

پیش‌بینی عملکرد انفجاری نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی واکنشی

اسماعیل ایومن^{*۱}

۱- دکتری، فناوری نانو، دانشگاه سمنان، سمنان، esmaeilayoman@alum.semnan.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۳۱، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۳/۰۷/۲۹، پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۲۴)

چکیده: نانوترمیت‌ها به دلیل سرعت واکنش سریع، راندمان آزادسازی انرژی و عملکرد انفجاری به بسیار بالا، موضوع امیدوارکننده‌ای در صنعت هستند. اکسیدهای تک‌فلزی به‌عنوان اکسیدان‌های نانوترمیت به‌طور گسترده‌ای بررسی شدند، اما این مواد با اجزای اسیدی پیش‌رانه‌های جامد سازگاری کمی دارند که این موضوع نیاز به جایگزین‌های بهتر را آشکار می‌کند. در مقایسه با اکسیدهای تک‌فلزی، اکسیدهای فلزی کامپوزیتی دارای خواص منحصر به فرد خاصی شامل ساختارهای فضایی ویژه، مقاومت در مقابل محیط اسیدی و بازی، نقص شبکه فراوان، عملکرد کاتالیزوری فوق‌العاده و آزادسازی گرمای بالا در واکنش ترمیتی هستند که این ویژگی‌ها ممکن است اثرات قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد احتراقی مواد نانوکامپوزیت‌های پراثری داشته باشند. هدف اصلی در این پژوهش، بررسی اثرات نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ برای اولین بار بر خواص ترکیب هگزژون (RDX) است. بنابراین، در این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تأثیر نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ بر خواص انفجاری ترکیب RDX به‌عنوان یکی از رایج‌ترین مواد پراثری، بر اساس میدان نیروی واکنشی، بررسی شده است. نتایج نشان دادند که حضور نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ به‌طور قابل ملاحظه‌ای انرژی فعال‌سازی، فشار انفجار و سرعت انفجار ترکیب RDX را کاهش می‌دهد، زیرا نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ به تشکیل کمتر محصولات گازی، منجر می‌شود. با این وجود، دمای انفجار نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ نسبت به ترکیب RDX خالص به دلیل آزادسازی انرژی بالا هنگام تشکیل محصولات نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ ، بالاتر است. پارامترهای انرژی فعال‌سازی، فشار انفجار، دمای انفجار و سرعت انفجار به‌دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای ترکیب RDX خالص از مقادیر 100.76 kJ/mol ، 28.94 GPa ، 2723.62 K و 756.16 m/s به ترتیب برای نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ به مقادیر 65.50 kJ/mol ، 27.14 GPa ، 7389.74 m/s و 3138.51 K تغییر می‌کنند.

کلیدواژگان: نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ ، نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ ، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، انرژی فعال‌سازی و چپمن-ژوگت.

مقدمه

مواد پراثری (EMها) مواد خاصی هستند که با واکنش‌های شیمیایی گرم‌زای سریع، مقدار زیادی انرژی آزاد می‌کنند [۱]. اختلاط EMها با نانوترمیت‌ها یک روش عملی برای افزایش عملکرد آنها است [۲-۴]. نانوترمیت‌ها که مخلوط‌های ناهمگن سوخت‌های نانوفلزی (نظیر Al [۵] و Mg [۶، ۷]) و نانواکسیدهای فلزی (نظیر Fe_2O_3 [۸، ۹]، CuO [۴، ۱۰] و MoO_3 [۱۱]) هستند، در معرض گرما مشتعل شده و طی واکنش‌های اکسایش-کاهش خواص ویژه‌ای شامل احتراق سریع‌تر را نسبت به

1. Energetic materials

ترمیت‌های پیشین نشان می‌دهند. اکسیدهای تک‌فلزی نظیر Fe_2O_3 و CuO به‌عنوان اکسیدان‌های نانوترمیت به‌طور گسترده بررسی شدند، اما این مواد با اجزای اسیدی پیش‌رانه‌های جامد سازگاری ندارند که این موضوع نیاز به جایگزین‌های بهتر را آشکار می‌کند. در مقایسه با اکسیدهای تک‌فلزی، اکسیدهای فلزی کامپوزیتی دارای خواص منحصربه‌فرد خاصی شامل ساختارهای فضایی ویژه، مقاومت در مقابل محیط اسیدی و بازی، نقص شبکه فراوان، عملکرد کاتالیزوری فوق‌العاده و آزادسازی گرمای بالا در واکنش ترمیتی هستند که ممکن است این ویژگی‌ها اثرات قابل‌ملاحظه‌ای را بر عملکرد مواد نانوکامپوزیت‌های پرانرژی داشته باشند [۱۲-۱۵].

در میان اکسیدهای فلزی کامپوزیتی مختلف، نانوذرات اسپینل $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ خواص مغناطیسی و هدایت الکتریکی قابل‌ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد [۱۶]. فریت‌های اسپینل با فرمول شیمیایی عمومی $ABFe_2O_4$ که در آن جایگاه A متعلق به فلز دو ظرفیتی، یعنی Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} و غیره و همچنین B متعلق به Li^{+1} و Co^{2+} است؛ فاز مکعبی با جایگاه A دارای ساختار چهاروجهی و جایگاه B دارای ساختار هشت‌وجهی، همچنین قسمت بینابینی است [۱۷]. جایگاه A به‌طور کلی دو ظرفیتی است اما اگر یون سه ظرفیتی با بار مثبت بالاتر جایگزین آن شود. با توجه به حالت بینابینی، خواص شیمیایی، فیزیکی، الکتریکی نوری و مغناطیسی آن‌ها برای کاربردهای مختلف مطالعه شدند [۱۸-۲۰]. فریت دارای فلز Co به‌دلیل پایداری شیمیایی بالاتر مورد توجه ویژه است [۲۱، ۲۲]. به همین دلیل ترکیب $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ نیز به دلیل وجود فلز Co می‌تواند در واکنش ترمیتی در تماس با فلز Al عملکرد مناسبی را داشته باشد.

مواد منفجره اولیه نظیر ترکیب آزید سرب به محرک‌های خارجی نظیر ضربه، اصطکاک و الکتریسیته ساکن حساس هستند و با توجه به آزادسازی مقادیر بالایی از یون سرب در محیط زیست می‌توانند به انسان و محیط زیست، آسیب جبران‌ناپذیری را وارد کنند [۱۱]. تحقیقات نشان دادند که نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوترمیت‌های مختلف و مواد منفجره ثانویه نظیر هگزورژن (RDX) را می‌توان به عنوان مواد منفجره اولیه ایمن و سبز استفاده نمود [۱۱، ۲۳]. تاکنون، نانوکامپوزیت‌های مختلفی نظیر $RDX+Al+Fe_2O_3$ [۲]، $CL-20+Al+CuO/MoO_3$ [۳]، $RDX+Al+MoO_3$ [۱۱] و غیره تهیه و مورد ارزیابی قرار گرفتند. با این وجود، تأثیر نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ بر خواص ترکیب RDX بررسی نشده است. بنابراین، هیچ درک روشنی در مورد تأثیر نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ بر خواص ترکیب RDX وجود ندارد.

بر اساس ماهیت و خواص ویژه نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ و تماس اجزای آن با ترکیب RDX، ممکن است که تفاوت‌های زیادی در خواص انفجاری بین ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ وجود داشته باشد. بنابراین، در این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی (ReaxFF-MD) توسط نرم‌افزار لمپس^۳ تأثیر نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ بر انرژی فعال‌سازی (E_a^{\ddagger}) و پارامترهای حالت چپمن-ژوگت (CJ) ترکیب RDX بررسی می‌شود. نتایج نشان دادند که در مقایسه با ترکیب RDX خالص، پارامتر E_a ترکیب RDX به‌دلیل فعالیت کاتالیزوری نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ کاهش می‌یابد. علاوه بر این، فشار انفجار (P_{CJ}) و سرعت انفجار (D_{CJ}) نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ به‌دلیل تشکیل محصولات گازی کمتر، کاهش می‌یابند و در مقابل دمای انفجار (T_{CJ}) به‌دلیل وجود نانوترمیت $Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ افزایش پیدا می‌کند.

1. Hexanitrohexaazaisowurtzitane
2. Reactive force field-Molecular Dynamics
3. Lammmps
4. Activation energy
5. Chapman-Jouguet
6. Detonation pressure
7. Detonation velocity
8. Detonation temperature

روش شبیه‌سازی MD

در شبیه‌سازی‌های MD، ابتدا ساختارهای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ برای پایدارسازی ساختارها بهینه‌سازی شدند. سطح انرژی پتانسیل ساختارهای مدنظر با فرایند کمینه‌سازی انرژی با استفاده از الگوریتم افت مداوم (CG) به حداقل مقدار ممکن رسید که در آن مقادیر حداقل تحمل انرژی و تیرانس هم‌گرایی نیرو به ترتیب 0.0001 kcal/mol/Å و 0.0001 kcal/mol) بودند [۲۴]. این روش به بهینه‌سازی هندسه نمونه‌های مبتنی بر اتم منجر می‌شود. سپس هنگرد ایزوله یا میکروکنونیکال (NVE، شرایط انرژی، حجم و تعداد ذرات ثابت) برای کاهش تنش بین‌اتمی بر ساختارها اعمال شد. برای انجام آن، تغییر جابه‌جایی تدریجی هر اتم به مقدار 10^{-5} nm در هر مرحله زمانی برای ایجاد ثبات فیزیکی محدود شده بود. پس از آن، شبیه‌سازی MD به مدت ۱۰ ns با هنگرد کنونیکال (NVT، شرایط دما، حجم و تعداد ذرات ثابت) ادامه یافت. در این مرحله دمای اولیه نمونه‌ها در مقدار ۷ K تنظیم شد. بنابراین از هنگرد هم‌دما-هم‌فشار (NPT، شرایط دما، فشار و تعداد ذرات ثابت) برای متعادل کردن ساختارها در دمای ۷ K و فشار ۱ atm به مدت ۵ ns استفاده شد. متعاقباً، هنگرد NPT پس از هم‌گرایی دما به مقدار هدف در سیستم‌های اتمی مدل‌سازی شده، به هنگرد NVT تبدیل شد. در این مرحله دمای نمونه‌ها به ۳۰۰ K افزایش یافت و در نهایت، در این وضعیت، با شبیه‌سازی MD انجام شده به مدت ۵ ns فاز تعادلی سیستم‌ها حاصل شد. بنابراین، کل زمان انجام فرایند متعادل کردن سیستم‌ها ۲۰ بود و گام زمانی ۰.۱ fs انتخاب شده بود. این مقدار گام زمانی برای دستیابی به دقت محاسباتی بالا، در این پژوهش انتخاب شده بود.

در این پژوهش، شبیه‌سازی اتمی برای مطالعه رفتار ترمودینامیکی ریزساختارهای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ توسط نسخه ۲۰۲۰ نرم‌افزار لمپس انجام شد [۲۵]. میدان نیروی عمومی (UFF) و ReaxFF برای تعریف برهمکنش‌های اتمی در نمونه‌های طراحی شده استفاده شدند. پارامترهای ثابت مربوط به این میدان نیروها، مانند ثوابت فاصله، انرژی و غیره در مراجع [۲۶، ۲۷] ارائه شدند. مقدار شعاع قطع برهمکنش‌های غیرپیوندی در تمام محاسبات در مقدار ۱۲ Å تنظیم شده بود. همچنین اندازه سوپرسل نمونه‌ها برابر $88/31 \text{ \AA}^3 \times 95/56 \times 99/00$ بود. شرایط مرزی متناوب در این مدل‌ها در تمام شبیه‌سازی‌های MD در نظر گرفته شده بود. از نظر ساختاری، مولکول RDX خالص با در نظر گرفتن سلول واحد ارتورومبیک حاوی ۴۲ اتم با پارامترهای سلول واحد $a = 12/63 \text{ \AA}$ ، $b = 9/56 \text{ \AA}$ و $c = 11/00 \text{ \AA}$ و همچنین $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ساخته شده بود. برای نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ نانوذرات Al با قطر ۲۴ Å و نانوذرات $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ با قطر ۱۴ Å در مرکز سوپرسل قرار گرفته بودند.

در این پژوهش، همان‌طور که در مراجع [۲۸، ۲۹] توضیح داده شده است، پارامترهای سینتیکی، تحولات اتمی، رابطه بین فشار-زمان و انرژی پتانسیل مطالعه شده است. پس از تعیین فاز تعادلی، هنگرد NVT در پنج دمای بالای مختلف (۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰ و ۳۵۰۰ K) انجام شد. پارامترهای CJ، شامل P_{CJ} و T_{CJ} و D_{CJ} ، با استفاده از روش بیان شده در مرجع [۲۹]، محاسبه شدند. حالت CJ دقیقاً خواص انفجاری مواد منفجره ثانویه را توصیف می‌کند. در این وضعیت، محصولات واکنش در ناحیه واکنش به تعادل شیمیایی می‌رسند. بنابراین، می‌توان تابع H_g را به صورت معادله (۱) بیان کرد:

$$H = e - e_0 - 1/2 (p + p_0)(v_0 - v) \quad (1)$$

در این پژوهش، پارامترهای H ، e ، p و v به ترتیب بیانگر هوگونیوت، انرژی داخلی ویژه، فشار و حجم ویژه برای ماده منفجره تحت شوک قرار گرفته هستند. همچنین، پارامترهای e_0 ، p_0 و v_0 به ترتیب بیانگر انرژی داخلی ویژه، فشار و حجم ویژه برای ماده منفجره تحت شوک قرار نگرفته هستند. شبیه‌سازی MD برای ترکیب RDX خالص در دماهای ۲۴۰۰، ۲۵۰۰، ۲۶۰۰، ۲۷۲۵ و ۳۰۰۰ K و برای نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ در دماهای ۲۹۵۰، ۲۹۷۵، ۳۰۵۰، ۳۱۶۰ و ۳۴۰۰ K برای تعیین منحنی‌های تابع H_g برای محصولات انفجار انجام شده است. برای هر دمای مشخص، یک‌دسته از مقادیر تابع H_g با تغییر چگالی

1. Gnjugate Gradient
2. Universal Force Field

(حجم) نمونه، مشتمل بر حالت‌های $H < 0$ و $H > 0$ تخمین زده شدند. مجموعه‌ای از پارامترهای (T, v, p) در حالت $H = 0$ برای تعیین حالت‌های تابع H_g مربوط به مادهٔ محترق یا منفجر نشده و نمونهٔ کاملاً محترق یا منفجر شده استفاده شده است. سپس رابطه بین H و نسبت تراکم حجمی (V/V_0) با استفاده از تابع اسپلاین برای یافتن مقدار V/V_0 که در آن مقدار $H = 0$ را حاصل می‌کند، برازش می‌شود. محل برخورد بین V/V_0 که مقدار H را در دماهای مشخصه حاصل می‌کند و محور $H = 0$ ، مقدار دقیق V/V_0 را برای منحنی تابع H_g کاملاً محترق یا منفجر شده ارائه می‌کند. بنابراین، پنج نقطه در هر دما بررسی می‌شوند و مقدار V/V_0 برای H نزدیک به صفر اندازه‌گیری می‌شود. نقطه CJ نقطه مماس بین خط رایلی با منحنی H_g کاملاً محترق شده است. سپس، منحنی فشار یا دما برحسب V/V_0 با چند جمله‌ای درجه دوم برازش می‌شود که تغییر فشار یا دما را به‌عنوان تابعی از تراکم حجمی نشان می‌دهد. چند جمله‌ای درجه دوم استخراج شده دارای دو ریشه است که ریشه کوچک‌تر از مقدار یک آن دقیقاً مقدار P_{CJ} را نشان می‌دهد. خط رایلی دقیقاً بر همین نقطه مماس می‌شود. منحنی H_g با یک چند جمله‌ای درجه دوم نشان داده می‌شود (معادله (۲))، درحالی‌که خط رایلی با خطی توصیف می‌شود (معادله (۳)):

$$P = a_0 + a_1n + a_2n^2 \quad (2)$$

$$P = an + b \quad (3)$$

جایی که a_0, a_1, a_2, a و b ثوابت معادلات (۲) و (۳) و $n = V/V_0$. همچنین، خط رایلی را می‌توان به‌صورت معادله (۴) بیان کرد:

$$P = an - a \quad (4)$$

برای خط رایلی که خطی مماس بر منحنی فشار برحسب V/V_0 است، رابطه (۵) حاصل می‌شود:

$$a = a_1 + 2a_2n \quad (5)$$

متغیرهای P و a را می‌توان از رابطه (۳) با استفاده از روابط (۴) و (۵) برای به‌دست‌آوردن V/V_0 در نقطهٔ CJ حذف کرد و رابطه (۶) را حاصل کرد:

$$n_{CJ} = 1 - \sqrt{1 + \frac{a_1 + a_0}{a_2}} \quad (6)$$

از مقادیر P_{CJ} و n_{CJ} محاسبه شده، مقدار D_{CJ} را با استفاده از معادله (۷) که از روابط هوگونیوت گرفته شده است، می‌توان محاسبه کرد [۳۰]:

$$D_{CJ} = \sqrt{\frac{P_{CJ} - P_0}{\rho_0(1 - n_{CJ})}} \quad (7)$$

جایی که در این معادله $P_0 = 1 \text{ atm}$ و پارامتر چگالی اولیه (ρ_0) نمونه‌ها است. در این پژوهش، ابتدا تراکم‌سازی مدل‌ها توسط هنگرد NVT در نرم‌افزار لمپس انجام شد. در این مرحله، نسبت میرایی دما به‌طور چشمگیری بر پارامترهای خروجی ترمودینامیکی مؤثر است. بنابراین، مقادیر H_g به‌عنوان تابعی از V/V_0 در پنج دمای بالای مختلف بیان شده برای هر نمونه محاسبه می‌شود. این دماها برای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX + Al + Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ به‌دلیل تفاوت در نمونه‌ها متفاوت هستند. در مرحله بعد، رابطه بین H_g و V/V_0 برای به‌دست‌آوردن مقدار V/V_0 که حالت $H = 0$ را حاصل می‌کند، برازش می‌گردد. در این مرحله از هنگرد NVE برای تعریف شرایط استفاده می‌شود.

نتایج و بحث

در این پژوهش دو مدل یعنی ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX + Al + Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ ساخته شدند، همان‌گونه که در شکل (الف و ب) نمایش داده شدند. اولین مدل از ترکیب RDX خالص ساخته شده است (شکل (الف)). دومین مدل حاوی

1. Spline
2. Rayleigh

ترکیب RDX خالص اصلاح شده با نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ است (شکل ۱(b)). شکل ۱(a-b) تغییرات مدل ها را نشان می دهد. این تغییرات شامل ذوب و پراکنده شدن ذرات تشکیل دهنده مدل های طی زمان است، وقتی که به این مدل ها طی مدت زمان های مختلف تحت دمای ثابت 1500 K گرما داده می شود. نانوذرات $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ استفاده شده به دلیل نقطه ذوب بالای خود، یکپارچگی ساختاری خود را حفظ می کنند و تنها چند کلاستر از آن ها پراکنده می شوند. با این وجود، پراکندگی نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با مقدار S_a بالا تحت واکنش های بسیار سریع با مقدار E_a پایین در مدل نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، مراحل اولیه احتراق مولکول های RDX توسط این نانوترمیت تسریع می شود. علاوه بر این، در زمان های 30 و 40 ps ، اتم های Al به سرعت در مولکول های RDX نفوذ می کنند و مراحل نهایی احتراق مولکول های RDX را تسریع می کنند.

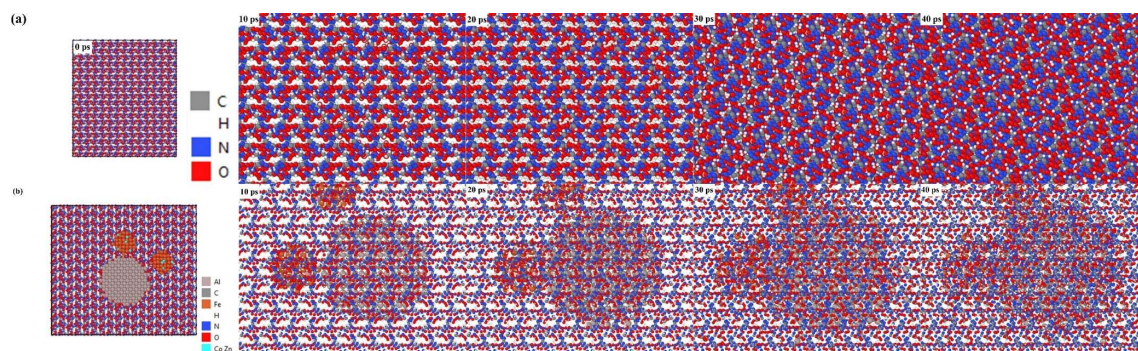


Figure 1- Representative snapshots at 1500 K of the pure RDX and RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite in 0, 10, 20, 30, and 40 ps, respectively

شکل ۱- (a-b) به ترتیب تصاویر مدل های ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در 1500 K در زمان های 0 ، 10 ، 20 ، 30 و 40 ps

همان گونه که در مرجع [۲۸] شرح داده شده است، برای تخمین پارامتر E_a احتراق ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ می تواند واکنش را مرتبه اول فرض کرد. شکل ۲(a) نتایج شبیه سازی MD ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را در پنج دمای مختلف نشان می دهد. پارامتر E_a برای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ترتیب برابر $100/76$ و $65/50\text{ kJ/mol}$ است (جدول ۱). بنابراین، زمانی که نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ترکیب RDX اضافه شود، پارامتر E_a به میزان قابل توجهی $35/26\%$ کاهش یافته است. مقدار پارامتر E_a برای ترکیب RDX خالص با برخی از پژوهش ها مطابقت خوبی دارد [۲۸، ۳۱]. نتایج تجربی و شبیه سازی نشان می دهند که مقادیر پارامتر E_a برای احتراق ترکیب RDX خالص در محدوده $422-93/5\text{ kJ/mol}$ است. این نتایج نشان می دهند که پژوهش حاضر مقدار پارامتر E_a را برای ترکیب RDX خالص در مقایسه با مقدار این پارامتر حاصل از شبیه سازی ارائه شده در مرجع [۲۸] بالاتر نشان می دهد و همچنین این پژوهش مقدار پارامتر E_a را در مقایسه با نتایج شبیه سازی مرجع [۳۲] و نتایج تجربی مراجع [۳۱، ۳۳-۳۷] کمتر نشان می دهد. این نتایج می توانند ناشی از روش های مختلف محاسبه پارامتر E_a و شرایط متفاوت واکنش در روش های تجربی و شبیه سازی باشند. در این پژوهش، از روش همدمایی و واکنش مرتبه اول برای محاسبه مقدار پارامتر E_a در حالت شبیه سازی استفاده شده است، در حالی که در حالت تجربی پارامتر E_a معمولاً با استفاده از روش غیرهمدمایی محاسبه می شود. علاوه بر این، شرایط حالت تجربی به علت شرایط مختلفی شامل دماهای پایین، نقاط داغ، مورفولوژی، سرعت گرمادهی، اندازه ذرات، خلوص و چگالی بسیار پیچیده است. با این وجود، روش شبیه سازی MD مبتنی بر دماهای بالاتر، نانوذرات کوچک تر و ساختارهای همگن تر است [۲۸، ۳۲].

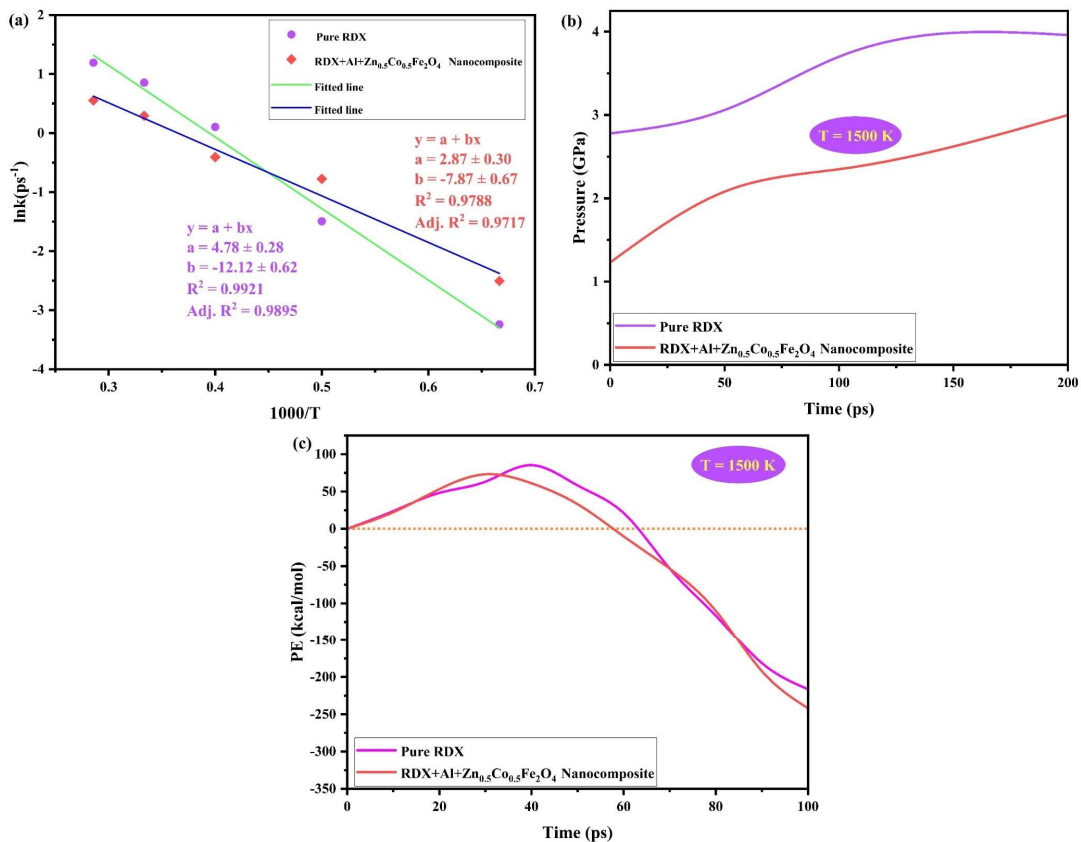


Figure 2- (a) Arrhenius plots of the thermal decomposition for the samples and (b-c) Time evolution of the pressure and potential energy for the samples, respectively.

شکل ۲- (الف) منحنی‌های آرنیوس تجزیه گرمایی نمونه‌ها و (ب-ج) تکامل فشار و انرژی پتانسیل طی زمان در دمای 1500 K .

شکل ۲(ب) تکامل فشار طی زمان را در دمای 1500 K برای هر دو مدل نشان می‌دهد. از این شکل مشخص است که نانوکامپوزیت $\text{RDX} + \text{Al} + \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ دارای فشار کم‌تر و نرخ افزایش فشار بیشتری نسبت به ترکیب خالص RDX است. میزان گونه‌های گازی ترکیب خالص RDX و نانوکامپوزیت $\text{RDX} + \text{Al} + \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ که توسط فرایندهای احتراق و انفجار ایجاد می‌شوند، بسیار مهم است؛ زیرا بر عملکرد نمونه‌ها تأثیر مستقیم می‌گذارد. این نتیجه نشان می‌دهد که در حضور نانوترمیت $\text{Al} + \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ واکنش‌های سطحی افزایش و مقدار محصولات گازی کاهش پیدا می‌کنند. علاوه بر این، شکل ۲(ج) تکامل پارامتر انرژی پتانسیل (PE) برای ترکیب خالص RDX و نانوکامپوزیت $\text{RDX} + \text{Al} + \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را به‌عنوان تابعی از زمان در دمای 1500 K نشان می‌دهد. پارامتر PE برای هر دو مدل، ابتدا به دلیل سد انرژی (E_{b1}) افزایش و سپس به علت انجام فرایند گرمازا به شدت کاهش یافته است (جدول ۱). همان‌گونه که در شکل ۲(ج) نشان داده شده است، نانوکامپوزیت $\text{RDX} + \text{Al} + \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به ترکیب خالص RDX دارای سد انرژی کم‌تر برای شروع فرایند است. پارامتر PE نهایی نانوکامپوزیت $\text{RDX} + \text{Al} + \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نیز در مقایسه با ترکیب خالص کاهش یافته است. این نتایج نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت $\text{RDX} + \text{Al} + \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ گرمای بسیار بیشتری را نسبت به ترکیب خالص آزاد می‌کند.

برای مشخص کردن منحنی‌های H_g ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ ، پنج منحنی ایزوترم در دماهای مختلف، همان‌طور که در شکل ۳ (a و b) نشان داده شده است، ترسیم شدند. برای یافتن مقادیر V/V_0 در پنج نقطه، نقاط تقاطع بین تابع H_g و محور $H_g = 0$ (خط نقطه‌چین) تعیین شدند. مقادیر V/V_0 تعیین شده در پنج نقطه، مقدار محور X پنج نقطه را در منحنی‌های شکل ۳ (c-f) نشان می‌دهند. منحنی H_g مربوط به نمونه‌های کاملاً محترق شده، باتوجه به نمودار تغییر فشار یا دما به‌عنوان تابعی از V/V_0 حاصل شده است، همان‌گونه که در شکل ۳ (c و e) برای ترکیب RDX خالص و شکل ۳ (d و f) برای نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ نشان داده شده است. محل نقطه مماس بین خط رابلی و منحنی H_g کاملاً محترق یا منفجر شده، نقطه CJ را نشان می‌دهد که با نقاط سبز در شکل ۳ (c و d) برای P_{CJ} و شکل ۳ (e و f) برای T_{CJ} نشان داده شدند. بنابراین، در نقاط CJ مقدار V/V_0 برای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ به ترتیب برابر 0.73 و 0.72 است.

جدول ۱- پارامترهای مهم ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ مختلف حاصل از شبیه‌سازی MD.

Table 1- The important parameters of the pure RDX and $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanocomposite obtained from MD simulation.

Parameter	Sample		Change%
	RDX	$RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanocomposite	
ρ_0 (g/cm ³)	1.861	1.791	
E_a (kJ/mol)	100.76	65.50	-34.99
E_{b1} (kcal/mol)	85.33	73.15	-14.27
Final of the PE (kcal/mol)	-216.33	-241.96	-11.84
P_{CJ} (GPa)	28.94	27.14	-6.22
T_{CJ} (K)	2723.62	3138.51	+15.23
D_{CJ} (m/s)	7560.16	7389.74	-2.25

برای اعتبارسنجی فرایند محاسبات، مقادیر پارامترهای حالت CJ حاصل از شبیه‌سازی MD با نتایج تجربی و شبیه‌سازی برای ترکیب RDX خالص مقایسه شدند. مقدار پارامتر P_{CJ} پیش‌بینی شده برای ترکیب RDX خالص با $\rho_0 = 1/861$ g/cm³ از شبیه‌سازی MD برابر $28/94$ GPa است، درحالی‌که این مقدار حدود $1/11$ نسبت به شبیه‌سازی MD برای ترکیب RDX خالص با $\rho_0 = 1/76$ g/cm³ بیشتر است و حدود $12/30$ نسبت به مقدار تجربی برای ترکیب RDX خالص با $\rho_0 = 1/836$ g/cm³ [۳۸] کم‌تر است. همچنین، مقدار D_{CJ} محاسبه شده بر اساس معادله (۷) توسط شبیه‌سازی MD برای ترکیب RDX خالص با $\rho_0 = 1/861$ g/cm³ برابر $7560/16$ m/s است (جدول ۱) که حدود $9/33$ و $8/98$ کم‌تر از مقادیر حاصل شده برای RDX خالص با چگالی به ترتیب $1/76$ و $1/836$ g/cm³ است [۳۹، ۳۸، ۳۰].

در این پژوهش، پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} پیش‌بینی شده برای ترکیب RDX خالص از شبیه‌سازی MD و داده‌های تجربی مرجع [۳۸] مطابقت نسبتاً خوبی را نشان می‌دهند؛ اگرچه مقادیر تجربی پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} کمی بالاتر از پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} محاسبه شده است. این تفاوت می‌تواند به علت انجام واکنش‌های حالت تجربی در مدت زمان میکروثانیه باشد؛ درحالی‌که این مدت زمان امکان تشکیل گازهای اضافی را فراهم می‌کند. با این وجود، مقیاس زمانی برای حالت شبیه‌سازی MD پیکوثانیه است که این مدت زمان کوتاه می‌تواند به کاهش تشکیل گازها و در نتیجه کاهش مقادیر پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} منجر شود. علاوه بر این، مقدار پارامتر T_{CJ} برای ترکیب RDX خالص برابر $2723/62$ K با شبیه‌سازی MD حاصل شده است که این مقدار حدود $0/87$ بیشتر از مقدار شبیه‌سازی MD مرجع [۳۰] برای ترکیب RDX خالص است. بنابراین، نتایج این پژوهش مطابق خوبی با مرجع [۳۰] دارد. خلاصه نتایج حاصل از شبیه‌سازی MD در جدول ۱ ارائه شدند.

هیچ داده دقیقی برای نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ در مراجع وجود ندارد؛ بنابراین نتایج حاصل از این نانوکامپوزیت را نمی‌توان با دیگر مراجع مقایسه کرد. پارامتر P_{CJ} برای نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ برابر $27/14$ GPa است، درحالی‌که این مقدار حدود $6/22$ کم‌تر از ترکیب RDX خالص ($28/94$ GPa) است (جدول ۱). این کاهش در پارامتر P_{CJ} به دلیل ناتوانی نانوکامپوزیت $RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ در تولید محصولات گازی است؛ زیرا در این نانوکامپوزیت

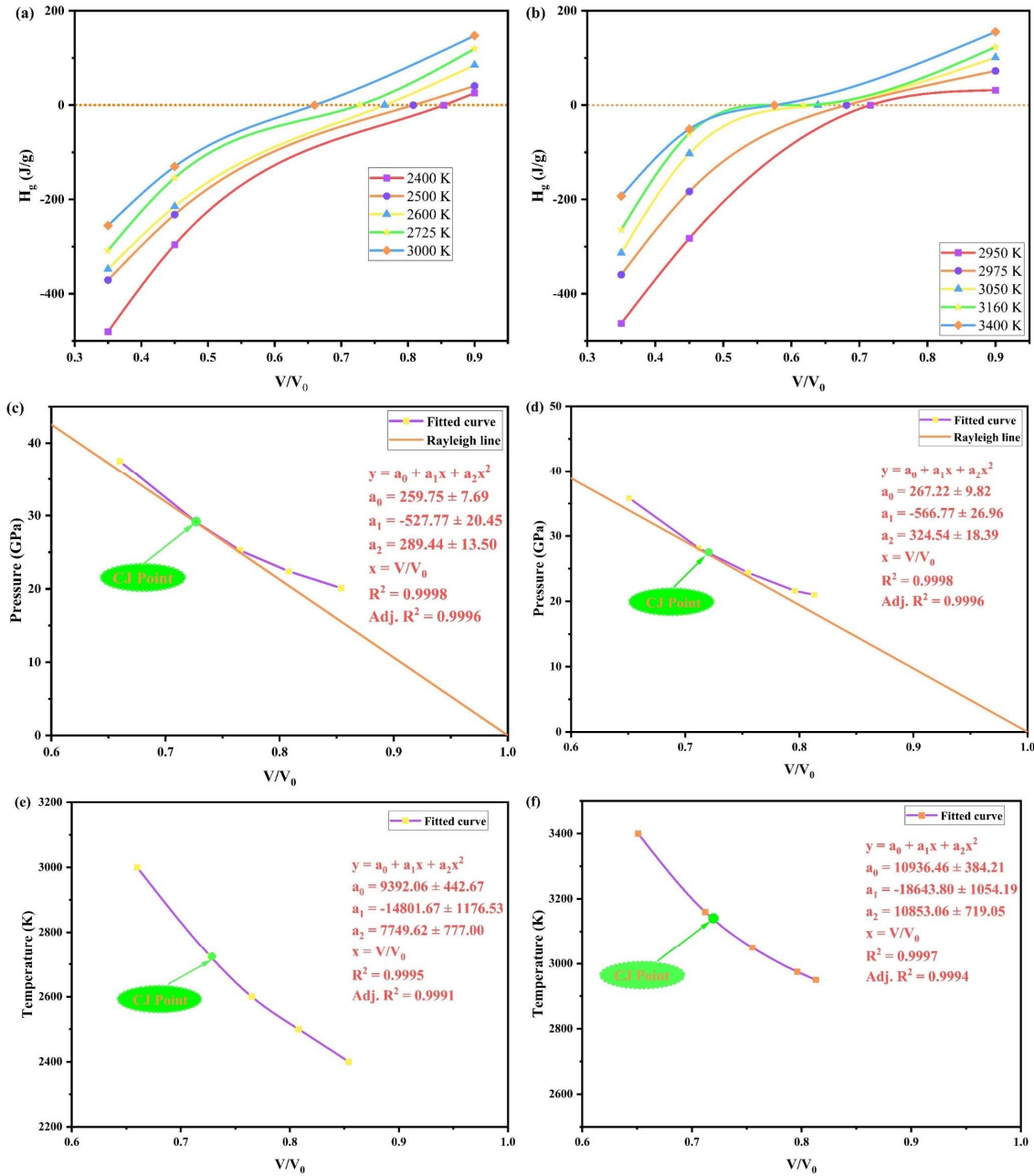


Figure 3- (a-b) The relationship between of the H_g and V/V_0 at five various temperatures, (c-d) the H_g curve showing the fully detonated states, and the P_{CJ} points (the green dot), and (e-f) the H_g curve showing the fully detonated states, and the T_{CJ} points (the green dot) for the pure RDX and RDX+Al+Zn_{0.5}C_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite, respectively.

شکل ۳- (الف و ب) ارتباط بین تابع H_g و V/V_0 در پنج دمای مختلف، (ج و د) منحنی H_g برای حالت‌های کاملاً منفجرشده و نقطه P_{CJ} (نقطه سبز) و (ه و و) منحنی H_g برای حالت‌های کاملاً منفجرشده و نقطه T_{CJ} (نقطه سبز) به ترتیب برای ترکیب خالص و

نانوکامپوزیت RDX+Al+Zn_{0.5}C_{0.5}Fe₂O₄.

حضور نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به کاهش تولید محصولات گازی منجر می‌شود. در نتیجه، مقدار پارامتر D_{CJ} برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ برابر $7389/74$ m/s است که این مقادیر حدود $2/25$ کم‌تر از ترکیب RDX خالص ($7560/16$ m/s) است (جدول ۱).

علاوه بر این، پارامتر T_{CJ} برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ برابر $3138/51$ K است که این مقادیر حدود $15/23$ بیشتر از ترکیب RDX خالص ($2723/62$ K) است (جدول ۱). مقدار T_{CJ} بالاتر به دلیل مکانیسم واکنش متفاوت نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به ترکیب RDX خالص است؛ زیرا نانوترمیت موجود مقدار زیادی گرما را آزاد می‌کند و باعث ایجاد واکنش‌های شیمیایی پیچیده‌تر با انتشار گرمای فوق‌العاده می‌شود. از طرفی دیگر، پارامتر T_{CJ} بالای این نانوکامپوزیت ممکن است به رسانایی حرارتی بالای نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ اضافه شده نسبت داده شود. این بهبود در هدایت گرما، مکانیسم انتقال حرارت هدایتی را در واکنش این نانوکامپوزیت افزایش می‌دهد [۲]. علاوه بر این، دمای آدیاباتیک نانوترمیت‌ها تقریباً در محدوده بالایی قرار دارد. دمای بالای شعله همراه با محصولات مایع و گازی [۴۰] منبع عالی برای مکانیسم‌های انتقال حرارت همرفتی و تشعشی را فراهم می‌کنند. بنابراین، انتقال حرارت تشعشی نیز ممکن است نقش مهمی در فرایندهای احتراق و انفجار نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ داشته باشد. علاوه بر این، سطح تماس بین اجزا در نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در مقایسه با ترکیب RDX خالص به دلیل حضور نانوترمیت، بهبود پیدا می‌کند. بنابراین، طول نفوذ به دست آمده در نانوکامپوزیت برای انتقال گرما و جرم به طور چشمگیری کم‌تر از طول نفوذ ترکیب RDX خالص است. این ویژگی‌ها به مقدار بالاتر پارامتر T_{CJ} محاسبه شده برای نانوکامپوزیت در مقایسه با ترکیب RDX خالص، منجر می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش شبیه‌سازی MD برای بررسی و ارزیابی اثرات نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر عملکرد انفجاری ترکیب RDX استفاده شد. پارامترهایی مانند E_a و حالت CJ برای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تحت شرایط مختلف تجزیه و تحلیل شدند. فعالیت کاتالیزوری بالای نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر عملکرد ترکیب RDX به خوبی توسط شبیه‌سازی‌های MD مشخص شد. علاوه بر این، مشخص شد که پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ کاملاً محترق شده در مقایسه با ترکیب RDX خالص کم‌تر هستند؛ در حالی که پارامتر T_{CJ} نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ترکیب RDX خالص بالاتر است. این تغییرات احتمالاً به دلیل اثرات نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر مکانیسم انتقال حرارت و جرم است. با توجه به این نتایج، نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ قابل کاربرد به جای مواد منفجره اولیه نظیر آزید سرب است.

منابع

- [1] A. Becuwe, A. Delclos, Low-Sensitivity Explosive Compounds for Low Vulnerability Warheads, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 18(1) (1993) 1-10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/prep.19930180102>.
- [2] Q.-p. Luo, X.-p. Long, F.-d. Nie, G.-x. Liu, C. Wu, Deflagration to detonation transition in weakly confined conditions for a type of potentially novel green primary explosive: Al/Fe₂O₃/RDX hybrid nanocomposites, Defence Technology 22 (2023) 28-36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.11.011>.
- [3] Z. Zhang, Y. Shen, C.-a. Wang, Y. Wang, F. Li, J. Cheng, J. Xu, Y. Ye, R. Shen, An excellent synergy between CL-20 and nanothermites in flaming and propelling with high specific impulse and superior safety to electrostatic discharge, Combustion and Flame 240 (2022) 112024. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112024>.
- [4] E. Ayoman, J. Rahchamani, Preparation of energetic Al/CuO/RDX nanocomposite with enhanced reactivity, Fuel and Combustion 17(1) (2024) 87-97. <https://doi.org/10.22034/jfnc.2024.457943.1393>.

- [5] V.E. Sanders, B.W. Asay, T.J. Foley, B.C. Tappan, A.N. Pacheco, S.F. Son, Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and B₁₂O₃), *Journal of Propulsion and Power* 23(4) (2007) 707-714. <https://doi.org/10.2514/1.26089>.
- [6] X. Zhou, D. Xu, J. Lu, K. Zhang, CuO/Mg/fluorocarbon sandwich-structure superhydrophobic nanoenergetic composite with anti-humidity property, *Chemical Engineering Journal* 266 (2015) 163-170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.087>.
- [7] S. Apperson, R.V. Shende, S. Subramanian, D. Tappmeyer, S. Gangopadhyay, Z. Chen, K. Gangopadhyay, P. Redner, S. Nicholich, D. Kapoor, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 243109-1.
- [8] X. Zhou, Y. Zhu, X. Ke, K. Zhang, Exploring the solid-state interfacial reaction of Al/Fe₂O₃ nanothermites by thermal analysis, *Journal of Materials Science* 54(5) (2019) 4115-4123. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3094-6>.
- [9] T. Zhang, X. Ji, B. Li, Periodic Oscillations in a Chemostat Model with Two Discrete Delays, *Discrete Dynamics in Nature and Society* 2015(1) (2015) 306302. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2015/306302>.
- [10] T. Wu, F. Sevely, B. Julien, F. Sodre, J. Cure, C. Tenailleau, A. Esteve, C. Rossi, New coordination complexes-based gas-generating energetic composites, *Combustion and Flame* 219 (2020) 478-487. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.022>.
- [11] E. Ayoman, H. Abdoos, Effect of Al + MoO₃ nanothermite on RDX performance: An experimental, molecular dynamic and numerical investigation, *Chemical Engineering Journal* 493 (2024) 152428. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152428>.
- [12] J. Wang, X. Lian, Q. Yan, D. Gao, F. Zhao, K. Xu, Unusual Cu-Co/GO Composite with Special High Organic Content Synthesized by an in Situ Self-Assembly Approach: Pyrolysis and Catalytic Decomposition on Energetic Materials, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12(25) (2020) 28496-28509. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05298>.
- [13] X. Tian, C. Tian, Y. Nie, C. Dai, C. Yang, N. Tian, Z. Zhou, Y. Li, Y. Wang, Controlled synthesis of dandelion-like NiCo₂O₄ microspheres and their catalytic performance for peroxy monosulfate activation in humic acid degradation, *Chemical Engineering Journal* 331 (2018) 144-151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.115>.
- [14] Y. Zhang, K.Y. Rhee, D. Hui, S.-J. Park, A critical review of nanodiamond based nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Composites Part B: Engineering* 143 (2018) 19-27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.028>.
- [15] W. Wang, B. Liu, K. Xu, Y. Zu, J. Song, F. Zhao, In-situ preparation of MgFe₂O₄-GO nanocomposite and its enhanced catalytic reactivity on decomposition of AP and RDX, *Ceramics International* 44(15) (2018) 19016-19020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.145>.
- [16] B.L. Choudhary, Garima, P.M.Z. Hasan, R. Darwesh, S. Kumar, S. Dalela, S.N. Dolia, P.A. Alvi, Low temperature field dependent magnetic study of the Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 536 (2021) 168102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168102>.
- [17] G. Lal, K. Punia, S.N. Dolia, P.A. Alvi, B.L. Choudhary, S. Kumar, Structural, cation distribution, optical and magnetic properties of quaternary Co_{0.4+x}Zn_{0.6-x}Fe₂O₄ (x = 0.0, 0.1 and 0.2) and Li doped quinary Co_{0.4+x}Zn_{0.5-x}Li_{0.1}Fe₂O₄ (x = 0.0, 0.05 and 0.1) nanoferrites, *Journal of Alloys and Compounds* 828 (2020) 154388. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154388>.
- [18] V.R. Monaji, D. Das, Influence of Zr doping on the structural, magnetic and magnetoelastic properties of cobalt-ferrites, *Journal of Alloys and Compounds* 634 (2015) 99-103. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.084>.
- [19] L. Yu, A. Sun, N. Suo, Z. Zuo, X. Zhao, W. Zhang, Structural, morphological and magnetic properties of Ni-Cu-Co ferrites by the Sm³⁺ ions substitution, *Modern Physics Letters B* 34(23) (2020) 2050236. <https://doi.org/10.1142/s021798492050236x>.
- [20] P. Thandapani, M. Ramalinga Viswanathan, J.C. Denardin, Magnetocaloric Effect and Universal Curve Behavior in Superparamagnetic Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized via Microwave Assisted Co-Precipitation Method, *physica status solidi (a)* 215(11) (2018) 1700842. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.201700842>.
- [21] M. Artus, L. Ben Tahar, F. Herbst, L. Smiri, F. Villain, N. Yaacoub, J.-M. Grenèche, S. Ammar, F. Fiévet, Size-dependent magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared in polyol, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23(50) (2011) 506001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/50/506001>.
- [22] A.S. Eggeman, A.K. Petford-Long, P.J. Dobson, J. Wiggins, T. Bromwich, R. Dunin-Borkowski, T. Kasama, Synthesis and characterisation of silica encapsulated cobalt nanoparticles and nanoparticle chains, *Journal of*

- Magnetism and Magnetic Materials 301(2) (2006) 336-342. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.07.022>.
- [23] Y. Zhu, X. Zhou, J. Xu, X. Ma, Y. Ye, G. Yang, K. Zhang, In situ preparation of explosive embedded CuO/Al/CL20 nanoenergetic composite with enhanced reactivity, Chemical Engineering Journal 354 (2018) 885-895. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.063>.
- [24] G. Meurant, Detection and correction of silent errors in the conjugate gradient algorithm, Numerical Algorithms 92(1) (2023) 869-891. <https://doi.org/10.1007/s11075-022-01380-1>.
- [25] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, Journal of Computational Physics 117(1) (1995) 1-19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- [26] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, III, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, Journal of the American Chemical Society 114(25) (1992) 10024-10035. <https://doi.org/10.1021/ja00051a040>.
- [27] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard, ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, The Journal of Physical Chemistry A 105(41) (2001) 9396-9409. <https://doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [28] W. Hao, L. Niu, R. Gou, C. Zhang, Influence of Al and Al₂O₃ Nanoparticles on the Thermal Decay of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX): Reactive Molecular Dynamics Simulations, The Journal of Physical Chemistry C 123(22) (2019) 14067-14080. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03575>.
- [29] D. Guo, D. Guo, F. Huang, Q. An, Influence of Silicon on the Detonation Performance of Energetic Materials from First-Principles Molecular Dynamics Simulations, The Journal of Physical Chemistry C 122(42) (2018) 24481-24487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08305>.
- [30] D. Guo, S.V. Zybin, Q. An, W.A. Goddard III, F. Huang, Prediction of the Chapman–Jouguet chemical equilibrium state in a detonation wave from first principles based reactive molecular dynamics, Physical Chemistry Chemical Physics 18(3) (2016) 2015-2022. <https://doi.org/10.1039/C5CP04516A>.
- [31] L. Xiao, Y. Zhang, X. Wang, G. Hao, J. Liu, X. Ke, T. Chen, W. Jiang, Preparation of a superfine RDX/Al composite as an energetic material by mechanical ball-milling method and the study of its thermal properties, RSC Advances 8(66) (2018) 38047-38055. <https://doi.org/10.1039/C8RA07650B>.
- [32] Z. Mei, Q. An, F.-Q. Zhao, S.-Y. Xu, X.-H. Ju, Reactive molecular dynamics simulation of thermal decomposition for nano-aluminized explosives, Physical Chemistry Chemical Physics 20(46) (2018) 29341-29350. <https://doi.org/10.1039/C8CP05006F>.
- [33] N. Wang, J. Peng, A. Pang, T. He, F. Du, A. Jaramillo-Botero, Thermodynamic Simulation of the RDX–Aluminum Interface Using ReaxFF Molecular Dynamics, The Journal of Physical Chemistry C 121(27) (2017) 14597-14610. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03108>.
- [34] Y.L. Zhu, H. Huang, H. Ren, Q.J. Jiao, Influence of Aluminum Particle Size on Thermal Decomposition of RDX, Journal of Energetic Materials 31(3) (2013) 178-191. <https://doi.org/10.1080/07370652.2012.688788>.
- [35] J.-S. Lee, C.-K. Hsu, C.-L. Chang, A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX, Thermochimica Acta 392-393 (2002) 173-176. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00099-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00099-0).
- [36] C. Hou, X. Geng, C. An, J. Wang, W. Xu, X. Li, Preparation of Al Nanoparticles and Their Influence on the Thermal Decomposition of RDX, Central European Journal of Energetic Materials 10(1) (2013) 123-133.
- [37] J. Wang, Z. Guo, S. Chen, W. Zhang, H. Cui, Z. Qin, K. Xu, Self-assembly preparation of advanced metastable MCo₂O₄/GO/Al (M=Cu, Mg, Zn, Ni) nanothermites to realize large heat release, stable combustion and high safety, Ceramics International 48(14) (2022) 20825-20837. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.070>.
- [38] Y. Liu, J. Yin, Z. Wang, X. Zhang, G. Bi, The EFP Formation and Penetration Capability of Double-Layer Shaped Charge with Wave Shaper, Materials (Basel) 13(20) (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13204519>.
- [39] J. Liu, Q. Li, J. Zeng, L. Wang, Q. Yang, W. Jiang, F. Li, Mechanical pulverization for the production of sensitivity reduced nano-RDX, Explosive Materials 42(4) (2013) 1-4.
- [40] A.P.G. Shaw, Thermitic thermodynamics: a computational survey and comprehensive interpretation of over 800 combinations of metals, metalloids, and oxides, Taylor & Francis Group, LLC CRC, Boca Raton, 2020.

English Abstract

Detonation performance of RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite predicted from reactive molecular dynamics simulations

Esmail Ayoman^{1*}

1- Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University Semnan 35121-19511, Iran, esmaeilayoman@alum.semnan.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2024/09/21, Received in revised form: 2024/10/20, Accepted: 2024/11/14)

Nanothermites have a promising study in industry due to their fast reaction rate, high energy release efficiency, and significantly enhanced detonation performance. Single-metal oxides have been extensively considered as nanothermite oxidants but are poorly compatible with the acidic components of solid propellants, which highlights the need for better alternatives. Compared with single-metal oxides, composite metal oxides feature certain unique properties including special spatial structures, acid/base resistance, abundant lattice defects, outstanding catalytic performance, and high heat release in the thermite reaction that may have unexpected effects on the performance of the related energetic nanocomposites. The main goal of this work is investigated Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanothermite effects on the properties of RDX, for the first time. Thus, in this study explore the influence of Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanothermite on the detonation properties of hexogen (RDX) which is one of the most common energetic materials based on reactive force field molecular dynamics simulation. The results showed that, the presence of Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanothermite significantly reduces the activation energy, detonation pressure, and detonation velocity RDX because it is leading to less gas products formation. However, the detonation temperature for RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite is higher than that for pure RDX because of high energy release while forming Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanothermite products. The activation energy, detonation pressure, detonation velocity, and detonation temperature obtained from the molecular dynamic simulation for the pure RDX changed from 100.76 kJ/mol, 28.94 GPa, 7560.16 m/s, and 2723.62 K to 65.50 kJ/mol, 27.14 GPa, 3138.51, and 7389.74 m/s for the RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite, respectively.

Keywords: Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanothermite, RDX+Al+Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite, molecular dynamics simulation, activation energy, and Chapman – Jouguet.