

Povzetek

S pomočjo izračunov na osnovi teorije gostotnega funkcionala (DFT) smo proučili oksidacijo aluminijevih površin in njihove interakcije z inhibitorji korozije. V najzgodnejši stopnji oksidacije, disociativni kemisorpciji kisika, smo identificirali presenetljive privlačne interakcije med negativno nabitimi adsorbiranimi atomi. Pojasnili smo, da so te interakcije posledica kombinacije preprostih elektrostatskih in geometrijskih vplivov in da obstaja kritična višina adsorbiranega atoma nad površino kovine, pod katero med njimi prevladajo privlačne lateralne interakcije in nad katero so te interakcije odbojne. Ta model velja splošno, če ima vez med adsorbiranim atomom in kovino zadosten ionski značaj in je adsorbiran atom dovolj majhen, da se veže dovolj blizu površini, pod kritično višino. Oksidacija aluminija se nadaljuje z migracijo aluminijevih ionov skozi adsorbiran sloj kisikovih atomov, proces se zaključí s tvorbo stabilnega ultratankega filma. Disociacija vode na takšnem filmu je termodinamsko ugodna in popolnoma hidroksilirana površina je najstabilnejša, tudi kadar so prisotni le sledovi vode.

Nadalje smo proučili interakcije modelne molekule silanola, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$, in njenih oligomerov s pridobljenim modelom oksidirane površine aluminija. Silanoli reagirajo s temi površinami preko kondenzacijskega mehanizma, kjer molekula reagira s površinsko hidroksilno skupino, pri čemer se tvori močna SiO-Al vez in molekula vode. Tvorba ene takšne vezi je eksotermna za vse preučevane silanole, medtem ko je tvorba druge takšne vezi eksotermna le za trimer in eksergona za dimer in trimer. Iz tega sledi, da je mogoča le ena močna SiO-Al vez na monomerno enoto v siloksanskem filmu. Zelo verjetno je tudi, da nekatere enote delujejo kot molekularski distančniki za zmanjšanje napetosti v strukturi. V zadnjem delu smo strukturo korozijskega inhibitorja razdelili na dva ključna gradnika, reaktivno glavo in verigo. Proučili smo kondenzacijsko vezavo petih reaktivnih glav in ugotovili, da sta najbolj eksotermni vezavi fosfonske in silanolske skupine, manj eksotermna je vezava karboksilne skupine, medtem ko sta vezavi tiolne in imidazolne skupine endotermni. Rezultati torej nakazujejo, da se zadnji dve preučevani skupini ne "obdržita" na oksidirani aluminijevi površini. Proučili smo tudi vpliv verige in ugotovili, da se kohezija v adsorbiranem sloju poveča z nagibom verige. Povečan nagib vodi tudi do večje učinkovite pokritosti, kar drugim zvrstem prepreči dostop do substrata.

Ključne besede: aluminij, DFT, silanol, inhibicija korozije