

# Experimental Methods for Determining Thermophysical Properties: from Homogeneous Solids to High-Temperature Composite Materials

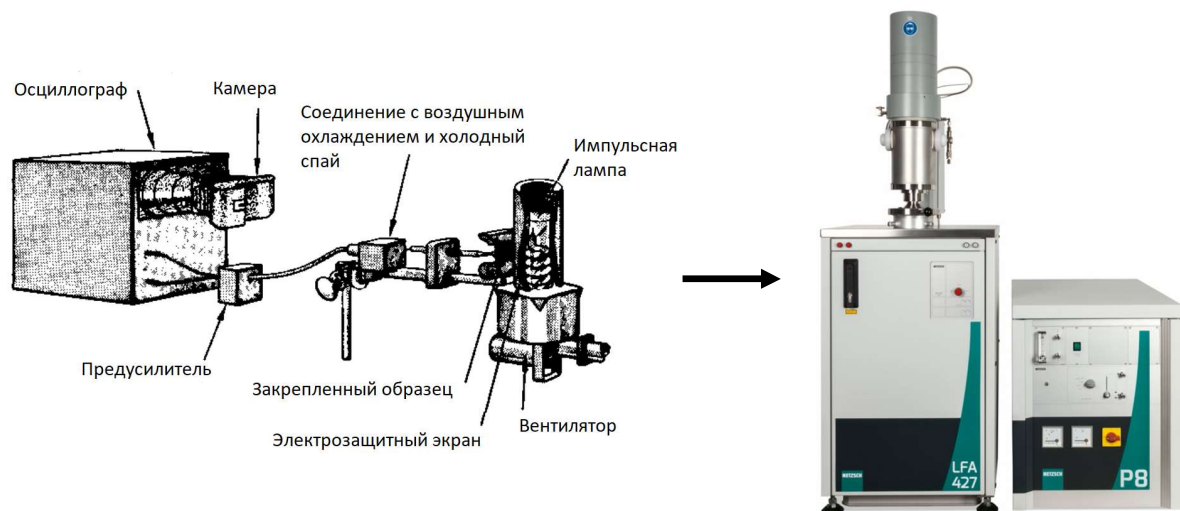
M. V. Torchick, M. A. Kotov

*Ishlinskyi Institute for Problems in Mechanics Russian Academy of Sciences (IPMech RAS),  
Moscow, 119526, Russia  
mari.torchick@ipmnet.ru*

## Abstract

The article is devoted to a review of experimental methods for determining the thermophysical properties of solids, such as heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity. According to the type of heat load applied to the sample of the studied material, the known methods are divided into stationary and pulsed. The evolution and historical significance of such methods is briefly described.

Keywords: heat capacity, thermal conductivity, thermal diffusivity, thermophysical properties, high-temperature materials



Development of laboratory facilities for determining thermophysical properties of solid materials

УДК 533.69

# Экспериментальные методы определения теплофизических свойств: от однородных твердых тел до высокотемпературных композитных материалов

**М. В. Торчик, М. А. Котов**

*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского Российской академии наук  
Россия, Москва, 119526, проспект Вернадского, д. 101-1*

*mari.torchick@ipmnet.ru*

## Аннотация

Статья посвящена обзору экспериментальных методов определения теплофизических свойств твердых тел, таких как теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность. По типу подачи тепловой нагрузки на образец исследуемого материала известные методы разделены на стационарные и импульсные. Кратко отображена эволюция и историческая значимость таких методов.

Ключевые слова: теплоемкость, теплопроводность, теплофизические свойства, высокотемпературные материалы

## 1. Введение

Систематическое изучение температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости веществ в зависимости от температуры всегда служило одним из основных аспектов развития физики твердого тела. Различные подходы к исследованию тепловых процессов в твердых телах и к описанию механизмов теплопередачи продолжают совершенствоваться и по сей день, от сплошных однородных сред до многосоставных материалов, от токопроводящих структур с кристаллической решеткой до сложносоставных полупроводников с различными типами проводимости и диэлектриков, от криогенных веществ до высокотемпературных композитов. Наличие информации о теплофизических свойствах твердых тел в диапазоне температур рассматриваемых явлений – необходимое условие, позволяющее говорить о корректности расчетно-теоретического и экспериментального моделирования в научных исследованиях, описания технологических и производственных процессов. Получаемые впоследствии результаты позволяют определять области практического использования новых материалов, обладающих уникальными характеристиками.

Несмотря на наличие множества методов для определения теплофизических свойств материалов в широком диапазоне изменяемых параметров (температуры, состава окружающей среды и т.д.) [1], каждый из них имеет ряд ограничений, что в совокупности сдерживает их применение во многих исследованиях, важных как с фундаментальных точек зрения, так и носящих более прикладной и технологический характер. Экспериментальные исследования теплофизических свойств твердых тел при высоких температурах имеют большое значение для разработки высокотемпературных материалов, однако, в настоящее время существует очень ограниченное число экспериментальных данных по таким свойствам как в отношении числа изученных объектов, так и самого диапазона исследованных температур. Более того, даже для относительно хорошо изученных материалов (тугоплавких металлов) результаты

исследований различных авторов могут довольно сильно отличаться друг от друга – для теплоемкости и теплопроводности эти отличия нередко составляют десятки процентов и более.

В настоящее время создание материалов, сохраняющих свои эксплуатационные характеристики при высоких температурах в условиях аэродинамического нагрева перспективных летательных аппаратов [2,3], представляет собой одну из наиболее актуальных проблем современного материаловедения [4]. Исследования технологий разработки таких материалов являются чрезвычайно важными для аэрокосмической отрасли, поэтому достоверное определение их теплофизических свойств представляется особенно актуальным для осуществления прорыва в создании высокоскоростных летательных аппаратов и ракетной техники, керамических деталей перспективных двигательных установок, высокотемпературных материалов для топливной энергетики и т.п. В данной статье пойдет речь о методах определения теплофизических свойств твердых тел, в первую очередь при высоких температурах, и их развитии с момента появления до наших дней. По принципу воздействия на исследуемый образец выделены две группы методов – с постоянным и импульсным подведением тепла.

## 2. Историческая справка

Знакомство первобытных людей с огнем стало одним из важнейших моментов в его развитии [5]. Потребность в обогревании жилища и приготовлении пищи заставила человека научиться добывать огонь, по мнению археологов, еще 50 000–100 000 лет назад. Овладев огнем, древнее общество начало приобретать некоторые знания о внешних и внутренних изменениях, происходящих в некоторых веществах при их нагревании, однако, осознание всех возможностей передачи тепла заняло десятки тысячелетий. С развитием древнего общества человеческие потребности тоже возросли: появилось гончарное дело, стали открывать новые металлы и т.д. Люди начинали понимать, что при термической обработке вещества приобретают новые свойства.

Когда химия стала достаточно развита и начало открываться широкое множество веществ и их соединений, интерес к природе горения, а соответственно и тепла, приобрел не только прикладной, но и научный характер [5]. Ученые XV–XVI веков стали более подробно рассуждать о поведении веществ при различных температурах. Иоганн Бехер ввел понятие «флогистон» в 1676 году для объяснения процесса горения [5]. Флогистон представляли чем-то невесомым – флюидом, который в процессе горения улетучивается из вещества при его сжигании.

Различные подходы, объясняющие передачу тепла в телах и средах, к XVII веку в физике свелись к двум теориям [5, 6]. В первой тепло представлялось некой материальной субстанцией, способной проникать в любое тело. Считалось, что чем больше такой субстанции – «теплорода» – содержится в теле, тем выше его температура. Эта идея основывалась на наблюдении взаимодействия двух по-разному нагретых тел: более нагретое отдает часть тепла и охлаждается. Вторая теория, впервые предложенная в начале XVII века английским ученым Ф. Бэконом [7], утверждала, что теплота вызвана движением малых частиц внутри тела. Эта гипотеза тоже основывалась на опытных наблюдениях, показывающих, что движением можно вызвать нагревание. Позднее стало очевидно, что теплота и температура – не одно и то же; тогда возник термин «теплоемкость» и представление о теплофизических свойствах материалов начало приобретать современный вид.

В 1772 г. шведский физик И. К. Вильке выполнил первые эксперименты по измерению теплоемкости твердых тел [8], после чего предложил два метода таких измерений – метод смешения и метод, основанный на процессе таяния льда от взаимодействия с исследуемым горячим телом. Он ввел термин «калория» для измерения количества теплоты (от латинского «calor» – тепло). Примерно в 1780 г. А. Лавуазье заинтересовался теплом, производимым живыми организмами, и поставил эксперимент на морской свинке, посчитав тепло, потребовавшееся чтобы растопить снег вокруг клетки со свинкой [5]. Этот эксперимент, судя по всему, послужил прототипом устройства для определения теплоемкости (и количества теплоты в

целом) вещества. Термин «калориметр» предложили французские ученые А. Лавуазье и П.-С. Лаплас в 1780 г. [9]. В эксперименте Дж. Джоуля [10], позже названном дифференциальным методом определения теплоемкости, калориметр содержал два идентичных сосуда – с исследуемой жидкостью и водой, равных по массе. В сосуды помещались одинаковые нагревательные спирали, фиксировалось изменение температур обеих жидкостей и по их соотношению рассчитывалась искомая величина. Позднее ученые озадачились определением теплоемкости твердых тел, в связи с чем стали появляться новые схемы калориметров.

В 1961 г. Паркер и др. [11] предложили метод определения теплоемкости и теплопроводности с помощью импульсного нагрева образца. Идея заключалась в следующем: с одной стороны образец нагревался короткими импульсами до нужной температуры, а с обратной стороны фиксировалось ее изменение. Таким образом можно было понять, какая часть тепла прошла «сквозь» образец. Сейчас этот метод носит название «Метод лазерной вспышки» («Laser Flash Analysis»), о чем более подробно будет сказано в разделе 4.

### 3. Постоянное воздействие

Среди методов с постоянным подведением тепла наиболее очевидным и распространенным была и остается калориметрия. При этом сами калориметры имеют множество конструкций с различными способами подачи и регистрации количества теплоты.

Первый калориметр создал английский ученый Д. Блэк в 1759 г. [12] и в последующие несколько лет с его помощью определил теплоту плавления льда и испарения воды. На основе его изобретения в 1780–1782 годах А. Лавуазье и П.-С. Лапласом было сконструировано устройство, которое сейчас известно как «ледяной калориметр», потому что в качестве калориметрического вещества в нем использовался лед [13]. Поскольку в те времена еще не было точных термометров, вода (соответственно и лед) являлась самой удобной мерой количества теплоты. Ледяной калориметр имел вид составной конструкции («матрешки») из трех сосудов, самый маленький из которых был сделан из проволочной сетки. Два внешних сосуда заполнялись колотым льдом, а во внутренний помещалось исследуемое тело. Лед в самом большом сосуде служил своего рода теплоизоляцией (обеспечивал постоянную температуру внутри калориметра). От контакта с нагретым исследуемым образцом в среднем сосуде таял лед, образовавшаяся вода стекала в подставленный под калориметр сосуд. По массе образовавшейся воды рассчитывалось количество затраченной теплоты.

Французский химик М. Бертло предложил более совершенную установку: водяной калориметр с герметичной калориметрической бомбой [14]. Позднее в качестве наполнителя для калориметра стали использовать и другие жидкости и такие установки получали соответствующие названия. В жидкостных калориметрах (рис. 1, а), которые так же называют калориметрами смешения, исследуемый образец помещается в калориметрическую жидкость, которая должна иметь низкое давление пара при исследуемой температуре, быть химически инертной и хорошо смешиваться с исследуемым материалом [15]. Теплоемкость неизвестного материала находится из уравнения баланса теплообмена

$$C_1 m_1 (T_1 - T_{уст}) = C_2 m_2 (T_{уст} - T_2), \quad (1)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – теплоемкости исследуемого материала и калориметрической жидкости;  $m_1$  и  $m_2$  – их массы,  $T_1$  и  $T_2$  – их первоначальные температуры, а  $T_{уст}$  – температура, установившаяся при термодинамическом равновесии. Однако в реальном эксперименте необходимо так же учитывать тепло, ушедшее в «каркас» калориметра, а соответственно и удельную теплоемкость всей калориметрической системы, а не только калориметрической жидкости. Таким методом Пуле в 1836 г. [16] определил удельную теплоемкость платины при температурах от 100 до 1200°C с шагом в 100 градусов, используя в качестве калориметрической жидкости воду.

В последующие годы многие исследователи предлагали новые конструкции ледяных и жидкостных калориметров. В начале XX века в калориметрических установках стали использовать электричество [5].

Калориметр для определения теплоемкости твердых тел, разработанный Нерстом и Ойкеном (рис. 1, *d*), после 1910 года использовался для определения теплопроводности при температурах вплоть до 1400°C [19]. Так, например, в работе [20] образец из хрома в виде полого цилиндра подвешивали в печи, а внутрь цилиндра помещали нагревательную спираль. Подачу тепла осуществляли так, чтобы изменение температуры хрома во время испытания было очень мало. Главный недостаток метода заключался в трудности обеспечения надежного контакта между образцом и термопарой, что приводило к сложности достоверного определения температуры нагреваемой поверхности.

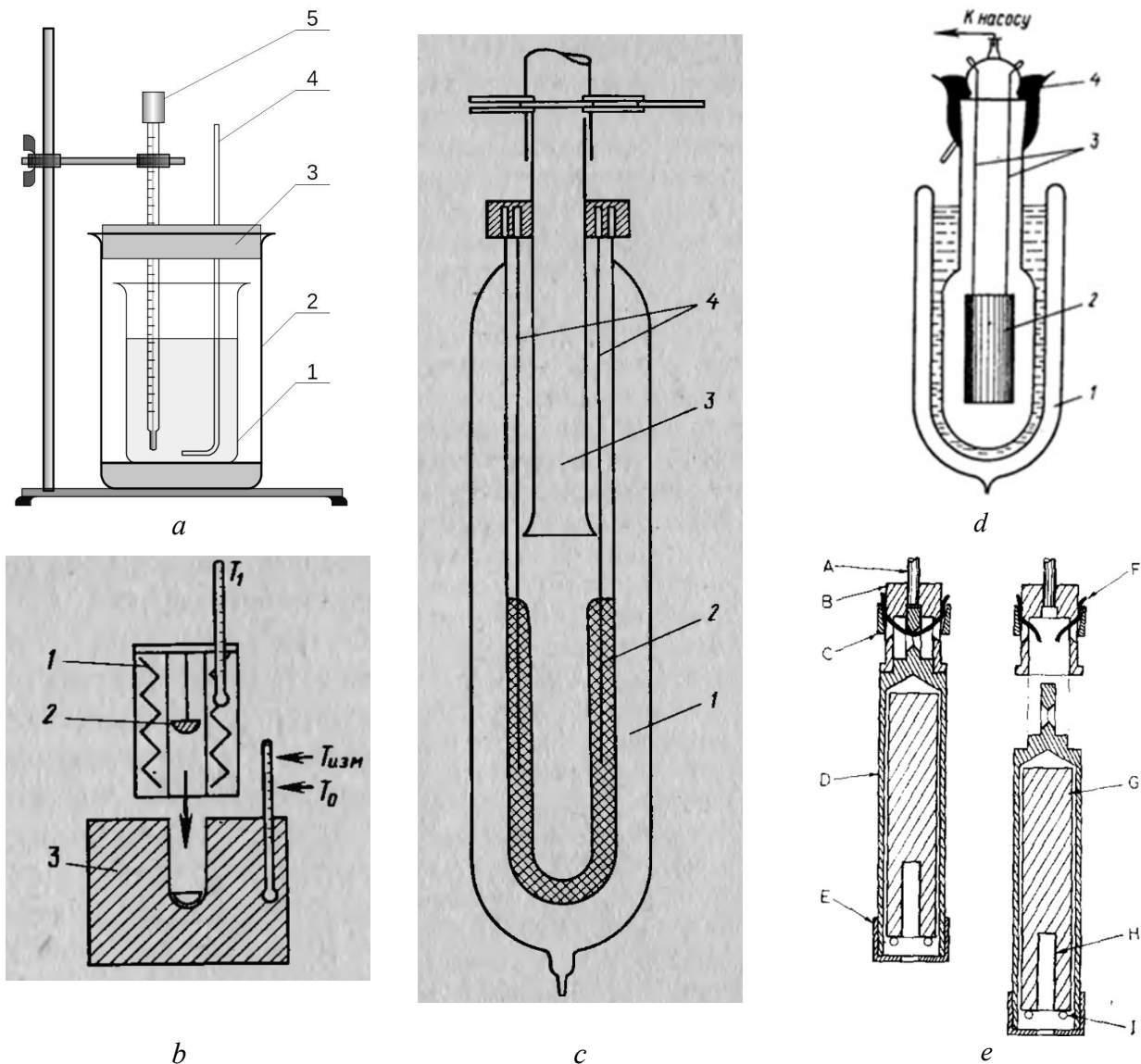


Рис. 1. Схемы калориметров: *a* – жидкостный калориметр [19] (1 – сосуд, 2 – защитная оболочка, 3 – крышка, 4 – мешалка, 5 – термометр); *b* – принципиальная схема дроб-калориметра [15] (1 – печь, 2 – образец, 3 – калориметрическое вещество); *c* – дроб-калориметр Нернста и Линдемана [15] (1 – вакуумный сосуд, 2 – калориметрическое вещество, 3 – стеклянная трубка для ввода образца, 4 – термопара); *d* – калориметр Ойкена и Нернста [15] (1 – вакуумный сосуд с посеребренной внутренней поверхностью, 2 – контейнер с образцом, 3 – токоподводящие провода, 4 – ртутный затвор); *e* – капсула с образцом [18]: А – вольфрамовый стержень, В – отрывной держатель, С – держатель в виде кольца, D – капсула, Е – крышка, F – танталовый провод, G – образец, H – чернотельная дыра, I – отверстия для удержания проволоки

Метод с «бесконечной» подачей энергии (1926 год) позволил исключить систематические погрешности при тепловых потерях через электрические проводники. В работе [21] Клигкорд использовал следующую схему – исследуемый образец металлического материала служил анодом, а раскаленный катод – источником электронов. Температура фиксировалась термопарой, а камера калориметра вакуумировалась и помещалась в печь. По количеству энергии, пришедшей на образец, и подъему его температуры рассчитывалась теплоемкость металла. Однако, в этом случае возникали новые трудности в точности определения тепла, подведенного к образцу. Кроме того, оставалась погрешность от потерь тепла, связанных с расположением образца в калориметре относительно источника тепла, а неточное знание коэффициентов излучения материала делало строгое определение полученной образцом энергии невозможным. Также ясно, что этот метод подходит только для металлов. Клигкорд оценил погрешность измерений в 8.5 % при температуре 200°C и 2.2 % при температуре 950°C.

В 1960-х годах в Институте высоких температур АН СССР (ИВТАН) начались разработки новых способов определения свойств веществ при лазерном и индукционном нагревах. Для этого был создан высокотемпературный стенд для исследования теплоемкости и энтальпии новых материалов. Наиболее перспективным на тот момент сочли метод смешения с применением массивного медного калориметра, изотермической оболочки и вольфрамового нагревателя [17, 21]. Уже тогда исследуемые температуры металлических образцов достигали  $2000 \div 3000$  К [22–24]. Позднее эта установка неоднократно изменялась и совершенствовалась.

В калориметрах с падающим телом в качестве калориметрического вещества применяется металл с высокой теплопроводностью. Прототипом таких установок, судя по всему, послужил ледяной калориметр. В них исследуемый образец нагревается до определенной температуры, после чего производится «выстрел» им в калориметрическое вещество (металл в твердом состоянии), где он охлаждается (рис. 1, *b* и 1, *c*). Чтобы минимизировать тепловые потери скорость «выстрела» образцом должна быть максимально возможной. К калориметрическому веществу подводится термопара, которая регистрирует увеличение его температуры. Преимущество таких калориметров состоит в том, что теплопроводность калориметрического вещества при исследуемой температуре постоянна, отсюда отсутствие тепловых эффектов перемещения или испарения. Кроме того, возможность фазового перехода калориметрического вещества можно исключить. Так, например, в эксперименте Левинсона [25] в 1962 году образец подвешивался на графитовую трубку, передающую электрический ток. Образец нагревался в печи с графитовыми стенками до температур  $1000 \div 2500$ °C, температуру при этом регистрировали пирометром. Калориметрический блок был изготовлен из меди и заполнен аргоном.

Такие калориметры могут работать как при низких (меньше 0°C), так и при высоких температурах. Тем не менее, метод имеет один существенный недостаток: искомая величина часто представляет собой малую разность двух больших значений количества теплоты, соответственно, результаты могут содержать большую погрешность.

Аналогично [25] в работе Фредриксона в 1969 году [18] вольфрамовый образец находится внутри капсулы из вольфрама или тантала, подвешенной на вольфрамовом стержне с помощью танталового провода (рис. 1, *e*). Капсула сбрасывается в камеру калориметра, где нагревается снаружи двумя электронными пучками. Для равномерного нагрева капсула вращалась, была защищена тепловыми экранами и находилась в вакууме. С помощью пневматической системы образец за 80 мс помещался в калориметрический блок. Температура образца измерялась пирометром. Таким образом Фредриксон определил теплоемкость вольфрама при температурах от 1000 до 1600°C.

Большинство методов определения теплофизических свойств с помощью калориметра требуют много времени, особенно для широкого диапазона температур. В этом аспекте метод с постоянной подачей теплоты уступает импульсным методам.

#### 4. Импульсная подача тепла

В середине XX века возобновился интерес к разработкам новых методов для определения теплоемкости и температуропроводности твердых тел. Появилась необходимость увеличения диапазона уже известных теплофизических свойств до области высоких температур. Существующие на тот момент методы имели множество погрешностей из-за потерь тепла с поверхности исследуемого образца и других несовершенств экспериментальных установок. Большинство экспериментальных данных о теплофизических свойствах веществ при температурах выше 3000 К были получены при импульсном нагреве образцов. Изначально такой нагрев осуществлялся при помощи электрического тока (соответственно, подходил только для электропроводных материалов). Импульсный нагрев током дает более однородное распределение тепла в объеме образца, чем поверхностный нагрев. Первые эксперименты с использованием микросекундного нагрева металлов с целью изучения их свойств вблизи точки плавления проводились еще в 1954 г. С. В. Лебедевым в Физический институт имени П. Н. Лебедева АН СССР (ФИАН). Первые его работы [26–28] были направлены на исследование электрических свойств металлов. После 1967 г. уже в ИВТАН им были разработаны новые методики исследования теплофизических и электрических свойств тугоплавких металлов при высоких температурах [28–31], более подробно рассмотренные ниже.

Метод вспышки («Flash Method»), применимый к любым твердым телам независимо от их токопроводящих свойств, был предложен Паркером в 1961 году [11]. Импульсная лампа предназначалась для устранения проблемы теплового контактного сопротивления, в то время как потери тепла минимизировались за счет проведения измерений за достаточно короткое время (рис. 2). Успех такого метода зависит от адекватного соблюдения граничных условий: передняя поверхность образца должна быть равномерно облучена за время, меньшее, чем время нарастания температуры задней поверхности, термопара должна измерять реальную температуру задней поверхности, а все тепловые и временные потери должны быть как можно меньше. В работе описывались также технические аспекты регистрации величин – сигнал должен быть достаточно сильным, чтобы значительно превышать уровень шума, присутствующего в системе записи, а полоса пропускания усилителя и записывающего устройства должна быть достаточно широкой, чтобы пропускать сигнал без искажений.

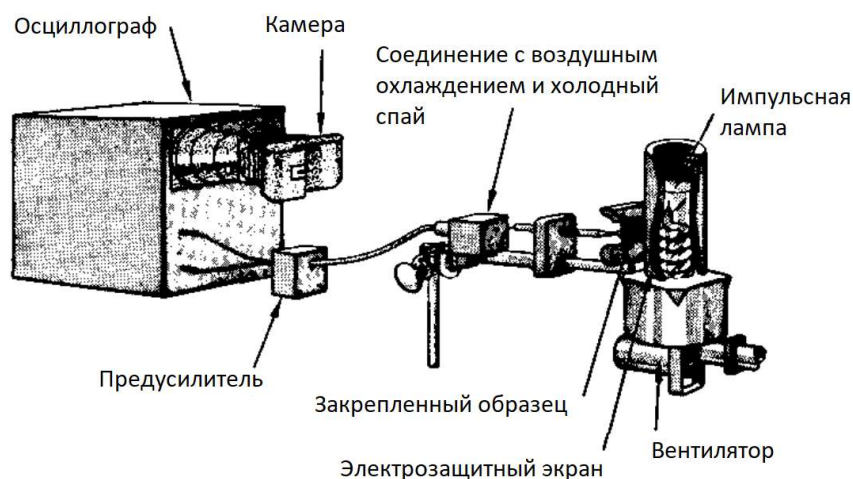


Рис. 2. Схема установки для метода вспышки Паркера [11]

В 1963 году Кейп [32] математически проанализировал метод вспышки для случая образца цилиндрической формы для определения эффектов излучения при высоких температурах, конечной длительности теплового импульса и возможности низкотемпературных измерений. Он установил, что метод полезен в двух взаимодополняющих ограничениях: время импульса мало по сравнению с характерным временем теплового отклика или их отношение в пределах от 1 до 10. Первый случай соответствует описанию Паркера [11] в то время как

последний случай подходит для очень низких температур. Кроме того, было показано, что существует оптимальная толщина образца для данного материала и времени импульса. Примерно в то же время Кованом [33] были теоретически получены уравнения, дающие распределение температуры внутри тонкой пластины материала, получившей короткий импульс энергии на одной поверхности, для случая, когда потери энергии на поверхностях (на излучение или конвекцию) пренебрежимо малы. Анализ этих уравнений показал, что измерение температуропроводности импульсным методом должно быть осуществимо даже при больших потерях, когда максимальная температура дальней стороны составляет всего  $10 \div 20$  % от значения без потерь за счет учтенных внешних факторов. Это справедливо почти для всех материалов и температуры до 2500 К или выше. Точность такого расчета будет зависеть от достоверности поправок, связанных с взаимодействием образца с окружающей средой. Ученые того времени быстро заинтересовались этим методом и стали его развивать. В 1965 г. Ларсон и Кояма [33] внесли свои математические корректировки для метода вспышки и экспериментально определили температуропроводности тонких образцов из железа и меди. Эксперимент был аналогичен работе Паркера [11]. Основу установки составляли ксеноновая импульсная лампа General Electric FT-524, осциллограф Techtronix типа 545, включающий предусилитель и снабженный насадкой для камеры Polaroid, держатель образцов и хромель-алюмелевой термопары диаметром 0.0013 см (36 AWG).

Одновременно с этим советские ученые начали эксперименты по определению температуропроводности проводящих электрический ток материалов. Возможно, последовав примеру С.В. Лебедева [26–28], они предпочли более равномерный объемный нагрев электрическим током поверхностному нагреву от излучения. Краев и Стельмах в 1963 г. проводили эксперименты по определению температуропроводности вольфрама (рис. 3) в диапазоне температур  $1600 \div 2960^\circ\text{C}$  [35] при нагреве электронной бомбардировкой.

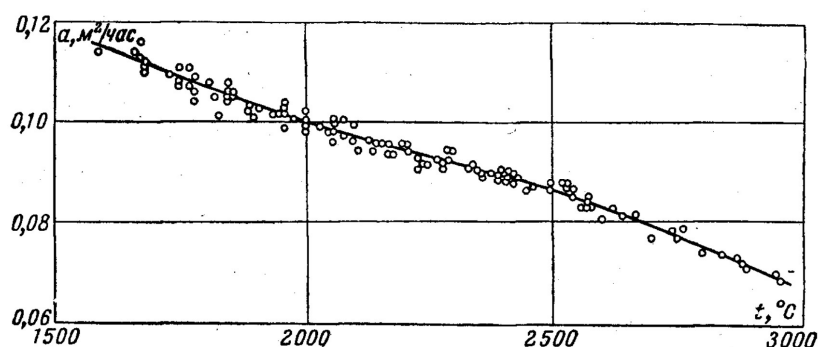


Рис. 3. Температуропроводность вольфрама [35]

Образец в виде пластины толщиной  $\sim 0.2$  мм с одной стороны нагревали периодическим потоком тепла, а среднюю температуру другой стороны регистрировали оптическим пирометром. При этом сам образец служил анодом, а катод, на который подавали постоянный ток с меняющимся по закону косинуса напряжением, — источником тепла (рис. 4). Амплитуду колебаний температуры на поверхности образца регистрировали фотоэлементом. Погрешность эксперимента авторы оценили в 5 % [35].

Метод, предложенный в 1968 году Филипповым и Макаренко [36, 37], основан на исследовании колебаний температуры, возникающих в цилиндрических образцах малого диаметра, периодически нагреваемых в высокочастотной индукционной печи, и на измерении мощности, вводимой в образец при индукционном нагреве. Теоретическое описание метода было изложено еще в 1964 году [38, 39]. Образец помещался в вакууме под прозрачным колпаком по оси индуктора высокочастотной печи, которая периодически включалась при помощи специального модулирующего устройства, подающего запирающее напряжение на сетку генераторной лампы. За счет скин-эффекта температура на поверхности образца изменяется в среднем на  $5 \div 10$  градусов при средней температуре до  $2000^\circ\text{C}$ . Излучение с наружной поверхности



образца попадало на катод фотоумножителя, подключенного к усилителю постоянного тока. На входе усилителя постоянная составляющая напряжения, снимаемого с анода фотоумножителя, компенсировалась с помощью мостовой схемы. Переменная составляющая напряжения после усиления записывалась на шлейфовом осциллографе.

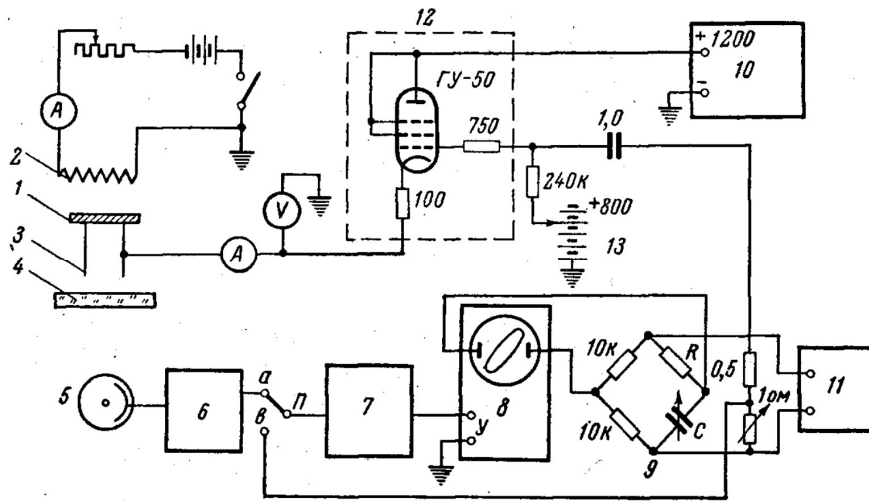


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: 1 – образец; 2 – катод; 3 – подставка; 4 – поглощающий клин; 5 – фотоэлемент; 6 – катодный повторитель; 7 – избирательный усилитель; 8 – осциллограф; 9 – фазовращатель; 10 – источник питания; 11 – звуковой генератор; 12 – модулятор; 13 – источник регулируемого напряжения [35]

Для измерения мощности, вводимой в образец, служил контур, выводы которого присоединялись непосредственно к пластинам электроннолучевой трубки, прокалиброванной по постоянному напряжению, или к катодному вольтметру ВЗ-2А. Среднюю температуру образца регистрировали микропирометром (рис. 5). В результате получали осциллограмму колебаний мощности и температуры. Для определения тепловых характеристик образца данным методом необходимо знать электропроводность образца. В реальных условиях эксперимента магнитное поле, в которое помещается образец, не может быть строго однородным вследствие существования краевых эффектов. Авторы предположили, что данный метод применим до температур порядка  $2500 \div 3000^\circ\text{C}$ . В 1964 г. значения температуропроводности вольфрама при температуре  $1600^\circ\text{C}$  сравнивались со значениями, полученными Краевым и Стальмахом [35] и показали расхождение в 10 %, в целом погрешность такого метода была оценена в  $4 \div 8\%$  [39]. После усовершенствования метода в 1968 г. эта погрешность не уменьшилась [36].

В 1970 г. Дихтер и Лебедев [29, 30] исследовали температурную зависимость теплоемкости молибдена и вольфрама в твердом и жидком состоянии (вблизи точки плавления), а также зависимость от температуры их электросопротивления. Измерения проводились методом электрического взрыва — нагревания металлической проволоки импульсом тока большой плотности. Этот метод рассматривался Лебедевым еще в 1968 г. в [31], но использовался для определения электропроводности некоторых металлов. Схема проведения эксперимента показана на рис. 6, а. По осциллограммам падения напряжения на проволоке и протекающего по ней тока измеряли введенную в проволоку энергию и электросопротивление. Прокалиброванная экспериментальная установка давала погрешность при измерении энергии в пределах 10 %. Температура определялась по осциллограммам свечения, опорными точками на которой служили четко видимые времена начала и конца плавления. Предполагалось, что эксперимент проходит при неизменном коэффициенте излучения, претерпевающим лишь скачкообразное изменение в момент окончания процесса плавления.

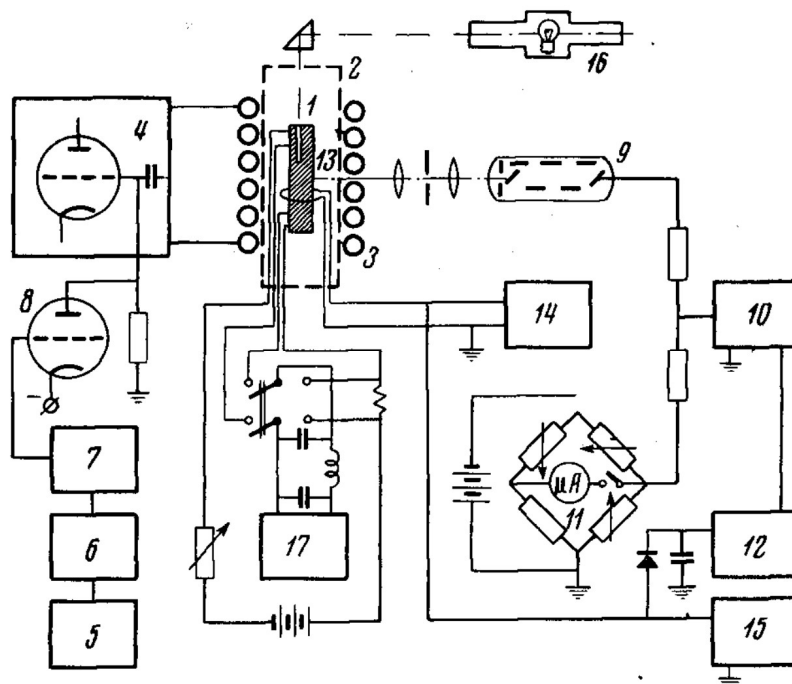


Рис. 5. Схема установки Филиппова и Макаренко [36]: 1 – образец; 2 – вакуумная камера с прозрачным колпаком; 3 – индуктор; 4 – высокочастотная печь; 5 – задающий генератор звуковой частоты; 6 – пересчетная схема; 7 – триггер, формирующий прямоугольные импульсы напряжения; 8 – усилитель постоянного тока; 9 – катод фотоумножителя; 10 – усилитель постоянного тока; 11 – мостовая схема; 12 – шлейфовый осциллограф; 13 – контур для измерения мощности и регистрации колебаний мощности на осциллографе; 14 – пластины электроннолучевой трубки; 15 – волномер

На рисунках 6, *a* и 6, *b* приведены значения теплоемкости, полученные в [29, 30], которые авторы сравнивали с данными из других источников. Отмечено, что по мере приближения температуры к точке плавления ( $\sim 3655$  К для вольфрама и  $\sim 2900$  К для молибдена) погрешность определения теплоемкости начинает возрастать и превышает 10 %.

Этим же методом в 1978 г. в [42] определялась теплоемкость карбидов циркония, тантала и ниобия при температурах  $1600 \div 2300$  К. Сравнение с данными работ [43, 44] по определению теплоемкости тех же материалов показало расхождение 17 % для карбида циркония, 10 % для карбида ниобия и 13 % для карбида тантала.

В настоящее время среди импульсных методов определения теплофизических свойств материалов, как проводящих, так и не проводящих электрический ток, самый востребованным является «Метод лазерной вспышки» («Laser Flash Analysis»), но и метод нагрева проводников импульсами тока также остается достаточно популярным. В качестве преимущества метода нагрева электрическим током можно отметить более высокую скорость нагрева тонкого проводящего образца, следовательно, более высокую входящую в него удельную энергию и более высокую температуру. Кроме того, как упоминалось выше, нагрев электрическим током дает более однородное распределение тепла по объему проводящего образца, чем обеспечивает меньшую погрешность измерения.

## 5. Современное оборудование

С развитием современной техники приборы для определения теплофизических свойств материалов тоже становились совершеннее. В современных экспериментальных установках появились более точные датчики для регистрации исследуемых параметров. Самым удобным для исследователей-экспериментаторов лабораторным оборудованием стали готовые калориметрические и импульсные конструкции, оснащенные системой обработки данных.

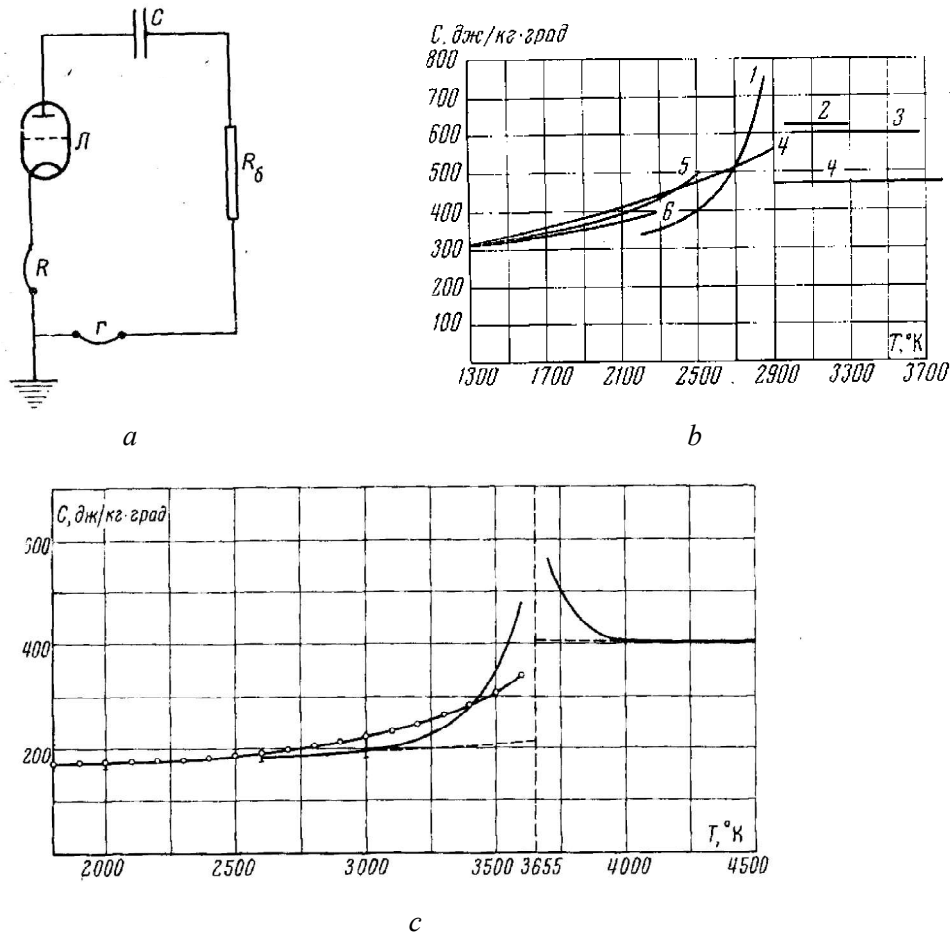


Рис. 6. Определение теплоемкости «методом электрического взрыва»: *a* – принципиальная схема экспериментальной установки (*C* – батарея конденсаторов; *R<sub>б</sub>* – балластное сопротивление; *r* – постоянное эталонное сопротивление; *R* – исследуемая проволока; *Л* – поджигающий тиратрон) [29], *b* – зависимость теплоемкости молибдена от температуры (1 – данные из [30], твердое состояние; 2, 3 – данные из [30], жидкое состояние; 4 – данные из [39], расчет; 5 – из [41], модуляционный метод; 6 – из [37], метод переменного индукционного нагрева и модуляционный метод), *c* – зависимость теплоемкости вольфрама от температуры (сплошные линии – данные из [29], точки – данные из [41])

## 5.1. Калориметрия

Сейчас калориметрия и метод лазерной вспышки продолжают развиваться. Поскольку калориметры первоначально были предназначены не для определения теплоемкости и теплопроводности, а для изучения тепловых эффектов в целом, современное оборудование имеет достаточно обширный спектр применения.

На высоких температурах способны работать три класса калориметров: калориметры фазового перехода, дифференциальные сканирующие калориметры и капельные калориметры [45]. В калориметрах фазового перехода (калориметрах типа Кальве) камера с образцом, в которой происходит реакция, окружена трехмерным набором термодатчиков, обычно термобатареей термопар, так что тепло передается от калориметра до его постоянной температуры. Главными среди них являются двойные калориметры типа Кальве, используемые для калориметрии раствора оксида в расплаве, и связанные с ними методы. Их относительно большой внутренний объем позволяет размещать в камере калориметра приборы для растворной калориметрии, газореакционной калориметрии и других экспериментов. К сожалению, для твердых тел такие калориметры не подходят, поэтому подробно о них говорить не будем. Дифференциальные сканирующие калориметры (рис.7, *a* и 7, *b*), как правило, имеют датчик

термопары под небольшим тигелем для образца, второй пустой тигель и датчик, выступающий в качестве эталона. Они используются для изучения фазовых переходов и теплоемкости с использованием образцов в  $10 \div 100$  мг [46], но их возможности для изучения химических реакций, как правило, ограничены. Ниже будут приведены примеры таких калориметров. В обычных капельных калориметрах (по-другому называемые калориметрами с падающим телом, «дроп-калориметры») образец, выдержанный в печи при высокой температуре, сбрасывается в калориметр при комнатной температуре и измеряется его теплосодержание. Фазовые переходы обнаруживаются как резкие скачки теплосодержания, а теплоемкости определяются дифференцированием измеренного теплосодержания по температуре.



Рис. 7. Дифференциальная сканирующая калориметрия [46]: *a* – вид внутренней части камеры прибора DSC 214 Polyma фирмы NETZSCH, *b* – внешний вид прибора DSC 214 Polyma фирмы NETZSCH

Принцип действия дифференциального сканирующего калориметра (ДСК), как уже говорилось выше, состоит в том, что в один контейнер помещается исследуемый образец, в другой – эталонный. Измеряется количество тепла  $Q(T)$ , необходимого для нагрева обоих образцов. Температура нагреваемых поверхностей фиксируется термопарой. Камера калориметра герметична. Большая часть калориметров, предлагаемых фирмой NETZSCH, имеет предел  $600 \div 700^\circ\text{C}$ , но есть два прибора – DSC 404 F3 Pegasus и DSC 404 F1 Pegasus – способные работать при температурах до  $2000^\circ\text{C}$ . В работах [47–49] проводились измерения теплоемкости трех различных соединений титана с лантаноидами (образцы в виде таблеток, спеченных из смеси порошков) до температур 800 К [48, 49] и до 1473 К [47].

В работе [47] калибровка температуры проводилась в направлении нагрева путем плавления стандартов Sn, Ag и Au в тиглях из оксида алюминия. В качестве калибранта чувствительности использовали монокристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Погрешности теплоемкости оценивались путем прогона порошка  $\text{ZrO}_2$  (99,978%, Alfa-Aesar) и сравнения с табличными данными [49]. Расчетная точность по теплоемкости составила  $2 \div 5\%$  с наибольшей погрешностью при высокой температуре. Измерения проводились при непрерывном нагреве со скоростью 10 К/мин и при 10-минутной изотермической выдержке при 300 и 1473 К в направлении нагрева. Порошки  $\text{RE}_2\text{TiO}_5$  (RE – один из элементов таблицы Менделеева, группы Лантаноидов) слегка измельчали, а затем плотно утрамбовывали в тигель для образцов, чтобы обеспечить хороший тепловой контакт. Для каждого измерения использовали около 50 мг  $\text{RE}_2\text{TiO}_5$ . Со стороны эталона стоял пустой эталонный тигель. Аналогично проводились измерения и в [48, 49]. Результаты [49] сравнивались с расчетными – расхождение составило около  $4 \div 5\%$ ; при этом стандартное отклонение оценивалось в  $1 \div 2\%$ . Результаты, полученные в работах [47–49] представлены на рис. 8.

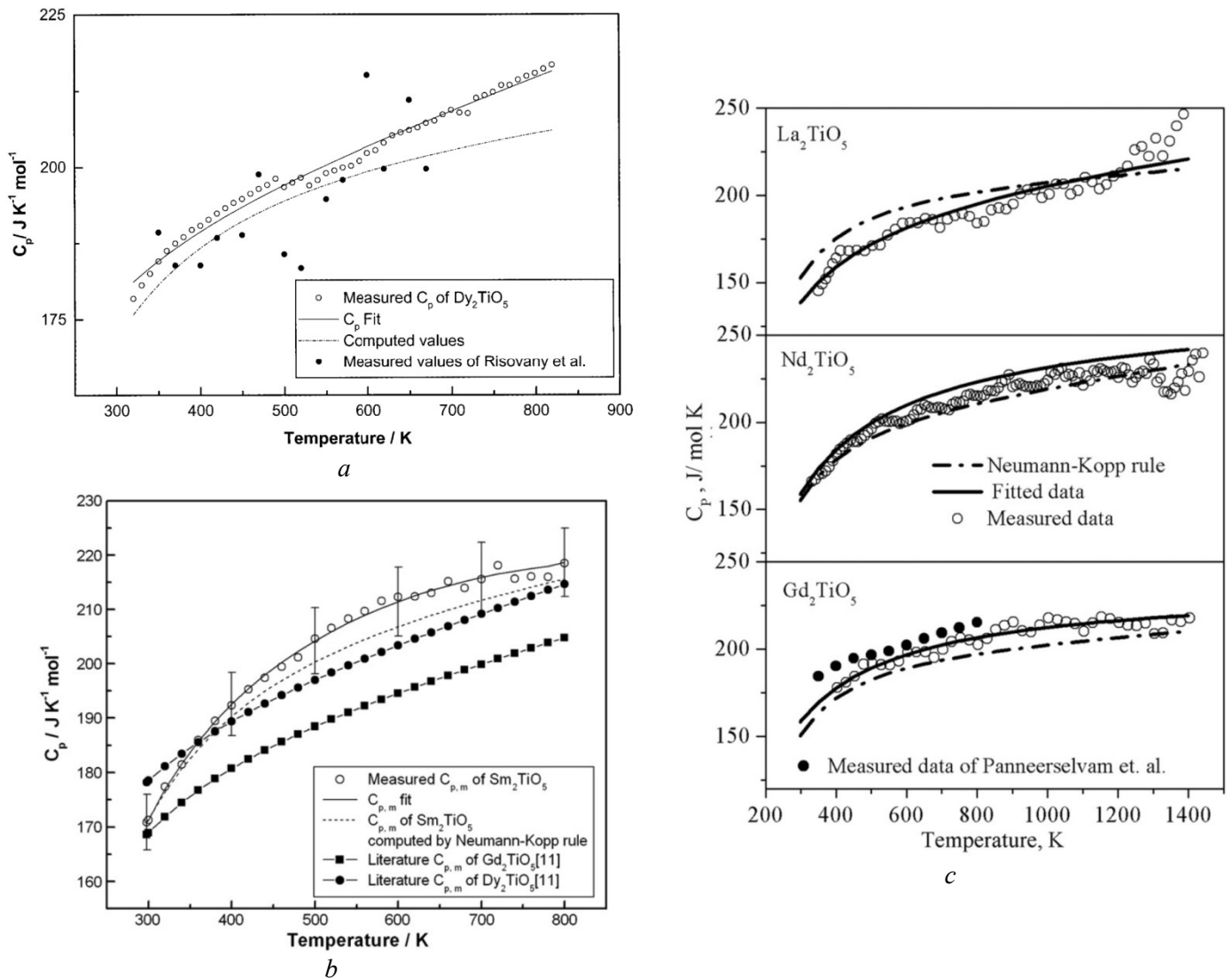


Рис. 8. Значения теплоемкости смесей титана с лантаноидами: *a* – [49], *b* – [48], *c* – [47]

В работах [51–53] определяли энтальпию и теплоемкость соединения перспективных теплозащитных композиционных материалов на высокотемпературном дифференциальном калориметре HT-1500 фирмы SETARAM методом обратной капелярной калориметрии (дроп-калориметр). Для измерения приращения энтальпии при заданной температуре образец, изначально находящийся при температуре окружающей среды, опускали в рабочий тигель, поддерживаемый при температуре эксперимента. Результирующий выходной сигнал детектора усиливался и одновременно подавался на интегратор и регистратор. Регистратор выдавал кривую зависимости теплового потока от времени  $Q(t)$ . Измерения были проведены при температурах до 2200 К. Расхождения значений теплоемкости для одинаковых титановых сплавов, полученных методами ДСК [48, 49] и [51] составили 2.5 % для  $\text{Sm}_2\text{TiO}_5$  и 4 % для  $\text{Dy}_2\text{TiO}_5$ . Тем не менее, калориметры такого типа в настоящее время используются очень редко.

Наиболее универсальная установка, предлагаемая фирмой NETZSCH, это многорежимный калориметр MMC 274 Nexus (рис. 9, *a* и *b*). Он способен работать во всех трех перечисленных выше режимах за счет сменных модулей. Как указывает производитель [46], диапазон температур, при которых такой калориметр способен проводить вычисления, находится в значениях от комнатной температуры до 500°C. Как отмечается в [53], за последние годы капельные калориметры пользуются все меньшим спросом. Возможно, это связано с тем, что за одно измерение можно определить свойства образца только при одном значении температуры. Это замедляет и без того достаточно длительный эксперимент.



Рис. 9. Многорежимный калориметр MMC 274 Nexus фирмы NETZSCH [46]:  
*a* – корпус установки, *b* – сменные модули

Общий недостаток всех калориметров – это сложная конструкция установки, в которой необходимо постоянно поддерживать вакуум и определенную температуру. К тому же, как уже упоминалось выше, одна из проблем определения теплоемкости материалов с помощью калориметра состоит в том, что она рассчитывается исходя из знания теплоемкостей калориметрического вещества и корпуса калориметра. Если теплоемкость исследуемого материала намного меньше теплоемкостей остальных частей калориметрической системы, то ее будет очень сложно определить. Кроме того, для определения свойств материалов с более сложной неоднородной структурой (порошковых, например) возникает еще больше трудностей, связанных с непредсказуемостью химических реакций, происходящих во время нагрева. Этих недостатков лишены методы, основанные на импульсном подведении тепла, но главное их преимущество перед калориметрией – это скорость проведения эксперимента.

## 5.2. Метод лазерной вспышки

Принцип работы «метода лазерной вспышки» с 1961 года практически не изменился. Улучшились характеристики генераторов импульсного нагрева (в основном, лазеров) и точнее стали учитываться некоторые погрешности за счет развития теоретического описания моделируемых процессов и совершенствования методики обработки получаемых результатов. Импульс энергии нагревает одну сторону плоскопараллельного образца, и регистрируется зависящее от времени повышение температуры на обратной стороне. Чем выше коэффициент температуропроводности образца, тем быстрее энергия достигает обратной стороны. Вызванное возмущение температуры обратной поверхности образца регистрируется прецизионным температурным датчиком с очень малым временем термической реакции (рис. 10). По зависимости температуры обратной поверхности образца от времени определяют температуропроводность.

Теплопроводность рассчитывается по соотношению (3). Температуропроводность и теплоемкость определяются как

$$a = \frac{1,388l^2}{\pi^2\tau_{1/2}}, \quad (2)$$

$$C_p = \frac{Q}{T_{max}m}, \quad (3)$$

где  $l$  – толщина образца;  $\tau_{1/2}$  – время достижения половины амплитуды температуры образца;  $Q$  – энергия, поглощенная образцом;  $T_{max}$  – амплитуда температуры образца;  $m$  – масса образца.

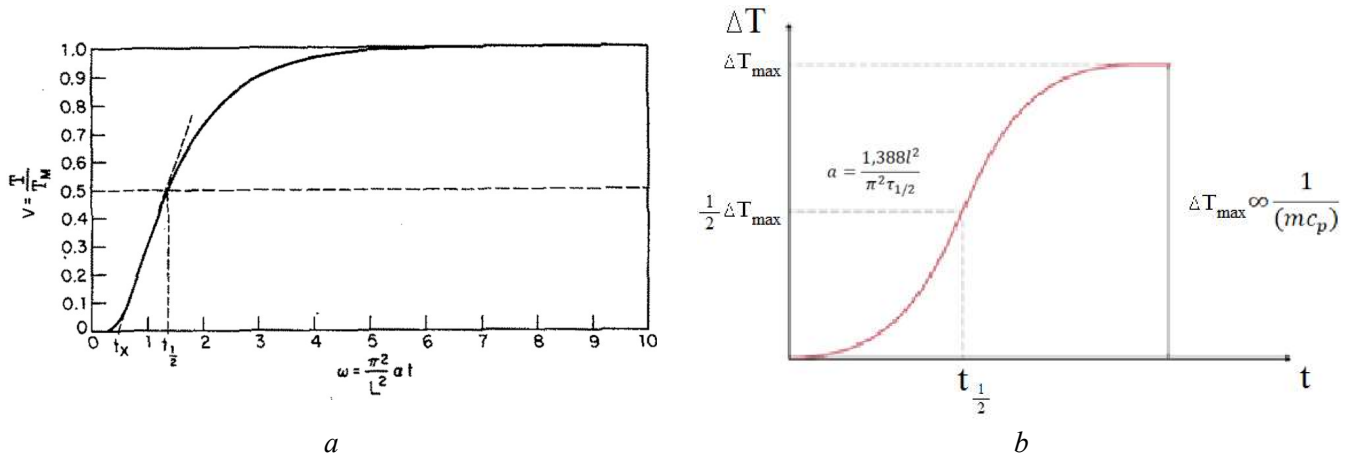


Рис. 10. Расчетные кривые для определения теплоемкости и температуропроводности методом вспышки: *a* – график, предложенный Паркером [11], *b* – кривая из [46] (А – идеальная кривая; В, С – реальные кривые)

Представленные выше формулы являются полуэмпирическими, значения коэффициентов определялись в сериях экспериментов, проведенных на конкретной установке. У Паркера [11] в 1961 г. в формуле (2) вместо коэффициента 1.388 стояло число 1.38, а у Кейпа (работа [32] 1963 г.) на этом месте стояло число 1.37. Такая методика предполагает концепцию «идеального образца». Поэтому для ее применения в реальных условиях были разработаны различные техники и модели, учитывающие следующие факторы условий эксперимента:

- потери тепла и излучение поверхности образца,
- конечность лазерного импульса,
- неоднородность импульсного нагрева,
- негомогенность и неизотропность материала (например, в случае композитов).

Для учета потерь тепла и излучения поверхности образца испытывают относительно образца сравнения или обрабатывают поверхность специальными материалами (графит). Отличие реальной длительности импульса от нуля (присутствие время нарастания мощности до требуемого значения) компенсируют при помощи специального преобразования (finite correction). Остальные «неидеальности» учитываются при помощи специальных моделей, заложенных в программном обеспечении. Несмотря на все нюансы, в настоящее время этот метод является одним из основных для определения теплофизических свойств материалов [46, 54–59].

Сейчас существуют приборы с герметичной камерой (рис. 11), в которую образцы помещаются горизонтально, нагреваются снизу и фиксируется температура верхней грани. Например, если говорить про высокотемпературные значения, то согласно заявлению производителя [46], температурный предел прибора LFA 427 доходит до 2800°C, но предел остальных приборов LFA значительно ниже.

В статье [55] использовалась установка LFA457 фирмы NETZSCH (рис. 12, *a*) для определения теплоемкости и теплопроводности керамических образцов, полученных из порошков  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{Ir}$  горячим прессованием при давлении 25 МПа. Экспериментально были определены значения теплопроводности при температурах 25 ÷ 600°C. В работах [55, 56] определялись теплофизические свойства сверхвысокотемпературных керамик на основе боридов гафния или циркония и карбида кремния. В эксперименте использовалась установка Flashline 5000 фирмы Anter [54]. Как заявляет производитель, эта установка способна производить измерения при температурах вплоть до 2700°C. При этом в самих работах приводятся значения теплопроводности и температуропроводности таких керамик при температурах до 1000°C [57] и 1800°C [56].

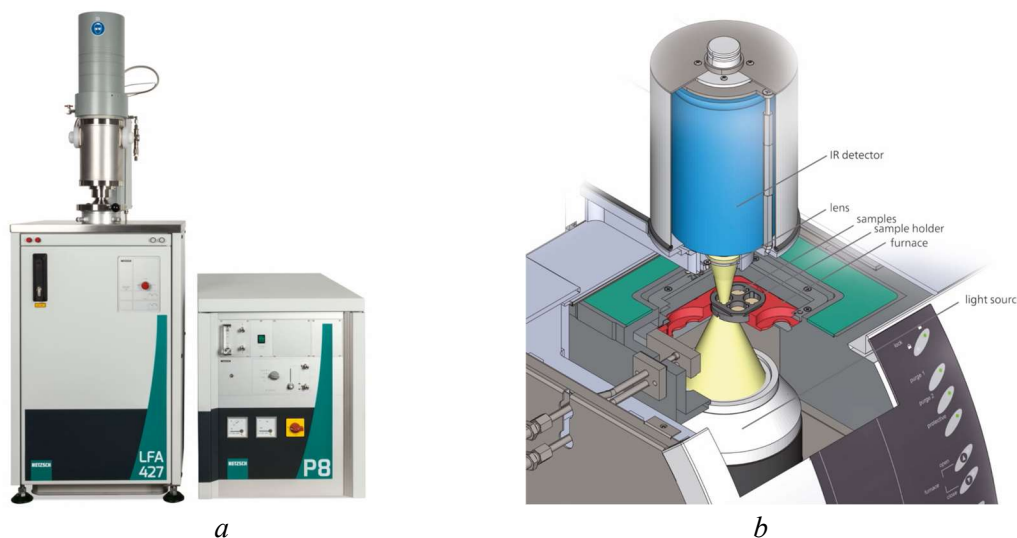


Рис. 11. Приборы для определения теплоемкости и температуропроводности твердых тел методом лазерной вспышки фирмы NETZSCH [46]: *a* – внешний вид прибора LFA 427, *b* – схема прибора LFA 467 HyperFlash

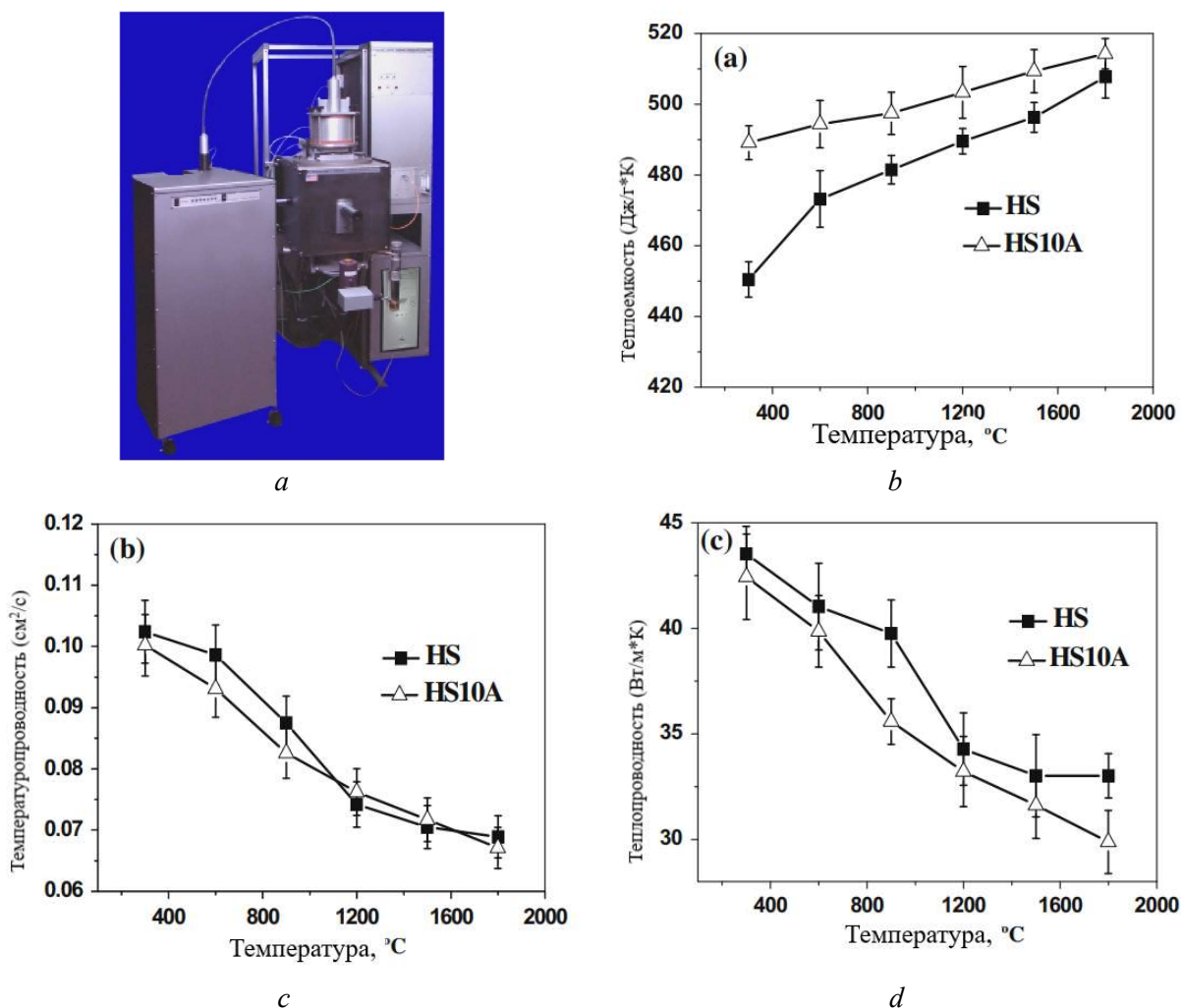


Рис. 12. Определение теплофизических свойств сверхвысокотемпературных керамик методом лазерной вспышки: *a* – внешний вид экспериментальной установки Flashline 5000 фирмы Anter [54]; *b*, *c* и *d* – значения теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности керамик  $\text{HfB}_2$  – 20 об.% SiC (сокращенно HS) и  $\text{HfB}_2$  – 20 об.% SiC – 10 об.% AlN (сокращенно HS10A) соответственно [54]



Подобные «готовые установки» сильно упрощают измерения и расчеты, но стоят достаточно дорого. Для определения теплоемкости и теплопроводности методом лазерной вспышки, как уже говорилось выше, можно использовать любой импульсный источник тепла. Так, например, в работе [58] теплофизические характеристики керамик основе  $\text{HfB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$ , полученных методом искрового плазменного спекания, в диапазоне температур  $298 \div 700$  К (рис. 14 и 15) определялись с помощью  $\text{CO}_2$ -лазера (рис. 13). Заранее подготавливались семь смесей порошков из материалов на основе  $\text{HfB}_2$  и две — из материалов на основе  $\text{ZrB}_2$ .

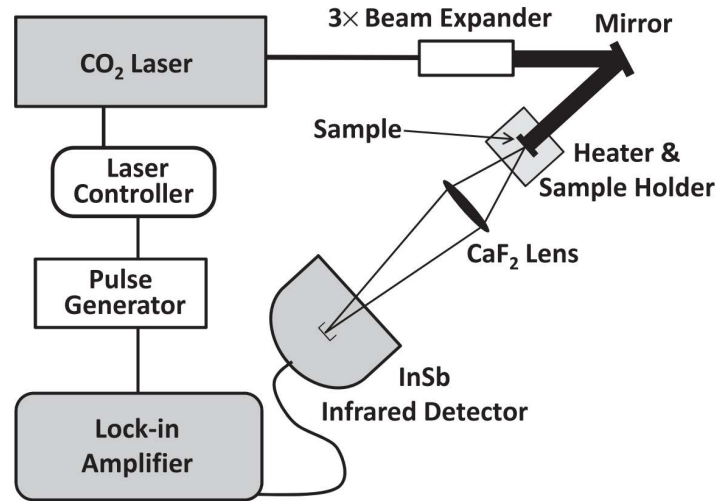


Рис. 13. Схема лазерной установки [58]

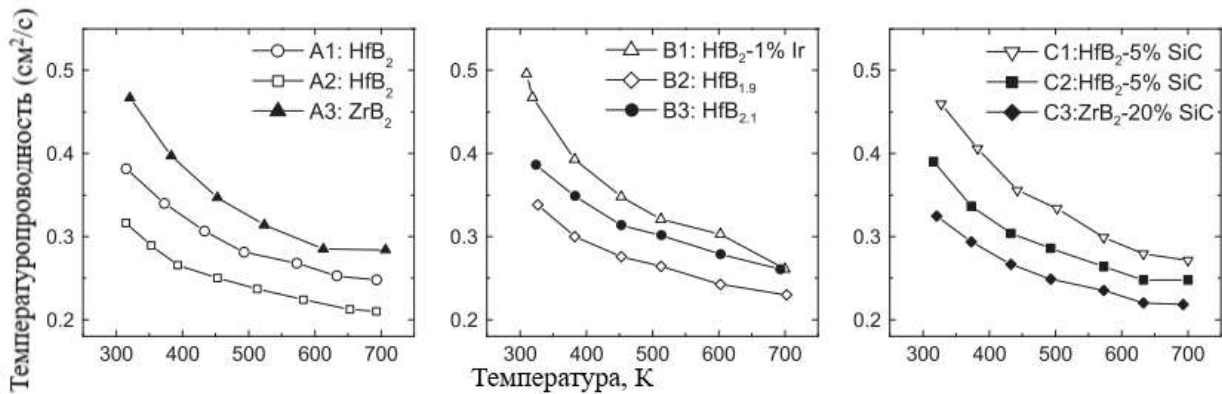


Рис. 14. Значения теплопроводности керамик на основе  $\text{HfB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$  [58]

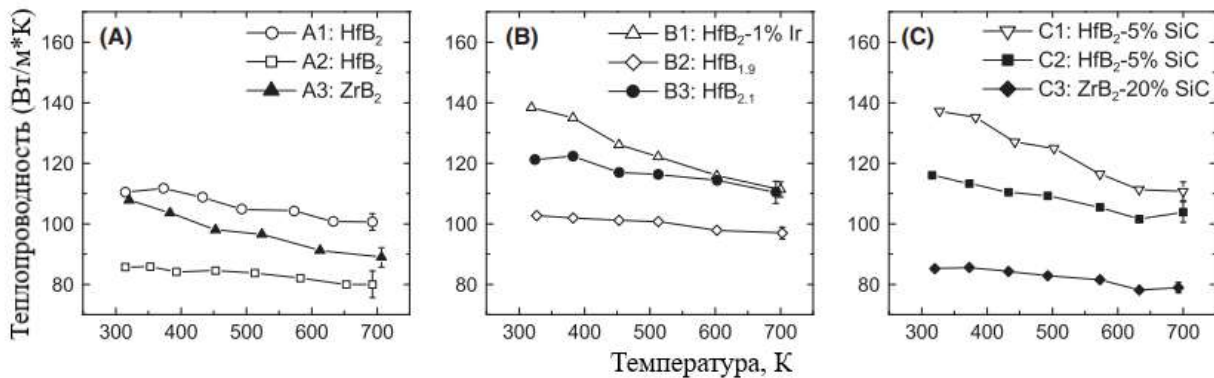


Рис. 15. Значения теплопроводности керамик на основе  $\text{HfB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$  [58]

Из них были изготовлены девять образцов, условно разделенные на три характерные группы. Группа А состояла из номинально чистых диборидных материалов; группа В – из композитов, приготовленных с избытком элементных составляющих: В1 ( $\text{HfB}_2\text{--}1\% \text{ Ir}$ ), В2 ( $\text{HfB}_2\text{--}4\% \text{ Hf}$  или  $\text{HfB}_{1,9}$ ) и В3 ( $\text{HfB}_2\text{--}2.5\% \text{ В}$  или  $\text{HfB}_{2,1}$ ); группу С составили композиты с добавками SiC: С1 ( $\text{HfB}_2\text{--}5\% \text{ SiC}$ ), С2 ( $\text{HfB}_2\text{--}5\% \text{ SiC}$ ), С3 ( $\text{ZrB}_2\text{--}20\% \text{ SiC}$ ) [57].

Нагрев импульсами тока тоже остается достаточно востребованным. В работах [60–62] авторы исследовали теплофизические свойства карбидов и нитридов (до 5500 К), а также металлов в твердой и жидкой фазе на высоких температурах (до 7000 К) методом быстрого нагрева импульсами тока. Однако, такой метод подходит только для хорошо проводящих материалов, поэтому пользуется меньшим спросом. Лазер же, как источник тепла, в этом смысле является намного более универсальным.

## 6. Анализ и выводы

Для композиционных материалов, представляющих в настоящее время наибольший интерес, нежели металлы, существует намного больше сложностей в определении теплофизических свойств, особенно на высоких температурах. Так, например, для порошковых керамик на основе карбидов и боридов различных металлов [57, 58, 63–64] важную роль играет не только состав, но и способ изготовления образцов. С увеличением температуры в прессованных порошковых керамиках накапливаются микротрещины, окисляется поверхность, происходят различные изменения в структуре материала. Это приводит к сложностям измерения температуры (по крайней мере, бесконтактным методом) нагреваемой поверхности. В таблице 1 в хронологическом порядке представлены основные выводы отмеченных выше методов определения теплофизических свойств материалов касательно пригодности их применения в области высоких температур.

Таблица 1

**Основные моменты развития методов экспериментальной регистрации теплофизических свойств твердых тел**

Метод, установка	Материал	Верхняя граница диапазона температур	Точность и недостатки
<b>1. Калориметрия</b>			
Ледяной калориметр; с 1780 года [12, 13]	Нерастворимые твердые тела	$\sim 0^\circ\text{C} \div 100^\circ\text{C}$	Ограниченный температурный диапазон
Жидкостный калориметр, калориметр смешения; с начала XIX в. [14–16]		до $1200^\circ\text{C}$	Калориметрическая жидкость должна иметь низкое давление пара при исследуемой температуре, быть химически инертной и хорошо смешиваться с исследуемым материалом. Есть возможность фазового перехода калориметрической жидкости
Калориметр Нернста; 1910 год. [19, 20]		до $1400^\circ\text{C}$	Трудность обеспечения надежного контакта между образцом и термопарой, что приводило к сложности достоверного определения температуры нагреваемой поверхности

Метод с «бесконечной» подачей энергии; 1926 год. [21]	Проводники (металлы)		Трудности в точности определения тепла, подведенного к образцу; погрешность от потерь тепла, связанных с расположением образца в калориметре относительно источника тепла, а неточное знание коэффициентов излучения материала делало строгое определение полученной образцом энергии невозможным
Высокотемпературный стенд, разработанный в ИВТАН (усовершенствованный метод смешения); 1960е годы. [22–24, 65]	Нерастворимые твердые тела	~2000 ÷ 3000°C	Погрешность при определении температуры оптическим способом, ограничение по размерам образца
Калориметр с падающим телом, «дроп-калориметр». [18, 25]	Нет ограничений	до 2500°C	Погрешность от остывания образца при «выстреле». Искомая величина часто представляет собой малую разность двух больших значений количества теплоты, соответственно, результаты могут содержать большую погрешность
Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК), установки фирмы NETZSCH; с начала XXI в. [46–52]	Нет ограничений	до 2000°C	Ограничения по размеру образца
<p>Общие недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Сложная конструкция установки, в которой необходимо постоянно поддерживать вакуум и определенную температуру.</li> <li>• Большинство методов определения теплофизических свойств с помощью калориметра требуют много времени, особенно для широкого диапазона температур.</li> <li>• Теплоемкость образца рассчитывается исходя из знания теплоемкостей калориметрического вещества и корпуса калориметра. Если теплоемкость исследуемого материала намного меньше теплоемкостей остальных частей калориметрической системы, то ее будет очень сложно определить.</li> <li>• Для определения свойств материалов с более сложной неоднородной структурой (порошковых, например) возникает еще больше трудностей, связанных с непредсказуемостью химических реакций, происходящих во время нагрева.</li> <li>• В закрытой калориметрической установке нет возможности задавать пространственно-временные модуляции нагрева поверхности.</li> </ul>			
<b>2. Импульсные методы</b>			
Нагрев током; со второй половины XX в. [26–31, 35–39, 42–44, 60–62]	Только материалы, проводящие электрический ток	До нескольких тысяч градусов	Ограниченная область исследуемых материалов. Нет возможности создавать пространственно-временные модуляции поверхностного нагрева образца. Ограничения по размерам исследуемой проволоки

Метод вспышки («Flash Method»); с 1961 г. [11, 32–34, 58, 59]	Нет ограничений	Менее равномерный нагрев по всему объему образца, только поверхностный нагрев
Установки LFA фирмы NETZSCH; с начала XXI в. [46, 55–57]		
<p>Общие недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Необходимо знать значения степени черноты исследуемого материала по всем диапазонам тепловых нагрузок, реализуемых в эксперименте.</li> <li>• Бесконтактная регистрация температуры на поверхности образца со стороны его облучения затруднена из-за спектрального перекрытия частот источника излучения и приемной аппаратуры и возникновения соответствующих помех.</li> <li>• Отсутствие датчиков контактной регистрации значений характеристик образца из-за высоких температур его нагрева и необходимости высокого временного разрешения (меньше характерного времени распространения тепла в образце, т.е. десятки микросекунд при сантиметровых размерах образца и большой теплопроводности материала).</li> </ul>		

Нужно отметить, что возможности современного материаловедения являются достаточно широкими, что позволяет создавать принципиально новые материалы с уникальными сочетаниями свойств. Помимо использования новых химических композиций разрабатываются и оригинальные подходы к процессам их получения. Однако, свойства твердых тел, в т.ч. теплофизические, определяются не только химическим составом. Проявление особенностей структуры материала при задании различных нагрузок также необходимо учитывать.

## Заключение

В статье приведен обзор развития методов исследований теплофизических свойств различных материалов по мере возникновения новых научных интересов. В последние десятилетия все больше внимания уделяется созданию новых высокотемпературных композиционных материалов, способных быстро отводить или, наоборот, накапливать приходящие на их поверхность конвективные и лучистые тепловые потоки с частей высокоскоростных или космических летательных аппаратов [2–4]. В связи с этим уделяется большее внимание и методам тестирования таких материалов.

Целью данной работы являлось представление общих сведений о временной эволюции методик измерения теплофизических свойств различных твердых тел, об изменении экспериментальных подходов к генерации теплового воздействия и регистрации сопутствующих параметров исследуемых образцов. До сих пор достоверное определение теплофизических свойств материалов, особенно композитных, в областях температур выше 2000°C представляется достаточно затруднительным в силу обозначенных выше причин. Особенно это актуально для материалов, применяемых в аэрокосмической отрасли, которые способны сохранять свои характеристики при высоких импульсных тепловых нагрузках, больших и резких перепадах температуры.

## Благодарности и ссылки на гранты

Работа поддержана грантом РФФ 22-79-10083.

## Литература

1. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Машгиз, 1959. 352 с.
2. Суржиков С. Т. Компьютерная аэрофизика спускаемых космических аппаратов. Двухмерные модели. М.: Физматлит, 2018. 544 с. (ISBN: 978-5-9221-1773-9)

3. Суржиков С.Т. Радиационная газовая динамика спускаемых космических аппаратов. Многотемпературные модели. М.: ИПМех РАН, 2013. (ISBN 9785917410883)
4. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. ИП Коняхин А.В. 2020. 324 с. (ISBN: 978-5-6044439-0-3)
5. Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. От древнейших времён до начала XIX века. М.: Наука, 1969. 414 с.
6. Кикоин А.К. Температура. Теплота. Теплоемкость (Из истории физики) // Квант. 1983. № 11, с. 26–28.
7. Bacon, Francis. *Novum organum*. Clarendon Press, 1878. (English translation of Latin, 1620)
8. Храмов Ю.А. Физики: Биографический справочник / Под ред. А. И. Ахиезера. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: Наука, 1983. 400 с.
9. Lavoisier AL, de Laplace PS. Mémoire sur la chaleur. Mémoires de l'Académie royale des sciences, 1780, pp. 355–408
10. Joule, James P. XXXI. On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechanical power: To the editors of the Philosophical Magazine and Journal // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 27.179 (1845): pp. 205–207.
11. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity // Journal of Applied Physics. 1961. Vol. 32, No. 9, pp. 1679–1684. <https://doi.org/10.1063/1.1728417>
12. Breathnach C.S. Joseph Black (1728–1799): an early adept in quantification and interpretation // Journal of Medical Biography. 2000. Vol. 8. No. 3, pp. 149–155. <https://doi.org/10.1177/096777200000800305>
13. Bandinelli A. The Isolated System of Quantifiable Experiences in the 1783" Mémoire sur la chaleur" of Lavoisier and Laplace // *Ambix*. 2007. Vol. 54. No. 3. pp. 274–284.
14. Фукс Г., Хайниг К., Кертшер Г. и др. Биографии великих химиков. Из-во Мир. 1981. 388 с.
15. Хеммингер В., Хёне Г. Калориметрия. Теория и практика. М.:Химия, 1984. (ISBN 5-7245-0359-X)
16. Pouillet C. S. M. Memoire sur le chaleur solaire //Paris. Bachelier, 1838.
17. <https://studfile.net/preview/9400475/> дата обращения 09.02.2023
18. Fredrickson D. R., et al. A drop calorimeter with an electron beam heated furnace //Review of Scientific Instruments. 1969. Vol. 40, no. 8, pp. 1022–1025. <https://doi.org/10.1063/1.1684141>
19. Eucken A. Über die temperaturabhängigkeit der wärmeleitfähigkeit fester nichtmetalle // *Annalen der Physik*. 1911. Vol. 339, no. 2, pp. 185–221. DOI:10.1002/andp.19113390202
20. Krauß F. Die Messung der spezifischen Wärme von Metallen bei hohen Temperaturen // *International Journal of Materials Research*. 1958. Vol. 49, no. 7, pp. 386–392.
21. Klinghardt H. Messung von wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelktronen // *Ann. Phys.* 1927. Vol. 84, pp. 167–200. DOI:10.1002/ANDP.19273891711
22. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я., Петров В.А. Экспериментальное исследование энтальпии вольфрама в интервале температур 2400÷2820°С // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144, № 2, с. 390–391.
23. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я. Энтальпия и теплоемкость вольфрама в интервале температур 0÷2400° С // Докл. АН СССР, 1962. Т. 142, № 6. С. 1323–1326.
24. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я. Термодинамические свойства вольфрама в интервале температур 0 ÷ 2400° С // Теплоэнергетика. 1962. № 2.
25. Levinson L. S. High Temperature Drop Calorimeter // *Review of Scientific Instruments*. 1962. Vol. 33, no. 6, pp. 639–642. <https://doi.org/10.1063/1.1746630>
26. Лебедев С.В., Хайкин С.Э. Некоторые аномалии в металлах, нагреваемых импульсным током высокой плотности // ЖЭТФ. 1954. Т. 26, № 5, с. 629–639.

27. Лебедев С. В. Явления в вольфрамовых проволоках перед их взрывом под действием электрического тока высокой плотности // ЖЭТФ. 1954. Т. 27, № 5, с. 605–614.
28. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // УФН. 1984. Т. 144, № 2, с. 215–250.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0144.198410b.0215>
29. Дихтер И.Я., Лебедев С.В. Теплоемкость вольфрама вблизи точки плавления // ТВТ, 1970, Т. 8, № 1, с. 55–58.
30. Дихтер И.Я., Лебедев С.В. Исследование некоторых теплофизических свойств вольфрама и молибдена вблизи точки плавления методом электрического взрыва // ТВТ. 1971. Т. 9, № 5, с. 929–933.
31. Лебедев С.В. Возможность использования “электрического взрыва” проволок для исследования металлов при высоких температурах // ТВТ. 1968. Т. 6, № 1, с. 157–159.
32. Cape J.A., Lehman G.W. Temperature and Finite-Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity // Journal of Applied Physics. 1963. Vol. 34, no. 7, pp. 1909–1913.  
<https://doi.org/10.1063/1.1729711>
33. Cowan R.D. Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures // Journal of Applied Physics. 1963. Vol. 34, no. 4, pp. 926. <https://doi.org/10.1063/1.1729564>
34. Larson K.B., Koyama K. Correction for finite-pulse-time effects in very thin samples using the flash method of measuring thermal diffusivity // Journal of Applied Physics. 1967. Vol. 38, no. 2, pp. 465–474. <https://doi.org/10.1063/1.1709360>
35. Краев О. А., Стельмах А. А. Температуропроводность вольфрама в интервале температур от 1600 до 2960° С // Теплофизика высоких температур. 1963. Т. 1, № 1, с. 8–11.
36. Филиппов Л.П., Макаренко И.Н. Метод измерения комплекса тепловых характеристик металлов при высоких температурах // ТВТ. 1968, Т. 6, № 1, с. 149–156.
37. Макаренко Н.И., Труханова Л.Н., Филиппов Л.П. Тепловые свойства молибдена при высоких температурах // ТВТ. 1970. Т. 8, № 2, с. 445–447.
38. Филиппов Л.П., Пигальская Л.А. Измерение температуропроводности металлов при высоких температурах. I. Теория метода переменного нагрева в высокочастотной печи // ТВТ. 1964. Т. 2, № 3, с. 384–391.
39. Пигальская Л.А., Филиппов Л. П. Измерение температуропроводности металлов при высоких температурах. II. Осуществление метода переменного нагрева в высокочастотной печи // ТВТ. 1964. Т. 2, № 4, с. 558–561.
40. Schick H.L. Thermodynamics of certain refractory compounds. V. 1. N.Y.;L.:Acad. Press. 1966. 632 p.
41. Крафтмахер Я.А. Теплоемкость при высоких температурах и образование вакансий в тугоплавких металлах. В кн. «Исследования при высоких температурах» / Под ред. Новикова И.И., Стрелкова П.Г. Новосибирск: Наука, 1966. С. 5.
42. Петрова И.И., Чеховской В.Я. Определение истинной теплоемкости карбидов циркония, ниобия и тантала импульсным методом // ТВТ. 1978. Т. 16, № 6, с. 1226–1231.
43. Болгар А.С., Гусева Е.А., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов циркония и гафния в интервале 298–2500 К // Порошковая металлургия. 1967. Т. 7, № 1, с. 40.
44. Шейндлин А.Е., Белевич И.С., Кожевников И. Г. Исследование энтальпии и теплоемкости материалов на основе карбида ниобия при высоких температурах // ТВТ. 1973. Т. 11, № 1, с. 88–92.
45. Navrotsky A. Progress and new directions in calorimetry: A 2014 perspective // Journal of the American Ceramic Society. 2014. Vol. 97, no. 11, pp. 3349–3359. DOI:10.1111/jace.13278
46. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru> дата обращения 09.02.2023
47. Hayun S., Navrotsky A. Formation enthalpies and heat capacities of rear earth titanates: RE<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (RE= La, Nd and Gd) // Journal of Solid State Chemistry. 2012. Vol. 187, pp. 70–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>

48. Panneerselvam G., et al. Heat capacity and thermal expansion of samarium titanate // *Materials Letters*. 2011. Vol. 65, no. 12, pp. 1778–1780. DOI:10.1016/j.matlet.2011.03.051
49. Panneerselvam G., et al. Thermophysical measurements on dysprosium and gadolinium titanates // *Journal of nuclear materials*. 2004. Vol. 327, no. 2–3, pp. 220–225. DOI:10.1016/j.jnucmat.2004.02.009
50. Kandan R., et al. Calorimetric measurements on rare earth titanates: RE<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (RE = Sm, Gd and Dy) // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. Vol. 124, no. 3, pp. 1349–1355. DOI:10.1007/s10973-016-5272-6
51. Nagarajan K, Saha R, Babu R, Mathews C.K. Thermodynamic function of barium and strontium zirconates from calorimetric measurements // *Thermochimica Acta*. 1985. Vol. 90, pp. 297–304. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87107-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87107-0)
52. Kopan A.R., Gorbachuk N.P., Lakiza S.M., et al. High-Temperature Enthalpy of La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the Temperature Range 490–2120 K // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Vol. 56, no. 4, pp. 1–10. DOI:10.1007/s11106-018-9945-5
53. Nash P., Meschel S., Gu Q. Two Decades of Calorimetry and Thermal Analysis at the Thermal Processing Technology Centre at Illinois Institute of Technology // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94, pp. 2624–2639. DOI:10.1134/S003602442013018X
54. Руководство по эксплуатации FLASHLINE™ 5000 THERMAL PROPERTIES SYSTEM
55. Mallik Manab, Kailath Ansu. J., Ray K.K., Mitra R. Effect of SiC content on electrical, thermal and ablative properties of pressureless sintered ZrB<sub>2</sub>-based ultrahigh temperature ceramic composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37, no. 2, pp. 559–572. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.024>
56. Ling Weng, Wenbo Han, Xueying Li, Changqing Hong. High temperature thermo-physical properties and thermal shock behavior of metal–diborides-based composites // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2010. Vol. 28, no. 3, pp. 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.02.005>
57. Wang Z., et al. Microstructure and thermal shock behavior of ZrB<sub>2</sub>–SiC–graphite composite // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 113, no. 1, pp. 338–341. DOI:10.1016/j.matchemphys.2008.07.095
58. Luning Zhang, Dugan A. Pejakovic', and Jochen Marschall. Thermal and Electrical Transport Properties of Spark Plasma-Sintered HfB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94, no. 8, pp. 2562–2570. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04411.x
59. Опека М.М., Talmy I.G., Wuchina E.J., Zaykoski J.A., and Causey S.J. Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19, no. 13–14, pp. 2405–2432. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6)
60. Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Седегов А.С., Юдин С.Н., Московских Д.О. Теплофизические свойства высокоэнтропийного карбида (HfTaTiNbZr)C при температурах от 2500 до 5500 К // *ТВТ*. 2022. Т. 60, № 5, с. 672–675.
61. Онуфриев С.В., Кондратьев А.М., Савватимский А.И., Вальяно Г.Е., Мубояджян С.А. Исследование высокотемпературных свойств нитрида циркония методом нагрева импульсом тока // *ТВТ*. 2015. Т. 53, № 3, с. 478–480. <https://doi.org/10.7868/S0040364415030126>
62. Савватимский А.И. Теплоемкость и электросопротивление металлов Ta и W от точки плавления до 7000 К при импульсном нагреве током // *ТВТ*. 2021. Т. 59, № 5, с. 686–692. <https://doi.org/10.31857/S0040364421050173>
63. Gasch M., Johnson S., and Marschall J. Thermal Conductivity Characterization of Hafnium Diboride-Based Ultra-High-Temperature Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, no. 5, pp. 1423–1432. DOI:10.1111/j.1551-2916.2008.02364.x
64. Loehman R., Corral E., Dumm H.-P., Kotula P., and Tandon R. Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications. SAND 2006-2925, Albuquerque, NM, June 2006.

65. Петров В.А. Излучательная способность высокотемпературных материалов. Наука, 1969.

## References

1. Livshits B. G., *Physical properties of metals and alloys*, M.: Mashgiz, 1959, 352 p. [in Russian]
2. Surzhikov S. T., *Computer aerophysics of applied spacecraft. two-dimensional models*, M.: Fizmatlit, 2018, 544 p. (ISBN: 978-5-9221-1773-9) [in Russian]
3. Surzhikov S. T., *Radiation gas dynamics of used spacecraft. multi-temperature models*, Moscow: IPMech RAN, 2013. (ISBN 9785917410883) [in Russian]
4. Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T., *Ultrahigh-temperature ceramic materials: modern problems and observations*, IP Konyakhin A.V., 2020, 324 p. (ISBN: 978-5-6044439-0-3) [in Russian]
5. Figurovsky N. A., *Essay on the general history of chemistry. From time studies to the beginning of the 19th century*, M.: Nauka, 1969, 414 p. [in Russian]
6. Kikoin A. K., Temperature. Heat. Heat capacity (From the history of physics), *Kvant*, 1983, no. 11, pp. 26–28. [in Russian]
7. Bacon Francis, *Novum organum*, Clarendon Press, 1878 (English translation of Latin, 1620).
8. Khramov Yu. A., *Physicists: A Biographical Guide*, Ed. A. I. Akhiezer. Ed. 2nd, rev. and add., M.: Nauka, 1983. 400 p. [in Russian]
9. Lavoisier A. L., de Laplace P. S., *Mémoire sur la chaleur*, Mémoires de l'Académie royale des sciences, 1780, pp. 355–408.
10. Joule, James P., XXXI. On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechanical power: To the editors of the Philosophical Magazine and Journal. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 27.179, 1845, pp. 205–207.
11. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L., Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity, *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32, no. 9, pp. 1679–1684. <https://doi.org/10.1063/1.1728417>
12. Breathnach C. S., Joseph Black (1728–1799): an early adept in quantification and interpretation, *Journal of Medical Biography*, 2000, vol. 8, no. 3, pp. 149–155. DOI:10.1177/096777200000800305
13. Bandinelli A., The Isolated System of Quantifiable Experiences in the 1783" Mémoire sur la chaleur" of Lavoisier and Laplace, *Ambix*, 2007, vol. 54, no. 3, pp. 274–284.
14. Fuchs G., Haynik K., Kertscher G., et al., *Biographien bedeutender Chemiker / Gnter Tuchs, Karl Heinig, Gustl Kertscher, et al.* (Berlin, 1977), Mir: 1981, 388 p. [in Russian]
15. Hemminger W., Höhne G., *Calorimetry. Theory and practice*, Moscow: Chemistry, 1984. [in Russian]. (ISBN 5-7245-0359-X)
16. Pouillet C. S. M., *Memoire sur le chaleur solaire*, Paris. Bachelier, 1838.
17. <https://studfile.net/preview/9400475/> accessed 02/09/2023
18. Fredrickson D. R., et al., A drop calorimeter with an electron beam heated furnace, *Review of Scientific Instruments*, 1969, vol. 40, no. 8, pp. 1022–1025. <https://doi.org/10.1063/1.1684141>
19. Eucken A., Über die temperaturabhängigkeit der wärmeleitfähigkeit fester nichtmetalle, *Annalen der Physik*, 1911, vol. 339, no. 2, pp. 185–221. DOI:10.1002/andp.19113390202
20. Krauß F., Die Messung der spezifischen Wärme von Metallen bei hohen Temperaturen, *International Journal of Materials Research*, 1958, vol. 49, no. 7, pp. 386–392.
21. Klinghardt H., Messung von wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelktronen, *Ann. Phys.* 1927, vol. 84, pp. 167–200. DOI:10.1002/ANDP.19273891711
22. Kirillin V. A., Sheindlin A. E., Chekhovskoy V. Ya., Petrov V. A., Experimental study of the enthalpy of tungsten in the temperature range 2400±2820°C, *Dokl. Academy of Sciences of the USSR*, 1962, vol. 144, no. 2, pp. 390–391. [in Russian]



23. Kirillin V. A., Sheindlin A. E., and Chekhovskoy V. Ya., Enthalpy and heat capacity of tungsten in the temperature range 0÷2400°C, *Dokl. Academy of Sciences of the USSR*, 1962, vol. 142, no. 6, pp. 1323 – 1326. [in Russian]
24. Kirillin V. A., Sheindlin A. E., Chekhovskoy V. Ya., Thermodynamic properties of tungsten in the temperature range 0 ÷ 2400°C, *Teploenergetika*, 1962, no. 2. [in Russian]
25. Levinson L. S., High Temperature Drop Calorimeter, *Review of Scientific Instruments*, 1962, vol. 33, no. 6, pp. 639–642. <https://doi.org/10.1063/1.1746630>
26. Lebedev S. V., Khaikin S. E., Some anomalies in metals heated by pulsed current increase, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1954, vol. 26, no. 5, pp. 629–639. [in Russian]
27. Lebedev S. V., Phenomena in tungsten wires before their explosion under the action of an electric current, reach a maximum, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1954, vol. 27, no. 5, pp. 605–614. [in Russian]
28. Lebedev S. V., Savvatimsky A. I., Metals in the process of rapid heating by a high flow current, *Physics–Uspekhi*, 1984, vol. 27, no 10, pp. 749–77 <https://doi.org/10.1070/PU1984v027n10ABEH004128>
29. Dikhter I. Ya., Lebedev S. V., Heat capacity of tungsten near the melting point, *High Temperature*, 1970, vol. 8, no. 1, pp. 55–58. [in Russian]
30. Dikhter I. Ya., Lebedev S. V., Investigation of some thermophysical properties of tungsten and molybdenum near the melting point of the explosion realization method, *High Temperature*, 1971, vol. 9, no. 5, pp. 929–933. [in Russian]
31. Lebedev S. V., The possibility of using the "electric explosion" of wires for the study of metals at high temperatures *High Temperature*, 1968, vol. 6, no. 1, pp. 157–159. [in Russian]
32. Cape J. A., Lehman G. W., Temperature and Finite-Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity, *Journal of Applied Physics*, 1963, vol. 34, no. 7, pp. 1909–1913. <https://doi.org/10.1063/1.1729711>
33. Cowan R.D. Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures // *Journal of Applied Physics*. 1963. Vol. 34, no. 4, pp. 926. <https://doi.org/10.1063/1.1729564>
34. Larson K.B., Koyama K. Correction for finite-pulse-time effects in very thin samples using the flash method of measuring thermal diffusivity // *Journal of Applied Physics*. 1967. Vol. 38, no. 2, pp. 465–474. <https://doi.org/10.1063/1.1709360>
35. Kraev O. A., Stelmakh A. A., Thermal diffusivity of tungsten in the temperature range from 1600 to 2960° C, *High Temperature*, 1963, vol. 1, no. 1, pp. 8–11. [in Russian]
36. Filippov L. P., Makarenko I. N., Method for measuring the complex of thermal characteristics of metals at high temperatures, *High Temperature*, 1968, vol. 6, no. 1, pp. 149–156. [in Russian]
37. Makarenko N. I., Trukhanova L. N., Filippov L. P., Thermal properties of molybdenum at high temperatures, *High Temperature*, 1970, vol. 8, no. 2, pp. 445–447. [in Russian]
38. Filippov L. P., Pigalskaya L. A., Measurement of thermal diffusivity of metals at high temperatures. I. The theory of the variable heating method in a high-frequency furnace, *High Temperature*, 1964, vol. 2, no. 3, pp. 384–391. [in Russian]
39. Pigalskaya L. A., Filippov L. P., Measurement of thermal diffusivity of metals at high temperatures. II. Implementation of the variable heating method in a high-frequency furnace, *High Temperature*, 1964, vol. 2, no. 4, pp. 558–561. [in Russian]
40. Schick H. L., *Thermodynamics of certain refractory compounds. Vol. 1.*, N.Y.; L.:Acad. Press. 1966. 632 p.
41. Kraftmacher Ya. A., *Heat capacity at high temperatures and the formation of vacancies in refractory metals. In book. "Research at high temperatures"*, Ed. Novikova I.I., Strelkova P.G. Novosibirsk: Nauka, 1966, p. 5. [in Russian]

42. Petrova I. I., Chekhovskoy V. Ya., Determination of the true heat capacity of zirconium, niobium and tantalum carbides by the pulse method, *High Temperature*, 1978, vol. 16, no. 6, pp. 1226–1231. [in Russian]
43. Bolgar A. S., Guseva E. A., Fesenko V. V., Thermodynamic properties of zirconium and hafnium carbides in the range 298–2500 K, *Powder metallurgy*, 1967, vol. 7, no. 1, p. 40. [in Russian]
44. Sheindlin A. E., Belevich I. S., and Kozhevnikov I. G., Investigation of the enthalpy and heat capacity of materials based on niobium carbide at high temperatures, *High Temperature*, 1973, vol. 11, no. 1, pp. 88–92. [in Russian]
45. Navrotsky A., Progress and new directions in calorimetry: A 2014 perspective, *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, vol. 97, no. 11, pp. 3349–3359. DOI:10.1111/jace.13278
46. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru> accessed 09.02.2023
47. Hayun S., Navrotsky A., Formation enthalpies and heat capacities of rear earth titanates: RE<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (RE= La, Nd and Gd), *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol. 187, pp. 70–74. DOI:10.1016/j.jssc.2011.12.033
48. Panneerselvam G. et al., Heat capacity and thermal expansion of samarium titanate, *Materials Letters*, 2011, vol. 65, no. 12, pp. 1778–1780. DOI:10.1016/j.matlet.2011.03.051
49. Panneerselvam G., et al., Thermophysical measurements on dysprosium and gadolinium titanates, *Jour. of nuclear materials*, 2004, vol. 327, no. 2–3, pp. 220–225. DOI:10.1016/j.jnucmat.2004.02.009
50. Kandan R., et al. Calorimetric measurements on rare earth titanates: RE<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (RE= Sm, Gd and Dy) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, vol. 124, no. 3, pp. 1349–1355. DOI:10.1007/s10973-016-5272-6
51. Nagarajan K, Saha R, Babu R, Mathews C. K., *Thermochimica Acta*, 1985, vol. 90, pp. 297–304. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87107-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87107-0).
52. Kopan A. R., Gorbachuk N. P., Lakiza S. M., et al., High-Temperature Enthalpy of La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the Temperature Range 490–2120 K, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2018, vol. 56, no. 4, pp. 1–10. DOI:10.1007/s11106-018-9945-5
53. Nash P., Meschel S., Gu Q., Two Decades of Calorimetry and Thermal Analysis at the Thermal Processing Technology Centre at Illinois Institute of Technology, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2020, vol. 94, pp. 2624–2639. <https://doi.org/10.1134/S003602442013018X>
54. FLASHLINE™ 5000 THERMAL PROPERTIES SYSTEM Instruction Manual
55. Mallik Manab, Kailath Ansu. J., Ray K.K., Mitra R., Effect of SiC content on electrical, thermal and ablative properties of pressureless sintered ZrB<sub>2</sub>-based ultrahigh temperature ceramic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, no. 2, pp. 559–572. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.024
56. Ling Weng, Wenbo Han, Xueying Li, Changqing Hong, High temperature thermo-physical properties and thermal shock behavior of metal–diborides-based composites, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, vol. 28, pp. 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.02.005>
57. Wang Z., et al., Microstructure and thermal shock behavior of ZrB<sub>2</sub>–SiC–graphite composite *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 113, no. 1, pp. 338–341. DOI:10.1016/j.matchemphys.2008.07.095
58. Luning Zhang, Dugan A. Pejakovic', and Jochen Marschall, Thermal and Electrical Transport Properties of Spark Plasma-Sintered HfB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, vol. 94, no. 8, pp. 2562–2570. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04411.x
59. Opeka M. M., Talmy I. G., Wuchina E. J., Zaykoski J. A., and Causey S. J., Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds, *Journal of the Eur. Ceram. Soc.*, 1999. Vol. 19, no. 13–14, pp. 2405–1432. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6)
60. Savvatimsky A. I., Onufriev S. V., Sedegov A. S., Yudin S. N., Moskovskikh D. O., Thermophysical Properties of High-entropy Carbide (HfTaTiNbZr)C at Temperatures of 2500–5500 K, *High Temp.*, 2022, vol. 60, pp. 612–615. DOI: 10.1134/S0018151X2205011X

61. Onufriev S. V., Kondratiev A. M., Savvatimsky A.I., Valiano G. E., Muboyadzhyan S. A., Investigation of the high-temperature properties of zirconium nitride by the method of heating with a current pulse, *High Temp.*, 2015, vol. 53, no. 3, pp. 445–457. <https://doi.org/10.1134/S0018151X1503013X>
62. Savvatimskii A. I., Heat capacity and electrical resistance of Ta and W metals from the melting point to 7000 K during pulsed current heating, *High Temperature*, 2022, vol. 60, no. 1, Suppl. 2, pp. S181–S186. <https://doi.org/10.1134/S0018151X21050175>
63. Gasch M., Johnson S., and Marschall J., Thermal Conductivity Characterization of Hafnium Diboride-Based Ultra-High-Temperature Ceramics, *Jour. of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 5, pp. 1423–1432. DOI:10.1111/j.1551-2916.2008.02364.x
64. Loehman R., Corral E., Dumm H.-P., Kotula P., and Tandon R., *Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications*, SAND2006-2925, Albuquerque, NM, 2006. DOI:10.2172/887260
65. Petrov V. A., *Emissivity of high-temperature materials*, Nauka, 1969. [in Russian]

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2023 г.