

Sulla formazione dei residui inorganici dello sparo (a base di Pb, Sb e Ba) dalla varia morfologia: un approccio termodinamico

Felice Nunziata Naples (Italy) – trebiconlab@inwind.it Marco Morin Venice (Italy) – mmvefors2@alice.it

ABSTRACT

La più attendibile descrizione della formazione dei residui (inorganici) dello sparo venne proposta dallo scienziato indo-statunitense Samarendra Basu ¹: egli, infatti, individuò particelle aventi tre distinte categorie morfologiche sferoidali, ne studiò l'origine e lo sviluppo durante il fenomeno deflagrativo della cartuccia. Ecco la sintesi del lavoro svolto oltre trenta anni or sono, lavoro peraltro non sempre compreso da chi si occupa operativamente di questa materia ma, mai, a nostra conoscenza, contestato.

La microscopia elettronica a scansione abbinata all'analisi per dispersione di energia (SEM-EDX) è stata utilizzata per determinare nuovi criteri strutturali per confermare ulteriormente l'ipotesi che le particelle residui di sparo (GSR, Gunshot Residues) possiedono una struttura caratteristica. Poiché le particelle GSR vengono formate dal rapido raffreddamento da temperature estreme e alte pressioni, esse dovrebbero contenere caratteristiche di prodotti di condensazione non solo sulle loro superfici ma anche nel loro interno. Sono stati esaminati con mappatura a raggi X degli elementi e con analisi topografica sia le superfici sia le sezioni interne. Il piombo, l'antimonio ed il bario vaporizzati possono condensare in modo uniforme e concomitante, oppure irregolarmente e in modo discontinuo, o come uno strato di piombo intorno a un nucleo di antimonio e bario. Questi tre modi di formazione dei GSR possono corrispondere allo stato di equilibrio, alle condizioni di aumento della temperatura e alle condizioni di diminuzione della temperatura della miscela gassosa prodotta dalla miscela di innesco. La maggior parte dei GSR aventi un diametro inferiore ai 10 µm vengono formati come gocce allo stato di equilibrio. Sfere di maggiori dimensioni crescono per coalescenza di gocce più piccole. Questi residui passano attraverso vari stati metastabili per poi solidificare. Solo pochi sferoidi semisolidi di bario e antimonio possono catturare vapori di piombo provenienti dal proiettile intagliato e da residui bruciati; queste particelle assumono la caratteristica forma di "arancia sbucciata".

¹ S. Basu, 1982, Formation of Gunshot Residues *Journal of Forensic Sciences* Volume 27, Issue 1, pp 72-91

Uno degli elementi distintivi di tutti i tre tipi di particelle è la loro superficie apparentemente amorfa, almeno agli ingrandimenti a cui si svolge la loro ricerca. Quest'ultima tipicità veniva in precedenza già notata da G.M. Wolten et al.² che avvisavano come i residui dello sparo non presentavano tutte quelle caratteristiche suggestive dei corpi cristallini (facce, spigoli). Nonostante i residui dello sparo non apparissero visibilmente cristallini, occasionali indagini effettuate da Wolten et al. mediante TEM indussero, a causa dell'elevata intensità del fascio di elettroni ($60 \text{ kV} \leq \text{ddp} \leq 100 \text{ kV}$), una rifusione di piccole particelle di piombo che vennero, successivamente, osservate cristallizzare all'incirca dopo tre minuti. Tutti i successivi studi, in genere di carattere pratico, hanno privilegiato i criteri riconoscitivi di natura analitica e morfologica senza però affrontare gli aspetti teorici riguardanti gli intimi meccanismi di formazione dei GSR e cercare di fornire una spiegazione all'apparente amorfismo superficiale. Si è poi quasi sempre dato atto che la morfologia sferoidale delle particelle residuali dello sparo - particelle che si formano per solidificazione dalle gocce a loro volta formatesi per liquefazione (o condensazione) dei gas formati nel corso della deflagrazione dell'innesco - dipende ovviamente dalla circostanza che la sfera è la figura tridimensionale con il minimo rapporto superficie/volume. In un lavoro³ da poco reso pubblico uno di noi ha evidenziato come il recente studio⁴ confermi, in parte, quanto esposto dal Basu.

Altresì nella stragrande maggioranza degli studi pubblicati sui residui dello sparo non si può non notare che si riportano le mappature a raggi X della superficie particellare: a tal proposito, a nostro avviso, va segnalata la circostanza della scarsa utilità di queste analisi mappali. Infatti, vale la pena di rappresentare, brevemente, quali siano, nell'ambito della spettrometria di fluorescenza X, gli *effetti di matrice*. Tali effetti si raggruppano, approssimativamente, in due categorie: *interazioni elementari* ed *effetti fisici*. Nella prima categoria ritroviamo l'*assorbimento (primario e secondario)* ed l'*effetto di rafforzamento*; nella seconda categoria gli *effetti granulometrici e di superficie* e gli *effetti dovuti allo stato chimico*. Tali effetti nella pratica comune possono manifestarsi in maniera singola o contemporanea. L'*assorbimento primario e secondario* si manifesta quando gli atomi dell'elemento eccitato si trovano all'interno della matrice del campione e quindi la radiazione caratteristica X deve attraversare, per fuoriuscirne, il volume della matrice stessa: ovviamente il contributo degli strati esterni del campione sarà molto superiore a quello degli strati interni ed in generale i maggiori effetti vengono mostrati da elementi abbastanza vicini tra loro nel sistema periodico a causa della vicinanza sia

² G.M. Wolten, R.S. Nesbitt, A.R. Calloway, G.L. Loper, P.F. Jones, 1977, *Final Report on Particle Analysis for Gunshot Residue Detection*, The Aerospace Corporation, El Segundo (CA)

³ Morin M., 2013, *Primer mixes composition and behaviour* in:

https://www.academia.edu/3157491/Primer_mixes_composition_and_behaviour

⁴ L.M. Chang, A. W. Williams, 2007, *Characterization of Particle Output From a Percussion Primer*, ARLTR-4188

delle loro righe caratteristiche che delle soglie di assorbimento. L'effetto di rafforzamento si manifesta quando una certa quantità di energia viene restituita dalla matrice e resa disponibile per il processo di assorbimento fotoelettrico che può dar luogo all'emissione di radiazione caratteristica: in pratica quando avviene assorbimento fotoelettrico di una riga caratteristica da parte di un certo elemento della matrice si produrrà radiazione caratteristica di tale elemento assorbente e quindi il numero di fotoni caratteristici effettivamente misurati supera quello predetto dovuto alla normale eccitazione del fascio primario. Gli effetti *granulometrici* e *di superficie* si manifestano quando la radiazione fluorescente misurata dipende sia dalla presenza di strutture nodulari o granulari che dalla effettiva profondità di penetrazione della radiazione e quindi quando, come nel nostro caso, vi sono sia particelle disomogenee nella superficie che variazioni di composizione elementare in funzione della profondità della particella. Infine, gli *effetti dovuti allo stato chimico* si presentano quando i mutamenti della densità elettronica dovuti alla valenza ed alla coordinazione interessano le orbite più esterne o quelle immediatamente successive generando uno spostamento di lunghezza d'onda, tant'è che numerosi gruppi di ricercatori hanno tentato di usare questi spostamenti per determinare lo stato di coordinazione e valenza della serie dei metalli di transizione.

Alla luce di questa, breve, disamina sugli *effetti matrice* non si comprende il valore aggiunto, nell'ambito forense della ricerca dei residui dello sparo, delle mappature X. A tal proposito, richiamando i lavori di Basu, si nota che quest'ultimo per meglio approfondire la conoscenza della struttura interna delle particelle residuali dello sparo si premunì di sezionarle con il microtomo e quindi ne mappò le strutture interne.

Nel presente saggio si è voluto ritornare, approfondendoli, sui concetti di Wolten e Basu evidenziando la non contraddittorietà tra gli stessi alla luce delle osservazioni dello stesso Wolten circa la cristallizzazione, occasionalmente, osservata al TEM ed in quella sede interpretata come evoluta senza le condizioni di grain refinement. L'ipotesi che desideriamo proporre è la seguente: al momento della repentina solidificazione delle particelle liquide formatesi con lo scoppio della miscela di innesco, meccanismi legati al fenomeno noto come *grain refinement* farebbero diminuire la dimensione dei cristalli anche di due ordini di grandezza facendo così apparire amorfe – ai normali ingrandimenti ottenibili con il SEM – le superfici delle particelle stesse. Si presenta, quindi, una trattazione termodinamica dei meccanismi che governano l'evoluzione e la formazione della morfologia sferoidale dei residui inorganici dello sparo - per ora limitandoci a quelli più comuni a base di stivato di piombo, nitrato di bario e solfuro di antimonio - tenendo conto sia alla teoria classica della nucleazione (CNT) che delle modalità di grain refinement di masse metalliche fuse e sottoraffreddate che, infine, del modello evolutivo non conservativo dipendente dal tempo di Ginzburg-Landau (TDGL).

Keywords: GSR, morfologia sferoidale, nucleazione, accrescimento, grain refinement, CNT, Ginzburg-Landau

Introduzione

Quando, circa 38 anni or son, in alcune nazioni fra le più progredite nel campo delle scienze forensi, venne messa a punto quasi contemporaneamente la ricerca dei residui dello sparo mediante l'impiego del SEM/EDX, nessuno si sarebbe immaginato quale ne sarebbe stato lo sviluppo operativo a livello mondiale.

Negli Stati Uniti, dopo le fondamentali ricerche finanziate dal Dipartimento della Giustizia e realizzate in modo egregio da Wolten e colleghi presso l'Aerospace Corporation, gli studi – data la parcellizzazione spinta dei corpi di polizia – rimasero legati alla personale iniziativa di alcuni eccellenti specialisti del passato (Wolten, Nesbitt, Matricardi, Basu) e del presente (Burnett) mentre la maggioranza dei laboratori si limitava a un lavoro di routine affidato in genere a tecnici e non a scienziati.

Nel Regno Unito, nell'ambito di un Forensic Science Service, giustamente considerato come il migliore al mondo, ma, purtroppo, di recente totalmente smantellato per ragioni economiche, personaggi dalla caratura di Robin Keeley e Jim Wallace hanno raffinato al massimo i criteri di valutazione a cui devono essere sottoposti i risultati bruti forniti dalle apparecchiature.

Anche la polizia di Israele ha contribuito con Tassa, Zeldes, Levin e Zeichner a perfezionare notevolmente questo settore; apporti interessanti sono stati offerti, altresì, da laboratori danesi e polacchi.

In Italia il primo lavoro sui residui dello sparo, lavoro peraltro più informativo che scientifico, venne presentato nel 1981 al Convegno di Balistica Forense dell'Aquila: per arrivare ad un contributo importante si dovrà attendere fino al 1998 quando C. Gentile e M. Morin, sulla base di precise indicazioni ottenute da R. Keeley, informarono la comunità scientifica internazionale che particelle identiche a residui dello sparo si potevano formare in determinati sistemi di frenatura a disco.

Oggi il sistema è quasi universalmente impiegato ma in molte nazioni, compresa la nostra, per ignoranza di base o per avidità di danaro (soprattutto nei laboratori privati) viene troppo spesso utilizzato da personale impreparato e incapace di svolgere l'indispensabile attività di interpretazione e valutazione dei dati forniti dal complesso SEM/EDX.

Infine, segnaliamo che gli onnipresenti, interrogativi sulla funzione probante della morfologia delle particelle residuali vennero stigmatizzati, nell'ambito della ristretta comunità del I.A.M.A. nella Newsletter 09-28-01 Volume 2 Issue 2 pag.10 con il seguente titolo *How do you weight morphology in the interpretation of your P-GSR results?*

L'iniziazione dell'innesco

L'esplosivo presente nella capsula d'innesco di una munizione viene iniziato attraverso differenti meccanismi di trasferimento energetico aventi come origine lo schiacciamento della miscela fra capsula e incudine ad opera del percussore: questi stimoli possono manifestarsi sotto varie forme tra esse concorrenti ossia frizione e shock termico. Zonule vuote nella massa dell'innesco, soggette ad opportuna compressione da parte del percussore, generano hot spots che iniziano e permettono il propagarsi di un'onda esplosiva⁵. Gli hot spots sono zone di piccolo volume (\approx da 10^{-5} cm³ a 10^{-3} cm³) nelle quali viene generata un'elevata quantità di calore mediante meccanismi vari, principalmente:

- compressioni adiabatiche;
- frizioni: tra esplosivo e pareti di contenimento - tra esplosivo e smeriglio appositamente aggiunto - intercrystalline fra le particelle di esplosivo medesime;
- riscaldamento viscoso provocato dal rapido movimento dell'esplosivo quando viene schiacciato tra le superfici di impatto.

Il meccanismo di compressione adiabatico di piccole bolle di gas intrappolate nella massa dell'innesco, insieme a quello legato alle frizioni, sembra essere di gran lunga quello preminente. Per il primo meccanismo il rapporto di compressione per la determinazione della temperatura hot spot, nell'ambito della teoria dei gas perfetti, può determinarsi attraverso la relazione

$$T_{\text{finale}} = T_{\text{iniziale}} \left(P_{\text{finale}} / P_{\text{iniziale}} \right)^{[(\gamma-1) / \gamma]}$$

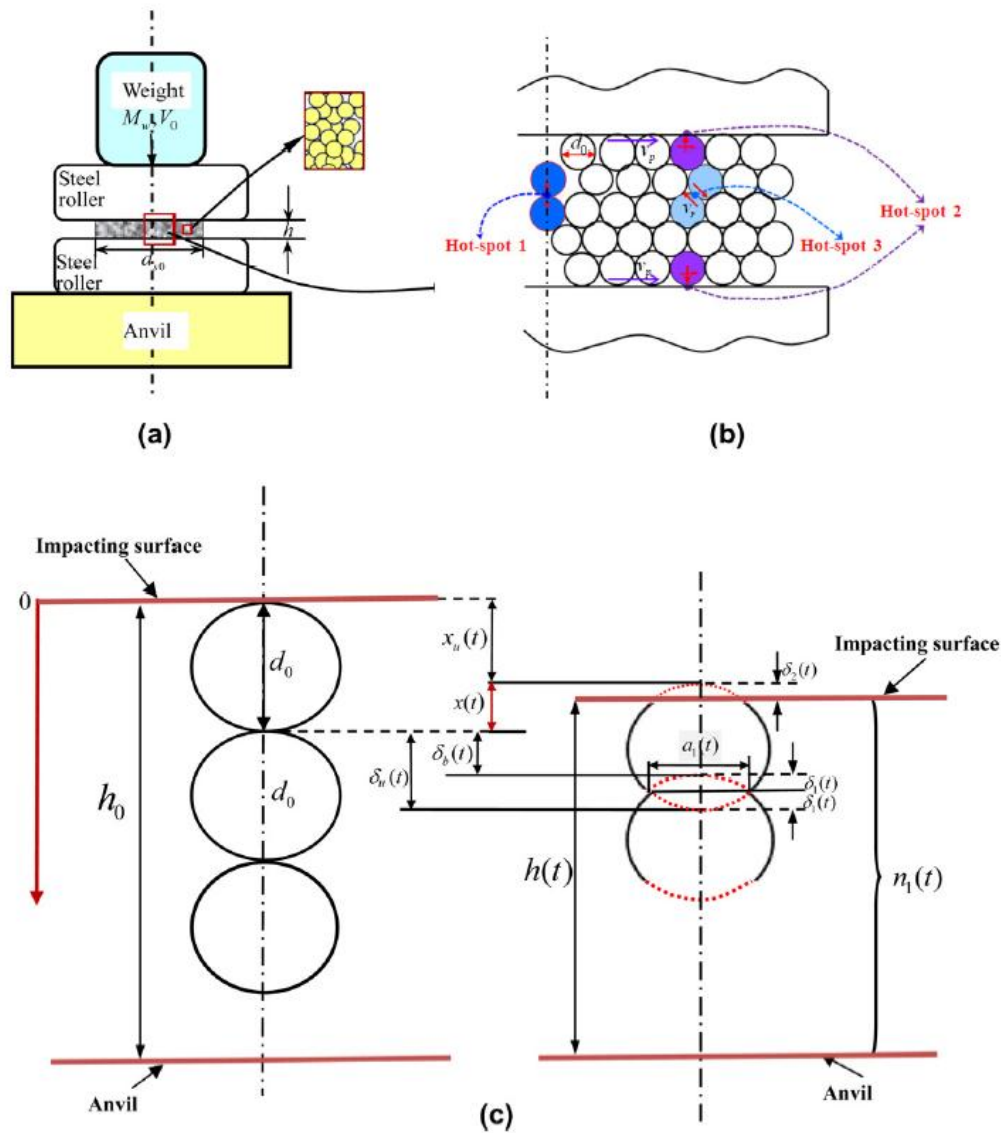
dove $\gamma = C_p / C_v$.

Recentemente in uno studio impostato da un punto di vista della meccanica dei materiali⁶ è stato sviluppato un modello micromeccanico che porta alla formazione di hotspots nei cristalli di materiali energetici soggetti ad impatti.

Le immagini che seguono, per la chiarezza espositiva, non necessitano di alcun commento.

⁵ F.P. Bowden, Y.D. Yoffe, 1952, *Initiation and growth of explosion in liquids and solids*, Cambridge

⁶ Y. Q. Wu, F.L. Huang, 2011, A microscopic model for predicting hot-spot ignition of granular energetic crystals in response to drop-weight impacts, *Mechanics of Materials* 43, 835–852



Inoltre, va enfatizzata la relazione tra la porosità degli alti esplosivi, la sensibilità all'urto ed il repentino riscaldamento ⁷. Infine, vale la pena di rammentare, per le considerazioni che nel prosieguo saranno rappresentate, la circostanza che ogni materiale reattivo (anche se non dichiaratamente energetico), puro od in miscela, viene iniziato termicamente in virtù di un impatto ⁸.

⁷ G. Langer, N. Eisenreich, 1999, Hot spots in energetic materials, *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 24, 113-118

⁸ F.X. Jette` et al, 2012, On relationship between shock and thermal initiating conditions for various reactive powder mixtures, *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 37, 345-358

Per fornire un quadro alquanto completo dei meccanismi d'iniziazione, non ci si può esimere dal rappresentare quanto riportato in un'interessante rassegna ⁹. Infatti, gli autori commentando esperimenti ¹⁰ eseguiti, addirittura, nell'anno successivo all'ultimo dopoguerra, sottolineano l'inconsistenza fisica dei meccanismi d'iniziazione non termici, enfatizzando, come promettente dal punto di vista teorico-sperimentale, il meccanismo di riscaldamento per impatto che si svilupperebbe per una rapida deformazione anelastica del materiale energetico: nella prima fase dell'impatto, grazie alla deformazione delle singole particelle ed al reciproco attrito, i bordi dei grani dell'esplosivo fonderebbero formando un sistema bifasico viscoplastico con strati liquidi riscaldati a temperature elevate che genererebbero così hot spots.

Daltronde un interessante studio ¹¹, originale dal punto di vista dell'apparato sperimentale, ha relazionato lo sviluppo temporale del fenomeno energetico degli alti esplosivi qualora soggetti a repentine ed alte sollecitazioni in termini di temperatura: il tempo di ritardo τ viene, quindi, fornito dalla seguente espressione

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$$

nella quale T è la temperatura assoluta del tubo di prova al tempo dell'esplosione, A e B sono costanti.

Richiamiamo alla mente la composizione (in percentuali di massa) dell'innesco n° 41 usato per numerosi decenni nella munizione M855 cal. 5.56 mm: stufato di piombo (37%) – nitrato di bario (32%) – solfuro di antimonio (15%) – alluminio impalpabile (0,7%) – tetrazene (0,4%) – PETN (0,5%).

Ad ogni composto della miscela d'innesco possiamo associare il seguente ruolo:

- stufato di piombo – *iniziatore* ossia esplosivo che si attiva alla percussione
- nitrato di bario – *ossidante* ossia fornisce l'ossigeno sia per il combustibile che per l'inziatore
- solfuro di antimonio – *combustibile* ossia sostiene il dardo di fiamma
- alluminio impalpabile – *combustibile* ossia sostiene il dardo di fiamma
- tetrazene – *sensibilizzante* ossia sostiene e concorre con l'inziatore
- PETN – *sensibilizzante* ossia sostiene e concorre con l'inziatore

⁹ G-T. Afanas'ev, V-K. Bobolev, 1968, *Initiation of solid explosives by impact*, Academy of Sciences of the USSR - Institute of Chemical Physics

¹⁰ N. A. Kholevo, 1946, New data on the sensitivity of condensed explosives to mechanical shock, *Kazan Chemical Engineering Institute No. 10*, 91-106

¹¹ J. Wenograd, 1961, *The behavior of explosives at very high temperatures*, U.S. Naval Ordnance Laboratory, NAVWEPS Report 7328

Focalizziamo, brevemente, l'attenzione sulla fase di degradazione di un solido energetico: esso si degrada per liquefazione, evaporazione o sublimazione e/o decomposizione. La presenza di tutte o di una parte di queste modalità di degradazione dipende sia dal materiale energetico che dalla pressione ambiente.

Nei materiali energetici solidi caratterizzati da medio - alta tensione di vapore dominando la sublimazione o l'evaporazione il processo evolverà nella fase gassosa; viceversa, per materiali energetici caratterizzati da alti punti di fusione e bassi valori di tensione di vapore la degradazione avrà inizio nella fase condensata (liquida e/o solida).

Tuttavia la miscela innescante si troverà inizialmente nella fase solida, che ricordiamo, essere una fase condensata: poiché risulta impossibile comprendere la simultanea degradazione dei singoli composti e la mutua interazione dei prodotti, approcceremo il problema ricercando una rappresentazione sinottica delle grandezze di stato significative.

Le grandezze fondamentali d'interesse nei fenomeni di decomposizione, combustione ed esplosione dei materiali energetici sono il tempo, la pressione, la temperatura.

Il fenomeno esplosivo iniziale è quello detonativo: si definisce detonazione un processo di combustione con iniziale e più rapida propagazione dell'onda di pressione ragion per cui i gas primigeni subiscono una compressione passando dalla condizione di reagenti a quella di prodotti: l'onda di pressione genera quindi l'onda di combustione. Le (due) onde di pressione e di combustione così accoppiate raggiungono velocità dell'ordine dei km/s rispetto alle condizioni dei gas incombusti ancora davanti al fronte di fiamma. Nel caso di detonazione stazionaria ed in virtù dei vincoli imposti dalla conservazione della massa, della quantità di moto e dell'entalpia totale i gas subiscono anche un addensamento ed una decelerazione.

Il meccanismo di innesco, determinato da un'onda d'urto violenta comporta la compressione ed il conseguente innalzamento della temperatura, che, se è sufficientemente alto, può generare l'ignizione della miscela. Inoltre se la cinetica dell'ossidazione in questa zona è, a sua volta, sufficientemente veloce, ne risulta che l'espansione dei gas può creare un treno di onde di compressione che alimenta la prima onda d'urto.

Da questo meccanismo d'innesco deriva il modello di onda di detonazione unidimensionale. Infatti si può schematicamente pensare che l'onda di detonazione sia formata da tre sezioni contigue.

La prima consiste di un'onda d'urto vera e propria, che si sviluppa su pochi cammini liberi medi molecolari. Pertanto dopo pochi micrometri un mezzo che parta da pressione atmosferica subisce una compressione con rapporti dell'ordine della decina e la temperatura si porta a valori superiori a quella di autoignizione.

La seconda sezione conserva invariate le grandezze termodinamiche per un'estensione che è direttamente proporzionale al tempo di induzione dell'autoignizione e alla velocità di detonazione. Per tempi di induzione particolarmente bassi questa sezione può anche scomparire, ma in genere si estende per frazioni di millimetro.

Infine la terza sezione copre la parte di spazio in cui avvengono le reazioni di ossidazione "veloce", che possono considerarsi una vera e propria esplosione con aumento di temperatura, espansione e rarefazione dei gas. Alla fine di questa sezione, su un piano detto di Chapman-Jouguet (C-J), si ritrovano i valori di pressione densità, temperatura e velocità.

Nel caso la detonazione si inneschi nelle vicinanze di una parete rigida, il mezzo deve necessariamente ristagnare su di essa per cui i valori assunti nel piano C-J debbono rilassarsi velocemente verso quelli imposti dalla condizione al contorno.

Questa struttura spaziale è alla base dei modelli unidimensionali stazionari proposti da diversi autori e che vanno sotto il nome di modelli alla ZND. L'acronimo sta per le iniziali dei tre autori che maggiormente hanno contribuito alla formalizzazione di questo tipo di modelli e cioè Zeldovich, von Neumann e Döring.

In prima approssimazione questi modelli prevedono una compressione lungo la Rankine Hugoniot senza rilascio di calore. Il valore di pressione raggiunto sarà, come detto, corrispondente alla temperatura di ignizione. Questa trasformazione corrisponderebbe alla prima sezione dell'onda. L'approssimazione maggiore consiste nel fatto che un'onda d'urto non può essere descritta in dettaglio da una Rankine Hugoniot, perché quest'ultima si basa sulle equazioni di bilancio, mentre l'onda d'urto necessita di una descrizione gas cinetica perché coinvolge pochi cammini liberi medi molecolari. La seconda sezione non può essere descritta nel piano pressione-densità, perché essa corrisponde ad un congelamento totale di tutte le grandezze termodinamiche. Infine la terza sezione viene descritta da un'espansione che parte dalla pressione raggiunta dalla prima compressione. Diversi percorsi sono ipotizzati a seconda del modello usato. Questi modelli differiscono principalmente nella definizione della quantità di calore rilasciato o equivalentemente del grado di avanzamento dell'ossidazione o se si vuole della composizione chimica finale. E' ovvio che tutti i possibili stati finali di pressione - densità debbono essere al di sotto della Rankine-Hugoniot che preveda uno stato finale di equilibrio.

Nel campo di nostro interesse, la grandezza tempo interviene, essenzialmente, come l'intervallo di tempo (dell'ordine dei μs) che trascorre tra un determinato impulso meccanico ed il raggiungimento di pressioni dell'ordine dei MPa e temperature dell'ordine dei kilo°C.

Le grandezze pressione e temperatura sono, invece, spesso, tra esse controtendenti.

Infatti, le alte temperature usualmente favoriscono reazioni nelle quali i prodotti occupano volumi più grandi di quello iniziale (con un conseguente aumento di entropia), mentre alte pressioni, usualmente, favoriscono reazioni nelle quali i volumi di attivazione sono negativi e/o i successivi prodotti occupano un volume minore.

Come dicevamo, i meccanismi della degradazione della fase solida tengono conto, essenzialmente, di cambiamenti di fase, di combinazione di materiali in differenti fasi, di reazioni tra prodotti, di nucleazione ed accrescimento di bolle (liquide e/o gassose). Inoltre, le caratteristiche di porosità degli alti esplosivi

intervengono nei meccanismi di riscaldamento adiabatico delle zonule critiche, poiché vi si veicolano onde di compressione e/o percolano gas caldi.

Nell'intervallo di temperature che incrementa da quella ambiente a circa 400 °C, molti dei materiali energetici sono presenti come liquidi o solidi cosicché :

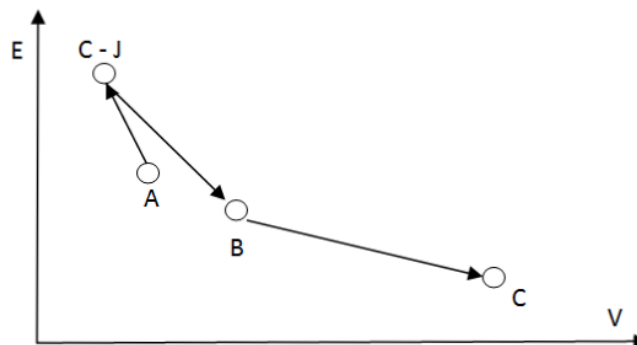
- nella fase liquida possono avvenire reazioni locali in prossimità delle bolle ed i prodotti gassosi possono diffondere nel liquido circostante;
- nella fase solida avverranno, sostanzialmente, reazioni tipiche di interfaccia sulla superficie delle particelle e complessi processi di nucleazione ed accrescimento.

Ma le evidenze sperimentali sugli inneschi rappresentano il raggiungimento repentino di elevate temperature che comportano riscaldamenti rapidissimi nei quali i processi appena descritti di trasferimento e trasporto di materiale sarebbero da interpretare come una fase intermedia.

Poiché, in prima approssimazione (motiveremo nel prosieguo questa locuzione avverbiale), l'iniziazione dell'innesco si ha in virtù della decomposizione dello stifenato di piombo, del tetrazene e della PETN analizziamone il meccanismo di degradazione da un punto di vista termodinamico, focalizzando l'attenzione prima sugli alti esplosivi e successivamente sugli esplosivi primari quali lo stifenato di piombo.

Un impulso meccanico sottopone i prodotti allo stato non reattivo (A) ad una riduzione di volume che li porta in una rappresentazione Volume - Energia al punto di Chapman – Jouget (C-J) dal quale prende evoluzione un'espansione adiabatica dei prodotti degradati che culmina nella loro combustione in aria ambiente (C).

Nello specifico, l'espansione adiabatica dei prodotti della degradazione rilasciano energia nella forma di lavoro PV e calore, mentre la turbolente e susseguente miscelazione di questi prodotti con l'ossigeno dell'aria produce una combustione con ulteriore rilascio d'energia.



Nell'innescò la funzione di fornire l'ossigeno necessario viene sviluppata dal nitrato di bario per cui il fenomeno detonante si evolve sino alla combustione dei prodotti della degradazione. Ne deriva che, nell'ambito del solo fenomeno della detonazione, si dovrebbero raggiungere quei valori di temperatura e pressione tipiche.

Ma la miscela d'innescò contiene anche polvere impalpabile di alluminio per cui vale la pena di accennare, sinteticamente, i risultati di un modello di un'onda detonante stazionaria di una carica eterogenea (esplosivo ad alto potenziale + particelle metalliche di alluminio della grandezza del micrometro ultra – disperse nell'esplosivo)¹². È dimostrato che si assiste ad una riduzione della velocità di detonazione rispetto al valore corrispondente per l'esplosivo (ad alto potenziale) nella sua forma pura od in quella assemblata insieme ad una miscela di particelle inerti. Inoltre, come rappresentato anche in un altro studio¹³, il rateo della combustione dell'alluminio, in una miscela esplosiva non ideale, dipende dalla pressione e dai gas sviluppati dai prodotti della detonazione.

La pressione e la velocità di detonazione di esplosivi contenenti polvere di alluminio viene, predittivamente, riportata anche in un ulteriore lavoro¹⁴ che, meglio, configura il parametro k delle equazioni di stato di Becker–Kistiakosky–Wilson: infatti, in esso si riscontra un più (utile ai nostri scopi) dettaglio di dati che non nella pubblicazione¹⁵ che, d'altro canto, fornisce un'eccellente, elegante e completo approccio termodinamico alla predizione della pressione di detonazione.

Se si considera l'effetto della pressione di detonazione, essa, ovviamente, risente della densità di caricamento: sia la pressione di detonazione ottenibile dai valori di densità ρ_0 (quella di caricamento reale) e ρ_{max} (quella teorica massima)

$$p = p_{max} \left(\frac{\rho_0}{\rho_{max}} \right)^2$$

dove le pressioni sono misurate in GPa, mentre le densità in g/cm^3 . Se ne deduce, in accordo con¹², che per esplosivi misti possiamo scrivere

¹² A. Gonor, I. Hooton, S. Narayan Steady-state model of heterogeneous detonation with reactive metallic particles *Proceedings of the Twelfth International Detonation Symposium August 11-16, 2002*

¹³ W. M. Howard, L. E. Fried, P. C. Souers Modeling of non-ideal aluminized explosives *AIP Conference Proceedings*; 2000, Vol. 505 Issue 1, p. 389

¹⁴ Q. Zhang, Y. Chang, 2012, Prediction of Detonation Pressure and Velocity of Explosives with Micrometer Aluminum Powders, *Central European Journal of Energetic Materials* 9(1), 77-86

¹⁵ M. H. Friedman Prediction of detonation characteristics of condensed explosives, *Propellant Research Laboratory Meeting of the American Chemical Society*, New York, 1963

$$P_{\max} = \sum (p_{e\max i} \frac{\alpha_{evi}}{\rho_{e\max i}}) \rho_{\max}$$

dove p_{\max} in questo caso è la pressione di detonazione per esplosivi misti. $p_{e\max i}$ è la pressione di detonazione teorica della specie i-esima, $\alpha_{evi} = g_{ei} (\rho_{e\max} / \rho_{e\max i})$ è la frazione di volume della specie i-esima, g_{ei} è la frazione di massa della specie i-esima, $\rho_{e\max i}$ è la densità teorica della specie i-esima. Componendo le due relazioni otteniamo la formula della pressione di detonazione per esplosivi misti espressa in termini di frazioni di massa.

$$P = \sum (p_{e\max i} \frac{g_{ei}}{\rho_{e\max i}}) (\frac{1}{\rho_{\max}}) \rho_0^2$$

Viceversa, relativamente all'iniziazione ed alla propagazione degli esplosivi primari ¹⁶, vanno sottolineati taluni fenomeni:

1. shock to detonation transition (SDT)
2. deflagration to detonation transition (DDT)
3. dead pressing (DP).

Del primo meccanismo ci siamo occupati in precedenza.

Il secondo meccanismo (DDT) si attua quando una deflagrazione (in assenza di onde d'urto preesistenti) propagantesi in un esplosivo granulare, si accelera facendo, quindi, detonare l'esplosivo stesso. I meccanismi sono molteplici, concorrenti e non, esaustivamente, definiti (conduzione termica laminare, intrusione di prodotti gassosi molto caldi, compattazione dei grani ecc).

L'ultimo di essi (DP) è il più interessante poiché ci introduce in quella che sarà la fenomenologia delle miscele d'innescò delle munizioni: infatti, DP è un problema associabile alla forma granulare compatta nonché alla porosità, degli esplosivi primari ed interpretabile come un problema dovuto alla non efficiente propagazione nella massa dell'esplosivo della deflagrazione iniziale cosicché la transizione detonativa non si concluda.

¹⁶ M. Dickinson, J.E. Field, 1993, Initiation and propagation in primary explosives, *Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 441, N.1912, 359-275

Riassumendo, un'esaustiva trattazione delle proprietà degli esplosivi primari ¹⁷, se vuole essere prodromica alle argomentazioni successive, deve tenere, in debito conto:

- l'influenza della densità di caricamento;
- l'influenza della superficie specifica;
- l'influenza del diametro della carica;
- l'influenza del confinamento;
- l'influenza della presenza di un esplosivo secondario;
- la sensitività (all'impatto – alla frizione – alle scariche elettrostatiche – alla fiamma).

Orbene, lo stufato di piombo, nel suo ruolo di *iniziatore*, è di per se stesso *flemmatico* se circondato da altri composti: infatti, nella capsula d'innescò lo stufato di piombo risulta disperso in altre sostanze. Allo scopo di sostenere il meccanismo di iniziazione, si droga la miscela di innescò con piccole quantità di alto esplosivo ¹⁸. La reazione esplosiva della miscela d'innescò può definirsi, in maniera corretta e senza tema di smentita, deflagrante a bassa brisanza ¹⁹.

Un lavoro di tesi sperimentale ²⁰ evidenzia, tra l'altro, che:

- il tempo occorrente per la totale consumazione della miscela d'innescò è stimabile tra i 70 µs e 90 µs;
- si raggiungevano valori di 2700 °K.

Un successivo, illuminante, studio ²¹ fornì andamenti temporali (cfr. figura successiva) della pressione che si sviluppava in un ambiente confinato prossimo al foro di vampa (camera di controllo ove si raccoglieva la materia condensata ed allocava il trasduttore piezometrico) e la quantificazione che in tale ambiente vi si raccoglieva una significativa percentuale (≈ 40%) dei prodotti della combustione nella fase condensata.

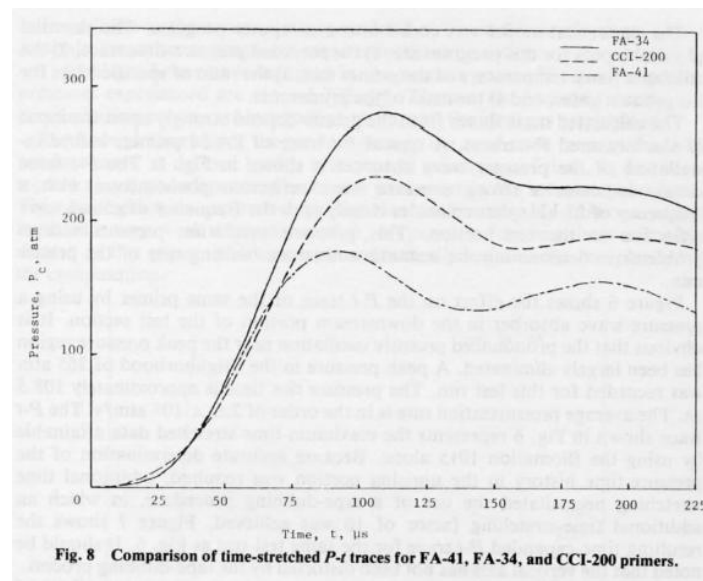
¹⁷ R. Matya's, J. Pachman, 2013, *Primary Explosives*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

¹⁸ G. E. Frost, *Ammunition making*, chap. VI pag. 49 N.R.A. PUBL. Washington

¹⁹ AA.VV., 1970, *Percussion primers, design requirements*, McDonnell Douglas Corporation, Report MDC A0514

²⁰ D. T. R., 1977, *Experimental study of transient combustion processes in granular propellant beds*, M.S. Thesis, The Pennsylvania State University

²¹ K. K. Kuo, B. B. Moore, D. Y. Ghent, 1979, Characterization of Mass Flow Rates for Various Percussion Primers, *Seventh ICOGER Conference*, Gottingen, Germany, August 20-24, 1979.



Inoltre, si raggiungevano, in un tempo di consumazione della materia innescante stimabile in circa $100 \mu\text{s}$, nella camera di controllo prossima al foro di vampa, pressioni di circa 300 atm (30 MPa) e temperature di $2900 \text{ }^\circ\text{K}$. Il dato pressorio ben si accorda ad uno studio tutorato da U.S. Air Force Academy²²: le pressioni sviluppate alla volata di un'arma lunga raggiungono valori dell'ordine dei $30 \text{ MPa} - 45 \text{ MPa}$.

Si puo` dedurre che, all'interno del limitato volume della capsula d'innescamento, i prodotti della decomposizione dell'innescamento configurano, con criterio di verosimiglianza, un ambiente soprassaturo nel quale non vi sarebbero le condizioni per la condensazione allo stato liquido: questa ipotesi non appare contraddittoria con^{18, 19, 20 23}. Realtivamente ai circa $3000 \text{ }^\circ\text{K}$ ed ai 30 MPa (ossia quelli riscontrabili nel volume di controllo) i singoli componenti della miscela d'innescamento, all'interno del volume confinato della capsula, potrebbero trovarsi, per la massima parte dell'intervallo di tempo relativo alla consumazione della miscela d'innescamento, nella duplice fase liquido - vapore, ma certo non in quella solida.

Generalmente, l'energia totale fornita da un materiale energetico puo` essere valutata analizzando i meccanismi di reazione che si manifestano in due modalita` differenti dopo l'iniziazione: infatti, una reazione primaria avviene tra l'ossidante ed il combustibile ossia l'ossidante si decompone aumentando la temperatura media del materiale stesso, poiche` viene liberato ossigeno libero allo stato gassoso, la cui reazione con il

²² M. Courtney, J. Daviscount, J. Eng, A. Courtney, *High-speed measurement of firearm primer blast waves* in: <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1203/1203.2701.pdf>

²³ L.M. Chang, A. W. Williams, 2007, *Characterization of Particle Output From a Percussion Primer*, ARLTR-4188

combustibile, si accompagna a produzione di calore. Successivamente, una reazione secondaria coinvolge il combustibile non reagito e/o quello parzialmente reagito durante la reazione primaria con l'aria circostante. Quest'ultima reazione secondaria è quella definita post combustiva e, generalmente, produce una quantità di calore fino a tre volte rispetto a quella rilasciata dalla reazione primaria.

Se il materiale energetico è costituito da un esplosivo primario puro allora si ottiene una reazione primaria di tipo detonativo che si completa in un tempo dell'ordine dei μs e risulta indipendente dalla chimica dell'ambiente circostante. D'altra parte la combustione in aria (del tipo deflagrativo) dei prodotti della detonazione (primari) può durare per un tempo dell'ordine dei ms. A causa di questo intervallo di tempo relativamente lungo la reazione secondaria è in grado di produrre un aumento del fronte d'onda prodotto dalla detonazione primaria. Gli effetti della postcombustione aumentano a causa della carenza d'ossigeno e qualora il materiale energetico sia, strutturalmente, povero d'ossigeno tale peculiarità risulta da preferirsi a materiali energetici che dispongono di un buon bilancio d'ossigeno.

Viceversa, qualora il materiale energetico sia dotato di minore reattività, allora la reazione primaria procede come una deflagrazione con fronti d'onda meno vigorosi. Tuttavia, gli effetti della successiva reazione secondaria sono influenzati qualora il materiale energetico sia confinato in ambienti chiusi totalmente o parzialmente. Ovviamente queste nette distinzioni non possono *hic et nunc* applicarsi al caso di una miscela innescante per la varietà dei componenti a cui si associa una variegata tipologia di proprietà esplosivistiche.

Quindi, la valutazione termochimica dei singoli materiali energetici presenti nella miscela d'innescamento non appare di facile computazione: i principali fattori sono rappresentati dall'energia prodotta nella decomposizione e/o nel processo di combustione. In questo senso vi sono indicazioni che l'energia di decomposizione sia legata alla sensibilità e quindi alla iniziazione del composto^{24 25}. Un'informazione, correlata, molto importante può, quindi, derivarsi dalla stima dei calori di formazione ΔH_{form} . Per i richiamati materiali energetici, lo stato della rispettiva materia può, nell'evoluzione temporale, essere sia solido che liquido per cui appare corretto, stante la fase gassosa, scrivere

$$\Delta H_{\text{form(liquid)}} = \Delta H_{\text{form(gas)}} - \Delta H_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{\text{form(solid)}} = \Delta H_{\text{form(gas)}} - \Delta H_{\text{sub}}$$

²⁴ C.J. Wu, L.E. Fried, 2000, First-Principles Study of High Explosive Decomposition Energetics *Proceedings of the 11th International Symposium Detonation*, 6, 490

²⁵ B.M. Rice, J. J. Hare, 2002, A Quantum Mechanical Investigation of the Relation Between Impact Sensitivity and the Charge Distribution in Energetic Molecules. *J. Phys. Chem. A*, 106 (9), pp 1770–1783

dove ΔH_{sub} rappresenta il calore di sublimazione mentre ΔH_{vap} rappresenta il calore di vaporizzazione. In tal senso i diagrammi di Le Chatelier supportati da opportuni codici di calcolo potrebbero far luce sugli aspetti principali di queste problematiche: tale impostazione esula, però, gli obiettivi principali di questo lavoro.

Gli apparati sperimentali degli studi^{18, 19, 20, 23} sono definiti *vented bomb* ossia permettono la fuoriuscita dei gas nella degradazione dell'innesco da un orifizio, minimizzando, stanti gli intervalli di tempo in gioco, una perdita di calore per effetti di transfert. Questa circostanza permette di rilevare, con attendibilità, parametri termodinamici quali pressione e temperatura, i cui valori, naturalmente, rappresentano il limite inferiore di quelli (impossibili a riscontrarsi, per ovvi motivi) nell'interno del volume dell'innesco, poiché i dati raccolti nel volume di controllo risentono, quantomeno, già di un'espansione volumetrica dei gas compressi. Infine, l'iniziale fuoriuscita di gas dal foro di vampa determina una migliore fruizione del volume interno da parte dei restanti prodotti della degradazione dell'innesco, per cui la temperatura media, di questi ultimi, si abbassa.

Un interessante lavoro sperimentale sugli alti esplosivi²⁶ riporta che particolari fenomeni luminosi possono interpretarsi come plasma diluito nei quali gli elettroni più esterni sono stati rimossi sia da atomi che da molecole: gli elettroni periferici di valenza verrebbero promossi a stati collettivi ossia si muoverebbero liberamente ma con potenziali energetici negativi tanto quanto basta a produrre relativa coesione nell'ambito del plasma. Relativamente alla miscela d'innesco presente nella capsula, il comportamento (spazio-temporale) evanescente di questi plasmii, potrebbe giocare un ruolo interessante per quei materiali energetici primari che contengono elementi inorganici: infatti, appare plausibile ipotizzare che, grazie a queste manifestazioni di particolare materia, ci si troverebbe, in particolari zonule, in presenza di ioni atomici e/o molecolari più liberi e quindi più impiegabili dal punto di vista della ricombinazione chimica.

Se si esce dal confinato ambito della capsula, dal punto di vista evolutivo, la materia metastabile evolve subitaneamente all'atto della fuoriuscita attraverso il foro di vampa dando luogo, nel getto di gas, a causa dell'aumento di volume e del salto termico, alla formazione di masse liquide e solide: il vapore saturo surriscaldato (ossia alla temperatura superiore a quella corrispondente alla vaporizzazione) si raffredda, repentinamente, ad una temperatura inferiore a quella di condensazione producendo goccioline. Infatti in uno studio²⁷ si evidenzia, dai frame raccolti, nel flusso dei gas fuoriuscenti dal foro di vampa, la presenza di traiettorie riconducibili alla presenza di particolato in forma condensata (liquida e/o solida): tale presenza viene

²⁶ A. Bauer, M. A. Cook, R. T. Keyes Detonation-generated plasmas, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 259, No. 1299 (Jan. 24, 1961), pp. 508-517

²⁷ L.M. Chang, A. W. Williams, 2007, *Characterization of Particle Output From a Percussion Primer*, ARLTR-4188

avvalorata da una fase sperimentale successiva ove il discriminare tra la presenza di particelle e la loro assenza si traduce in una differente risposta del propellente ignito, in quanto la presenza di particelle promuove una più efficiente ignizione.

Il routinario ritrovamento di particelle residuali nel volume interno dell'innesco può imputarsi a due ordini di motivi:

- il risucchio delle stesse dal volume del bossolo, attraverso al foro di vampa;
- la nucleazione (essenzialmente, vedi capitolo successivo) eterogenea, in virtù, soprattutto, delle geometrie curvilinee dell'incudinetta²⁸.

In ciò ci si discosta dall'interpretazione di Basu, sinotticamente, rappresentata nella seguente figura.

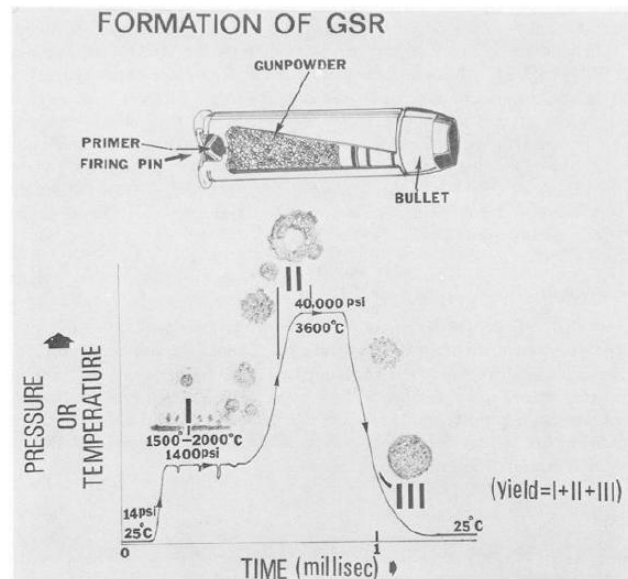


FIG. 13—The formation of GSR via three stages (I, II, and III) of primer explosions (1 psi = 6.89 kPa).

Inoltre, uno di noi²⁹ ha evidenziato una correzione, rispetto al valore di Basu, relativa alla stima della pressione e della temperatura all'interno della capsula d'innesco: infatti, le pressioni risultano (in media, molto) inferiori mentre la temperatura si apprezza (in media) superiore rispetto ai valori riportati nel lavoro indicato.

²⁸ M. Quian, 2007, Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification, *Acta Materialia* 55.3: 943-953.

²⁹ Morin M., 2013

Dobbiamo, a questo punto, chiederci quali sono le condizioni che indirizzano il passaggio di fase nella transizione liquido → solido: in effetti, gli stadi successivi all'espulsione del proiettile dal bossolo saranno caratterizzati da un equilibrio termico e pressorio (il bossolo spento è ancora inserito nella camera di cartuccia ed il proiettile è fuoriuscito dalla canna) con l'ambiente esterno, per cui individuiamo in questa circostanza spazio-temporale una vincolante condizione di generale isotermità, isobarità e di locale sottoraffreddamento.

Il lavoro di Basu può reinterpretarsi nell'ambito dell'ipotesi di grain refinement: questa congettura potrebbe accordarsi con la circostanza che le particelle dello STAGE I, ossia quelle dalle più piccole dimensioni, sono quelle maggiormente rifinite dagli effetti di grain refinement.

Infine, a modo di introduzione al prossimo capitolo, appare importante sottolineare quanto rappresentato nel particolare passaggio vapore – liquido: si riscontra³⁰ che la nucleazione di particelle metalliche dalla fase di aerosol se avviene in presenza di un notevole salto termico, determina forme sferoidali altamente regolari.

³⁰ E. R. Buckle et al, 1986, Particle condensation in the vapor emitted by a heated source, *Journal of colloid and interfaces Science* Vol. 112, N.1

Interpretazione nell'ambito della teoria classica della nucleazione (CNT)

Generalmente, la variazione di energia libera tra stato finale e quello iniziale misura la tendenza di un processo isoterma ed isobaro a svolgersi spontaneamente: esso è termodinamicamente sfavorito se è $\Delta G > 0$, viceversa se $\Delta G < 0$ il processo è favorito e tende a svolgersi spontaneamente. All'equilibrio (in senso stretto) il sistema è caratterizzato da $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Il passaggio di stato liquido \rightarrow solido (e viceversa) avviene ad una precisa temperatura di solidificazione detta T_s (o di fusione, T_m); al di sopra di tale temperatura è stabile la fase liquida ed al di sotto, sempre in condizioni di equilibrio termodinamico, quella solida. Nel nostro caso (stanti gli infinitesimi di tempo nei quali si sviluppano le fasi del fenomeno che andremo a descrivere appare plausibile interpretare gli steps di processo come isotermi ed isobari)³¹ riferendosi alla funzione di Gibbs ($G = H - TS$), alla temperatura $T_m = T_s$ risulta che $G_l = G_s$ cioè $\Delta G/s = G_s - G_l = 0$. Il passaggio liquido \rightarrow solido comporta la formazione di un insieme più ordinato di atomi, a cui corrisponde una diminuzione di entropia, $\Delta S/s = S_s - S_l < 0$ (ad una variazione negativa di entropia corrisponde un'erogazione di calore da parte del sistema, che è pari al cosiddetto calore latente di solidificazione LS). La condizione di variazione nulla di G comporta che imponendo $\Delta G/s = \Delta H/s - T\Delta S/s = 0$ deve necessariamente essere $\Delta H/s < 0$. Nel passaggio liquido \rightarrow solido gli atomi si allineano in reticoli ordinati con aumento (generalmente) della densità. In condizioni reali (quelle prossime all'equilibrio termico con l'ambiente esterno) sarà possibile, però, avere situazioni spaziali confinate caratterizzate da disequilibrio, con liquido sottoraffreddato al di sotto della temperatura T_m , per cui $\Delta G/s = G_s - G_l < 0$ (processo favorito termodinamicamente). Questa condizione può, statisticamente verificarsi, in zone interne del bossolo (spazio vuoto e pareti interne) che, per ovvi motivi, sono caratterizzate da un'evoluzione caotica (molto localizzata) indotta da particolari condizioni al contorno (adiacenza tra la camera di cartuccia e la parete esterna del bossolo, capacità termica di queste ultime considerate come un reservoir a temperatura T). Durante la solidificazione, l'aggregazione atomica varia da strutture ordinate a breve distanza a strutture ordinate a lunga distanza sino a strutture cristalline e dalla forma globulare. La solidificazione si manifesta grazie alla nucleazione (formazione di una forma solida con particolari caratteristiche) ed all'accrescimento (unità di liquido che vanno a legarsi alla forma solida cedendo energia vibrazionale)^{32 33 34 35}.

³¹ M.E. Glicksman, 1965, Dynamic effect arising from high-speed solidification, *Acta Metallurgica* 13.12: 1231-1246.

³² W.G. Courtney, 1963, Homogeneous nucleation from simple and complex system *AIAA Heterogeneous Combustion Conference*, Palm Beach, Florida, December 11-13, 1963.

³³ W. Dunning, 1963, Experimental methods for the study of nucleation and condensation *AIAA Heterogeneous Combustion Conference*, Palm Beach, Florida, December 11-13, 1963.

³⁴ S.M. Kathmann, 2006, Understanding the chemical physics of nucleation, *Theor. Chem. Acc.* 116.1-3: 169-182.

Poiché le miscele innescenti sono, generalmente, costituite da sali inorganici di Pb, Ba ed Sb tratteremo in seguito di transizioni di fase liquido → solido di metalli fusi: un metallo, generalmente, solidifica quando la sua fase liquida raffredda appena sotto la sua temperatura di solidificazione perché l'energia associata con la struttura cristallina è minore dell'energia della rispettiva fase liquida.

Nell'ambito della teoria classica della nucleazione (CTN) questa differenza di energia è chiamata ΔG_v , ossia energia libera associata al volume: infatti, nel mentre l'aggregato solido cresce in dimensione ΔG_v diminuisce.

Durante la formazione di un aggregato solido (cfr. figura successiva) si genera un'interfaccia tra esso ed il liquido che lo circonda: all'interfaccia può associarsi un'energia libera superficiale σ proporzionale alla grandezza del solido in formazione^{36 37 38 39 40 41}.

La variazione totale di energia libera ΔG è pari a

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma$$

dove $\frac{4}{3} \pi r^3$ è il volume di un embrione sferico di raggio r mentre $4 \pi r^2$ è la superficie di un embrione sferico, σ l'energia libera per unità di superficie, infine ΔG_v l'energia libera per unità di volume.

³⁵ M. Quian, 2007, Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification, *Acta Materialia* 55.3: 943-953.

³⁶ R.J. Good, 1976, Surface free energy of solids and liquids: thermodynamics, molecular forces and structure, *Journal of Colloid and Interface Science* 59.3: 398-419.

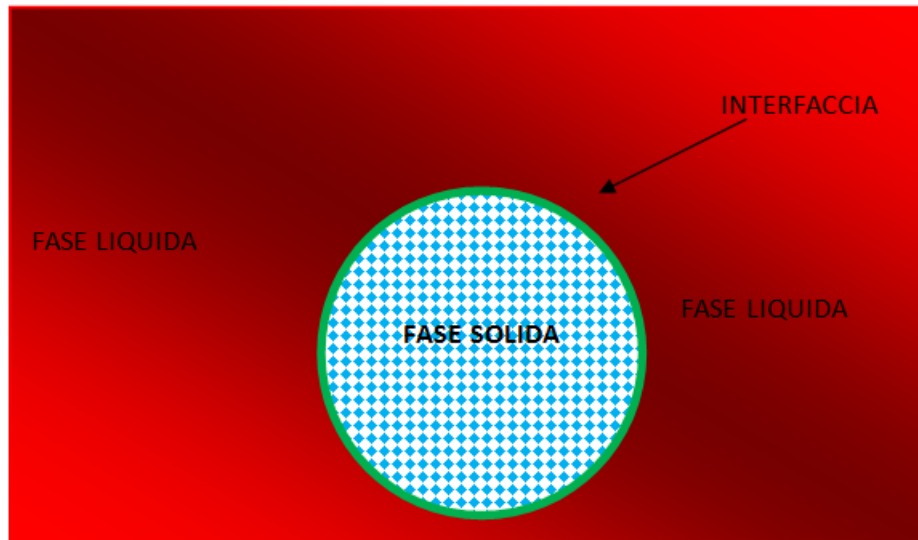
³⁷ I. Shimizu, Y Takey, 2005, Thermodynamics of interfacial energy in binary metallic systems: influence of adsorption on dihedral angles, *Acta Materialia* 53.3: 811-821.

³⁸ K. Mondal, A. Kumar, G. Gupta, B.S. Murty, 2009, Temperature and structure dependency of solid-liquid interfacial energy, *Acta Materialia* 57.11: 3422-3430.

³⁹ H. Jones, 2002, The solid-liquid interfacial energy of metals: calculations versus measurements, *Materials Letters* 53.4: 364-366.

⁴⁰ J. Liu, R.L. Davidchack, H.B. Doing, 2013, Molecular dynamics calculation of solid-liquid interfacial free energy and its anisotropy during iron solidification, *Computational Materials Science* 74, 92-100

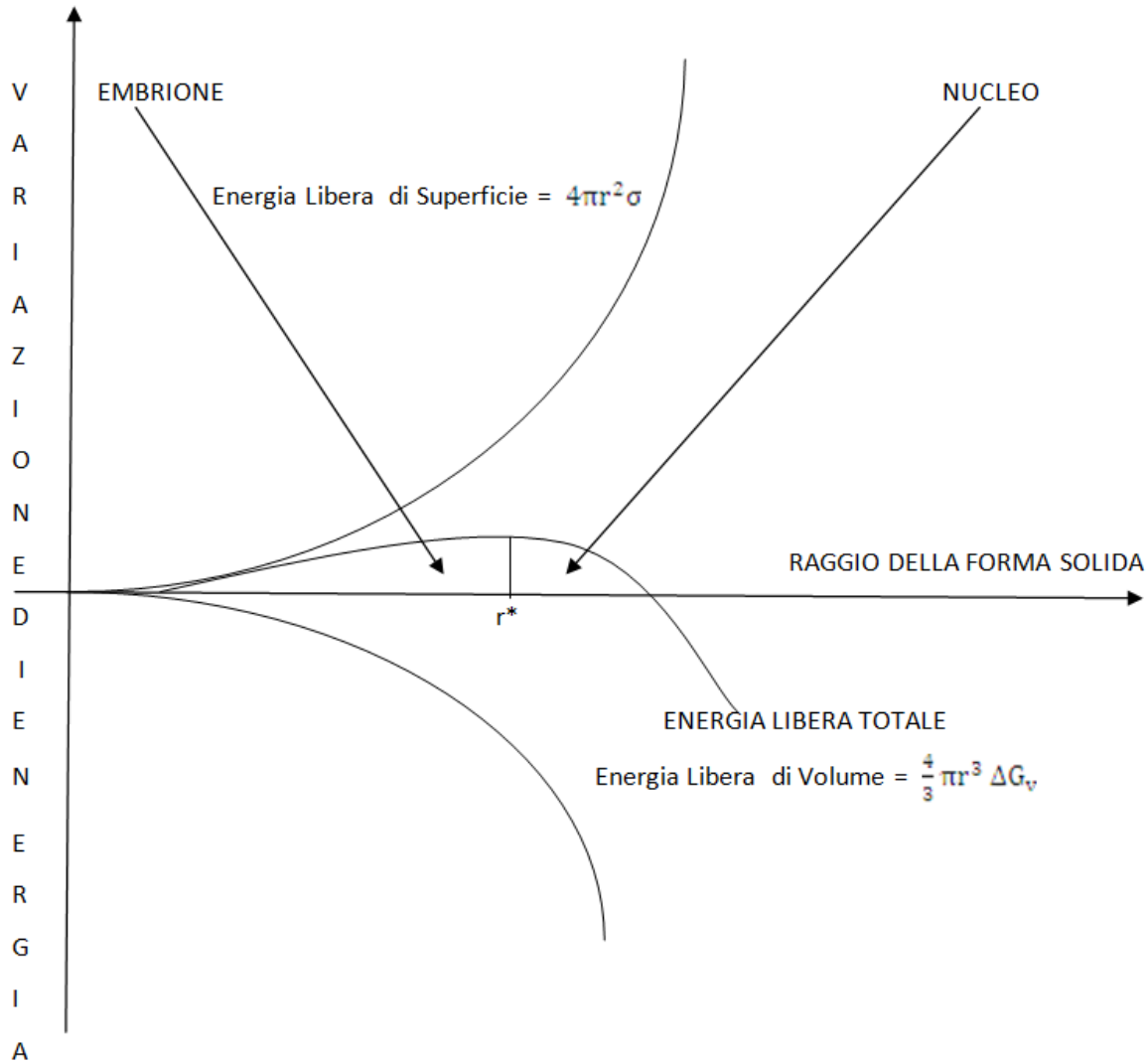
⁴¹ Q. Jiang, H.M. Lu, 2008, Size dependent interface energy and its application, *Surface Science Reports* 63.10: 427-464.



Quando l'aggregato solido è molto piccolo, un ulteriore accrescimento di quest'ultimo causa un incremento di energia libera. Invece di accrescersi l'aggregato solido, in queste condizioni metastabili, preferisce rifondersi, poiché in questo modo l'energia libera diminuisce (condizione termodinamica favorevole).

Questo piccolo aggregato solido è chiamato embrione e poiché il liquido è al di sotto della sua temperatura di solidificazione si dice che esso è sottoraffreddato. La temperatura di sottoraffreddamento ΔT è la temperatura di solidificazione (all'equilibrio) meno la temperatura del liquido.

Quando, però, il solido possiede raggio maggiore di un particolare valore r^* , l'accrescimento causa un decremento di energia totale; l'aggregato solido che ora si forma è stabile, avviene la nucleazione e l'accrescimento della particella solida (il nucleo appunto).



L'energia libera totale del sistema solido-liquido (in formazione) cambia con la grandezza delle dimensioni dell'aggregato solido. L'aggregato solido è un embione se il suo raggio è minore del raggio critico r^* , mentre è un nucleo se il suo raggio è maggiore del raggio critico r^* .

Quando la fase liquida si raffredda al di sotto della temperatura di solidificazione, due fattori concorrenti si combinano per favorire la nucleazione: la clusterizzazione degli atomi (che formano grandi embrioni), una grande differenza nell'energia libera di volume tra la fase solida e quella liquida, riduce la grandezza critica dei nuclei.

La formazione di un nucleo stabile dipende dalla competizione tra le forze che guidano il cambiamento di fase da liquido a solido (l'energia libera per unità di volume) e l'energia che è richiesta per la formazione di una nuova interfaccia.

Una nucleazione omogenea si manifesta quando, a partire dalle precedenti condizioni, il sottoraffreddamento diventa grande tanto quanto basta a formare i nuclei stabili.

Il raggio critico sarà pari a

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \Delta T}$$

dove ΔH_f è il calore latente di fusione (il calore ceduto durante la trasformazione liquido \rightarrow solido), T_m la temperatura di fusione, $\Delta T = T_m - T$ il sottoraffreddamento alla temperatura T .

All'aumentare del sottoraffreddamento diminuisce il raggio richiesto per la nucleazione.

Infine, il lavoro necessario alla formazione di un nucleo sferico è dato da

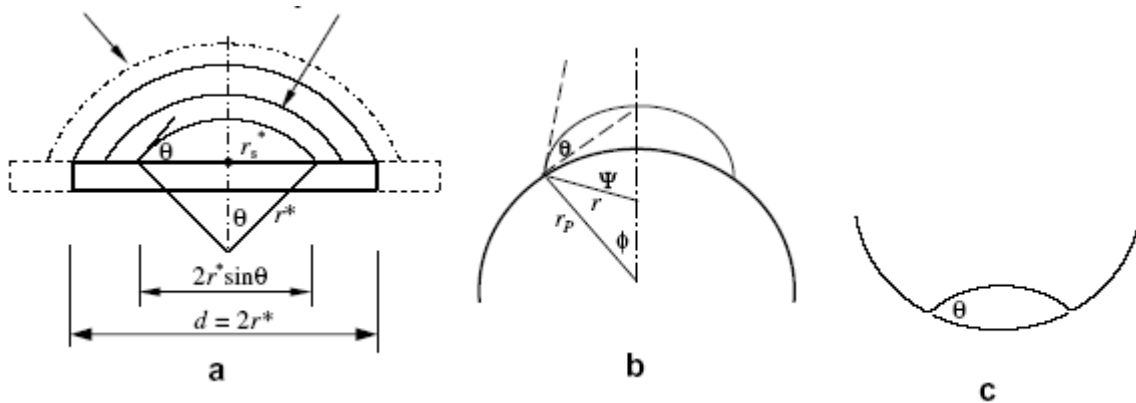
$$W = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}$$

Diversamente le impurità (sia all'interno del liquido che sulle pareti del bossolo) a contatto con il liquido offrono una superficie sulla quale il solido può formarsi. Un raggio di curvatura r più grande del raggio critico (r^*) è ottenibile con una piccola superficie, ad esempio interposta, tra solido e liquido.

Solo pochi atomi si aggregano insieme per produrre una particella solida che possiede adeguato raggio di curvatura. In questo caso il gradiente di temperatura richiesto per organizzare la dimensione critica (così che la nucleazione avvenga più rapidamente) è inferiore, per cui ne consegue che il relativo sottoraffreddamento è minore. La nucleazione generatasi sulla superficie di un'impurità è chiamata, pertanto, eterogenea.

Come rappresentato nelle successive figure un nucleo sulla superficie di un'impurità tenderà ad assumere, quindi, un raggio critico (infatti, il raggio dell'emisuperficie che ingloba la fase solida è minore di quello determinato dalla ipotetica superficie circolariforme – tratteggiata – di raggio r) con un più piccolo incremento di energia libera superficiale, cosicché la nucleazione (eterogenea) possa avvenire (generalmente, con sottoraffreddamenti relativamente bassi).

Seguono vari modelli ⁴² per la formazione di grani per nucleazione eterogenea su differenti geometrie superficiali: a) piana b) convessa c) concava



In effetti, poiché il volume della costituenda fase solida rappresenta una piccola parte del volume di tutto quello che potrebbe essere il nucleo omogeneo, ne consegue che il lavoro necessario alla formazione del volume è, ovviamente, ridotto. L'interfaccia che andrà a formarsi sarà stabilizzata da effetti tensivi superficiali del substrato nucleante, per cui il lavoro necessario alla formazione di una nucleazione eterogenea sarà quindi pari a

$$W = \left[\frac{(2 + \cos\theta)(1 + \cos\theta)^2}{4} \right] \left[\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \right]$$

La nucleazione eterogenea ha, quindi, luogo in corrispondenza di un centro di nucleazione (una particella o corpo estraneo o impurità) nella soluzione satura o sovrasatura, che, tramite il meccanismo della catalisi eterogenea, attiva legami deboli all'interfaccia con le molecole in soluzione, promuovendo la reazione di cristallizzazione tramite la formazione del germe cristallino: infatti, l'energia di attivazione diminuisce notevolmente se la nucleazione avviene su difetti (ad esempio: bordi del grano, vacanze, dislocazioni, superfici del contenitore, impurezze). Non appena un nucleo si forma, gli atomi si aggregano al neofornato oggetto solido (fenomeno dell'accrescimento). Le modalità dell'accrescimento dipendono dalle modalità di rimozione del calore dal sistema.

Due varietà di calore devono essere rimosse dal sistema: dapprima il calore specifico del liquido (per irradiazione e/o per conduzione affinché il liquido raggiunga la sua temperatura di solidificazione) e successivamente il calore latente di fusione (che deve essere prelevato dall'interfaccia solido-liquido affinché si completi la solidificazione). La maniera con la quale viene sottratto calore latente di fusione determina il meccanismo d'accrescimento e la struttura finale.

⁴² M. Quian, 2007, Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification *Acta Materialia* 55.3: 943-953.

RISULTATO 1

Come abbiamo rappresentato il sottoraffreddamento del metallo liquido sotto il punto di fusione rappresenta una comune organizzazione della materia. I fenomeni di sottoraffreddamento rivestono, quindi, la loro importanza nella ricerca che stiamo conducendo poiche` determinano caratteristiche importanti della nucleazione sia delle strutture cristalline che di quelle amorfe.

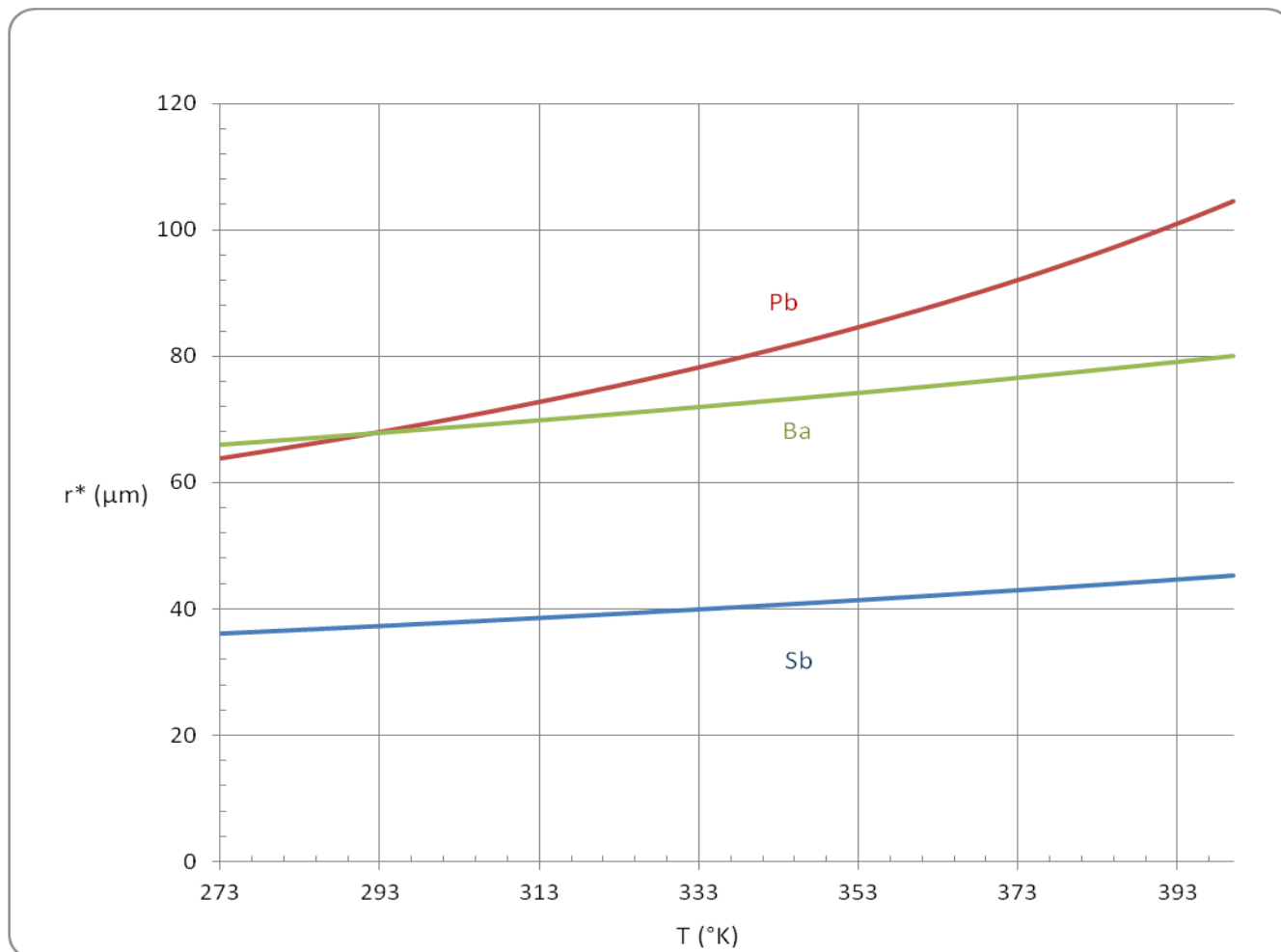
Sfruttando la teoria classica della nucleazione (CNT), nell'ipotesi che gli stadi successivi all'espulsione del proiettile dal bossolo (il bossolo spento è ancora inserito nella camera di cartuccia ed il proiettile è fuoriuscito dalla canna) siano caratterizzati da un equilibrio isotermico, isobaro e quindi, relativamente alle neoformazioni da sottoraffreddamento, tabelleremo in funzione dei salti termici la dimensione del raggio critico sia per Pb che per Ba che per Sb. Infatti, come agevolmente si nota, alla temperatura di 323 °K (50 °C) il raggio critico del Pb appare comparabile con quello del Sb ed entrambi rispettivamente 1,9 volte e 1,8 volte quello del Ba.

		Pb	Ba	Sb
calore latente di fusione	Hf (cal g ⁻¹)	5,9	13,3	39,1
calore latente di fusione	Hf (J g ⁻¹)	24,6856	55,6472	163,5944
densita` dell'elemento allo stato liquido	ρ (g cm ⁻³)	10,7	3,3	6,5
punto di fusione	T _m (°K)	600	998	903
calore latente di fusione per unita` di volume	ΔH_f (J m ⁻³)	264,14	183,64	1063,36
energia libera per unita` di superficie a T _m	σ (J m ⁻²)	0,0046	0,0044	0,0134
temperatura T	T (°K)	323	323	323
sottoraffreddamento T _m - T	ΔT (°K)	277	675	580
r*	μm	75,44	70,85	39,23

A titolo d'esempio, ripetendo gli stessi calcoli per la temperatura di 290 °K (33 °C) otterremmo

		Pb	Ba	Sb
calore latente di fusione	Hf (cal g ⁻¹)	5,9	13,3	39,1
calore latente di fusione	Hf (J g ⁻¹)	24,6856	55,6472	163,5944
densita` dell'elemento allo stato liquido	ρ (g cm ⁻³)	10,7	3,3	6,5
punto di fusione	T _m (°K)	600	998	903
calore latente di fusione per unita` di volume	ΔH_f (J m ⁻³)	264,14	183,64	1063,36
energia libera per unita` di superficie a T _m	σ (J m ⁻²)	0,0046	0,0044	0,0134
temperatura T	T (°K)	290	290	290
sottoraffreddamento T _m - T	ΔT (°K)	310	708	613
r*	μm	67,41	67,55	37,13

L'andamento puramente teorico del raggio critico $r^*(\mu\text{m})$ in funzione della temperatura $T(^{\circ}\text{K})$ sarà rappresentabile dalla seguente figura:



Viene da chiedersi quale sia la causa delle minori dimensioni diametriche dei corpuscoli ritrovati nella pratica forense: l'unica spiegazione circa le dimensioni, ovviamente, non puo` quindi ricercarsi nel salto termico indotto dal sottoraffreddamento, ma in altre cause cogenti come quelle introdotte nel seguente paragrafo.

Interpretazione nell'ambito delle modalità evolutive tipiche del grain refinement

Nella fattispecie i fenomeni più simili a quelli degli eventi successivi all'iniziazione delle miscele innescanti sono i fenomeni detti di *rapid quenching* rientranti nella fattispecie dei *rapid solidification processing* (RSP) che si manifestano con elevati ratei di raffreddamento (generalmente compresi da da 10^4 a 10^8 °C/sec). Lo sviluppo di strutture rifinite durante i processi RSP può essere interpretato, localmente, in termini di una disponibilità di energia libera concorrente alla fase di non equilibrio a sua volta correlata all'ampiezza del sottoraffreddamento: all'aumentare di questa quantità aumenteranno le disponibilità evolutive (e tra esse competitive) delle differenti microstrutture. Se ne deduce che il locale sottoraffreddamento giocherebbe un ruolo chiave maggiormente significativo del rateo di raffreddamento.

Appare, quindi, singolare che la dispersione dei prodotti dell'iniziazione della miscela innescante si distribuiscano in topografie che rappresentano isole di sottoraffreddamento.

L'evoluzione delle microstrutture durante i fenomeni di RSP deve tener conto anche degli effetti intermedi di coalescenza, che determinano rapide cessioni di calori latenti di fusione: nella fattispecie le microstrutture sottoraffreddate (in formazione) rappresentano, in prima approssimazione, un sistema adiabatico che tenderà ad evolversi, soprattutto, in relazione alle perturbazioni meccaniche subite.

La nucleazione di una struttura solida a partire da una fase liquida è un processo che coinvolge piccoli clusters di atomi (di varie dimensioni) formati o per aggregazione o per dissoluzione: nel caso di una nucleazione eterogenea essa si manifesterà a causa di agenti nucleanti (distribuiti nel volume di liquido o sull'interfaccia) che determineranno una differente risposta al locale sottoraffreddamento. Infatti gli effetti degli agenti nucleanti influenzeranno la grandezza, la morfologia e la composizione del grano, poiché la promozione a fase cristallina a vari gradi di organizzazione e regolarità viene determinata dal valore dell'energia libera dell'interfaccia tra l'agente nucleante ed il liquido che deve essere, maggiore del valore dell'energia libera dell'interfaccia nella configurazione riscontrabile con il solido.

Un metallo allo stato liquido se sottoraffreddato può solidificarsi in grani, le cui dimensioni sono funzione della temperatura a cui avviene il processo e i cui bordi rappresentano un'importante zona di discontinuità della struttura metallica^{43 44}. Durante la solidificazione gli atomi devono raggrupparsi in insiemi ordinati e distinti dal liquido: questo avviene tanto più facilmente quanto maggiore è il sottoraffreddamento. Una volta che i nuclei

⁴³ K.S. Dubey, P. Ramachandrarao, S. Lele, 1996, Thermodynamics and viscous behavior of undercooled liquids, *Thermodynamica Acta* 280-281, pp. 25-62.

⁴⁴ I. Maxwell, A. Hellawell, 1974, A simple model for grain refinement during solidification, *Acta Metallurgica* 23.2: 229-237.

si sono formati, l'accrescimento può procedere con relativa facilità^{45 46 47}. Per quanto affermato in precedenza, il fenomeno della nucleazione, assieme all'accrescimento, è uno dei meccanismi attraverso cui avviene la solidificazione, ovvero il passaggio dallo stato liquido a quello solido.

Il fenomeno della nucleazione aumenta il numero dei cristalli presenti in un aggregato solido, mentre il fenomeno dell'accrescimento aumenta le dimensioni di questi cristalli. Generalmente, se la velocità di nucleazione è molto elevata rispetto alla velocità di accrescimento, allora il solido presenterà una struttura più vicina allo stato amorfo, mentre se la velocità di accrescimento è molto elevata rispetto alla velocità di nucleazione, il solido presenterà una struttura più vicina a quella di solido monocristallino (che però sarà più difficile a realizzarsi). Un meccanismo spontaneo di grain refinement deriva dalla rottura dei dendriti sugli accrescimenti che avvengono in fusioni altamente sottoraffreddate. I processi atomici di riarrangiamento possono, nell'interfaccia solido – liquido, essere del tipo collision – limited oppure diffusion – limited. Quest'ultimo necessita di salti del tipo diffusivo mentre l'interfaccia è in movimento (la velocità dell'interfaccia è data dal rapporto tra la diffusività del liquido ed il diametro atomico). Nel caso collision – limited i processi interfacciali non sono, ovviamente, diffusivi. Grande interesse deve essere posto ai ratei di trasferimento del calore: infatti, tali ratei non avvengono con le stesse modalità. Ad esempio, la combinazione di lenti accrescimenti e rapide cessioni di calore all'esterno assicurano che, ad elevati sottoraffreddamenti possono essere sostenute tutte le condizioni di grain refinement.

⁴⁵ A. Mullis, 1997, A model for spontaneous grain refinement in alloy systems at low undercooling, *Materials science and engineering A* 226: 804-808

⁴⁶ A. Mullis, R. Cochrane, 2001, Spontaneous grain refinement in alloy systems at low undercooling, *Materials science and engineering A* 304: 267-271.

⁴⁷ Mullis, R. Cochrane, 2001, A phase field model for spontaneous grain refinement in deeply undercooled metallic melts, *Acta Materialia* 49.12: 2205-2214.

RISULTATO 2

Nel nostro caso potrebbe ipotizzarsi un modello strutturale finale basato su una serie di semplici assunzioni: un dominio sferico di raggio r , la propagazione radiale del calore, la frazione solida funzione sia della zona semisolida che di quella prossima a quella semisolida. Da queste ipotesi ne deriva un fronte di segregazione.

In fusioni altamente sottoraffreddate di metalli puri ed in leghe (senza partizione e del tipo collision-limited) e' stato osservato un particolare meccanismo di grain refinement. In casi del genere si riscontra che la grandezza del grano che si forma e' funzione della temperatura di sottoraffreddamento e che per valori ΔT^* critici il grano assume nucleazioni sferoidali di piccole dimensioni. Verosimilmente, cio' avviene per una rapida cessione di calore, la quale comporta un affinamento della grandezza del grano per $\Delta T > \Delta T^*$ (sottoraffreddamento critico). I grani rifiniti possono contenere alcuni elementi sferici (probabilmente frutto di una ricristallizzazione) oppure accrescimenti avvenuti dopo la solidificazione. La presenza di strutture metastabili globulari di differente grandezza indica che la transizione dalla struttura dendritica a quella della segregazione sferoidale (e quindi al affinamento della grandezza del grano) avviene in modalita' di rapidissimo raffreddamento.

Inoltre, la disintegrazione dei dendriti, sia per rifusione che per rottura, concorre alla formazione di strutture ridefinite, i cui frammenti agirebbero come centri per l'accrescimento: alla luce di cio' potrebbero interpretarsi le strutture amorfe riscontrate nella pratica forense. Tali formazioni a causa della mancanza di regolarita' geometrica potrebbero relazionarsi all'accrescimento di strutture alle quali e' venuto meno il meccanismo di grain refinement anche a causa dell'evoluzione repentina dell'energia d'interfaccia solido-liquido in virtu' dell'acquisizione di energia vibrazionale a causa degli urti con superfici interne al bossolo. Cio' spiegherebbe la ragione per la quale le strutture amorfe sono poco frequenti all'esterno del bossolo.

L'ambiente confinato della capsula d'innescò determina la genesi delle protoforme metastabili: esso possiede caratteristiche tali che, per gli infinitesimi di tempo in gioco, ne fanno un contenitore (quasi-)adiabatico. Le prime formazioni (metastabili) generate nella capsula d'innescò veicolano verso il foro di vampa e fuoriescono nel volume interno del bossolo continuando ad aggregarsi e collidendo con le pareti interne di quest'ultimo.

Successivamente, nell'idealizzazione isoterma ed isobara delle fasi immediatamente successive all'espulsione del proiettile dalla canna, si manifesta, in funzione delle proprie temperature di solidificazione, il locale sottoraffreddamento delle neoformazioni, la loro successiva nucleazione (in virtu' delle condizioni locali la modalita' nucleante puo' essere omogenea o eterogenea) e l'accrescimento in grain refinement mode.

La nucleazione primigenia avviene a causa dei sottoraffreddamenti degli elementi a piu' alta temperatura di solidificazione: l'accrescimento che ne deriva appare diversificato (maggiormente sono rappresentati sia gli aggregati sferoidali a causa dei meccanismi di grain refinement – imperturbati – indotti nei relativi infinitesimi di tempo che i nuclei da nucleazione eterogenea formati dalla collisione delle forme primigenie con la parete

interna del bossolo, parete che stante le relative dimensioni in gioco può essere approssimata come piana⁴⁸: questi ultimi godranno di una minore probabilità di evoluzione verso forme rifinite a causa degli effetti evolutivi di natura viscosa indotti dalla collisione). I dardi di fiamma incontrando la polvere da sparo ne inducono la combustione ed il relativo effetto pistone con il corpo del proiettile. Il neoformato ambiente (anch'esso altamente caotico) si presta maggiormente che nella capsula d'innesco, a causa della presenza delle particelle (di polvere da sparo) parzialmente combuste, a nucleazioni assistite da queste ultime⁴⁹. Questa rappresentazione tiene conto di vari meccanismi tra essi complementari frutto di condizioni molto locali: le forme metastabili che fuoriescono dal foro di vampa e che collidono con le pareti interne del bossolo subiscono la rottura parziale dell'interfaccia (o quella del successivo grano in formazione) acquisendo, all'atto dell'urto, energia vibrazionale che concorre alla parziale liquefazione o del grano o del nucleo, inducendo o un riassetamento del neonato aggregato oppure una fusione con una precedente formazione.

La viscosità indotta dalla collisione, la presenza di qualche asperità (presente sulla parete interna del bossolo) e di qualche embrione (nato, al momento dell'impatto, dall'involuzione di qualche nucleo con $r < r^*$ o da qualche frammento dendritico) facilita la formazione di un aggregato solido multiassico in quanto non si manifestano appieno le condizioni necessarie e sufficienti per il meccanismo di grain refinement (assenza di morfologia sferoidale).

Viceversa, le forme metastabili che fuoriescono dal foro di vampa come uno spray ad andamento conico e che non collidono con le pareti interne del bossolo, assumono una più regolare forma sferoidale, in quanto il processo di nucleazione ed accrescimento è stimolato dalla presenza di particelle estranee (nel nostro caso particelle incombuste o parzialmente combuste della polvere da sparo, inerti frizionanti inseriti nella miscela innescante ecc). Inoltre a causa del meccanismo di grain refinement (non perturbato dalle collisioni della neoformazione con superfici solide ed irregolari) il bordo del grano che va formandosi impedisce il movimento delle dislocazioni interne lungo le simmetrie tipiche dei cristalli (la struttura reticolare dei grani – che differiscono nell'orientazione e si oppongono mutuamente allo sviluppo cristallino – poiché è richiesta più energia ad una dislocazione per garantire il movimento nel grano adiacente deve, giocoforza, imporre un cambiamento di direzione: per questi motivi il bordo grano è molto più disordinato dell'interno, cosa che previene, appunto, le dislocazioni stesse). La formazione degli sferoidi è favorita dalla cessione di calore lungo

⁴⁸ M. Quian, 2007, Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification, *Acta Materialia* 55.3: 943-953.

⁴⁹ M.A. Easton, D.H. StJohn, 2001, A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles, *Acta Materialia* 49.10: 1867-1878.

l'ideale raggio, nel verso che va dall'interno all'esterno del grano, passando per il bordo che assume il ruolo di aggregante in virtù della struttura limite parzialmente non ancora ordinata. Nel caso altamente specifico di particelle multicomponenti⁵⁰, l'accrescimento è influenzato dalla struttura cristallina della fase metastabile, poiché disposizioni meno compatte offrono ampie cavità atte ad alloggiare ulteriori strutture: cosicché i fronti di accrescimento dei grani si incontrano gli uni con gli altri generando i bordi dei relativi grani. L'elevata energia di legame, la non localizzabilità, l'assenza di proprietà direzionali tipiche del legame metallico coadiuvano, ovviamente, i meccanismi di formazione del grano e la relativa equiassicità.

Infine, i concomitanti effetti pressori, termici, tensivi e collisivi inducono ulteriori meccanismi di rifusione, riaggregazione ed accrescimento, mutui scambi di calore con l'aria-ambiente penetrata dopo la fuoriuscita del proiettile; il rapidissimo raggiungimento delle condizioni di equilibrio con tutto l'ambiente esterno (bossolo spento nella camera di cartuccia, proiettile fuoriuscito) congela la geometria delle strutture.

Per i nuclei neoformati la migrazione spaziale che rifinisce il grano si accompagna a:

- un decremento dell'energia totale di Gibbs;
- una riduzione di volume.

Mettendo in relazione i due fenomeni otteniamo

$$\frac{\delta G}{\delta V} > 0$$

Questa relazione comporta che, in termini dimensionali, ci troviamo di fronte ad una forza per unità di superficie. Poiché dalla CNT sappiamo che

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma$$

possiamo riscrivere la precedente relazione in termini che rappresentino gli stadi di raffinamento del grano

$$G = \int_{\Omega_i} g_i dV_i + \int_{\Psi_i} \sigma_i dS_i$$

dove Ω è il volume del grano e Ψ la superficie dell'interfaccia intesa quale grain boundaries.

⁵⁰ R. Schmid-Fetzer, A. Kozlov, 2011, Thermodynamic aspects of grain growth restriction in multicomponent alloy solidification, *Acta Materialia* 59.15: 6133-6144.

Poiche` l'energia totale di Gibbs G diminuisce parimenti al ridursi della superficie del grano, allora, per le formazioni rifinite e quindi sferoidali, dovra` valere quest'uguaglianza

$$\frac{\delta G}{\delta V} = \frac{\sigma}{r}$$

Infine, vale la pena di rammentare che nell'industria metallurgica e` pratica comune controllare i processi di fusione mediante l'inoculazione di selezionati agenti nucleanti ai fini di assicurare strutture in grani rifinite, uniformi ed equiassiche non dendritiche. Un metodo ⁵¹ per la valutazione del grain refinement e` basato sulla rappresentazione grafica della relazione tra la grandezza del grano ed un fattore Q definito di restrizione della crescita: quest'ultimo racchiude l'informazione sull'efficacia di affinazione del grano nelle leghe. Inoltre, e` stato trovato ⁵² che la dimensione del grano puo` essere espressa come

$$d = \frac{1}{\sqrt[3]{\rho f}} + \frac{\Delta T_n b_1}{Q}$$

dove ρ rappresenta la densita` delle particelle nucleanti, f la frazione di queste particelle che sono attivate, b_1 un fattore di raccordo, ΔT_n il sottoraffreddamento richiesto per la nucleazione. Orbene, l'espressione di sopra rappresenta proprio una retta del tipo $d = m + (n/Q)$ che e` possibile riportare su di un piano $[d]$ versus $[1/Q]$ sia al variare del coefficiente angolare, avendo fissato l'intercetta, sia, una volta attribuito il coefficiente angolare, facendo variare l'intercetta. Se ne ricava che, nel primo caso, a parita` di agenti nucleanti la dimensione del grano dipende dal sottoraffreddamento mentre, nel secondo caso, a parita`, di sottoraffreddamento la dimensione del grano risulta funzione degli agenti nucleanti.

In questi termini particelle submicrometriche, presenti nella composizione dell'innesco n° 41 frutto dei processi di iniziazione dell'innesco, potrebbero svolgere, oltre il ruolo descritto precedentemente dal punto di vista chimico, anche quello di agente nucleante e quindi concorrere al affinamento del grano.

Ad ogni buon conto segnaliamo per coloro che vogliono cimentarsi in pratiche sperimentali riguardanti strutture rifinite in condizioni controllate i due interessanti lavori ^{53 54}.

⁵¹ D. H. St John, P. Cao, M. Qian, M. A. Easton, 2007, A New analytical approach to reveal the mechanisms of grain refinement, *Advanced Engineering Materials* 9, No. 9

⁵² M. A. Easton, D. H. St John, 2005, An analysis of the relationship between grain size, solute content, and the potency and number density of nucleant particles *Metall. Mater. Trans. A* 36, 1911.

⁵³ J. H. Perepezko *Solidification of Highly Undercooled Liquid Droplets* University of Wisconsin-Madison Dept. of Materials Science and Engineering 1990 - AD-A218 776 U.S. Army Research Office

⁵⁴ J. H. Perepezko *Solidification Structure Synthesis in Undercooled Liquids* University of Wisconsin-Madison Dept. of Materials Science and Engineering 1993 - AD-A276 166 U.S. Army Research Office

Interpretazione nell'ambito del modello TDGL

Le sostanze immerse nella condizione di rapid quenching ammettono stati di equilibrio termodinamico non omogenei, nei quali coesistono a contatto porzioni macroscopiche con diverse proprietà. Nel nostro caso ipotizziamo che le due fasi (solido-liquido) possono coesistere in equilibrio per tutto un insieme di valori di pressione (P) e temperatura (T) che formano una linea (curva di coesistenza) nel piano P-T.

L'evoluzione rapidissima (secante la curva di coesistenza), comporta una transizione di fase: dapprima il materiale si trova nella fase A; giunti sulla curva di coesistenza si ha una separazione delle fasi, in cui compare la fase B e oltrepassando la linea la fase A scompare. Questo comporta che certe proprietà fisiche delle differenti sostanze manifestino delle discontinuità in funzione dei parametri (P-T).

Le rapidissime evoluzioni dei costituenti fisici della munizione inducono transizioni di fasi caratterizzate da un andamento della relazione P-T.

La classe dei sistemi di nostro interesse è quella costituita da una dinamica evolutiva che ipotizziamo tutorata da un potenziale F. Siccome nella maggior parte dei casi non si possono risolvere esattamente equazioni non lineari, un principio variazionale costituisce un'informazione preziosa sull'evoluzione nel tempo: per questi sistemi, infatti, la dinamica potrebbe consistere in un'evoluzione verso i minimi di F.

La descrizione della dinamica di una transizione di fase per mezzo di un campo di fase^{55 56 57} viene introdotta per modellizzare i processi di solidificazione di liquidi puri che danno luogo a interfacce a conformazione dendritica.

L'idea di base è quella di distinguere le regioni occupate da due fasi diverse in base al valore di un campo non conservato (il campo di fase) e di modellizzare la frontiera delle fasi in termini di una regione tridimensionale di spessore finito, in cui il campo di fase ha un gradiente non nullo. In tal modo l'evoluzione dell'interfaccia è descritta dall'evoluzione di una data superficie di livello del campo di fase.

La dinamica di fase a temperatura costante (caso isoterma) nei modelli a campo di fase impone che la struttura microscopica di un materiale (in particolare la sua fase) venga descritta attraverso una o più variabili di campo. Le diverse fasi del materiale sono caratterizzate da valori differenti del campo di fase; ad esempio possiamo descrivere una transizione solido-liquido per mezzo di un campo di fase ϕ che assuma valori nell'intervallo $[0; 1]$, in modo che la regione $\phi = 0$ identifichi la fase liquida e $\phi = 1$ la fase solida. I valori intermedi di tale

⁵⁵ A. Visintin, 1997, Two-scale model of phase transitions, *Physica D: Nonlinear Phenomena* 106.1: 66-80.

⁵⁶ W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A.Karma, 2002, Phase-field simulation of solidification, *Annual Review of Materials Research* Vol. 32: 163-194

⁵⁷ H. Meidani, J.L. Desbiolles, A.Jacot, M. Rappaz, 2012, Three-dimensional phase-field simulation of micropore formation during solidification: morphological analysis and pinching effect, *Acta Materialia* 60.6: 2518-2527.

campo non hanno in generale un significato fisico specifico; per come e' costruita la teoria, gli unici valori stabili del campo di fase sono, nel nostro esempio specifico, 0 e 1; i valori intermedi vengono assunti solo nelle zone dove e' presente anche un gradiente del campo di fase. In tal modo tali valori intermedi identificano piuttosto le interfacce (diffuse) tra le diverse fasi. L'approccio a campo di fase alla cinetica delle transizioni e' basato sulla scelta di un opportuno funzionale di energia libera F , rappresentato dall'integrale spaziale di una densita' F che dipende dal valore locale del campo di fase e dal suo gradiente. Le equazioni evolutive del campo di fase sono generalmente scelte sotto forma di equazioni di rilassamento per tale funzionale.

Il problema che dobbiamo affrontare, da un punto di vista termodinamico, e' quello di valutare se la fenomenologia della fase finale della formazione dei GSR sia un processo isoterma in senso stretto o meno.

In effetti, un processo rigorosamente isoterma possiede caratteristiche ben definibili che non si adattano in senso pieno all'apparente fenomenologia che descrive l'andamento (quantomeno) di $P(t)$ e $T(t)$ durante la formazione dei GSR.

Alternativamente, pero', l'intervallo di tempo durante il quale una munizione viene esplosa (e quindi si generano le forme corpuscolate) appare talmente esiguo che induce a modellizzare le transizioni di fase raccolte in un infinitesimo di tempo tale che il transiente finale (bossolo spento e proiettile fuori dalla canna) goda di un regime isoterma ed isobaro che "congele" quanto prodotto durante l'ultima transizione di fase.

Per descrivere la solidificazione (in regime sottoraffreddato) di un sistema monocomponente ci riferiremo ad un modello evolutivo non conservativo dipendente dal tempo (Time Dependent Ginzburg Landau), inizialmente definendo una variabile di fase $\phi(r,t)$ continua in tutta la regione Ω occupata dal sistema, dove r rappresenta le coordinate spaziali all'interno di Ω , t ovviamente il tempo. La variabile $\phi(r,t)$ indica se il materiale e' solido o liquido e la sua continuita' in Ω implica che l'interfaccia solido-liquido e' diffusa.

Richiamiamo il funzionale dell'energia libera (di Landau – Ginzburg)

$$F = \int_{\Omega} \left[f(\phi, T) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 (\nabla \phi)^2 \right] d\Omega$$

nel quale $T(r,t)$ e' la temperatura, ε un parametro che rappresenta l'isotropia del materiale mentre $f(\phi, T)$ rappresenta la densita' di energia libera.

La variabile assume valori $0 \leq \phi(r,t) \leq 1$ ossia da puro solido(0) a puro liquido (1).

Il termine sorgente per l'equazione del trasporto (trasmissione del calore) sarà, quindi,

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} + L \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla (k \nabla T)$$

dove C_p è la capacità termica per unità di volume, L il calore latente per unità di volume e k la conduttività termica.

All'equilibrio deve essere soddisfatta la seguente relazione

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} = \frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi = 0$$

Per situazioni dipendenti dal tempo la più semplice relazione che garantisce un decremento dell'energia libera totale sarà

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \left[\frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right]$$

dove per M intenderemo un fattore descrittivo della mobilità.

Nella fattispecie di un sistema monocomponente la densità di energia libera può essere computata in termini di sottoraffreddamento come

$$f(\phi, T) = Wg(\phi) + L \frac{T_m - T}{T_m} p(\phi)$$

dove $p(\phi)$ e $g(\phi)$ rappresentano polinomi di opportuno grado in ϕ (legati tra essi), W un termine che raccorda i due polinomi e $T_m - T = \Delta T$ il sottoraffreddamento della fusione essendo T_m la temperatura della fase liquida.

Inserendo quest'ultima relazione in quella che garantisce un decremento dell'energia libera totale, avremo che

all'equilibrio $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ sarà soddisfatta da valori $0 \leq \phi(r,t) \leq 1$ comprese le fasi metastabili intermedie di liquido sottoraffreddato o solido surriscaldato. Lo spessore dell'interfaccia δ che viene a crearsi rappresenta un compromesso: l'interfaccia tende a diffondere per ridurre l'energia associata con il gradiente di $\phi(r,t)$.

RISULTATO 3

Poichè i GSR maggiormente rappresentativi hanno morfologia sferoidale, ricerchiamo le condizioni, nell'ambito del modello TDGL, che rappresentano una tale geometria ossia che in una partizione di Ω si generi un volume pari a $\Theta = \frac{4}{3}\pi r^3$, quindi che una parte della massa liquida sottoraffreddata solidifichi in un volume perfettamente sferico.

Il raggio di curvatura del grano è mutuato da una serie di forze che ne inducono la geometria chiusa e curvilinea durante l'inizio della solidificazione, appena dopo la nucleazione: tale effetto può, nella trasformazione liquido \rightarrow solido esprimersi come condizione geometrica derivante da una differenza di pressione tra la fase solida e quella liquida, fasi tra esse divise dall'interfaccia costituita dal relativo spessore δ . Questa condizione sarà rappresentata da

$$P_{solido} - P_{liquido} = \sigma/r$$

dove σ l'energia libera per unità di superficie dell'embrione sferico.

Infine, r soddisfa, la relazione per la quale il volume sferico $\Theta = \frac{4}{3}\pi r^3$ è dato dalla sommatoria degli accrescimenti spaziali, data una direzione assegnata, delle aree dei cerchi ideali nei quali è ipotizzabile sezionare il volume sferico stesso.

Rifinimento del grano e solidificazione delle strutture globulari

Per rifuggere dalle banali, e purtroppo, ricorrenti rappresentazioni dei fenomeni di formazione delle particelle GSR, e per evidenziarne l'enorme difficoltà di formalizzazione, in maniera molto sintetica rappresentiamo, di seguito, i punti basilari dell'interpretazione fenomenologica.

Poiché la fattispecie oggetto del nostro studio rientra a pieno titolo, per quanto abbiamo argomentato nelle prime pagine di questo lavoro (L'INIZIAZIONE DELL'INNESCO), nell'ambito dei fenomeni meglio noti come *Rapid Solidification Processing* (RSP) con tipici ratei di raffreddamento dell'ordine di 10^3 °K/s, a seguire per completezza d'informazione, si richiamano, sinteticamente, i punti nodali della nucleazione e dell'accrescimento equiassico in regime sottoraffreddato e, successivamente, si riportano i rudimenti modellistici della dissipazione del calore di due tipologie di strutture globulari, la prima consistente in una sfera di metallo liquido, la seconda in una sfera di metallo liquido che ingloba materiale semisolido.

Come ampiamente rappresentato il sottoraffreddamento ha un notevole impatto sui meccanismi di rifinimento del grano delle microstrutture in evoluzione, in special modo se questo fenomeno si attua, per particolari condizioni termiche, prima della solidificazione. Le evoluzioni (intese come successive transizioni) delle microstrutture, possono manifestarsi in termini di frammentazioni dendritiche interpretabili come diffusioni di aggregati atomici nel liquido interdendritico. Successivamente alla nucleazione talune strutture solidificano (cristallizzando) con la successiva, rapida, propagazione delle stesse in condizioni di non equilibrio, nell'ambiente fuso sottoraffreddato. Conseguentemente al rapido rilascio di calore durante questo periodo (nel quale si manifesta la cristallizzazione) la fusione sottoraffreddata si riscalda ritendendo alla temperatura della fase liquida (*recalescence*). Se non intervengono perturbazioni, il liquido interdendritico (coesistente alle formazioni dendritiche) tenderà a solidificare sotto condizioni prossime all'equilibrio in un determinato intervallo di tempo t^{recal} . La frammentazione dei dendriti risulta favorita se l'intervallo temporale t^{rott} nel quale essa si manifesta è minore del periodo t^{recal} nel quale coesistono fase la solida dendritica e quella liquida in evoluzione termica tendente all'equilibrio. In altre parole se il tempo di rottura dei dendriti è minore di quello della fase di recalescence i dendriti hanno la possibilità di frammentarsi e cristallizzarsi in microstrutture rifinite equiassiche. Poiché l'intervallo di tempo t^{recal} dipende dalle modalità di cessione di calore all'ambiente, la frammentazione dei dendriti risulta maggiormente favorita da piccoli ratei di raffreddamento ($t^{\text{raffredd}} > t^{\text{rott}}$) piuttosto che da rapide cessioni di calore ($t^{\text{raffredd}} < t^{\text{rott}}$).

Ai fini modellistici, assimilamo le strutture globulari in via di rifinimento a sfere di metallo liquido inizialmente a temperatura uniforme, successivamente soggette ad un raffreddamento repentino della propria superficie sia

mediante cessioni di natura radiativa che convettiva. Il problema della conduzione del calore nell'idealizzazione della simmetria sferica puo' formularsi, in coordiante radiali r , mediante

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) = \rho_i c_i \frac{\partial T_i}{\partial t}$$

dove il pedice i rappresenta alternativamente la fase liquida (liq) o quella solida (sol), λ la thermal conductivity, ρ la densita', c la specific heat capacity. Seguono le condizioni al contorno e quelle iniziali

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

per $r = 0$ e $t > 0$

$$-\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial r} = h(T_i - T_\infty) + \varepsilon_i \sigma (T_i^4 - T_{i\infty}^4)$$

per $r = R$, $t > 0$ e $i =$ liquido (prima della recalescence) oppure $i =$ solido (dopo la recalescence)

$$T = T_0 \text{ per } t = 0 \text{ nell'intervallo } 0 \leq r \leq R$$

dove R rappresenta il raggio della struttura globulare, ε l'emissivita' emisferica totale, σ la costante di Stefan-Boltzmann, L il calore latente, h il coefficiente di heat transfer, infine ∞ e' da intendersi come parametro riferito al raggiungimento delle condizioni ambientali.

La differenza di densita' tra la fase solida e quella liquida all'interfaccia durante il cambiamento di fase induce una motilita' del liquido (disponibilita' di densita' di energia libera di Gibbs della protoformazione). Durante il cambiamento di fase all'interfaccia solido / liquido, poiche' le densita' delle rispettive fasi (ρ_{liq} e ρ_{sol}) alla temperatura di fusione, generalmente, differiscono in un intervallo $< 10\%$ (per cui e' plausibile ipotizzare $\rho_{liq} \approx \rho_{sol}$) possiamo imporre quali condizioni al contorno $r = r_{liq}$, $T_{liq} = T_{sol}$ da cui

$$-\lambda_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial r} + \rho_{liq} \left(-\frac{dr_{liq}}{dt} \right) L = -\lambda_{sol} \frac{\partial T_{sol}}{\partial r}$$

Ne deriva che i fattori chiave che controllano i RSP includono il bilancio energetico strettamente legato alla densita' di energia libera di Gibbs, come anche ai ratei di estrazione del calore ed alle cinetiche di nucleazione e di solidificazione.

Viceversa qualora forme semisolide impattino strutture in fase ancora liquida la commistione che ne potrebbe derivare, qualora le prime vengano integralmente circondate da materia liquida, può essere modellizzata, in termini entalpici, come segue, considerando H l'entalpia per unità di volume, k il coefficiente di partizione,

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 k \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

L'entalpia per unità di volume H può essere espressa come

$$H = C_p T + (1 + f^s) L$$

dove C_p rappresenta volumetric heat capacity, f^s volume fraction solida, L enthalpy of fusion per unità di volume.

La difficoltà matematica di quest'ultima rappresentazione consiste nella molteplicità di situazioni occorrenti e concorrenti: infatti a prescindere dalla fase solida e da quella liquida ci si trova in presenza di liquido intradendritico e liquido extradendritico, di materia solida commista a materia semisolida, due principali interaccie (liquido intradendritico-materia solida sia rispetto alla materia solida che rispetto al liquido interdendritico), di linea di confine tra liquido interdendritico e liquido extradendritico, di fronte di accrescimento tra la materia solida e il liquido extradendritico. Tutte queste situazioni sono ovviamente evolutive e abbisognanti di particolarissime condizioni al contorno nonché iniziali.

A corredo di queste modellizzazioni vale la pena di accennare alla distribuzione dei profili topografici delle singole specie atomiche: infatti le modalità di cessione del calore hanno una significativa influenza sulla localizzazione delle specie chimiche in virtù delle proprietà atomiche delle stesse. Ad esempio i metalli a basso numero atomico possedendo raggio atomico nonché peso atomico inferiore rispetto ai metalli pesanti sarebbero facilitati, a causa dei moti convettivi, anche nell'attraversamento di strutture più dense, porose e a temperatura inferiore: tale processo promuoverebbe la migrazione dei metalli leggeri verso la superficie esterna. La presenza di materiale meno denso e più fluido in movimento tra le strutture in formazione a maggiore densità concorrebbe alla creazione di una dinamica del tipo adsorbente nella quale le strutture più dense potrebbero intendersi come canalicoli capillari. Poiché sono termodinamicamente favorite le reazioni che tendono a ridurre l'energia libera superficiale, nell'ambito della struttura in formazione la migrazione di specie chimiche a basso numero atomico favorirebbe il decremento dell'energia libera superficiale. Non a caso nell'idealizzazione dell'isoterma di adsorbimento di Gibbs, la concentrazione dell'eccesso superficiale Γ_i (che

misura l'impoverimento nel bulk di un componente rispetto all'arricchimento dello stesso componente sulla superficie) per singola specie chimica viene definito, in termini di tensione superficiale σ , come

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \frac{d\sigma}{dC_i}$$

dove R è la costante dei gas e C_i la concentrazione della singola specie chimica all'interno della particella.

Quanto appena, timidamente, accennato fornisce l'idea della complessità della descrizione formale della formazione delle particelle GSR che necessiterebbe di approfondimenti scientifici molto seri e mirati, consistenti in studi teorici e sperimentali.

A tale scopo gli scriventi hanno ultimato il progetto di una ``camera fredda`` nella quale, mediante opportuni accorgimenti si possono imporre, con sufficiente precisione, i desiderati sottoraffreddamenti: in questo modo sarà possibile provare a verificare le ipotesi proposte in questa memoria.

Addendum

Nella pratica forense non è raro ritrovare particelle che possiedano talune particolarità: infatti talvolta si presenta vuota una parte più o meno cospicua del volume interno o appaiono evidenti cavità superficiali. Un'ipotesi verosimile sulla formazione di questa tipologia di particelle viene proposta in questa sede, in tre punti, tra essi interdipendenti, prendendo spunto da quanto testè argomentato.

Nel primo caso ipotizziamo che all'atto della solidificazione parziale (per cui le relazioni precedenti risultano soddisfatta da localizzate topografie in evoluzione) della struttura globulare, qualora quest'ultima venga intesa proiettata nell'aria, allora nella superficie esterna, parzialmente solidificata, si possono produrre pori ed interstizi che fagocitano e intrappolano materia gassosa successivamente evanescente.

Una seconda possibile spiegazione consiste nel modellizzare tali particelle partendo da uno strato limite che definisce un volume sferico e con il diminuire del raggio massimo vengono individuati differenti e definiti strati di materia (superfici sferiche) sino ad un nucleo liquido. Considerando la sequenza di strati e quindi l'*i*-esima rappresentazione della densità di energia libera pertinente ad ognuno di essi, appare verosimile che un nucleo di materiale ancora allo stato liquido (la temperatura di quest'ultimo è disuniforme nell'intero volume occupato e maggiore di quella di fusione e quindi maggiore degli strati che avvolgono quest'ultimo) spinga, dall'interno, verso gli strati esterni in raffreddamento ma non ancora solidificati: tali effetti si tradurrebbero in un aumento della pressione interna che a sua volta innescherebbero movimenti vispolastici di natura convettiva negli strati a contatto diretto con la massa liquida e di conseguenza con quelli intermedi appena superiori. Fenomeni di rifusione e concomitanti effetti depressivi indotti dalle masse in moto convettivo potrebbero determinare la comparsa di fase gassosa intrappolata, successivamente evanescente.

Infine una terza, plausibile, spiegazione può ipotizzarsi se consideriamo talune zonule della superficie meno spesse al punto da rappresentare, rispetto alla restante superficie, una criticità tensiva e quindi un punto di singolarità attraverso il quale materia ancora liquida ed in pressione estruda verso l'esterno.

Questa tipologia di particelle dotate di porosità e interstizi potrebbe, con maggiore probabilità, realizzarsi in zone, relativamente, lontane dalla capsula d'innescò e dal foro di vampa.

Conclusioni

Questa memoria produce, nell'ambito della teoria classica della nucleazione, una stima del raggio critico dei nuclei (monoelementali) che vanno formandosi dopo la percussione della capsula d'innescò. Poichè la teoria ci porta a stime diametriche molto superiori in relazione a quanto riscontrato nella pratica forense, viene proposto di interpretare gli scarti dimensionali degli sferoidi nell'ambito dei meccanismi di grain refinement di metalli fusi e sottoraffreddati. Inoltre, il mancato affinamento del grano ed il parziale sviluppo dendritico spiegherebbe la differente morfologia dei GSR: in ragione di ciò si suppone che le strutture amorfe potrebbero formarsi all'interno del bossolo a causa di collisioni con le pareti interne e quindi solo in minima parte (poichè meccanicamente perturbate) veicolate verso l'esterno. Infine, viene proposta, per le formazioni sferoidali prodotte in liquidi sottoraffreddati, una caratterizzazione fisico-geometrica nell'ambito del modello evolutivo non conservativo dipendente dal tempo di Ginzburg-Landau. Discende che è possibile, quindi, collegare la nucleazione, all'accrescimento ed al affinamento di una struttura solida monocomponente (la generalizzazione multicomponente, ovviamente, comporta una complicazione formale e computazionale) di tipo sferoidale (nella transizione di fase liquido → solido di materia sottoraffreddata) per descrivere il transiente finale isoterma ed isobara successivo all'espulsione del proiettile dalla canna.

Resta inteso che le ipotesi proposte in questa sede tentano di soddisfare l'umano sentimento di *galileiana curiositas* circa i meccanismi che governano la formazione dei residui dello sparo: viceversa, nella pratica forense, l'encomiabile ed incontestato lavoro sperimentale di S.BASU, suggerisce che agli ingrandimenti usuali le particelle residuali appaiono, nella maggior parte dei casi, sferoidali e con superficie amorfa. In ragione di ciò e delle più recenti acquisizioni sulla pluralità delle fonti, la deontologia dello scienziato – analista deve orientare verso il rigore interpretativo ai fini del conseguimento della Giustizia.

Non dimentichiamo che, per ragioni che ci sfuggono, alcuni autori⁵⁸ descrivono la formazione delle particelle residuali dello sparo come fenomeno che avviene per solidificazione dei gas all'uscita dell'arma; qualche altro, di cui omettiamo i riferimenti, propone quale ragione della morfologia sferoidale il vorticoso roteare indotto dalla rigatura della canna.

Il fatto curioso è che nei loro lavori citano lo studio del BASU: dal momento che non ne contestano il contenuto viene da pensare che non lo abbiano letto con la dovuta attenzione.

⁵⁸ - Gallusser, A., M. Bonfanti e F. Schutz, 2002, *Expertise des armes à feu* (pag. 129), Lausanne

- Schwoeble, A.J. e D.L. Exline, 2000, *Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis* (pag. 11), Boca Raton

- Gallusser, A. et al. , 2014, *Traces d'armes a feu* (pag. 325), Lausanne

Per concludere, obbedendo ad un codice etico non scritto e, generalmente, poco ossequiato, segnaliamo che prima di dare ai tipi di stampa il presente lavoro, uno di noi (Morin), ebbe modo di visionare due articoli: il primo ⁵⁹ accennava un'ipotesi sui meccanismi che guiderebbero, in parte, la formazione della morfologia sferoidale delle particelle residuali dello sparo, il secondo ⁶⁰, tra le altre cose, forniva la dimostrazione della natura cristallografica delle particelle submicrometriche (agglomerati di nanoparticelle cristalline) ed indicava una ragione plausibile della apprezzabile *smooth roundness*, imputata alla tipologia di strumento (limitazione della risoluzione causata dal gun termoionico al W oppure immagini BSE formate da rivelatori con grande angolo solido) che determinerebbe la scarsa risoluzione in imaging dei SEM - FIELD EMISSION GUN (che, nonostante tutto, rappresentano lo stato dell'arte per l'imaging SEM) per ordini di grandezza inferiori al micrometro. La natura cristallografica delle particelle submicrometriche, potrebbe, indurci la seguente riflessione: il raffinamento del grano si espletterebbe maggiormente su particelle al di sopra del micrometro che non su quelle al di sotto poiche` quelle a dimensioni maggiori potrebbero risentire degli effetti di raffinamento del grano a causa della presenza, nel loro corpo durante l'aggregazione, l'accrescimento e quindi la formazione, di particelle nucleanti. Viceversa, le particelle prive di agenti nucleanti cristallizzerebbero in maniera ordinaria, risentendo meno degli effetti di sottoraffreddamento e quindi di raffinamento del grano.

⁵⁹ Jan Yang, A.Gunn, T. Palmbach Dongguang Wei, S. Sinha, 2006, Nano-Forensics ---- Nanoparticles in Gun-Shot Residue *Emerging Technologies - Nanoelectronics, 2006 IEEE Conference* 269 - 272 10-13 Jan.

⁶⁰ Lis G.A. Melo, Andrea Martiny, Andre´ L. Pinto Nano characterization of gunshot residues from Brazilian ammunition *Forensic Science International* 240 (2014) 69–79