CORROSION OF AMMUNITION DUMPED IN THE BALTIC SEA

KOROZJA AMUNICJI ZATOPIONEJ W MORZU BAŁTYCKIM

Wojciech Jurczak, Jacek Fabisiak

Akademia Marynarki Wojennej

Abstract: *The article presents the preliminary results of a research aimed at preparation for the extraction of chemical ammunition immersed after the Second World War (WWII) in the waters of the Baltic Sea (BS). It has been 70 years since the first steps aiming at elimination of mainly German chemical weapons were taken, while the expected durability (tightness) of metal barrels construction or other containers was estimated at 50-60 years. Consequently there is a serious risk of contamination of the Baltic Sea waters, not only with toxic warfare agents but also with the products of their decomposition. The evaluation of barrels' and containers' with TWA corrosion processes progress will determine the possibility of these munitions extraction to the surface in order to perform their classic utilization.*

Keywords: *corrosion, toxic warfare agents, sea water*

Streszczenie: *W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań, mających na celu przygotowanie do wydobywania amunicji chemicznej zatopionej po II wojnie światowej (II WŚ) w wodach Morza Bałtyckiego (MB). Minęło 70 lat od pierwszych działań, mających na celu likwidację głównie niemieckiej broni chemicznej, a przewidywaną trwałość (szczelność) metalowych konstrukcji beczek czy innych pojemników oszacowano na 50-60 lat. Istnieje więc poważne ryzyko skażenia wód Bałtyku nie tylko BŚT, ale także produktami ich rozkładu. Ocena postępu procesów korozyjnych beczek i pojemników z BŚT zdecyduje o możliwościach wydobywania tych środków bojowych na powierzchnię celem klasycznej utylizacji.*

Słowa kluczowe: *korozja, bojowe środki trujące, woda morska*

CORROSION OF AMMUNITION DUMPED IN THE BALTIC SEA

1. Introduction

For several dozen years, from the end of the Second World War, the conscious dumping of CWA took place in the depths of the Baltic Sea. The European law, till 1986, permitted the practices of “temporal” neutralization of chemical and conventional ammunition. Most of the Baltic States were taking advantage of these law opportunities, whereas at the same time acts of obsolete ammunition “natural utilization” took place and were performed in every possible way without archiving the type of ammunition and place of its immersion.

70 years have passed by since the first dumping areas of German chemical ammunition in the Baltic Sea were formed. Technical experts assumed a 150 years period of persistence (tightness) of metal packages which, as barrels and containers, were dumped in marine depths.

However, it is worth remembering, that “unscheduled” immersions took place also on small depths – for example at the area of Dziwnów, few meters from the shore artillery shells with mustard gas and lewisite were dumped (at the depth up to 10 meters) [3,4]. However, the biggest unofficial “Polish” region of immerse of 60 tons of ammunition containing mustard gas is Gdańsk Deep and Słupsk Farrow.

Much earlier than it was assumed, first incidents of CWA release appeared. Their effects were fishermen burns and fish contaminations (p. 1). Released chemicals undergo a hydrolise process by embedding on the bottom. It causes ground water contamination with chemical products and products of their decomposition (arsen), while their spreading or accidental extraction leads to the threats mentioned above. Under the European project “ChemSea” (Chemical Munitions Search & Assessment), the biggest CWA dumping site was localised, and currently the ways of this threat’s elimination are being selected. Construction of closed sarcophagus (used in Sweden, but really expensive), or extraction of the warfare agents (about 15 tons of CWA), are a challenge for the Baltic States that are forced to protect themselves from the contamination of marine environment, mainly from arsenic which is a natural product of mustard gas’ decomposition. The most dangerous warfare agents are: soman, tabun, sarin, mustard gas and nitrogen mustard as well as lewisite. Extraction of those compounds is determined by the strength of CWA containers’ construction, specified by the corrosion consumption. The scale of chemical weapon’s problem at the Baltic Sea bottom was firstly shown during construction of Nord Stream Pomeranian pipeline and Polish construction of LNG terminal.

*Fig. 1. Effects of contact with mustard gas:
a) burns caused by the direct contact with CWA
b) cods with visible signs of chemical burns [ChemSea materials]*

This article shows the scope of contemporary led activities designed to prepare for the extraction of chemical ammunition immersed years ago. Significant part of this project is determination of the corrosion rate for chemical ammunition metal constructions to estimate their tightness during the extraction attempts.

2. Research problem and research method

There are a lot of laboratory methods for defining, in details, the rate of materials' corrosion distribution in sea water. Electrochemical, chemical, mechanical measurements are only a part of corrosion resistance evaluation methods, though in marine conditions those methods must be replaced with other research techniques. Depth, sea currents, limited visibility and short wave, characteristic for the Baltic Sea, are only a few factors preventing precise researches from a floating unit. Dropping of the measurement device on the membrane, wires, hawsers etc., cannot guarantee the stability, whereas the movement of divers, scuba divers, and even unmanned vehicles, can cause the spread of contaminated ground sediments.

The rate of constructional materials' corrosion dissolution in sea water is a function of many factors, i.e. oxygenation, pH value, degree of salinity, temperature and rate of streamlining (currents). Part of those parameters can be determined in simple tests, however, the release of combat chemistry changes the pH value, that is why research of container's and ammunition construction oxygenation rate should be conducted in real conditions.

Coupon corrosion measurement is the only possible method for stating the corrosion rate, thereby, for estimating the possibility to extract the containers (without the loss of tightness). Reconstruction of chemical composition and technology of performing materials for the CWA containers and conventional munition bodies, mainly the German ones from the years before 1946, allow to perform normalized coupons (samples) according to currently used materials. Samples for the corrosion, tension and electrochemical corrosion, prepared in accordance with ASTM G4 – G84, placed in specially constructed device, isolated from each other electrically, precisely weighted and properly loaded, are placed in areas of dumped munition in such a way, that part of the sample is displayed in sediment (mud) of sea bottom, while the other part in bottom water (Fig. 3a). Those three centers have different rates of corrosion dissolution. Three month period (should be at least one year) of such exposition to corrosion allow the evaluation of the corrosion rate on metal parts and CWA containers in accordance with the formula (1):

$$V_{kor} = \frac{(W_p - W_k) * K}{\rho * S * t} \quad (1)$$

where:

V_{kor}	– corrosion rate [mm/year],
$W_k - W_p$	– final and initial mass [g],
$K = 8.76 \times 10^4$	– factor,
ρ	– material thickness [g/cm ³],
S	– surface of the coupon [cm ²],
t	– time of exposition [h]

3. Factors which influence the corrosion rate in sea water

For estimation of the corrosion rate of ammunition construction immersed in the Baltic Sea evaluation of external and internal factors is required.

External factors

External factors are physicochemical features of maritime environment, precisely – sea water, on determined depths. Variety and amount of above mentioned ammunition constructions with CWA, immersed in the sea, does not allow its individual analysis, that is why it is planned to do tests on single ammunition units, which predominately appear in the marine dumpsites [5].

Ammunition immersed in the sea is subject of pressure (tension) impact with value corresponding to depth. The ammunition is set in 3 corrosion areas:

- Water
- Surface layer – sediment
- Deeper layer – ground (mud)

in which the corrosion rate varies.

The speed of corrosion is also influenced by physicochemical factors such as: oxygenation, temperature, salinity, pH and rate of flow (current) of sea water.

Researches

In order to evaluate appropriately the rate of munition corrosion placed in dumpsites of the Baltic Sea it is necessary to obtain data concerning physicochemical parameters of water, sediment and sea mud. Researches began with detailed determination of physicochemical features of water (characteristic for the given area), sediment and ground (mud) in which the ammunition is set. Those measured parameters are shown on the Fig. 2.

According to the Fig. 2, physicochemical parameters of ground waters of the Baltic Sea depend on seasonality, but the crucial element is the content of oxygen, which determines the corrosion process. The lack of oxygen at the depth of 140 meters inhibits corrosion process, although at the depth of 55 meters (the average depth of CWA dumpsite), presented on the illustration 2b, content of oxygen varies from $140 \div 180 \mu\text{m/L}$ ($5,12 \text{ ml/L}$), level of salinity from $12 \div 15 \text{ PSU}$ (‰) in temperature $7 \div 8^\circ\text{C}$, which allows the corrosion processes to go on. Additionally, the depth of immersion set on 55 meters determines the value of pressure at the level of 56 bar (6,41 atm. or 0,65 MPa) influencing the construction of CWA containers, what intensifies the corrosion (tension corrosion).

Fig. 2. Physicochemical features (vertical profiles) of sea water of Baltic Sea: a) in Gotland Deep for the water temperature, salinity and oxygen content (January and September) [according to Monitor, 1988] b) dumpsite in Shupsk Furrow [5].

For corrosion rate tests in CWA dumpsites, except from the water parameters, pH values of deeper layer of sediments (segmentation) as well as of the surface layer, shown in table 1, are necessary. In those corrosion centers the research objects (immersed munition and containers) are situated.

Tab. 1 pH value for the water and sediments of CWA dumpsites (described as LBOCSEP 16-2)

Symbol of environment area	water	Deeper layer sediment	Surface layer sediments
LBOCSEP 16-2	7.66	6.84	6.72

Differences in the values shown in tab. 1 indicate that corrosion processes of non-alloy steel in this dumpsite will proceed with similar rate in every environment area.

Samples of layers, mentioned above, collected from CWA dumpsite are being kept in appropriate conditions (5-7 °C, in shade) and are designed for laboratory corrosion exposure of standardized samples (coupons).

Internal factors

Internal factors are properties of constructional material with which the containers and ammunition bodies were made, dependent on their chemical content and technology of performance [8].

Obtained single munition bodies with CWA were the basis for estimation of the chemical content of the constructional materials, which will be the basis for samples' material selection in further corrosion tests. Material of which the samples were made, was selected from original bomb bodies and containers (il. 4a) or their equivalents. After the study of chemical content (il. 5) of museum exhibit CWA shells (lack of access to the extracted ammunition), for the samples (coupons), material performed contemporary with similar chemical content and performance technique to materials of CWA containers' bodies was selected.

Not only the chemical content of material will decide about the ammunition's corrosion susceptibility, but also technique of its performance and type of anticorrosion security. Unfortunately, in literature a lack of detailed data due to the production secrecy can be noted. The situation forces a search of original constructional materials of shells and CWA containers, from which test samples can be collected (primary assumption about extraction of those construction from dumpsites was unreal). Within the framework of international cooperation and questions directed to consortium members overall data concerning material for chemical munition shell's bodies were obtained from a German expert. The data was so general that a 100% adjustment, according to the lexicon of materials science (LM), gave several dozens positions of materials currently produced. It can be noted that St37 shell, shaped by cold excursion, accounted for most of German chemical weapon construction. Additionally, it was found in the literature statements, that construction of CWA munition was identical to conventional ammunition [6, 8], and the differences were only in fuze location and smaller amount of the explosives. Using catalogues p. I and II Chemical Weapons [6, 7] the ammunition type with the combative chemicals (il. 4a) were identified.

From the acquainted single artillery shells bodies (museum exhibits), dated before 1946, which contained CWA, samples for chemical content and structure tests, led in two independent research centers, were collected (il. 5). On the basis of the conducted tests chemical content of currently produced materials (steel and cast steel), accordingly to LM, were selected and samples (coupons) for laboratory and marine testing were prepared (il. 6b). Testing samples were worked out in accordance with ASTM G4 – 84 [7] (“Conducting Corrosion Coupon test in Plant Equipment” American Society for Testing and Materials in Philadelphia, PA).

Most of the samples for the corrosion tests were collected from original containers and ammunition bodies constructions (il. 4, 6). Mentioned technology of ammunition bodies’ and containers’ construction is as important as the chemical content when defining corrosion resistance. Lack of literature data describing technology of bodies’ performance, could be confirmed only by the microstructure and toughness tests.

Because of the copper usage, apart from steel, in some elements (leading rings) of CWA ammunition bodies (il. 4), the corrosion rate in junction points of those extremely potential materials becomes more intense, due to sea water presence.

Researches

If the chemical composition of ammunition bodies and containers with CWA material is appropriately defined, and proper (currently produced) material for corrosion samples performance is picked out, then after their production and proper preparation they will be put, in accordance with ASTM G4 – 84, to a three months exposure to corrosion. This corrosion exposure is conducted in laboratory and is based on actual corrosion factor (collected from depths (tab. 1)) while density-corrosion exposure, that is also carried out in laboratory conditions, is based on an artificial corrosion chamber. Simultaneously, in the same time period, an exposition in real maritime conditions with the use of a specially prepared device (Fig. 4) for standard samples’ mounting will be performed (Fig. 3b).

Those operations will be preceded by a detailed determination of samples’ surface condition and weight (with high accuracy up to 0,0001g) and their proper labelling. All samples that undergo the corrosion tests, will be described in accordance to ASTM 30 and ASTM 31-72 standards (“Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA).

According to the above mentioned standards samples after pulling out should be cleaned from the corrosion products and placed in a desiccator. However, examination of corrosion type requires detailed inspection using the stereoscopic microscope (30 – 50 x enlargement) or scanning. Next, the samples are being weight together with the corrosion products (after drying) as well as after their cleaning from corrosion products. Obtained data is compared with the recorded weight before corrosion exposure and is the basis for the corrosion rate’s calculation, according to formula 1.

Pearlitic structure is a mixture of ferrite and Fe_3C cementite of streak structure while pearlite grains are dark areas of plate structure shown on the Fig. 5, with precipitation of oxides, silica, sulfides and nitrides. Streak structure is a result of hot forming.

Determined average value of toughness in three areas (Fig. 4b) is equal to HV 295 (HB 279), and actual body thickness, determined using ultrasonic method, is 10 mm. The endurance limit for stretching of the body material is equal to $R_m = 600\text{--}800$ MPa, however the leading ring (Fig. 4a) is a structurally clean copper, pressed with ferric steel, mounted directly to the mentioned body. This material configuration causes that it has to be dealt with galvanic corrosion in sea water, in the area of leading ring's mounting.

4. Summary

Knowing the material data and conditions of exposition of the Jgr. 18 AB shell, it is possible to determine approximate corrosion rate of tested body material for defined conditions of its dumping, in accordance to formula no. 1. The difference between catalogue and actual weight comes to 36 grams. Primary assessment of tightness of tested Jgr. 18 bodies, with the corrosion rate's level $V_{kor} = 0,05$ mm/year (according to conventional 10-point scale for 4th melting – less resistant) comes to about 200 years. However, it is dimensionally the best construction from all CWA containers, so for other containers this time can be significantly shorter.

Assessment of the corrosion type, degree of corrosion degradation and corrosion rate of the samples exposed in laboratory as well as in real corrosion conditions, will be possible after termination of the planned tests. Examined non-alloy steel, showed as the main material of pre-war containers, has the lowest corrosion resistance. This steel, in some marine and ocean environments, shows construction damage (leak) for a typical container (barrel) containing CWA within the time limit of 25 years due to uneven corrosion attack [3]. Similar situation can occur in the surface waters of the Baltic Sea. Current political and economic situation, resulting from the construction of the second lane of Nord Stream II, forces a necessity of new bottom passages creation, violating CWA dumpsites, and this can cause a threat to the Baltic Sea environment's ecology.

5. Bibliography:

- [1] Kasperek T.: Broń chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim, Wyd. A. Marszałek, Toruń 1999.
- [2] Gerd Liebezeit: Dumping and re-occurrence of ammunition on the German North Sea coast, Forschungszentrum Terramare, Schleusenstraße 1, D-26382 Wilhelmshaven, Germany 2008.
- [3] Interview for the Parlamentarny.pl with, Kamil Wyszowski general director of Global Compact in Poland, discussing the report of the Council of the Baltic Sea States.
- [4] Tumiłowicz B.: Bałtyk pełen iperytu, Tygodnik Przegląd, marzec 2013.

- [5] Olejnik A. , Fabisiak J.: Amunicja chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim – poszukiwania i ocena ryzyka – projekt badawczy CHEMSEA, Polish Hiperbaric Research ISSN 1734-7009 nr.2 (39) pp.25-53, 2012 <http://ewt.pomorskie.eu/res/ewt/seminarium/chemsea.pdf>, 2013.
- [6] Osborn. J., White P.: Handbook of Pre-1946 Chemical Weapons_1, 2011.
- [7] Osborn. J., White P.: Handbook of Pre-1946 Chemical Weapons_2, 2011.
- [8] Wąsiński H.: Technologia amunicji artyleryjskiej. Część I – pociski, Wydawnictwo MON, 1959.

Scientific work financed by the European Regional Development Fund as part of the Interreg Baltic Sea Region 2014-2020 and the funds for science in the years 2016 - 2019 allocated to an international co-financed project.

Wojciech Jurczak, Navy Cpt. (N), PhD Eng. – prof. at the Faculty of Mechanical and Electrical Engineering of Polish Naval Academy in Gdynia (Share 80%).

Jacek Fabisiak, PhD Eng – Share 20%

KOROZJA AMUNICJI ZATOPIONEJ W MORZU BAŁTYCKIM

1. Wstęp

Przez kilkadziesiąt lat od zakończenia II wojny światowej miało miejsce świadome topienie bojowych środków trujących (BŚT) w głębinach Morza Bałtyckiego. Prawo europejskie aż do 1986 roku zezwalało na te tragiczne w skutkach praktyki „czasowej” utylizacji amunicji chemicznej oraz konwencjonalnej. Większość państw nadbałtyckich korzystała z tych prawnych możliwości, natomiast zdarzały się także przypadki „naturalnej utylizacji” przestarzałej amunicji, dokonywanej w każdy możliwy sposób, bez archiwizacji rodzaju amunicji i miejsca jej topienia. Mija 70 lat od czasu utworzenia pierwszych obszarów topienia niemieckiej broni chemicznej w Morzu Bałtyckim. Czas przewidywany przez ówczesnych technicznych ekspertów zakładał 150-letni okres trwałości (szczelności) metalowych opakowań, które w postaci beczek czy pojemników topione były w morskich głębinach.

Warto jednak zauważyć, że „pozaplanowe” topienia odbywały się także na małych głębokościach - dla przykładu na wysokości Dziwnowa kilkaset metrów od brzegu zatopiono pociski artyleryjskie z iperytem i luizytem (na głębokości do 10 m) [3,4]. Jednak największym nieoficjalnym „polskim” rejonem zatopienia m.in. 60 ton amunicji zawierającej gaz musztardowy jest Głębia Gdańska i Rynna Słupska.

Znacznie wcześniej niż zakładano pojawiły się pierwsze przypadki uwalniania się BŚT, czego efektem były poparzenia rybaków i skażenia ryb (rys.1). Uwolnione środki chemiczne ulegają hydrolizie, osadzając się na dnie. Ten fakt powoduje skażenie przydennych wód produktami chemicznymi i produktami ich rozkładu (arsen), a ich rozprzestrzenianie lub przypadkowe wydobywanie prowadzi do ww. zagrożeń [1,2].

W ramach europejskiego projektu „ChemSea” (Chemical Munitions Search & Assessment) zlokalizowano największe składowiska BŚT, a obecnie dokonuje się wyboru metody likwidacji tego zagrożenia. Budowa zamkniętych sarkofagów (zastosowana w Szwecji, lecz bardzo kosztowna), czy wydobywanie tych środków bojowych (ok. 15 tys. ton BŚT), stanowią wyzwanie dla państw nadbałtyckich, które zmuszone są do zabezpieczenia się przed skażeniem środowiska morskiego, głównie arsenem jako naturalnym produktem rozkładu iperytu (gaz musztardowy) [3]. Najgroźniejsze z chemicznych środków bojowych to soman, tabun, sarin, iperyt siarkowy i azotowy, a także luizyt. Wydobywanie tych związków uwarunkowane jest wytrzymałością konstrukcji pojemników z BŚT określoną zużyciem korozyjnym.

Budowa podmorskiego rurociągu Nord Stream i polska budowa gazo-portu LPG po raz pierwszy ukazały skalę problemu zalegania broni chemicznej na dnie Bałtyku.

a)

b)

Rys.1. Efekty kontaktu z iperytem: a) poparzenia ludzi spowodowane bezpośrednim kontaktem z BŚT, b) dorsze mające oznaki chemicznych poparzeń [materiały ChemSea]

Niniejszy artykuł przedstawia zakres obecnie prowadzonych działań, mających na celu przygotowanie do wydobycia zatopionej przed laty amunicji chemicznej. Istotnym elementem tego przedsięwzięcia jest określenie szybkości zachodzenia korozji metalowych konstrukcji amunicji chemicznej, w celu oszacowania ich szczelności podczas prób wydobycia.

2. Problem badawczy i metoda badawcza

Jest wiele laboratoryjnych metod na określenie z dużą dokładnością szybkości roztwarzania korozyjnego materiałów w wodzie morskiej. Pomiary elektrochemiczne, chemiczne, mechaniczne stanowią tylko część metod, służących ocenie odporności korozyjnej, jednak w warunkach morskich te metody muszą być zastąpione innymi technikami badawczymi. Głębokość, prądy morskie, ograniczona widoczność, wysoka i krótka fala, charakterystyczna dla Morza Bałtyckiego, to tylko niektóre czynniki uniemożliwiające precyzyjne prowadzenie badań z jednostki pływającej.

Zrzucenie aparatury pomiarowej na przeponach, przewodach, cumach itp. nie zapewnia stabilności, natomiast poruszanie się nurków, pływonurków, a nawet bezzałogowych pojazdów, przyczynia się do rozprzestrzeniania skażonych osadów przydennych.

Szybkość roztwarzania korozyjnych materiałów konstrukcyjnych w wodzie morskiej jest funkcją wielu czynników, tj. dotlenienia, wartości pH, stopnia zasolenia, temperatury i szybkości opływu (prądów). Część tych parametrów można wyznaczyć w krótkich badaniach, jednak uwalnianie się chemii bojowej zmienia wartość pH, dlatego badania szybkości utleniania konstrukcji pojemników i samej amunicji należy prowadzić w rzeczywistych warunkach. Korozymetria kuponowa jest jedyną możliwą metodą do określenia szybkości korozji, a tym samym do oceny możliwości wydobywania (bez utarty szczelności) pojemników. Odtworzenie składów chemicznych i technologii wytworzenia materiałów na pojemniki z BŚT i korpusów amunicji konwencjonalnej, głównie niemieckiej sprzed 1946 r., pozwala na wykonanie znormalizowanych kuponów (próbek) w oparciu o współcześnie stosowane materiały. Próbkę do korozji ogólnej, naprężeniowej i elektrochemicznej, przygotowaną zgodnie z ASTM G4-84, umieszczoną na specjalnie przygotowanym przyrządzie, odizolowaną od siebie elektrycznie, dokładnie zważoną i właściwie obciążoną umieszcza się w rejonach składowanej amunicji w taki sposób, aby część próbek ekspozycyjna była w osadzie (błocie) dna morskiego, a częściowo w przydennej wodzie (rys.3a). Te trzy ośrodki mają inną szybkość roztwarzania korozyjnego. Trzymiesięczny okres (powinien być co najmniej roczny) takiej ekspozycji korozyjnej pozwoli na szacunkowe określenie szybkości korozji na metalowych częściach i pojemnikach BŚT, w oparciu o następujący wzór (1) :

$$V_{kor} = \frac{(W_p - W_k) * K}{\rho * S * t} \quad (1)$$

gdzie:

V_{kor}	– szybkość korozji [mm/rok],
$W_k - W_p$	– masa początkowa, końcowa [g],
$K = 8.76 \times 10^4$	– współczynnik,
ρ	– gęstość materiału [g/cm ³],
S	– powierzchnia kuponu [cm ²],
t	– czas ekspozycji [h]

3. Czynniki wpływające na szybkość korozji w wodzie morskiej

Do oceny szybkości korozyjnego roztwarzania konstrukcji amunicji zatopionej w Morzu Bałtyckim wymagana jest ocena czynników zewnętrznych i wewnętrznych.

Czynniki zewnętrzne

Czynniki zewnętrznymi są fizykochemiczne właściwości środowiska morskiego, a dokładnie wody morskiej, na określonych głębokościach. Różnorodność i ilość konstrukcji ww. amunicji z BŚT zatopionymi w morzu nie pozwala na jej indywidualną analizę, stąd badaniom będą poddane pojedyncze egzemplarze amunicji, najliczniej występujące na morskich składowiskach [5].

Zatopiona w morzu amunicja poddana jest oddziaływaniu ciśnienia (naprężenia) o wartości stosownej do głębokości, osadzona w trzech ośrodkach korozyjnych:

- wodzie,
- warstwie powierzchniowej – osad,
- warstwie głębszej - grunt (muł),

w których szybkość korozji jest zróżnicowana. Na wpływ szybkości zachodzenia korozji mają także czynniki fizykochemiczne, takie jak: natlenienie, temperatura, zasolenie, pH i szybkość opływu (prądy) wody morskiej.

Prowadzone badania

W celu właściwego oszacowania szybkości korozji amunicji usytuowanej w składowiskach Morza Bałtyckiego, należy pozyskać dane o parametrach fizykochemicznych wody, osadu i mułu morskiego. Badania rozpoczęto od szczegółowego (charakterystycznego dla danego obszaru) określenia właściwości fizykochemicznych wody, osadu i gruntu (mułu), w którym złożona jest amunicja. Te pomierzone parametry przedstawiono na rys.3.

Z rys.2a wynika, że parametry fizykochemiczne wód głębinowych MB zależą od sezonowości, ale najistotniejszym elementem jest zawartość tlenu, który warunkuje przebieg korozji. Brak tlenu na 140 m głębokości hamuje procesy korozyjne, jednak na głębokości 55m (jako średnia głębokość składowisk BŚT) pokazanej na rys.2b zawartość tlenu waha się od 140÷180 $\mu\text{m/L}$ (5,12 ml/L), stopień zasolenia od 12÷15 PSU (‰) przy temp. 7-8 °C, co umożliwia przebieg procesów korozyjnych. Dodatkowo głębokość zatopienia na 55 m ustala wartość ciśnienia na poziomie 56 bar (6,41 atm. lub 0,65MPa), działającego na konstrukcje pojemników z BŚT, co intensyfikuje korozję (korozja naprężeniowa).

Rys.2. Właściwości fizykochemiczne (profile pionowe) wody morskiej MB: a) w Głębi Gotlandzkiej dla temperatury wody, zasolenia i zawartości tlenu (styczeń i wrzesień)[wg Monitor, 1988] b) składowisko w Rynnie Słupskiej [5].

Do badań szybkości korozji w składowiskach BŚT oprócz parametrów wody, potrzebne są także wartości pH osadów warstwy głębszej (segmentacji) i warstwy przypowierzchniowej, co pokazano w tab.1. W tych ośrodkach korozyjnych usytuowane są obiekty badań (topiona amunicja i pojemniki).

Tab.1. Wartość pH dla wody i osadów składowiska BŚT (opisane LBOCSEP16-2)

Ozn. obszaru składowiska	woda	warstwa głębsza osady	warstwa powierzchniowa osady
LBOCSEP16-2	7.66	6.84	6.72

Różnica w wartościach pH pokazane tab.1 wskazują, że procesy korozyjne stali niestopowej w tym składowisku będą przebiegać ze zbliżoną szybkością w każdym obszarze składowiska.

Pobrane z składowiska morskiego BŚT próbki ww. warstw są przechowywane w odpowiednich warunkach (5-7°C i w zaciemnieniu) i są przeznaczone do laboratoryjnej ekspozycji korozyjnej znormalizowanych próbek (kuponów).

Czynniki wewnętrzne

Czynnikami wewnętrznymi są właściwości materiału konstrukcyjnego, z którego wykonano pojemniki i korpusy amunicji, zależne od ich składu chemicznego i technologii wytworzenia [8].

Pozyskane pojedyncze korpusy amunicji z BŚT były podstawą ustalenia składu chemicznego tych materiałów konstrukcyjnych, które będą podstawą doboru materiału na próbki do dalszych badań korozyjnych.

Materiał, z którego wykonano próbki został pobrany z oryginalnych korpusów bomb i pojemników (rys.4a) lub ich odpowiedników. Po badaniach składu chemicznego (rys.5.) eksponatów muzealnych pocisków z BŚT (brak dostępu do wydobytej amunicji) dobrano na próbki (kupony) materiał obecnie produkowany, ze zbliżonym składem chemicznym i technologią wytwarzania do materiału korpusów czy pojemników z BŚT.

Jednak nie tylko skład chemiczny materiału będzie decydować o podatności korozyjnej amunicji, ale także technologia jej wytwórstwa i rodzaj zabezpieczenia antykorozyjnego. W literaturze jednak brak jest szczegółowych danych, ze względu na tajemnice produkcji. Ta sytuacja wymusza poszukiwanie oryginalnych materiałów konstrukcyjnych pocisków i pojemników BŚT, z których można było pobrać próbki do badań (pierwotne założenia o wydobyciu tych konstrukcji ze składowisk były nierealne). W ramach współpracy międzynarodowej i zapytań skierowanych do konsorcjantów pozyskano od eksperta niemieckiego ogólne dane, dotyczące materiału na korpusy pocisków broni chemicznej. Te dane były na tyle ogólne, że dopasowanie (100%) wg. leksykonu materiałoznawstwa (LM) dało kilkadziesiąt pozycji obecnie produkowanych materiałów. Wynika z nich, że to stal St37, kształtowana przez wytłaczanie na zimno, stanowiła większość konstrukcji niemieckiej broni chemicznej. Dodatkowo w literaturze spotyka się stwierdzenia, że konstrukcja amunicji z BŚT była identyczna jak amunicji konwencjonalnej [6,8], a różnice polegały jedynie na usytuowaniu zapalnika i zmniejszonej ilości ładunku wybuchowego. Korzystając z katalogów cz. I i II Chemical Weapons [6,7] dokonywano identyfikacji typu amunicji z chemią bojową (rys.4a).

Z pojedynczych pozyskanych egzemplarzy korpusów (eksponaty muzealne) pocisków artyleryjskich sprzed 1946 r, które zawierały BŚT, pobrano próbki do badań składu chemicznego i struktury, które zostały przeprowadzone w dwóch niezależnych ośrodkach badawczych (rys.5). Na podstawie tych badań dobierano wg. LM skład chemiczny obecnie produkowanych materiałów (stali, staliw) i wykonano próbki (kupony) do badań laboratoryjnych i morskich (rys.6b). Próbki do badań zostały wykonane zgodnie z ASTM G4-84 [7] ("Conducting Corrosion Coupon Tests in Plant Equipment," American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA).

Większość próbek do badań korozyjnych pobrano z materiału oryginalnych konstrukcji pojemników i korpusów amunicji (rys.4,6). Wspomniana technologia produkcji korpusów tej amunicji i pojemników jest równie ważna jak skład chemiczny przy określaniu odporności korozyjnej. Brak danych literaturowych opisujących technologię wytwarzania korpusów mógł zostać potwierdzony jedynie badaniami mikrostruktury i twardości.

Ze względu na zastosowanie w niektórych konstrukcjach korpusów amunicji z BŚT oprócz stali elementów (pierścienie prowadzące) wykonanych z miedzi (rys.4a), szybkość korozji na styku tych skrajnie potencjałowych materiałów w obecności wody morskiej, staje się bardziej intensywna.

Prowadzone badania

Jeżeli właściwie zostanie określony skład chemiczny materiału z korpusów amunicji i pojemników z BST oraz zostanie dobrany odpowiedni materiał (obecnie produkowany) do wykonania próbek korozyjnych, to po ich wykonaniu i właściwym przygotowaniu, zgodnie z ASTM G4-84, zostaną poddane trzymiesięcznej ekspozycji korozyjnej. Ekspozycja korozyjna jest prowadzona w laboratorium w oparciu rzeczywisty czynnik korozyjny pobrany z głębin (tab.1), natomiast ekspozycja korozyjno-naprężeniowa będzie przeprowadzona w laboratoryjnych warunkach w oparciu o sztuczną komorę korozyjną. Jednocześnie w tym samym okresie będzie prowadzona ekspozycja w rzeczywistych warunkach morskich przy zastosowaniu specjalnie przygotowanego urządzenia (rys.4) do mocowania standardowych próbek (rys.3b). Te działania zostaną poprzedzone dokładnym określeniem stanu powierzchni i ciężaru (z dużą dokładnością do 0,0001g) tych próbek i ich właściwym oznaczeniem.

Wszystkie próbki poddane badaniom korozyjnym będą opisywane wg. norm ASTM 30 i ASTM 31-72 ("Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals," American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA).

Rys.3. *Próbki (kupy) materiałów konstrukcyjnych pocisków i pojemników BŚT: a) zmodyfikowana konstrukcja mocowania znormalizowanych próbek do ekspozycji korozyjnej w rzeczywistych warunkach składowania BŚT (opr.ChemSea), b) kształt i wymiary próbek do badań korozyjnych metodą korozymetrii kuponowej*

Zgodnie z powyżej przywołanymi normami próbki po wyciągnięciu powinny być poddane oczyszczeniu z produktów korozji i umieszczone w eksykatorze. Jednak do badań typu korozji należy dokonać dokładnych oględzin pod mikroskopem stereoskopowym (30-50 x pow.) lub skaningowym. Następnie dokonuje się ważenia z produktami korozji (po osuszeniu) i dalej ważenia po oczyszczeniu z produktów korozji.

Corrosion of ammunition dumped in the Baltic Sea
Korozja amunicji zatopionej w Morzu Bałtyckim

Te dane zostaną odniesione do wagi przed ekspozycją korozyjną i stanowią podstawę do obliczenia szybkości korozji wg. wzoru 1.

*Rys.4. Zidentyfikowany pocisk kalibru 75mm projektu Jgr. 18 AB (Niemcy):
a) opisany w Chemical Weapons tom 1 - strona 157, b) pozyskany rzeczywisty
korpus z zaznaczonymi pkt. poboru próbek do określenia składu chemicznego
i twardości oraz pierścieniem wiodącym.*

Dotychczasowe badania laboratoryjne materiału, z którego wykonano korpusy amunicji chemicznej wykonane są z stali niestopowej o strukturze perlitycznej (rys. 5b) definiujące zawartości węgla 0,7-0,8C% (rys.5a) .

*Rys.5. Skład chemiczny (a) i struktury (b) korpusu pocisku Jgr. 18 AB
z ładunkiem chemicznym, określone metodą badania EDS
(Energy Dispersive X-ray Spectrometer).*

Struktura perlityczna to mieszanina ferrytu i cementytu Fe_3C o budowie pasemkowej, a ziarna perlitu to ciemne obszary o budowie płytkowej pokazane na rys.6b. wraz z wtrąceniami tlenków, krzemionków, siarczków i azotków. Budowa pasmowa to wynik obróbki plastycznej na gorąco.

Wyznaczona średnia wartość twardości w trzech obszarach (ry.4b) wynosi HV 295 (HB 279), a grubość rzeczywista korpusu, wyznaczona metodą ultradźwiękową to 10mm. Granica wytrzymałości na rozciąganie dla materiału korpusu wynosi $R_m = 750\text{MPa}$, natomiast pierścień wiodący (rys.4a) to strukturalnie czysta miedź, sprasowana ze stalą ferrytyczną, mocowaną bezpośrednio do ww. korpusu. To zestawienie materiałowe powoduje, że mamy do czynienia w wodzie morskiej z korozją galwaniczną w obszarze mocowania pierścienia wiodącego.

4. Podsumowanie

Znając dane materiałowe i warunki ekspozycji pocisku Jgr 18AB można obliczyć przybliżoną szybkość korozji badanego materiału korpusu dla określonych warunków ich składowania wg. wzoru 1. Różnica między ciężarem katalogowym, a rzeczywistym wynosi 36 gramów. Wstępna ocena szczelności rozpatrywanych korpusów Jgr 18, przy szybkości korozji na poziomie $V_{kor}=0,05$ mm/rok (wg. umownej 10-cio pkt. skali dla 4-tego stopienia – mniej odporne), wynosi ok. 200 lat. Jest to jednak gabarytowo najlepsza konstrukcja spośród wszystkich pojemników z BST, dlatego dla innych pojemników ten czasokres może być znacznie krótszy.

Ocena rodzaju korozji, stopnia degradacji korozyjnej i szybkości korozji próbek eksponowanych w laboratoryjnych i rzeczywistych warunkach korozyjnych, będzie możliwa do sprecyzowania po zakończeniu planowanych badań. Badana stal niestopowa wykazana jako główny materiał przedwojennych pojemników posiada najmniejszą odporność na korozję. Ta stal w niektórych środowiskach morskich i oceanicznych, wykazuje uszkodzenie (nieszczelność) dla konstrukcji typowego pojemnika (beczki) zawierającego BST przed upływem 25 lat przez nierównomierny atak korozyjny [3]. Podobna sytuacja może mieć miejsce w przypowierzchniowych wodach Morza Bałtyckiego. Dzisiejsza sytuacja polityczno-ekonomiczno-gospodarcza powstała przy planowanej budowie drugiej nitki Nord Stream II to konieczność tworzenie dennych korytarzy, naruszających składowiska BST, a to stanowi zagrożenie dla ekologii środowiska Bałtyku.

5. Bibliografia

- [1] Kasperek T.: Broń chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim, Wyd. A. Marszałek, Toruń 1999.
- [2] Gerd Liebezeit: Dumping and re-occurrence of ammunition on the German North Sea coast, Forschungszentrum Terramare, Schleusenstraße 1, D-26382 Wilhelmshaven, Germany 2008.

- [3] Wywiad dla Parlamentarny.pl jaki udzielił, [Kamil Wyszowski](#) dyrektor generalny Global Compact w Polsce, omawiając raport Rady Państw Morza Bałtyckiego.
- [4] Tumiłowicz B.: Bałtyk pełen iperytu, Tygodnik Przegląd, marzec 2013.
- [5] Olejnik A. , Fabisiak J.: Amunicja chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim – poszukiwania i ocena ryzyka – projekt badawczy CHEMSEA, Polish Hiperbaric Research ISSN 1734-7009 nr.2 (39) pp.25-53, 2012 <http://ewt.pomorskie.eu/res/ewt/seminarium/chemsea.pdf>, 2013.
- [6] Osborn. J., White P.: Handbook of Pre-1946 Chemical Weapons_1, 2011.
- [7] Osborn. J., White P.: Handbook of Pre-1946 Chemical Weapons_2, 2011.
- [8] Wasiński H.: Technologia amunicji artyleryjskiej. Część I – pociski, Wydawnictwo MON, 1959.

Praca naukowa finansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Interreg Region Morza Bałtyckiego 2014-2020 oraz ze środków finansowych na naukę w latach 2016 - 2019 przyznanych na realizację projektu międzynarodowego współfinansowanego.

Dr hab. inż. Wojciech Jurczak, prof. AMW – pracownik naukowy Wydziału Mechaniczno-Elektrycznego Akademii Marynarki Wojennej w Gdyni (udział 80%).

Dr inż. Jacek Fabisiak – udział 20%