

УДК 623.451.4

Анипко О.Б., Хайков В.Л.

**МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФFUЗНОГО ПЕРЕНОСА В МЕТАТЕЛЬНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ АРТИЛЛЕРИЙСКИХ БОЕПРИПАСОВ**

Нитроцеллюлозные пороха ствольных артиллерийских систем представляют собой многокомпонентные конденсированные (твердые) композиции, способные к устойчивому закономерному горению параллельными слоями в широком диапазоне давлений без внешнего доступа окислителя.

Изменение при хранении физико-химических характеристик нитроцеллюлозных порохов артиллерийских боеприпасов и обуславливаемые этим трансформации баллистических параметров ствольных систем, отмечается во многих работах [1–4] по естественному старению метательных зарядов.

В результате того, что нитроцеллюлоза по своей природе является химически неустойчивым веществом, с поверхности образуемых ею пороховых элементов осуществляется процесс переноса соединений азота, а изменение их концентрации в приповерхностном слое пороха обуславливает соответствующее перераспределение внутри порохового элемента.

Интенсивность переноса веществ может быть описана моделью молекулярной диффузии, выраженной в виде законов А. Фика, определяющим фактором которых является значение коэффициента молекулярной диффузии  $D$ . В свою очередь он в значительной степени зависит от температуры, физико-химических свойств диффузанта и диффузной среды. На сегодняшний день для нитроцеллюлозных порохов в литературе нет надежных и согласованных данных о значениях коэффициентов диффузии с учетом различий в составе диффундирующих компонентов. Поэтому разработка методов позволяющих оценить и решить задачу о распределении среднего по объему ПЭ содержания компонентов, составляющих диффундирующую часть пороховой нитроцеллюлозной массы, является актуальной, а учитывая календарный срок хранения и объемы запасов боеприпасов, находящихся на отечественных базах и складах – своевременной.

Необходимость перехода от контроля состояния метательного заряда к его мониторингу обуславливает значительность создания модели молекулярно-диффузного переноса, как составной части модуля анализа пороха [5]. Ниже следуемая математическая модель является развитием феноменологического подхода к явлению диффузного переноса соединений азота начало, которого положено в публикациях [1, 6]. В предлагаемой модели под пороховым элементом (ПЭ) рассматривается цилиндрическое зерно с одним сквозным центральным каналом. Такие пороха являются составной частью метательных зарядов многих видов боеприпасов.

Условная компоновочная схема порохового заряда, полученная методом засыпки в гильзу, представлена на рис. 1 а. Произвольно возьмем один ПЭ, виртуально увеличим его масштаб и изобразим его на рис. 1 б. Пусть толщина его горящего свода равняется  $2e_1$ . Цилиндрическая форма ПЭ характеризуется главной осью симметрии  $O_1$ , относительно которой он рассматривается как тело вращения. При вырезании и удалении сегмента получим два среза, которые обозначим прямоугольниками  $ABCD$  и  $A'B'C'D'$ . Отрезки  $AD$  и  $A'D'$  соответствуют внешней границе  $G_2$ , отрезки  $BC$  и  $B'C'$  – внутренней границе  $G_1$  (рис. 1 в). Ось симметрии горящего свода  $O_2$  делит каждый из срезов  $ABCD$ ,  $A'B'C'D'$  на две половины. Линии  $G_2$ ,  $G_1$  представляют собой границы

контакта ПЭ с окружающей газовой средой свободного объема порохового заряда. При этом в зависимости от условий протекания массопереноса будем считать, что интенсивность переноса диффундирующих веществ с внешней (внутренней) поверхностей трубки в газовую среду в общем случае не одинакова.

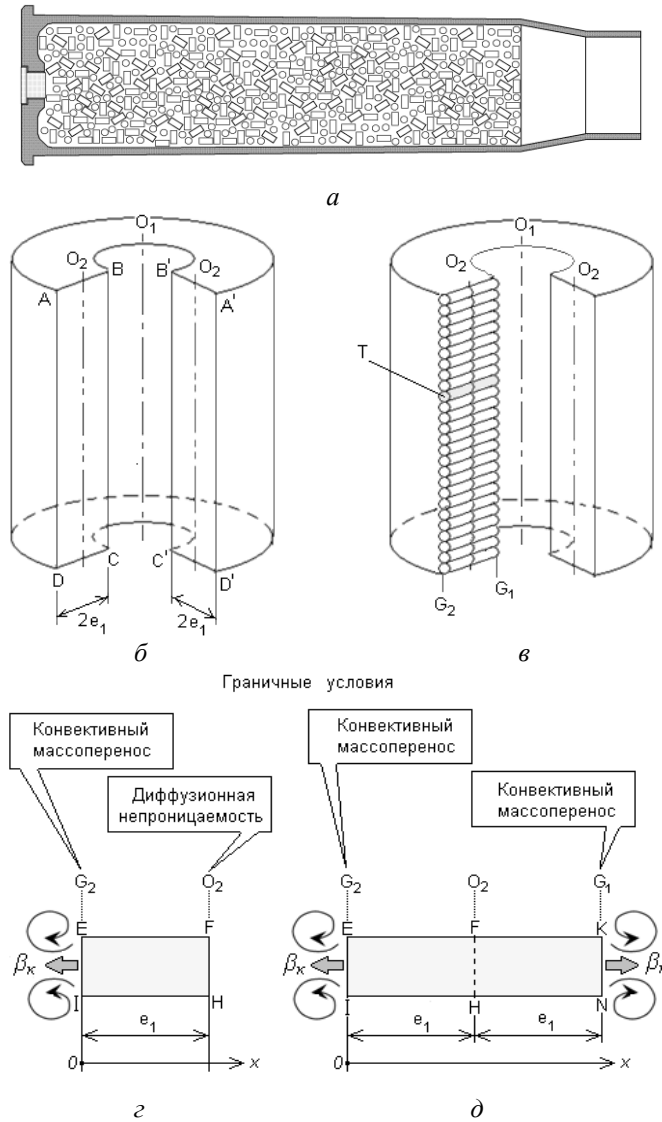


Рисунок 1 – Геометрическая интерпретация элементов модели молекулярной диффузии порохового элемента

увеличению  $x$ . Длина трубки  $EF = IH$  равняется половине горящего свода  $e_1$  ПЭ. Ее диаметр  $EI = FH$  стремится к нулю. На границах  $EF$  и  $IH$  действует условие диффузной непроницаемости. При принятии допущения об отсутствии внутренних источников увеличения концентрации диффундирующего вещества (или проницаемости стенок  $EF, IH$ ) распределение диффузанта по длине трубки (декартовы координаты) как функции времени описывается однородным дифференциальным уравнением в частных производных второго порядка, параболического вида, известного как второй закон А. Фика:

Допустим, что пороховая масса является структурно-однородной, тогда ее можно представить в виде совокупности одинаково направленных тонких трубок (стержней) ограниченных по размеру геометрией ПЭ. В каждой из них имеет место молекулярно-диффузионный процесс (рис. 1, в). Таким образом, рассмотрение всей совокупности трубок в сечениях  $ABCD$  и  $A'B'C'D'$ , а также любого другого сечения ПЭ, может быть заменено исследованием процесса диффузии в одной из них, например, в трубке с обозначением «Т». Выявленные в ней качественные и количественные характеристики молекулярной диффузии могут быть распространены на всю совокупность трубок, построенных в заданном направлении, а значит, в общем, на весь ПЭ.

Рассмотрим половину выбранной тонкой трубки с левой границей  $EI$  соответствующей  $G_2$  и правой границей  $FH$ , соответствующей  $O_2$  (рис. 1 г). Начало отсчета лежит на границе  $G_2$ , линейный размер ( $x$ ) увеличивается в направлении к  $O_2$ . Массоперенос с границы  $G_2$  осуществляется в направлении противоположном

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (1)$$

Искомая функция  $c$  зависит от двух переменных  $x$  и  $\tau$ , когда (1) может быть записано в виде:

$$\frac{\partial c(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c(x, \tau)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Краевые условия (рис. 1 г) включают в себя совокупность начального и граничных условий. В качестве начального условия задается распределение концентрации диффундирующего вещества для момента времени равного  $\tau = 0$ :

$$c(x, 0) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq s. \quad (3)$$

Для случая решения модельной задачи часто используется предположение о его равномерном распределении внутри ПЭ. Для условий рисунка 1 г вдоль отрезков ИИ и ЕЕ:

$$c(x, 0) = \xi. \quad (4)$$

Для случая прогнозирования изменения распределения концентрации азота внутри ПЭ на время  $\Delta\tau$  в качестве  $c(x, 0)$  может использоваться функция, полученная по данным рентгено-томографического сканирования ПЭ, методика которого отработана в [7].

Краевому условию для левой границы трубки (рис. 1 г) будут соответствовать параметры конвективного массопереноса, определяемые в виде граничного условия второго рода:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{G_2} = \beta_k, \quad (5)$$

где  $\beta_k$  – коэффициент массоотдачи на границе  $G_2$ .

То есть для условия  $c(0, \tau)$  на левой границе искомая функция равна  $f_1(\tau)$ :

$$c(0, \tau) = f_1(\tau).$$

Для правой границы (рис. 1 г) действует условие диффузной непроницаемости, которое при равенстве  $\beta_k$  на границах  $G_2$  и  $G_1$  может быть интерпретировано как условие симметрии:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{G_1} = 0. \quad (6)$$

То есть для условий  $c(s, \tau)$  на правой границе искомая функция равна  $f_2(\tau)$ :

$$c(s, \tau) = f_2(\tau).$$

Если тонкая трубка «Т» рассматривается по всей толщине горящего свода (рис. 1 д)  $EK=IN=2e_1$ , то сечению  $FN$  соответствует его середине, а границе  $KN$  будет соот-

ветствовать граница  $G_1$ . Краевые условия на левой и правой границах в этом случае будут характеризоваться наличием конвективного массопереноса. При чем на левой границе коэффициент массоотдачи приравняем к  $\beta_k$ , а на правой  $\beta'_k$ , что соответствует условию:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{G_1} = \beta'_k, \quad (7)$$

где  $\beta'_k$  – коэффициент массоотдачи на границе  $G_1$ .

В дифференциальном уравнении (1) коэффициент  $D$  является константой. Однако при моделировании диффузионных процессов постоянство  $D$  необходимо рассматривать как частный случай более общей зависимости  $D$  от следующих величин:

- температуры диффузной системы;
- времени процесса диффузии;
- концентрации диффундирующего вещества.

Кратко дадим их характеристику. Поскольку температура  $T$  в условиях уравнения (1) не указана в явном виде, однако ее закон является функцией времени  $T(\tau)$  и, как правило, известен, поэтому коэффициент диффузии можно рассматриваться как функцию времени  $D = D(\tau)$ . При принятии этого условия уравнение (1) будет трансформировано в дифференциальное уравнение с переменным коэффициентом:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(\tau) \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (8)$$

Одним из подходов к определению вида  $D(\tau)$  является модель изменения температуры окружающей среды, описанная в [1].

Если допущение об однородности рассматриваемой диффузионной среды снимается, тогда  $D$  будет зависеть от координаты  $x$  т.е.  $D = D(x)$ :

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x) \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (9)$$

Учитывая то, что  $D$  является функцией от пространственной переменной  $x$ , а та входит в уравнение (1) в составе второй производной искомой функции  $c(x, \tau)$ , то (9) в вычислительном плане сложнее чем (1, 8), так как в него входит вторая производная искомой функции по переменной  $x$ , от которой зависит коэффициент  $D(x)$ . Это уравнение не может быть сведено к уравнению с постоянным коэффициентом, и его необходимо решать приближенными методами.

При достаточно больших концентрациях диффунданта  $c(x, \tau)$  коэффициент диффузии будет зависеть от его значения:  $D = D(c)$ . При таком условии уравнение (1) становится нелинейным и также как и для предыдущего случая решается приближенными специальными методами.

Для нитроцеллюлозных порохов в рамках молекулярной диффузии по модели (1–7) могут рассматриваться следующие основные процессы:

- диффузия газов (оксиды азота, водорода, кислорода);
- диффузия летучих растворителей (пластификаторов) нитроцеллюлозы;
- диффузия стабилизатора химической стойкости;
- диффузия флегматизатора;

– диффузия влаги в пороховой массе.

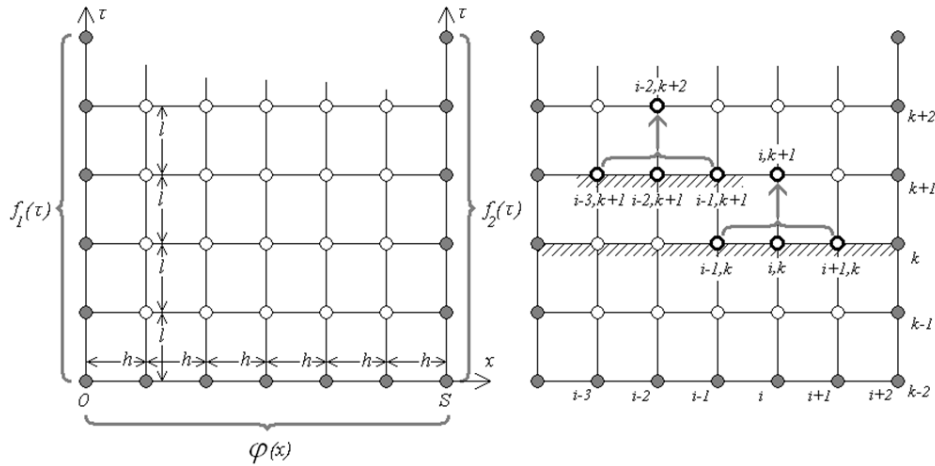


Рисунок 2 – Прямоугольная сетка и вычисления ряд за рядом

В рамках первого случая (газовая диффузия) рассматриваемые уравнения могут решаться для условий заданного «обеднения» пороховой массы азотом, которое определяется на основе поправочных формул внутренней баллистики при наперед принятом минимально-допустимом снижении начальной скорости снаряда. Постановка задачи в такой форме позволяет оценить «ожидаемый» эксплуатационный срок порохового заряда с учетом влияния изменения температуры, а также провести анализ чувствительности сохраняемости пороха от суточных, месячных, сезонных, годовых температурных изменений, которые будут задаваться функциями  $D = D(\tau)$ .

Уравнение (1) с условиями (3, 5, 6), заданными в единицах расстояния и времени решается численно с использованием метода конечных разностей на прямоугольной сетке. Его основой является замена производных конечно-разностными отношениями. Для уравнения

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad (10)$$

его правая и левая части могут быть заменены разностным уравнением вида:

$$\frac{c_{i-1,k} - 2c_{i,k} + c_{i+1,k}}{h^2} = D \frac{c_{i,k+1} - c_{i,k}}{l}, \quad (11)$$

где  $h$  – шаг разности по оси пространственной координаты  $x$ ;  $l$  – шаг разности по оси временной координаты  $\tau$ ;  $i$  – индекс дискретизации значений по пространственной координате;  $k$  – индекс дискретизации значений по временной координате.

Соотношения между величинами  $h$  и  $l$  определяет порядок погрешности численного решения. Преобразуя (11) получим выражение:

$$c_{i,k+1} = \left(1 - \frac{2l}{D h^2}\right) c_{i,k} + \frac{l}{D h^2} (c_{i-1,k} + c_{i+1,k}).$$

Зная значения функции в точках  $i-1, i, i+1$  слоя  $k$ , можем вычислить ее значение в точке  $i$  следующего временного слоя ( $k+1$ ). Так как значения функции на самом нижнем временном слое (при  $\tau = 0$ ) заданы и ее значение известно на крайних вертикальных прямых  $x = 0$  и  $x = s$  можно вычислять значения функции  $c(x, \tau)$  от слоя к слою (рис. 2) продвигаясь снизу вверх по оси времени. Пошаговый контроль точности численного решения реализуется за счет программных возможностей системы Matlab – partial differential equation toolbox.

При численном решении уравнения (1) диапазон значений переменной  $x$  будет находиться в двух пределах. Диапазон 0–0,1 м с шагом 5,3 мм назовем вариантом 1. Он будет соответствовать размерам пороховой шашки порохового двигателя реактивных систем залпового огня. Второй диапазон ограничим значениями 0–0,005 м с шагом 0,3 мм – вариант 2. Он характеризует пороховой элемент заряда ствольной артиллерийской системы активного метания снаряда. Временной интервал естественного старения определим в границах 0–1 год с шагом 1 секунда, таким образом, максимальное время диффузии составит 31.536.000 секунд. Значение коэффициента молекулярной диффузии и массотдачи примем равными  $1 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с и 10 м/с соответственно, а начальную концентрацию азота в пороховой массе распределим равномерно в диапазоне изменения координаты  $x$  ( $x = 15\%$ ).

Решение модельных задач в виде поверхностей и семейства графиков функции  $c(x, \tau)$  показано на рис. 3. На фрагментах 3 а и 3 б иллюстрируется динамика уменьшения концентрации содержания в порохе азота, которая на всех фрагментах расположена по вертикальной оси OZ. Геометрическая конфигурация граничных условий заключалась в следующем (по рисунку): условие массопереноса расположено справа, диффузионная непроницаемость – слева, т.е. в обратном рисунку 1 г порядке. Оси времени OY с обозначением «Time» и толщины ПЭ OX с обозначением «Distance» расположены горизонтально

Наибольшее падение концентрации азота имеет место на поверхности ПЭ и в его приповерхностном слое. Такое изменение адекватно физике диффузии в ПЭ. На границе, где действует диффузионная непроницаемость, плотность уменьшается пропорционально коэффициенту молекулярной диффузии. Механизм молекулярной диффузии для рассматриваемого случая способствует увеличению разности концентраций на противоположных границах ПЭ и возрастанию этой тенденции во времени.

При уменьшении толщины порохового элемента в 20 раз (с 10 см до 5 мм) при сохранении постоянства остальных параметров поверхность 3 а трансформируется в плоскость 3 в, семейство кривых 3 б к виду 3 г. Значения процентного содержания азота по толщине ПЭ практически не изменяется, что говорит о диффузной «тонкости» выбранной толщины порохового элемента. Механизм молекулярной диффузии в данном контексте не увеличивает разность концентраций на противоположных границах ПЭ и ее величина является постоянной и независимой от времени.

При переходе от начального условия в виде  $c(x,0)=\varphi(x)=const$  к другой зависимости с течением времени будет наблюдаться эффект выравнивания концентрации. Например, при возрастании концентрации азота от поверхности ПЭ в ее толщу, то есть к границе диффузной непроницаемости в соответствии с функцией:

$$c(x, 0) = 12 \cdot \sin(2\pi x) + 6, \quad 0 \leq x \leq 0,1,$$

при протекании молекулярной диффузии имеет место изменение концентрации азота, динамика которой приведена на фрагментах д и е рисунка 3. Механизм молекулярной

диффузии в данном случае способствует выравниванию концентраций на противоположных границах ПЭ и приведения их к усредненному по толщине материала значению.

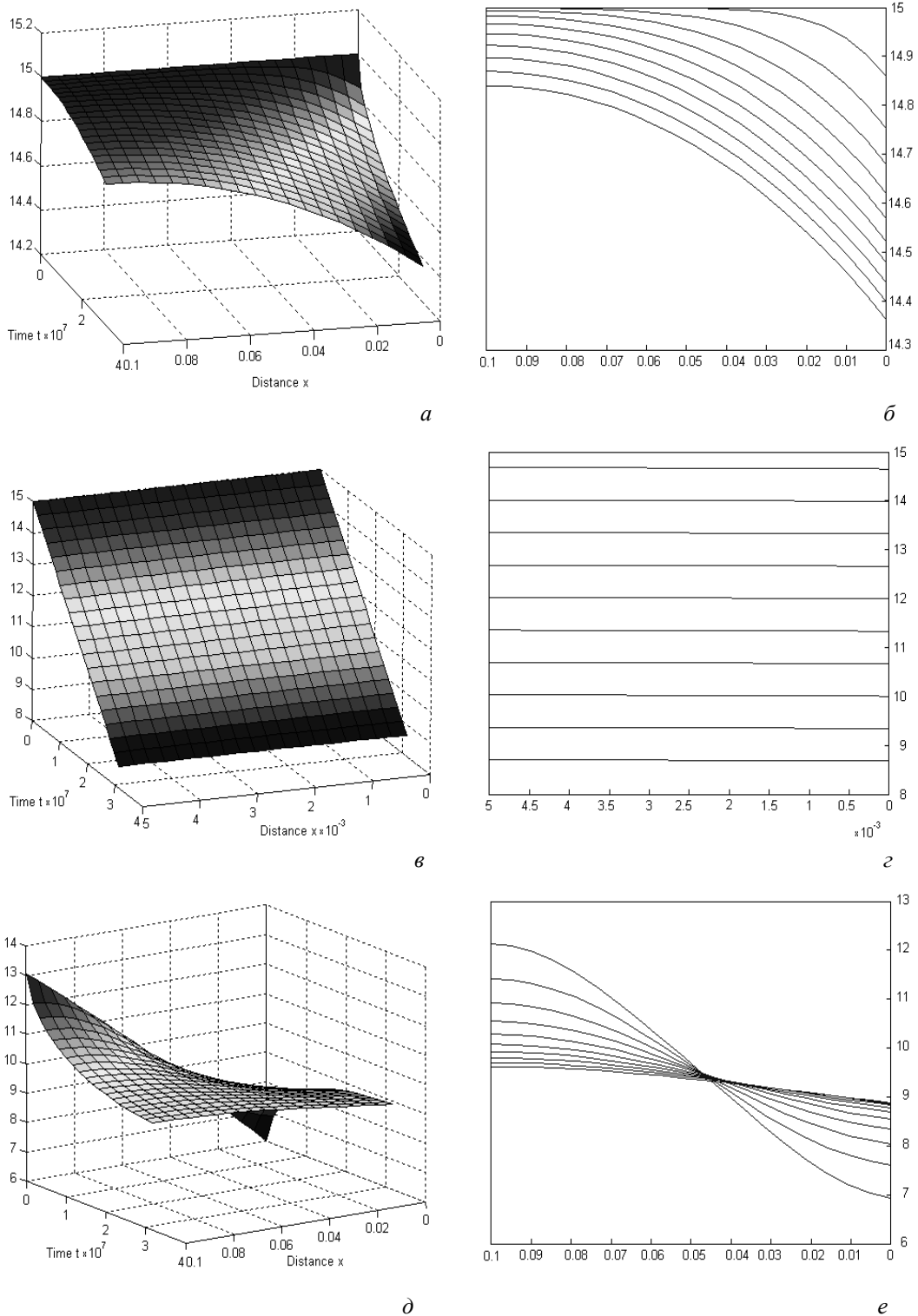


Рисунок 3 – Изменение процентного содержания азота в порошке, определяемое по уравнению (1) при варьировании начальными и граничными условиями

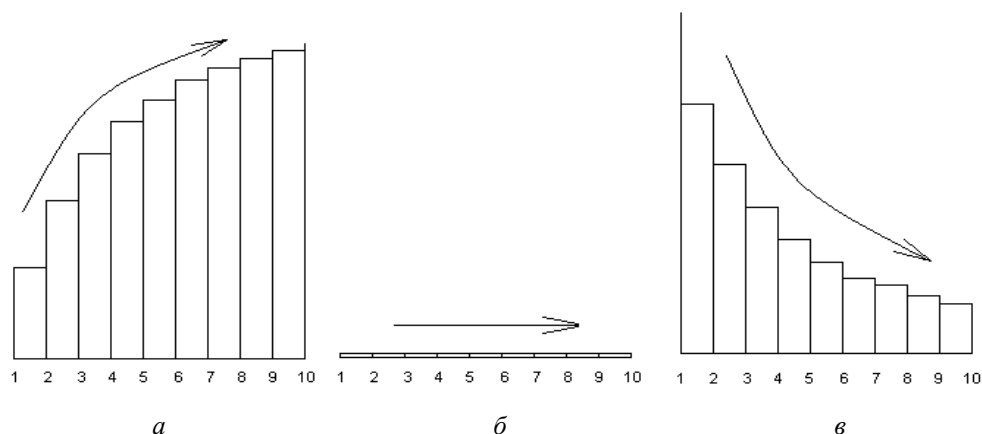


Рисунок 4 – Динамика изменения величины модуля разности процентных содержаний азота на левой и правой границах порохового элемента при протекании молекулярной диффузии (цифры 1-10 обозначают временной шаг)

Таким образом, вариация линейными размерами и начальными условиями приводит к тому, что решение уравнения (1) дает три вида различной динамики изменения величины модуля разности процентных содержаний азота на левой и правой границах порохового элемента. Увеличение, представленное на рисунке 4 а, имеет место в модельном примере (рис. 3 а, б). Постоянство, изображенное на рисунке 4 б, получено для случая 3 в, г и уменьшение разности процентных содержаний азота на границах (рис. 4 в) соответствует 3 д, е. Стрелкой обозначено направление увеличения временной координаты.

Второй разновидностью модельной задачи являлось уравнение типа (8). Один из способов детерминирования функции  $D(\tau)$ , выполненный на основе учета изменения температуры для климатических условий Украины, приведен в [1]:

$$D(\tau) = D_0 \left[ \frac{273 + \left( 8,5 + 16,0 \cdot \cos \left( 3,14 + 2 \cdot 3,14 \frac{\tau}{365} \right) \right)}{273} \right]^{1,9}. \quad (12)$$

Диапазон значений переменной  $x$  находился в пределах 0–0,1 м. Временной интервал естественного старения пороха находится в границах 0–10 лет с шагом 1 секунда, таким образом, временной шкале в секундах  $0,5 \cdot 10^8$ ;  $1,0 \cdot 10^8$ ;  $1,5 \cdot 10^8$ ;  $2,0 \cdot 10^8$ ;  $2,5 \cdot 10^8$  и  $3,0 \cdot 10^8$  соответствует шкала в 1,58; 3,2; 4,8; 6,4; 8,0; 9,6 годах.

Результаты расчета (рис. 5) иллюстрируются двумя способами. Первый их них выражает их при помощи поверхности, показывающей динамику уменьшения концентрации при постоянстве коэффициента молекулярной диффузии (подобно рис. 3). Второй использует область «пространство-время» с изображенными на ней линиями одинаковой концентрации азота в порохе. По горизонтали отложена глубина порохового элемента; ее значения возрастают справа налево. По вертикали сверху-вниз увеличивается время естественного старения. На шкале справа время указано в секундах, а слева в годах. Значения концентрации изменяются в пределах 12–14,5%. Каждому из них со-



ответствует надпись без штриха и со штрихом. Численное значение без штриха соответствует концентрации при постоянном коэффициенте диффузии, со штрихом с коэффициентом изменяющимся по зависимости (12). Если на глубине 0,05 м (5 мм) при постоянном коэффициенте диффузии концентрация 13,5% установится через время 5,4 года (см. стрелки), то при переменном коэффициенте на пол-года раньше (4,9 года). Разность этих значений будет характеризовать ошибку в прогнозе состояния распределения концентрации азота в порошке при неучете изменения влияния переменного температурного фактора.

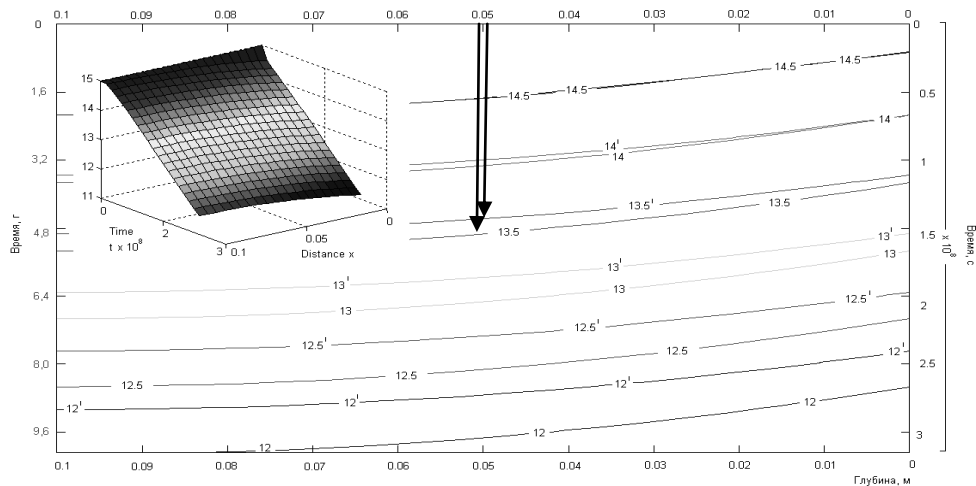


Рисунок 5 – Результаты расчета при постоянном и переменном коэффициенте молекулярной диффузии

При изменении граничных условий от (рис. 1 г) к (рис. 1 д) расчет ведется для всей толщины горящего свода ПЭ, а не для ее половины. Достоинствами данной схемы, является возможность одновременного учета коэффициента молекулярной диффузии и коэффициентов массоотдачи на границах  $G_1$ ,  $G_2$ . Рисунок 6 иллюстрирует динамику изменения концентрации азота при коэффициенте молекулярной диффузии  $1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ , и коэффициенте массоотдачи на левой, правой границах 8 и 10 м/с соответственно. Начальную концентрацию азота в пороховой массе примем как равномерно распределенную в диапазоне изменения  $x$ , а ее значение приравняем 15 %. Структура фрагментов 6 а и 6 б аналогична фрагментам рисунка 3.

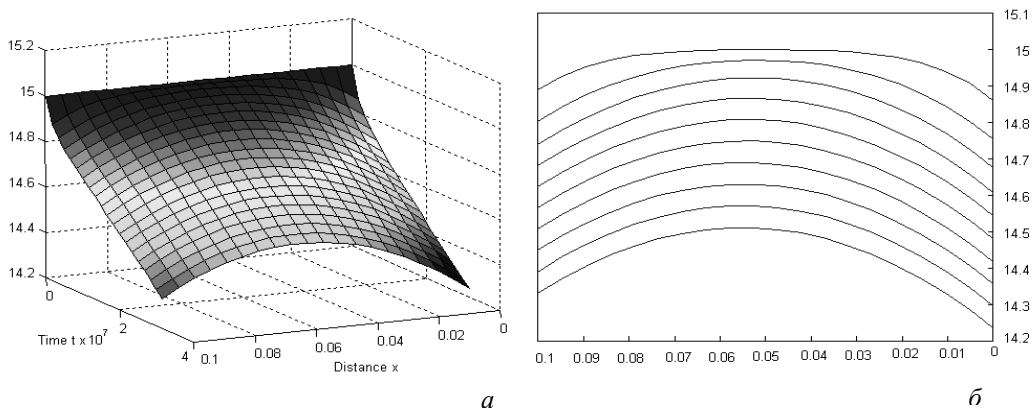


Рисунок 6 – Результаты расчета на полную толщину горящего свода ПЭ при неодинаковых значениях коэффициентов массоотдачи

### **Выводы**

Молекулярная диффузия в пороховом элементе и сопутствующее ей явление массопереноса в газовую среду являются одними из основных факторов определяющих старение нитроцеллюлозных порохов, поэтому их объединение в рамках единой математической модели позволит определить текущее состояние пороха и прогнозировать его сохраняемость на перспективу.

Оценки, полученные на основе разработанного дифференциального уравнения в частных производных второго порядка параболического типа, углубляют представления о явлении молекулярной диффузии в пороховом элементе. Модель диффузии зависит от следующих параметров: коэффициента молекулярной диффузии; коэффициентов массоотдачи на границах, толщины горящего свода порохового элемента, временного диапазона «старения» и начальной функции распределения концентрации азота в пороховом элементе. В качестве способа решения выбран конечно-разностный метод с использованием регулярной прямоугольной сетки. Контроль точности вычислений выполняется на каждом шаге расчета.

Разработанная модель является составной частью блока анализа «системы мониторинга состояния артиллерийских боеприпасов». В качестве исходной информации модель может использовать данные реконструктивной компьютерной томографии пороховых элементов, исследуемого метательного заряда.

### **Литература**

1. Анипко О.Б., Бусяк Ю.М. Внутренняя баллистика ствольных систем при применении боеприпасов длительных сроков хранения. – Харьков.: Изд-во академии внутр. войск МВД Украины, 2010. – 130 с.
2. Vogelsanger B., Ossola B., Schadeli U., Antenen D., Ryf K. Ballistic shelf life of propellants for medium and small calibre ammunition – influence of deterrent diffusion and nitrocellulose degradation. Электронный интернет ресурс – [www.xrayct.com/documents/data/IBS19/](http://www.xrayct.com/documents/data/IBS19/).
3. Bohn Manfred A. Methods and kinetic models for the lifetime assessment of solid propellants. AGARD Symposium “Service life of solid propellant systems”. Athens, Greece, 10-14 May 1996.
4. Volk Fred, Bohn Manfred A. Ageing of propellants determined by mass loss, heat generation, stabilizer consumption and molar mass decrease. AGARD Symposium “Service life of solid propellant systems”. Athens, Greece, 10–14 May 1996.
5. Анипко О.Б., Тараненко С.В., Хайков В.Л. Система мониторинга пороховых зарядов боеприпасов корабельной артиллерии // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил ім. П.С. Нахімова №4(4), 2010. – с. 35–40.
6. Анипко О.Б., Бирюков И.Ю., Баулин Д.С. Модель массопереноса при хранении пороховых зарядов с учетом изменения температуры окружающей среды // Збірник наукових праць ХУПС. – 2006. – 2(8). – с. 50–54.
7. Хайков В.Л. Возможности радиационных методов неразрушающего контроля

для диагностики технического состояния артиллерийских боеприпасов // Збірник наукових праць Академії військово-морських сил ім. П.С. Нахімова №1(5), 2011.– с. 26–36.

УДК 623.451.4

Анипко О.Б., Хайков В.Л.

**МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИФУЗНОГО ПЕРЕНОСУ В МЕТАЛЬНИХ  
ВИБУХОВИХ РЕЧОВИНАХ АРТИЛЕРІЙСЬКИХ БОЄПРИПАСІВ**

На основі диференціального рівняння з частинними похідними параболічного типу розроблена модель молекулярно-дифузного переносу в пороховій масі, основу якої становить нітроцелюлоза. Наведені приклади рішень для основних типів дифузійних задач.

Anipko O.B., Khaykov V.L.

**THE MOLECULAR DIFFUSION MIGRATION MODEL IN ORDNANCE GUN  
PROPELLANT**

On the basis of a partial differential equation of parabolic type, the molecular diffusion migration in nitrocellulose based gun propellants has been developed. Examples of solutions for the main types of diffusion problems are given.