

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕРМОСТОЙКОЙ И НЕСТАРЕЮЩЕЙ СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКИ**

П. Г. УСОВ

К стеатитовой керамике относят керамические диэлектрики, сырьем для производства которых является тальк. Эта керамика характеризуется низкими диэлектрическими потерями при высоких частотах, имеет малую диэлектрическую проницаемость и высокую электрическую и механическую прочность. Она применяется в качестве установочных деталей, работающих в полях высокой частоты, высоковольтных изоляторов, некоторых видов конденсаторов и других.

Недостатками керамики являются: низкая термическая стойкость и склонность к старению в процессе службы. Независимо от способа изготовления кристаллические фазы керамики имеют постоянный состав, сложенный продуктами термического разложения талька — метасиликатом магния, одной или двумя его модификациями и кристобалитом. Составы стекловидной фазы являются переменными, они зависят от составов шихт стеатитовых масс и химической чистоты исходного сырья. В шихтах стеатитовых масс некоторых наших заводов тальковый компонент составляет от 70 до 90% и количество метасиликатной фазы в составе черепка керамики соответственно изменяется от 56 до 71%. Стеклофаза чаще имеет барийалюмосиликатный состав, реже с присадками окиси цинка, двуокиси циркония, окиси кальция, глинозема и других. Основность стекол различна, коэффициент молекулярного соотношения их изменяется в широких пределах: от 0,11 до 0,60. Обоснованного объяснения необходимости такого широкого колебания составов стеклофазы керамики в литературе пока не дано. Нормально изготовленная стеатитовая керамика является химически стойкой. Старение керамики проявляется в изменении ряда ее физических свойств со временем: появлении вторичной пористости, потере вакуумной плотности, понижении механической прочности и других. Причиной старения керамики является ее низкая термическая стойкость и неравновесный фазовый состав черепка. Коэффициент термического расширения стеклофазы стеатитовой керамики составов, синтезируемых отечественными заводами, изменяются от 3,0 до $7,0 \cdot 10^{-6}$. При коэффициентах термического расширения протоэнстатита и клиноэнстатита, равных 9,8 и $13,5 \cdot 10^{-6}$, соответственно абсолютное несоответствие их со стеклофазой составляет: для протоэнстатита от 40 до 226% и клиноэнстатита от 93 до 350%.

При допущении отдельного существования кристаллической и стекловидной фаз керамики в форме двух пластин, соединенных

между собой контактными слоями, при охлаждении между ними возникает напряжение, равное (1) [1]:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{1 - \mu} \cdot V \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \text{ кг/см}^2, \quad (1)$$

где σ — напряжение в контактном слое, кг/см²;
 ε — модуль упругости, кг/см²;
 μ — коэффициент Пуассона;
 V — объемная доля фазы в долях единицы;
 $\Delta\alpha$ — разница в КТР кристаллической фазы и стекла;
 ΔT — температурный интервал, в котором возникают напряжения под действием $\Delta\alpha$.

Величины V и ΔT в уравнении (1) для одного типа керамики (стеатитового) являются постоянными. Член $\frac{\varepsilon}{1 - \mu}$ в границах применяемых составов керамики изменяется незначительно. При непостоянном составе стекловидной фазы керамики большие изменения испытывает величина несоответствия коэффициентов термического расширения стекловидной и кристаллических фаз — $\Delta\alpha$. Объединив постоянные члены уравнения и умножив их на $1 \cdot 10^{-6}$, получим коэффициент при $\Delta\alpha$. При этом $\Delta\alpha$ выражается в виде разности коэффициентов термического расширения кристаллической фазы и стекла без множителя $1 \cdot 10^{-6}$. Тогда уравнение (1) запишется в виде

$$\sigma = A' \cdot \Delta\alpha \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}, \quad (2)$$

где

$$A' = \frac{\varepsilon}{1 - \mu} \cdot V \cdot \Delta T \cdot 1 \cdot 10^{-6}.$$

В трехмерных структурах с зернами кристаллической фазы одинакового размера доля общей силы, передающейся касательными напряжениями сдвига на границе зерен, меньше, чем в пластинах, так как здесь действуют и нормальные напряжения. Суммарная контактная площадь кристаллов в трехмерной системе пропорциональна $3/d$, а средние касательные и нормальные напряжения на границе кристаллов приблизительно равны:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{среза}} + \sigma_{\text{нормальное}} = \frac{1}{3} \sigma \cdot \nu \cdot d$$

$$\text{или } \sigma_{\text{общ}} = A \cdot \Delta\alpha \cdot d,$$

где d — размер кристаллов, коэффициент $A = \frac{1}{3} A' \cdot \nu$.

Для стеатитовой керамики при значениях: $\varepsilon = 0,7 \cdot 10^6$ кг/см²; $M = 0,25$; $V_{\text{кр.ф}} = 0,7$; $\Delta T = 1000$ (от 1020 до 20°C); коэффициенты A' и A — соответственно будут равны 650 и 150. Тогда получим напряжение в контактном слое пластин, возникающее в результате несоответствия коэффициентов термического расширения при охлаждении до нормальной температуры

$$\sigma = 650 \cdot \Delta\alpha.$$

А общее напряжение (касательное и нормальное) на границе кристаллов в объеме черепка соответственно будет равно:

$$\sigma_{\text{общ}} = 150 \cdot \Delta\alpha \cdot d,$$

$\Delta\alpha$ — несоответствие коэффициентов термического расширения, взятый без степенного множителя. Например: КТР протоэнстатита равен $9,8 \cdot 10^{-6}$; стекла — $7,0 \cdot 10^{-6}$; $\Delta\alpha = 9,8 - 7,0 = 2,8$.

Пока неизвестно, как распределяются касательные и нормальные напряжения в керамическом черепке, но ясно, что общее напряжение зависит от двух его физических характеристик: от величины несоответствия коэффициентов термического расширения кристаллических фаз и стекла и от величины кристаллов кристаллической фазы. Оба эти фактора действуют в одном направлении. При одинаковом химическом составе стеклофазы и равных размерах зерен кристаллической фазы общее напряжение в черепке керамики, например из массы П—5, будет в 2,5 раза больше при клиноэнстатитовом составе кристаллической фазы по сравнению с протоэнстатитовым. По величине несоответствия коэффициентов термического расширения кристаллической и стекловидной фаз самыми «тяжелыми» массами являются ЛК-1 завода телевизоров города Красноярск. Фазовый состав стеатитовой керамики при термической обработке не доходит до равновесного состояния. Протоэнстатит, составляющий основную кристаллическую фазу черепка, при нормальной температуре находится в метастабильном состоянии. При благоприятных условиях он переходит в клиноэнстатит. Неравновесной является и стеклофаза. В ней при обжиге образуются микроучастки со структурой, близкой к крystalлиту, в таких участках кристаллизуется крystalлит в процессе службы изделий, особенно при термических воздействиях. С наибольшей скоростью кристаллизация крystalлита из стекла протекает при температурах $300-350^\circ\text{C}$, при температурах его модификационного превращения из $\beta \rightarrow \alpha$ форму и обратно. При этом процесс кристаллизации крystalлита всегда сопровождается полиморфным превращением протоэнстатита в клиноэнстатит. Превращение протоэнстатита в клиноэнстатит сопровождается небольшой перестройкой кристаллической решетки и протекает с небольшим изменением энергетического баланса реакции. Тепловой эффект превращения равен около $0,5 \text{ ккал/моль}$ и энергия активации — около $1,7 \text{ ккал/моль}$. Такие реакции весьма чувствительны к внешним условиям. В соответствии с принципом Ле-Шателье охлаждение изделий в процессе обжига стимулирует превращение протоэнстатита в клиноэнстатит, так как этот процесс сопровождается уменьшением объема величиной около 3%. Стекловидная фаза черепка с меньшим коэффициентом термического расширения оказывает сопротивление объемным изменениям кристаллов протоэнстатита, внешне стабилизирует их. При этом в контактном слое кристалл — стеклофаза возникают напряжения, величина которых, как показано выше, зависит от несоответствия коэффициентов термического расширения кристаллической фазы и стекла и от размеров зерен кристаллической фазы. В изделиях из массы с величиной несоответствия коэффициентов термического расширения в 30% предельный размер кристаллов, стабилизуемых стеклом в форме протоэнстатита, при стандартных режимах производства находится в границах 3—5 мк. Выше этого размера кристаллы метасиликата магния в керамике стеклофазой не стабилизируются и при нормальной температуре они находятся в форме клиноэнстатита. В процессе службы медленно, при термическом воздействии быстрее из стеклофазы кристаллизуется крystalлит. Этот процесс сопровождается разрушением сплошности стеклофазы в контактном слое кристалл—стекло, тормозящее действие стеклофазы ослабевает и происходит полиморфное превращение протоэнстатита в клиноэнстатит и изменение физических свойств изделий.

В керамике со стабильными свойствами не должно быть вторичной кристаллизации стеклофазы. Устойчивость протоэнстатита в метаста-

бильном состоянии в большей степени зависит от размера кристаллов, чем от внешней стабилизации стеклом. Превращение клиноэнстатита в протоэнстатит при нагревании происходит при температуре 1100°C независимо от величины кристаллов, обратный же переход отчетливо зависит от этого показателя и от степени перегрева материала при обжиге. Размеры кристаллов влияют на скорость превращения клиноэнстатита в протоэнстатит при нагревании и на скорость обратного перехода протоэнстатита в клиноэнстатит при охлаждении. Кристаллы размером мельче 5 мк после обжига при температуре 1100°C с выдержкой до одного часа в прямом и обратном направлении превращаются практически обратимо. Обратный переход начинается при температуре 1100°C и заканчивается почти полностью при 1060°C. Низкотемпературная форма метасиликата с такой крупностью кристаллов после обжига при температуре 1150°C восстанавливается полностью при охлаждении вместе с печью и при закалке на воздухе. После обжига при температуре 1200°C в закаленных на воздухе пробах сохраняется около 10—15% протоэнстатита в форме тонкозернистых агрегатов, с средним показателем преломления $N_{\text{ср}} = 1,620$. В пробах, охлажденных вместе с печью, высокотемпературная форма отсутствует полностью. При температуре обжига 1250°C протоэнстатит стабилизируется и при охлаждении с закалкой или вместе с печью в клиноэнстатит не переходит. Не происходит его превращение и при хранении в течение двух лет.

Замечено, что в процессе обжига при температуре 1250°C превращение клиноэнстатита в протоэнстатит сопровождается изменением морфологии кристаллов. Крупные кристаллы метасиликата диспергируются, в результате чего предельный размер зерен протоэнстатита становится равным 1—2 мк вместо 5 мк у исходного материала. Кристаллы размером от 5 до 10 мк обжигом при температуре 1250°C не стабилизируются. После обжига при температуре 1100—1200°C они ведут себя аналогично кристаллам размером мельче 5 мк, полностью превращаются в клиноэнстатит при охлаждении. В продуктах обжига при температуре 1250°C протоэнстатитовая фаза сохраняется до температуры 860°C, ниже этой температуры она превращается в клиноэнстатит. Скорость перехода небольшая, в результате превращение заканчивается в охлажденных до нормальной температуры образцах. Чем выше температура обжига клиноэнстатита, тем больший процент протоэнстатита сохраняется в охлажденных образцах, последний постепенно, при хранении переходит в клиноэнстатит. Продукт обжига клиноэнстатита при температуре 1500°C, с размером зерен от 5 до 10 мк содержит до 60% протоэнстатита. Со временем хранения и при измельчении количество его в материале уменьшается сначала быстро, а затем медленно вплоть до полного исчезновения, примерно в течение одного года. Протоэнстатит, полученный обжигом клиноэнстатита с размером кристаллов от 10 до 50 мк при температуре 1250°C, до нормальной температуры довести не удастся. Обратный переход его начинается при температуре 860°C и при охлаждении до нормальной температуры заканчивается полностью. Обжигом при высокой температуре (около 1500°C) часть протоэнстатита удастся довести до нормальной температуры, но в течение суточного хранения он полностью переходит в моноклинную разновидность. Отличительной особенностью крупнокристаллического метасиликата с размером зерен от 50 до 100 микрон является быстрое, почти мгновенное фазовое превращение. При охлаждении переход протоэнстатита в клиноэнстатит происходит в интервале температур 800—780°C. В двадцатиградусном диапазоне превращение завершается полностью в течение 2 минут. Улучшить устойчивость протоэнстатита в метастабильном состоянии с такой крупностью кристаллов, повышением температуры обжига оказалось невозможно.

Выше было показано, что для уменьшения термических напряжений в черепке стеатитовой керамики образование клиноэнстатитовой формы при обжиге является нежелательным. Следовательно, нельзя допускать кристаллизации метасиликатной фазы в зернах крупнее 5 мк.

Для получения изделий стеатитовой керамики с тонкозернистой структурой кристаллической фазы протоэнстатитового состава предлагается два метода производства.

Стеклокерамический метод — путем направленной кристаллизации стекла. Стекло состава стеатитовой массы хорошо кристаллизуется без нуклеаторов. Известно, что в расплаве при температурах, близких к температуре кристаллизации (к линии ликвидуса), существуют структурные группы, имеющие состав будущей кристаллической фазы. Будучи зафиксированными в стекле, они могут быть готовыми центрами кристаллизации при нагревании. Особенностью получения стекла состава стеатитовой массы со структурными группами метасиликата магния является то, что при температурах его получения 1540—1560°C метасиликат инконгруэнтно плавится с образованием форстерита. Длительная выдержка при температуре варки или повышение температуры варки приводят к нарушению элементов дальнего порядка в структурных группах $MgSiO_3$ и образованию новых групп состава Mg_2SiO_4 , кристаллизующихся в форме форстерита, весьма нежелательного в фазовом составе стеатитового черепка. Термическая обработка стеатитовой массы до плавления стимулирует образование метасиликатных групп в стекле. Чтобы обеспечить полную кристаллизацию метасиликата из стекла, необходимо сохранить его структурные группы в процессе варки, для чего необходимо варку стекла вести при температуре, близкой к температуре плавления шихты с минимальной продолжительностью выдержки в расплавленном состоянии.

Размеры кристаллов метасиликата магния, выделяющиеся из стекла состава стеатитовой массы, не обладают желаемой однородностью. В продуктах кристаллизации наблюдаются кристаллы размером до 4 мк, с показателем преломления клиноэнстатита $N_{cp} = 1,658$. Поэтому для повышения интенсивности кристаллизации необходимо в шихты при варке стекла вводить нуклеаторы TiO_2 или ZrO_2 в оптимальных количествах, равных 0,12—0,2%, подобранных опытным путем для исследуемых составов стекол. С нуклеаторами кристаллизация стекол идет в узком температурном интервале с максимумом при 980°C. После окончательного обжига кристаллическая фаза изделий сложена протоэнстатитом с размером зерен мельче одного микрона.

В отличие от обычной технологии изделия из стекла при обжиге спекаются в два этапа. При утильном обжиге, температура которого совпадает с температурой кристаллизации стекла, выделяется тепло кристаллизации, которое нагревает материал равномерно по всему объему. В результате этого изделия дают усадку, примерно равную половине полной усадки при обжиге изделий до нулевого водопоглощения. При окончательном обжиге изделий из стекла на каждые 10°C температуры в интервале интенсивного спекания, усадка составляет половину таковой у изделия при обычном способе изготовления. При изготовлении изделий стеклокерамическим методом явление пузырения их при нормальном обжиге и пережоге не наблюдается, в результате интервал спекшегося состояния возрастает, и процесс обжига становится более технологичным.

Второй метод типовой, но с введением модифицирующих добавок. Протоэнстатит является представителем минералов пироксенового ряда. Его структура состоит из кремнекислородных пироксеновых цепочек, сшитых катионами Mg^{2+} . Цепочечная полимеризация кремнекислородного иона обуславливает образование кристаллов метасиликата удли-

ненной или даже волокнистой формы. Максимальные напряжения в таких кристаллах развиваются вдоль оси преимущественного роста, в результате чего при повышенных температурах обжига они рвутся, образуя тонкозернистые агрегаты. При существующем способе термической обработки стеатитовой массы не достигается нужная степень дробления метасиликата магния и, следовательно, не достигается желаемая дисперсность кристаллической фазы. Ионы Mg^{2+} в метасиликате имеют октаэдрическую координацию с кислородом, они охотно замещаются другими катионами, имеющими близкий ионный радиус. Так образуются твердые растворы диопсид, пижониты. Используя это свойство, мы ввели добавки катионов с родственными магнию химическими свойствами, но значительно большим или меньшим ионными радиусами, не образующими с магнием твердых растворов и не дающие с кислородом шестерной координации. Такие катионы, занимая положение магния в структуре, разрывают пироксеновые цепочки на конечные отрезки малого размера, в результате чего образуют тонкозернистые кристаллы протоэнстатита. Модификаторы действуют не только на изменение морфологии кристаллов, они оказывают влияние и на совершенство структуры кристаллической решетки протоэнстатита. Составы и характеристика испытанных модификаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Катионы	Кристаллохимический радиус по Поллингу Å	Координация с кислородом		Единичная сила связи с кислородом, ккал/моль	Напряженность ионного поля* F
		группа	число		
Be^{2+}	0,31	[BeO ₄]	4	63	20,8
Mg^{2+}	0,65	[MgO ₆]	6	37	4,7
Sr^{2+}	1,13	[SrO ₆]	6	43	1,6
	—	[SrO ₈]	8	32	—
Ba^{2+}	1,35	[BaO ₈]	8	33	1,10
	—	[BaO ₁₂]	12	22	—

*) F — напряженность ионного поля. Это критерий упорядочивающего действия вводимого катиона на соседние ионы кислорода. Он равен $F = \frac{Z}{r^2}$ где Z — валентность, r — радиус иона.

Активность действия модификаторов находится в полном соответствии с величиной напряженности ионного поля, а их оптимальные количества в массах составляют от 0,4 до 0,8% — в пересчете на окислы в порядке увеличения молекулярного веса от BeO до BaO. С такими добавками протоэнстатитовая фаза керамики имеет весьма тонкозернистое строение и совершенную структуру кристаллической решетки. В табл. 2 приведена полуширина ведущих отражений протоэнстатита и его устойчивость к механическим и тепловым воздействиям.

Термостойкость изделий разного способа изготовления при испытании в границах температур 20 ÷ —195,8°C (жидкий азот) и 20 ÷ 900°C приведена графически на рис. 1, 2, 3. Плотность структуры черепка керамики обычного способа изготовления изменяется сразу же после одного-двух термоциклов, у керамики с тонкозернистой кристаллической фазой она остается неизменной на протяжении всех двадцати термоциклов. Модификаторы BeO, SrO, BaO обеспечивают не только кристаллизацию протоэнстатита и тонкозернистой форме в стеатитовых массах, но и стимулируют освобождение стеклофазы от свобод-

ных структурных групп кремнезема, кристаллизующихся в форме кристобалита в процессе обжига изделий. В таких изделиях вторичной кристаллизации стеклофазы не происходит.

Таблица 2

Способ изготовления керамики	Снято	S/h рентгеновских дифракций протоэнстатита				Количество клиноэнстатита, %
		2,70	1,96	1,49	1,31	
Обычный	диск	0,52	0,58	0,56	0,65	10—15
	порошок	0,63	0,70	0,74	0,77	30—35
	П-500°C	0,67	0,74	0,78	0,78	40—45
С модификатором BaO = 0,8%	диск	0,42	0,52	0,55	0,57	0,0
	порошок	0,43	0,56	0,59	0,65	5,0
	П-500°C	0,65	0,60	0,60	0,70	10,0
С модификатором SrO = 0,6%	диск	0,43	0,52	0,55	0,55	0,0
	порошок	0,43	0,54	0,58	0,60	0,0
	П-500°C	0,47	0,50	0,58	0,62	0,0
С модификатором BeO = 0,4%	диск	0,42	0,56	0,58	0,58	0,0
	порошок	0,43	0,56	0,57	0,56	0,0
	П-500°C	0,43	0,57	0,57	0,55	0,0
Стеклокерамический с нуклеатором TiO ₂ = 0,12%	диск	0,60	0,60	0,63	0,71	0,0
	порошок	0,59	0,65	0,61	0,71	0,0
	П-500°C	0,60	0,64	0,62	0,72	0,0

Примечание: П-500°C — означает порошок дисперсностью 60 мк, прокаленный при температуре 500°C.

Таблица 3

Механическая прочность изделий

Свойство	Обычный способ изготовления	С модификаторами			Стеклокерамический с нуклеатором TiO ₂
		BaO	SrO	BeO	
Предел прочности при изгибе, кг/см ² .	1690	2300	2300	2350	2400
Предел прочности при сжатии, кг/см ² .	2500	3000	3150	3150	3500

Выводы

С установлением методов управления кристаллизацией метасиликата магния при обжиге стеатитовых масс стало возможным изготовление термостойкой и нестареющей керамики с повышенными техническими свойствами.

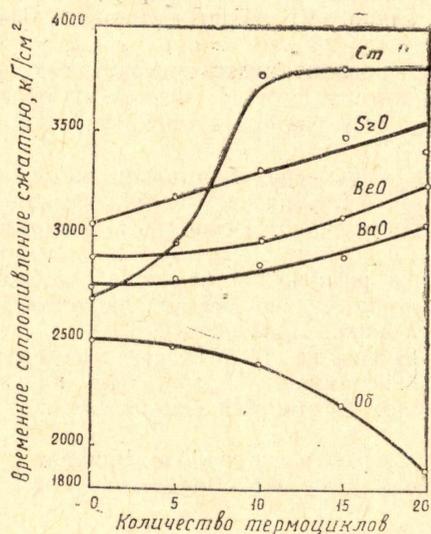


Рис. 1. Термостойкость изделий при испытании в диапазоне температур 20—195,8°C: об — керамика обычного способа изготовления; SrO, BaO, BeO — керамика с модификаторами; Ст — керамика изготовления стеклокерамическим методом

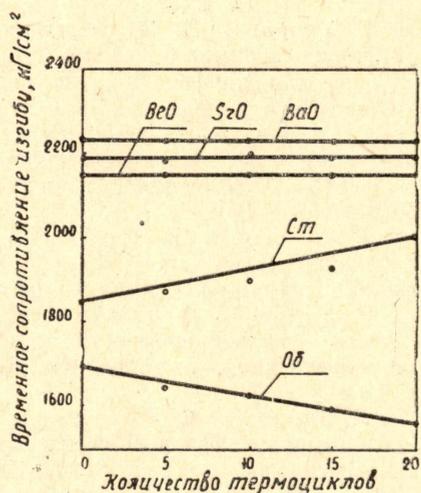


Рис. 2. Термостойкость изделий при испытании в диапазоне температур 20—195,8°C: об — керамика обычного способа изготовления; SrO, BaO, BeO — керамика с модификаторами; Ст — керамика изготовления стеклокристаллическим методом

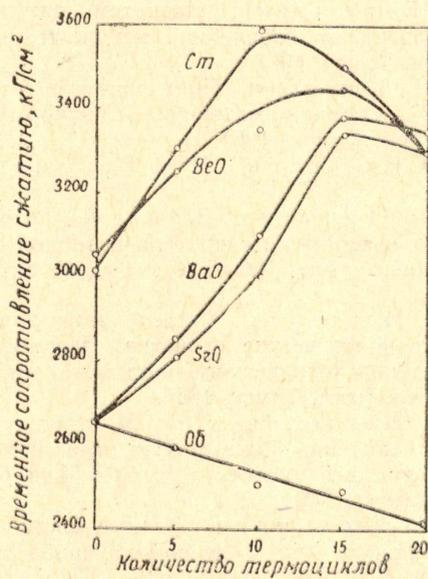


Рис. 3. Термостойкость изделий при испытании в диапазоне температур 20—900°C: об — керамика обычного способа изготовления; SrO, BaO, BeO — керамика с модификаторами; Ст — керамика изготовления стеклокерамическим методом

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Д. Кинггерн. Введение в керамику. Изд-во литературы по строительству, М., 140, 1964.
2. П. Г. Усов. Старение стеатитовой керамики. XI областная научно-техническая конференция, посвященная Дню радио. Секция VI радиоэлектроники, Новосибирск, 1968.
3. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. Исследование низкотемпературных процессов стеатитовой керамики методом ДТА и рентгеновским анализом. XI областная научно-техническая конференция, посвященная Дню радио. Секция IV радиоэлектроники. Новосибирск, 1968.
4. П. Г. Усов, В. Н. Гурина. Влияние размера кристаллов метасиликата магния на стабилизацию протоэвстатита при низкой температуре. XI областная научно-техническая конференция, посвященная Дню радио. Секция VI радиоэлектроники. Новосибирск, 1968.
5. П. Г. Усов, Н. В. Собора. Кинетика разложения и влияние добавок на фазообразование талька при обжиге. XI областная научно-техническая конференция, посвященная Дню радио. Секция VI радиоэлектроники. Новосибирск, 1968.
6. П. Г. Усов, С. Ф. Панкова, В. В. Панков, В. В. Серебренников. Исследование электропроводности стеатитовой керамики. XI областная научно-техническая конференция, посвященная Дню радио. Секция VI радиокерамики. Новосибирск, 1968.
7. П. Г. Усов, С. Ф. Панкова, В. В. Серебренников. Влияние облучения на структуру и фазовый состав стеатитовой керамики. Вопросы химии. Труды Томского государственного университета, вып. 4, 192, 1968.
8. П. Г. Усов, С. Ф. Панкова, В. В. Серебренников. Влияние облучения на термическую стойкость стеатитовой керамики. Вопросы химии. Труды Томского государственного университета, вып. 4, 192, 1968.
9. П. Г. Усов, С. Ф. Панкова, В. В. Серебренников. Влияние облучения на технологические свойства стеатитовой массы с присадкой 4% двуокиси церия. Тезисы конференции по радиационной физике. Издательство ТГУ, Томск, 1967 (Материалы конференции по радиационной физике диэлектриков, 2, 1968 (в печати)).
10. П. Г. Усов, С. Ф. Панкова, В. В. Панков, В. В. Серебренников. Об электропроводности стеатитовой массы и изделий при различных температурах. Тезисы научно-технической конференции, посвященной 50-летию Октября, вып. 1, 20, 21, Томск, 1967.
11. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. Низкотемпературные процессы в стеатитовой керамике. Сборник материалов юбилейной научно-технической конференции, посвященной 50-летию Октября. Томск, 1967.
12. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. Получение стеатитовых изделий через стекло с микродобавками ZrO_2 . Сборник материалов научно-технической конференции, посвященной 50-летию Октября. Томск, 1967.
13. П. Г. Усов, Ю. И. Нестеров, В. И. Верещагин. Авторское свидетельство № 225755, 1968.
14. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. Заявка на авторское свидетельство на «Способ получения стеатитовой керамики с предельно тонкой структурой черепка и повышенными техническими свойствами». Решение о выдаче авторского свидетельства от 2 января 1969 г.
15. П. Г. Усов, Ю. И. Нестеров. Исследование влияния способа подготовки стеатитовой массы на ее технологические свойства. Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С. М. Кирова, т. 151, Издательство Томского университета, Томск, 1966.
16. П. Г. Усов, Ю. И. Нестеров, Л. В. Митина. Исследование причины пузырения стеатитовых изделий при обжиге. Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С. М. Кирова, т. 151, Издательство Томского университета, Томск, 1966.
17. П. Г. Усов, Э. П. Соломатина. Взаимодействие стеатитовых масс П-5 и Б-17 с технологической связкой. Труды первой научной конференции Томского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева. Издательство Томского университета, Томск, 1969.
18. П. Г. Усов, В. Н. Гурина. Влияние величины кристаллов метасиликата магния на фазовые переходы полиморфных форм. Сборник материалов юбилейной научно-технической конференции, посвященной 50-летию Октября. Томск, 1967.
19. П. Г. Усов, С. Ф. Панкова, В. В. Панков, В. В. Серебренников. Свойства изделий из стеатитовой керамики, пропитанных солями азотнокислого церия. Доклады на симпозиуме по теоретическим исследованиям редкоземельных элементов, сплавов и соединений. Москва, 1968 (в печати).
20. П. Г. Усов, С. Ф. Панкова, В. В. Панков, В. В. Серебренников. Влияние добавок церия на свойства стеатитовых масс. Вопросы химии, вып. 7 (в печати).

21. П. Г. Усов, В. Н. Гурина. О фазообразовании $MgSiO_3$ при синтезе из окислов. Известия Томского политехнического института (в печати).
 22. П. Г. Усов, В. Н. Гурина, Н. В. Собора. К полиморфизму метасиликата магния в стеатитовой керамике. Известия Томского политехнического института (в печати).
 23. П. Г. Усов, В. Н. Гурина. К полиморфизму метасиликата магния при высокой температуре. Известия Томского политехнического института (в печати).
 24. П. Г. Усов, В. Н. Гурина. Исследование процессов при кристаллизации расплава состава $MgSiO_3$. Известия Томского политехнического института (в печати).
 25. П. Г. Усов, В. И. Верещагин, Н. В. Собора. Исследование продуктов кристаллизации расплавленного талька. Известия Томского политехнического института (в печати).
 26. П. Г. Усов, Н. В. Собора, Э. Н. Беломестнова. Фазовые превращения талька при нагревании. Известия Томского политехнического института (в печати).
 27. П. Г. Усов, Н. В. Собора. Кинетика термического разложения талька. Известия Томского политехнического института (в печати).
 28. П. Г. Усов, Н. В. Собора. Влияние добавок окислов щелочных металлов на фазообразование талька при обжиге. Известия Томского политехнического института (в печати).
 29. П. Г. Усов, Н. В. Собора. Кинетика совершенствования структуры метасиликата магния, образовавшегося в результате разложения талька. Известия Томского политехнического института (в печати).
 30. П. Г. Усов, В. И. Верещагин, Н. В. Собора. Исследование продуктов кристаллизации стекла талькового состава. Известия Томского политехнического института (в печати).
 31. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. Низкотемпературный эффект ДТА в стеатитовой керамике. Известия Томского политехнического института (в печати).
 32. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. К полиморфизму метасиликата магния в стеатитовых изделиях при низких температурах. Известия Томского политехнического института (в печати).
 33. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. Исследование стабильности протоэнстатита в стеатитовых материалах. Известия Томского политехнического института (в печати).
 34. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. Влияние примесей кальция на свойства стеатитовой керамики. Известия Томского политехнического института (в печати).
-