

УДК 532.135:532.5.5:661.862.361.933

МЕТОД РОТАЦИОННОЙ ВИСКОЗИМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЯЗКОСТИ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

© 2022 г. А. В. Руденко^а, *, А. А. Катаев^а, О. Ю. Ткачева^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Разработана методика измерения вязкости криолитовых расплавов ротационным методом с использованием высокотемпературного реометра FRS-1600. Определена вязкость расплавов натриевого криолита $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с криолитовым отношением (КО) 2.1, 2.3, 2.5 и калиевого криолита $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с КО 1.5, которые используются при электролитическом получении алюминия и его сплавов в промышленных электролизерах и лабораторных установках. Характер зависимости вязкости от скорости сдвига определяли по кривым течения, характеризующим соотношение между напряжением и скоростью сдвига, и кривым вязкости, которые представляют собой зависимость вязкости от скорости сдвига, и выбирали параметр скорости сдвига, при котором расплав ведет себя как Ньютоновская жидкость. Область ламинарного течения криолитовых расплавов находится в диапазоне скорости сдвига $10-16 \text{ c}^{-1}$. Измерение вязкости натриевого криолита $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ проводили в температурном интервале от точки ликвидуса до 1293 К при постоянной скорости сдвига 12 c^{-1} . Вязкость криолитовых расплавов снижается с уменьшением КО. При 1283 К вязкость расплавов $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с КО 2.1, 2.3, 2.5 составляет 2.35, 2.43 и 2.50 мПа · с соответственно. Полученные значения превышают известные литературные данные на 25%, что можно объяснить методическими трудностями измерения вязкости криолитовых расплавов осцилляционным методом при температурах около 1273 К. Вязкость калиевого криолита $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с КО = 1.5 измеряли в температурном интервале 830–1040 К. Она составляет 1.82 мПа · с при 1073 К. Температурная зависимость вязкости расплавов натриевого и калиевого криолитов описывается линейным уравнением $\ln(\eta) = a + b/T$. Показана возможность определения температуры фазовых переходов многокомпонентных систем по температурной зависимости вязкости.

Ключевые слова: динамическая вязкость, ротационная вискозиметрия, расплавленные соли, криолит натрия, криолит калия

DOI: 10.31857/S0235010622050073

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость является важной физико-химической характеристикой расплавленных солей, которая необходима для оценки массо- и теплообмена, гидродинамических процессов в электролизерах и электрохимических устройствах.

Для определения вязкости расплавленных солей используют капиллярный, осцилляционный и ротационный методы [1–3].

Капиллярный метод основан на измерении времени истечения определенного объема жидкости через капилляр с известными величинами радиуса и длины. Для расчета вязкости используют уравнение Пуазейля, справедливое только для ламинарного течения, согласно которому вязкость не зависит от разности давлений и размеров труб-

ки, через которую протекает жидкость. Капиллярные вискозиметры калибруют по жидкостям с известной вязкостью. Несмотря на то, что капиллярный метод очень точный, его применение ограничивается выбором конструкционных материалов, устойчивых к воздействию расплавов при высоких температурах, и для работы с агрессивными фторидными солями он не подходит.

Наибольшее применение для определения вязкости расплавленных галогенидов и их смесей получили методы крутильных колебаний маятников, подвешенных на упругой нити. Они сводятся к измерению периода и амплитуды затухания. При работе с осцилляционными маятниковыми вискозиметрами необходимо точно знать момент инерции подвесной системы. Его непосредственное определение при высоких температурах представляет сложную задачу. Поэтому проводят относительные измерения и калибруют прибор по расплавам с известной вязкостью. Любые изменения в подвесной системе маятника сопровождаются повторными измерениями константы прибора.

Вибрационный метод измерения вязкости широко применяют для изучения расплавленных металлов и шлаков. Этот метод характеризуется быстротой измерений при непрерывном изменении температуры жидкости. Чувствительность вискозиметров существенно зависит от формы и массы зонда, погружаемого в солевой расплав. Материал зонда должен быть химически устойчивым к воздействию расплавов, чтобы исключить коррозию и связанное с ней изменение параметров прибора.

Ротационный метод основан на измерении силы, действующей на ротор (вращающийся момент) во время его вращения с постоянной угловой скоростью (скорость вращения) в расплаве. Исследуемая жидкость помещается в малый зазор между двумя телами. Одно из тел на протяжении всего измерения остается неподвижным, другое, называемое ротором, совершает вращение с постоянной скоростью. Вращательное движение ротора вискозиметра передается к другой поверхности посредством движения вязкой среды. Таким образом, момент вращения ротора ротационного вискозиметра является мерой вязкости.

Измерение вязкости расплавленных солей при высоких температурах — сложная экспериментальная область, и подтверждение этому — серьезные разногласия между данными разных авторов. Несоответствие экспериментальных данных определяется и качеством (чистотой) используемых солей, и методами исследования, типами вискозиметров.

Расплавы на основе натриевого криолита ($\text{NaF}-\text{AlF}_3$) используются в алюминиевой промышленности в качестве электролита-растворителя глинозема в процессе Эру–Холла; расплавы на основе калиевого криолита ($\text{KF}-\text{AlF}_3$) предложены в качестве легкоплавкого электролита при низкотемпературном получении алюминия и его сплавов в электролизерах с инертными анодами [4, 5].

Несмотря на то, что величина вязкости имеет очень большое значение для технологических процессов, это свойство криолитовых расплавов недостаточно хорошо изучено, что связано с трудностями организации высокотемпературного эксперимента, сложностью экспериментальных установок, устойчивостью конструкционных материалов к воздействию агрессивных фторидных расплавов. Например, согласно разным авторам, вязкость электролита $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ с криолитовым отношением (КО) в диапазоне 1.8–2.6 меняется от 1 до 5 мПа · с при 945–970°C [6].

Целью настоящей работы являлось разработка метода ротационной вискозиметрии для измерения вязкости криолитовых расплавов $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с КО 2.1, 2.3 и 2.5 and $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с КО 1.5, которые используются при электролитическом получении алюминия и его сплавов в промышленных электролизерах и лабораторных установках.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Приготовление криолитовых расплавов

Натриевый криолит $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ готовили сплавлением индивидуальных компонентов NaF (“ос. ч.”) и AlF_3 (“х. ч.”) (ОАО “Вектон”). Способ приготовления подробно описан в работе [7].

Смесь $\text{KF}-\text{AlF}_3$ получали сплавлением очищенного фторида алюминия (с помощью NH_4F) с кислым фторидом калия [8]. Массу $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (“х. ч.”, ОАО “Вектон”) определяли, исходя из мольного соотношения $\text{KF} : \text{HF} = 1 : 1$ в исходной соли. Затем добавляли фторид алюминия, перемешивали. Смесь помещали в стеклоуглеродный тигель и нагревали, поднимая температуру до 750°C в течение трех часов. Вследствие термического разложения кислого фторида калия HF частично удалялся из расплава. Затем электролит выдерживался при 750°C в течение 3–4 ч до полного удаления HF . Готовый электролит контролировали на отсутствие HF путем определения pH водного раствора соли электролита.

Принцип работы реометра

Для измерения вязкости криолитовых расплавов использовали высокотемпературный ротационный реометр FRS-1600 (Anton Paar), который предназначен для определения вязкости расплавленных электролитов в широком температурном диапазоне (до 1600°C).

Принцип работы реометра FRS-1600 состоит в том, что исследуемый расплав находится между двумя графитовыми цилиндрами в малом зазоре, необходимом для сдвига исследуемой среды. Внешний цилиндр остается неподвижным, а внутренний цилиндр (ротор) вращается. Ротор присоединяется к измерительной “голове”, расположенной в верхней части реометра. Пневматический двигатель с воздушной опорой обеспечивает синхронное движение ротора без трения, что повышает чувствительность измерений и позволяет измерять достаточно низкую вязкость расплавов. Система точного подъема двигателя контролирует положение измерения “головы” реометра динамического сдвига для регулировки нормальной силы. Вся система полностью контролируется программным обеспечением реометра. Встроенный датчик нормального усилия в “голове” измеряет силы в вертикальном направлении. Вертикальное точное движение измерительной “головы” контролируется датчиком нормального усилия.

Измерения вязкости расплавов проводили в атмосфере инертного газа, который подавался снизу установки через специальные форсунки. Во время нагрева происходит термическое расширение измерительной системы. Реометр снабжен автоматическим контролем зазора.

Загрузку исследуемого образца в тигель проводили на воздухе. Сразу после загрузки устанавливали тигель в положение подъема и запускали программу измерений RheoPlus. Внутренний цилиндр медленно опускался и упирался в твердый исследуемый образец с силой 3Н, после чего начинался нагрев печи. На рис. 1 приведен график изменения положения внутреннего цилиндра при нагревании со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ образца натриевого криолита $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} 2.1$.

По достижению температуры плавления системы $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 2.1$) (758°C), а затем температуры ликвидуса (882°C), ротор опускался на рабочую глубину (12 мм от дна тигля). Сначала вращение ротора осуществляли с низкой скоростью для того, чтобы гомогенизировать расплав. Это занимало 40–50 мин, в зависимости от перегрева расплава. О том, что образец однофазный, можно судить по установившимся значениям вязкости, как показано на рис. 2. Изменение вязкости во времени так же, как

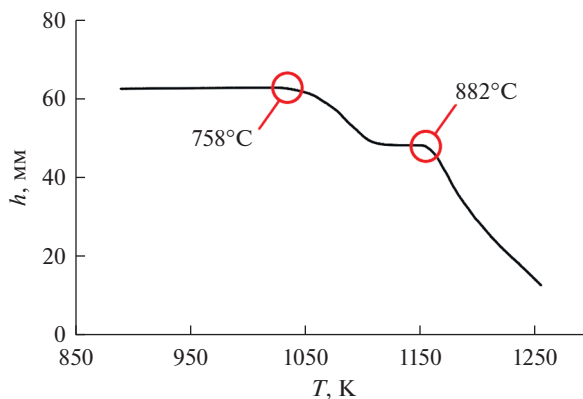


Рис. 1. Изменение положения ротора при плавлении расплава NaF–AlF₃ (KO = 2.1).

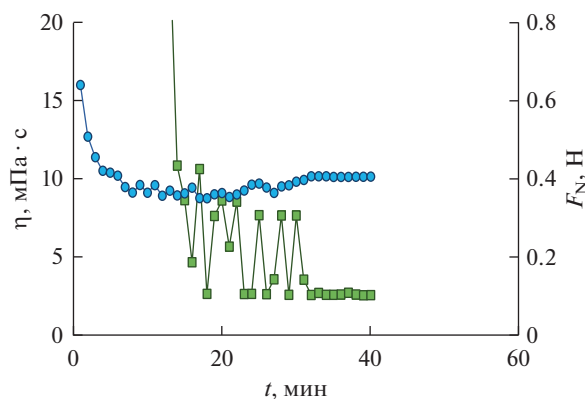


Рис. 2. Изменение вязкости и нормальной силы расплава NaF–AlF₃ (KO = 2.1) во времени.

и нормальной силы происходило в течение 32 мин. После того, как вязкость и нормальная сила стабилизировались, приступали к основным измерениям.

Измерения вязкости проводили либо при постоянной температуре, либо по заданной программе охлаждения расплава в динамическом режиме.

Выбор скорости охлаждения расплава

Скорость охлаждения расплава при измерениях вязкости должна быть невысокая для того, чтобы система оставалась в равновесном состоянии. Однако очень малая скорость охлаждения приводит к значительному увеличению длительности эксперимента, что нежелательно при работе с фторидными расплавами при высоких температурах, так как возможно испарение расплава и взаимодействие с конструкционными материалами прибора.

Температурная зависимость вязкости расплава NaF–AlF₃ (KO = 2.3) при скорости охлаждения 0.5, 2 и 5°C/мин представлена на рис. 3. Скорость сдвига во всех случаях составила 12 с⁻¹. Результаты всех измерений совпадают в пределах 1.5%. Таким обра-

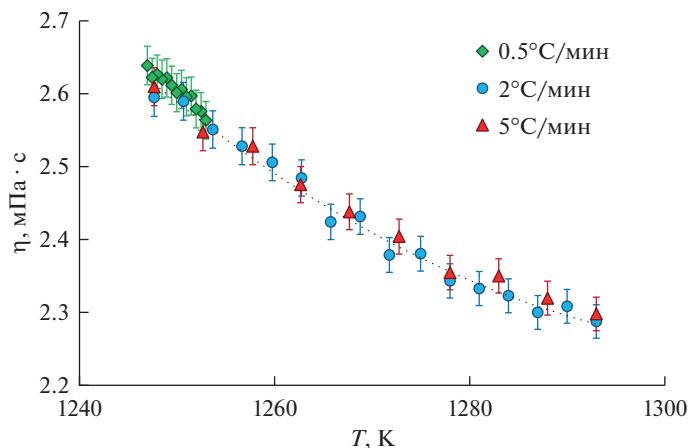


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости расплава NaF–AlF₃ (КО = 2.1) при разной скорости охлаждения (скорость сдвига 11 с⁻¹).

зом, измерения температурной зависимости вязкости расплавленных фторидных солей возможно проводить при скорости охлаждения 2°C/мин, при этом система практически близка к равновесному состоянию.

Выбор параметра “скорость сдвига”

В основе ротационного метода лежит закон Ньютона, который описывает течение идеальной жидкости:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига; η – динамическая вязкость; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

Для получения корректных значений вязкости, необходимо, чтобы в образце установилось ламинарное течение. Характер зависимости вязкости от скорости сдвига определяли по кривым течения и вязкости и выбирали параметр скорости сдвига, при котором расплав ведет себя как Ньютоновская жидкость. Кривые течения, характеризующие соотношение между напряжением сдвига и скоростью сдвига ($\tau = f(\dot{\gamma})$), и кривые вязкости, которые представляют собой зависимость вязкости исследуемого расплава от скорости сдвига ($\eta = f(\dot{\gamma})$) получали при постоянной температуре. Для этого в программе указывают начальные и конечные значения скорости сдвига и времени съемки одной точки: начальные значения 1 с⁻¹ и 60 с и конечные – 100 с⁻¹ и 30 с соответственно. Промежуточные значения выбираются программой автоматически по логарифмическому закону.

Кривые течения и вязкости расплава NaF–AlF₃ с КО = 2.1 при 1273 К приведены на рис. 4.

Область ламинарного движения расплава можно определить как по кривым вязкости, так и по кривым течения. Из рис. 4 следует, что максимальные значения скорости сдвига, при которых происходит переход от ламинарного к турбулентному движению, определенные по кривым вязкости и по кривым течения, хорошо совпадают. Так для расплава NaF–AlF₃ (КО = 2.1) этот переход происходит при скорости сдвига 16 с⁻¹.

Однако по кривым вязкости видно, что при малых скоростях сдвига (ниже 10 с⁻¹) наблюдается большой разброс точек. Это связано с выбранными условиями измере-

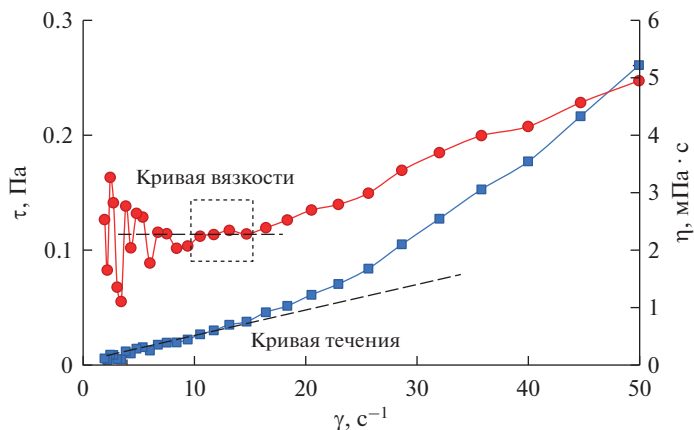


Рис. 4. Кривые вязкости и течения расплава $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 2.1$), $T = 1273$ К.

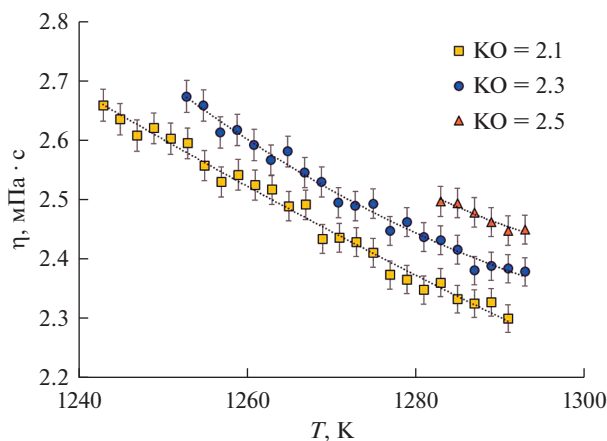


Рис. 5. Вязкость расплавов $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с разным KO .

ний, при которых заданное время измерения не соответствует скорости ламинарного течения расплава [9]. Поэтому измерения вязкости расплавов $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ следует проводить при скоростях сдвига в интервале $10-16 \text{ c}^{-1}$.

ВЯЗКОСТЬ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Вязкость всех криолитовых расплавов измеряли при скорости сдвига 12 c^{-1} . Измерение вязкости натриевого криолита $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} 2.1, 2.3$ и 2.5 проводили в температурном интервале от точки ликвидуса до 1293 K . Температуру ликвидуса всех составов рассчитывали по уравнению, приведенному в работе [10]. Результаты измерений динамической вязкости расплавов натриевого криолита представлены на рис. 5.

Вязкость расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} = 1.5$ измеряли в температурном интервале $830-1040 \text{ K}$. Результаты приведены на рис. 6а и 6б. Кривую на рис. 6а можно условно раз-

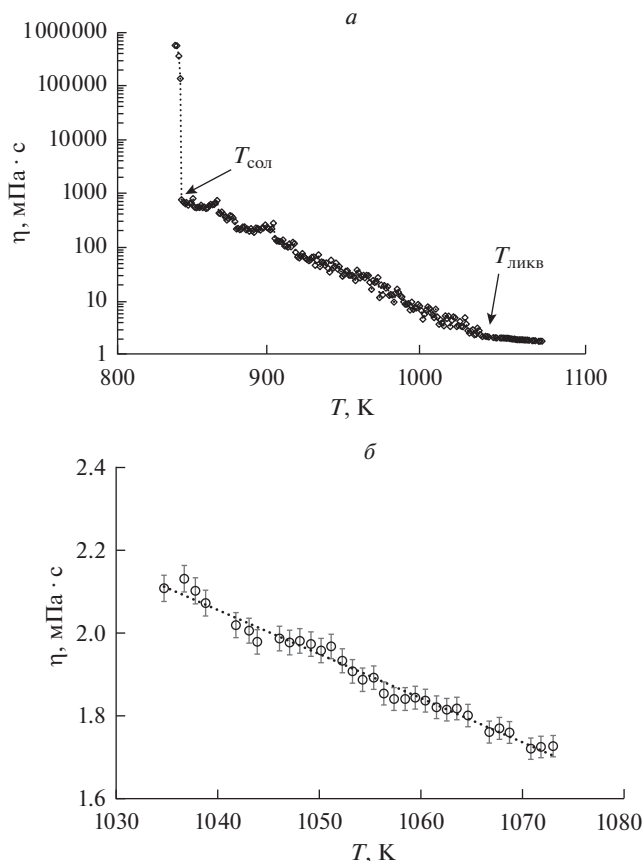


Рис. 6. Вязкость калиевого криолита $\text{KF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 1.5$) в температурном интервале: (а) 830–1070 и (б) 1035–1073 К.

делить на три участка: 1) гомогенный расплав от температуры начала измерений до температуры ликвидуса; 2) двухфазная область, наблюдается флуктуация значений, но общая тенденция — к резкому увеличению вязкости; 3) резкое снижение вязкости вследствие кристаллизации. Температура солидуса, определенная по кривой изменения вязкости, составила 838 К, что хорошо согласуется с известной фазовой диаграммой [11].

Температурная зависимость вязкости расплавов натриевого и калиевого криолитов в координатах $\ln(\eta) = f(1/T)$ описывается линейным уравнением:

$$\ln(\eta) = a + b/T, \quad (2)$$

где a и b — экспериментальные константы; T — температура, К. Уравнения температурной зависимости вязкости криолитовых расплавов приведены в табл. 1.

Полученные величины вязкости расплава $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ на 25% выше значений, приведенных в работе [12], в которой методом осцилляционных колебаний измеряли вязкость расплавов натриевого криолита с различным КО (содержание AlF_3 варьировалось от 5 до 35 мол. %) и температуры. По данным [12] наибольшую вязкость (2.3 мПа·с при 1273 К, имеет расплав $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} = 4$. Авторы отмечают, что при исследовании

Таблица 1. Уравнения температурной зависимости криолитовых расплавов

Состав	$\ln(\eta) = a + b/T$	R^2	Температурный интервал, К	η (1283 К), мПа · с
NaF–AlF ₃ , КО = 2.5	$-2.1991 + 3999.1/T$	0.92	1283–1293	2.50
NaF–AlF ₃ , КО = 2.3	$-2.8832 + 4837.9/T$	0.98	1253–1293	2.43
NaF–AlF ₃ , КО = 2.1	$-2.9745 + 4914.5/T$	0.99	1243–1293	2.35
KF–AlF ₃ , КО = 1.5	$-2.741 + 3581.3/T$	0.95	1033–1073	1.82 ($T = 1073$ К)

расплавов с более низким КО происходило беспорядочные движения маятника, наблюдались очень большие различия между периодической вязкостью и демпфирующей вязкостью, а также невозпроизводимость результатов.

Вязкость натриевого криолита NaF–AlF₃ эвтектического состава (КО = 1.22) измеряли в работе [13] с помощью торсионного вискозиметра. Вязкость определяли по гармонической кривой затухающего колебания цилиндра. Авторы отмечают относительно высокое давление паров AlF₃, вследствие чего состав менялся и, соответственно, значения вязкости изменялись во времени. Было найдено, что вязкость расплава NaF–AlF₃ с КО = 1.22 составляет около 1.06 мПа · с при 1073 К.

Авторы [12, 14, 15] измеряли вязкость расплавов тройной системы NaF–AlF₃–Al₂O₃ в зависимости от КО и концентрации Al₂O₃ осцилляционным методом. В области высоких КО отмечены трудности растворения оксида алюминия. Необходимость перемешивания расплавов послужило причиной увеличения продолжительности экспериментов с целью получения полностью воспроизводимых значений. Измерения вязкости проводились от высокой температуры через каждые 10–20 градусов, снижая температуру до ожидаемой точки ликвидуса. Наблюдалось частое переохлаждение криолит-глиноземных расплавов, что приводило к тому, что измерения некоторых составов проводились в двухфазной области.

Следует отметить, что сравнение результатов по вязкости криолитовых расплавов часто затруднено из-за существенно различающихся составов (разного КО, присутствия добавок оксида алюминия, фторидов кальция и магния).

Разработанная в настоящей работе методика была проверена на расплаве LiF–BeF₂ эвтектического состава в широком температурном интервале, составляющем более 500 градусов. Полученные результаты совпадают с имеющимися в литературе в пределах 7% [18]. Это подтверждает надежность применяемой методики измерения вязкости расплавов фторидных солей ротационным методом с помощью реометра FRS-1600.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика измерения вязкости криолитовых расплавов ротационным методом и измерена вязкость расплавов NaF–AlF₃ и KF–AlF₃. Область ламинарного течения криолитовых расплавов, определенная по кривым вязкости, составила 10–16 с⁻¹.

Температурные зависимости вязкости расплавов NaF–AlF₃ получены при температурах от точки ликвидуса до 1293 К. Вязкость расплавов NaF–AlF₃ с КО 2.1, 2.3, 2.5 составляет 2.35, 2.43 и 2.50 мПа · с соответственно, при 1283 К. Однако, полученные значения вязкости натриевого криолита превышают известные литературные данные примерно на 25%, что можно объяснить методическими трудностями измерения вязкости высокотемпературных жидкостей осцилляционным методом.

Вязкость калиевого криолита KF–AlF₃ с КО = 1.5 измерена в температурном интервале 830–1040 К, в котором система находится не только в расплавленном состоянии,

но и в двухфазной области жидкое–твердое. Показана возможность определения температуры фазовых переходов многокомпонентных систем по температурной зависимости вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. № 107608. P. 1–28.
2. Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979.
3. Мерзляков А.В., Игнатьев В.В., Абалин С.С. Измерение кинематической вязкости расплава молярного состава $73\text{LiF}-27\text{BeF}_2$ и влияние на вязкость добавок трифторида церия и тетрафторида циркония // *Атомная энергия*. 2018. **125**. № 2. С. 86–89.
4. Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П. Обзор современных способов получения лигатур Al–Sc // *Цветные металлы*. 2018. **1**. С. 69–73.
5. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 205–213.
6. Robelin C., Chartrand P. A viscosity model for the $(\text{NaF} + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ electrolyte // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 764–774.
7. Arkhipov P., Tkacheva O. The Electrical conductivity of molten oxide-fluoride cryolite mixtures // *Materials*. 2021. **14**. P. 7419.
8. Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ // *Электрохимия*. 2010. **46**. № 6. С. 672–678.
9. Cohen S.I., Jones T.N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures: AEC research and development report // *Oak Ridge National Laboratory*. 1957. № 2278. P. 53.
10. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry, Karlsruhe: Gebrueder HAAKE. 1994.
11. Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E. Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1996. **27B**. P. 739–745.
12. Chen R., Wu G., Zhang Q. Diagram of the System $\text{KF}-\text{AlF}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. № 12. P. 3196–3198.
13. Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures // *Electrochimica Acta*. 1980. **25**. P. 229–235.
14. Silny A., Chrenkova M., Danek V., Vasiljev R., Nguyen D.K., Thonstad J. Density, viscosity, surface tension, and interfacial tension in the systems $\text{NaF}(\text{KF}) + \text{AlF}_3$ // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. **49**. P. 1542–1545.
15. Hertzberg T., Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures. Selecting and fitting models in a complex system // *Essential Readings in Light Metals*. 2016. **2**. P. 19–24.
16. Votava I., Matiasovsky K. Measurement of viscosity of fused salts. II. Viscosity of molten binary mixtures on the cryolite basis // *Chem. Zvesti*. 1973. **27**. № 5. P. 582–587.
17. Ткачева О.Ю., Руденко А.В., Катаев А.А., Мушников П.Н., Холкина А.С., Зайков Ю.П. Вязкость расплавленных солей на основе системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2022. **28**. № 2. С. 34–42.

METHOD OF ROTATIONAL VISCOMETRY FOR STUDYING THE VISCOSITY OF CRYOLITE MELTS

A. V. Rudenko¹, A. A. Kataev¹, O. Yu. Tkacheva¹

¹*Institute of high temperature electrochemistry, Ural branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

A technique for measuring the viscosity of cryolite melts by rotational method using a high-temperature rheometer FRS-1600 has been developed. The viscosity of molten sodium cryolite $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ with cryolite ratio (CR) of 2.1, 2.3, 2.5 and potassium cryolite $\text{KF}-\text{AlF}_3$ with CR 1.5, which are used in the electrolytic production of aluminum and its alloys in industrial cells and laboratory facilities, was determined. The viscosity dependence on shear rate was found from the flow curves depicting the relationship between the shear stress and the shear rate, and from the viscosity curves, which represent the dependence of viscosity on shear rate, and then the shear rate parameter was chosen at which the melt behaves like a

Newtonian fluid. For cryolite melts the area of laminar flow is in the range of shear rates of $10\text{--}16\text{ s}^{-1}$. The viscosity of sodium cryolite NaF--AlF_3 was measured in the temperature range from the liquidus point to 1293 K at a constant shear rate of 12 s^{-1} . The viscosity of cryolite melts decreases with decreasing CR. At 1283 K , the viscosity of NaF--AlF_3 melts with CR 2.1, 2.3, and 2.5 is 2.35, 2.43, and $2.50\text{ mPa}\cdot\text{s}$, respectively. The obtained values exceed the known literature data by 25%, which can be explained by methodological difficulties in measuring the viscosity of cryolite melts by the oscillation method at temperatures of about 1273 K . The viscosity of potassium cryolite KF--AlF_3 with CR = 1.5 was measured in the temperature range of $830\text{--}1040\text{ K}$. It is $1.82\text{ mPa}\cdot\text{s}$ at 1073 K . The viscosity temperature dependence of both cryolites is described by the linear equation $\ln(\eta) = a + b/T$. The possibility of determining the phase transitions temperature in multicomponent systems from the viscosity temperature dependence is revealed.

Keywords: dynamic viscosity, rotational viscometry, molten salts, sodium cryolite, potassium cryolite

REFERENCES

1. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. № 107608. P. 1–28.
2. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Antonov A.A. Vyazkost' rasplavlennykh galozenidov shchelochnykh metallov i ikh binarnykh smesey [Viscosity of molten alkali metal halides and their binary mixtures]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
3. Merzlyakov A.V., Ignat'yev V.V., Abalin S.S. Izmereniye kinemacheskoy vyazkosti rasplava mol'yarnogo sostava $73\text{LiF--}27\text{BeF}_2$ i vliyaniye na vyazkost' dobavok triflorida tseriya i tetraflorida tsirkoniya [Measurement of the kinematic viscosity of a melt with a molar composition of $73\text{LiF--}27\text{BeF}_2$ and the effect of additives of cerium trifluoride and zirconium tetrafluoride on the viscosity] // *Atomnaya energiya*. 2018. **125**. № 2. P. 86–89. [In Russian].
4. Suzdal'tsev A.V., Nikolayev A.Yu., Zaykov Yu.P. Obzor sovremennykh sposobov polucheniya ligatur Al–Sc [Review of modern methods for obtaining Al–Sc ligatures] // *Tsvetnyye metally*. 2018. **1**. P. 69–73. [In Russian].
5. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 205–213.
6. Robelin C., Chartrand P. A viscosity model for the $(\text{NaF} + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ electrolyte // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 764–774.
7. Arkhipov P., Tkacheva O. The Electrical conductivity of molten oxide-fluoride cryolite mixtures // *Materials*. 2021. **14**. P. 7419.
8. Apisarov A.P., Dedyukhin A.Ye., Red'kin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaykov Yu.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF--NaF--AlF_3 [Physical and chemical properties of molten electrolytes KF--NaF--AlF_3] // *Elektrokhimiya*. 2010. **46**. № 6. P. 672–678. [In Russian].
9. Cohen S.I., Jones T.N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures: AEC research and development report // Oak Ridge National Laboratory. 1957. № 2278. P. 53.
10. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry, Karlsruhe: Gebrueder HAAKE. 1994.
11. Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E. Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1996. **27B**. P. 739–745.
12. Chen R., Wu G., Zhang Q. Diagram of the System KF--AlF_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. № 12. P. 3196–3198.
13. Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures // *Electrochimica Acta*. 1980. **25**. P. 229–235.
14. Silny A., Chrenkova M., Danek V., Vasiljev R., Nguyen D.K., Thonstad J. Density, viscosity, surface tension, and interfacial tension in the systems $\text{NaF(KF)} + \text{AlF}_3$ // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. **49**. P. 1542–1545.
15. Hertzberg T., Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures. Selecting and fitting models in a complex system // *Essential Readings in Light Metals*. 2016. **2**. P. 19–24.
16. Votava I., Matiasovsky K. Measurement of viscosity of fused salts. II. Viscosity of molten binary mixtures on the cryolite basis // *Chem. Zvesti*. 1973. **27**. № 5. P. 582–587.
17. Tkacheva O.Yu., Rudenko A.V., Katayev A.A., Mushnikov P.N., Kholkina A.S., Zaykov Yu.P. Vyazkost' rasplavlennykh soley na osnove sistemy LiF--BeF_2 [Viscosity of molten salts based on the LiF--BeF_2 system] // *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2022. **28**. № 2. P. 34–42. [In Russian].