

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

44.2.005.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ростовский государственный университет путей сообщения» (РОСЖЕЛДОР), по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 12.09.2022 № 8

О присуждении Шишияну Дарье Николаевне, Российская Федерация, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Влияние фосфорсодержащих неорганических полимерных присадок к смазочным материалам на противоизносные свойства трибосистем, работающих в условиях граничного трения» по специальности 2.5.3 – «Трение и износ в машинах» принята к защите 16.05.2022 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом 44.2.005.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ростовский государственный университет путей сообщения», РОСЖЕЛДОР, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2., Приказ Минобрнауки РФ № 561/нк от 03.06.2021, далее – ФГБОУ ВО РГУПС.

Соискатель Шишияну Дарья Николаевна, 23 марта 1988 года рождения, в 2010 г. с отличием окончила ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» по направлению подготовки 020101 – «Химия» с присуждением квалификации химик. В 2013 г. окончила очную аспирантуру ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный университет путей сообщения» по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии». Работает в ФГБОУ ВО РГУПС с 2010 г. на кафедре «Химия» в должности лаборанта, старшего лаборанта, с 2014 г. – заведующего лабораторией, с сентября 2022 г. – старшего преподавателя кафедры «Химия».

Диссертация выполнена на кафедре «Химия» ФГБОУ ВО РГУПС, РОСЖЕЛДОР.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор Мигаль Юрий Федорович, профессор кафедры «Химия» ФГБОУ ВО РГУПС.

Официальные оппоненты: Шульга Геннадий Иванович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (ФГБОУ ВО ЮРГПУ), кафедра «Автомобили и транспортно-технологические комплексы», профессор; Емаев Илья Игоревич, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (ФГБОУ ВО УГАТУ), кафедра технологии машиностроения, доцент – дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ДГТУ), г. Ростов-на-Дону – в своем положительном заключении, подписанном Бурлаковой Викторией Эдуардовной, д.т.н., профессор, кафедра «Химия», заведующий кафедрой и утвержденном Бескопильным Алексеем Николаевичем, д.т.н., профессор, проректор по учебной работе и международной деятельности, указала, что диссертация Шишияну Дарье Николаевны «Влияние фосфорсодержащих неорганических полимерных присадок к

смазочным материалам на противоизносные свойства трибосистем, работающих в условиях граничного трения» является законченной научно-квалификационной работой и характеризуется как самостоятельно выполненное соискателем исследование, в котором содержатся новые теоретические и методические разработки по повышению надежности и долговечности узлов трения, в частности, железнодорожного транспорта. Результаты диссертационной работы имеют значение для развития современных представлений о трибохимических превращениях, приводящих к формированию в зоне трения вторичных структур из смазочных материалов и присадок. По своей актуальности, научно-теоретическому уровню, полученным научным результатам, их новизне, обоснованности, практической ценности, оформлению и стилю диссертационная работа Шишияну Дарьи Николаевны соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.5.3 – «Трение и износ в машинах».

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 23 работы, из них в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ – 5, в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of – 2. Объем опубликованных работ по теме диссертации составляет 6,23 п.л. Авторский вклад – 1,75 п.л. Все публикации достаточно полно отражают основные результаты исследований и посвящены проблемам повышения износостойкости трибосистем, работающих в условиях граничного трения. Изучены вопросы формирования вторичных структур из смазочных материалов и неорганических фосфорсодержащих присадок в процессе трения, разработаны методики оценки эффективности соединений в качестве противоизносных присадок для железнодорожной техники. Имеются ссылки на авторов и источники заимствования.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Колесников, В.И. 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.

2. Колесников, В.И. 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.

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

4. Ермаков, С.Ф. 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.

5. Kolesnikov, V.I. Mechanism of lubricating action of polyphosphate and heteropolyphosphate additives in tribosystems / V.I. Kolesnikov, M.A. Savenkova, Y.F. Migal, N.A. Myasnikova, D.N. Shishiyanu // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Т. 90. – № 5. – С. 743-753.

6. Migal, Yu.F. 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. – № 3. – 2013. – P. 281-288.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

– **ведущей организации** – ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ДГТУ). Отзыв положительный. Замечания: **1.** На стр. 7 диссертации автор указывает, что разработанные присадки «могут применяться в области повышенных температур». Однако неясно, какие температуры подразумевает автор и на каком основании был сделан такой вывод? **2.** На рис. 3.2 и 3.3 (стр. 67 и 68) на графиках, представляющих результаты термического анализа синтезированных соединений, линии показаны разным цветом, что в распечатанном черно-белом экземпляре диссертации не информативно. **3.** При проведении лабораторных, стендовых и промышленных испытаний присадки вводились в смазочные материалы ПУМА-МР, -МЛ, -МГ, Литол-24, ЛЗ-ЦНИИ, ЦИАТИМ-201, Буксол, а также масла – вазелиновое, индустриальное И-40, рафинированное подсолнечное. В работе не объяснено, почему именно эти смазочные материалы были выбраны для исследования и можно ли ожидать подобные результаты в случае других присадок. **4.** Из представленных на рис. 4.12-4.16 ИК-спектров неясно, какие именно полосы соответствуют связям во вторичных структурах, образование которых предполагается автором работы.

– **официального оппонента** – д.т.н., профессора кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (ФГБОУ ВО ЮРГПУ) **Шульги Геннадия Ивановича**. Отзыв положительный. Замечания: **1.** В диссертации не приведены фамилии специалистов, внесших существенный вклад в развитие теории смазочного действия жидких, твердых и пластичных смазочных материалов: Ахматова А.С., Бершадского Л.И., Виноградова Г.В., Великовского Д.С., Гаркунова Д.Н., Дерягина Б.В., Крагельского И.В., Кутькова А.А., Костецкого Б.И., Кужарова А.А., Брейтуэйта Е.Р., Бонера К.Дж., Боудена Ф.П., Тейбора Д., Кэлхуна С., Пуддингтона Л. и других ученых. **2.** Механизмы взаимодействия фосфорвольфраматных присадок с контактирующими поверхностями трибосопряжений рассмотрены без учета комплексного влияния смазочного действия базовых жидких масел и без учета влияния базовых масел и загустителей пластичных смазочных материалов (рисунки 2.3-2.6), которые влияют на смазочное действие смазочных материалов. **3.** Рассмотрен разрыв циклических молекул фосфоровольфрамата вследствие приобретения от металлической поверхности им отрицательного заряда. Но при этом не указана роль нагрузок, скоростей в трибосопряжении, при которых в зоне контакта повышается температура и может происходить механо-термическая деструкция циклических молекул фосфоровольфрамата с образованием свободных радикалов. **4.** Не приведены

исследования присадок на стабильность композиций жидких и пластичных смазочных материалов от выпадения их в осадок. В диссертации отмечается, что синтезированные фосфорвольфраматы измельчали и перетирали до порошкообразного состояния (стр. 72). Однако не указаны размеры их дисперсности, при которых достигается стабильность от выпадения присадок в осадок в жидких и пластичных смазочных материалах. **5.** Для чистоты эксперимента следовало бы выбрать для исследования смазочных свойств пластичные смазочные материалы, не содержащие в своем составе химические элементы, входящие в состав фосфоровольфраматов. Например, выбранный для исследования пластичный смазочный материал ЛЗ-ЦНИИ уже содержит в своем составе присадку ДФ-1, представляющую собой масляный раствор диалкилдитиофосфата бария и применяется в качестве антиокислительной, антикоррозионной и противоизносной присадки. При введении дополнительных присадок, содержащих фосфор, в пластичные смазочные материалы, в том числе фосфоровольфраматов, возможен синергизм или антагонизм смазочного действия, а также дополнительное введение фосфоровольфраматов увеличивает стоимость смазочных материалов. **6.** На рисунках 4.5–4.8 приведены испытания антифрикционного действия рафинированного подсолнечного масла с присадками фосфоровольфраматов калия, натрия и серебра в количестве 3 масс. %. Для информативности процесса следовало проводить испытания в сравнении с рафинированным подсолнечным маслом без присадок. **7.** В диссертации на стр.29; 106 использован термин «смазка», не соответствующий требованиям ГОСТ 27674-8. Должен быть использован термин «смазочный материал». На стр. 69, 71, 108 размерности частоты вращения приведены в об/мин. В системе СИ частота вращения приведена в мин<sup>-1</sup>.

– **официального оппонента** – к.т.н., доцента кафедры технологии машиностроения ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (ФГБОУ ВО УГАТУ) **Емаева Ильи Игоревича**. Отзыв положительный. Замечания: **1.** Результаты проведенного эксперимента лишь косвенно свидетельствуют о формировании вторичных структур на поверхностях трения, и тем более не дают никакой информации о их составе. Для установления состава граничных слоев при трении с присадками используются такие методы, как, например, рентгенофазовый анализ, который можно было бы рекомендовать для проведения дальнейших исследований эффективности данных присадок. **2.** При разработке присадок к смазочным материалам важным параметром является их оптимальная концентрация. Из работы неясно, была ли эта величина установлена в ходе экспериментальных исследований. **3.** В диссертации не представлена статистическая обработка и анализ повторяемости результатов экспериментальных исследований. **4.** В диссертации и автореферате не уделено внимание промышленным испытаниям смазочных материалов с разработанными присадками, о которых автор упоминает в заключении к работе.

**На автореферат поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные.**

**1. Отзыв** д.т.н., профессора, заведующего кафедрой «Триботехническое материаловедение и технологии материалов» ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет» **Памфилова Евгения Анатольевича**. Замечания: **1.** На с. 9 автор указывает, что при адсорбции присадок на поверхности железа происходит перераспределение эффективных зарядов атомов и при этом

ссылается на рис. 3. На рисунке заряды атомов указаны мелким шрифтом и плохо читаемы. **2.** При проведении квантово-химических расчетов с использованием как кластерной модели, так и модели пластины автор упрощенно рассматривает адсорбцию присадок на ювенильной поверхности железа. В действительности же на поверхности железа всегда имеются оксидные пленки, которые могут существенно влиять на характер адсорбции присадок на поверхности металла. **3.** Представляется более корректным использование термина «граничная смазка» вместо, применяемого автором – «граничное трение».

**2. Отзыв** д.т.н., главного научного сотрудника ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова» РАН **Сахвадзе Геронтия Жоровича**. Замечание: **1.** Из автореферата неясно, какие результаты хотел получить автор с помощью ИК-спектроскопии смазочных материалов БУКСОЛ, ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ с присадками фосфоровольфрамовых. На основании результатов, приведенных на с. 16-17, трудно судить о качественном и количественном характере исследуемых процессов. **2.** Автором не проведены экспериментальные исследования состава пленок, образующихся в трибосопряжениях при использовании предлагаемых присадок. Для подтверждения теоретических выводов о механизме действия присадки было бы желательным проведение рентгеноструктурного анализа состава пленки на поверхностях трибосопряжения.

**3. Отзыв** д.т.н., профессора, заведующего кафедрой «Трибология и технологии ремонта нефтегазового оборудования» ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина» **Елагиной Оксаны Юрьевны**. Замечания: **1.** Оценивая эффективность присадок, автор указывает, что введение их в смазочные материалы снижает коэффициент трения и износ, а также увеличивает срок работоспособности смазочного слоя. Важнее с практической точки зрения была бы оценка экономического эффекта от использования предложенных присадок, которая в работе не приводится. **2.** Не показано влияние состава пластичных смазочных материалов и масел, в которые вводились присадки, на их трибологические свойства и механизм смазочного действия.

**4. Отзыв** д.т.н., профессора кафедры «Автомобильный транспорт» ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» **Задорожной Елены Анатольевны**. Замечания: **1.** В работе рассмотрены модели трибосопряжений, контактирующие пары которых представлены железом. В реальных условиях поверхности трения покрыты оксидными пленками и адсорбция присадки происходит именно на таких поверхностях. Следовало бы обосновать, для каких режимов и условий трения выполнены квантово-химические расчеты. **2.** На с. 19 в выводах автор указывает на проведение промышленных испытаний смазочных материалов с разработанными присадками. Однако в тексте автореферата об условиях, месте проведения и результатах промышленных испытаний этих материалов не представлено.

**5. Отзыв** д.т.н., главного научного сотрудника лаборатории «Методы смазки машин» ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова» РАН **Буяновского Ильи Александровича**. Замечания: **1.** В автореферате не разъяснено, что представляет собой слой (т.е. это модифицированный слой продуктов трибохимических процессов или хемосорбционная пленка как на с. 10), разделяющий трущиеся шары при испытаниях по ГОСТ 9490-75 исследуемых смазочных

композиций на базе смазки ЛИТОЛ-24 в интервале нагрузок от критической нагрузки Рк до нагрузки сваривания Рс (см. табл. 4, с. 12). 2. В автореферате не раскрыта технология введения исследуемых присадок в базовые смазочные материалы. Вероятно, она приведена в диссертации.

**6. Отзыв** д.т.н., профессора, академика НАН Беларуси, заведующего отделом «Трение, смазка и эксплуатационная стойкость материалов» ГНУ «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси» **Мышкина Николая Константиновича** и к.т.н., заведующего сектором «Специальные смазочные материалы» **Гуцева Дмитрия Михайловича**. Замечания: 1. В таблице 4 представлен диаметр пятна износа смазки «Литол-24» с присадкой MoS<sub>2</sub> при 196 Н больше, чем при 392 Н (0,467 и 0,401 мм соответственно), что требует объяснения. 2. Отмечено недостаточно высокое качество иллюстрационного материала, в частности, представленные графики на рисунках 6 и 7. 3. В описании рисунка 7 написано, что представлена зависимость момента силы трения от времени, хотя на рисунке представлены зависимости коэффициента трения от времени.

**7. Отзыв** д.т.н., профессора кафедры «Технология машиностроения» ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» **Бутенко Виктора Ивановича**. Замечание: 1. Из содержания автореферата не ясно, как по результатам лабораторных исследований триботехнических свойств смазочных материалов ПУМА-МР, МЛ, МГ, Буксол, вазелинового масла, индустриального масла И-40, рафинированного подсолнечного масла с фосфорсодержащими присадками назначать наиболее эффективный смазочный материал в зависимости, например, от конкретного нагрузочно-скоростного режима эксплуатации трибосистемы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается соответствием исследуемых ими научных проблем в области трения, изнашивания и смазки с темой диссертационного исследования соискателя, что подтверждено наличием публикаций по данной тематике. Выбор ведущей организации обусловлен научными направлениями и разработками её учёных в области исследования триботехнических и физико-химических особенностей поведения трибологических систем.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

– **разработана** новая методика повышения износостойкости трибосопряжений на основе оценки эффективности соединения в качестве присадки к смазочным материалам для граничного трения, основанная на компьютерном моделировании и квантово-химических расчетах;

– **предложен** инновационный базирующийся на принципах квантовой химии подход к описанию трибологических процессов, в частности трибохимических реакций, приводящих к формированию вторичных структур из смазочных материалов и неорганических фосфорсодержащих присадок и изнашивания образованных граничных слоев в процессе трения;

– **доказана** возможность использования расчетных моделей диссертационного исследования при рассмотрении процессов трения, изнашивания и смазки в условиях граничного трения в присутствии фосфорсодержащих присадок.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

– **доказана** эффективность применения квантово-химических методов для моделирования трибологических процессов при исследовании вторичных структур, позволяющих направленно изменять трибологические параметры узла трения;

– **применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы** методы компьютерного моделирования, экспериментальные методы исследования триботехнических свойств смазочных материалов, включающие лабораторные исследования, стендовые и промышленные испытания;

– **раскрыты** особенности и перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования, связанные с повышением износостойкости и надежности буксовых узлов вагонов и других трибосистем;

– **изучены** механизм формирования граничных слоев присадкой фосфоровольфрамата в процессе трения и трибохимические превращения присадки, обуславливающие ее противоизносные свойства.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

– **разработан** метод повышения износостойкости буксовых узлов и элементов тормозного оборудования вагонов путем введения в смазочные материалы фосфорсодержащих неорганических присадок. Смазочные материалы ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированные разработанными присадками прошли всесезонные эксплуатационные испытания на Северо-Кавказской железной дороге – филиале ОАО «РЖД». В соответствии с актом испытаний модифицированные присадками фосфоровольфрамата калия смазочные материалы оказывают противозадирное действие и увеличивают время работы буксового узла, что повышает эксплуатационные характеристики вагона.

– **определены** перспективы практического использования квантово-химических расчетов в программном комплексе ADF для поиска присадок, обладающих противоизносным и противозадирным действием.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

– **для экспериментальных работ** результаты получены на современном поверенном оборудовании; корректность подтверждена совпадением результатов теоретических и экспериментальных (лабораторных, стендовых) исследований;

– **теория** построена на известных и проверенных данных и фактах, согласуется с ранее опубликованными источниками по теме диссертации;

– **идея базируется** на обобщении передового опыта применения фосфорсодержащих противоизносных и противозадирных присадок, а также представлениях о граничном слое в присутствии присадок, описанных в отечественной и зарубежной литературе;

– **использованы** лицензионное программное обеспечение для проведения квантово-химических расчетов; современные экспериментальные методы определения триботехнических параметров и методы физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия и т.д.).

**Личный вклад соискателя состоит** в участии во всех этапах исследований, включающих синтез присадок, введение их в смазочные материалы; проведение триботехнических исследований, анализ и обобщение результатов; проведение

квантово-химических расчетов энергии адсорбции присадок на поверхности железа. Основные положения и результаты исследований получены автором самостоятельно.

**В ходе защиты были высказаны следующие критические замечания:** исследование трибологических свойств присадок для чистоты эксперимента следовало проводить в базовом масле, а не в смазочных материалах, содержащих комплекс присадок; делая вывод об улучшении эксплуатационных свойств смазочных материалов для буксовых узлов вагонов, автору желательно было бы оценить не только повышение износостойкости, но экономический эффект от введения присадок в смазочные материалы.

**Соискатель Шишияну Д.Н. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию,** что в соответствии с поставленными целями работы для экспериментальных исследований были выбраны смазочные материалы для узлов трения железнодорожной техники, для которых актуальна проблема повышения износостойкости; с замечанием согласна и учтет рекомендации в дальнейшей работе по практическому применению разработанных присадок.

**Диссертация охватывает** основные вопросы поставленных научных задач, обладает внутренним единством, что подтверждается корректной постановкой цели и задач исследований; содержит новые научные результаты, а также свидетельства личного вклада автора в науку. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На заседании «12» сентября 2022 года диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные технические решения, направленные на повышение износостойкости трибосистем, работающих в условиях граничного трения, путем введения в смазочные материалы неорганических полимерных фосфорсодержащих присадок присудить Шишияну Д.Н. ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 9 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за –14, против –0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета  
44.2.005.01 академик РАН,  
д-р техн. наук, профессор



Колесников Владимир Иванович

Ученый секретарь диссертационного  
совета 44.2.005.01  
д-р техн. наук, профессор



Щербак Петр Николаевич