ECOLOGICAL SAFETY OF THE BALTIC SEA IN THE ASPECTS OF CORROSIVE REPROCESSING OF CONTAINERS WITH TOXIC WARFARE AGENTS

BEZPIECZEŃSTWO EKOLOGICZNE MORZA BAŁTYCKIEGO W ASPEKCIE ROZTWARZANIA KOROZYJNEGO POJEMNIKÓW Z BOJOWYMI ŚRODKAMI CHEMICZNYM

Jacek Fabisiak, Wojciech Jurczak,
Grażyna Szubrycht, Miłosz Zaremba

Polish Naval Academy, Akademia Marynarki Wojennej

Abstract: *Issue of Corrosion of chemical ammunition dumped in Baltic Sea after WW2 is actual because of recent accidents involving contamination of fish, burns of fishermen and uncautious beach – goes by substances released from chemical ammunition show the need of taking counteractions. This poses a question, if extraction of these dangerous cartridges is possible in safe way without unsealing containers and releasing chemical measures into the environment. The aim of this paper is to examine corrosion rate of chemical munitions materials (in mm/year). This rate allows valuation of time period in which chemical containers remain sealed. In addition paper presents analysis of possibility of safe extraction of chemical ammunition without environment contamination.*

Keywords: *corrosion reprocessing, toxic warfare agents, sea water, environmental contamination*

Streszczenie: *Problem korozji amunicji chemicznej zatopionej w morzach po II-giej wojnie światowej, szczególnie w Morzu Bałtyckim jest aktualny. Liczne przypadki skażeń ryb, poparzeń rybaków i nieostrożnych plażowiczów substancjami wydostającymi się z zatopionej chemicznej amunicji dowodzą, że potrzebne jest przeciwdziałanie. Jednym z ważniejszych elementów jest wyznaczenie szybkości roztwarzania korozyjnego materiałów zastosowanych na konstrukcje pojemników z BŚT (beczek i pocisków). Wyniki badań zawartych w artykule dotyczą szybkości korozji (w mm/rok) tych materiałów. Szybkość roztwarzania korozyjnego daje możliwość szacowania czasokresu utrzymania szczelności (trwałości) tych konstrukcji. Jednocześnie, celem prowadzonych badań jest ocena możliwości bezpiecznego wydobywania amunicji z BŚT zatopionej w Morzu Bałtyckim bez skażenia środowiska.*

Słowa kluczowe: *korozyjne pękanie, bojowe środki chemiczne, woda morska, skażenie środowiska*

ECOLOGICAL SAFETY OF THE BALTIC SEA IN THE ASPECTS OF CORROSIVE REPROCESSING OF CONTAINERS WITH TOXIC WARFARE AGENTS

1. Introduction

The problem of corrosion of the construction of barrels, containers and ammunition containing toxic warfare agents (TWA) dumped in the seas, especially in the Baltic Sea (BS) is up to date. Numerous cases of fish, fishermen and unconscious or careless sunbathers burns with substances escaping from dumped chemical munitions prove that it is necessary to assess the rate of corrosive dissolution of constructions with TWA to confirm the scale of the ecological hazard for the BS.

It's been over 70 years since the first operations of the German chemical weapons dumping in the BS took place. The time assumed by the technical experts was a 150-yearsof metal "packaging" shelf life (tightness), provided they were properly stored. After their sinking in the sea depths (Bornholm, Gotland, Gdańsk), this time has unfortunately been significantly reduced due to the environmental factors prevailing in the areas of dumping. According to the law, since 1972, dumping of dangerous materials, including conventional and chemical ammunition, is prohibited. Unfortunately, until then, these acts were quite common. Moreover, dumping was also carried out in shallow water regions. This fact can be confirmed in a sea storage site at the area of Dziwnów, a few hundred meters from the shore, where conventional artillery shells, probably also filled with mustard gas and lewisite [3,4], were dumped at the depth of 10 m. However, the largest unofficial "Polish" region of immersion, among others of 60 tons of ammunition containing mustard gas, is the Gdańsk Depth, as well as scattered areas, especially in the area of Słupsk Trough, through which went the route of obsolete chemical munitions' transport from Wolgast to the final place of dumping in the belt of Gotland Basin.

The aim of corrosion rate research is to determine the impact of physical and chemical conditions of marine storage on the intensity of corrosion degradation of materials from which submerged ammunition and TWA containers were constructed. The accompanying objective is to estimate the current technical condition of chemical munitions and containers with toxic warfare agents dumped after World War II operations to destroy German chemical weapons.

Seasonality has a major impact on sea currents and the degree of oxygenation in the sea deep, including TWA dumpsites (Fig. 4). Continuous migration of the sea bottom surface layer sediments associated with sea currents has a large impact on the variability of the medium in which constructions of TWA containers and barrels corrode. It should be assumed that depending on the environmental conditions present in the areas of dumping, some of the ammunition may not be covered with bottom sediments (often found in the Gotland Basin region), and some of the ammunition may be partly located in the bottom sediment, and some are completely covered.

Therefore, when analyzing the degree of corrosion of objects dumped in the sea, it is necessary to consider the presence of ammunition (containers) with TWA in three corrosion centers, which will be characterized by different rates of corrosive dissolution [2].

Fig.1 Places of the chemical ammunitions fishing out and dumping

Intense waving, especially in autumn and winter, causes periodic "ejection" of parts of submerged chemical ammunition. Fig. 1 also shows the cases which, due to carelessness of sunbathers, ended with a chemical burn.

One of the examples indicating the degree of threat for the BS, not only the ecological one, was the construction of the LNG terminal in Świnoujście, which was run by Polish LNG. During this construction, at the very entrance to the port, several hundred shells, deep-water bombs, torpedoes and other types of such ammunition, including probably chemical components (phosphor bombs - incendiary ammunition) were extracted from the seabed.

Currently undertaken actions of the Baltic states, being a part of an integrated regional program, are to prevent further escalation of contamination, which is caused by the toxic warfare agents embedded in the BS. The last research, conducted as part of the CHEMSEA project and present within the framework of the DAIMON project, clearly indicates the need to take sudden actions to extract or utilize TWA from marine landfills. Multiple overshooting of arsenic compounds in bottom sediments, TWA decomposition products from the arsenoorganic group (adamsite, Clark I, arsenic oil), found only a few hundred meters from the Hel Peninsula, are one of many reasons to take specific action to clean up the BS area from harmful and toxic military chemistry.

2. Construction of submerged ammunition and containers with TWA

Artillery chemical missiles, due to their purpose, have a solid cast or forged construction (Fig. 2a), which undoubtedly significantly increases their corrosion resistance and time of unsealing, even in very aggressive corrosive environments.

The structures of aerial bombs with TWA are different, their weight was of a great combat significance. The construction of these bombs was made of steel sheet (thickness up to 2mm) so that it would be possible to detonate the load just before hitting the ground to cover the largest area with a chemical charge. The chemical material was mixed homogeneously with the explosive or closed in the shell of the projectile, as shown in Fig.2b [16].

Fig. 2 Construction of: a) artillery missile with twa on 105 mm m60 missile, b) aerial bomb type KC 250 with twa

However, the biggest threat to the BS ecology are barrels and containers with TWA, whose initial thickness of the construction material often does not exceed 2mm (Fig.3).

The primary thickness of the galvanized steel barrel was 2mm (Fig.3a) and after more than 70 years of corrosion exposure, the thickness of the sheet has decreased by 0.25 mm which, according to calculations, gives approx. 178 years of durability for uniform corrosion. However, numerous corrosion pits have been found that can shorten this period considerably. Pitting corrosion can cause these leaks much earlier than the above-mentioned time.

Fig.3 Original barrels with TWA: a) in an initial state (1942 r), b) after 70 years of corrosion exposition

3. Physicochemical properties of the Baltic Sea water

The content of sodium chloride in water is the most important corrosive factor, and the concentration of 3.5% NaCl gives the fastest corrosion progress. Bottom-surface salinity of the Baltic Sea varies from 2-4 PSU in the Gulf of Bothnia, 4-6 PSU in the Bothnian Sea, 6-8 PSU in the Actual Baltic and up to 20-30 PSU in Kattegat and Skagerrak. In Figure 4a a slow decrease in the value of the salinity isolate can be observed, which proves that the salinity also varies with the depth, and the last study, in which the water of the Słupsk Trough was tested, confirms this fact as shown in Figure 4b. Bottom waters are more saline than surface waters. The profile presented in Figure 4 shows that the water to a depth of about 70 meters has a salinity of 7 - 8 PSU. Below there is a marked increase in salinity called a halocline. Below its limit, there is more salty and dense water with salinity in the range of 10 -12 PSU.

A very important corrosive factor is the presence of oxygen in the environment. The surface waters of the Baltic Sea are well oxygenated and its concentration is approx. 8 ml O₂/l. The oxygen content in water is generally higher in January than in September, which depends on the production of organic matter during the summer months. However, together with the depth growth the oxygenation of the Baltic Sea significantly reduced. At depths below 140 m, its total disappearance is very often. The improvement of bottom waters' oxygenation is observed periodically, during the influx of cool water masses from the North Sea during storm conditions allowing the inflow of fresh oceanic water.

Fig.4 Physicochemical properties (vertical profiles) of the BS water:
a) seasonal (January and September) for the Gotland Deep (Monitor, 1999),
b) dumping site in the Słupsk Trough (2017) [1]

4. Results of corrosion tests of barrels and containers with TWA

Research methodology

The research began with characterizing physicochemical properties of near-bottom water, surface sediment (0-5 cm) and deep sediment (5-30 cm) for a given marine TWA dumpsite, where chemical munitions as well as barrels and containers with TWA [3] could be found.

Depth, sea currents, high and short wave, characteristic for the Baltic Sea and limited visibility, are just some of the factors that prevent precise testing from the deck of a vessel. Dropping the measuring apparatus on membranes, lines or moorings does not ensure stability, while the presence and movement of divers and unmanned vehicles may contribute to the spreading of contaminated bottom sediments in the environment.

The rate of corrosive dissolution of construction materials in seawater is a function of many factors such as oxygen content in water, pH value, salinity level, temperature and flow rate (currents). Some of these parameters can be determined in laboratory tests, but the release of TWA from ammunition changes the pH value of water, therefore studies on the oxidation rate of container construction and ammunition itself should be carried out in real conditions. Coupon corrosion measurement is the only possible method to be used in the conditions of the flooding zone, to determine the corrosion rate, and thus to assess the technical condition, in the context of the possibility of ammunition and containers' extraction (without loss of tightness). Reconstruction of chemical compositions and technology of materials production for containers with TWA and chemical munitions bodies, mainly German from before 1946, allows preparation of standardized samples based on modern materials. Samples for general and electrochemical corrosion, prepared in accordance with ASTM G4-84, placed on a specially prepared device, electrically isolated from each other as well as carefully weighed are placed in environments taken from the ammunition storage areas. The samples are placed in seawater, surface sediment and deep sediment. These three centers are characterized by a different rate of corrosive dissolution. The three-month period of such corrosion exposure allowed estimation of the corrosion rate on metal parts and TWA containers, based on the following formula [1]:

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

where: V_{kor} – corrosion rate [mm/year], W_p – W_k – initial, final weight [g],
 $K = 8.76 \times 10^{-4}$ – factor, ρ – material density [g/cm³], S – coupon surface [cm²],
 t – exposition time [h]

Sample preparation technology (coupons)

Obtained bodies of ammunition with TWA were the basis for establishing the chemical composition of their materials, which formed the basis for selection of material for corrosion tests. The material from which the samples were made was taken from the original bomb bodies and containers (Fig. 3) and their equivalents.

Not only the chemical composition of the tested material determines the corrosion susceptibility of ammunition, but also the technology of its manufacture and the type of corrosion protection. The research shows that the St37 steel, shaped by cold extrusion, would constitute the majority of the construction of German chemical weapons. The literature states that the structure of the ammunition with TWA was identical to that of conventional ammunition [16,20,21], and the differences were only in the location of the detonator, the reduced amount of the explosive charge and the placement of a toxic poison agent in its shell. Using catalogs part I and II Chemical Weapons [6] the type of ammunition with the combat chemistry have been identified.

From individual recovered bodies (museum exhibits) of artillery shells from before 1946, which contained TWA, samples for chemical composition and structure analysis were taken. The analysis were carried out in two independent research centers. Test coupons were made in accordance with ASTM G4-84 ("Conducting Corrosion Coupon Tests in Plant Equipment," American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA). Most of the samples for corrosion tests were taken from the material of the original containers' and ammunition bodies' constructions. The mentioned production technology of the bodies of this ammunition and containers is as important as the chemical composition in determining the corrosion resistance. The lack of literature data describing the technology of body manufacturing could be confirmed only by microstructure and hardness tests [1]. The tests applied to the plate used for containers and barrels as the basic material (B) item 1 tab.1, and the remaining ones are the counterparts of the currently produced sheets (ST, S2, S3, S2N) item 2 -5.

Corrosion rate research results using the coupon corrosion measurement method

V_{kor} corrosion rate tests of barrel and container materials were carried out in laboratory conditions at PNA using the gravimetric method for water and sludge taken from the TWA dumpsite –Ślupsk Trough, which physicochemical properties are shown in Fig. 4b. The results of the corrosion rate tests of V_{kor} of these materials are summarized in Table 1. The V_{kor} assessment was divided depending on the exposure center and thereby physicochemical conditions.

Covering layer of barrels and containers with twa is a relatively thin steel sheet with a thickness of 1.5 to 2 mm [1], which means that with the characteristic v_{kmax} in the bottom sea water in the range of $0.027 \div 0.0434$ mm / year, at the moment there is no tightness at all.

During the studies it was found that the intensity of corrosion in the deep sea is low, depending on the access of oxygen and its value with increasing exposure time decreases (0.0254 to 0.0141 mm/year). The TWA containers' sheet depending on the environment (bottom water - surface sediment - deep sediment) shows different rate of corrosion. The slowest corrosion processes can be observed in deep sediment. Assuming the corrosion rate indicated above, the leakage time is 50-80 years for a thickness of 1.5 mm.

Tab. 1 Comparison of v_{kor} average values

No.	Specification of steel container construction with TWA	Vkor [mm/year] for TWA dumpsites		
		groundwater	Surface sediment	Deep sediment
1	B (steel from 1940)	0,0434	0,0273	0,0159
2	S2N (S235JGR + NII steel)	0,0266	0,0191	0,0150
3	S3 (S355J2 steel)	0,0365	0,0234	0,0143
4	S2 (235J steel)	0,0285	0,0313	0,0122
5	ST (St35)	0,0270	0,0350	0,0042

5. Conclusions

- For the rate of corrosive dissolution of TWA containers' and barrels' constructions, the biggest impact have: physicochemical properties of the marine storage site with TWA and the chemical composition of the steel as well as the manufacturing technology of the above mentioned constructions.
- Physicochemical properties of marine storage strongly depend on depth and seasonality (Fig.4a), oxygen content determined by depth, salinity, pH and temperature of the ammunition flooding center determine the rate of corrosion.
- The determined corrosion rate decides on the durability of the construction with TWA and the possibility of safe extraction without losing the tightness of these structures. However, the decisive element of the possibility of safe, unsealed, extraction of ammunition with TWA is the assessment of the ammunition's or barrels' surface condition exposed in the bottom water, which is characterized with the highest corrosion rate.
- Arrangement of barrels and containers as well as ammunition at the bottom of landfills determines the rate of corrosion of their structure (tab.1) dividing the exhibition centers to: bottom water, bottom sediment, deep sediment. The bottom water is the most corrosive medium - the rate of materials' corrosive dissolution is on average 2 times greater than in other centers. Barrels with TWA in the sea water environment may undergo leakage already after 50 years of storage, assuming that the thickness of their shell is 1.5 mm.
- In shallow BS waters with higher temperature, during intensive waving periods, which increase the amount of oxygen, the intensity and thus the rate of corrosion increase significantly. This reduces the chances of maintaining tightness of containers with TWA.

6. Summary

There are many techniques to assess the corrosion resistance of materials in laboratory conditions, however, difficulties in carrying out research at great depths (from a few to several hundred meters), in three environments: seabed water - bottom sediment - deep sediment (ground) significantly reduce the number of methods that can be applied, limiting them to the coupon corrosion measurement test.

Corrosion resistance tests in laboratory conditions reflecting the conditions of TWA marine dumpsites are erroneous, hence they should be duplicated with long-term research in real marine chemical munitions.

Taking into account the results of the above tests, it should be noted that most containers, barrels or aerial bombs, whose sheet steel thickness did not exceed 2mm and were immersed in the post-war period, are not suitable for extraction due to lack of tightness.

7. Bibliography

- [1] Fabisiak J., Jurczak W., Korozja amunicji zatopionej w Morzu Bałtyckim, Journal of Konbin, 2017
- [2] Kasperek T.: Broń chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim, Wyd. A. Marszałek, Toruń 1999
- [3] Koryta I., Dvorak I., Bohackowa V., "Elektrochemia", PWN, 1980
- [4] Liebezeit G.: Dumping and re-occurrence of ammunition on the German North Sea coast, Forschungszentrum Terramare, Schleusenstraße 1, D-26382 Wilhelmshaven, Germany 2008
- [5] Shengxi Li, Hihara L.H., George D.R., Corrosion analysis and characteristics of discarded military munitions discarded in ocean waters, 2016
- [6] Wąsiński H.: Technologia amunicji artyleryjskiej. Część I – pociski, Wydawnictwo MON, 1959
- [7] World Commission on Environment and Development. Our Common Future. (Brundtland report) 2013

Acknowledgments

Scientific work financed from the European Regional Development Fund as part of the INTERREG BSR 2014-2020 project DAIMON #R013 and financial resources for science in the years 2016-2019 granted for the implementation of an international project.

BEZPIECZEŃSTWO EKOLOGICZNE MORZA BAŁTYCKIEGO W ASPEKcie ROZTWARZANIA KOROZYJNEGO POJEMNIKÓW Z BOJOWYMI ŚRODKAMI CHEMICZNYM

1. Wprowadzenie

Problem korozji konstrukcji beczek, pojemników i amunicji zawierającej bojowe środki trujące (BŚT) zatopionej w morzach, szczególnie w Morzu Bałtyckim (MB) jest aktualny. Liczne przypadki poparzeń ryb, rybaków i nieświadomych lub nieostrożnych plażowiczów substancjami wydostającymi się z zatopionej amunicji chemicznej dowodzą, że koniecznym jest dokonanie oceny szybkości korozyjnego roztwarzania konstrukcji z BŚT celem potwierdzenia skali zagrożenia ekologicznego MB.

Minęło ponad 70 lat od czasu pierwszych operacji zatapiania niemieckiej broni chemicznej w MB. Czas przewidywany przez ówczesnych technicznych ekspertów zakładał 150-letni okres trwałości (szczelności) metalowych „opakowań”, pod warunkiem ich właściwego przechowywania. Po ich zatopieniu w morskich głębinach (Bornholmska, Gotlandzka, Gdańska), czas ten niestety został znacznie skrócony wskutek oddziaływania czynników środowiskowych panujących w rejonach zatapiania. Zgodnie z prawem, od 1972 roku, zatapianie materiałów niebezpiecznych, w tym także amunicji konwencjonalnej i chemicznej jest zabronione. Niestety do tego czasu akty te były dość powszechne, co więcej zatopień dokonywano także w rejonach płytkowodnych. Potwierdzeniem tych działań jest składowisko morskie na wysokości Dziwnowa, kilkaset metrów od brzegu, gdzie na głębokości do 10 m zatopiono konwencjonalne pociski artyleryjskie, ale prawdopodobnie także wypełnione iperytem i luizytem [3,4]. Jednakże największym nieoficjalnym „polskim” rejonem zatopienia m.in. 60 ton amunicji zawierającej gaz musztardowy jest Głębia Gdańska, a także rozproszone obszary, szczególnie w rejonie Rynny Słupskiej, przez którą przebiegała trasa transportu przestarzałej amunicji chemicznej z Wolgast do docelowego miejsca zatopienia w Basenie Gotlandzkim.

Celem badań szybkości korozji jest określenie wpływu warunków fizyko-chemicznych składowisk morskich na intensywność degradacji korozyjnej materiałów, z których wykonano konstrukcje zatopionej amunicji i pojemników z BŚT, a w efekcie oszacowanie obecnego stanu technicznego amunicji chemicznej i pojemników z bojowymi środkami trującymi zatopionymi po II wojnie światowej w operacjach niszczenia niemieckiej broni chemicznej.

Sezonowość ma duży wpływ na prądy morskie i stopień natlenienia głębin morskich w tym składowisk z BŚT (rys.4). Ciągła migracja warstwy powierzchniowej osadów dennych morza związana z prądami morskimi ma duży wpływ na zmienność ośrodka, w którym konstrukcje pojemników i beczek z BŚT ulegają korozji.

Przyjąć należy, że w zależności od warunków środowiskowych występujących w rejonach zatapiania, część amunicji może nie być pokryta osadami dennymi (często spotykane w rejonie zatopień Basen Gotlandzki), a część amunicji znajdować może się częściowo w osadzie dennym, a część jest całkowicie nim pokryta. Dlatego też dokonując analiz stopnia korozji obiektów zatopionych w morzu koniecznym jest rozpatrzenie obecności amunicji (pojemników) z BST w trzech ośrodkach korozyjnych, które będą charakteryzowały się różną szybkością roztwarzania korozyjnego [2].

Rys.1 Miejsca zatopień i wyłowienia amunicji chemicznej

Intensywne falowanie szczególnie jesienno - zimowe powoduje, że na brzeg morski okresowo „wyrzucane” są elementy topionej amunicji chemicznej. Na rys. 1 przedstawiono także przypadki, które niejednokrotnie poprzez nieostrożność plażowiczów kończyły się poparzeniem chemicznym.

Jednym z przykładów wskazujących na stopień zagrożenia MB, nie tylko ekologicznego, była budowa Gazoportu w Świnoujściu, którą prowadziło polskie LNG. Podczas tej budowy, przy samym wejściu do portu, wydobyto z dna morskiego kilkaset pocisków, bomb głębinowych, torped i innej tego rodzaju amunicji, w tym prawdopodobnie amunicję chemiczną (bomby fosforowe - amunicja zapalająca).

Obecnie podjęte działania państw nadbałtyckich, w ramach zintegrowanego programu regionalnego, mają zapobiegać dalszej eskalacji skażenia, których źródłem są zatopione w MB bojowe środki trujące. Ostatnie badania prowadzone w ramach projektu CHEMSEA oraz obecne w ramach projektu DAIMON jednoznacznie wskazują na konieczność podjęcia szybkich działań celem wydobycia lub utylizacji BST z morskich składowisk. Wielokrotne przekroczenie stężenia związków arsenu w osadach dennych, produktu rozkładu BST z grupy arsenoorganicznych (adamsyt, Clark I, olej arsenowy), stwierdzone w odległości kilkuset metrów od helskiego wybrzeża są jednym z wielu powodów do podjęcia konkretnych działań mających oczyścić akwen MB ze szkodliwej i toksycznej chemii wojskowej.

2. Konstrukcje zatopionej amunicji i pojemników z BŚT

Artyleryjskie pociski chemiczne ze względu na swoje przeznaczenie posiadają solidną odlewaną lub kutą konstrukcję (rys.2a), co niewątpliwie znacznie zwiększa ich odporność korozyjną oraz czas rozszczelnienia, nawet przy bardzo agresywnym środowisku korozyjnym.

Inaczej prezentują się konstrukcje bomb lotniczych z BŚT, których ciężar miał duże bojowe znaczenie. Konstrukcje tych bomb wykonano z blachy stalowej (grubość do 2mm) by możliwe było detonowanie ładunku tuż przed uderzeniem w ziemię, aby pokryć ładunkiem chemicznym jak największy obszar. Materiał chemiczny był mieszany jednorodnie z materiałem wybuchowym lub zamykany w skorupie pocisku, co przedstawiono rys.2b [5].

Rys. 2 Budowa i konstrukcja:

- a) pocisku artyleryjskiego z bśt na pocisku 105 mm m60,
b) bomby lotniczej z bśt typu kc 250

Rys.3 Oryginalne beczki z BŚT w:

- a) stanie wyjściowym (1942 r), b) po ponad 70 letniej ekspozycji korozyjnej

Jednak największym zagrożeniem dla ekologii MB są beczki i pojemniki z BŚT, których początkowa grubość materiału konstrukcji często nie przekraczała 2mm rys.3.

Grubość pierwotna blachy ocynkowanej beczki wynosiła 2mm (rys.3a) a po ponad 70-letniej ekspozycji korozyjnej grubość blachy zmniejszyła się o 0,25 mm, co wg. obliczeń daje ok. 178 lat trwałości dla korozji równomiernej. Stwierdzono jednak liczne wżery korozyjne, które mogą ten okres zdecydowanie skrócić. Korozja wżerowa może spowodować nieszczelności tych znacznie wcześniej niż podany wyżej czasokres.

3. Fizykochemiczne właściwości wody Morza Bałtyckiego

Zawartość chlorku sodu w wodzie jest najważniejszym czynnikiem korozyjnym, a stężenie 3,5% NaCl daje najszybszy postęp korozji. Zasolenie przydennych powierzchniowych Bałtyku zmienia się w granicach od 2 – 4 PSU w Zatoce Botnickiej, 4 – 6 PSU w Morzu Botnickim, 6-8 PSU w Bałtyku Właściwym i do 20-30 PSU w Kattegacie i Skagerraku. Na rys. 4a zaobserwować można powolny spadek wartości izoliny zasolenia, co dowodzi że zasolenie zmienia się także wraz z głębokością, a ostatnie badania potwierdzają ten fakt co pokazano rys.4b dla badań wody Rynny Słupskiej. Wody przydenne są bardziej zasolone niż wody powierzchniowe. Z profilu przedstawionego na rysunku 4 wynika, że woda do głębokości około 70 metrów ma zasolenie na poziomie 7 – 8 PSU. Poniżej zachodzi wyraźny wzrost zasolenia zwany halokliną. Poniżej tej granicy występuje bardziej słona i gęsta woda o zasoleniu w granicach 10 -12 PSU.

Bardzo istotnym czynnikiem korozyjnym jest obecność tlenu w środowisku. Wody powierzchniowe Bałtyku są nieźle natlenione, a jego koncentracja wynosi ok. 8 ml O₂ /l. Zawartości tlenu w wodzie są na ogół większe w styczniu niż we wrześniu, co zależy od wytwarzania materii organicznej podczas miesięcy letnich. Jednak wraz z głębokością natlenienie wód Bałtyku znacznie się zmniejsza. Na głębokościach poniżej 140 m następuje bardzo często całkowity jego zanik. Poprawę natlenienia wód przydennych obserwuje się okresowo, podczas napływu chłodnych mas wody z Morza Północnego podczas warunków sztormowych umożliwiających napływ świeżej wody oceanicznej.

Rys. 4 Właściwości fizykochemiczne (profile pionowe) wody morskiej MB:
a) sezonowe(styczeń i wrzesień) dla Głębi Gotlandzkiej (Monitor, 199)],
b) składowisko w Rynnie Słupskiej (2017 [1])

4. Wyniki badań korozyjnych materiałów beczek i pojemników z BŚT

Metodyka badań

Badania rozpoczęto od scharakteryzowania dla danego morskiego składowiska BŚT właściwości fizykochemicznych wody przydennej, osadu powierzchniowego (0-5 cm) oraz osadu głębokiego (5-30 cm), w którym mogą znajdować się amunicja chemiczna oraz beczki i pojemniki z BŚT [3].

Głębokość, prądy morskie, wysoka i krótka fala, charakterystyczna dla Morza Bałtyckiego oraz ograniczona widoczność, to tylko niektóre z czynników uniemożliwiających precyzyjne przeprowadzenie badań z pokładu jednostki pływającej. Zrzucenie aparatury pomiarowej na przeponach, przewodach lub cumach nie zapewni stabilności, natomiast obecność i poruszanie się nurków oraz bezzałogowych pojazdów może przyczynić się do rozprzestrzeniania w środowisku skażonych osadów przydennych.

Szybkość roztwarzania korozyjnego materiałów konstrukcyjnych w wodzie morskiej jest funkcją wielu czynników takich jak zawartość tlenu w wodzie, wartości pH, stopień zasolenia, temperatury i szybkości opływu (prądów). Część tych parametrów można wyznaczyć w badaniach laboratoryjnych, jednak uwalnianie BŚT z amunicji zmienia wartość pH wody, dlatego badania szybkości utleniania konstrukcji pojemników i samej amunicji należy prowadzić w warunkach rzeczywistych. Korozymetria kuponowa jest jedyną możliwą metodą w warunkach strefy zatopienia, do określenia szybkości korozji, a tym samym do oceny stanu technicznego, w kontekście możliwości wydobywania (bez utarty szczelności) amunicji i pojemników. Odtworzenie składów chemicznych i technologii wytworzenia materiałów na pojemniki z BŚT i korpusów amunicji chemicznej, głównie niemieckiej sprzed 1946 r., pozwala na wykonanie znormalizowanych próbek w oparciu o współcześnie stosowane materiały. Próbki do korozji ogólnej i elektrochemicznej, przygotowane zgodnie z ASTM G4-84, umieszczone na specjalnie przygotowanym urządzeniu, odizolowane od siebie elektrycznie, dokładnie zważone umieszcza się w środowiskach pobranych z rejonów składowania amunicji. Próbki umieszcza się w wodzie morskiej, osadzie powierzchniowym i w osadzie głębokim. Te trzy ośrodki charakteryzują się inną szybkością roztwarzania korozyjnego. Trzymiesięczny okres takiej ekspozycji korozyjnej pozwolił na szacunkowe określenie szybkości korozji na metalowych częściach i pojemnikach BŚT, w oparciu o następujący wzór [1]:

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

gdzie: V_{kor} – szybkość korozji [mm/rok], $W_p - W_k$ - masa początkowa, końcowa [g], $K = 8.76 \times 10^4$ - współczynnik, ρ - gęstość materiału [g/cm³], S - powierzchnia kuponu [cm²], t - czas ekspozycji [h]

Technologia przygotowania próbek (kuponów)

Pozyskane korpusy amunicji z BŚT były podstawą ustalenia składu chemicznego ich materiałów, które stanowiły podstawę doboru materiału na próbki do badań korozyjnych. Materiał, z którego wykonano próbki został pobrany z oryginalnych korpusów bomb i pojemników (rys.3) i ich odpowiedników.

Nie tylko skład chemiczny badanego materiału decyduje o podatności korozyjnej amunicji, ale także technologia jej wytwórstwa oraz rodzaj zabezpieczenia antykorozyjnego. Z badań wynika, że jest to stal St37, kształtowana przez wytłaczanie na zimno, która miałaby stanowić większość konstrukcji niemieckiej broni chemicznej. Literatura podaje, że konstrukcja amunicji z BŚT była identyczna jak amunicji konwencjonalnej [16,20,21], a różnice polegały jedynie na usytuowaniu zapalnika i zmniejszonej ilości ładunku wybuchowego i umieszczeniem w jej skorupie bojowego środka trującego. Korzystając z katalogów cz. I i II Chemical Weapons [6] dokonano identyfikacji typu amunicji z chemią bojową.

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. Kuponu do badań zostały wykonane zgodnie z ASTM G4-84 ("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. 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. [1]. Badaniom poddano blachę stosowaną na pojemniki i beczki jako materiał podstawowy (B) poz.1 tab.1, a pozostałe to odpowiedniki blach obecnie produkowanych (ST, S2, S3, S2N) pozycja 2 -5.

Wyniki badań szybkości korozji metoda korozymetrii kuponowej

Badania szybkości korozji V_{kor} materiałów beczek i pojemników przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w AMW metodą grawimetryczną dla wody i osadu pobranych z składowiska BŚT – Rynny Słupskiej, których właściwości fizykochemiczne przedstawiono na rys.4b. Wyniki badań szybkości korozji V_{kor} tych materiałów zestawiono w tab.1. Dokonano rozdziału oceny V_{kor} zależnie od ośrodka ekspozycji a tym samym warunków fizykochemicznych.

Poszycie beczek i pojemników z BŚT to stosunkowo cienka blacha stalowa o grubości od 1,5 do 2 mm grubości, co oznacza, że przy charakterystycznej V_{kmax} w przydennnej wodzie morskiej w zakresie $0,027 \div 0,0434$ mm/rok szczelność nie istnieje.

W badaniach zauważono, że intensywność korozji w głębinach morskich jest niska, zależna od dostępu tlenu a jej wartość ze zwiększającym się czasem ekspozycji maleje (0,0254 do 0,0141 mm/rok). Blacha pojemników z BŚT zależnie od ośrodka (woda przydenna-osad powierzchniowy- osad głęboki) wykazuje zróżnicowaną szybkość roztwarzania. Najwolniej procesy korozyjne przebiegają w osadzie głębokim. Przyjmując powyżej wykazaną szybkość korozji czas utraty szczelności to $50 \div 80$ lat dla grubości 1,5mm.

Tab.1. Zestawienie średnich wartości v_{kor}

L.p	Oznaczenie stali konstrukcji pojemników z BŚT	Vkor [mm/rok] dla ośrodków składowisk BŚT		
		woda przydenna	osad powierzchniowy	osad głęboki
1	B (stal z 1940 r)	0,0434	0,0273	0,0159
2	S2N (stal S235JGR +NII)	0,0266	0,0191	0,0150
3	S3 (stal S355J2)	0,0365	0,0234	0,0143
4	S2 (stal 235J)	0,0285	0,0313	0,0122
5	ST (St35)	0,0270	0,0350	0,0042

5. Wnioski

- Na szybkość roztwarzania korozyjnego konstrukcji pojemników i beczek z BŚT największy wpływ mają: właściwości fizykochemiczne składowiska morskiego z BŚT i skład chemiczny stali oraz technologia wytwarzania ww. konstrukcji.
- Właściwości fizykochemiczne składowisk morskich są silnie uzależnione od głębokości i sezonowości (rys.4a), zawartość tlenu uwarunkowana głębokością, stopień zasolenia, pH oraz temperatura ośrodka zatopienia amunicji decydują o szybkości korozji.
- Wyznaczona szybkość korozji zdecyduje o trwałości konstrukcji z BŚT i możliwości bezpiecznego wydobycia bez utraty szczelności tych konstrukcji.

Jednak elementem decydującym o możliwości bezpiecznego, bez rozszczelnienia, wydobywania amunicji z BŚT jest ocena stanu powierzchni amunicji czy beczek eksponowanych w ośrodku przydennej wody, która wykazuje największą szybkość korozji

- Ułożenie beczek i pojemników oraz amunicji na dnie składowisk morskich warunkuje szybkość korozji ich konstrukcji (tab.1) dzieląc na ośrodki ekspozycji – woda przydenna, osad przydenny, osad głęboki. Woda przydenna jest ośrodkiem najbardziej korozyjnym – szybkość roztwarzania korozyjnego materiałów jest w niej średnio 2 razy większy niż w innych ośrodkach. Beczki z BŚT w środowisku wody morskiej mogą ulegać rozszczelnieniu się już po 50 latach składowania, przyjmując że grubość poszycia ich konstrukcji wynosi 1,5 mm.
- Na wodach płytkich MB o wyższej temperaturze, w okresie intensywnego falowania zwiększającej ilość tlenu, intensywność a tym samym szybkość korozji znacznie wzrasta co zmniejsza szanse na utrzymanie szczelności pojemników z BŚT.

6. Podsumowanie

Istnieje wiele technik, umożliwiających ocenę odporności korozyjnej materiałów w warunkach laboratoryjnych, jednak utrudnienia w przeprowadzeniu badań na dużych głębokościach (od kilku do kilkuset metrów), w trzech ośrodkach woda przydenna – osad przydenny – osad głęboki (grunt) znacznie zmniejszają liczbę możliwych do zastosowania metod, ograniczając je do badań metodą korozymetrii kuponowej. Badania odporności korozyjnej w warunkach laboratoryjnych, odzwierciedlających warunki składowisk morskich BŚT, są obdarzone błędem, stąd należy je dublować długotrwałymi badaniami w rzeczywistych składowiskach morskich amunicji chemicznej.

Biorąc pod uwagę wyniki powyższych badań należy stwierdzić, że większość pojemników, beczek, czy bomb lotniczych, których grubość poszycia w postaci blachy stalowej nie przekraczała 2mm a topione były w okresie powojennym nie nadaje się do wydobywania ze względu na brak szczelności.

7. Bibliografia

- [1] Fabisiak J., Jurczak W., Korozja amunicji zatopionej w Morzu Bałtyckim, 20172. Kasperek T.: Broń chemiczna zatopiona w Morzu Bałtyckim, Wyd. A. Marszałek, Toruń 1999
- [2] Koryta I., Dvorak I., Bohackowa V., "Elektrochemia", PWN, 1980
- [3] Liebezeit G.: Dumping and re-occurrence of ammunition on the German North Sea coast, Forschungszentrum Terramare, Schleusenstraße 1, D-26382 Wilhelmshaven, Germany 2008
- [4] Shengxi Li, Hihara L.H., George D.R., Corrosion analysis and characteristics of discarded military munitions discarded in ocean waters, 2016

- [5] Wąsiński H.: Technologia amunicji artyleryjskiej. Część I – pociski, Wydawnictwo MON, 1959
- [6] World Commission on Environment and Development. Our Common Future. (Brundtland report)

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.

Kmdr por. dr inż. J. Fabisiak adiunkt, Wydział Dowodzenia i Operacji Morskich, Akademia Marynarki Wojennej, Gdynia (Udział 40%).

Dr hab. inż. Wojciech Jurczak prof. AMW, Wydział Mechaniczno Elektryczny, Akademia Marynarki Wojennej, Gdynia (Udział 40%).

mgr inż. Grażyna Szubrycht, absolwentka wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej, kierunek Inżynieria Mechaniczno-Medyczna oraz Mechanika i Budowa Maszyn. Przedmiotem zainteresowania jest badanie oraz wykorzystywanie technik druku przestrzennego (3D) w medycynie oraz innych dziedzinach nauki (Udział 10%).

Mgr inż. M Zaremba, Dywizjon Okrętów Bojowych (Udział 10%).