



DOI: 10.31643/2020/6445.14

UDC 669+54-143

IRSTI 53.03.05

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Кластерно-ассоциатная модель вязкости и методы определения ее параметров

Макашева А. М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганды, Казахстан

Received: 26 April 2020 / Peer reviewed: 29 April 2020 / Accepted: 30 April 2020

Аннотация. Показана детальная разработка иерархической кластерно-ассоциатной математической модели вязкости. Модель основана на равновесном распределении Больцмана и поэтому рассматривается как хаосочувствительное свойство жидкости, присущее ей не только в движении, но и в покое. В данной модели ключевыми характеристиками являются тепловые барьеры хаотизации в точках плавления и кипения, в связи с чем поведение жидкости определяется воздействием трех энергетических классов частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных. Важный единый показатель в новой модели зависит от температуры и имеет смысл степени ассоциации кластеров из кристаллоподвижных частиц. Отнесение энергии активации вязкого течения расплавов, определяемых по уравнению Френкеля, к величине степени ассоциации кластеров дает постоянное значение, соразмерное с энергией связи ван-дер-ваальсовыми силами притяжения частиц. На этом основании авторам была выдвинута гипотеза о том, что вязкое течение происходит благодаря разрушению ассоциатов кластеров с сохранением самих кластеров. Для адаптации кластерно-ассоциатной модели к экспериментальным данным разработаны определенные приемы обработки данных для идентификации неизвестных параметров модели. Все выкладки проиллюстрированы на жидком литии и показали свою высокую адекватность. Также дополнен метод обработки данных по вязкости использованием всего множества с сохранением двух реперных точек и обработкой остальных для определения показателя степени агрегации ассоциатов.

Ключевые слова: распределение Больцмана, вязкость, ассоциат, кластер, температура.

Информация об авторе:

Макашева Астра Мундуковна – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник. Лаборатория энтропийно-информационного анализа сложных физико-химических систем, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганды, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-2249-3435.
E-mail: astra_mun@mail.ru

Введение

Известно, что теория жидкого состояния вещества характеризуется множеством физических и математических моделей, но при этом остается все еще недостаточно разработанной, по крайней мере, в сравнении с твердым и газообразным состояниями [1-12, 25-27]. Для этих состояний имеются «нулевые приближения», соответственно идеальный кристалл и идеальный газ, которые позволяют путем усложнений переходить к теоретическому описанию строения, свойств и поведения реальных кристаллов и газов. Среди множества

таких моделей по противоположности можно выделить две, наиболее отличающиеся по трактовке строения жидкости. С одной стороны, это классическая «дырочная» модель вязкого состояния и течения жидкости, разработанная Френкелем и Андраде, и с другой – современная квазиполикристаллическая модель, исключая возникновение пустот в жидкости, заполненной неустойчивыми фрагментами твердой фазы переменного состава и хаотизированными одиночными частицами. Обе модели имеют достаточно преимуществ, но в то же время являются несколько однокоричными, так как одна из них тяготеет к модели газообразного состояния, вторая – к

твердофазному подходу к пониманию строения жидкости. Самое же главное, в обоих подходах не удастся преодолеть односторонности рассмотрения жидкого состояния без необходимого единства с твердым и газообразным состояниями.

Жидкость же чаще всего трактуется как своеобразная «смесь» этих состояний и отличается большим разнообразием подходов к пониманию вкладов составляющих этой смеси. Более-менее универсальными являются представления о связи частиц жидкости сравнительно слабыми силами ван-дер-ваальсового притяжения и существования в ней кластеров – виртуальных частиц, статистически повторяющих структурные мотивы соответствующей твердой фазы. Именно в этом направлении нами развивается подход к пониманию строения и свойств жидкости.

Есть всеобщая закономерность, которая объединяет все три состояния вещества и на которую впервые обратил внимание академик М.А. Леонтович [13]. Это распределение Больцмана по кинетической энергии хаотического (теплого) движения частиц. В этом случае оно является непрерывным, без разрыва и изломов, и выражается среднеинтегральным значением RT при любой температуре. Это позволяет во всех трех агрегатных состояниях рассматривать и обнаруживать три энергетических класса частиц по преодолению или непреодолению ими тепловых барьеров плавления и кипения: по непреодолению теплового барьера плавления – кристаллоподвижные частицы (те, которые ответственны за сохранение кристаллического состояния), по преодолению теплового барьера кипения – пароподвижные частицы (ответственные за наиболее свободное газообразное состояние), по преодолению теплового барьера плавления и непреодолению теплового барьера кипения – жидкоподвижные частицы (ответственные за реализацию жидкого состояния). Соотношение долей этих классов, в сумме равных единице, определяет по преобладанию той или иной доли соответствующее состояние вещества. Поскольку все они находятся в составе распределения Больцмана, то их можно различить с помощью подходящих энергетических барьеров. В качестве таковых в первом приближении нами рекомендовано использовать теплоты плавления ΔH_m и кипения ΔH_b , учитывающие сумму кинетической энергии теплового движения частиц и потенциальной энергии их притяжения [14].

Чисто тепловая характеристика фазовых переходов будет характеризоваться запасами тепловой энергии RT_m и RT_b . При использовании этих величин в качестве тепловых барьеров будет более четко выявляться хаотизированная составляющая в доле кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц:

$$P_{crm} = 1 - \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right), \quad (1)$$

$$P_{vm} = \exp\left(-\frac{T_b}{T}\right), \quad (2)$$

$$P_{lqm} = 1 - P_{crm} - P_{vm} = \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) - \exp\left(-\frac{T_b}{T}\right). \quad (3)$$

Количественная долевая характеристика трех энергетических классов частиц для жидкого состояния при каждой температуре позволяет учитывать долю кристаллоподвижных частиц как источник формирования кластеров и связать ее с проявлением вязкости.

На этой основе построена иерархическая кластерно-ассоциатная математическая модель вязкости, которая учитывает не только образование первичных кластеров, но и вторичных по отношению к ним ассоциатов с возможностью выявления степени ассоциации кластеров. Приведем ее детальную разработку.

Экспериментальная часть

Так как в основе температурных зависимостей тех или иных структурно- и хаосочувствительных характеристик вещества в различных агрегатных состояниях находится распределение Больцмана, возможно непосредственное сопоставление этих зависимостей при представлении их в нормированном виде и с обеспечением единых численных пределов изменения в широком температурном интервале. Концептуально это соответствует сравнительным методам расчета физико-химических свойств, развитых в работах М.Х. Карапетьянца [15]. Это позволяет исключить из рассмотрения саму фундаментальную температурную зависимость какого-либо свойства, имеющую сложное и не до конца раскрытое выражение.

Так, вязкость жидкого вещества при повышении температуры уменьшается от некоторого значения η_1 вблизи с точкой плавления при $T_1 < T_m$ до величины, стремящейся к нулю при $T \rightarrow \infty$. Одновременно с этим доля виртуально связанных (не

свободных) кристаллоподвижных частиц, определяемая барьером хаотизации (1) и равная $P_{сrm}^2$, уменьшается от величины $[1 - \exp(-T_m/T_1)]^2$ до стремящейся к нулю. Эта начальная позиция для сравнения вязкости и доли кристаллоподвижных частиц может быть выражена в виде неравенств следующим образом:

$$T_1 \leq T \leq \infty, \quad (4)$$

$$\eta_1 \geq \eta \geq 0, \quad (5)$$

$$[1 - \exp(-T_m/T_1)]^2 \geq [1 - \exp(-T_m/T)]^2 \geq 0. \quad (6)$$

Зависимость (5), нормированная по начальным условиям, выглядит как

$$1 \geq \eta/\eta_1 \geq 0. \quad (7)$$

Для нормировки зависимости (6) необходимо провести некоторые тождественные преобразования.

Извлечение квадратного корня не изменит направления неравенства

$$[1 - \exp(-T_m/T_1)] \geq [1 - \exp(-T_m/T)] \geq 0. \quad (8)$$

Вычитая из каждой части единицу, а затем умножая на (-1) , получим с учетом перемены направления неравенства:

$$\exp(-T_m/T_1) \leq \exp(-T_m/T) \leq 1. \quad (9)$$

После логарифмирования и повторного умножения на (-1) приходим к выражению

$$T_m/T_1 \geq T_m/T \geq 0, \quad (10)$$

в котором можно провести нормировку по левой части неравенства:

$$1 \geq \frac{T_1}{T} \geq 0. \quad (11)$$

Здесь уже достигается согласие с неравенством (7) как по численным пределам, так и по направлению неравенств. Причем неравенство (11) не исказится и примет более общий вид, если возвести все его части в произвольное действительное число a :

$$1 \geq \left(\frac{T_1}{T}\right)^a \geq 0. \quad (12)$$

В этом виде можно приравнять и внутренние части неравенств (7) и (12), помятуя о том, что

они подчинены в своей основе фундаментальному распределению Больцмана:

$$\frac{\eta}{\eta_1} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^a, \quad (13)$$

откуда получаем температурную зависимость вязкости

$$\eta = \eta_1 \left(\frac{T_1}{T}\right)^a. \quad (14)$$

Как выяснилось при обработке справочных данных на примере простых веществ [12-18], показатель a является зависимым от температуры и имеет смысл степени ассоциации кластеров, поскольку отнесение энергии активации вязкого течения расплавов, определяемых по уравнению Френкеля на основе экспериментальных данных, к этой величине дает значение, соразмерное с энергией связи ван-дер-ваальсовыми силами притяжения частиц. На этом основании авторами была выдвинута гипотеза о том, что вязкое течение происходит благодаря разрушению ассоциатов кластеров с сохранением самих кластеров.

Одновременно было высказано предположение, что и сама зависимость степени ассоциации кластеров от температуры подчиняется распределению Больцмана, и поэтому выражается аналогично (14) со своей реперной точкой отсчета a_2 при T_2

$$a = a_2 \left(\frac{T_2}{T}\right)^b, \quad (15)$$

где b получает смысл степени агрегации ассоциатов.

В результате была построена иерархическая по форме модель вязкости:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_2/T)^b}, \quad (16)$$

адекватная иерархическому соподчинению кластеров, ассоциатов и агрегаций ассоциатов и вообще сложной природе вязкого течения.

При этом постулированное выражение (15) можно получить из сопоставления в общем виде температурных зависимостей степени ассоциации кластеров и доли подбарьерных по энергии активации U вязкого течения частиц, поскольку именно эта энергия затрачивается на разрушение ассоциатов в рамках кластерно-ассоциатной модели вязкости.

Исходные неравенства:

$$T_2 \leq T \leq \infty, \quad (17)$$

$$a_2 \geq a \geq 0, \quad (18)$$

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{U}{RT_2}\right)\right] \geq \left[1 - \exp\left(-\frac{U}{RT}\right)\right] \geq 0. \quad (19)$$

В нормированном по исходным условиям виде уравнение (18) принимает форму:

$$1 \geq \frac{a}{a_2} \geq 0. \quad (20)$$

Для обеспечения сопоставимости с этим уравнением неравенство (19) нужно привести к согласию по численным выражениям пределов и по направлению неравенств, для чего необходимо провести тождественные преобразования (19), подобные вышеприведенным для сопоставления температурных зависимостей вязкости и доли связанных кристаллоподвижных частиц.

Вычитая из (19) единицу и затем умножая на (-1), получим

$$\exp\left(-\frac{U}{RT_2}\right) \leq \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \leq 1. \quad (21)$$

Логарифмируя и умножая на (-1), находим

$$\frac{U}{RT_2} \geq \frac{U}{RT} \geq 0. \quad (22)$$

Нормировкой по левой части неравенства приходим к неравенству

$$1 \geq \frac{T_2}{T} \geq 0, \quad (23)$$

которое по форме уже соответствует (20), но сохраняет это соответствие и в более общем виде при возведении в степень b , относящуюся к любому действительному числу:

$$1 \geq \left(\frac{T_2}{T}\right)^b \geq 0. \quad (24)$$

Приравнявая внутренние части сопоставимых неравенств (20) и (24), находим их взаимосвязь в форме

$$\frac{a}{a_2} = \left(\frac{T_2}{T}\right)^b, \quad (25)$$

которая после раскрытия

$$a = a_2(T_2/T)^b \quad (26)$$

оказывается идентичной содержащейся в иерархической модели (16), что и требовалось доказать и показать.

Чтобы адаптировать кластерно-ассоциатную модель к экспериментальным данным для адекватного описания их и экстраполяции в неизученные области температур, как правило,

высокие и сверхвысокие, приближающиеся не только к температуре кипения, но и к критической температуре, требуется разработать определенные приемы обработки данных для идентификации неизвестных параметров модели a_2 и b .

Обсуждение результатов

Как следует из структуры иерархической модели (16), ее первый уровень в форме (14) для раскрытия второго уровня (15) требует определения степени ассоциации a_2 при некоторой второй реперной точке η_2 при T_2 . Подставляя эту точку в (14),

$$\eta_2 = \eta_1(T_1/T_2)^{a_2}, \quad (27)$$

находим значение a_2 :

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)}. \quad (28)$$

Для идентификации показателя b в иерархической модели (16) необходимо иметь третью реперную точку η_3 при T_3 , определяя сначала a_3 по первому уровню (14):

$$\eta_3 = \eta_1(T_1/T_3)^{a_3}, \quad (29)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (30)$$

а затем находя b с помощью (26):

$$a_3 = a_2(T_2/T_3)^b, \quad (31)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}, \quad (32)$$

или в развернутой форме

$$b = \frac{\ln\frac{\ln(\eta_3/\eta_1)\ln(T_1/T_2)}{\ln(T_1/T_3)\ln(\eta_2/\eta_1)}}{\ln(T_2/T_3)}. \quad (33)$$

Реперные точки (η_1, T_1) , (η_2, T_2) и (η_3, T_3) рекомендуется выбирать в начале, середине и конце температурного массива экспериментальных данных, тем самым по возможности охватывая весь диапазон аппроксимируемого множества. Однако имеется возможность обработки всего экспериментального массива, тем самым устраняя недостаток обработки данных по выбранным трем точкам с описанием остальных

идентифицированной кластерно-ассоциатной моделью и проверкой адекватности с помощью коэффициента корреляции. Для реализации полной аппроксимации экспериментальных данных разработанной моделью нами было предложено вместо выбора третьей точки для определения показателя b проводить линеаризацию показательно-степенной иерархической модели вязкости с нахождением величины искомого показателя методом наименьших квадратов [16].

В принципе возможен и перебор самых различных сочетаний трех произвольных реперных точек с исчерпанием всех данных, например, по формуле сочетаний для n точек:

$$C_n^3 = \frac{n!}{3!(n-3)!}. \quad (34)$$

Как видно из формулы, с увеличением объема множества число комбинаций трех реперных точек (и соответствующих расчетов параметров и самой целевой функции (16)) резко возрастает. Так, для $n = 10$ получаем

$$C_{10}^3 = 120.$$

Имеется возможность компромиссного решения проблемы, когда произвольно (с учетом рекомендаций по месту в массиве), выбираются только две реперные точки η_1, T_1 и η_2, T_2 , а все остальные используются для определения показателя b путем линеаризации кластерно-ассоциатной модели (16) и нахождения этого показателя в качестве коэффициента пропорциональности методом наименьших квадратов.

Линеаризацию уравнения (16) можно осуществить путем двойного логарифмирования. Первое приведет к выражению

$$\ln(\eta/\eta_1) = a_2(T_2/T)^b \ln(T_1/T).$$

Сгруппировав его в виде

$$\frac{\ln(\eta/\eta_1)}{\ln(T_1/T)} = a_2(T_2/T)^b,$$

переходим к второму логарифмированию:

$$\ln \frac{\ln(\eta/\eta_1)}{\ln(T_1/T)} = \ln a_2 + b \ln(T_2/T). \quad (35)$$

С учетом выражения для a_2 (28) и переноса $\ln a_2$ в левую часть (35) получаем уравнение

$$\ln \frac{\ln(\eta/\eta_1)}{\ln(T_1/T)} - \ln \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)} = b \ln(T_2/T),$$

или в окончательном виде для каждой i -той точки

$$\ln \frac{\ln(\eta_i/\eta_1) \ln(T_1/T_2)}{\ln(T_1/T_i) \ln(\eta_2/\eta_1)} = b \ln(T_2/T_i), \quad (36)$$

которое можно отождествить с уравнением прямой, выходящей из начала координат, $y = bx$, (без свободного члена), если обозначить левую часть как y_i , а в правой задав равенство $x_i = \ln(T_2/T_i)$.

Для подобного уравнения прямой метод наименьших квадратов редуцируется до формы

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n x_i}, \quad (37)$$

где x_i, y_i – координаты экспериментальных точек, вычисляемых по уравнению (36).

Следует учесть, что при обработке экспериментальных данных две реперные точки, η_1, T_1 и η_2, T_2 , должны быть исключены не только как уже использованные для идентификации модели (16), но и как приводящие к неопределенности при подстановке их в (36). Это тем более необходимо, если коэффициент b (он же показатель степени агрегации ассоциатов) рассчитывать для каждой экспериментальной точки и затем вычислять среднее значение

$$\bar{b} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_i}. \quad (38)$$

В случае наиболее адекватного подчинения экспериментальных данных тестируемой модели (16) оба значения (37) и (38) должны практически совпадать, так как по методу (38) допускается присутствие свободного члена в уравнении прямой, что отразилось бы на отличии b и \bar{b} . Только совпадение будет указывать на закономерный характер данной модели. Кроме того, при использовании равенства (38) можно удостовериться в однородности получаемого множества b_i на основе известных статистических критериев и оценить точность усредненной величины.

Для иллюстрации эффективности предлагаемого метода обработки и описания экспериментальных данных по температурной зависимости (16) следует использовать в качестве эталона значения η , полученные в широком диапазоне температур, например, относящиеся к жидкому литию [17].

Ранее [18] они были обработаны по трем реперным точкам $T_1 = 523$ К, $\eta_1 = 0,503$ мПа·с; $T_2 = 1073$ К, $\eta_2 = 0,208$ мПа·с; $T_3 = 1923$ К, $\eta_3 =$

0,145 мПа·с и представлены кластерно-ассоциатной моделью (1.77):

$$\eta = 0,503(523/T)^{1,0413(1073/T)^{0,1478}}, \quad (39)$$

которая отличалась идеальной адекватностью, с коэффициентом нелинейной множественной корреляции $R \rightarrow 1$ с точностью до восьми значащих цифр. Там же для сравнения использовано аппроксимирующее уравнение из монографии [19]

$$\ln \eta = 1,7563 - 0,659 \ln T + 304,248T, \quad (40)$$

где вязкость дана в г/(см·с) – Пуазах (1 Па·с = 10 П). Здесь коэффициент корреляции оказался хотя и высоким ($R = 0,99811$), но худшим в сравнении с моделью (40), и в целом расчетные данные были систематически заниженными против справочных экспериментальных. Эти данные в сопоставлении со всеми другими приведены в таблице 1.

Для идентификации кластерно-ассоциатной модели по предлагаемому методу использованы в качестве реперных только первые две вышеуказанных экспериментальные точки, в связи с чем линеаризованное уравнение (36) приняло расчётную форму

$$\ln \left[0,9603 \frac{\ln(\eta/0,503)}{\ln(532/T)} \right] = b \ln(1073/T), \quad (41)$$

$$c \ y = \ln \left[0,9603 \frac{\ln(\frac{\eta}{0,503})}{\ln(\frac{532}{T})} \right] \text{ и } x = \ln \frac{1073}{T}.$$

Результаты расчётов y и x по справочным данным для вязкости жидкого лития [17] приведены в таблице 1. По этим данным согласно формуле (37) получено расчётное значение $b = 0,1451$, и тогда уравнение (39) примет несколько видоизменённую форму

$$\eta = 0,503(523/T)^{1,0413(1073/T)^{0,1451}}. \quad (42)$$

Показатели b в уравнениях (39) и (42) практически одинаковы, отличаясь на 1,9 %, что обусловило столь же адекватное описание экспериментального массива данных (таблица 1), как и по уравнению (39), с коэффициентом нелинейной множественной корреляции $R =$

0,99988, близким единице, при высокой значимости этого коэффициента $t_R = 24648 \gg 2$ соответственно с $R = 0,999996$ и $t_R = 73959 \gg 2$ для уравнения (39).

Следует отметить, что для расчета коэффициента нелинейной множественной корреляции и его значимости использовались формулы, приведенные в монографиях [20] и [21] для оценки адекватности сложных зависимостей.

Необходимо также учесть, что величиной $D = R^2$ определяется степень детерминации (функциональности) проверяемой зависимости [22]. По этому показателю уравнения (39) и (42) с их значениями $R^2 \rightarrow 1$ и $R^2 = 0,99976$ могут быть отнесены к функциональным.

Результаты расчёта показателя b по методу (38) представлены в этой же таблице. Они отличаются некоторым разбросом, характерным для вычисления y_i / x_i по экспериментальным данным, хотя среднее значение $b = 0,1472$ вновь оказывается очень близким к тому, что получено методом трех реперных точек в (39).

Тем не менее, целесообразно проверить статистическую однородность полученного множества b , например, по критерию Налимова [23, 24]:

$$\frac{x_{\min} - x_{\max}}{S(x) \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \leq r_{cr}, \quad (43)$$

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

где x_{\min} – минимаксная величина множества; \bar{x} – среднее значение; $S(x)$ – среднеквадратическая ошибка; n – объем множества.

Нормативные табличные значения критерия Налимова для 5%-го уровня значимости приведены в [23], которые были аппроксимированы в работе [28] с точностью до 5% к уравнению

$$r_{cr} = 1,483 f^{0,187}, \quad (44)$$

где $f = n-2$ – число степеней свободы критерия Налимова (44).

Таблица 1 Справочные [17] и расчетные данные по динамической вязкости лития

T, K	η [17], мПа·с	y_i	x_i	η (42), мПа·с	b_i	η (46), мПа·с	η (39), мПа·с	η (40), мПа·с	a (42)	a (46)	a (39)
$T_m = 453,7$	–	–	–	0,595	-	0,595	0,595	0,599	1,180	1,182	1,183

473	0,566	0,120	0,819	0,566	0,1468	0,566	0,566	0,567	1,173	1,175	1,175
523	0,503	-	-	0,503	-	0,503	0,503	0,499	1,156	1,157	1,160
573	0,453	$9,36 \cdot 10^{-2}$	0,627	0,453	0,1537	0,453	0,453	0,447	1,141	1,142	1,143
623	0,412	$9,11 \cdot 10^{-2}$	0,544	0,413	0,1675	0,413	0,413	0,405	1,127	1,128	1,128
673	0,379	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,466	0,380	0,1610	0,380	0,380	0,371	1,114	1,115	1,116
723	0,352	$5,69 \cdot 10^{-2}$	0,395	0,352	0,1442	0,352	0,352	0,343	1,103	1,104	1,110
773	0,328	$4,97 \cdot 10^{-2}$	0,328	0,328	0,1516	0,328	0,328	0,320	1,092	1,093	1,093
823	0,308	$3,82 \cdot 10^{-2}$	0,265	0,308	0,1440	0,308	0,308	0,300	1,082	1,083	1,083
873	0,290	$3,17 \cdot 10^{-2}$	0,206	0,290	0,1537	0,290	0,290	0,282	1,073	1,073	1,074
923	0,275	$2,06 \cdot 10^{-2}$	0,151	0,275	0,1367	0,275	0,275	0,267	1,064	1,065	1,065
973	0,261	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$9,78 \cdot 10^{-2}$	0,261	0,1510	0,261	0,261	0,253	1,056	1,056	1,057
1023	0,249	$6,40 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-2}$	0,249	0,1348	0,249	0,249	0,242	1,049	1,049	1,049
1073	0,238	-	-	0,238	-	0,238	0,238	0,231	1,041	1,041	1,041
1123	0,228	$-5,70 \cdot 10^{-3}$	$-4,55 \cdot 10^{-2}$	0,228	0,1246	0,228	0,228	0,221	1,035	1,034	1,034
1173	0,219	$-1,15 \cdot 10^{-2}$	$-8,91 \cdot 10^{-2}$	0,219	0,1287	0,219	0,219	0,212	1,028	1,028	1,028
1223	0,211	$-1,8 \cdot 10^{-2}$	-0,131	0,211	0,1381	0,211	0,211	0,205	1,022	1,021	1,021
1273	0,204	$-2,61 \cdot 10^{-2}$	-0,171	0,204	0,1525	0,204	0,204	0,197	1,016	1,015	1,015
1323	0,197	$-3,05 \cdot 10^{-2}$	-0,209	0,197	0,1456	0,197	0,197	0,191	1,010	1,010	1,010
1373	0,191	$-3,73 \cdot 10^{-2}$	-0,247	0,191	0,1510	0,191	0,191	0,184	1,005	1,004	1,004
1423	0,185	$-4,12 \cdot 10^{-2}$	-0,282	0,185	0,1459	0,185	0,185	0,179	0,100	0,999	0,999
1473	0,180	$-4,8 \cdot 10^{-2}$	-0,317	0,180	0,1518	0,180	0,180	0,173	0,995	0,994	0,994
1523	0,175	$-5,28 \cdot 10^{-2}$	-0,350	0,175	0,1507	0,175	0,175	0,169	0,990	0,989	0,989
1573	0,170	$-5,55 \cdot 10^{-2}$	-0,383	0,170	0,1450	0,170	0,170	0,164	0,985	0,984	0,984
$T_b = 1615$	-	-	-	0,166	-	0,167	0,167	0,160	0,981	0,980	0,980
1623	0,166	$-6,18 \cdot 10^{-2}$	-0,414	0,166	0,1493	0,166	0,166	0,156	0,981	0,980	0,980
1673	0,162	$-6,64 \cdot 10^{-2}$	-0,444	0,162	0,1496	0,162	0,162	0,152	0,976	0,975	0,975
1723	0,158	$-6,97 \cdot 10^{-2}$	-0,474	0,158	0,1470	0,158	0,158	0,148	0,972	0,971	0,971
1773	0,155	$-7,70 \cdot 10^{-2}$	-0,502	0,154	0,1532	0,155	0,155	0,145	0,968	0,967	0,967
1823	0,151	$-7,75 \cdot 10^{-2}$	-0,530	0,151	0,1462	0,151	0,151	0,142	0,964	0,963	0,963
1873	0,148	$-8,24 \cdot 10^{-2}$	-0,557	0,148	0,1479	0,148	0,148	0,139	0,961	0,959	0,959
1923	0,145	$-8,62 \cdot 10^{-2}$	-0,583	0,145	0,1478	0,145	0,145	0,136	0,957	0,956	0,955
1973	0,142	$-8,9 \cdot 10^{-2}$	-0,609	0,142	0,1462	0,142	0,142	0,133	0,953	0,952	0,952
2023	0,139	$-9,10 \cdot 10^{-2}$	-0,634	0,139	0,1435	0,139	0,140	0,130	0,950	0,949	0,948
2073	0,137	$-9,77 \cdot 10^{-2}$	-0,659	0,137	0,1483	0,137	0,137	0,128	0,947	0,945	0,945
2123	0,135	-0,104	-0,682	0,134	0,1518	0,134	0,135	0,126	0,943	0,942	0,941
2173	0,132	-0,103	-0,706	0,132	0,1461	0,132	0,132	0,123	0,940	0,939	0,938
2223	0,130	-0,108	-0,728	0,130	0,1478	0,130	0,130	0,121	0,937	0,935	0,935
2273	0,128	-0,112	-0,751	0,128	0,1485	0,128	0,128	0,121	0,934	0,932	0,932
$T_{cr} = (3223)$	-	-	-	(0,100)	-	(0,101)	(0,101)	-	0,888	0,886	(0,885)
Σ	-	-0,9508	-6,5505	-	5,153	-	-	-	-	-	-

По данным таблицы 1 найдено для b значение $S(x) = 7,836 \cdot 10^{-3}$. Наибольшее отклонение от среднего значения b дает величина $b_{\min} = 0,1252$ при $T = 1123$ К. По (44) для $n = 35$ $r_{cr} = 2,852$. Отсюда равенство-неравенство (43) выразится как

$$r_{\min}^{max} = \frac{|0,1472 - 0,1252|}{7,836 \cdot 10^{-3} \sqrt{34/35}} = 2,849 < r_{cr} = 2,852, (45)$$

то есть условие однородности выполняется и найденное среднее значение показателя $b = 0,1472$ является представительным для всего

множества b_i . Это позволяет ввести его в расчетную форму кластерно-ассоциатной модели (16):

$$\eta = 0,503(523/T)^{1,0413} \left(\frac{1073}{T}\right)^{0,1472}. (46)$$

Результаты расчёта по нему приведены в таблице 1. Здесь вновь наблюдается идеальное согласование со справочными данными по коэффициенту корреляции $R = 0,999996$ при $t_R = 73959 \gg 2$ и $D = R^2 = 0,999992$. Как отмечено выше, показатель b имеет смысл степени агрегации ассоциатов, или среднего числа

ассоциатов в агрегации. При $b < 1$ какая-то часть ассоциатов не агрегирована, и эта часть тем больше, чем меньше b . Так, при $b \rightarrow 0$ степень ассоциации кластеров теряет зависимость от температуры и стремится в данном случае к значению $a = 1,0413$, близкому единице, то есть к отсутствию образования ассоциатов, точнее, к отождествлению ассоциатов и кластеров, так как в ассоциате содержится только один кластер. Это характерно для металлических жидкостей ввиду нелокализованного характера электронной связи. Вероятно, для сложных неорганических веществ при сохранении той же формы кластерно-ассоциатной модели показатели a и b будут иметь более высокие численные значения.

Таким образом, на новейших справочных данных по динамической вязкости жидкого лития установлена полная адекватность кластерно-ассоциатной модели температурной зависимости этой характеристики по трем методам адаптации данной модели: по трем реперным точкам и по двум реперным с дополнительным учетом всех остальных точек в вариантах линеаризации модели со свободным членом и без него. Это указывает на функциональный характер кластерно-ассоциатной модели, раскрывающей виртуальную природу образования кластеров из кристаллоподвижных частиц, ассоциатов из кластеров и агрегаций из ассоциатов, одинаково подчиненных энергетическому спектру Больцмана. Об этом свидетельствует убывающая степень ассоциации от температуры, практически неотличимая во всех вариантах адаптации данной модели. Причем близость степени ассоциации кластеров к единице для типичного металла лития во всем температурном диапазоне означает практическое отождествление ассоциатов с кластерами и непосредственно следует из металлического нелокализованного характера связи атомов, в отличие от локализованного для элементов с ковалентным характером связи, как это установлено в наших работах [18]. Поэтому предложенные приемы обработки экспериментальных данных для температурных зависимостей вязкости могут быть применены и для сложных веществ.

Выводы

Показана разработка иерархической кластерно-ассоциатной математической модели вязкости, которая учитывает не только образование первичных кластеров из кристаллоподвижных частиц, но и вторичных по отношению к ним ассоциатов с возможностью выявления степени ассоциации кластеров.

– Разработанная кластерно-ассоциатная модель вязкости рассматривается как хаосочувствительное свойство жидкости, присущее ей не только в движении, но и в покое, поскольку основана на равновесном распределении Больцмана. В данной модели ключевыми характеристиками являются тепловые барьеры хаотизации в точках плавления и кипения, в связи с чем поведение жидкости определяется воздействием трех энергетических классов частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных.

– Вероятностный смысл образования кластеров из неодионых кристаллоподвижных частиц распространен на образование ассоциатов, что позволило раскрыть смысл второго уровня показательной зависимости вязкости в кластерно-ассоциатной модели, где первый уровень отвечает за образование кластеров, а второй – ассоциатов. Эта форма соответствует физической иерархии при комбинировании кристаллоподвижных частиц.

– Для адаптации кластерно-ассоциатной модели к экспериментальным данным для адекватного описания их и экстраполяции в неизученные области температур, как правило, высокие и сверхвысокие, приближающиеся не только к температуре кипения, но и к критической температуре, разработаны определенные приемы обработки данных для идентификации неизвестных параметров модели a_2 и b .

Для иллюстрации эффективности предлагаемого метода обработки и описания экспериментальных данных по кластерно-ассоциатной модели вязкости был выбран жидкий литий. На новейших справочных данных по динамической вязкости жидкого лития установлена полная адекватность разработанной модели температурной зависимости этой характеристики по трем методам адаптации данной модели: по трем реперным точкам и по двум реперным с дополнительным учетом всех остальных точек в вариантах линеаризации модели со свободным членом и без него. Это указывает на функциональный характер новой модели, раскрывающей виртуальную природу образования кластеров из кристаллоподвижных частиц, ассоциатов из кластеров и агрегаций из ассоциатов, одинаково подчиненных энергетическому спектру Больцмана.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта АР05130844/ГФ по грантовому финансированию МОН РК на 2018-2020 гг.

Ссылка на данную статью: Макашева А. М. Кластерно-ассоциатная модель вязкости и методы определения ее параметров [Cluster-associated viscosity model and methods for determining its parameters] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* –2020. –№2(313). –С.27-37. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.14>

Тұтқырлықтың кластерлік-ассоциаттық моделі және оның параметрлерін анықтау әдістері

Мақашева А. М.

Түйіндеме. Иерархиялық кластерлік-қауымдасқан тұтқырлықтың математикалық моделі егжей-тегжейлі қарастырылған. Модель Больцман тепе-теңдігінің таралуына негізделген, сондықтан сұйықтықтың қасиетінің қозғалыста ғана емес, тыныштықта да ретсіз сезімтал қасиеті ретінде қарастырылады. Бұл модельде негізгі сипаттамалар балқу және қайнау кезіндегі ретсіз жылу кедергілері болып табылады, осыған байланысты сұйықтықтың әрекеті бөлшектердің үш энергетикалық класының – кристалды қозғалатын, сұйық қозғалатын және булардың қозғалуымен анықталады. Жаңа модельдегі маңызды бірінғай көрсеткіш температураға тәуелді және кристалл қозғалмалы бөлшектердің кластерлі қауымдастық дәрежесін көрсетеді. Френкель теңдеуімен анықталған ерітінділердің тұтқыр ағынының активтендіру энергиясының кластерлік қауымдастық дәрежесіне жатқызылуы ван-дер-Ваальс бөлшектерінің тартымды күштерінің байланыстырушы энергиясымен сәйкес келетін тұрақты шаманы береді. Осы негізде авторлар кластердің өздерін сақтай отырып, кластерлік қауымдастықтардың жойылуына байланысты тұтқыр ағыны пайда болады деп болжайды. Кластерлік-қауымдастық моделін эксперименттік мәліметтерге бейімдеу үшін модельдегі белгісіз параметрлерді анықтау және өңдеу әдістері жасалды. Барлық есептеу мысалдары сұйық литийде келтірілген және есептеулердің жоғары сәйкестігі анықталды. Сонымен қатар тұтқырлық деректерін өңдеу әдісі тұтас жиынтықтың екі тірек нүктелерін сақтай отырып қауымдасу дәрежесін анықтаудың әдісімен толықтырылды.

Түйін сөздер: Больцман таралуы, тұтқырлық, ассоциат, кластер, температура.

Cluster-associated viscosity model and methods for determining its parameters

Makasheva A. M.

Abstract. A detailed development of a hierarchical cluster-associate mathematical viscosity model is shown. The model is based on the equilibrium Boltzmann's distribution and, therefore, is regarded as a chaosensitive property of a fluid inherent in it not only in motion but also at rest. In this model, the key characteristics are chaotic thermal barriers at the melting and boiling points, in connection with which the behavior of a liquid is determined by the action of three energy classes of particles – crystal-mobile, liquid-mobile, and vapor-mobile. An important single indicator in the new model depends on temperature and makes sense of the degree of association of clusters of crystal-mobile particles. The assignment of the activation energy of the viscous flow of melts determined by the Frenkel's equation to the degree of cluster association gives a constant value commensurate with the binding energy of the van der Waals particle attractive forces. On this basis, the authors hypothesized that a viscous flow occurs due to the destruction of cluster associates while preserving the clusters themselves. To adapt the cluster-associate model to experimental data, certain data processing techniques have been developed to identify unknown model parameters. All calculations are illustrated on liquid lithium and have shown their high adequacy. Also added is a method for processing viscosity data using the entire set of viscosity data while maintaining two reference points and processing the rest to determine the degree of aggregation of associates.

Keywords: Boltzmann's distribution, viscosity, associate, cluster, temperature.

Литература

- [1] Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 309 с.
- [2] Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
- [3] Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев Е.С. Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов. – М.: Академкнига, 2002. – 469 с.
- [4] Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* – 2017. – No 122. – P. 448-511. DOI: 10.1038/s41467-019-09700-1
- [5] Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов // Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Академкнига, 2002. – 467 с.

- [6] Velisa V., Martin Trusler J.P., Assael M.J., Riesco N., Quiñones-Cisneros S.E. Dense fluids: viscosity. – In book: Experimental Thermodynamics Volume IX: Advances in Transport Properties of Fluids. Chapter 8. – Publisher: Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/9781782625254-00253
- [7] Abdulkareem A., Erturun U., Mossi K. Non-Destructive Evaluation Device for Monitoring Fluid Viscosity // *Sensors*. – 2020. – No 20(6). – P. 1657-1771. DOI: 10.3390/s20061657
- [8] Jogender S., Anil Kumar C.V. Dynamics of a periodically forced spheroid in a quiescent fluid in the limit of low Reynolds numbers // *Rheologica Acta*. – 2019. – V. 58, No 11-12. – P. 709-718. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01169-5>
- [9] Norouzi M., Jafari A., Mahmoudi M. A numerical study on nonlinear dynamics of three-dimensional time-dependent viscoelastic Taylor-Couette flow // *Rheologica Acta*. – 2018. – V. 57, No 2. – P. 127-140. <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1059-3>
- [10] Coussot P. Slow flows of yield stress fluids: yielding liquids or flowing solids? // *Rheologica Acta*. – 2018. – V. 57, No 1. – P. 10-14. <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1055-7>
- [11] Saramito P. A new elastoviscoplastic model based on the Herschel-Bulkley viscoplastic model // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* – 2009. – No 158. – P. 154-161.
- [12] Balmforth N.J., Frigaard I.A., Ovarlez G. Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2014. – No 46. – P. 121-146. doi.org/10.1146/annurev-fluid-010313-141424
- [13] Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Высш. школа, 1983. – 416 с.
- [14] Малышев В.П., Нурмагамбетова (Макашева) А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // *Вестник КазНУ, сер. хим.* – 2004. – № 3(35). – С. 53-67.
- [15] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1970. – 310 с.
- [16] Федорович Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М., Кажикенова А.Ш. Метод полной аппроксимации экспериментальных данных к кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2014. – № 4. – С. 61-66.
- [17] Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Современная школа, 2005. – 608 с.
- [18] Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization. – Lambert: Academic Publishing (Germany), 2013. – 340 p.
- [19] Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 243 с.
- [20] Гайдышев И. Анализ и обработка данных. Специальный справочник. – СПб.: Питер, 2001. – 750 с.
- [21] Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.
- [22] Шеннон Р. Имитационное моделирование систем – искусство и наука. – М.: Мир, 1978. – 418 с.
- [23] Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. – 486 с.
- [24] Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // *Вестник НАН РК*. – 2000. – № 4. – С. 22-30.
- [25] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [26] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [27] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Lukanov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>
- [28] Малышев В.П., Телешев К.Д., Нурмагамбетова А.М. Разрушаемость и сохранность конгломератов. – Алматы: Ылым, 2003. – 336 с.

References

- [1] Melikhov I.V. *Fiziko-khimicheskaya evolyutsiya tverdogo veshchestva* (Physicochemical Evolution of Solids). Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006, 309. (In Rus.)
- [2] Elanskiy G.N., Elanskiy D.G. *Stroyeniye i svoystva metallicheskih rasplavov* (The structure and properties of metal melts). Moscow: MGVM, 2006, 228. (In Rus.)
- [3] Baum B.A., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev E.S. *Fundamentalnyye issledovaniya fiziko-khimii metallicheskih rasplavov* (Basic research of the physical chemistry of metal melts). Moscow: Akademkniga, 2002, 469. (In Rus.)
- [4] Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017, 122, 448-511. (In Eng.) DOI: 10.1038/s41467-019-09700-1

- [5] *Fundamentalnyye issledovaniya fizikokhimii metallicheskih rasplavov* (Fundamental studies of the physical chemistry of metal melts). Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Akademkniga, 2002, 467. (In Rus.)
- [6] Velisa V., Martin Trusler J.P., Assael M.J., Riesco N., Quiñones-Cisneros S.E. *Dense fluids: viscosity*. In book: *Experimental Thermodynamics Volume IX: Advances in Transport Properties of Fluids*. Chapter 8. Publisher: Royal Society of Chemistry. (In Eng.) DOI: 10.1039/9781782625254-00253
- [7] Abdulkareem A., Erturun U., Mossi K. *Non-Destructive Evaluation Device for Monitoring Fluid Viscosity*. *Sensors*, 2020, 20(6), 1657-1771. (In Eng.) DOI: 10.3390/s20061657
- [8] Jogender S., Anil Kumar C.V. *Dynamics of a periodically forced spheroid in a quiescent fluid in the limit of low Reynolds numbers*. *Rheologica Acta*, 2019, 58(11-12), 709-718. (In Eng.) <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01169-5>
- [9] Norouzi M., Jafari A., Mahmoudi M. *A numerical study on nonlinear dynamics of three-dimensional time-dependent viscoelastic Taylor-Couette flow*. *Rheologica Acta*, 2018, 57(2), 127-140. (In Eng.) <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1059-3>
- [10] Coussot P. *Slow flows of yield stress fluids: yielding liquids or flowing solids?* *Rheologica Acta*, 2018, 57(1), 10-14. (In Eng.) <https://doi.org/10.1007/s00397-017-1055-7>
- [11] Saramito P. *A new elastoviscoplastic model based on the Herschel-Bulkley viscoplastic model*. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 2009, 158, 154-161. (In Eng.)
- [12] Balmforth N.J., Frigaard I.A., Ovarlez G. *Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics*. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2014, 46, 121-146. (In Eng.) doi.org/10.1146/annurev-fluid-010313-141424
- [13] Leontovich M.A. *Vvedeniye v termodinamiku. Statisticheskaya fizika* (Introduction to thermodynamics. Statistical Physics.). Moscow: Vyssh. Shkola, 1983, 416. (In Rus.)
- [14] Malyshev V.P., Nurmagambetova (Makasheva) A.M. *Kontseptsiya khaotizirovannykh chastits kak osnova edinogo otobrazheniya tverdogo, zhidkogo i gazoobraznogo sostoyaniy veshchestva* (The concept of randomized particles as the basis for a single display of solid, liquid and gaseous states of matter). *Bulletin of KazNU. Chem. ser.* 2004, 3(35), 53-67. (In Rus.)
- [15] Karapetiants M.Kh., Drakin S.I. *Stroyeniye veshchestva* (Substance structure). Moscow: Vyssh. Shkola, 1970, 310. (In Rus.)
- [16] Fedorovich Ya.A., Malyshev V.P., Makasheva A.M., Kazhikenova A.Sh. *Metod polnoy approksimatsii eksperimentalnykh dannykh k klasterno-assotsiatnoy modeli dinamicheskoy vyazkosti* (The method of full approximation of experimental data to the cluster-associate dynamic viscosity model). *Complex Use of Mineral Resources*. 2014, 4, 61-66. (In Rus.)
- [17] Volkov A.I., Zharskiy I.M. *Bolshoy khimicheskiy spravochnik* (Great chemical reference). Minsk: Sovremennaya shkola, 2005, 608. (In Rus.)
- [18] Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. *Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization*. Lambert: Academic Publishing (Germany), 2013, 340. (In Eng.)
- [19] Shpilrayn E.E., Fomin V.A., Skovorodko S.N., Sokol G.F. *Issledovaniye vyazkosti zhidkikh metallov* (Study of the viscosity of liquid metals). Moscow: Nauka, 1983, 243. (In Rus.)
- [20] Gaydyshev I. *Analiz i obrabotka dannykh. Spetsial'nyy spravochnik* (Analysis and data processing. Special reference). St. Petersburg: Piter, 2001, 750. (In Rus.)
- [21] Kobzar' A.I. *Prikladnaya matematicheskaya statistika. Dlya inzhenerov i nauchnykh rabotnikov* (Applied Mathematical Statistics. For engineers and scientists). Moscow: Fizmatlit, 2006, 816. (In Rus.)
- [22] Shannon R. *Imitatsionnoye modelirovaniye sistem – iskusstvo i nauka* (System Simulation – Art and Science). Moscow: Mir, 1978, 418. (In Rus.)
- [23] Ruzinov L.P. *Statisticheskiye metody optimizatsii khimicheskikh protsessov* (Statistical methods for the optimization of chemical processes). Moscow: Khimiya, 1972, 486. (In Rus.)
- [24] Malyshev V.P. *K opredeleniyu oshibki eksperimenta, adekvatnosti i doveritel'nogo intervala approksimiruyushchikh funktsiy* (To the determination of experimental error, adequacy, and confidence interval of approximating functions). *Bulletin of NAS RK*. 2000, 4, 22-30. (In Rus.)
- [25] Volodin V. N., Tuleushev Y. Zh., Kenzhaliyev B. K., Trebukhov S. A. (2020). Thermal degradation of hard alloys of the niobiumcadmium system at low pressure. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 1(312), 41–47. (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.05>
- [26] Kenzhaliyev, B. K., Surkova, T. Y., & Yessimova, D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*, 3(310), 5–9. (In Eng.) <https://doi.org/10.31643/2019/6445.22>
- [27] Kenzhaliyev, B. K., Kul'deev, E. I., Lukanov, V. A., Bondarenko, I. V., Motovilov, I. Y., & Temirova, S. S. (2019). Production of Very Fine, Spherical, Particles of Ferriferous Pigments from the Diatomaceous Raw Material of Kazakhstan. *Glass and Ceramics*, 76(5-6), 194–198. (In Eng.). <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00163-w>
- [28] Malyshev V.P., Teleshev K.D., Nurmagambetova A.M. *Razrushayemost' i sokhrannost' konglomeratov* (Destructibility and safety of conglomerates). Almaty: Gylym, 2003, 336. (In Rus.)