

УДК 621.921.34–419:539.89

**Н. О. Русінова**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ*

**ПОЛІКРИСТАЛІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ  
АЛМАЗУ ТА КАРБІДУ КРЕМНІЮ  
(огляд)**

*Наведено основні способи отримання композиційних матеріалів на основі алмазу при просочуванні їх кремнієм. Розглянуто багато сфер застосування композиційного алмазного матеріалу завдяки його унікальним механічним властивостям.*

**Ключові слова:** *полікристалічні матеріали, алмаз, кремній, спікання, просочення, міцність, термостійкість.*

На сучасному етапі розвитку промисловості існує необхідність створення та подальшого застосування матеріалів підвищеної міцності, термостійкості та зносостійкості. Цим вимогам відповідають полікристалічні композиційні матеріали на основі алмазу, які були створені ще на межі 60–70х років минулого століття та становлять основу галузі виробництва надтвердих полікристалічних матеріалів інструментального призначення, відомих на світовому ринку як PCD [1]. Перелічені характеристики зазначених матеріалів придатні для застосування їх при виготовленні породоруйнівного, бурового та різального інструментів, при бурінні нафтових та газових свердловин, руйнуванні міцних гірських порід, у машинобудуванні, деревообробній та інших галузях промисловості. Підвищення уваги до алмазного полікристалічного композиційного матеріалу, який є інструментальним, зумовлено тим, що алмазний матеріал застосовують у лезовому інструменті для механічного оброблення кольорових металів та сплавів на їх основі, а також важкооброблюваних матеріалів. Характерною особливістю зазначених матеріалів порівняно з композитами, що містять окремі алмазні кристали в металічній або керамічній матриці, є існування жорсткого каркасу із зерен алмазу, що зрослися [2].

Таким чином при формуванні полікристалічної структури на основі алмазу із суцільним каркасом із алмазних частинок першим процесом є формування зв'язку алмаз-алмаз. При цьому основну роль відіграє пластична деформація алмазних частинок під впливом високого тиску. Під час змочування алмазного каркасу, наприклад, кремнієм, який потрапляє в міжзеренні проміжки з просочуючого шару, що виконує в цьому разі роль технологічного середовища, взаємодіють алмаз та кремній, у результаті чого в міжзеренних проміжках формується карбід кремнію. Утворення додаткового зв'язку алмаз-карбід кремнію підвищує загальну міцність та термостійкість полікристалічного матеріалу [3].

Під час спікання мікропорошків алмазу за наявності рідкої фази (Co, Si та ін.) згідно з практикою спікання крива ущільнення порошку має чотири стадії: ущільнення холодне, рідке, розчинення-осадження, твердофазне спікання. Перша стадія полягає в ущільненні композиту за рахунок стискання шихти без температури. При збільшенні тиску порошки інтенсивно подрібнюються. Рідка фаза забезпечує взаємопереміщення твердих часток - пори та капіляри заповнюються речовиною – відбувається осадження. Розчинення-осаджування відтворюється в системах, де тверда фаза достатньо розчинюється в рідкій. Механізм процесу зумовлюється збільшенням розміру зерен внаслідок розчинення дрібних часток у рідині та подальшого осадження речовини на великих частках. Речовина твердої фази переміщується від контактних точок на вільну поверхню, відстані між центрами часток зменшуються – відбувається осадження. При безпосередньому контакті між твердими частками без прошарку рідкої фази тверді частки зростають. Водночас зростають частинки алмазу (твердофазне спікання) [1].

Спiкання порошкiв алмазу зазвичай здiйснюється в областi термодинамiчної стабiльностi алмазу згiдно з фазовими дiаграмами, при тиску 4–9 ГПа i температурi 1500–2200 К.

Проаналiзуємо дослiдження щодо матерiалiв на основi алмазу та карбiду кремнiю з унiкальними характеристиками - термостабiльностiю та зностiйкiстю, якi отримано при просочуваннi кремнiем алмазного порошку.

Першi данi про виготовлення виробiв iз полiкрystaliчного алмазомiсткого матерiалу опублiковано в 1978 р. [4]. Цi данi належать до порошкової металургiї, зокрема способiв виготовлення виробiв iз полiкрystaliчного алмазовмiсного матерiалу, який застосовують при механiчному оброблюваннi твердих та крихких речовин типу скла, керамiки, а також для бурiння гiрських порiд, правки та iн. Спосiб виготовлення виробiв iз полiкрystaliчного алмазовмiсного матерiалу полягає в тому, що диск iз кремнiю розмiщують у цирконiєву трубку, алмазний порошок - на диск iз кремнiю. Зiбранi деталi занурюють у порошок гексагонального нiтриду бора та пресують при кiмнатнiй температурi в пресс-формi при тиску 560 МПа. Спресованi деталi встановлюють у графiтову пресформу та iндукцiйну пiч. Далi прикладають тиск 35 МПа та нагрiвають до температури 1770 К та здiйснюють просочування алмазiв. При цьому недолiком зазначеного способу є низька зностiйкiсть отриманих виробiв. Виникнення зазначеного недолiку пов'язано з утворенням карбiду кремнiю в зонi навколо алмазу, а також iз графiтизацiєю алмазiв та взаємодiєю алмазiв iз просочуючим матерiалом. Згiдно iз зазначеним способом без апаратури високого тиску (а саме при доволi низькому тиску - 560 МПа) отримали алмазний композицiйний полiкрystaliчний матерiал.

Можливе отримання алмазного композицiйного матерiалу достатньо високої зностiйкостi згiдно зi способом одержання РСD при тиску 3,5–5,5 ГПа, температурi 1530–1670 К, та витримуваннi впродовж 2–10 хв [5]. При застосуваннi цього способу виготовлення вихiд якiсних виробiв низький – до 60%. Це зумовлено тим, що при виготовленнi виробiв з'являються трiщини внаслiдок об'ємних змiн при затвердiннi кремнiю, який збiльшується в об'єми на 9,6%, а це, у свою чергу, призводить до виникнення в матерiалi розтягуючих напружень.

Вiдомо кiлька способiв спiкання для отримання алмазного полiкрystaliчного композицiйного матерiалу. Наприклад, General Electric Company (США) заявила про спосiб отримання алмазного композицiйного матерiалу при просочуваннi його кремнiем. Просочування забезпечується за рахунок порошкiв кремнiю, певних сумiшей вуглецю та сипких неорганiчних матерiалiв, якi зазвичай не реагують iз кремнiем. При цьому відбувається просочування кремнiем сумiжних шарiв, що уможливило отримання багат шарових з'єднань з пiдвищеною мiцностiю та тугоплавкою структурою [6].

У 1979 р. фiрма General Electric Company США запатентувала спосiб отримання алмазного полiкрystaliчного композицiйного матерiалу [7], за допомогою гарячого пресування за рахунок просочування алмазної маси рiдким розчином кремнiю. Цим способом можна отримати нерознiмний композит доволi високої мiцностi. Також отримали полiкрystaliчний матерiал на основi алмазу за допомогою гарячого пресування, коли пiд час спiкання алмазна маса просочується кремнiем iз шару при забезпеченнi мiцного зв'язку за рахунок достатнього вiстуту карбiду кремнiю [8].

Вiдомо спосiб отримання полiкрystaliчного алмазу при просочуваннi рiдким кремнiем, що уможливило отримання виробiв високої мiцностi, характерною вiдмiнностiю яких є отримання виробiв, однакових за формою, а саме з геометрично точними розмiрами [9]; спосiб отримання полiкрystaliчного РСD пiдвищеної термостабiльностi, згiдно з яким, пористе РСD тiло отримано шляхом його вилужування кислотою та сформовано у присутностi металевого каталiзатора, такого як кобальт [10]; спосiб отримання полiкрystaliчного РСD за низького тиску (при цьому отриманий матерiал мiстить 50-80% об. алмазу, має високу межу мiцностi при стисканнi [11]); спосiб отримання мiцного термостабiльного РСD, що досягається за рахунок додавання бору або В4С до кремнiю при просочуваннi алмазу або просочування кремнiем алмазу, легованого бором [12]. Отже,

поліпшення характеристик полікристалічного композиційного матеріалу, а саме підвищення його міцності, можливе за рахунок введення у просочуючий шар добавок, зокрема титану [13].

Також відомий спосіб отримання композиційного алмазного матеріалу високої міцності та тріщиностійкості [14], що досягається за рахунок введення аморфного кремнію до порошку алмазу при спіканні, (умови спікання:  $P = 5\text{--}8$  ГПа,  $T = 1400\text{--}2300$  °С). Результати рентгенівських дослідів засвідчили, що аморфний (некристалічний) кремній частково трансформується в нанокристалічний кремній при тиску 7 ГПа та температурі 873 К і нанокристалічний SiC за вищої температури.

Зазначений напрям дослідної роботи з отримання полікристалічного матеріалу на основі алмазу та карбїду кремнію, що сформований при просочуванні кремнієм алмазного порошку в умовах високого тиску та високої температури, дістав подальший розвиток. Так, в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України дослідно вивчали вплив природи введення активуючих процес спікання добавок на спікання алмазних порошків (для алмазних порошків – кобальт, кобальт-залізо, кремній та ін.) [15]. Досліджували закономірності формування структури композиту на основі алмазу та карбїду кремнію, який одержали методом просочування алмазного порошку рідким кремнієм за високого статичного тиску (5–10 ГПа). Це дозволило отримати практично безпористий матеріал із структурою взаємопроникаючих каркасів алмазу та карбїду кремнію. Також розробили метод дослідження кінетики процесів просочування алмазного порошку кремнієм і карбїдоутворення процесі його нагрівання [16]. Метод базується на реєстрації діаграми зміни сили струму нагрівання під час спікання. Моментам стрибкового підвищення сили струму відповідають етапи плавлення кремнію та завершення просочування ним алмазного порошку. Процес карбїдоутворення, навпаки, супроводжується зниженням сили струму нагрівання з підвищенням електричного опору матеріалу.

Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу можна використовувати при спіканні полікристалічних матеріалів на основі алмазу в умовах високого тиску та високої температури, що забезпечує зменшення вмісту металевих домішок у вихідному алмазному мікропорошку, уповільнення процесів, що призводять до деградації алмазних зерен у композиційному матеріалі і як наслідок підвищення термостабільності матеріалу [3]. Це досягається тим, що у способі одержання композиційного матеріалу на основі алмазу, який охоплює формування алмазної маси з порошку алмазу та просочуючого шару з суміші порошків кремнію, графіту і нанопорошку алмазу, нагрівання цієї системи при тиску не менше 2,5 ГПа до температури, достатньої для плавлення кремнію, і витримуванні при цій температурі і перед формуванням алмазної маси порошок алмазу піддають термохімічному обробленню та в просочуючий шар додатково вводять порошок графіту, нанопорошок алмазу і/або нанопорошок карбїду кремнію. При цьому як порошок графіту можна використовувати природній лускоподібний графіт.

Накопичено багато матеріалу, згідно з яким, завдяки вибору нового складу компонентів просочуючого шару та їх співвідношення, підвищується міцність композиційного матеріалу, за рахунок посилення зв'язку між компонентами системи. Так, додаткове введення порошків титану або діоксиду титану ( $TiO_2$ ) та/або порошку молібдену (Mo) та/або порошку алюмінію (Al) зумовлює зміцнення матеріалу [17]. Підвищити міцність та термостабільність полікристалічного композиційного матеріалу можна також способом спікання, за якого як добавки використовують карбїди і/або оксиди перехідних металів. За рахунок цього забезпечується запобігання рекристалізації при спіканні, знижується рівень поруватості та долається негативний вплив сторонніх домішок і включень на формування структури, а за рахунок додаткового введення в добавки кремнію, бору, графіту або їх суміші досягається ще інтенсивніше підвищення термостабільності [18].

Разом з тим, при спіканні алмазних порошків крім перелічених способів управління структурою та властивостями полікристалів велике значення має управління параметрами процесу спікання – тиском, температурою та тривалістю. Так, міцність композиційного

матеріалу можна підвищити за рахунок збільшення площі контакту по міжалмазних частинках завдяки вибору режиму нагрівання алмазної маси. В ІНМ НАН України розроблено спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу, що охоплює формування алмазної маси з порошку алмазу та просочуючого шару із суміші порошоків кремнію, графіту і нанопорошку алмазу, нагрівання цієї системи при тиску не менше 2,5 ГПа до температури, достатньої для плавлення кремнію; систему нагрівають до температури, що відповідає області спікання алмазів та витримують при цій температурі 40–60 с. Застосування зазначеного витримування, а саме двостадійного спікання, уможливує вдосконалення способу одержання високоміцного композиційного матеріалу. Цей спосіб забезпечує міцність алмазного композиційного матеріалу на 20–25% вище міцності матеріалу, одержаного одностадійним спіканням [19].

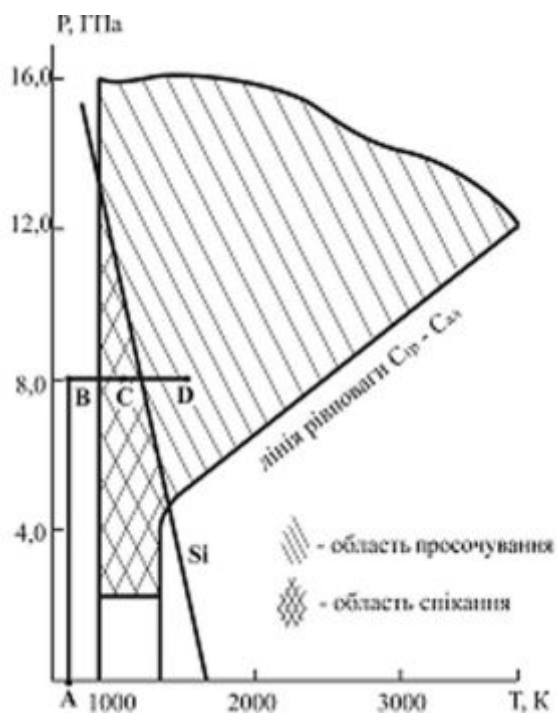


Рис. 1. Діаграма стану спікання алмазу та плавкості кремнію

Діаграму стану спікання алмазу та плавкості кремнію показано на рис. 1.

Для оснащення бурового інструменту (долот, коронок, різців) в ІНМ НАН України розроблено алмазно-твердосплавні пластини, що складаються з шару алмазу та підкладки з твердого сплаву, отриманих як одне ціле в умовах високого тиску [20]. Цей винахід спонукало те, що алмазні полікристалічні матеріали вигідно відрізняються від монокристалу алмазу, якому характерні властивості анізотропії та підвищеної чутливості до ударів. Для полікристалів алмазу характерна ізотропія властивостей, що значно

поліпшує його механічні властивості, насамперед ударну в'язкість.

Таким чином, у 1986 р. розроблено новий спосіб і промислову технологію виготовлення алмазно-твердосплавних пластин (згідно з постановою Ради міністрів СРСР). Основним ноу-хау при спіканні АТП було введення в алмазний порошок невеликої кількості нікелю, що значно прискорювало процес просочування та спікання АТП. Спікання АТП здійснювали у вдосконаленій конструкції апарату високого тиску типу «тороїд». Заявлені особливості уможливили подовження терміну служби цієї конструкції понад 3 рази. Відомо, що при температурі понад 700 °С через дифузійну взаємодію між алмазними частинками і кобальтом різко знижується рівень фізико-механічних властивостей алмазного шару. Отже, підвищення його термостійкості було актуальним завданням.

Для підвищення термостабільності алмазного шару здійснили зустрічне просочування алмазного шару кремнієм і кобальтом. Для цього розробили градієнтну схему спорядження осередку високого тиску, що забезпечило одночасне просочення протилежних площин алмазного шару: з одного боку кремнієм, з іншого - кобальтом, що мігрував з підкладки. Так у 2003 р. отримали алмазно-твердосплавну пластину, результати випробування якої на зносостійкість після нагрівання до температури 1000 °С показали, що їх знос не змінився, а термостійкість підвищилась на 300 °С. Розподіл елементів Co і Si у діаметральному перерізі алмазно-твердосплавної пластини показано на рис. 2 [21].

У заявці на отримання патенту US 2008/0206576 A1 [22] наведено такі самі дані (з деякими відмінностями) щодо отримання алмазно-твердосплавної пластини. розподіл елементів Co і Si у діаметральному перерізі цієї пластини показано на рис. 3. Проте згадана публікація вийшла набагато пізніше.

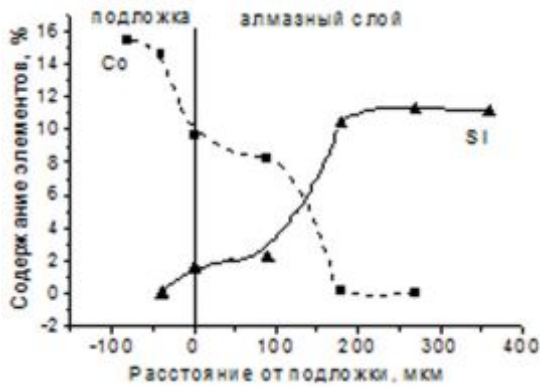


Рис. 2. Розподіл елементів Co і Si у діаметральному перерізі алмазно-твердосплавної пластини, розробленої в ІНМ НАН України

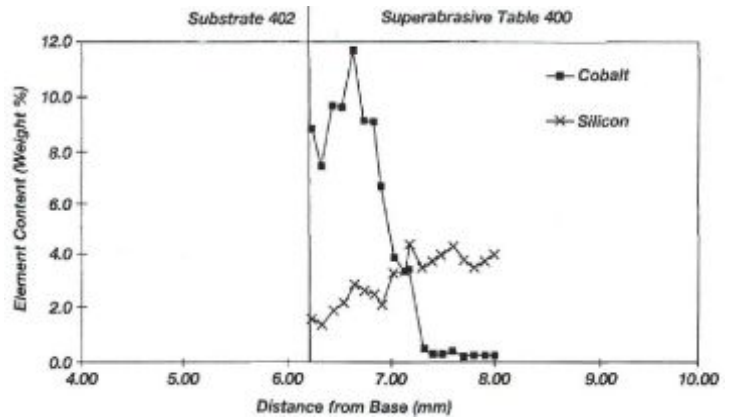


Рис. 3. Розподіл елементів Co і Si в діаметральному перерізі алмазно-твердосплавної пластини, наведений у заявці на отримання патенту US 2008/0206576 A1

За рахунок того, що композиційний алмазний термостійкий матеріал має унікальні механічні властивості, він дістав широке застосування:

- при оснащенні бурового інструменту (коронки, долот) [23; 24]; коронки використовують при геологорозвідувальному бурінні, долота - для буріння глибоких свердловин на нафту та газ (рис. 4);

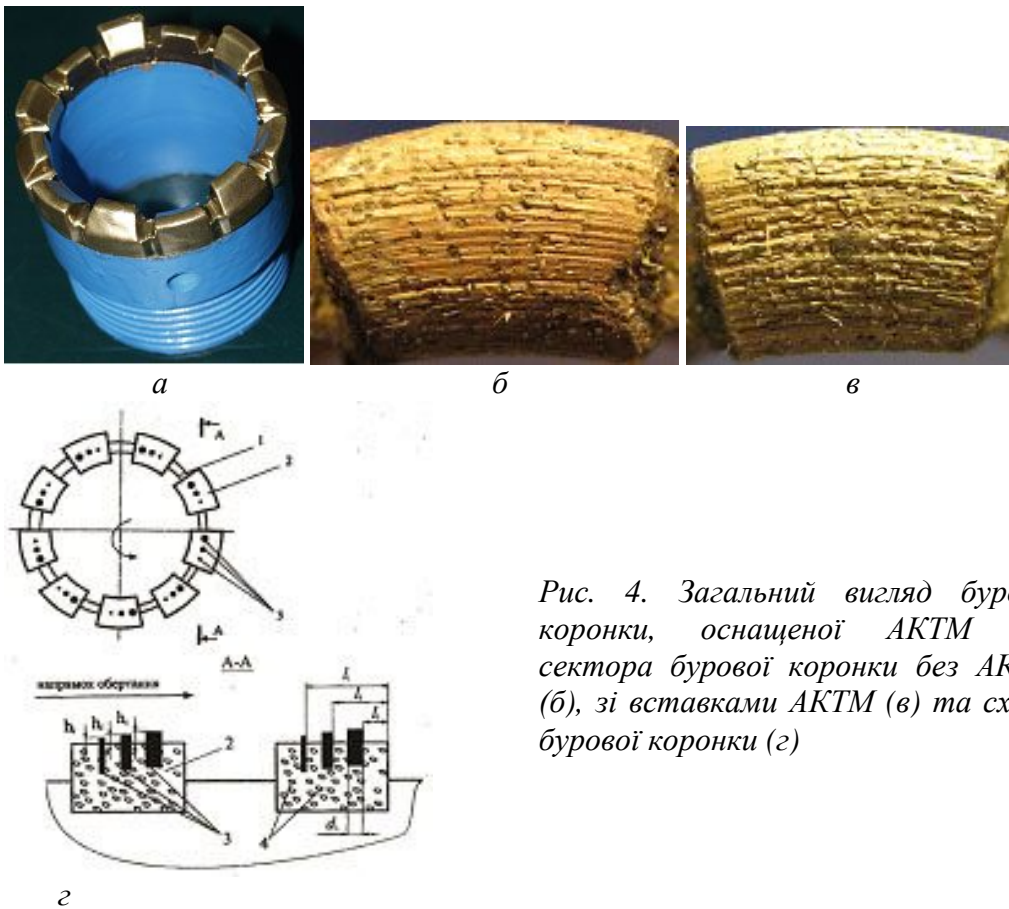


Рис. 4. Загальний вигляд бурової коронки, оснащеної АКТМ (а), сектора бурової коронки без АКТМ (б), зі вставками АКТМ (в) та схема бурової коронки (г)

- при виготовленні свердел для бетону, кераміки, граніту, мармуру;
- при виготовленні голок для нанесення малюнка на природному камені;
- при виготовленні накатного інструменту для пластичної деформації металевих поверхонь; вперше розроблено накатний надтвердий інструмент для оброблення

матеріалів тиском; розподіл елементів Co і Si у діаметральному перерізі алмазно-твердосплавної пластини показано на рис. 3 [25]; зазначений інструмент містить сепаратор, у гнізда якого вставлені виготовлені з полікристалічного композиційного матеріалу тіла кочення зі зв'язком між зернами алмаз-алмаз або КНБ-КНБ (рис. 5);

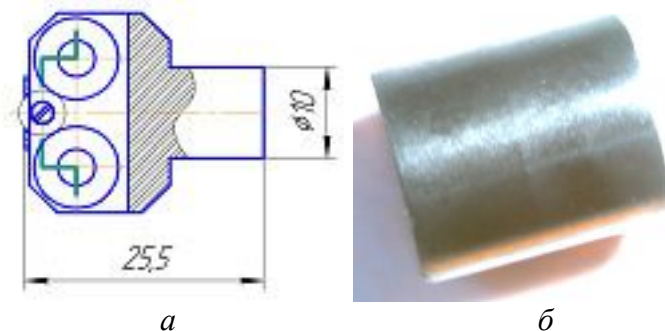


Рис. 5. Схема оправки для алмазного ролика (а) та його загальний вигляд (б)

- при виготовленні накатного інструменту для оброблення матеріалів під тиском; вперше розроблено спосіб виготовлення виробів алмазного композиційного матеріалу у формі кулі в умовах високого тиску і високої температури (рис. 6); в основу способу покладено виготовлення двох формуючих напівсфер: формуючої та просочувально-формуючої; при цьому формуюча частина складається з лускоподібного графіту та тугоплавкої складової, просочувально-формуюча - з кремнію, графіту та тугоплавкої складової; модуль об'ємного стискання останньої вдвічі перевищує такий самий модуль лускоподібного графіту, що забезпечує незначні відхилення форми виробу від сферичної поверхні;
- при виготовленні вигладжувачів для доведення металевих поверхонь до дзеркального стану;
- при виготовленні алмазних піскострумних сопел (рис. 7);



Рис. 6. Загальний вигляд алмазного композиційного матеріалу у формі кулі



Рис. 7. Загальний вигляд алмазного піскострумного сопла

- в олівцях (рис. 8), гребінках та різцях для правлення корундових шліфувальних кругів, вигладжувачах для оброблення закалених сталей, волоках для волочіння сталевих, мідного, молібденового та інших дротів, наконечниках для датчиків автоматичного контролю розміру деталей, деформуємому



Рис. 8. Загальний вигляд олівця

інструменті для механічного шаржування робочих поверхонь ограненого чавунного диску, який застосовують для огранювання алмазів.

### **Висновок**

Цей огляд присвячений матеріалам, отриманим при просочуванні кремнієм алмазного порошку в умовах високого тиску і високої температури унікальними характеристиками – термостабільністю та зносостійкістю.

Приведены основные способы получения композиционных материалов на основе алмаза при пропитке их кремнием. Рассмотрены многие области применения композиционного алмазного материала благодаря его уникальным механическим свойствам.

**Ключевые слова:** поликристаллические материалы, алмаз, кремний, спекание, пропитка, прочность, термостойкость.

The basic methods of receipt of composition materials are presented on the basis of diamond at saturating with their silicon. Many application of composition diamond material domains are considered due to his unique mechanical properties.

**Key words:** поликристаллические materials, diamond, silicon, спекание, impregnation, durability, heat-resistance.

### **Література**

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Монография: в 6 т. / Под общ. ред. Н.В. Новикова: отв. ред. А.А. Шульженко. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАН Украины, 2003. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов. С. 259–265.
2. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка– К.: Наук. думка, 1989. – С. 3.
3. Пат. на винахід України № 34174А. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу/ М. В. Новіков, О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, О. О. Бочечка. – 15.02.2001. Бюл. № 1.
4. Пат. США № 4124401, МПК C04B 3556; C04B 3558; C04B 3116. Polycrystalline diamond body / M. Lee, L. E. Szala, R. C. DeVries. – Опубл. 07.11.78.
5. Пат. США № 4151686, МПК B24D 3/04; B24D 3/10. Silicon carbide and silicon bonded polycrystalline diamond body and method of making it / M. Lee R. C. DeVries, L. E. Szala, R. E. Tuft. – Опубл. 01.05.79.
6. Пат. США № 4120731, МПК C04B 3556. Method of making molten silicon infiltration reaction products and product made thereby / W. B. Hillig, Ch. R. Morelock. – Опубл. 17.10.78.
7. Пат. № 4173614, МПК B24D 308. Process for preparing a polycrystalline diamond body/silicon nitride substrate composite / M. Lee R. C. DeVries, L. E. Szala. – Опубл. 06.11.79.
8. Пат. США № 4241135, МПК B22F 07/06; B32B 18/00; B01J 03/06; B24D 18/00; C04B 37/00; B32B 03/26; B32B 05/16. Polycrystalline diamond body/silicon carbide substrate composite / M. Lee, L. E. Szala, R. C. DeVries. – Опубл. 23.12.80.
9. Пат. США № 4220455, МПК B24D 003/04. Polycrystalline diamond and/or cubic boron nitride body and process for making said body / J. D Birle, Ch. R. Morelock, Ph. D. St Pierre. – 02.09.80.
10. Пат. США № 4664705, МПК C22C 1/04, C22C 26/00, B01J 3/06. Infiltrated thermally stable polycrystalline diamond / M. D. Horton; G. R. Peterson. – Опубл. 12.05.87.
11. Пат. США № 5010043, МПК B01J 3/06, B24D 18/00. Production of diamond compacts consisting essentially of diamond crystals bonded by silicon carbide / A. E. Ringwood. – Опубл. 23.04.91.

12. Пат. США № 5266236, МПК В01J 3/06. Thermally stable dense electrically conductive diamond compacts / Н. Р. Bovenkerk. – Оpubл. 30.11.93.
13. Пат. США № 7173334, МПК H01L 23/373. Diamond composite heat spreader and associated methods / Chien-Min Sung. – US Pat. App. N 10/270018 filed on 10/11/2002. – Оpubл. 06.02.07.
14. Заявка на отримання пат. США № 2005/0209089, МПК C04B 035/577. Diamond-silicon carbide composite / J. Qian, Y. Zhao. – Заявл. 19.04.05.
15. Осипов А. С. Формирование структуры термостойкого поликристаллического материала на основе алмаза и карбида кремния в условиях высоких давлений: Дисс. ... на соиск. канд. техн. наук. – К., 1995.
16. Воронін Г. О., Осіпов О. С., Шульженко О. О. Композит на основі алмазу та карбїду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // Минералог. журн. – 1995. - № 6. – С. 90-95.
17. Пат. № 65297 Україна, 7 С22 С 26/00. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін. - 15.03.2004. Бюл. № 3.
18. Пат. на винахід № 86321, МПК (2009) C01B 31/06 (2008.01). Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі порошку алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова та ін. – Оpubл. 10.04.2009, Бюл. № 7.
19. Пат. на корисну модель № 21897, МПК (2006) C01B 31/00 (2007.01). Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Оpubл. 10.04.2007, Бюл. № 4.
20. Алмазный композиционный термостойкий материал для оснащения бурового инструмента. А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, Н.О. Русинова // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 8–12.
21. Пат. України на винахід № 34175. Алмазно-твердосплавна пластина / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, О. О. Бочечка. – Оpubл. 17.11.2003, Бюл. № 11.
22. Заявка на отримання пат. США № 2008/0206576, МПК В32В 5/00 20060101 В32В005/00. Superabrasive compact including diamond-silicon carbide composite, methods of fabrication thereof, and applications therefor / J. Qian, K. E. Bertagnolli, M. A. Vail et al. – Заявл. 28.08.08.
23. Пат. на изобретение РФ № 2263197. Буровая коронка / Р. К. Богданов, А. А. Шульженко, А. П. Загора, А. М. Исонкин. – Оpubл. 27.10.2005, Бюл. № 30.
24. Пат. на изобретение РФ № 2303119. Буровая коронка / Р. К. Богданов, А. А. Шульженко, А. П. Загора, А. М. Исонкин. – Оpubл. 20.07.2007, Бюл. № 50.
25. Пат. на корисну модель № 36039 МПК (2006) В21Н 9/00, С23С 24/00. Накатний інструмент для обробки матеріалів тиском / О. О. Шульженко, О. О. Розенберг, А. О. Шепелев, А. Л. Майстренко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова, О. Л. Пузирьов, С. В. Сохань. – Оpubл. 10. 10. 2008, Бюл. № 19.

*Надійшла 26.06.12.*