

На правах рукописи



Шишияну Дарья Николаевна

**ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ
НА ПРОТОВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА ТРИБОСИСТЕМ,
РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ**

Специальность 2.5.3 – Трение и износ в машинах

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ростов-на-Дону
2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ростовский государственный университет путей сообщения» (ФГБОУ ВО РГУПС).

Научный руководитель	Мигаль Юрий Федорович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Химия» ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения».
Официальные оппоненты:	Шульга Геннадий Иванович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»;
	Емаев Илья Игоревич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии машиностроения ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет»
Ведущая организация:	ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Защита состоится 12 сентября 2022 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 44.2.005.01 на базе ФГБОУ ВО РГУПС по адресу: 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО РГУПС по адресу: 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2 и на сайте <http://www.rgup.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 44.2.005.01
доктор технических наук, профессор

П.Н. Щербак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Один из эффективных методов повышения износостойкости трибосистем, работающих в режиме граничного трения, – это использование смазочных материалов, образующих прочные граничные слои на контактирующих поверхностях. В связи с этим возникает необходимость в получении на трибоконтате вторичных структур, обладающих способностью направленно изменять трибологические параметры узла трения.

Актуальность этой проблемы возрастает с ужесточением нагрузочно-скоростных режимов эксплуатации современных машин, механизмов и транспортных систем, а также современных требований по экологии.

Используемые в настоящее время металл- и хлорсодержащие присадки не отвечают современным требованиям экологичности, а органические серо- и фосфорсодержащие – не обладают достаточной термостабильностью. Помимо этого, образующиеся в процессе трения органические радикалы и ионы способствуют химическому разложению смазочного материала, образованию оксидов, карбидов и смолистых отложений, ухудшающих его эксплуатационные свойства.

Попытки направленного улучшения свойств смазочных материалов за счет использования неорганических добавок (дисульфида молибдена, графита, порошков мягких металлов и их оксидов и т. д.) затруднены значительной лиофобностью неорганических веществ.

Актуальность этой проблемы обусловлена еще и тем, что, несмотря на активную работу ученых в России, Белоруссии, Японии, Корее, Израиле, Германии, США, Китае, Финляндии, в настоящее время нет четких представлений о механизмах процессов, протекающих на фрикционном контакте с учетом эволюции свойств смазочных материалов.

Для решения проблемы необходимо подключение достижений физики, трибохимии и компьютерного моделирования, что дает возможность описать трибологические процессы на наноструктурном и атомном уровнях. Это позволяет достигнуть существенного прогресса за счет применения неорганических фосфорсодержащих присадок к смазочным материалам, способствующих перестраиванию структуры и свойств поверхностного слоя. Изучение механизма и исследование кинетики образования вторичных структур на трибоконтате является не только весьма актуальным, но и позволяет разработать технологию создания высокоэффективных неорганических фосфорсодержащих присадок к смазочным материалам.

Настоящая работа посвящена решению выдвинутых проблем, что делает ее актуальной как в теоретическом плане, так и в инженерной практике.

Степень разработанности темы исследования. Изучению трибохарактеристик смазочных материалов в условиях граничного трения посвящен целый ряд исследований отечественных и зарубежных ученых. Это работы Ф. Ф. Бодуна, И. А. Буяновского, А. М. Данилова, Ч. Кайдаса, Р. М. Матвеевского, В. В. Сеницына, Б. П. Тонконогова, Г. И. Фукса.

В качестве противоизносных и противозадирных присадок неорганической природы, способных растворяться в базовых маслах пластичных смазок, показали себя полифосфаты метафосфатного состава и некоторые гетерополифосфаты. Однако теоретическое обоснование эффективности этих соединений в качестве присадок к смазочным материалам представлено недостаточно. Современные квантово-химические расчеты позволяют заполнить этот пробел, раскрывая механизм действия присадок к смазочным материалам.

Цель и задачи исследования. Цель работы – установление теоретических и экспериментальных закономерностей формирования вторичных структур из смазочных материалов на поверхностях трения и разработка на их основе нового типа фосфорсодержащих присадок – фосфоровольфраматов щелочных металлов.

Для этого были поставлены следующие задачи.

1 Выполнить синтез присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов, исследовать свойства полученных соединений и определить их структуру.

2 Исследовать поведение молекул фосфоровольфраматов в процессе трения и установить механизм действия этих соединений в качестве присадок к смазочным материалам.

3 Провести триботехнические испытания антифрикционных, противоизносных и противозадирных свойств смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов.

4 Установить степень соответствия теоретических выводов результатам экспериментальных исследований.

5 Осуществить промышленную проверку эффективности смазочных материалов с разработанными присадками и дать практические рекомендации по их использованию.

Научная новизна. Научная новизна темы исследования заключается в разработке методов повышения износостойкости трибосопряжений на основе изучения вторичных структур из смазочных материалов, обладающих способностью направленно изменять трибологические параметры узла трения. К наиболее значимым научным результатам относятся следующие:

1 На базе комплекса вычислительных программ Amsterdam Density Functional (ADF), основанного на приближении теории функционала плотности (DFT), определены параметры структуры фосфоровольфраматов щелочных металлов.

2 Установлен механизм действия неорганических фосфорсодержащих полимерных присадок к смазочным материалам, основанный на принципах квантовой химии и подтвержденный результатами проведенных расчетов и экспериментов.

3 Обоснована эффективность применения фосфоровольфраматов в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам в широком диапазоне температур.

Теоретическая значимость исследования

1 Изучен механизм образования граничных слоев присадкой фосфоровольфрамата в процессе трения, описаны трибохимические превращения присадки, обуславливающие ее противоизносные свойства.

2 Разработана и опробована методика оценки эффективности соединения в качестве присадки к смазочным материалам для граничного трения, основанная на компьютерном моделировании и квантово-химических расчетах.

Практическая значимость исследования

1 Синтезированы фосфорсодержащие присадки, которые обладают специфическим набором свойств: они экологически безопасны, олеофильны, термостабильны и могут использоваться в качестве противоизносных и противозадирных присадок. Вещества этого типа благодаря прочности связей в них могут применяться в области повышенных температур. Этот факт был отмечен в международном издании Tribology International.

2 Проведены исследования пластичных смазочных материалов и смазочных масел для железнодорожной техники с присадками фосфоровольфраматов. Показано, что введение этих соединений улучшает трибологические характеристики и продлевает ресурс службы смазочных материалов.

3 По результатам стендовых и промышленных испытаний смазочные материалы с разработанными присадками рекомендованы к использованию для буксовых узлов вагонов и позволяют значительно повысить износостойкость данной трибосистемы.

Методология диссертационного исследования. Для решения поставленных задач использовались современные теоретические методы, базирующиеся на принципах квантовой механики и квантовой химии. Для проведения расчетов использовался комплекс программ Amsterdam Density Functional, позволяющий выполнять геометрическую оптимизацию структур, т. е. минимизацию полной энергии системы. Экспериментальные исследования смазочных материалов с присадками проводились по стандартным методикам на машинах трения различной конструкции, а также на специально разработанном стенде, моделирующем работу буксового узла вагона.

Положения, выносимые на защиту.

1 Методика расчетов структуры фосфоровольфраматов щелочных металлов и прочности их связи с металлической поверхностью, обеспечивающей длительное сохранение смазочной пленки на поверхности.

2 Результаты исследования механизма смазочного действия присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов на поверхности железа. Этот механизм обусловлен особенностями строения фосфоровольфраматов, их способностью образовывать цепочечные и трехмерные структуры на поверхности металла.

3 Итоги выполненных триботехнических испытаний смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов в виде снижения коэффициента трения на 20–30 %, износа в 1,5–2 раза, увеличения срока работоспособности смазочного материала в 2 раза.

Степень достоверности результатов определяется корректной постановкой цели и исследовательских задач. Теоретические результаты получены с использованием современных компьютерных программ. Эксперименты выполнялись на своевременно поверенном оборудовании, при 3–5 параллельных опытах с последующей статистической обработкой результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в журналах, включенных в Российский индекс научного цитирования: «Трение и смазка в машинах и механизмах» (Москва, 2013 г.), «Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения» (Ростов-на-Дону, 2013, 2019 гг.), «Экологический вестник научных центров ЧЭС» (Краснодар, 2014 г.), а также в электронном журнале «Advances in Materials Physics and Chemistry» (2013 г.), индексируемом в базе данных Web of Knowledge, и Russian Journal of Applied Chemistry (2017 г.), индексируемом в базе данных SCOPUS.

Основные результаты исследований прошли апробацию на международных конференциях «Поликомтриб» (Гомель, 2011, 2013, 2015 гг.), «Трибология и надежность» (Санкт-Петербург, 2011, 2013 гг.), «Транспорт» (Ростов-на-Дону, 2013, 2014, 2015, 2016 гг.), «Механика и трибология транспортных систем» (Ростов-на-Дону, 2011 г.), «Современная наука: теория и практика» (Ставрополь, 2011 г.); всероссийских конференциях «Транспорт» (Ростов-на-Дону, 2011, 2012 гг.), «Проблемы машиноведения: трибология – машиностроению» (Москва, 2012 г.), «Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития» (Махачкала, 2012 г.), «Современное развитие науки и техники» (Ростов-на-Дону, 2017 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 23 работы, в том числе 5 работ в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 2 – в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Knowledge.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 107 наименований, 3 приложений, включает 15 таблиц и 43 рисунка. Общий объем диссертации составляет 136 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, поставлена цель и задачи работы, отмечены научная значимость и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе выполнен аналитический обзор применения смазочных материалов в условиях граничного трения. Описаны функции используемых в настоящее время противоизносных/противозадирных фосфорсодержащих присадок, а также неорганических добавок к смазочным материалам. Показана перспективность и актуальность применения положений квантовой химии для решения задач трибологии.

Во второй главе представлены результаты квантово-химического анализа механизма действия фосфоровольфраматов как присадок к смазочным материалам. Расчеты выполнялись с помощью комплекса программ Amsterdam Density Functional (ADF), в котором используется приближение теории функционала плотности (DFT).

Структуры исследуемых соединений – фосфоровольфраматов щелочных металлов – получены на основании квантово-химических расчетов. Анионы фосфоровольфраматов щелочных металлов построены из чередующихся тетраэдров PO_4 и WO_4 , объединенных в цикл. Циклические молекулы состоят из трех звеньев LiPWO_6 в случае фосфоровольфрамата лития и четырех звеньев MPWO_6 в случае фосфоровольфраматов натрия, калия, рубидия и цезия.

Механизм перестройки молекул $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$ вблизи поверхности металла, основанный на результатах квантово-химического анализа, может быть представлен следующим образом (рис. 1).

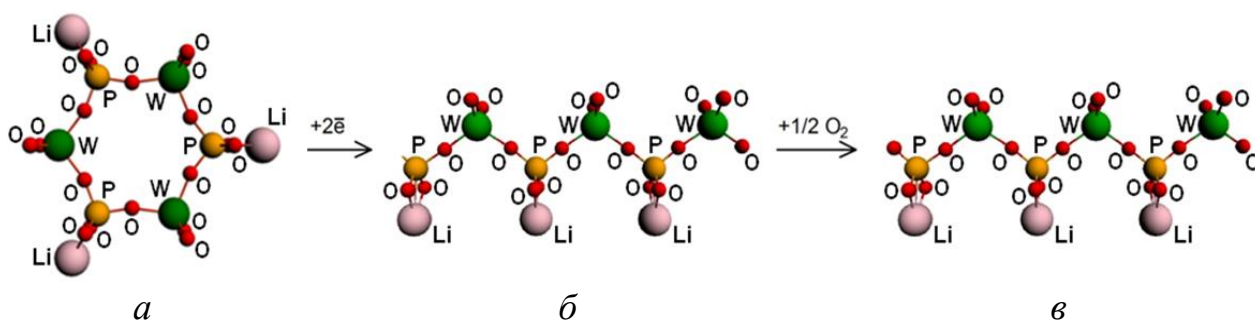


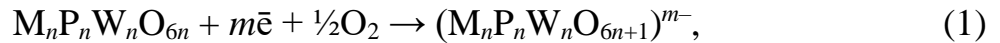
Рис. 1. Превращения фосфоровольфрамата лития в процессе трения: *а* – исходная циклическая форма $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$; *б* – линейный анион-радикал $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$; *в* – линейный анион $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$

Молекула присадки получает от металлической поверхности отрицательный заряд, одновременно с этим происходит разрыв одной из связей фосфор – кислород, и циклическая молекула $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$ превращается в линейный анион-радикал $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$ (рис. 1, *б*). Для разрыва связи вольфрам – кислород требуется затратить большее количество энергии, поэтому он менее вероятен, но не исключен в процессе трения. В результате дальнейших трибохимических превращений образующиеся радикалы могут инициировать рост фосфоровольфраматной цепи за счет последовательного присоединения линейных молекул присадки. Расчеты показывают, что энергетически устойчивой формой является линейный анион $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$ (рис. 1, *в*). В простейшем случае он образуется при взаимодействии образовавшегося в процессе трения анион-радикала $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$ с растворенными в смазочном материале молекулами кислорода. Превращение анион-радикала в устойчивую форму может также происходить при его непосредственном встраивании в покрывающий металлическую поверхность оксидный слой.

Конечным этапом превращений, которым подвергаются в процессе трения молекулы исследуемой присадки, будет образование наиболее стабильной

формы, а именно $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$, а описанные выше процессы образования этой формы в действительности могут происходить одновременно или в другой последовательности.

Общее уравнение, отражающее превращения, происходящие в процессе трения с неорганической фосфоровольфраматной присадкой, может быть записано так:



где $n = 3$ (для $\text{M} = \text{Li}$) или 4 (для $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$); m – число электронов, полученных присадкой от металла.

Следующим после перестройки структуры этапом действия присадок фосфоровольфраматов является формирование на поверхности металла защитной пленки, возникающей при адсорбции молекул присадки. Моделирование адсорбции фосфоровольфраматов на железе и оценку энергии адсорбции в расчетах проводили с использованием двух моделей – кластерной и модели пластины. В силу технических трудностей, связанных с ограниченными возможностями компьютерной техники, были допущены следующие упрощения. В обоих случаях в качестве адсорбента рассматривалась ювенильная поверхность железа. В процессе трения такие участки поверхности могут образовываться при разрушении оксидного слоя на наиболее выступающих участках поверхности в тяжелых режимах трения. В роли адсорбата выступали концевые фрагменты молекулы присадки – PO_4 и WO_4 .

В рамках кластерного моделирования адсорбирующую поверхность имитировал кластер из 13 атомов железа, представляющий фрагмент кристаллической решетки α -железа. Предварительные расчеты показали, что молекулы фосфоровольфрамата прочнее связываются с металлическим кластером при ориентации фрагментов присадки, показанной на рис. 2.

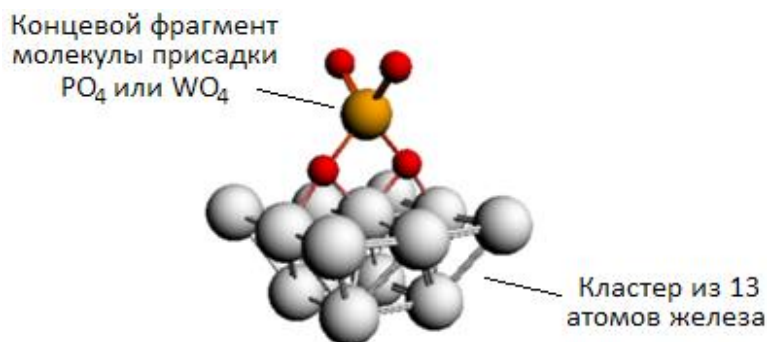


Рис. 2. Используемый для расчетов кластер, моделирующий адсорбцию фосфоровольфраматов щелочных металлов на поверхности железа

Результаты квантово-химического анализа свидетельствуют об образовании прочной химической связи между поверхностью железа и фрагментом молекулы фосфоровольфрамата. Структура кластера железа при адсорбции изменяется: атомы железа перегруппировываются определенным образом (рис. 3),

при этом те атомы, которые принимают участие в образовании связей с фрагментом присадки, приподнимаются. Кроме того, при адсорбции происходит существенное перераспределение эффективных зарядов атомов (см. рис. 3).

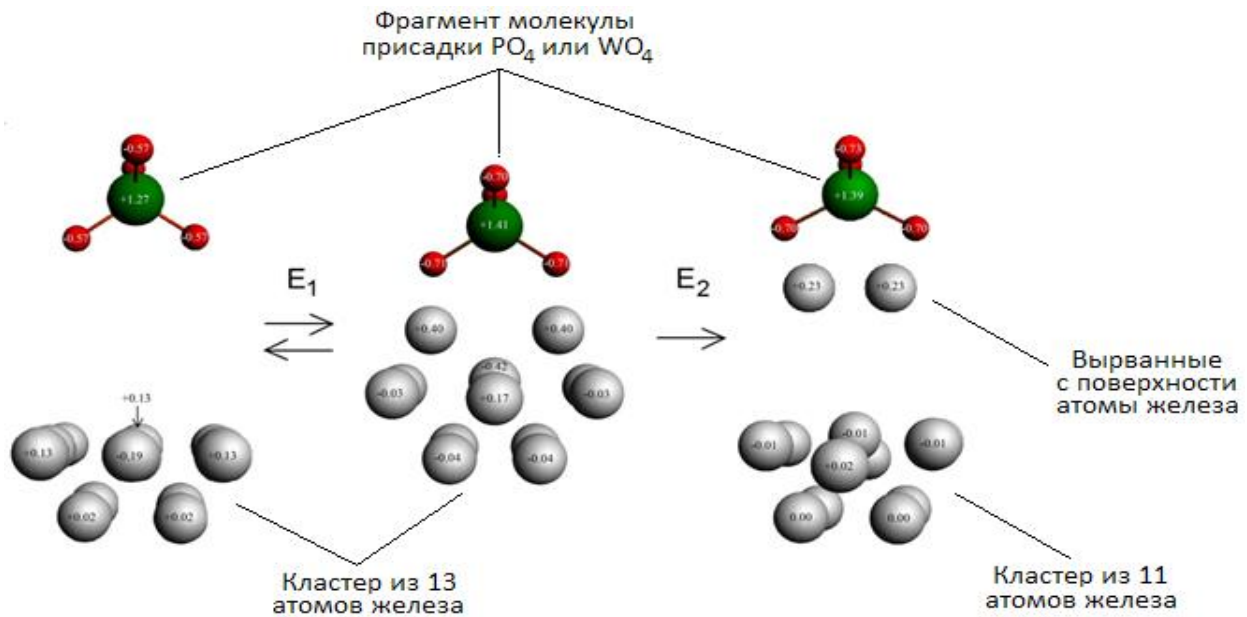


Рис. 3. Образование и распад адсорбционного комплекса

Энергии адсорбции рассчитывали по формуле

$$E_{ad} = E_{tot} - E_{Fe} - E_{PW}, \quad (2)$$

где E_{tot} – энергия адсорбционного кластера, состоящего из атомов железа и концевой фрагмента присадки; E_{Fe} – энергия кластера из атомов железа; E_{PW} – энергия фрагмента присадки.

Варианты распада адсорбционного кластера показаны на рис. 3. При десорбции молекулы присадки два атома железа, непосредственно связанные с фосфоровольфраматным фрагментом, могут быть оторваны от поверхности (см. рис. 3, справа), или кластер может распадаться на исходные фрагменты (см. рис. 3, слева). Как показывают квантово-химические расчеты, распад адсорбционного комплекса с вырыванием атомов железа требует затраты меньшего количества энергии, чем распад на исходные фрагменты. Этот факт подтверждает большую прочность связи молекулы присадки с поверхностью железа.

Также была рассчитана энергия адсорбции концевой фрагмента молекул жирных кислот НСОO^- при расположении, показанном на рис. 4. Сравнение величин энергий адсорбции, полученных в результате расчетов, показывает, что с поверхностью железа прочнее связываются фосфоровольфраматы, чем высшие карбоновые кислоты и их соли. О меньшей по сравнению с фосфоровольфраматами прочности связи высших карбоновых кислот с поверхностью железа свидетельствует и тот факт, что вырывание атомов железа с поверхности при десорбции молекул высших карбоновых кислот менее вероятно, чем распад на исходные фрагменты. На основании оценки количества электронов,

участвующих в образовании связей между адсорбентом и адсорбатом, было показано различие в механизме адсорбции карбоновых кислот и мыл (физическая адсорбция) и фосфоровольфраматов (химическая адсорбция).

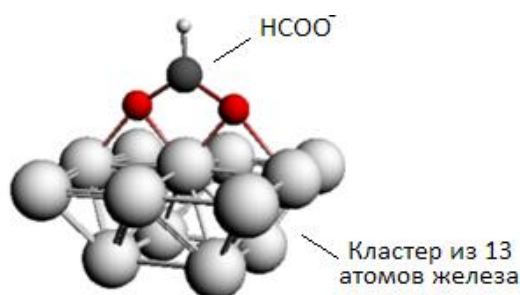


Рис. 4. Используемый для расчетов кластер, имитирующий адсорбцию молекул жирных кислот и мыл на поверхности железа

Тот факт, что металлическая поверхность состоит из бесконечно большого количества атомов, позволяет учитывать модель двупериодической пластины. В расчетах в рамках этой модели поверхность, на которой происходит адсорбция, была представлена пластиной, бесконечной в двух направлениях и состоящей из трех атомных слоев. На этой поверхности располагаются концевые фрагменты присадки – фосфатные PO_4 или вольфраматные WO_4 . В этом случае также была рассмотрена адсорбция на ювенильной поверхности железа, которая может образовываться в тяжелых режимах трения. Оценку прочности связи фосфоровольфраматов с металлической поверхностью проводили исходя из предположения, что распад адсорбционного комплекса, как и в случае распада кластера, может происходить двумя способами (рис. 5).

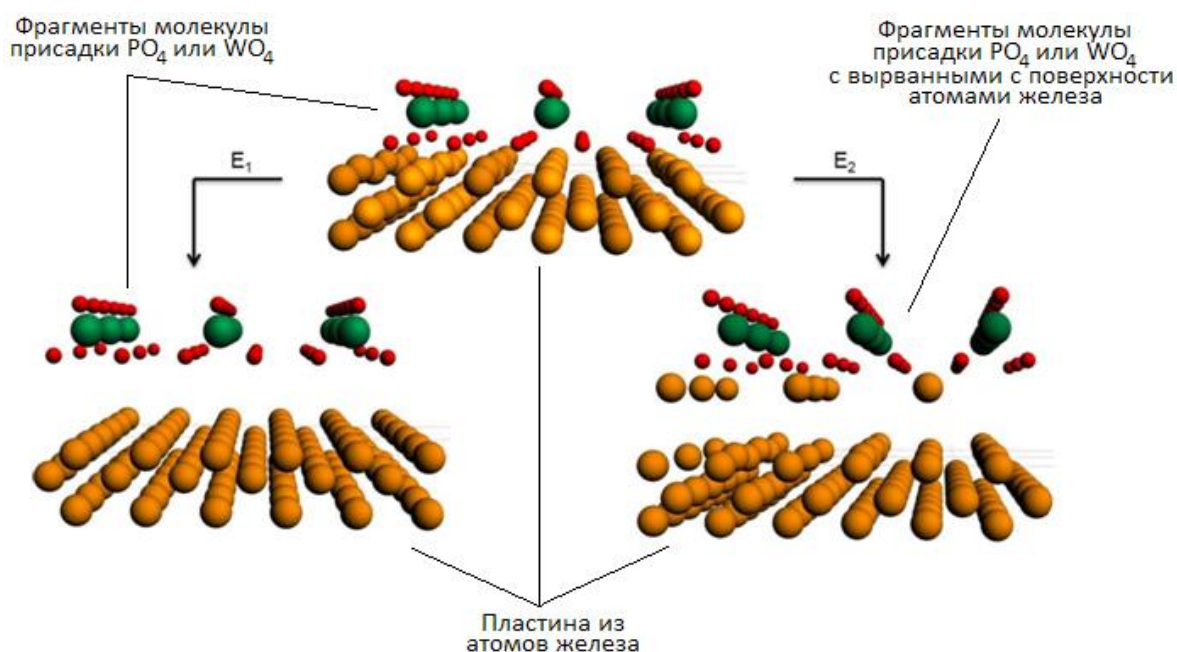


Рис. 5. Распад адсорбционного комплекса в модели двупериодической пластины

Результаты, полученные с использованием двух принципиально разных моделей – модели двупериодической пластины и кластерной модели, хорошо согласуются на качественном уровне. Молекулы присадки с равной вероятностью присоединяются к поверхности железа фосфатным или вольфраматным концом. При использовании модели двупериодической пластины также было показано, что распад адсорбционного комплекса с вырыванием атомов железа с поверхности менее энергозатратен. Это может означать, что связь присадки с поверхностью железа прочнее, чем связь атомов железа между собой.

В третьей главе представлены методики синтеза фосфоровольфраматов щелочных металлов и серебра MePWO_6 ($\text{Me} - \text{Li, Na, K, Ag}$), а также приведены методики испытаний трибологических свойств смазочных материалов с присадками этих соединений.

В четвертой главе приводятся результаты исследований смазочных материалов с введенными присадками фосфоровольфраматов. Для лабораторных испытаний были выбраны пластичные смазочные материалы ПУМА-МР, МЛ, МГ и Буксол, широко используемые в железнодорожной отрасли, а также вазелиновое масло, промышленное масло И-40, рафинированное подсолнечное масло, которое может быть использовано в качестве основы при создании экологически чистых смазочных материалов.

Результаты триботехнических испытаний (табл. 1, 2) показывают, что введение 1–3 масс.% присадок фосфоровольфраматов повышает противоизносные свойства смазочных материалов, а также несущую и предельную нагрузочную способность смазочного слоя. В зависимости от содержания и химического состава присадки диаметр пятна износа образцов уменьшается на 20–37 %, повышение критической нагрузки составляет 1,2–1,8 раза, нагрузки сваривания – 1,4–2 раза.

Таблица 1 – Диаметр пятен износа стальных шариков после испытания смазочных материалов с присадкой LiPWO_6 на ЧМТ-1 по ГОСТ 9490-75

Содержание присадки, масс. %	Диаметр пятна износа, мм			
	Смазочный материал			
	Пума-МР	Пума-МГ	Пума-МЛ	Буксол
-	0,69	0,68	0,64	0,51
1	0,51	0,49	0,48	0,41
2	0,52	0,50	0,50	0,42
5	0,58	0,53	0,51	-

Таблица 2 – Результаты испытаний смазочного материала Пума-МР с присадкой фосфоровольфрамата натрия на ЧМТ-1 по ГОСТ 9490-75

Содержание присадки, масс. %	Диаметр пятна износа, мм	Критическая нагрузка, Н	Нагрузка сваривания, Н
-	0,49	490	1235
1	0,39	588	1744
3	0,31	872	2450

При введении присадок фосфоровольфраматов в жидкие смазочные среды также наблюдается значительное снижение износа (табл. 3). Снижение износа по площади пятна контакта в присутствии фосфоровольфраматов при нагрузке 196 Н доходит до 40 % в среде подсолнечного масла, 60–69 % в среде индустриального и 42–61% – вазелинового, в зависимости от используемой присадки. При нагрузке 392 Н снижение износа до 57 % наблюдается в подсолнечном масле.

Таблица 3 – Результаты триботехнических испытаний жидких смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов (3 масс.%) на ЧМТ-1 в течение 1 ч при нагрузках 196 Н и 392 Н

Присадка	Базовое масло			
	Подсолнечное		Индустриальное И-40	Вазелиновое
	d ₁₉₆ , мм	d ₃₉₂ , мм	d ₁₉₆ , мм	d ₁₉₆ , мм
нет	0,620	0,730	0,553	0,513
LiPWO ₆	0,523	0,585	-	0,320
NaPWO ₆	0,478	0,476	0,308	0,392
KPWO ₆	0,589	0,649	0,348	-
AgPWO ₆	0,609	0,651	0,350	-

Аналогичные исследования были проведены для пластичного смазочного материала Литол-24, в который были введены присадки фосфоровольфраматов щелочных металлов (LiPWO₆, NaPWO₆ и KPWO₆). По всем приведенным в табл. 4 показателям (диаметры пятен износа после часовых испытаний на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1 при нагрузках 196 и 392 Н, критическая нагрузка и нагрузка сваривания) отмечается улучшение по сравнению с исходным смазочным материалом. Параллельно проводились исследования смазочного материала Литол-24 с широко используемой неорганической присадкой дисульфидом молибдена MoS₂. В данной серии испытаний по некоторым показателям (диаметр пятна износа при нагрузке 196 Н, критическая нагрузка) смазочные композиции Литол-24+MePWO₆ превосходят смазочные композиции Литол-24+MoS₂.

Таблица 4 – Результаты триботехнических испытаний смазочного материала Литол-24 с присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов и дисульфида молибдена (3 масс.%) на ЧМТ-1

Присадка	Диаметр пятна износа		Критическая нагрузка, Н	Нагрузка сваривания, Н
	d ₁₉₆ , мм	d ₃₉₂ , мм		
нет	0,586	0,588	657	1470
LiPWO ₆	0,287	0,504	980	2195
NaPWO ₆	0,361	0,411	921	2323
KPWO ₆	0,331	0,580	921	1744
MoS ₂	0,467	0,401	872	2764

В табл. 5 приведены результаты часовых испытаний на ЧМТ-1 пластич-ных смазок ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированных 3 масс.% присадки NaPWO_6 или KPWO_6 . В обоих случаях происходит уменьшение пятна износа, которое в зависимости от основы составляет от 15 до 20 %.

Таблица 5 – Диаметр пятен износа шариков после испытания на ЧМТ-1 по ГОСТ 9490-75 пластичных смазок ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированных 3 масс.% присадки

Присадка	Диаметр пятна износа, мм	
	ЛЗ-ЦНИИ	ЦИАТИМ 201
нет	0,46	0,58
NaPWO_6	0,33	0,41
KPWO_6	0,34	0,43

Испытания методом «лунок» также показывают улучшение противоизносных свойств смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 при введе-нии фосфоровольфраматов (табл. 6). Интенсивность изнашивания образцов при использовании модифицированных смазок существенно ниже, чем образцов, смазанных исходными ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201.

Таблица 6 – Трибологические испытания пластичных смазок ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированных присадками фосфоровольфраматов, на машине трения ИИ5018 (типа Амслера). Нагрузка на верхний ролик – 500 Н, частота вращения нижнего – 243 об/мин

№	Обороты	Длина лунки, мм	Длина пути, м	Удельная интенсивность изнашивания 10^6 , отн. ед.
1	2	3	4	5
1	ЦИАТИМ 201 (0,0358 г)			
	500	3,409	63	0,231
	1000	3,177	126	0,1
	1500	3,443	189	0,078
	2000	3,911	189	0,101
2	ЦИАТИМ 201 + 3 % KPWO_6 (0,029 г)			
	500	2,488	63	0,123
	1000	2,487	126	0,061
	1500	2,62	189	0,045
	2000	2,842	252	0,04
	2500	2,908	315	0,034
3	ЦИАТИМ 201 + 3 % NaPWO_6 (0,0302 г)			
	500	2,554	63	0,129
	1000	2,819	126	0,079
	1500	2,808	189	0,052

1	2	3	4	5
	2000	2,815	252	0,039
	2500	2,82	315	0,032
4	ЛЗЦНИИ (0,0271 г)			
	500	1,776	63	0,63
	1000	2,42	126	0,58
	1500	2,431	189	0,39
	2000	2,608	252	0,34
5	ЛЗЦНИИ + 3 % $KPWO_6$ (0,0271 г)			
	500	2,443	63	0,118
	1000	2,521	126	0,063
	1500	2,565	189	0,044
	2000	2,599	252	0,034
6	ЛЗЦНИИ + 3 % $NaPWO_6$ (0,0259 г)			
	500	2,644	63	0,139
	1000	2,934	126	0,085
	1500	2,965	189	0,058
	2000	3,064	252	0,047
7	ЛЗЦНИИ + 3 % $LiPWO_6$ (0,0266 г)			
	500	1,325	63	0,29
	1000	1,587	126	0,25
	1500	1,942	189	0,25
	2000	2,275	252	0,26

Введение присадок фосфоровольфраматов также улучшает антифрикционные свойства указанных смазочных материалов. Характерные зависимости коэффициента трения от пройденного пути для исходных смазок ЛЗЦНИИ, ЦИАТИМ 201 и смазок с присадками, полученные в результате испытаний на трибометре TRB-S-DE (CSM-Instruments), приведены на рис. 6.

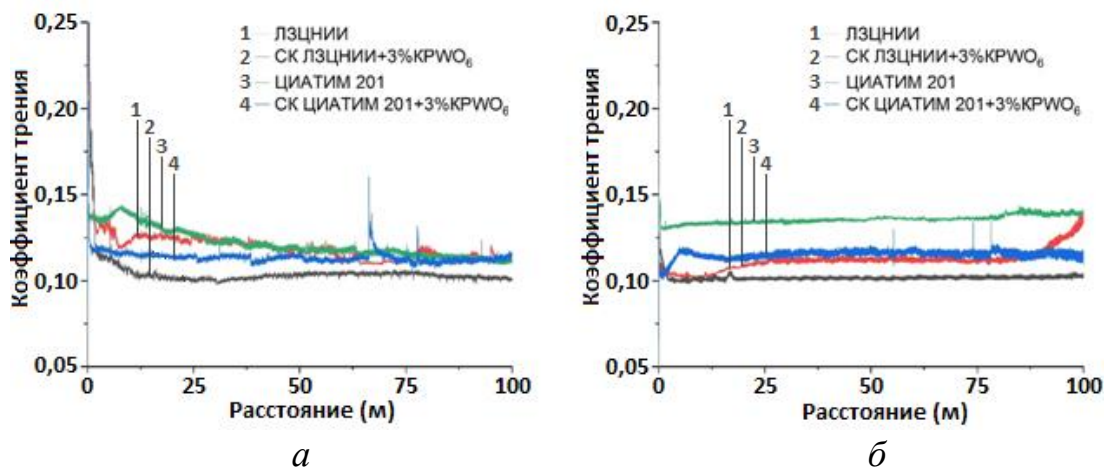


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от длины пройденного пути, индентор – шар с диаметром $d = 6$ мм, при линейной скорости 0,1 м/с и нормальной нагрузке: a – 1 Н; b – 10 Н

Из полученных результатов следует, что введение фосфоровольфраматов в смазочные материалы ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 существенно снижает коэффициент трения и износ именно при интенсивных режимах трения. Это может происходить за счет образования поверхностной антифрикционной пленки, образованной фрагментами присадки, смазочного материала и частицами износа.

Для определения антифрикционного действия присадок фосфоровольфраматов в качестве основы было выбрано рафинированное подсолнечное масло. Присадки вводились в количестве 3 масс.%. Были определены зависимости момента силы трения от времени для масла с присадками фосфоровольфраматов натрия, калия и серебра (рис. 7). Из графиков видно, что коэффициент трения сначала растет, а после приработки деталей трибосопряжения начинает снижаться. Стабилизация коэффициента трения за время эксперимента не была достигнута, однако видно, что уже на конечных этапах работы узла трения он снизился до 0,07–0,08. Коэффициент трения чистого подсолнечного масла, определенный на этой машине трения, мало зависит от времени и нагрузки и примерно равен 0,1.

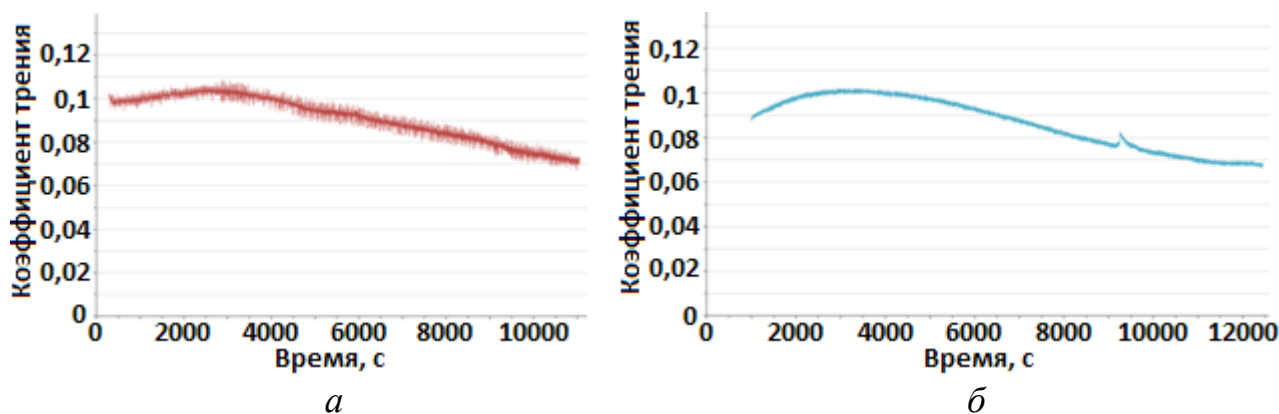


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения стали по стали от времени при нагрузке 3 МПа в среде подсолнечного масла с 3 % присадки:
а – KPWO_6 ; *б* – AgPWO_6

При осмотре поверхностей отработанных дисков обнаружено, что после работы в масле с присадками дорожки трения визуально практически неразличимы. Исследование текстуры поверхностей трения проводилось на приборе New View 600. Уменьшение шероховатости по сравнению с исходным значением (табл. 7) свидетельствует о сглаживании поверхности в процессе трения.

Таблица 7 – Шероховатость стальных дисков до и после испытаний на торцевой машине трения с подсолнечным маслом + 3 масс.% присадки

Присадка	Шероховатость R_a , мкм (нагрузка, при которой проводилось испытание)	
	После испытания	До испытания
NaPWO_6	1,263 (6 МПа)	1,439
KPWO_6	1,379 (2 МПа)	
	1,102 (3 МПа)	

Было установлено влияние присадок фосфоровольфрамов на ресурс службы пластичных смазочных материалов Буксол, ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201. Стабильность смазочной пленки в присутствии присадок фосфоровольфрамов контролировали по наличию в ИК-спектрах поверхностей трения полос, соответствующих углеводородам различного строения и их производным. Оценки проводились после испытаний на торцевой машине трения при однократном введении смазочного материала в зону контакта.

В ИК-спектрах поверхностей трения, измеренных после проведения испытаний со смазочным материалом Буксол без добавления присадки фосфоровольфрамата, смазочная пленка не обнаруживается уже через 24 часа непрерывной работы (рис. 8). Но при испытании Буксола с добавлением 1 и 2 масс.% фосфоровольфрамата натрия NaPWO_6 , наличие смазочной пленки на поверхности диска регистрируется и через 24 часа, и даже через 42 часа работы без добавления смазочного материала. Следовательно, добавление присадки фосфоровольфрамата продлевает ресурс работоспособности смазочного материала Буксол в данных условиях в два раза.

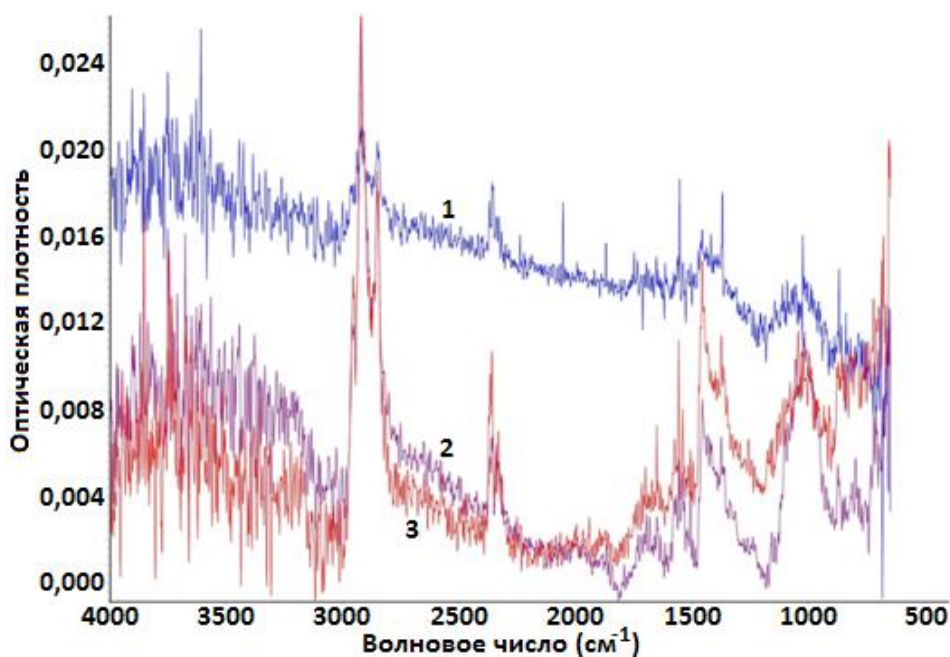


Рис. 8. ИК-спектры поверхности дисков из стали Ст 65Г после испытания на торцевой машине трения при нагрузке 1,2 ГПа в течение 24 ч со СМ: 1 – Буксол; 2 – Буксол + 1 масс.% присадки; 3 – Буксол + 2 масс.% присадки

Подобные исследования были проведены со смазочным материалом ЦИАТИМ 201, в который вводилась присадка фосфоровольфрамата калия KPWO_6 в количестве 3 масс.%. Смазочная пленка после работы трибосопряжения со смазочным материалом ЦИАТИМ 201 после 2 часов практически не регистрируется (рис. 9, а), в то время как при работе с ЦИАТИМ 201 с добавлением присадки она сохраняется и после 4 часов (рис. 9, б), о чем свидетельствуют ИК-спектры поверхностей.

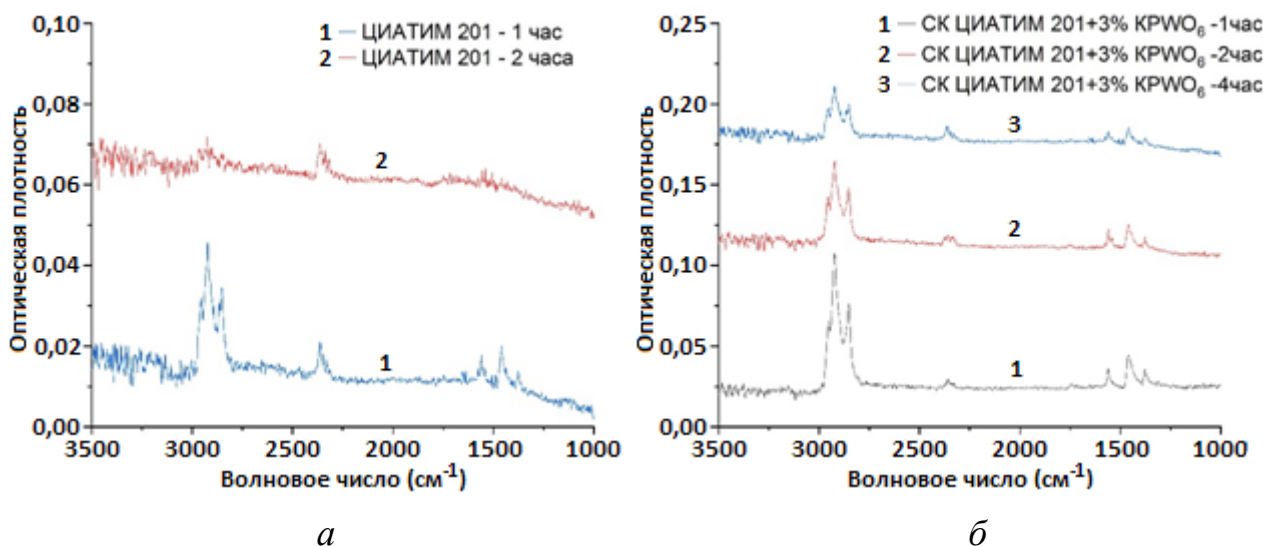


Рис. 9. ИК-Фурье-МПНВО-спектры металлической поверхности после испытаний на торцевой машине трения при нагрузке 1 МПа и скорости скольжения 0,5 м/с в течение различного времени:
a – ЦИАТИМ 201; *б* – ЦИАТИМ 201+3 % LiPWO_6

Аналогичные исследования смазочного материала ЛЗ-ЦНИИ, модифицированного присадкой фосфоровольфрамата лития LiPWO_6 , показывают, что в случае ЛЗ-ЦНИИ без присадок после 4 ч работы трибосопряжения смазочная пленка практически не обнаруживается на диске, в то время как в спектрах поверхности трения после работы с ЛЗ-ЦНИИ + 3 % LiPWO_6 наблюдаются вышеуказанные полосы значительной интенсивности. При работе с присадкой смазочная пленка на поверхностях трения регистрируется после 6–7 ч работы трибосопряжения.

Время наличия смазочной пленки на поверхностях трения в процессе работы для смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ-201 увеличивается в два раза при введении в них присадки фосфоровольфраматов.

Таким образом, показано, что введение фосфоровольфраматов щелочных металлов в пластичные смазочные материалы способствует образованию прочной смазочной пленки на поверхностях трения и позволяет продлить ресурс службы смазочного материала. Можно предположить, что более длительное сохранение смазочной пленки в присутствии фосфоровольфраматов по сравнению с исходным смазочным материалом обусловлено формированием этими соединениями на поверхностях трения вторичных полимерных структур, которые могут включать фрагменты фосфоровольфраматного скелета и молекул смазочного материала и прочно удерживаются на поверхности.

В пятой главе приводятся результаты испытаний смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов на стенде, имитирующем условия работы буксового узла вагона (рис. 10).

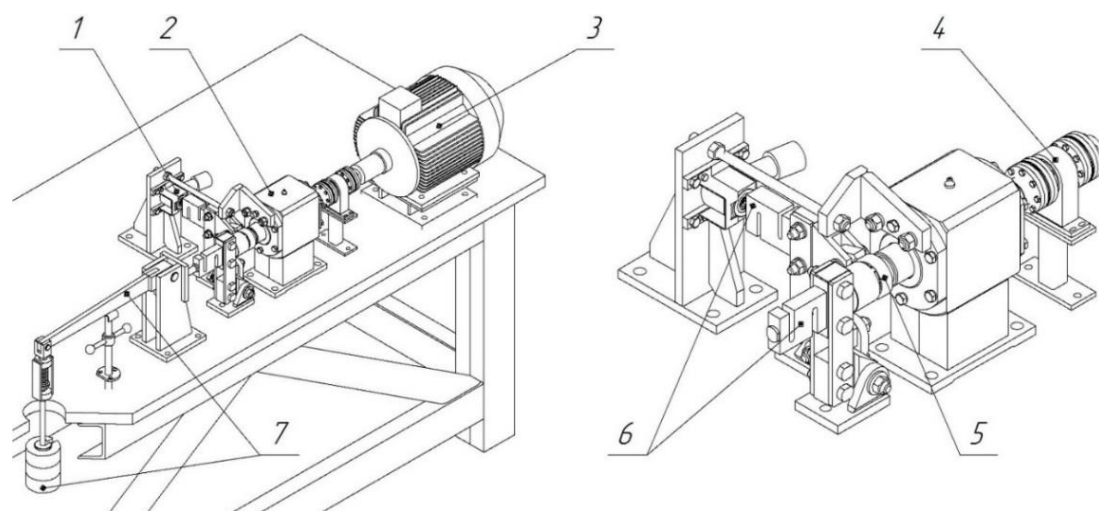


Рис. 10. Схема стенда, моделирующего условия работы буксового узла вагона:
 1 – гидравлический домкрат; 2 – бабка; 3 – электродвигатель;
 4 – датчик крутящего момента; 5 – роликовый подшипник;
 6 – силоизмерительный датчик; 7 – системы рычагов и грузов

Эксперимент проводился в условиях имитации аварийных ситуаций. Для выполнения заданного условия количество смазочного материала в моделируемом узле обеспечивало масляное голодание, что вызывало ухудшение работы узла при рабочих нагрузках.

Перед проведением испытания образцы смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ, ЦИАТИМ 201 и СК ЛЗ-ЦНИИ + 3 % KPWO_6 , ЦИАТИМ 201 + 3 % KPWO_6 и роликовые подшипники выдерживались при комнатной температуре не менее 12 часов. Для равномерного распределения нанесенного смазочного материала по телам подшипника проводилась приработка при сниженных нагрузках и оборотах вращения вала на протяжении 3000 оборотов.

При проведении испытаний велась непрерывная запись величин нагрузок, крутящего момента и частоты вращения. Стоп-фактором при испытаниях, обеспечивающих имитацию аварийной ситуации, являлся резкий рост величины крутящего момента.

Проведенные испытания показали, что введение фосфоровольфрамата калия в смазочные композиции ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 увеличивает время работы узла в условиях масляного голодания. Это объясняется формированием на трущихся поверхностях тонкой пленки, которая предохраняет узел от заедания и позволяет некоторое (достаточно длительное) время после возникновения аварийной ситуации продолжать эксплуатацию этого узла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что фосфоровольфраматы щелочных металлов являются эффективными противоизносными и противозадирными присадками для смазочных материалов. В процессе эксплуатации они образуют на поверхностях трения прочные

граничные слои. Кроме того, они улучшают реологические свойства смазочного материала и способствуют более длительному сохранению смазочной пленки на поверхностях трибосопряжения.

С помощью методов квантовой химии установлены структура и механизм действия фосфоровольфраматов щелочных металлов как противоизносных присадок для смазочных материалов, а также теоретически обоснована их эффективность.

На сегодняшний день квантово-химический анализ является надежным теоретическим методом, позволяющим на атомном уровне описывать различные процессы, связанные с перестройкой электронной структуры. Полученные результаты показывают перспективность для инженерной практики дальнейших исследований с его помощью присадок различных типов. Посредством квантово-химического анализа можно с высокой достоверностью прогнозировать свойства перспективных присадок до проведения экспериментальных исследований.

Основные выводы:

1 В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что фосфоровольфраматы щелочных металлов являются эффективными противоизносными и противозадирными присадками для жидких и пластичных смазочных материалов, применяемых в средне- и тяжело нагруженных трибосопряжениях.

2 На основании квантово-химического анализа установлены строение фосфоровольфраматов щелочных металлов, основные закономерности механизма их действия в роли присадок, а также адгезионная прочность связи исследуемых присадок с металлической поверхностью.

3 Благодаря формированию исследуемыми присадками вторичных полимерных структур, которые прочно удерживаются на поверхностях трения, достигается более длительное сохранение смазочной пленки по сравнению с исходным смазочным материалом. Это позволяет продлить срок службы смазочного материала почти в 2 раза.

4 Введение присадок фосфоровольфраматов в смазочные материалы в количестве 1–3 масс.% обеспечивает снижение износа на 20–30 % и повышение нагрузки сваривания в 1,5–2 раза.

5 Теоретически рассчитанные адгезионные свойства присадок полимерных неорганических фосфатов, выполненные с помощью квантово-химических методов, основанных на теории функционала плотности (DFT), подтверждаются результатами экспериментальных исследований, а также стендовых и промышленных испытаний.

6 Стендовые и промышленные испытания подтверждают эффективность разработанных фосфорсодержащих неорганических присадок и позволяют рекомендовать их для добавления в смазочные материалы для буксовых узлов и тормозных элементов вагонов.

Рекомендации и перспективы дальнейших исследований по теме работы. Представляется перспективным дальнейшее расширение применения

квантово-химических расчетов для установления механизма действия присадок иной структуры, а также для теоретического описания других трибохимических процессов.

В практическом отношении необходимо провести дополнительные исследования для установления оптимальной концентрации присадки фосфоровольфраматов в смазочном материале, уточнения нагрузочно-скоростных режимов и областей применения исследуемых присадок.

Основные положения диссертации опубликованы в 23 работах.

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1 Модифицированные присадками полифосфатов смазочные композиции «Пума» и «Буксол» / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]**, В. В. Авилов, Ю. Ф. Мигаль // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2013. – № 2. – С. 3–7. – ISSN 1819-2092.

2 Взаимодействие молекул фосфорсодержащих неорганических присадок с поверхностью железа: квантово-химический анализ / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]** // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2013. – № 3. – С. 153–160. – ISSN 0201-727X.

3 Interaction of Molecules of Phosphorus-Containing Inorganic Additives with Iron Surface: Quantum-Chemical Analysis and Tribotechnical Testing / Yu. F. Migal, V. I. Kolesnikov, M. A. Savenkova, **D. N. Solodovnikova [D. N. Shishiyanu]** // Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2013. – № 3. – P. 281–288. – ISSN 2162-5328.

4 Создание экологически безопасных смазочных материалов с многофункциональными присадками / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]**, М. А. Савенкова, Н. А. Мясникова // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2014. – № 3. – С. 38–44.

5 Механизм смазочного действия присадок полифосфатов и гетерополифосфатов в трибосистемах / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Ю. Ф. Мигаль, Н. А. Мясникова, **Д. Н. Шишияну** // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 5. – С. 609–619. – ISSN 0044-4618.

6 Влияние физико-химических свойств и структуры наноприсадок на основе фосфоровольфраматов на формирование поверхностей трения / С. Ф. Ермаков, **Д. Н. Шишияну**, К. И. Карпенко, Н. А. Мясникова, Д. С. Мантуров // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2019. – № 1. – С. 21–27. – ISSN 0201-727X.

Доклады и тезисы докладов на конференциях:

7 Савенкова, М. А. Фосфоровольфраматы одновалентных металлов, их некоторые физико-химические и триботехнические свойства / М. А. Савенкова, Ю. Ф. Мигаль, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]** // Транспорт-2011 : труды Всероссийской научно-практической конференции. Ч. 2. Технические науки. – Ростов-на-Дону: РГУПС, 2011. – С. 91–92.

8 Фосфоровольфраматы одновалентных металлов – антифрикционные присадки для смазочных материалов / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Ю. Ф. Мигаль, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]** // Поликомтриб-2011 : тезисы докладов Международной научно-технической конференции. – Гомель : ИММС НАНБ, 2011. – С. 116. – ISBN 978-985-6477-35-8.

9 Фосфоровольфрамат лития – эффективная присадка к пластичным смазкам для тяжело нагруженных трибосопряжений / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]** // Трибология и надежность : сборник научных трудов XI Международной конференции / редактор профессор К. Н. Войнов. – Санкт-Петербург : Петербургский государственный университет путей сообщения, 2011. – С. 148–150.

10 Мигаль, Ю. Ф. Неорганические полимерные присадки к пластичным смазочным материалам / Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]** // Механика и трибология транспортных систем (МехТрибоТранс-2011) : сборник докладов Международной научной конференции. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2011. – С. 304–305. – ISBN 978-5-88814-317-9

11 Мигаль, Ю. Ф. Неорганические полимерные присадки к пластичным смазочным материалам / Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]** // Современная наука: теория и практика : материалы II Международной научно-практической конференции. Т. 1. – Ставрополь : СевКавГТУ, 2011. – С. 55–57.

12 **Солодовникова, Д. Н. [Шишияну, Д. Н.]** Диаграммы состояния систем $MPO_3 - WO_3$ ($M - Li, Na, K, Rb, Cs$) и свойства фосфоровольфраматных комплексов / Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну], Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова // Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития : материалы IV Всероссийской с международным участием научной Бергмановской конференции. – Махачкала : АЛЕФ (ИП Овчинников), 2012. – С. 164–165. – ISBN 978-5-4242-0038-0.

13 **Солодовникова, Д. Н.** Адсорбция фосфоровольфраматов на поверхности железа / Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну], Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова // Транспорт-2012 : труды Всероссийской научно-практической конференции Ч. 2. Технические науки. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2012. – С. 121–123. – ISBN 978-5-88814-413-8.

14 Гетерополифосфаты и двойные фосфаты металлов – эффективные присадки к смазочным материалам для тяжело нагруженных трибосопряжений / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, **Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну]**, Д. К. Назаренко // Проблемы машиноведения: трибология – машиностроению : труды Всероссийской научно-технической конференции с участием иностранных специалистов. Т. 1. – Москва : ИМАШ им. А.А. Благонравова РАН, 2012. – С. 271–274.

15 **Солодовникова, Д. Н. [Шишияну, Д. Н.]** Адгезия фосфоровольфраматов на поверхности железа / Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну] // Транспорт-2013 : труды Международной научно-практической конференции. Ч. 3.

Естественные и технические науки. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2013. – С. 318–320.

16 Мигаль, Ю. Ф. Адсорбция фосфорсодержащих присадок на поверхности железа / Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, Д. Н. **Солодовникова** [Д. Н. **Шишияну**] // Поликомтриб-2013 : тезисы докладов Международной научно-технической конференции. – Гомель : ИММС НАНБ, 2013. – С. 26. – ISBN 978-985-6477-43-3.

17 Адгезия фосфорсодержащих присадок к поверхности стали: квантово-химический анализ / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, Д. Н. **Солодовникова** [Д. Н. **Шишияну**] // Трибология и надежность : сборник научных трудов XIII Международной конференции / под общей редакцией профессора К. Н. Войнова. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 137–144.

18 **Солодовникова, Д. Н.** [Шишияну, Д. Н.] Трибологические характеристики смазочных материалов с присадкой фосфоровольфрамата натрия / Д. Н. Солодовникова [Д. Н. Шишияну], Ю. Ф. Мигаль // Транспорт-2014 : труды Международной научно-практической конференции. Ч. 3. Технические и естественные и науки. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2014. – С. 252–254. – ISBN 978-5-88814-362-9.

19 Исследование смазочного действия присадок гетерополифосфатов / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Д. Н. **Солодовникова** [Д. Н. **Шишияну**], Ю. Ф. Мигаль // Поликомтриб-2015 : тезисы докладов Международной научно-технической конференции. – Гомель : ИММС НАНБ, 2015. – С. 196. – ISBN 978-985-6477-44-0.

20 Мигаль, Ю. Ф. Адгезия фосфоровольфрамов к стали в модели дву-периодической пластины / Ю. Ф. Мигаль, Д. Н. **Шишияну** // Транспорт-2015 : труды Международной научно-практической конференции. Ч. 3. Технические и естественные и науки. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2015. – С. 194–196.

21 Савенкова, М. А. Двойные системы метафосфатов некоторых одновалентных металлов и триоксида вольфрама / М. А. Савенкова, Д. Н. **Шишияну** // Транспорт-2015 : труды Международной научно-практической конференции. Ч. 3. Технические и естественные и науки. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2015. – С. 216.

22 **Шишияну, Д. Н.** Использование неорганических антифрикционных присадок для улучшения трибологических характеристик пластичной смазки Литол-24 / Д. Н. Шишияну, В. С. Черникова // Транспорт: наука, образование, производство : сборник научных трудов. Т. 1. Технические науки. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2016. – С. 317–319.

23 Влияние прочности звеньев молекул полимерных присадок на эффективность смазочных материалов / Ю. Ф. Мигаль, И. А. Майба, Д. Н. **Шишияну**, К. И. Карпенко // Современное развитие науки и техники (Наука-2017) : сборник научных трудов Всероссийской национальной научно-практической конференции. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2017. – С. 47–50. – ISBN 978-5-88814-543-2.

Личный вклад соискателя. Основные положения и результаты исследований самостоятельно получены автором. В работах с соавторами личный вклад соискателя заключается в следующем: в работах [5, 6, 12, 21, 22] синтез присадок, введение их в смазочные материалы; [1, 4, 7-11, 14, 18, 19] проведение триботехнических испытаний, анализ и обобщение результатов; [2, 3, 13, 16-17, 20, 23] проведение квантово-химических расчетов энергии адсорбции присадок на поверхности железа.

Шишияну Дарья Николаевна

**ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ
НА ПРОТОВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА ТРИБОСИСТЕМ,
РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ**

Подписано в печать __. __.2022. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ .

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ростовский государственный университет путей сообщения»
(ФГБОУ ВО РГУПС)

Адрес университета: 344038, г. Ростов н/Д, пл. Ростовского Стрелкового Полка
Народного Ополчения, д. 2, www.rgups.ru