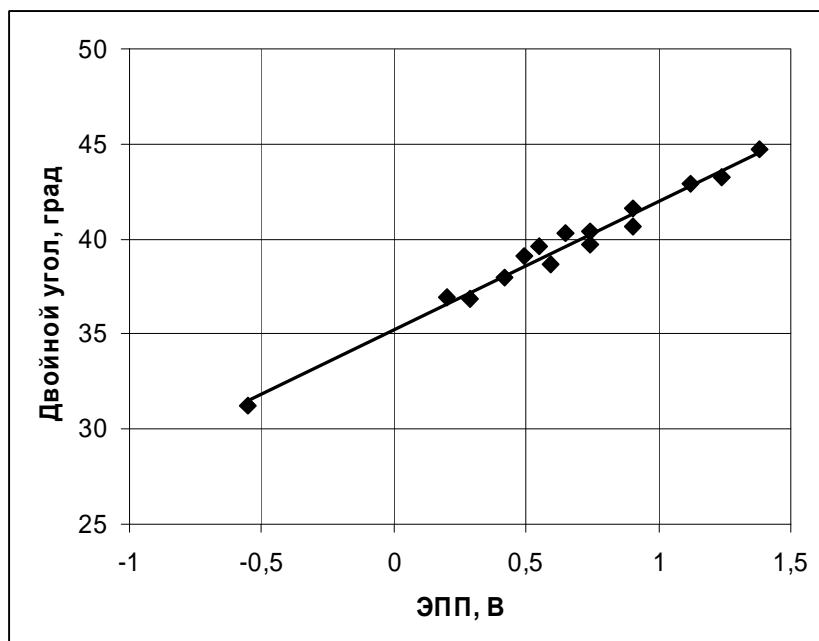


Рис. 10. Окончательная зависимость двойного угла на РГ от ЭПП вещества

Список использованных источников

1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С.Горшков, В.В.Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
2. Плугин А.Н. О механизме возникновения электроповерхностного потенциала различных веществ в водных растворах/ А.Н.Плугин, Н.В.Вдовенко, А.И.Бирюков, Ф.Д.Овчаренко // ДАН СССР.-1988.-Т.298.-№3.-С.656-661.
3. Плугин А.Н. Теория строения ядер атомов простых веществ, основанная на новых положениях коллоидной химии / А.Н.Плугин, А.А.Плугин // Зб.наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2012. – Вип.130. – С.5–22
4. Cowley John M. Diffraction physics / John M. Cowley / ISBN 0080530397, 9780080530390 - Elsevier, 1995 – 481 p.
5. Плугин, А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс... д.х.н. – 02.00.11. – Защ.14.06.89. – Киев: ИКХХВ, 1989. – 282 с.
6. Плугин А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Л.В.Трикоз, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин; под ред.А.Н.Плугина. – Київ: Наукова думка, 2011. – 331 с.
7. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.2. Теория твердения портландцемента / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, С.В.Мирошниченко, Д.А.Плугин, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин, О.В.Градобоев; под ред. А.Н.Плугина. – Київ: Наукова думка, 2012. – 224 с.
8. Плугин, А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.3. Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, С.В.Мирошниченко, Д.А.Плугин, А.С.Кагановский, Ал.А.Плугин, О.В.Градобоев, О.С.Борзяк; под ред. А.Н.Плугина. – Київ: Наукова думка, 2012. – 288 с.

Обрані праці 5-ї міжнародної науково-технічної конференції з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті», Харків, 23–24 квітня 2015 року

9. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня/ [Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий, и др.]. – Львов: Вища школа, 1961. – 157 с.
- 10 Дистлер Г.И. Декорирование поверхности твердых тел / Г.И.Дистлер, В.П.Власов, Ю.М.Герасимов – М.: Наука, 1976. – 111 с.
- 11 Плугин А.Н. Углубление представлений о физической сущности электрического заряда и абсолютного электроповерхностного потенциала / А.Н.Плугин, А.А.Плугин // Зб.наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2012. – Вип.130. – С.22–34
12. Губкин А.Н. Физика диэлектриков / А.Н.Губкин – М.: Высшая школа, 1971. – 272 с.

Плугин Аркадий Николаевич, д-р хим. наук, почетный профессор Украинского государственного университета железнодорожного транспорта. Тел.: (057) 730-10-63. E-mail: plugin.star@mail.ru

Плугин Андрей Аркадьевич, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедры строительных материалов, конструкций и сооружений, Украинский государственный университет железнодорожного транспорта. Тел.: (057) 730-10-63. E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua

Борзяк Ольга Сергеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры строительных материалов, конструкций и сооружений, Украинский государственный университет железнодорожного транспорта. Тел.: (057) 730-10-63. E-mail: borzjaka@rambler.ru

Plugin A.N., DSc, Professor of Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (+38 057) 730-10-63. E-mail: plugin.star@mail.ru

Plugin Andrii A., DSc, Professor, Head of Building Materials, Constructions and Structures Department, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (+38 057) 730-10-63. E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua

Borzjak O.S., PhD., Docent of Building Materials, Constructions and Structures Department, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: (+38 057) 730-10-63. E-mail: borzjaka@rambler.ru

Стаття прийнята 25.05.2015 р