

УДК 544.654.2

ЭНЕРГИЯ СВЯЗЕЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИСТЕМАХ M–Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K)

© 2019 г. А. С. Воробьев^a, А. В. Суздальцев^{a, *}, А. Е. Галашев^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2018

После доработки 29.07.2018

Принята к публикации 05.08.2018

Методом первопринципной молекулярной динамики, реализованном с помощью программы Siesta, рассчитана энергия связи в комплексных анионах, образованных из компонентов: Al–F, Zr–F, Al–O–F и Zr–O–F, формирование которых связано с растворением оксидов ZrO₂ и Al₂O₃ во фторидных расплавах MF–AlF₃ (где M = Li, Na, K). Определено влияние элементного состава анионов и катиона из второй координационной сферы на энергию связи комплексных анионов. Показано, что среди кислород-содержащих анионов наибольшей стабильностью обладают анионы Al₂O₂F₆²⁻ и Zr₂O₂F₆²⁻. При идентичных условиях, самой низкой энергией, определяющей связи, обладают анионы, образуемые цирконием. Замена катиона во второй координационной сфере в ряду от K к Li приводят к снижению энергии связей в анионах M₂Al₂O₂F₆ и M₂Zr₂O₂F₆.

Ключевые слова: оксидно-фторидный расплав, анионы, цирконий, алюминий, молекулярно-динамическое моделирование, энергия связи, стабильность.

DOI: 10.1134/S0235010619020063

1. ВВЕДЕНИЕ

Мелкозернистая структура получаемого литьем алюминия желательна, т.к. она приводит к улучшению его механических свойств и эксплуатационных характеристик благодаря лучшей гомогенности и пониженной пористости. Измельчение зерна в алюминии и его сплавах обычно осуществляется с помощью добавления металлов-измельчителей зерен. В качестве зерновых измельчителей для алюминия и алюминиевых сплавов используются переходные металлы, такие как Ti, Sc, Zr, V, Cr и др. [1–3]. В частности уже очень незначительные добавки циркония в алюминий (не более 0.28 мас. %) дают очень мелкое, близкое по размерам зерно. Цирконий может быть введен в расплавленный алюминий перед литьем путем добавления солей циркония (K₂ZrF₆, NaZrF₄) в покровный солевой флюс [4, 5]. Однако использование такого химиката приводит к непредсказуемым и пагубным последствиям, таким как выделение в атмосферу газообразных фторидных составляющих (AlF₃, ZrF₄).

Более перспективными представляются способы получения сплавов и лигатур Al–Zr с использованием оксида ZrO₂. В частности известны исследования процесса алюминотермического восстановления ZrO₂ в системах: CaO–CaF₂ при 1600°C [6, 7]; KClO₃–S или NaNO₃–S при 1725°C [8]; KF–AlF₃ при 750–800°C [9, 10]. Благодаря высокому выходу циркония (до 99.5%), низкой температуре и возможности организации непрерывного получения сплавов и лигатур Al–Zr с содержанием циркония до 15 мас. % наиболее энергоэффективным представляется восстановление оксида ZrO₂ алюми-

ем в условиях электролиза в оксидно-фторидных расплавах на основе систем KF–AlF₃ и NaF–AlF₃ с добавками оксидов Al₂O₃ и ZrO₂ [11–14]. Однако кинетика восстановления и параметры синтеза во многом зависят от состава комплексных соединений циркония, образующихся при растворении ZrO₂ в оксидно-фторидном расплаве.

Поиски альтернативных способов электролитического получения алюминия привели к необходимости исследования стабильности оксихлорида алюминия и оксида алюминия [15], а также анализу роли аниона фтора в условной растворимости оксида алюминия в хлоридных расплавах [16]. Также появилась идея возможного электровыделения алюминия из хлоридно-фторидно-оксидных расплавах [17]. Все эти исследования страдают от недостатка информации о структурах появляющихся ионных комплексов.

Методы моделирования выглядят очень перспективным инструментом для получения структурных и энергетических свойств, а также информации о вибрациях в комплексных анионах. Использование программного обеспечения для выполнения вычислений по теории функционала плотности (DFT) позволяет прямо учитывать обменные и корреляционные эффекты, при этом на два порядка снижая объем вычислений по сравнению с методом Хартри–Фока. Причем, пользуясь методом DFT можно выполнять все геометрические оптимизации без какой-либо фиксированной симметрии. Проведение оптимизации геометрии анионов показало, что атом алюминия всегда пятикратно скоординирован, т.е. находится в окружении четырех атомов фтора и одного атома кислорода [17].

Чтобы сравнить все энергии всех комплексов, мы предпочтительно рассчитать приходящие им энергии связи. На основании таких расчетов можно сравнивать относительную стабильность комплексов непосредственно. В работах [17, 18] всесторонне рассмотрены комплексные соединения алюминия, благодаря чему, имеется возможность верифицировать полученные в настоящей работе данные.

Цель настоящей работы – выявление наиболее стабильных комплексных соединений в расплавленных системах M–Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K) путем расчета энергии связи и сравнение полученных данных с энергиями связи комплексных соединений алюминия.

В последнее время при помощи модельных расчетов решается значительное число научно-технических вопросов о влиянии того или иного фактора на процессы при электролитическом получении алюминия [19–21]. Следовательно, помимо расширения представлений о комплексообразовании в расплавах KF–AlF₃, NaF–AlF₃ и LiF–AlF₃ с добавками оксидов Al₂O₃ и ZrO₂ полученные в работе данные могут быть использованы при моделировании процессов, протекающих в расплаве и на электродах в традиционном криолит-глиноземном расплаве с добавками (примесями) LiF, KF, ZrO₂.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Наиболее эффективным подходом к расчету энергии связи, а также динамики решетки кристаллов является метод функционала плотности, предложенный в работах Кона, Хоэнберга и Шэма [22, 23]. Суть данного метода определяется следующей теоремой: энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов в поле атомных ядер является однозначным функционалом распределения электронной плотности $\rho(r)$ (функционал Кона–Шэма). При варьировании $\rho(r)$ этот функционал достигает своего экстремума (минимума), равного энергии основного состояния системы, на правильном распределении электронной плотности. Это положение можно записать в виде следующего условия:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (1)$$

Для вычисления полной энергии системы необходимо определить набор волновых функций $\Psi_i(\mathbf{r})$, которые минимизируют функционал Кона–Шэма. Они определяются из условия (1). Обменно-корреляционный потенциал $V_{XC}(\mathbf{r})$ можно определить через функциональную производную:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial [\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{XC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$; $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}$ – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью ρ , приходящаяся на один электрон.

В итоге мы имеем приближение локальной плотности, в котором плотность обменно-корреляционной энергии в точке \mathbf{r} равна плотности обменно-корреляционной энергии в однородном электронном газе с той же плотностью $\rho(r)$.

Более точным приближением для обменно-корреляционной энергии является обобщенное градиентное приближение (GGA). В этом случае обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})\nabla\rho(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r}. \quad (3)$$

Для расчета электронных свойств твердых тел часто используется конкретная форма приближения GGA, предложенная Perdew и др. в работе [24]. Мы использовали стандартную процедуру разложения орбиталей по базису, в качестве которого были выбраны плоские волны. В этом случае волновые функции могут быть записаны в виде разложения:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_G C_{i,k+G} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (4)$$

В результате уравнения Кона–Шэма принимают вид системы линейных алгебраических уравнений, определяющих коэффициенты $C_{i,k+G}$:

$$\sum_G \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{GG'} + V_{\text{ion}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,k+G'} = \varepsilon_i C_{i,k+G}, \quad (5)$$

где V_{ion} – статический электрон-ионный потенциал, V_H – потенциал Хартри для электронов, ε_i – собственное значение уравнения Кона–Шэма [23]. Данная система уравнений представляет собой стандартную задачу линейной алгебры на нахождение собственных значений.

Расчеты были выполнены с использованием программного пакета Siesta. Геометрическая оптимизация была проведена с использованием GGA в форме Perdew-Burke-Ernzerhof, методом диагонализации без закрепления координат. Для всех расчетов был использован трехэкспоненциальный базис и поляризационные функции. В обратном пространственном разложении плотности заряда использовалось обрезание по сетке равное 300 Ry. Критерий сходимости по энергии цикла самосогласованного поля (SCF) был выбран равным 10^{-3} эВ. Энергии связи были рассчитаны по формуле:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{OMF}} - N_M E_M - N_F E_F - N_O E_O, \quad (6)$$

где E_{OMF} , E_M , E_F и E_O – полная энергия комплекса, единичного атома металла (Al^{3+} , Zr^{4+}), фтора (F^-) и кислорода (O^{2-}), соответственно; N_M , N_F , N_O – количество атомов металла, фтора и кислорода в системе соответственно.

Таблица 1

Энергии связи для различных Al- и Zr-содержащих комплексов в эВ,
где x – количество атомов фтора в комплексе

Комплекс	x								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AlF_x^{z-}	–	–	–65.0	–69.5	–69.6	–63.0	–	–	–
ZrF_x^{z-}	–	–	–	–92.0	–98.6	–97.5	–	–	–
$AlOF_x^{z-}$	–73.9	–80.0	–79.7	–72.4	–	–	–	–	–
$ZrOF_x^{z-}$	–89.8	–103.1	–109.1	–107.7	–	–	–	–	–
$Al_2OF_x^{z-}$	–	–	–	–142.7	–149.1	–151.0	–146.7	–138.4	–
$Zr_2OF_x^{z-}$	–	–	–	–173.3	–189.9	–202.2	–207.6	–209.3	–206.3
$Al_2O_2F_x^{z-}$	–	–153.4	–158.4	–158.6	–156.2	–150.8	–	–	–
$Zr_2O_2F_x^{z-}$	–	–183.8	–199.5	–209.5	–219.2	–220.1	–216.5	–	–
$AlZrOF_x^{z-}$	–	–	–	–160.1	–172.5	–179.1	–180.4	–176.3	–171.1
$AlZrO_2F_x^{z-}$	–	–170.9	–181.5	–186.4	–190.7	–186.2	–177.3	–	–

Все полученные энергии связи для комплексов, образуемых катионами Al и Zr, представлены в табл. 1. Там же приведены значения энергии связей для гипотетических комплексов, образуемых одновременно Zr и Al.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Энергия связи в комплексах AlF_x^{z-} и ZrF_y^{z-} . Энергия связи эквивалентна энергии, необходимой для разборки всей системы на отдельные части. Связанная в комплекс система обычно имеет более низкую потенциальную энергию, чем сумма ее составляющих частей. Другими словами, с помощью этой энергии части системы удерживаются вместе. Часто это означает, что энергия выделяется при создании связанного состояния. Соединение устойчиво, если суммарная потенциальная энергия его частей отрицательна. Именно такого определения энергии связи (см. выражение (6)) мы будем придерживаться в этой работе.

На рис. 1 представлены полученные зависимости энергий связи для комплексов AlF_x^{z-} и ZrF_x^{z-} . Также приведено значение для энергии связи комплекса AlF_4^- , полученное в работе [17]. Незначительное отклонение в значениях E_{bind} , вызвано использованием в настоящей работе иного программного комплекса и отличного от применяемого в работе [17] обменно-корреляционного потенциала.

На основе зависимостей показанных на рис. 1 можно сделать следующие выводы. Во-первых, наиболее стабильными из всех приведенных комплексов алюминия являются AlF_4^- (–69.51 эВ) и AlF_5^{2-} (–69.56 эВ), что согласуется с данными полученными Робертом и др. [18]. Результат, полученный в работе [18] свидетельствует в пользу того, что расплавленные смеси MF–AlF₃ (где M = Li, Na, K) состоят в основном из ком-

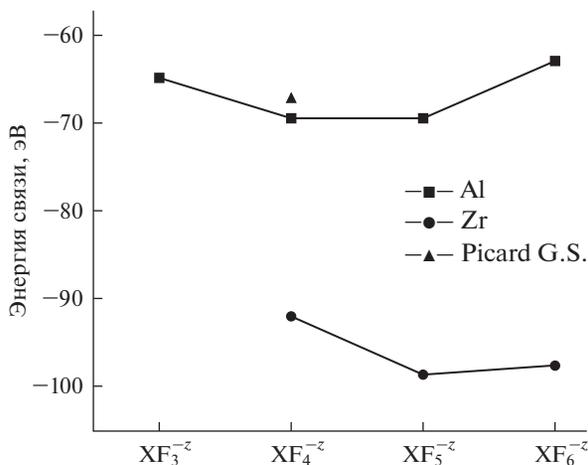


Рис. 1. Рассчитанные энергии связи комплексных анионов AlF_x (■) и ZrF_x (●). Данные для AlF_x сопоставлены с результатами работы [17] (▲).

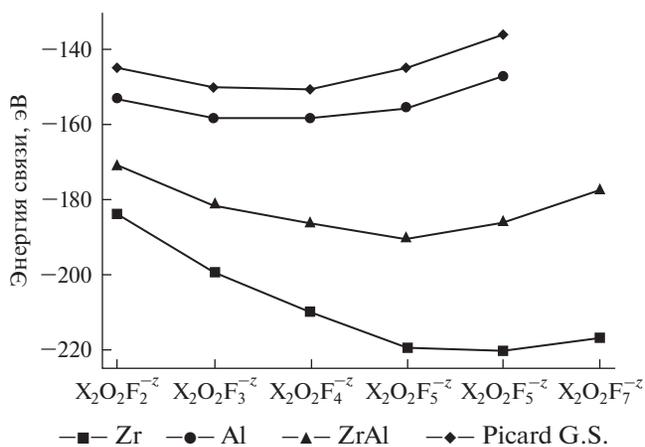


Рис. 2. Энергия связи комплексов $\text{X}_2\text{O}_2\text{F}_y^{z-}$, где $\text{X}_2 = \text{Zr}_2$ (●), Al_2 (■) или ZrAl (▲).

плексов AlF_4^- , AlF_5^{2-} . Во-вторых, комплексы циркония обладают более прочной связью (более отрицательной энергией связи) по сравнению с аналогичными алюминиевыми комплексами. В-третьих, самой прочной связью (и самой низкой энергией, характеризующей связью) обладает комплекс ZrF_5^- (-98.57 эВ).

3.2. Энергия связи комплексов $\text{X}_2\text{O}_2\text{F}_y^{z-}$. На рис. 2 представлены величины энергии связи комплексов $\text{X}_2\text{O}_2\text{F}_y^{z-}$, где X_2 – комплексообразователь (Zr_2 , Al_2 , ZrAl), y – количество атомов фтора. Полученные энергии связи алюминиевых комплексов $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_y^{z-}$

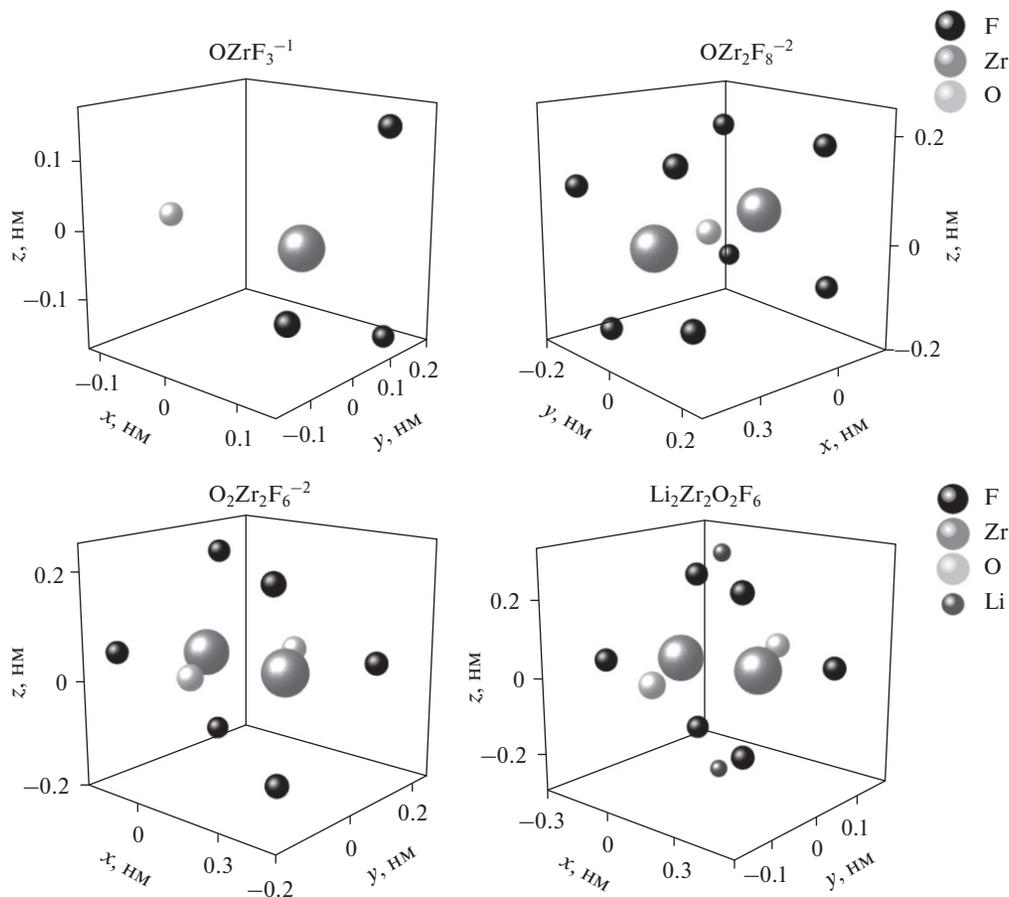


Рис. 3. 3D структура некоторых комплексных анионов.

имеют более низкие значения (на 5–7%), чем значения энергии связи соответствующих комплексов, определенные в работе [17]. Однако местоположение минимума энергии связи и общий вид зависимости для данного комплексного соединения совпадают с аналогичными характеристиками, приведенными в работе [17].

Из полученных на рис. 2 зависимостей можно сделать следующие выводы. Во-первых, самой прочной связью (–220.14 эВ) обладает комплексный анион $\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$. Во-вторых, сравнение энергии связи комплексных соединений $\text{X}_2\text{O}_2\text{F}_y^{z-}$, где $\text{X}_2 = \text{Al}_2, \text{Zr}_2, \text{ZrAl}$ при равных y показывает, что связи становятся слабее (абсолютное значение энергии связи увеличивается) при переходе от соединений циркония к смешанным алюминиево-циркониевым соединениям, и, далее, к алюминиевым комплексным соединениям. Как видно из табл. 1, это соотношение справедливо для всех рассмотренных случаев. В-третьих, для всех рассмотренных групп комплексов обнаружены минимумы энергии связи в области значений $y = 4 \dots 6$.

3.3. Структура наиболее стабильных комплексов. На рис. 3 приведены 3D структуры четырех комплексных соединений циркония: ZrOF_3^- , $\text{Zr}_2\text{OF}_8^{2-}$, $\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$ и $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6$. Данные соединения являются наиболее стабильными соединениями своей группы и

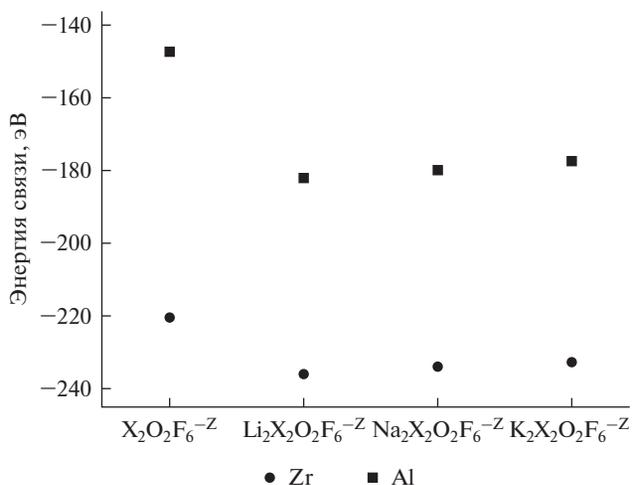


Рис. 4. Энергия связи комплексов $M_2Al_2O_2F_6$ и $M_2Zr_2O_2F_6$, где $M = K, Na, Li$, а $X = Zr$ (●) или Al (■), рассчитанная с учетом геометрических соседей из второй координационной сферы.

имеют самую низкую энергию связи, что видно из табл. 1. Рассчитанные длины связи для этих соединений, представленные в табл. 2. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: 1) каждое из рассматриваемых соединений обладает ярко выраженной симметрией; 2) центром всех соединений являются ионы Zr^{4+} ; 3) длины связей $Zr-F$ и $Zr-O$ во всех рассмотренных соединениях имеют достаточно близкое значение.

3.4. Влияние второй координационной сферы. Рисунок 4 отражает влияние второй координационной сферы (химического потенциала катиона в системе) на энергию связи в системах $M_2Al_2O_2F_6$ и $M_2Zr_2O_2F_6$, где $M = K, Na, Li$. Как видно из этого рисунка внедрение атомов M приводит к уменьшению энергии связи. Данный факт объясняется изменением геометрической структуры данных комплексных соединений (см. рис. 2), которое можно видеть на примере соединения $Li_2Zr_2O_2F_6$. Гипотетическое объединение щелочного металла и соединения $Zr_2O_2F_6^{2-}$ заметно снижает энергию связи комплекса. Наиболее сильное снижение энергии связи происходит при внедрении в комплекс атомов Li .

Таблица 2

Длина связи для комплексов $ZrOF_3^{-1}$, $Zr_2OF_8^{-2}$, $Zr_2O_2F_6^{-2}$ и $Zr_2Li_2O_2F_6$ в ангстремах

	Zr-Zr	Zr-F	Zr-O	F-F	F-O	O-O	F-Li
$ZrOF_3^{-}$	—	2.07	1.88	2.88	3.09	—	—
$Zr_2OF_8^{2-}$	—	2.02	1.99	2.73	3.13	—	—
$Zr_2O_2F_6^{2-}$	3.10	2.03	1.97	2.87	2.94	2.65	—
$Li_2Zr_2O_2F_6$	3.07	1.98	1.92	2.93	2.84	2.676	1.80

На основе данных, отображаемых на рис. 4, можно сделать следующие выводы. Во-первых, сохраняется соотношение между энергиями связи для циркония и алюминия: циркониевые комплексы также обладают более низкой энергией связи, чем аналогичные алюминиевые соединения. Во-вторых, каждый добавочный катион вносит свое изменение в энергию связи: самая низкая энергия связи оказывается у Li, а наиболее высокая – у K. В-третьих, наибольшей стабильностью обладают литий-содержащие комплексы, имеющие энергию связи -182.153 эВ для алюминиевого соединения ($\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6$) и -235.705 эВ для циркониевого соединения ($\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6$).

4. ВЫВОДЫ

Настоящее исследование позволяет расширить представления о процессах комплексообразования в расплавах на основе систем $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ZrO}_2$, используемых для получения сплавов и лигатур Al–Zr. Полученные результаты могут быть кратко обобщены в следующем виде:

– наименьшей энергией связи, без учета влияния второй координационной сферы, из всех рассмотренных комплексных соединений циркония обладает соединение $\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$;

– комплексные соединения циркония обладают наибольшей стабильностью в сравнении с аналогичными комплексными соединениями алюминия–циркония и алюминия;

– в соединении с двумя комплексообразователями Al и Zr энергия связи меньше аналогичных алюминиевых комплексов;

– добавление катионов Li^+ , Na^+ или K^+ в соединение $\text{X}_2\text{O}_2\text{F}_6^{z-}$, где $\text{X}_2 = \text{Al}_2, \text{Zr}_2$, приводит к увеличению стабильности системы, как для циркониевых, так и для алюминиевых комплексов, наиболее низкую энергию связи имеют комплексы, включающие Li, а наиболее высокой энергией связи обладают комплексы, содержащие K;

– во всех группах систем имеются комплексы, обладающие самой низкой энергией связи, отражаемой минимумом на соответствующей энергетической зависимости;

– наибольшую прочность связи среди представленных в данной работе комплексов показывает соединение $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6$ (-235.705 эВ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (соглашение № 14.607.21.0146), уникальный идентификатор проекта RFMEFI60716X0146.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородов Д. В., Попов Д. А., Трапезников А. В. Способы получения лигатуры Al–Zr (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 2–11.

2. Knippling K. E., Seidman D. N., Dunand D. C. Ambient- and high-temperature mechanical properties of isochronally aged Al–0.06Sc, Al–0.06Zr and Al–0.06Sc–0.06Zr (at %) alloys // Acta Materialia. 2011. 59. P. 943–954.

3. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия. 1988. 784 с.

4. Яценко С. П., Овсянников Б. В., Ардашев М. А., Сабирзянов А. Н. Цементационное получение "мастер-сплава" из фторидно-хлоридных расплавов // Расплавы. 2006. № 5. С. 29–36.

5. Напалков В. И., Махов С. В. Легирование и модифицирование магния и алюминия // М.: МИСИС. 2002. 376 с.

6. Красиков С. А., Агафонов С. Н., Ченцов В. П., Жилина Е. М. Влияние фазообразования на характер межфазных взаимодействий при алюмотермическом восстановлении циркония из его диоксида // Расплавы. 2015. № 2. С. 60–64.

7. Агафонов С. Н., Красиков С. А., Пономаренко А. А., Овчинникова Л. А. Фазообразование при алюмотермическом восстановлении ZrO_2 // Неорганические материалы. 2012. 48. С. 927–934.

8. Juneja J. M. Preparation of aluminium-zirconium master alloys // *Indian J. Engineering & Materials Sciences*. 2002. **9**. P. 187–190.
9. Першин П. С., Филатов А. А., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Алюмотермическое получение сплавов Al–Zr в расплаве KF–AlF₃ // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 413–421.
10. Pershin P. S., Kataev A. A., Filatov A. A., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Synthesis of Al–Zr alloys via ZrO₂ aluminium-thermal reduction in KF–AlF₃-based melts // *Metalurgical and Materials Transactions B*. 2017. **48**. P. 1962–1969.
11. Филатов А. А., Першин П. С., Николаев А. Ю., Суздальцев А. В. Получение сплавов и лигатур Al–Zr при электролизе расплавов KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ // *Цветные металлы*. 2017. № 11. С. 27–31.
12. Kubinakova E., Danielik V., Hives J. Advanced technology for Al–Zr alloy synthesis: Electrochemical investigation of suitable low-melting electrolytes // *J. Alloys and Compounds*. 2018. **738**. P. 151–157.
13. Суздальцев А. В., Филатов А. А., Николаев А. Ю., Панкратов А. А., Молчанова Н. Г., Зайков Ю. П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 5–13.
14. Filatov A. A., Pershin P. S., Suzdaltsev A. V., Nikolaev A. Yu., Zaikov Yu. P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melts // *J. Electrochemical Society*. 2018. **165**. № 2. P. E28–E34.
15. Picard G. S., Seon F., Tremillon B. Oxoacidity reactions in molten lithium chloride + potassium chloride eutectic (at 470°C): potentiometric study of the equilibria of exchange of oxide ion between aluminum(III) systems and carbonate and water systems // *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1979. **102**. № 1. P. 65–75.
16. Picard G. S., Seon F., Tremillon B., Bertaud Y. Effect of the addition of fluoride on the conditional solubility of alumina in lithium chloride–potassium chloride eutectic melt // *Electrochim. Acta*. 1980. **25**. P. 1453–1462.
17. Picard G. S., Bouyer F. C., Leroy M., Bertaud Y., Bouvet S. Structures of oxyfluoroaluminates in molten cryolite–alumina mixtures investigated by DFT-based calculations // *J. Molecular Structure (Theochem)*. 1996. **368**. P. 67–80.
18. Robert E., Olsen J. E., Danek V., Tixhon E., Ostvold T., Gilbert B. Structure and thermodynamics of alkali fluoride–aluminum fluoride–alumina melts. Vapor pressure, solubility, and Raman spectroscopic studies // *J. Phys. Chem. B*. 1997. **101**. P. 9447–9456.
19. Thorne R. J., Sommerseth C., Ratvik A. P., Rorvik S., Sandnes E., Lossius L. P., Ling H., Svensson A. M. Correlation between coke type, microstructure and anodic reaction overpotential in aluminium electrolysis // *J. Electrochemical Society*. 2015. **162**. № 12. P. E296–E306.
20. Galashev A. Y., Rakhmanova O. R. Computer modeling of oxygen migration accompanying aluminum production // *Letters on materials*. 2017. **7**. № 4. P. 373–379.
21. Galashev A. Y., Rakhmanova O. R. Computer study of oxygen release from Al melts // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2017. **26**. 025003.
22. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review B*. 1964. **136**. P. 864–871.
23. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review A*. 1965. **140**. P. 1133–1138.
24. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. **77**. P. 3865–3868.

Bond Energies in the Molten M–Al–Zr–O–F Systems (M = Li, Na, K)

A. S. Vorobiov¹, A. V. Suzdaltsev¹, A. E. Galashev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 20, Yekaterinburg, 620990 Russian Federation*

The bond energies in complex anions formed from the components Al–F, Zr–F, Al–OF, and Zr–OF were calculated in Siesta program using first-principle molecular dynamics. These anions are formed at the dissolution of ZrO₂ and Al₂O₃ oxides in fluoride MF–AlF₃

melts (where M = Li, Na, K). An influence of anions composition as well as the cation nature in the second coordination sphere on the bond energies in the anions was determined. It was shown that the $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$ and $\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$ anions are most stable among analyzed oxygen-containing anions. At the same time anions formed by zirconium have the lowest bond energies. Replacement of the cation in the second coordination sphere of the $\text{M}_2\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6$ and $\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_6$ anions in the range from K to Li leads to a decrease in the bond energy.

Keywords: oxide-fluoride melt, anions, zirconium, aluminum, molecular dynamics simulation, bond energy, stability

REFERENCES

1. Ogorodov D.V., Popov D.A., Trapeznikov A.V. Methods of preparing aluminum-zirconium master alloy (review) [*Sposoby polucheniya ligatury Al–Zr (obzor)*]. 2015. № 11. P. 2–11. [In Rus.].
2. Knipling K.E., Seidman D.N., Dunand D.C. Ambient- and high-temperature mechanical properties of isochronally aged Al–0.06Sc, Al–0.06Zr and Al–0.06Sc–0.06Zr (at. %) alloys // *Acta Materialia*. 2011. **59**. P. 943–954.
3. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Theory and practice of ferroalloys production [*Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov*]. M.: Metallurgia. 1988. 784 p. [In Rus.].
4. Yatsenko S.P., Ovshannikov B.V., Ardashev M.A., Sabirzyanov A.N. Precipitated receipt of "master-alloy" from fluoride-chloride melts [*Tsementatsionnoye polucheniye "master-splava" iz floridno-khloridnykh rasplavov*] // *Rasplavy*. 2006. № 5. P. 29–36. [In Rus.].
5. Napalkov V.I., Makhov S.V. Alloying and modifying of aluminium and magnesium [*Legirovaniye i modifitsirovaniye magniya i alyuminiya*]. Moscow: MISiS. 2002. 376 p. [In Rus.].
6. Krasikov S.A., Agafonov S.N., Chentsov V.P., Zhilina E.M. The effect of phase formation on the character of inter-phase interaction at aluminothermal reduction of zirconium from its dioxide [*Vliyaniye fazoobrazovaniya na kharakter mezhfaznykh vzaimodeystviy pri alyumotermicheskom vosstanovlenii tsirkoniya iz yego dioksida*] // *Rasplavy*. 2015. № 2. P. 60–64. [In Rus.].
7. Agafonov S.N., Krasikov S.A., Ponomarenko A.A., Ovchinnikova L.A. Phase relations in the aluminothermal reduction of ZrO_2 [*Fazoobrazovaniye pri alyumotermicheskom vosstanovlenii ZrO_2*] // *Inorganic Materials*. 2012. **48**. P. 927–934. [In Rus.].
8. Juneja J.M. Preparation of aluminium-zirconium master alloys // *Indian J. Engineering & Materials Sciences*. 2002. **9**. P. 187–190.
9. Pershin P.S., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Aluminum-thermal receiving of Al–Zr alloys in KF– AlF_3 melt [*Alyumotermicheskoye polucheniye splavov Al–Zr v rasplave KF– AlF_3*] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 413–21. [In Rus.].
10. Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr alloys via ZrO_2 aluminium-thermal reduction in KF– AlF_3 -based melts // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017. **48**. P. 1962–1969.
11. Filatov A.A., Pershin P.S., Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V. Synthesis of Al–Zr alloys and master-alloys during the electrolysis of KF–NaF– AlF_3 – ZrO_2 melts [*Polucheniye splavov i ligatur Al–Zr pri elektrolize rasplavov KF–NaF– AlF_3 – ZrO_2*] // *Tsvetnye metally*. 2017. № 11. P. 27–31. [In Rus.].
12. Kubinakova E., Danielik V., Hives J. Advanced technology for Al–Zr alloy synthesis: Electrochemical investigation of suitable low-melting electrolytes // *J. Alloys and Compounds*. 2018. **738**. P. 151–157.
13. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. V. **2018**. № 2. P. 133–138.
14. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of KF–NaF– AlF_3 – ZrO_2 melts // *J. Electrochemical Society*. 2018. **165**. № 2. P. E28–E34.
15. Picard G.S., Seon F., Tremillon B. Oxoacidity reactions in molten lithium chloride + potassium chloride eutectic (at 470°C): potentiometric study of the equilibria of exchange of oxide ion between aluminum(III) systems and carbonate and water systems // *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1979. **102**. № 1. P. 65–75.

16. Picard G.S., Seon F., Tremillon B., Bertaud Y. Effect of the addition of fluoride on the conditional solubility of alumina in lithium chloride–potassium chloride eutectic melt // *Electrochim. Acta*. 1980. **25**. P. 1453–1462.
17. Picard G.S., Bouyer F.C., Leroy M., Bertaud Y., Bouvet S. Structures of oxyfluoroaluminates in molten cryolite–alumina mixtures investigated by DFT-based calculations // *J. Molecular Structure (Theochem)*. 1996. **368**. P. 67–80.
18. Robert E., Olsen J. E., Danek V., Tikhon E., Ostvold T., Gilbert B.. Structure and thermodynamics of alkali fluoride–aluminum fluoride–alumina melts. Vapor pressure, solubility, and Raman spectroscopic studies // *J. Phys. Chem. B*. 1997. **101**. P. 9447–9456.
19. Thorne R.J., Sommerseth C., Ratvik A.P., Rorvik S., Sandnes E., Lossius L.P., Ling H., Svensson A.M. Correlation between coke type, microstructure and anodic reaction overpotential in aluminum electrolysis // *J. Electrochemical Society*. 2015. **162**. № 12. P. E296–E306.
20. Galashev A.Y., Rakhmanova O.R. Computer modeling of oxygen migration accompanying aluminum production // *Letters on materials*. 2017. **7**. № 4. P. 373–379.
21. Galashev A.Y., Rakhmanova O.R. Computer study of oxygen release from Al melts // *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2017. **26**. 025003.
22. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review B*. 1964. **136**. P. 864–871.
23. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review A*. 1965. **140**. P. 1133–1138.
24. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. **77**. P. 3865–3868.