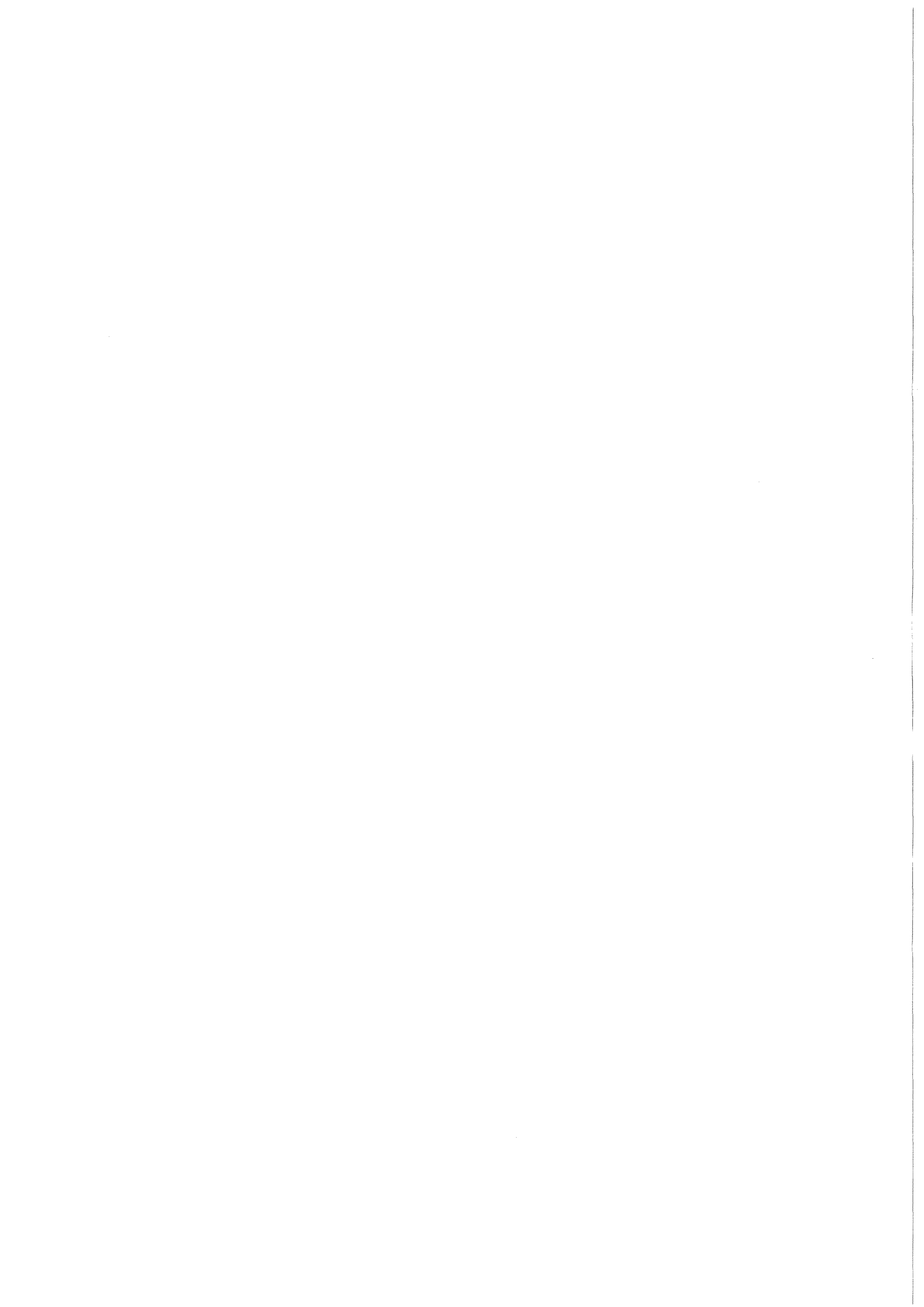


KfK 4029
März 1986

Reaktion von Uranhexafluorid mit Fluorelastomeren

W. Bacher, W. Bier, A. Guber
Institut für Kernverfahrenstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Kernverfahrenstechnik

KfK 4029

Reaktion von Uranhexafluorid mit Fluorelastomeren

W. Bacher, W. Bier, A. Guber*)

*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (T.H.)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Reaktion von Uranhexafluorid mit Fluorelastomeren

Zusammenfassung

Dauerversuche mit einer technischen Trenndüsenstufe zeigten, daß käufliche Sorten der für Dichtungszwecke verwendeten Fluorelastomere in geringem Umfang staubförmige UF₆-Zersetzungsprodukte bilden können. Da die Zersetzungsprodukte in der unmittelbaren Nachbarschaft der Trennelement-Chips entstehen, können die in den Gaskreislauf eingeschalteten Filter die langsame Verstaubung der Trennelemente nicht verhindern. Es wurden daraufhin systematische Untersuchungen über die Reaktion von UF₆ mit Fluorelastomeren durchgeführt, deren Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zusammengefaßt sind. Die Untersuchungen erfolgten in einem aus Edelstahl gefertigten Reaktionsgefäß, das auch gleichzeitig als Gasküvette ausgebildet ist. Durch infrarotspektroskopische Analyse der Gasphase konnte nachgewiesen werden, daß im technischen UF₆ spurenweise vorhandener Fluorwasserstoff in das Fluorelastomer-Material eindringt und dort mit den Metallverbindungen unter Wasserbildung reagiert. Entstandenes Wasser diffundiert aus dem Dichtungswerksstoff heraus und bewirkt anschließend in der Gasphase eine UF₆-Zersetzung. Als gasförmiges Reaktionsprodukt entsteht dabei wiederum HF, das als Fluorüberträger zwischen UF₆ und den im Fluorelastomer-Material vorhandenen Metallverbindungen wirkt. Die gebildeten festen UF₆-Hydrolyseprodukte scheiden sich in der Umgebung der Fluorelastomere ab. Mit einer in trockener Stickstoff-Atmosphäre vorgenommenen infrarotspektroskopischen Suspensionsanalyse gelang es, den gebildeten Feststoff als eine Mischung aus Uranylfluoridhydrat und einer Mischphase aus wasserfreiem UO₂F₂ und UOF₄ zu identifizieren. Die Auffluorierungsgeschwindigkeit des festen UF₆-Zersetzungsproduktes bei der Reaktion mit einem gasförmigen Gemisch aus CBrF₃ und F₂ ist sehr stark vom jeweiligen Wassergehalt des gebildeten Uranylfluorids abhängig. Aus der bei der Auffluorierung entstandenen HF-Menge kann auf einen niedrigen Hydratwasseranteil des UF₆-Zersetzungsproduktes geschlossen werden. Mit einem speziell für den UF₆-Einsatz entwickelten Fluorelastomer, das praktisch keine freien Metallverbindungen mehr enthält, wird die festgestellte UF₆-Reaktion vermieden.

Reaction of Uranium Hexafluoride with Fluoroelastomers

Abstract

Endurance tests with a technical scale separation nozzle stage have shown that commercially available types of fluoroelastomers used for sealings may give rise to minimum amounts of dust-like UF₆ decomposition products. As the decomposition products are formed in the immediate vicinity of the separation element chips, the filters provided in the gas loop are not capable of preventing dust from slowly accumulating in the separation elements. This is the reason why systematic investigations have been carried out into the reaction of UF₆ with fluoroelastomers; the results have been summarized in this paper. All investigations were made in a stainless steel reaction vessel which was designed to serve also as a gas cell. By infrared spectroscopy of the gas phase it can be shown that traces of hydrogen fluoride present in technical grade UF₆ penetrate into the fluoroelastomer material where they react with the metallic compounds forming water. This water diffuses through the sealing material and causes subsequently a hydrolysis process of UF₆ in the gas phase. Gaseous HF is produced and acts as a fluorine transmitter between UF₆ and the metallic compounds. These solid products formed by UF₆ hydrolysis are deposited in the vicinity of the fluoroelastomers. A spectroscopic analysis of a suspension of the material obtained in dry nitrogen atmosphere identified it as a mixture of uranyl fluoride hydrate and a mixed phase consisting of anhydrous UO₂F₂ and UOF₄. The rate of fluorination of these solid UF₆ hydrolysis products with a gaseous mixture of CBrF₃ and F₂ depends on the water contents of the uranyl fluoride. From the amount of HF formed, the degree of hydration in the UF₆ decomposition product can be deduced. The UF₆ reaction observed is avoided by use of a specifically designed fluoroelastomer practically free from metallic compounds and thus especially suitable for use together with UF₆.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung und Überblick	1
2. Zusammensetzung handelsüblicher Fluorelastomere	4
3. Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte	8
3.1 Versuchstechnik bei der infrarotspektrometrischen Analyse der Gasphase	8
3.2 Beschleunigung der Reaktion zwischen UF_6 und dem Fluorelastomer durch Zusatz von HF	14
3.3 Freisetzung von Wasser aus dem Fluorelastomer durch HF	18
4. Untersuchung des festen Reaktionsproduktes	22
4.1 Optische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des festen Reaktionsproduktes	22
4.2 Infrarotspektroskopische Charakterisierung des festen Reaktionsproduktes	26
4.3 Ermittlung des Wassergehaltes des festen Reaktionsproduktes aus der beim Auffluorieren gebildeten HF-Menge	30
4.4 Bildungsmechanismus des festen Reaktionsproduktes	33
5. Herstellung und Erprobung eines gegenüber UF_6 stabilen Fluorelastomers	37
6. Diskussion der Ergebnisse	40
7. Literaturverzeichnis	43

1. Einleitung und Überblick

Bei den großtechnischen Verfahren zur Anreicherung des leichten Uranisotops ^{235}U /1,2,3/ wird gasförmiges Uranhexafluorid (UF_6) allein oder im Gemisch mit Wasserstoff oder Helium als Arbeitsmedium verwendet. UF_6 bildet mit Feuchtigkeitsspuren festes Uranylfluorid /4/, das die technischen Prozesse empfindlich stören kann. Um solche Störungen zu vermeiden, muß beim Aufbau der Anlagen auf extreme Gasdichtheit geachtet werden. Als Dichtungsmaterial zwischen den einzelnen Bauteilen kommen weiche Metalle oder Elastomere in Frage.

Metalle haben den Vorteil größerer chemischer und mechanischer Standfestigkeit, insbesondere bei erhöhter Temperatur. Es muß jedoch mit hohen Anpreßkräften gearbeitet und großer Wert auf einwandfreie Beschaffenheit der Dichtflächen gelegt werden, was sich in den Kosten der Dichtsysteme niederschlägt. Neben Metalldichtungen werden daher in Urananreicherungsanlagen auch Elastomerdichtungen verwendet, insbesondere an Stellen, an denen eine gegebenenfalls vorhandene geringfügige Wasserdampfdurchlässigkeit nicht stört.

Bei der in Brasilien im Bau befindlichen 24stufigen Trenndüsenanlage /3/ wurden für die Abdichtung der Trennelement-Chips gegenüber den rohrförmigen Trennelementträgern (Abb.1) Flachdichtungen aus zunächst nicht näher spezifiziertem Fluorelastomer vorgesehen. Dauerversuche mit einer technischen Trenndüsenstufe in Karlsruhe zeigten jedoch, daß sich beim Einsatz käuflicher Sorten solcher Fluorelastomere in geringem Umfang staubförmige UF_6 -Zersetzungsprodukte bilden können. Da die Zersetzungsprodukte in der unmittelbaren Nachbarschaft der Trennelement-Chips entstehen, können die in den Gaskreislauf eingeschalteten Filter die langsame Verstaubung der Trennelemente nicht verhindern. Es wurden daraufhin systematische Untersuchungen über die Reaktion von UF_6 mit Fluorelastomeren durchgeführt, deren Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zusammengefaßt sind.

Durch infrarotspektrometrische Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte wird zunächst gezeigt, daß Fluorwasserstoff (HF) nicht nur als Endprodukt der Reaktion auftritt, sondern auch eine entscheidende Rolle als Fluorüberträger zwischen UF_6 und den in den Elastomeren enthaltenen Metallverbindungen spielt. Durch infrarotspektroskopische Suspensionsanalyse und Auffluorierungsversuche mit einem Gemisch aus Bromtrifluormethan ($CBrF_3$) und Fluor (F_2) wird sodann nachgewiesen, daß das feste Reaktionsprodukt ein wasserarmes Uranylfluorid ist, das sich durch Reaktion zwischen UF_6 und dem von HF aus den Metallverbindungen freigesetzten Wasser bei starkem lokalem UF_6 -Überschuß bildet.

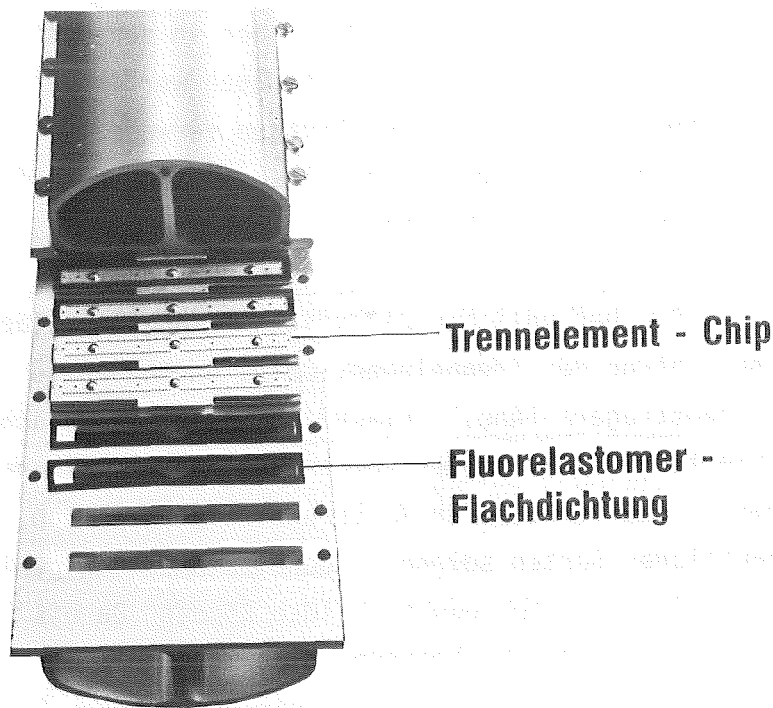


Abb. 1: Photographie eines beim Trenndüsenverfahren eingesetzten technischen Trenndüsenrohres. Mehrere Trennelement-Chips werden mit Fluorelastomer-Flachdichtungen zwischen zwei Halbrohren fixiert. Um die Lage der Dichtungen zu verdeutlichen, wurde das obere Halbrohr versetzt zum unteren montiert und der Flansch am Rohrende weggelassen /2/.

Ein aufgrund dieser Ergebnisse von der Industrie hergestelltes Fluorelastomer mit nur 3 Gew.-% Metalloxid in Form von PbO zeigt bei ausreichenden mechanischen Eigenschaften praktisch keine UF_6 -Zersetzung.

Aus der gefundenen Abhängigkeit der Auffluorierungsgeschwindigkeit des festen Reaktionsproduktes vom Wassergehalt ergeben sich wichtige Hinweise für die Beseitigung staubförmiger UF_6 -Zersetzungsprodukte in technischen Trenndüsenanlagen.

2. Zusammensetzung handelsüblicher Fluorelastomere

Als Ausgangsstoff für die Fluorelastomer-Herstellung dienen ganz oder teilweise fluorierte Polymere. Diese werden durch Copolymerisation aus Vinylidenfluorid (VF_2) und Hexafluorpropylen (HFP) oder durch Terpolymerisation aus Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen (TFE) gewonnen /5/. Da diese Polymere bis zu 65 Gew.-% Fluor enthalten, besitzen sie wegen der sehr festen Kohlenstoff-Fluor-Bindung eine besonders hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber reaktiven Gasen und Flüssigkeiten¹⁾.

Damit Fluorkunststoffe als Dichtungen eingesetzt werden können, wird eine gewisse Elastizität vorausgesetzt. Um dies zu erreichen, müssen bei der Fluorelastomer-Herstellung die fluorhaltigen Polymerketten durch Vulkanisation miteinander vernetzt werden. Dadurch wird verhindert, daß die Ketten bei Zug- und Druckbelastung aneinander vorbeifließen. Bei Nachlassen dieser Kräfte nehmen alle Kettenteile zwischen den Haltepunkten wieder ihre ursprüngliche Lage ein.

Die Produktion des Fluorkautschuks erfolgt in mehreren, zum Teil getrennten Reaktionsschritten und soll am Beispiel des Viton A[®] dargestellt werden /6/. Ein Monomeregemisch aus Vinylidenfluorid ($\text{CF}_2 = \text{CH}_2$) und Hexafluorpropylen ($\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$) wird durch radikalische Polymerisation zu langkettigen Copolymeren zusammengefügt.

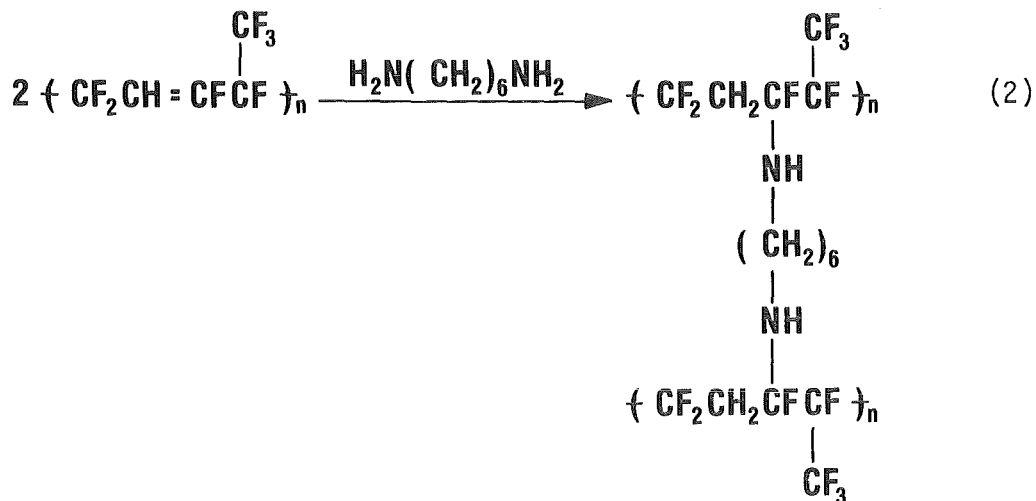


¹⁾ Die C-F-Bindung ist mit einer Bindungsenergie von 442 kJ/mol wesentlich stärker als die C-H-Bindung (337 kJ/mol). Da der Atomradius von Fluor (0,07 nm) im Vergleich zu Wasserstoff (0,03 nm) sehr viel größer ist, werden die relativ schwachen C-C-Bindungen (348 kJ/mol) der fluorsubstituierten Hauptkette stärker als in nicht substituierten Ketten abgeschirmt, so daß ein chemischer Angriff erschwert wird /5/.

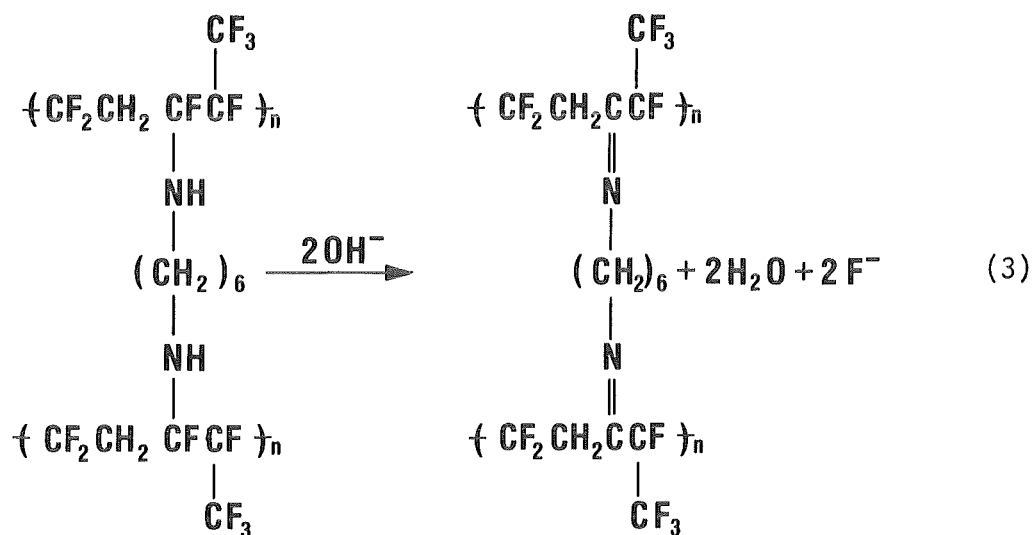
Durch Pressen bei hohen Temperaturen und unter dem Einfluß starker Basen (z.B. Oxide oder Hydroxide von Erdalkalimetallen) kommt es an vielen Stellen dieser langkettigen Makromoleküle zur Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Abspaltung von Fluorwasserstoff (Dehydrofluorierung):



Die eigentliche Quervernetzung (Vulkanisation) erfolgt durch nucleophile Addition von zum Beispiel primären Diaminen, wie etwa dem Hexamethyldiamin, an die Doppelbindungen zweier benachbarter Polymerketten:



Das Endprodukt entsteht durch erneute Einwirkung starker Basen:



In (1) und (3) kommt es zur Bildung von Wasser und Fluor-Ionen, die mit geeigneten HF-Akzeptoren (z.B. basische Metalloxide, -hydroxide und -carbonate) zu Wasser neutralisiert werden. Entstandenes Wasser muß durch Ausheizen aus dem Produkt entfernt werden, da es sonst in einer Rückreaktion die Aufspaltung der Quervernetzungen im fertigen Fluorelastomer bewirken würde /7/.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der mechanischen Eigenschaften der Fluorelastomere (z.B. Härte, Festigkeit, Elastizität und Streckgrenze) werden beim Vulkanisieren noch zusätzlich inaktive Ruße oder mineralische Füllstoffe hinzugefügt. Anorganische Pigmente dienen zum Einfärben der Produkte /5/. In welchen Mischungsbereichen sich die einzelnen Bestandteile bei der Fluorelastomerherstellung auf Vinylidenfluoridbasis bewegen können, zeigt Tab. 1.

Tab. 1: Zusammensetzung von Fluorelastomeren auf VF_2 -Basis
(Angaben in Gewichtsteilen)

Basiselastomer	100
Vernetzungsmittel	1 - 6
Bindemittel	6 - 20
Füllstoffe	0 - 60

3. Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte

3.1 Versuchstechnik bei der infrarotspektrometrischen Analyse der Gasphase

Die Analyse der Gasphase wurde bei den Experimenten infrarotspektrometrisch durchgeführt, da die in der Arbeit verwendeten fluorhaltigen Verbindungen mit Ausnahme der reinen Elemente (wie z. B. Fluor) Absorptionsbanden im infraroten Strahlungsbereich zeigen.

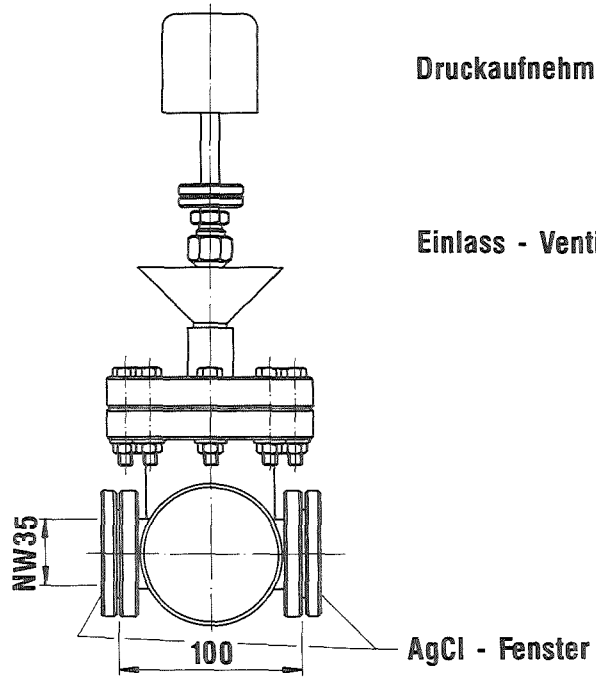
Als Reaktionsraum wurde das in Abb. 2 dargestellte Reaktionsgefäß B1 aus austenitischem Stahl²⁾ verwendet, welches gleichzeitig als IR-Küvette ausgebildet ist. Es besitzt eine Länge von 300 mm, der Durchmesser beträgt 72 mm und das Volumen wurde zu 1,3 l bestimmt. Am Behälter ist ein von außen befüllbarer Kühlfinger angeflanscht. Die Durchstrahlung des Gefäßes mit IR-Licht erfolgt quer zum eigentlichen Reaktionsraum (vgl. Abb. 2, Vorderansicht). Die optische Länge des Küvettenanteils beträgt 100 mm. Die Küvettenfenster sind aus Silberchlorid (AgCl) und werden mit Teflon[®] gedichtet. Weiterhin ist der Behälter mit zwei Absolutdruckaufnehmern³⁾ ausgerüstet und über ein Faltenbalg-Ventil⁴⁾ mit Teflon PFA[®]-Ventiltellerdichtung mit einer Vakuumapparatur verbunden.

²⁾ Werkstoff-Nr. 1.4571.

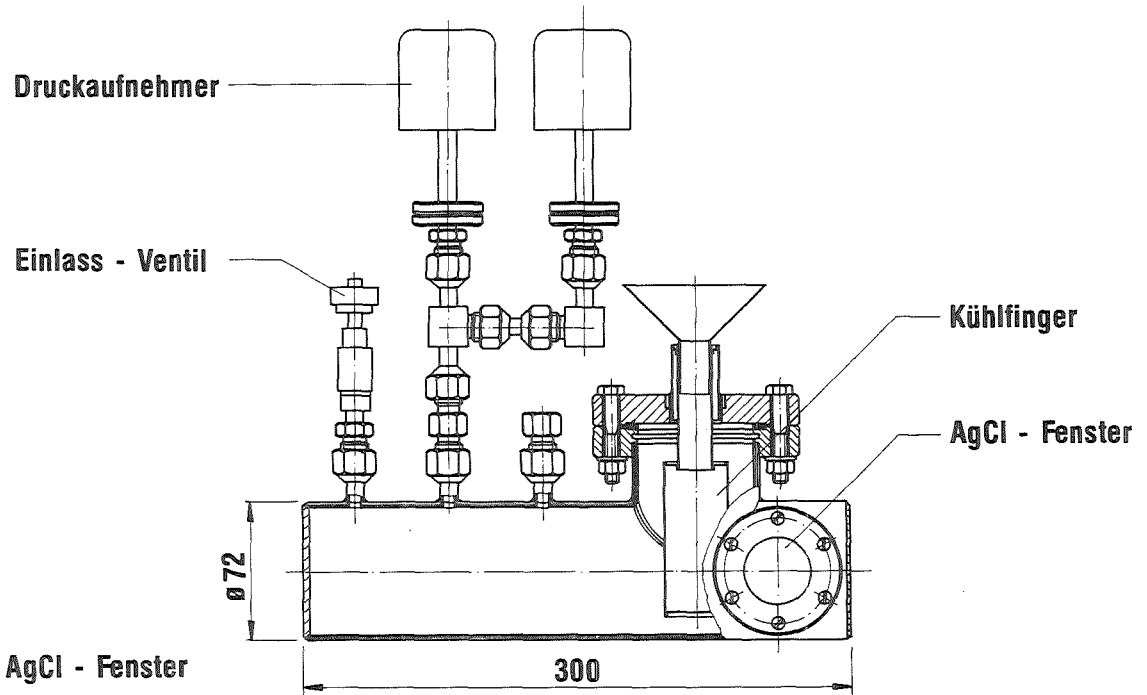
³⁾ Hersteller: MKS Instruments, München;
Typ MKS-Baratron 221 AHS-C-1000 mbar,
Typ MKS-Baratron 221 AHS-C-10 mbar.

⁴⁾ Hersteller: Druva GmbH, Eppelheim; Typ 331E, NW 6.

Vorderansicht



Seitenansicht



Maße in mm

Abb. 2: Universelles Reaktionsgefäß B1 aus Edelstahl, bestückt mit AgCl-Fenstern, zur Durchführung chemischer Reaktionen unter kontinuierlicher infrarotspektrometrischer Beobachtung der Partialdrücke von Ausgangs- und Folgeprodukten. Mit Hilfe eines Kühlfingers können Gase drucklos eingebracht bzw. jederzeit kondensiert werden.

Das Reaktionsgefäß ist während des Versuchsbetriebes in einem Zweistrahl-IR-Spektralphotometer fixiert, welches on-line mit einer Datenstation gekoppelt ist⁵⁾. Ein Drucker steht für die IR-Datenstation zum Ausdrucken graphischer und alphanumerischer Bildschirm-Informationen zur Verfügung. Diese Gerätekombination erlaubt es, die gemessenen Spektren zu speichern bzw. numerisch auszuwerten.

Vorausgegangene Kalibrierungsmessungen an den in Frage kommenden reinen Substanzen bzw. deren Mischungen erlauben eine relativ genaue quantitative Auswertung selbst dann, wenn sich die Banden teilweise überlappen. Vor jeder IR-spektrometrischen Untersuchung wird ein Leerspektrum der evakuierten Küvette aufgenommen, das vom gemessenen Spektrum vor der eigentlichen quantitativen Auswertung mit Hilfe der Datenstation subtrahiert wird.

Der Reaktionsbehälter ist Bestandteil einer Vakuumapparatur, deren Fließschema in Abb. 3 dargestellt ist. Die Apparatur ist hauptsächlich aus ConFlat[®]-Normbauteilen aufgebaut, zwischen denen OFHC-Kupferdichtungen verwendet werden. An zwei Vakuum-Hilfsleitungen befinden sich Vorratsbehälter mit ganzmetallisch gedichteten Faltenbalgventilen⁶⁾ und Anschlüsse für verschiedene Gasflaschen. Zur Druckmessung dienen mehrere direkt anzeigende Kapselfeder-Manometer⁷⁾, ein Absolutdruckaufnehmer⁸⁾ und ein Wärmeleitungsvakuummeter⁹⁾.

⁵⁾ Hersteller: Perkin Elmer Ltd., Beaconsfield (England); Typ 782 mit einem Spektralbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . IR-Datenstation 3600/PECDS-2 mit 64 kbyte Arbeitsspeicher und zwei Laufwerken für Minidisketten mit einer Speicherkapazität von 80 kbyte pro Diskettenseite.

⁶⁾ Hersteller: Balzers AG, Liechtenstein; Typ UVH 016.

⁷⁾ Hersteller: Wiegand GmbH, Klingenberg.

⁸⁾ Hersteller: MKS Instruments, München;
Typ MKS-Baratron 221 AHS-G-1000 mbar.

⁹⁾ Hersteller: Leybold-Heraeus GmbH & Co KG, Köln; Thermovac TR 206, Meßbereich $1000-10^{-3}$ mbar.

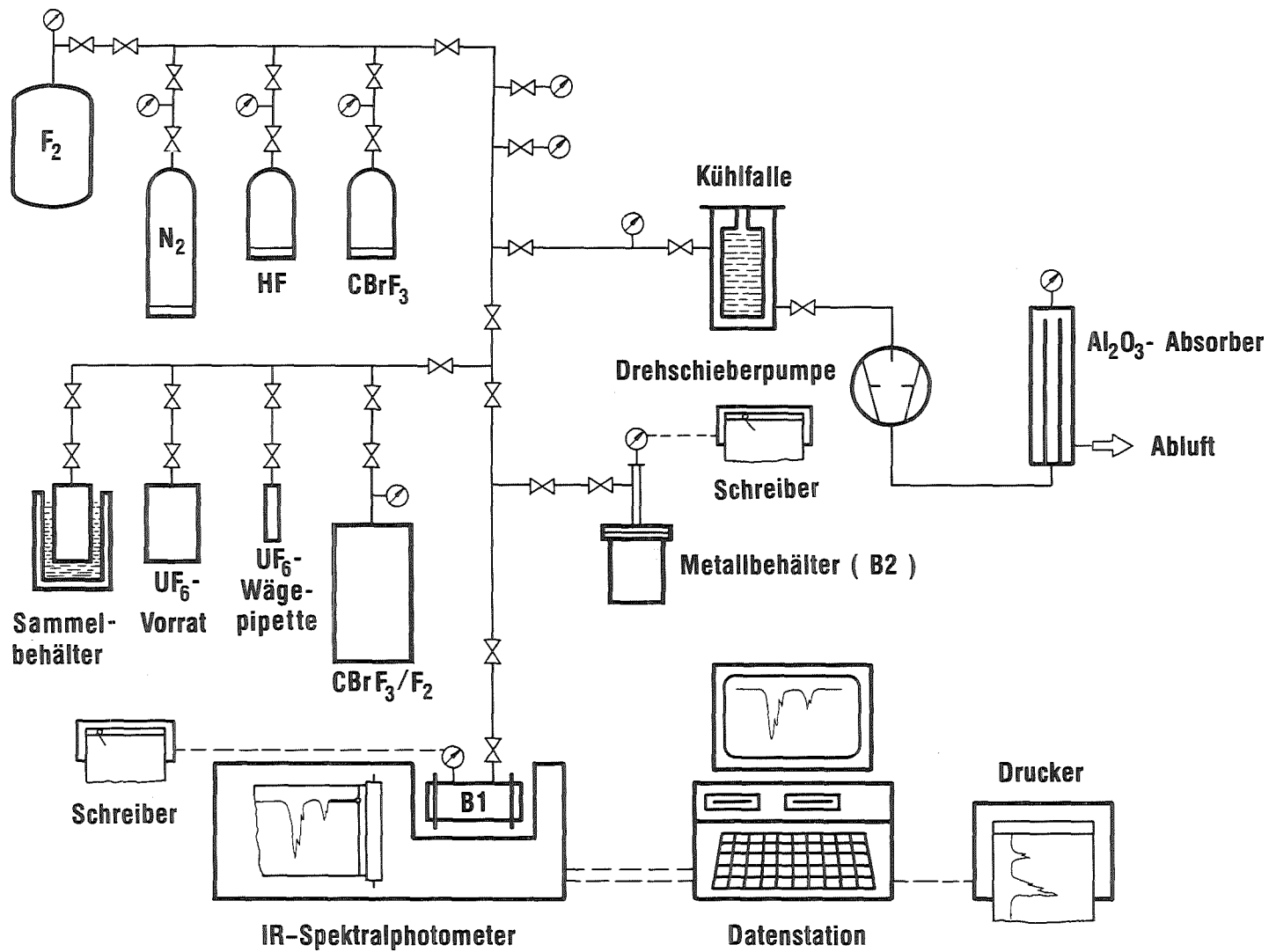


Abb. 3: Schematische Darstellung der für die Versuche verwendeten Vakuumanlage und des IR-Spektralphotometers mit Datenstation und Drucker.

Evakuiert wird über eine Drehschieberpumpe¹⁰⁾ mit fluorfester Ölfüllung¹¹⁾, der eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle vorgeschaltet ist. Dort kondensieren mit Ausnahme von Fluor und Spuren von CF_4 ¹²⁾ praktisch alle vorkommenden Gase restlos aus. Fluor passiert die Pumpe und wird in einem nachgeschalteten Absorber an Al_2O_3 chemisch gebunden. Abb.4 zeigt eine Photographie der Apparatur.

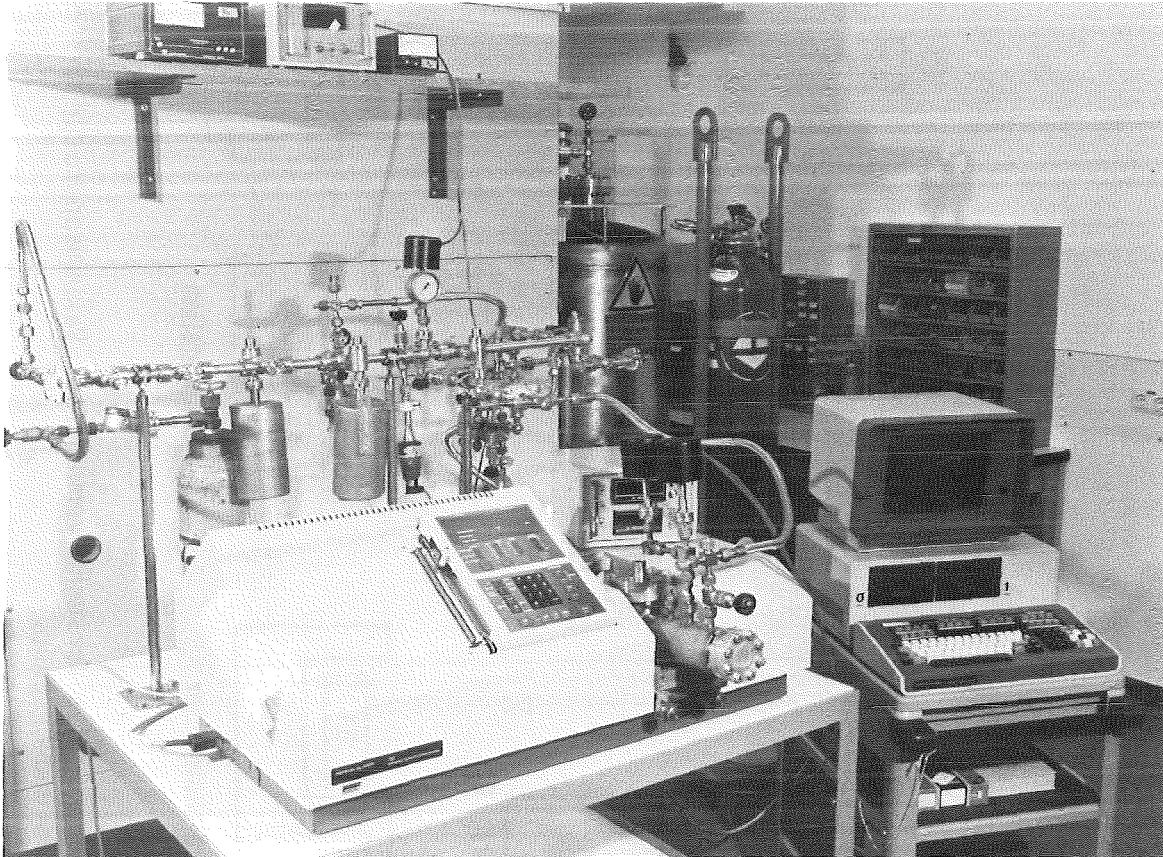


Abb. 4: Photographie des Versuchsaufbaus. Im Vordergrund ist das Infrarot-Spektralphotometer mit der dazugehörigen Datenstation zu erkennen.

¹⁰⁾ Hersteller: A. Pfeiffer GmbH, Wetzlar; Typ DUO 060 A, in fluorfester Ausführung.

¹¹⁾ Hersteller: Montefluos Deutschland, Eschborn; Typ Fomblin[®] Y 016.

¹²⁾ Der Dampfdruck von Fluor beträgt bei 77 K 387 mbar und der von CF_4 etwa 1 mbar.

Die für die Untersuchungen verwendeten Fluorelastomer-Dichtungen wurden aus Original-Trenndüsenrohren entnommen. Dabei handelt es sich um Fluorelastomer-Flachdichtungen, wie sie als Dichtungsmaterial zwischen den Trennelement-Chips und Halbrohren zur Anwendung kommen (vgl. Abb. 1). Diese Rechteckdichtungen erhält man durch Stanzen aus dem Fluorelastomer. Eine Flachdichtung besitzt eine Schenkelbreite von 2,5 mm, ist 100 mm lang, 14 mm breit, 1 mm dick und wiegt etwa 1 Gramm. Vor Beginn der Versuche wird eine bestimmte Menge an Dichtungsmaterial durch den abnehmbaren Flansch in den Reaktionsbehälter eingebracht.

Nach Zusammenbau und Helium-Lecktest wird der Behälter mit den darin enthaltenen Fluorelastomeren mit elementarem Fluor konditioniert.

Nach dem Abpumpen des Fluors wird eine definierte Menge UF_6 aus einer Wägepipette im Reaktionsbehälter vorgelegt. Hierdurch wird eine genaue UF_6 -Bilanzierung ermöglicht, was alleine durch die IR-Analyse nicht möglich ist, da während des Gaseinlasses ein Teil des UF_6 direkt auf den Oberflächen adsorbiert. Sofort nach dem Einlaß wird ein IR-Spektrum aufgezeichnet, um die in der Gasphase befindliche UF_6 -Menge zu bestimmen. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der bei der Kalibrierung ausgewählten UF_6 -Banden bei 1291, 1157 und 677,5 cm^{-1} für hohe UF_6 -Partialdrücke (zwischen 10 und 100 mbar) bzw. bei 625,5 cm^{-1} für niedrige UF_6 -Partialdrücke (zwischen 0 und 2 mbar).

In regelmäßigen Zeitabständen werden IR-Spektren zwischen 4000 und 500 cm^{-1} aufgezeichnet, um die im Versuchsbehälter ablaufenden chemischen Reaktionen verfolgen zu können. Der Verlauf der Partialdrücke von UF_6 und von eventuell auftretenden Reaktionsprodukten wird aus den korrigierten IR-Spektren entnommen. Der Gesamtdruck wird auf einem Schreiber registriert.

3.2 Beschleunigung der Reaktion zwischen UF_6 und Fluorelastomer durch Zusatz von HF

Bei dem nachfolgend beschriebenen Auslagerungsexperiment in UF_6 -haltiger Atmosphäre wurden 4 g Fluorelastomer-Material mit 1,5 g UF_6 zur Reaktion gebracht.

Abb. 5 zeigt für drei verschiedene Versuchszeiten typische Infrarot-Spektren. Spektrum ① wurde unmittelbar nach dem UF_6 -Einlaß aufgezeichnet. Nach 165 Stunden erkennt man in Spektrum ② eine deutliche Abnahme des UF_6 -Signals im Vergleich zu ①. Gleichzeitig wird die Bildung von HF registriert. Spektrum ③ zeigt nach 420 Stunden lediglich noch HF. UF_6 ist nicht mehr in der Gasphase zu finden.

Aus den während der Kontaktzeit aufgezeichneten Infrarot-Spektren können die Partialdruckverläufe für UF_6 und die gebildeten Reaktionsprodukte ermittelt werden. Zusammen mit dem Gesamtdruck sind in Abb. 6 die Partialdrücke von UF_6 und HF über der Versuchszeit dargestellt. Von Beginn an nimmt der UF_6 -Partialdruck kontinuierlich ab und nach 420 Stunden ist kein UF_6 mehr vorhanden. Der HF-Partialdruck steigt von Anfang an, fällt nach 350 Stunden langsam ab und entspricht am Ende der Versuchszeit dem Gesamtdruck. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, daß entstandenes HF einerseits ein Produkt der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer ist, andererseits aber gleichzeitig wieder aktiv in die beobachtete Reaktion eingreift.

Wenn HF den vermuteten Einfluß auf die beobachtete Reaktion besitzt, dann müßte ein gezielter HF-Zusatz die hier beschriebene UF_6 -Zersetzung beschleunigen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden in einem Zusatzexperiment entsprechend dem in Abb. 6 dargestellten Versuch von Beginn an 65 mbar HF zugesetzt. Abb. 7 zeigt in einer vergleichenden Darstellung der UF_6 -Partialdrücke den Einfluß des Fluorwasserstoffs bei der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer. Eine im Gegensatz zu

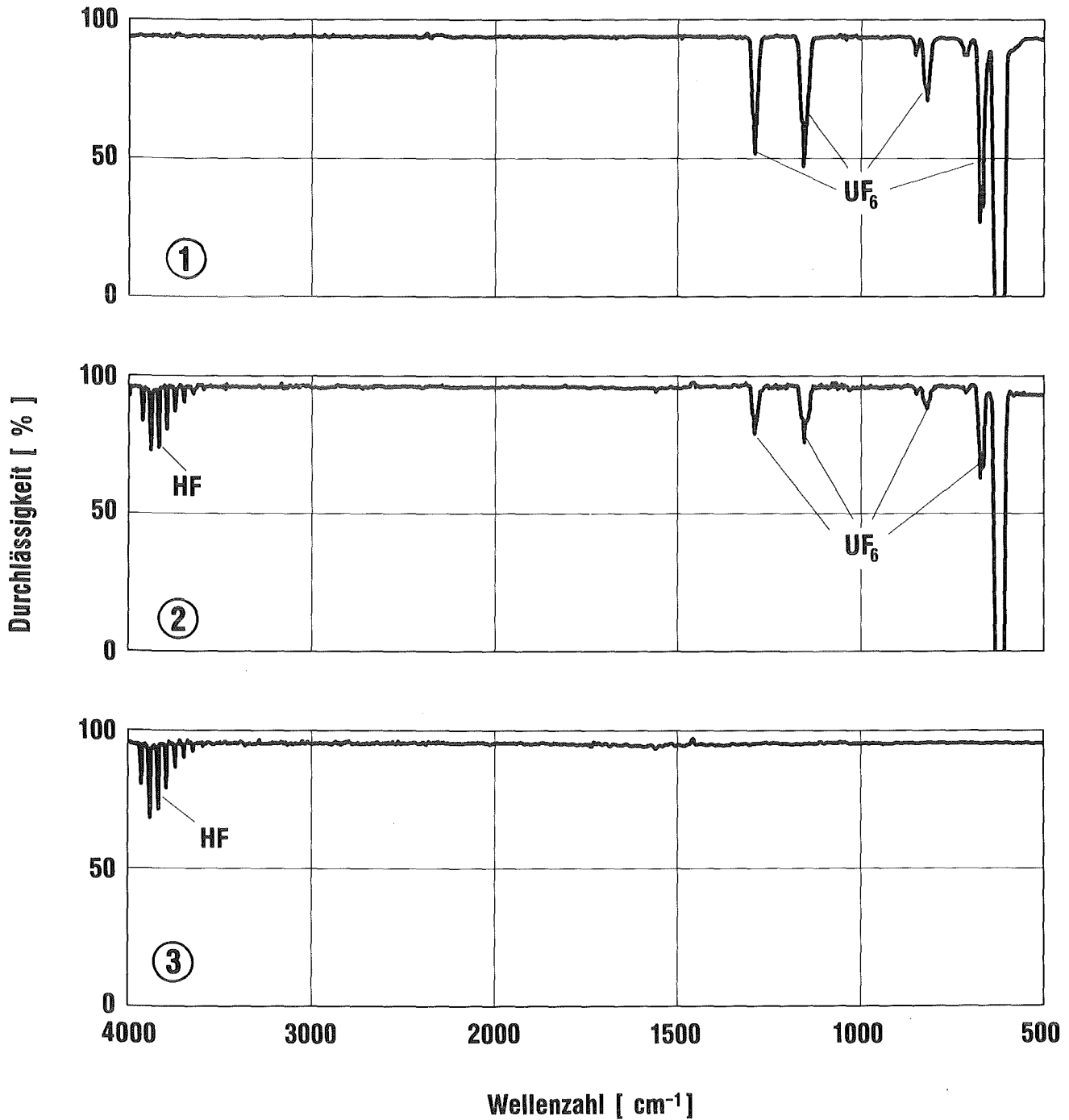


Abb. 5: Typische Infrarot-Spektren bei der Reaktion von UF_6 mit dem hier verwendeten Fluorelastomer, aufgezeichnet zu verschiedenen Zeiten.

- ① IR-Spektrum zur Zeit $t = 0$ h, unmittelbar nach dem UF_6 -Einlaß (80 mbar UF_6).
- ② IR-Spektrum zur Zeit $t = 165$ h (30 mbar UF_6 , 50 mbar HF).
- ③ IR-Spektrum zur Zeit $t = 420$ h (kein UF_6 mehr, 60 mbar HF).

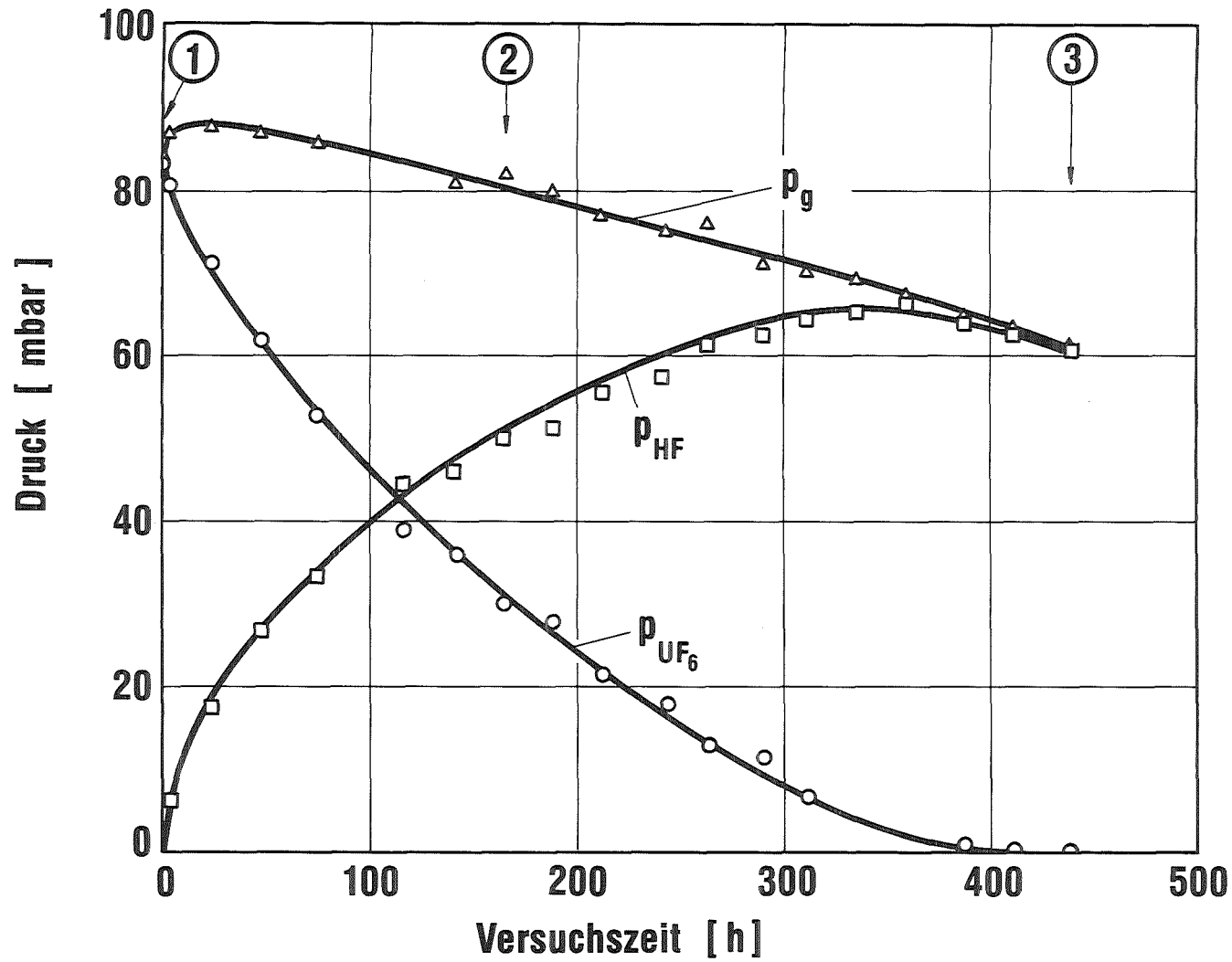


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf des UF_6 - und des HF-Partialdruckes (p_{UF_6} bzw. p_{HF}) sowie des Gesamtdruckes (p_g) bei der Reaktion von UF_6 mit dem verwendeten Fluorelastomer. Die in Abb. 5 dargestellten Infrarotspektren geben die zu den Zeitpunkten ①, ② und ③ registrierten Spektren wieder.

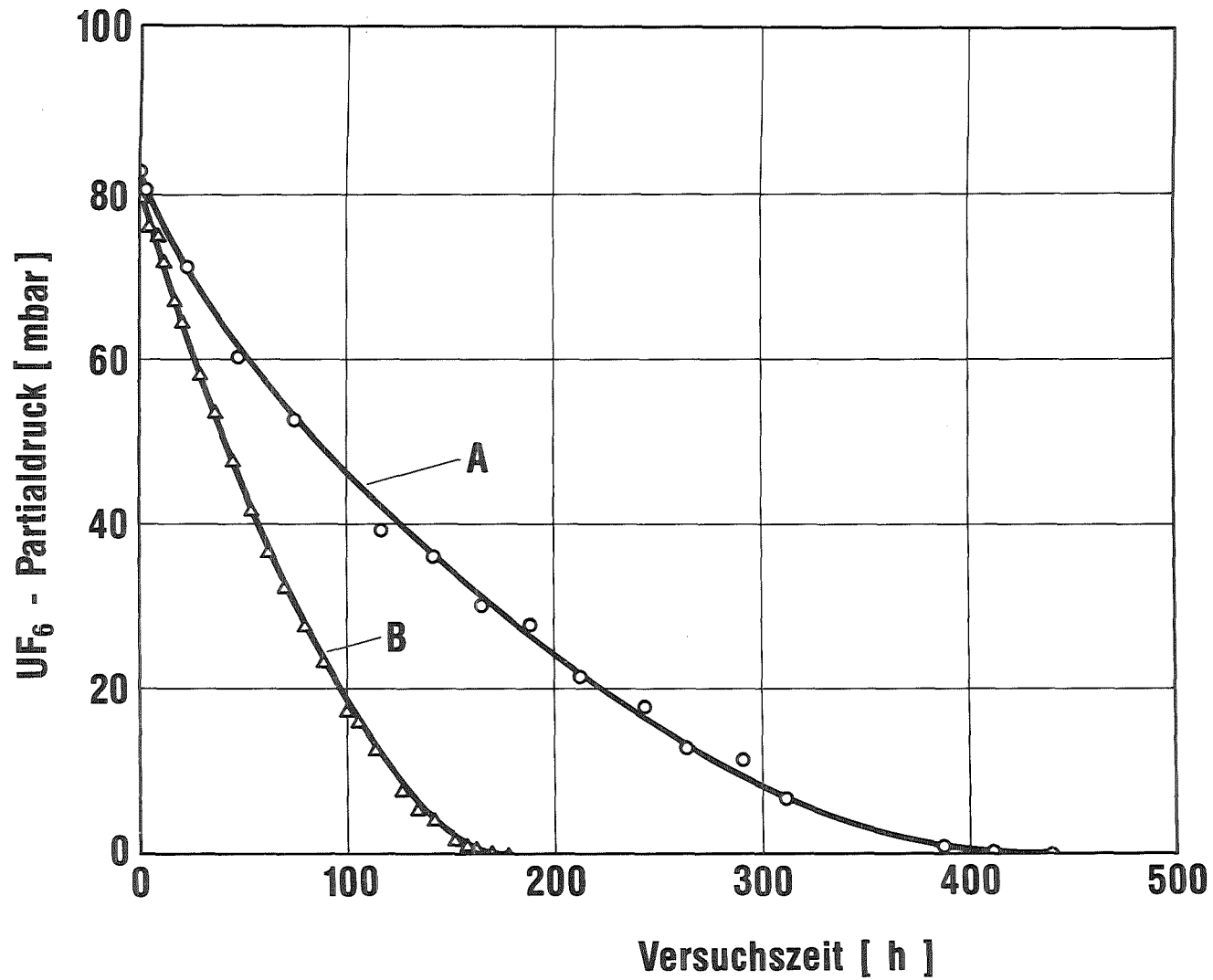


Abb. 7: Vergleichende Darstellung des Verlaufs der UF₆-Partialdrücke zur Demonstration des HF-Einflusses bei der Reaktion von UF₆ mit dem verwendeten Fluorelastomer.
 Startwerte: A: 80 mbar UF₆, siehe auch Abb. 6.
 B: 80 mbar UF₆ und 65 mbar HF.

Abb. 6 (Kurve A) deutlich schnellere UF_6 -Abnahme (Kurve B) ist zu erkennen. Bereits nach weniger als der halben Reaktionszeit für den Fall A ist das UF_6 vollständig umgesetzt.

In gleicher Weise ist der Verlauf der HF-Partialdrücke in Abb. 8 aufgetragen. Kurve B zeigt im Vergleich zu Kurve A für den Fall des HF-Zusatzes zuerst einen starken Abfall des HF-Partialdruckes, d.h. HF wird verbraucht. Nach etwa 25 Stunden überwiegt die HF-Entwicklung aus der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer, so daß es zum Ansteigen des HF-Partialdruckes kommt. Am Ende der Versuchszeit entspricht der HF-Partialdruck dem Gesamtdruck. Damit konnte bewiesen werden, daß HF nicht nur ein Reaktionsprodukt ist, sondern auch maßgeblich an der beobachteten UF_6 -Zeretzungsreaktion beteiligt ist.

3.3 Freisetzung von Wasser aus dem Fluorelastomer durch HF

Wie in Kap. 2 beschrieben, können die bei der Fluorelastomerherstellung benötigten Säureakzeptoren (Metallverbindungen) mit HF unter Wasserbildung reagieren. Sofern noch überschüssige HF-Bindemittel in den hier untersuchten Fluorelastomeren vorhanden sind, kann es im Beisein von technischem UF_6 , welches immer Spuren von Fluorwasserstoff enthält, zur Wasserentwicklung kommen. Als HF-Bindemittel werden Metalloxide (MeO), Metallhydroxide ($Me(OH)_2$) und/oder Metallcarbonate ($MeCO_3$) eingesetzt¹³⁾. Alle drei Stoffe reagieren mit HF unter Bildung von Metallfluorid (MeF_2) und Wasser.

¹³⁾ In der Technik sind diese Zusätze nicht unbedingt Reinsubstanzen und können möglicherweise noch Wasser enthalten.

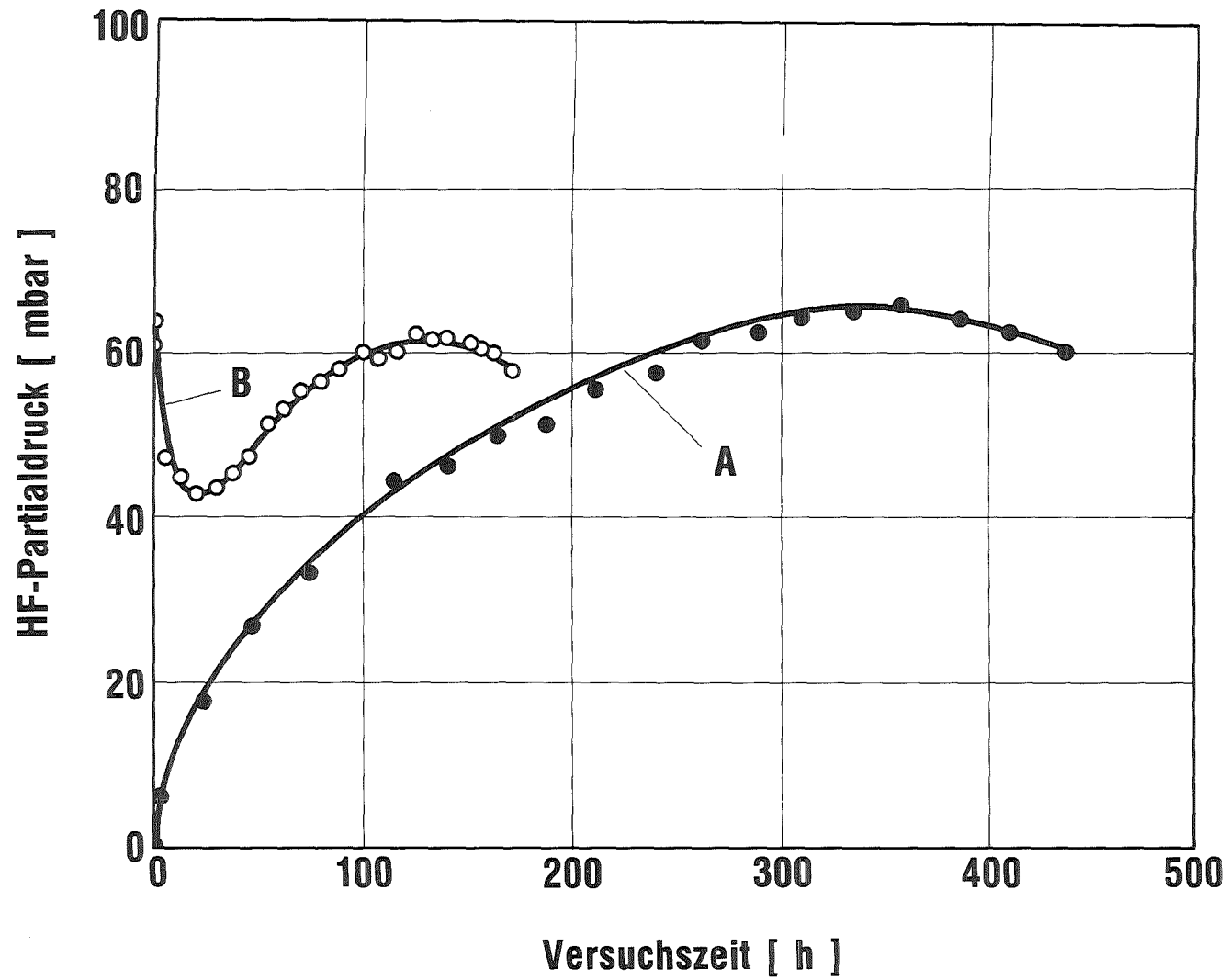
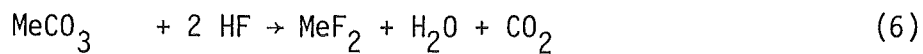
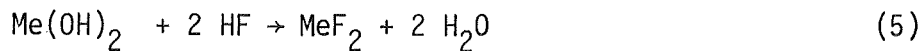
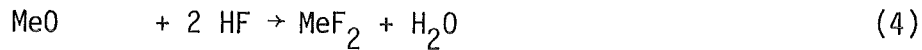


Abb. 8: Vergleichende Darstellung der HF-Partialdrücke zur Demonstration des HF-Einflusses bei der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer.
 A: HF entsteht bei der Reaktion von UF_6 mit Fluorelastomeren, siehe auch Abb. 6.
 B: 65 mbar HF wurden von Anfang an zugesetzt.



Das im Fluorelastomer entstandene Wasser gelangt durch Permeation /8/ an die Oberfläche und diffundiert von da in die UF_6 -haltige Atmosphäre. Es kann mit UF_6 reagieren /4/ und somit die UF_6 -Umsetzung bewirken, die in den entsprechenden Versuchen beschrieben wurde. Da nur bei Gl. (5) mehr H-Atome in Form von H_2O freigesetzt als in Form von HF verbraucht werden, kann aus dem Anstieg des HF-Partialdruckes in Abb. 6 auf die Beteiligung von Metallhydroxiden geschlossen werden.

Zum Beweis, daß das durch die Reaktion zwischen HF und der Metallverbindung entstehende Wasser unter den angewendeten Versuchsbedingungen in den Gasraum entweichen kann, wurde die Wechselwirkung zwischen dem Fluorelastomer und HF ohne UF_6 -Zusatz untersucht. Da Wasserdampf nur schwache Infrarot-Absorptionsbanden besitzt, wurde eine größere Fluorelastormenge (12 g) im Reaktionsgefäß B1 mit 700 mbar HF beaufschlagt, um eine nachweisbare Wassermenge in der Gasphase zu erhalten. In Abb. 9 erkennt man deutlich in dem nach 36 Stunden aufgezeichneten Infrarot-Spektrum neben Resten von HF und gebildetem CO_2 ¹⁴⁾ die Wasserbanden zwischen 1800 und 1300 cm^{-1} ¹⁵⁾.

Mit Hilfe dieses Zusatzversuches konnte bestätigt werden, daß Fluorwasserstoff in die Fluorelastomere eindringt und dort mit den Säureakzeptoren reagiert. Dabei kommt es zur Bildung von Wasser, welches aus dem Dichtungswerkstoff herausdiffundiert. In UF_6 -haltiger Atmosphäre erfolgt die beobachtete UF_6 -Zersetzung, die zur Bildung von Uranoxidfluorid-Produkten führt, welche in den nachfolgenden Kapiteln näher spezifiziert werden.

¹⁴⁾ Gemäß (6) bildet sich CO_2 , wenn HF mit Metallcarbonaten reagiert. Das bedeutet, daß das hier ausgewählte Fluorelastomer auch Metallcarbonate als Säureakzeptoren enthält.

¹⁵⁾ Um das Wasserdampfsignal frei von äußeren Einflüssen registrieren zu können, wird der Küvettenraum des Zweistrahl-IR-Gerätes mit dem darin enthaltenen Reaktionsbehälter B1 verschlossen und somit von der Umgebungsluft getrennt. Vor und während der eigentlichen Messung werden Infrarot-Gerät und Küvettenraum jeweils gründlich mit hochreinem, trockenem Stickstoff gespült.

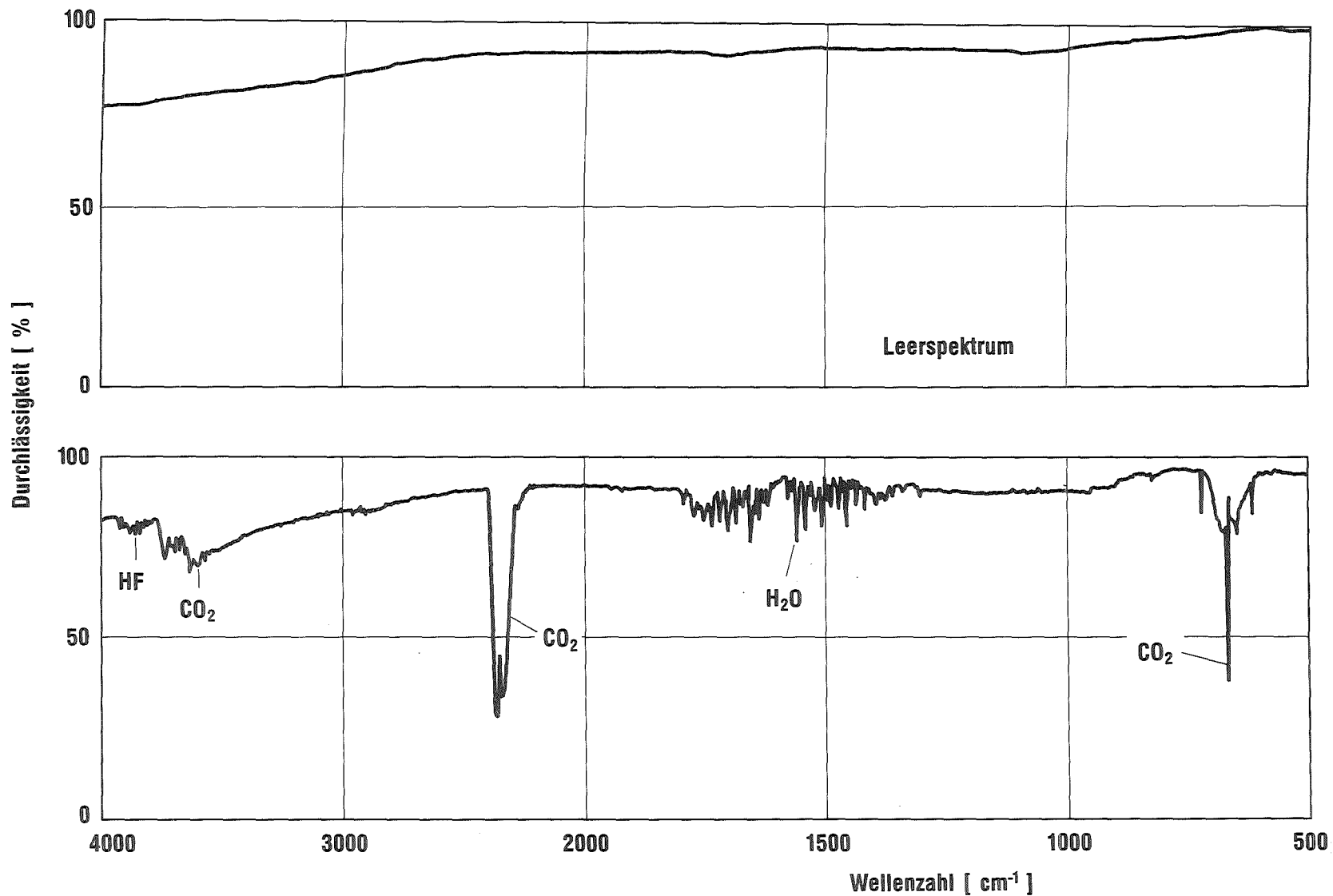


Abb. 9: Infrarot-Spektrum der Gasphase zwischen 4000 und 500 cm^{-1} , aufgenommen nach der Einwirkung von HF auf das Fluorelastomer-Material. Man erkennt noch Reste von HF. Durch Reaktion von HF mit Metallcarbonaten entsteht CO_2 . Zwischen 1800 und 1300 cm^{-1} werden die für Wasserdampf typischen Absorptionsbanden gefunden. Im darüber dargestellten Leerspektrum des evakuierten Reaktionsbehälters B1 werden keine Wasserdampf-Banden festgestellt.

4. Untersuchung des festen Reaktionsproduktes

4.1 Optische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen des festen Reaktionsproduktes

Nach Beendigung der in Kap. 3.2 beschriebenen Versuche wurde der Gasinhalt des Reaktionsgefäßes abgepumpt und der Behälter mit trockenem Stickstoff geflutet. Nach Entfernen des abnehmbaren Flansches in einem mit trockenem Stickstoff gespülten Glove-Bag¹⁶⁾ wurden die Innenoberflächen des Behälters optisch inspiziert. Beim Blick von oben in den geöffneten Reaktionsbehälter (vgl. schematische Darstellung in Abb. 10) zeigt sich ein dichter Staubbelag, der eine rot- bis braungelbe Färbung besitzt, die sich bei längerem Luftkontakt zunehmend nach weiß verändert. Die Staubablagerungen befinden sich zum größten Teil in der Umgebung des Dichtungswerkstoffes. Mit zunehmender Entfernung vom Fluorelastomer wird der Belag dünner. Auch der in den Reaktionsraum hineinragende Kühlfinger ist mit Staub bedeckt.

Um den Staubbelag genauer zu untersuchen, wurde vor Beginn eines weiteren Versuchs ein 65 mm langer und 50 mm breiter Probenträger aus Edelstahl, an dem ein Teil einer Fluorelastomer-Flachdichtung entsprechend Abb. 10 befestigt war, in den Reaktionsbehälter eingebracht. Nach der Abreaktion des UF_6 wird der Probenträger unter Luftabschluß entnommen, und nach dem Entfernen der Fluorelastomerdichtung photographiert bzw. ohne Luftkontakt in ein Rasterelektronenmikroskop (REM)¹⁷⁾ eingeschleust.

¹⁶⁾ Hersteller: Instruments for Research and Industry, Cheltenham (USA). Glove-Bags sind spezielle Polyethylenbeutel mit integrierten Handschuhen, in denen mit Hilfe eines strömenden trockenen Inertgases auch empfindliche Substanzen gehandhabt werden können. Für den Hinweis auf diese Technik wird Herrn Dr. C. Plog und seinen Mitarbeitern, Fa. Dornier System GmbH, Friedrichshafen gedankt. Glove-Bags wurden bei der Fa. Ventron, Karlsruhe, bezogen.

¹⁷⁾ Hersteller: Leitz, Wetzlar; Typ AMR 1000.

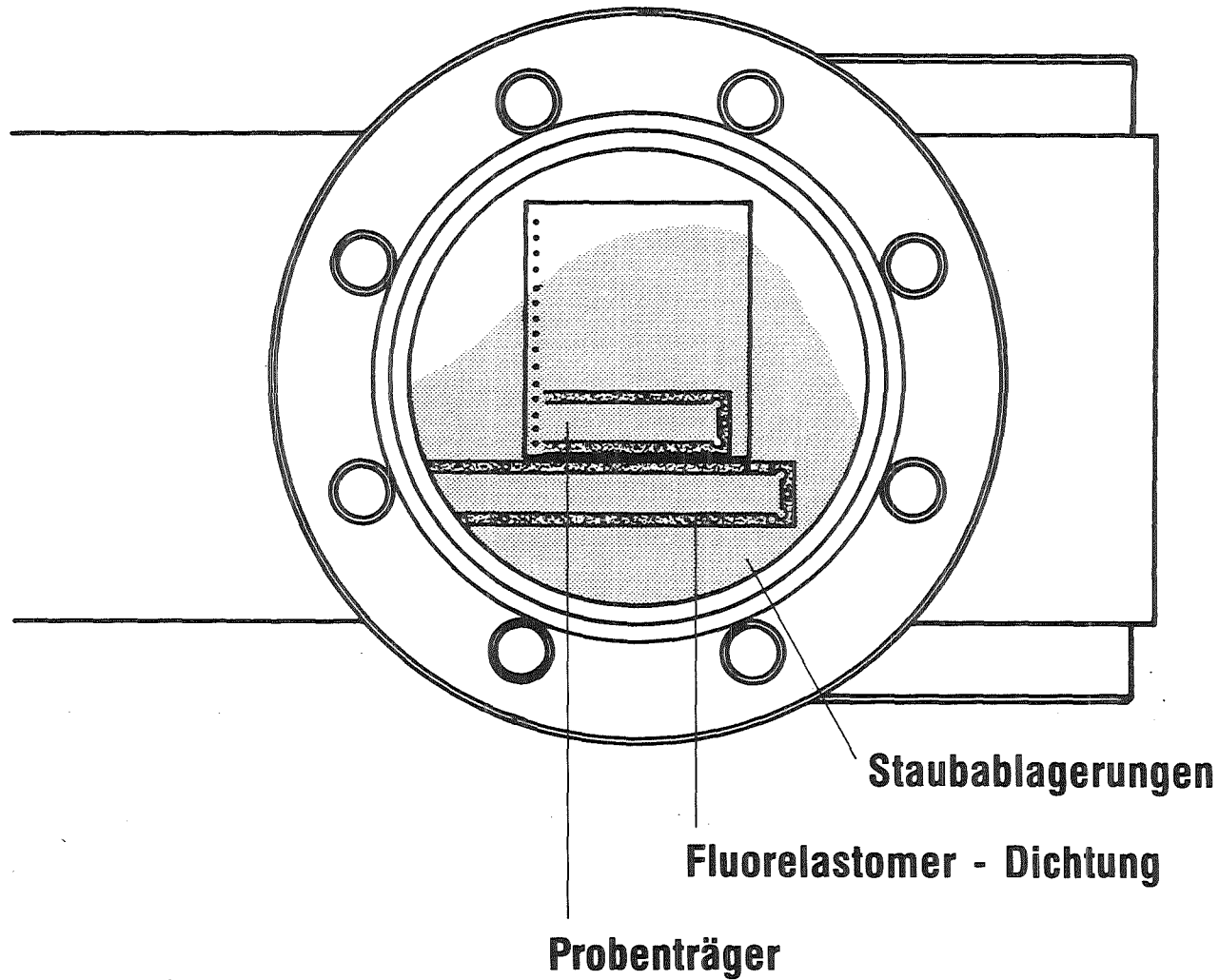


Abb. 10: Schematische Darstellung der Staubablagerungen im Reaktionsgefäß. Die Abbildung zeigt den Blick von oben in den geöffneten Behälter. Die Sichtkontrolle ergibt, daß ein Staubbelaag in der Umgebung der Fluorelastomer-Dichtung zu finden ist. Ein in den Reaktionsraum eingebrachter Probenträger dient zur genaueren Untersuchung der Staubablagerungen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops.

Abb. 11 zeigt eine Photographie des entnommenen Probenträgers. Man erkennt einen dichten Staubbelag. An der Stelle, wo die Fluorelastomer-Flachdichtung während des Versuchs befestigt war und im rechten oberen Teil ist die Metalloberfläche des Probenträgers noch zu erkennen.

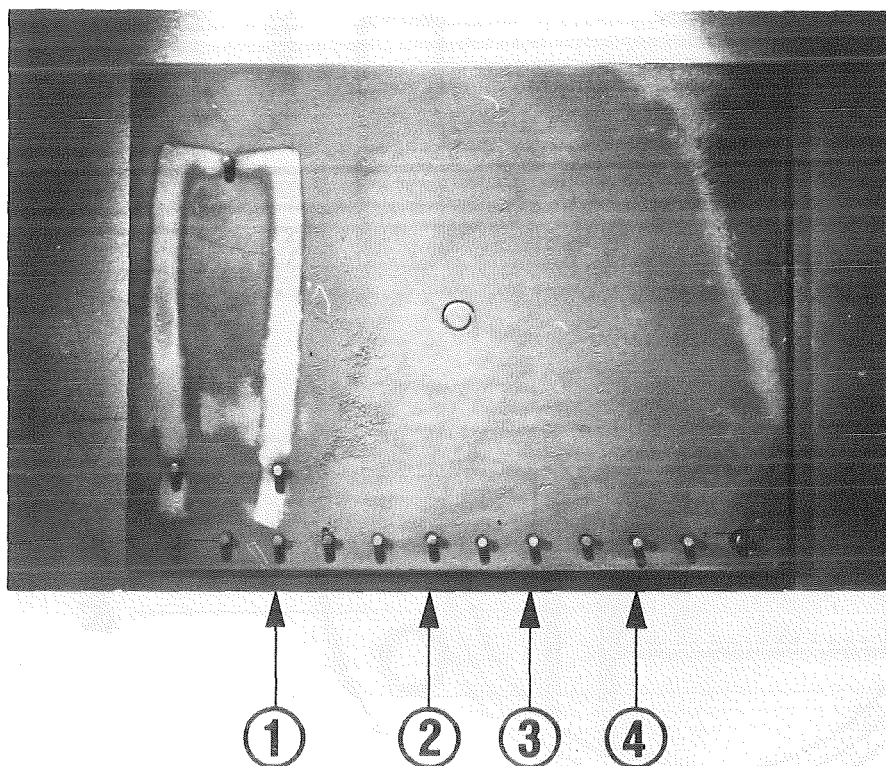
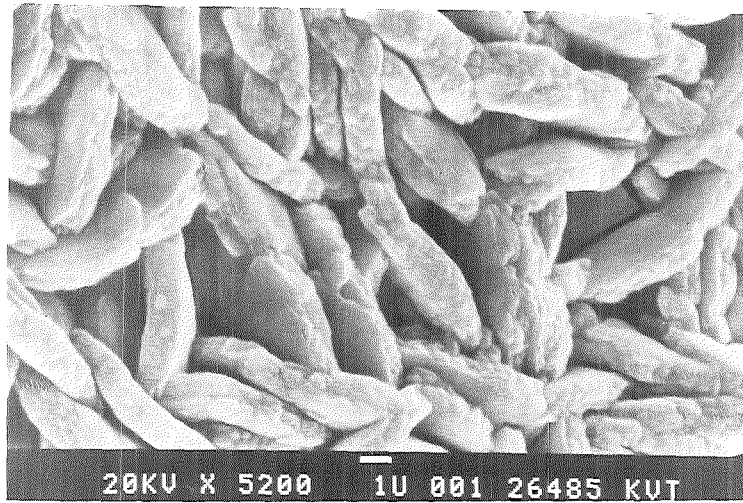
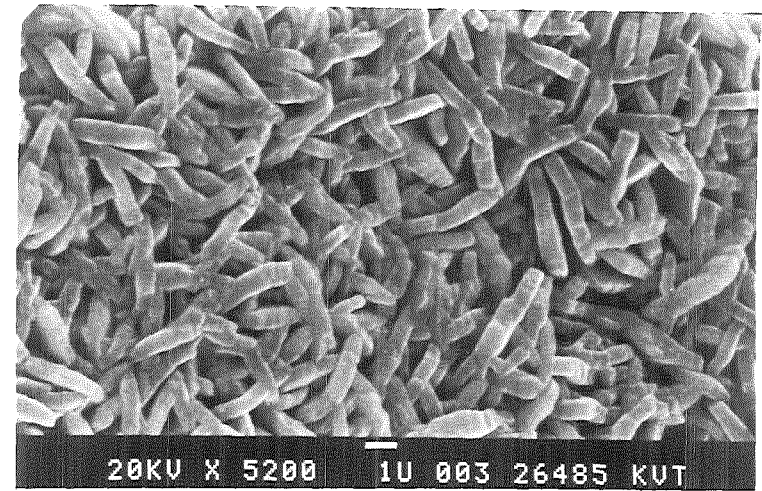


Abb. 11: Photographie des in Abb. 10 gezeichneten Probenträgers. Man erkennt Staubablagerungen in der Umgebung der Fluorelastomer-Flachdichtung. In unmittelbarer Nähe der mit ① bis ④ markierten Stellen wurden REM-Aufnahmen gemacht.

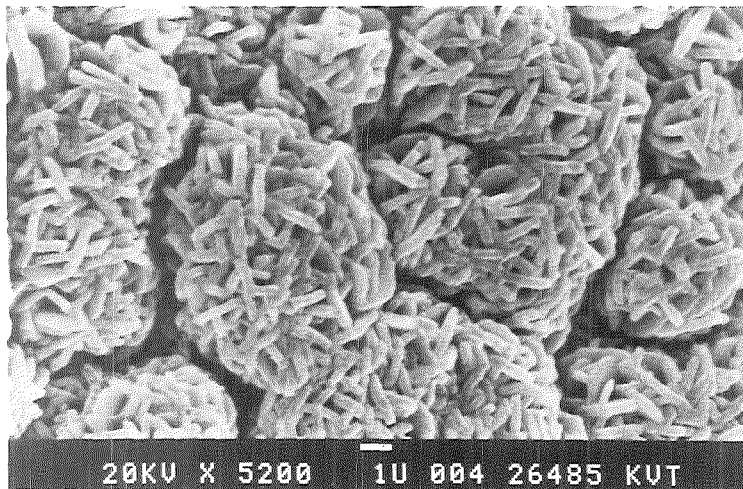
Abb.12 zeigt vier REM-Aufnahmen, die in den in Abb. 11 mit ① bis ④ bezeichneten Entfernungen vom Fluorelastomer in unmittelbarer Nähe der Abstandsmarkierungen gemacht wurden. Man erkennt, daß die Staubschicht aus unterscheidbaren, regellos übereinander liegenden, vorwiegend stäbchenförmigen Partikeln besteht. Es wird eine erhebliche Abnahme der Partikelgröße in Abhängigkeit vom Abstand zu der Fluorelastomer-Flachdichtung festgestellt. Die abgeschätzten Korngrößen der Partikel sind in Tab. 2 aufgeführt.



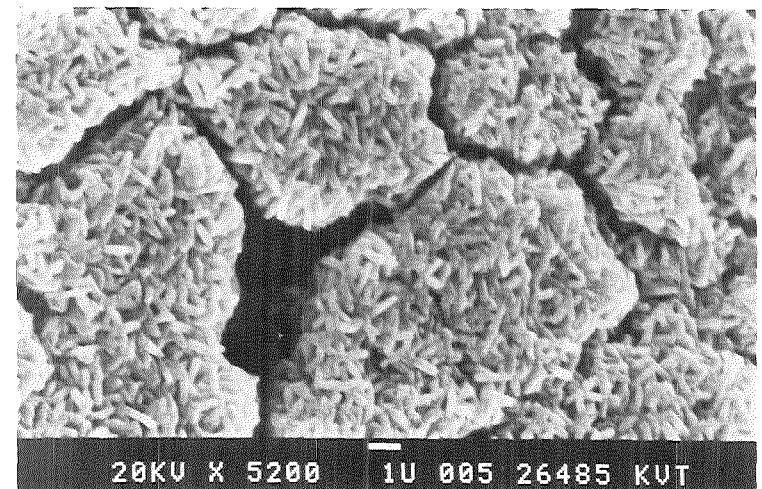
Entfernung 0 mm



Entfernung 15 mm



Entfernung 25 mm



Entfernung 35 mm

Abb. 12: REM-Aufnahmen des bei der Reaktion eines Fluorelastomers mit UF_6 in verschiedenen Entfernungen vom Fluorelastomer abgelagerten festen Reaktionsproduktes bei einheitlicher Vergrößerung. Der Strich am unteren Bildrand entspricht etwa $1 \mu m$.

Markierungs-Nr. in Abb. 11	Entfernung von der Fluor- elastomer-Flachdichtung [mm]	abgeschätzte Partikelgröße Länge x Durchmesser [µm]
①	0	6 x 2
②	15	3 x 1
③	25	1,5 x 0,5
④	35	1 x 0,3

Tab. 2: Korngrößenverteilung der bei der Reaktion von UF_6 mit dem eingesetzten Fluorelastomer entstandenen Staubpartikel.

4.2 Infrarotspektroskopische Charakterisierung des festen Reaktionsproduktes

Bei der Reaktion von UF_6 mit Wasser können verschiedene Arten von Uranylfluorid entstehen, die sich, abhängig von der vorgelegten Wassermenge, im Grad ihrer Hydratisierung unterscheiden¹⁸⁾. So liefert die Gasphasenhydrolyse von UF_6 mit feuchter Luft auch bei UF_6 -Überschuß ein Uranylfluoridhydrat $UO_2F_2 \cdot nH_2O$ mit $0,7 \leq n \leq 1,3$ /4/. Durch Hydrolyse mit Wasser in flüssigem Fluorwasserstoff lassen sich stärker hydratisierte Produkte ($UO_2F_2 \cdot n H_2O$, bis $n = 4$) gewinnen /9/. Mit derselben Technik läßt sich durch Hochtemperaturhydrolyse mit entsprechend vorgegebenen Molverhältnissen von Wasser und UF_6 wasserfreies Uranylfluorid (UO_2F_2 , mit $n = 0$) erhalten /10/.

¹⁸⁾ Der Hydratisierungsgrad entspricht dem Hydratwassergehalt n und wird in Mol H_2O pro Formeleinheit UO_2F_2 angegeben.

Um das bei der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer gebildete Uranylfluorid genauer zu charakterisieren, wurde der Umstand ausgenutzt, daß sich wasserfreies UO_2F_2 und hydratisiertes UO_2F_2 in ihrem Infrarot-Absorptionsspektrum deutlich unterscheiden /4/. Zur infrarotspektroskopischen Analyse wurde unter Inertgasbedingungen ein Teil des Staubbelages aus dem Reaktionsbehälter abgekratzt, mit Nujol¹⁹⁾ verrieben und zwischen Silberbromid (AgBr)-Scheiben gepreßt /11/. Nach dem Ausschleusen des Preßlings aus der trockenen Stickstoffatmosphäre erfolgte die Aufnahme des Absorptions-Spektrums zwischen 4000 und 400 cm^{-1} . Abb. 13 zeigt neben den für Nujol typischen Banden (2925, 2856, 1464, 1378 und 720 cm^{-1}) im Bereich von ca. 970 cm^{-1} einen für Uran-Sauerstoff-Schwingungen typischen Peak /4/.

Wasserfreies UO_2F_2 als Referenzprobe²⁰⁾ wurde als Nujol-Suspension spektroskopiert. Das Infrarot-Spektrum der Probe zwischen 1200 und 800 cm^{-1} ist in Abb.14 dargestellt. Es zeigt die charakteristische asymmetrische UO_2 -Schwingungsbande des wasserfreien UO_2F_2 bei ca. 1020 cm^{-1} ²¹⁾. Zur Darstellung eines hydratisierten Uranylfluorids

¹⁹⁾ Nujol[®] ist der Handelsname für spezielle Paraffin-Kohlenwasserstoff-öle. Bei der Suspensionstechnik versetzt man einige mg der zu untersuchenden Substanz in einer Achatreibeschale mit ein bis zwei Tropfen Nujol, und die Mischung wird fein verrieben. Mit einem Spatel wird die salbenartige Mischung aufgenommen und zwischen AgBr-Scheiben gegeben.

²⁰⁾ Dieses Reinstpräparat wurde freundlicherweise von Herrn Dr. E. Jacob, Fa. M.A.N., Neue Technologie, München, zur Verfügung gestellt. Wasserfreies UO_2F_2 wurde außer durch sein Infrarot-Spektrum auch durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Das Präparat entspricht nach /12/ der Karte Nr. 24-934 und somit dem UO_2F_2 .
Frau I. Boch und Herrn Dr. Pentinghaus wird für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen gedankt.

²¹⁾ Eine genaue Angabe des Absorptionsmaximums ist bei Festkörperspektren dadurch erschwert, daß sich in Abhängigkeit von der Teilchengröße in der Suspension durch Reflexions- und Streueffekte (Christiansen-Effekt /11/) die Bandenlage um etwa 10 bis 20 cm^{-1} gegenüber dem theoretischen Wert verschieben kann. Weitere Unterschiede in den Absorptionsmaxima können sich bei der gleichen Substanz durch unterschiedliche Präparation ergeben.

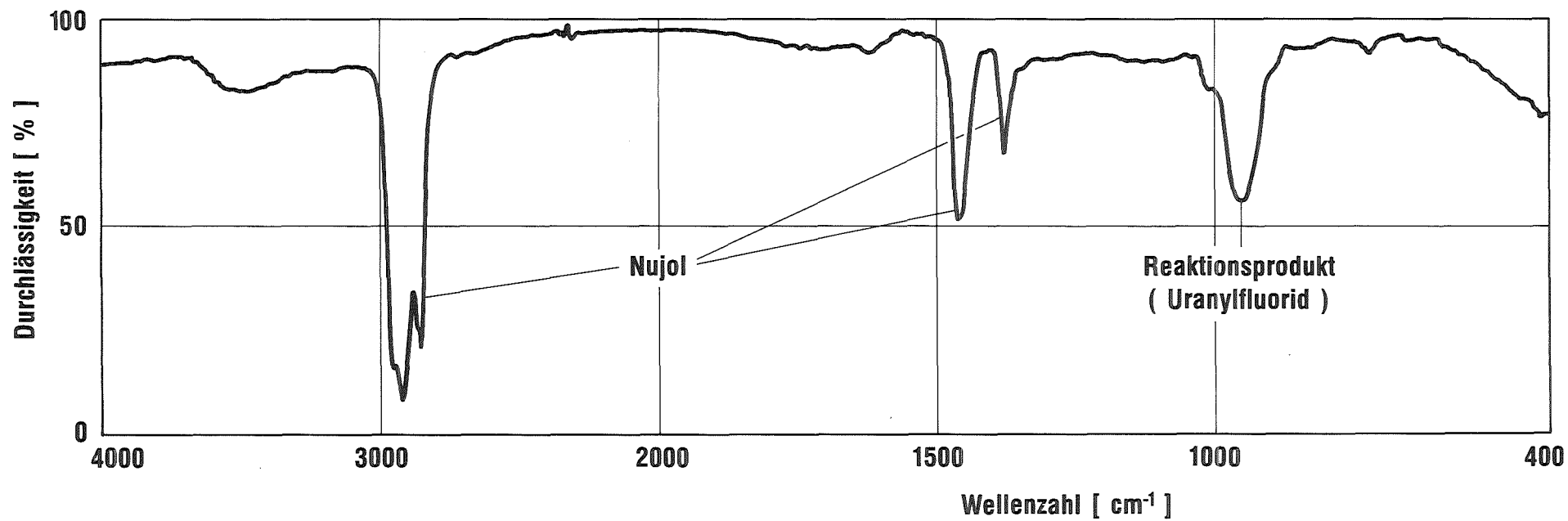


Abb. 13: Infrarot-Spektrum des bei der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer gebildeten UF_6 -Zersetzungsproduktes. Das Präparat wurde unter Luftabschluß aus dem Reaktionsbehälter entnommen, mit Nujol verrieben und zwischen AgBr-Scheiben gepreßt. Man erkennt bei ca. 970 cm^{-1} eine für Uranylfluorid typische Bande.

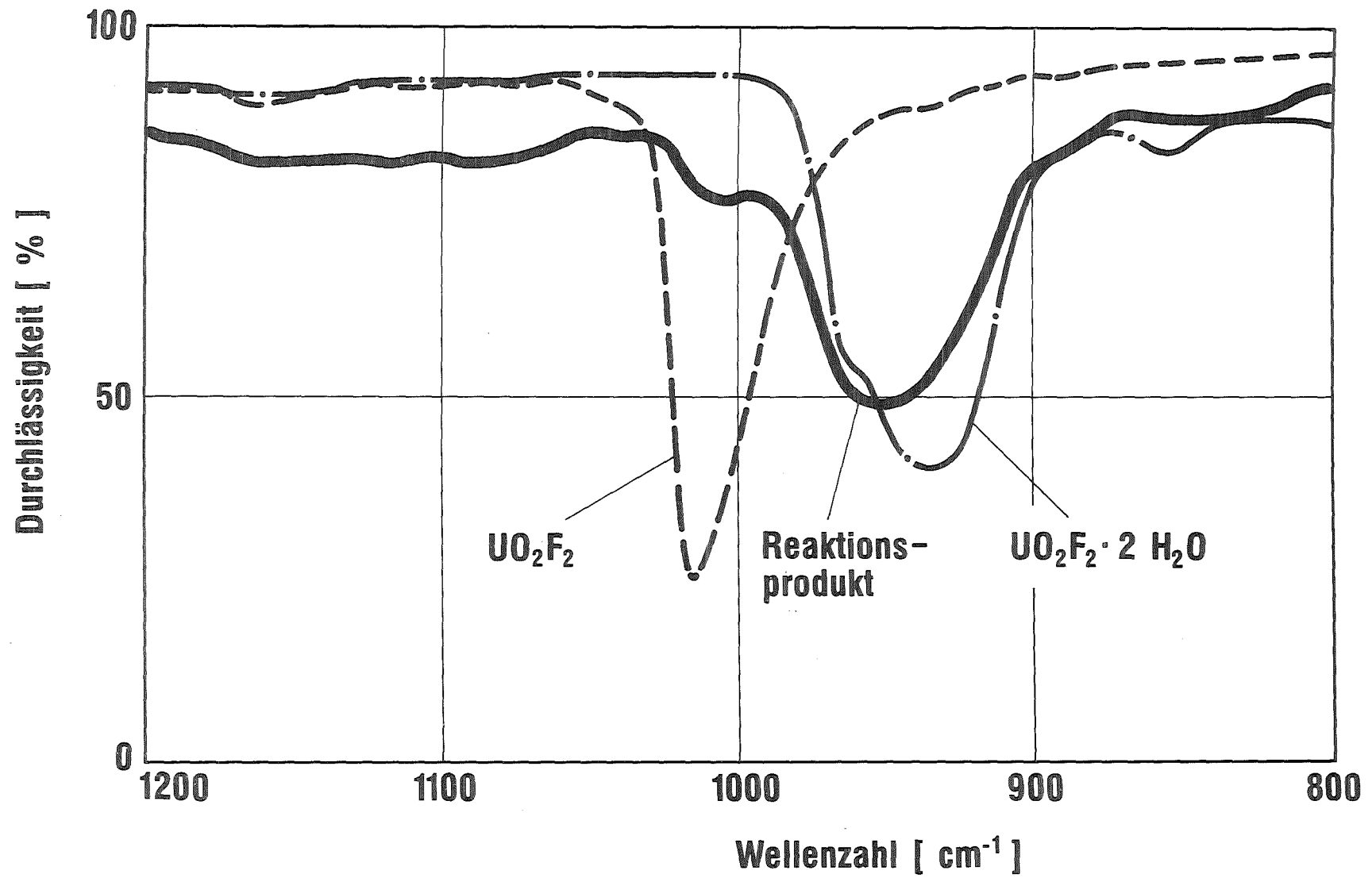


Abb. 14: Infrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1200 und 800 cm^{-1} des Produktes der Reaktion zwischen UF_6 und dem verwendeten Fluorelastomer. Zusätzlich sind die Spektren von wasserfreiem (UO_2F_2) und hydratisiertem ($\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) Uranylfluorid dargestellt.

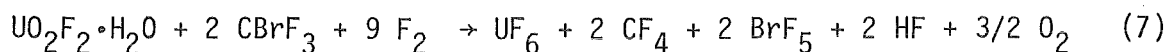
wurden 365 mg des wasserfreien Präparates im Vakuum mit Wasserdampf beaufschlagt. Bei dieser "Vakuumbefeuchtung" nahm die Probe um 11,2 % an Gewicht zu. Aus diesem Wert kann man berechnen, daß sich ein Uranylfluorid-Hydrat mit einem Hydratisierungsgrad von $n \approx 2$, d.h. praktisch ein Uranylfluorid-Dihydrat gebildet hat. Das Infrarot-Absorptionsspektrum dieser Probe, das ebenfalls in Abb.14 eingezeichnet wurde, zeigt die UO_2 -Schwingungsbanden des hydratisierten UO_2F_2 bei 970 und 930 cm^{-1} (21).

Vergleicht man das in Abb. 14 ebenfalls dargestellte Spektrum des Reaktionsproduktes mit denen von wasserfreiem UO_2F_2 und Uranylfluorid-Hydrat, so erkennt man, daß es mit keinem der beiden Spektren völlig übereinstimmt. Offenbar ist das Reaktionsprodukt ein Uranylfluorid mit einem zwischen 0 und 2 Molanteilen liegenden Wassergehalt.

4.3 Ermittlung des Wassergehaltes des festen Reaktionsproduktes aus der beim Auffluorieren gebildeten HF-Menge

Eine genauere Bestimmung des Hydratisierungsgrades des bei der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer entstandenen Uranylfluorids ist aufgrund der Tatsache möglich, daß es sich durch Behandlung mit einem gasförmigen Gemisch aus Bromtrifluormethan ($CBrF_3$) und Fluor (F_2) in UF_6 überführen läßt /13/. Dabei macht sich der Wassergehalt durch eine entsprechende HF-Bildung bemerkbar.

Für Uranylfluorid-Monohydrat gilt beispielsweise die Bruttogleichung:



Die Entstehung von HF kann nur mit dem Vorhandensein von Hydratwasser im Uranylfluorid erklärt werden. Aus wasserfreiem UO_2F_2 entsteht im Falle seiner Auffluorierung nach obiger Methode kein HF.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes und damit des Hydratisierungsgrades des bei der Reaktion mit UF_6 gebildeten, neben dem Fluorelastomer abgelagerten Uranylfluorids werden die Fluorelastomer-Flachdichtungen vor dem Einlaß von $CBrF_3/F_2$ -Gemisch aus dem Reaktionsbehälter B1 unter trockener Stickstoffatmosphäre entnommen. Von dem zu Vergleichszwecken beschafften wasserfreien Uranylfluorid-Präparat wird unter Luftabschluß eine dem Reaktionsprodukt entsprechende Menge (ca. 1,5 g) in ein Nickelschälchen eingewogen, in den Reaktionsbehälter eingebracht und dort, wie in /13/ beschrieben, mit $CBrF_3/F_2$ behandelt. Auch die vakuumbefeuchtete UO_2F_2 -Probe erfährt dieselbe Behandlung. Das $CBrF_3/F_2$ -Gemisch wird vor dem Einlaß in den Reaktionsbehälter B1 in einem speziellen Ansatzbehälter aus austenitischem Stahl²⁾ mit 10 l Volumen (vgl. auch Abb. 3) vorgemischt (vier Stunden Durchmischungszeit). Die Behandlung der UF_6 -Zersetzungsprodukte mit $CBrF_3/F_2$ erfolgt so lange, bis die Präparate restlos auffluoriert sind.

In Abb. 15 ist der Verlauf des infrarotspektrometrisch ermittelten HF-Partialdruckes über der Reaktionszeit dargestellt. Im Falle des aus der Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer entstandenen Uranylfluorids kommt es zur Bildung von 46 mbar HF. Beim vakuumbefeuchteten Uranylfluorid werden dagegen 290 mbar HF gefunden. Das wasserfreie UO_2F_2 liefert kein HF²²⁾. Aus den nach Abb. 15 ermittelten Daten kann mit Hilfe von Gleichung (8) der Hydratwassergehalt n berechnet und für die zwei untersuchten Uranylfluorid-Proben aus Tab. 3 entnommen werden.

$$n = \frac{p_{H_2O}}{p_{UF_6}} = \frac{p_{HF}}{2 \cdot p_{UF_6}} \quad (8)$$

²²⁾ Wegen des Einflusses des Wassergehaltes auf die UF_6 -Bildungsrate vgl. Kapitel 6.

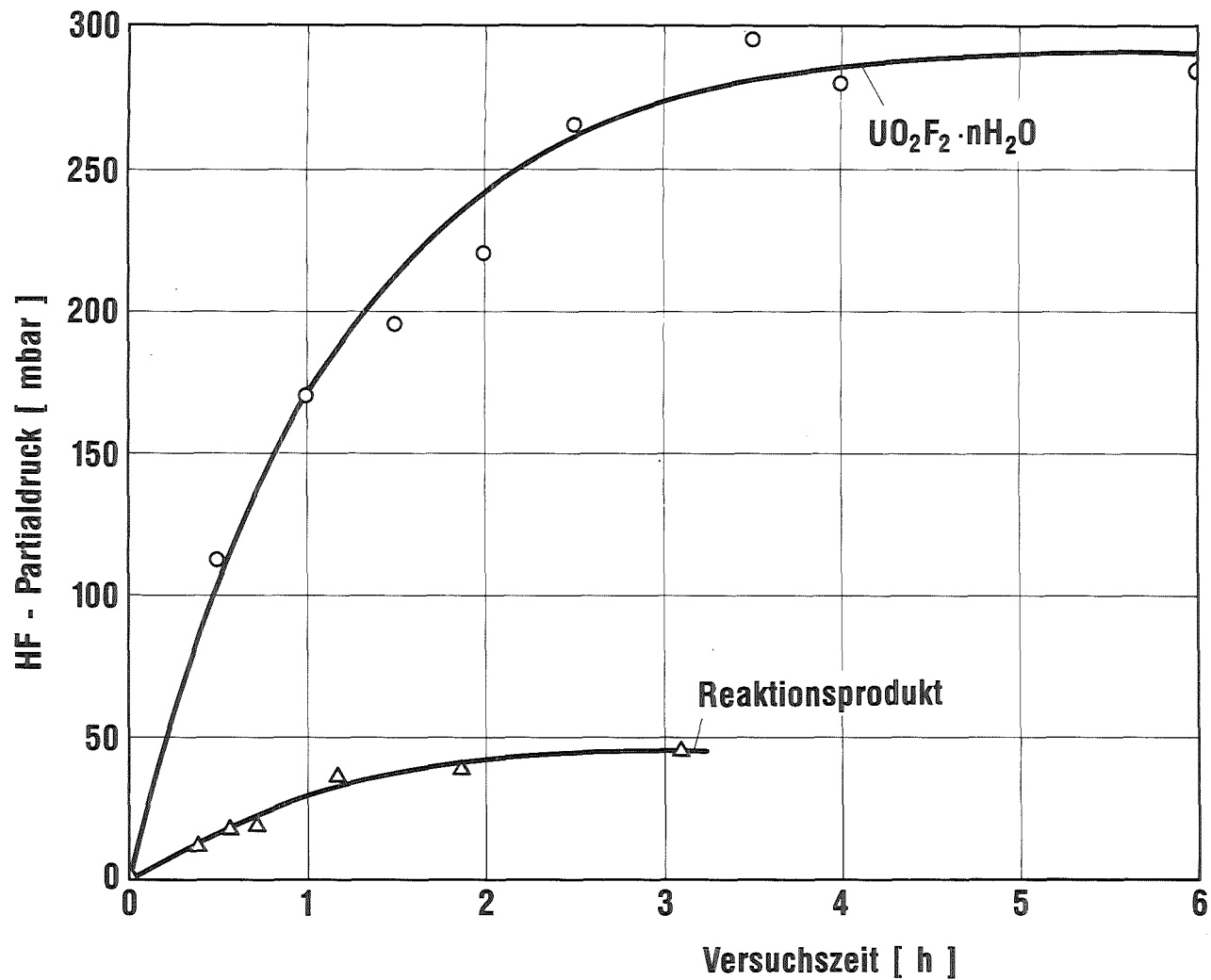


Abb. 15: Der Verlauf des Fluorwasserstoff-Partialdruckes bei der Auf fluorierung zweier Uranylfluoridpräparate mit unterschiedlichem Wassergehalt:
 Reaktionsprodukt: gebildet durch Reaktion von UF₆ mit dem Fluorelastomer.
 UO₂F₂ · n H₂O: hydratisiertes UO₂F₂-Präparat.
 Der jeweilige Hydratwasseranteil kann aus Tab. 3 entnommen werden.

Art der Uranylfluorid-Probe	gebildete HF-Menge [mbar]	gebildete UF ₆ -Menge [mbar]	berechneter Hydratwassergehalt n
Reaktionsprodukt	46	75	0,3
UO ₂ F ₂ ·n H ₂ O (vakuumbefeuchtet)	290	79	1,8

Tab. 3: Bei der Auffluorierung des festen Reaktionsproduktes mit CBrF₃/F₂-Gemisch gebildete HF- und UF₆-Mengen und daraus berechneter Hydratwassergehalt n.

Das bei der Reaktion von UF₆ mit dem Fluorelastomer gebildete Produkt enthält im Mittel 0,3 H₂O-Moleküle pro UO₂F₂-Formeleinheit. Beim vakuumbefeuchteten Produkt wurde der bereits in Kap. 4.2 gefundene Wert von n ≈ 2 innerhalb der Fehlergrenze bestätigt.

4.4 Bildungsmechanismus des festen Reaktionsproduktes

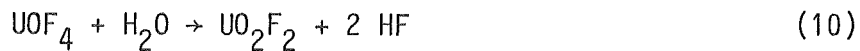
Das im Fluorelastomer gebildete Wasser wird mit einer so geringen Stromdichte nach außen abgegeben, daß das UF₆ bis kurz vor Versuchsende im großen molaren Überschuß vorliegt^{2,3}). Als primäres Hydrolyse-

^{2,3}) Wird in Abb. 6 eine lineare UF₆-Abnahme über der Zeit vorausgesetzt, so entspricht dies einer mittleren Hydrolysegeschwindigkeit von etwa 1 mg UF₆ pro Stunde und Gramm Fluorelastomer, oder aber der Bereitstellung von 0,1 mg Wasser pro Stunde und Gramm Fluorelastomer. Dies würde bei Raumtemperatur und 100-%iger Luftfeuchtigkeit einem Luftleck von 1,2·10⁻³ mbar·l/sec entsprechen.

produkt des UF_6 kann deshalb Uranoxiddetrafluorid (UOF_4) angenommen werden:



Die Hydrolyse von UOF_4 führt zu Uranylfluorid /14/:



Der Nachweis von UOF_4 als primärem Reaktionsprodukt gelang in einem zusätzlichen Experiment, in dem durch Verringerung der Fluorelastomer-Menge das lokale Wasserangebot stark erniedrigt und das Mengenverhältnis von UF_6 zum Fluorelastomer erhöht wurde. In den 2 l fassenden Metallbehälter B2 (vgl. Abb. 3) wurden, räumlich voneinander getrennt, 2,5 g Fluorelastomer-Material auf drei Metall-Probenträgern (vgl. Abb. 11) eingebracht. Nach 700-stündigem Kontakt mit anfangs 90 mbar UF_6 erfolgte die Entnahme der festen UF_6 -Zersetzungsprodukte in trockener Stickstoff-Atmosphäre. Mit Hilfe der Suspensionstechnik wurde die Probe für die Infrarot-Analyse vorbereitet. Das Infrarot-Absorptionsspektrum in Abb. 16 zeigt das Auftreten von typischen UOF_4 -Banden bei ca. 885 und 650 cm^{-1} /14/ neben den Peaks des UO_2F_2 und des $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen konnte damit die Existenz von UOF_4 in einer Mischphase zusammen mit Uranylfluorid nachgewiesen werden. Das Auftreten von Uranylfluorid-Hydrat zeigt, daß neben der Mischphase trotz des geringen Wasserangebotes auch hydratisierte Produkte entstehen können.

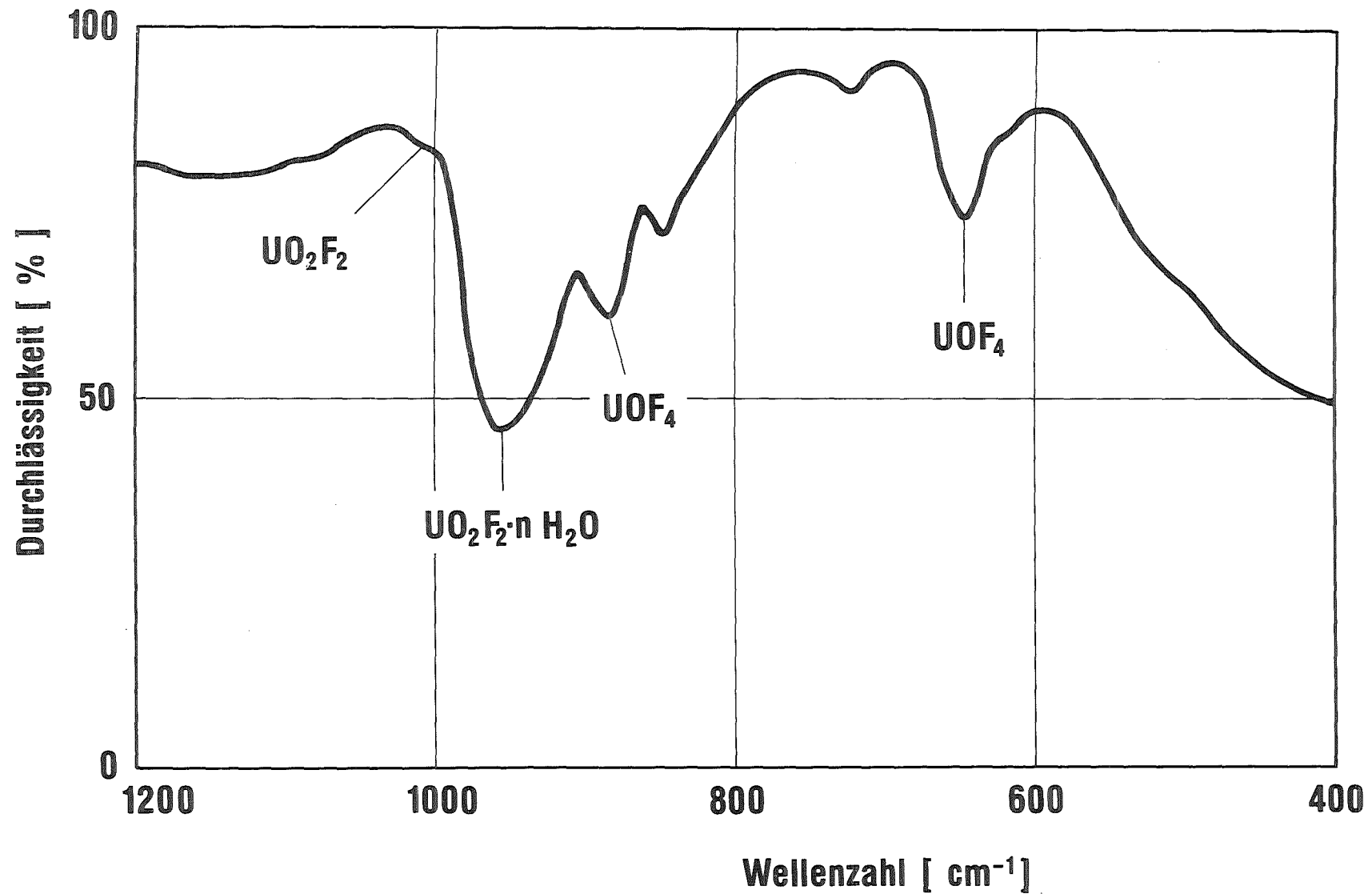
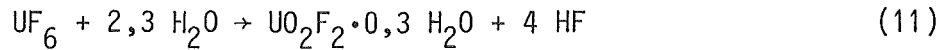


Abb. 16: Infrarot-Spektrum eines bei der Reaktion von UF_6 mit sehr wenig Fluorelastomer-Material gebildeten UF_6 -Zersetzungsproduktes. Durch die erheblich geringere Wassermenge im Vergleich zu Abb. 14 entsteht eine Mischphase zwischen UOF_4 und UO_2F_2 neben $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Für die Bildung des ursprünglich gefundenen Hydrolyseproduktes $UO_2F_2 \cdot 0,3 H_2O$ kann man folgende Bruttogleichung formulieren:



Der nach Gl. (11) gebildete Fluorwasserstoff dringt, wie in Kap. 3.3 beschrieben, wieder in das Fluorelastomer ein. Wenn er dort nur mit Metalloxiden bzw. -carbonaten oder aber mit beiden gleichzeitig reagiert, so reicht die aus Reaktion (4) bzw. (6) resultierende Wassermenge nicht zur Hydrolyse des gesamten UF_6 nach (11) aus, weil bei der Reaktion $0,3 H_2O$ mehr gebunden werden. Die aus Abb. 6 zu entnehmende vollständige Hydrolyse des UF_6 weist also auf eine Beteiligung von Metallhydroxiden entsprechend (5) hin, auf die in Kap. 3.3 schon aufgrund des Anstiegs des HF-Partialdrucks geschlossen wurde.

Die in Abb. 12 festgestellte und in Tab. 2 angegebene Abhängigkeit der Partikelgröße vom Abstand zum Fluorelastomer läßt sich folgendermaßen erklären: Die Konzentration der primär gebildeten UOF_4^- bzw. $UO_2F_2^-$ Partikel ist in unmittelbarer Nähe des Wasser-Donators (Fluorelastomer) am größten. Dort kommt es am ehesten zur Agglomeration der Primärteilchen. Da in diesen Bereichen ständig Wassermoleküle aus dem Dichtungswerkstoff herausdiffundieren, ist hier die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten stärker hydratisierter Produkte am größten. Aufgrund der geringer werdenden Konzentration von Primärteilchen finden sich in zunehmender Entfernung vom Fluorelastomer nur noch kleinere Agglomerate, die schwächer hydratisiert sein dürften.

5. Herstellung und Erprobung eines gegenüber UF_6 stabilen Fluorelastomers

In Kap. 3.3 wurde gezeigt, daß der Gehalt an HF-Bindemittel (Metalloxide, -hydroxide und -carbonate) des hier untersuchten Fluorelastomers entscheidend für die Reaktivität gegenüber UF_6 ist und damit auch maßgeblich zur Staubentstehung in UF_6 -haltiger Atmosphäre beiträgt.

In Kenntnis dieser Zusammenhänge wäre es von Vorteil, ein Fluorelastomer einzusetzen, das keine derartigen Bindemittel enthält. Da aber andererseits die Vernetzungsreaktion bei der Fluorelastomer-Herstellung ohne basische Hilfsstoffe praktisch nicht abläuft, weist jede Fluorelastomer-Rezeptur in der Regel einen gewissen Metalloxid- bzw. Metallhydroxid-Gehalt auf. Der Gehalt an HF-Bindemittel des in dieser Arbeit untersuchten Fluorelastomers wurde durch Veraschungsexperimente bei $800^\circ C$ bestimmt. Der Aschegehalt beträgt ca. 20 Gew.-% und die Asche enthält zum überwiegenden Teil Calcium. Wie die Experimente zeigen, liegen hauptsächlich Calciumhydroxid und -carbonat als HF-Bindemittel vor.

In Zusammenarbeit mit einer Herstellerfirma wurde eine Rezeptur entwickelt²⁴⁾, bei der nur ca. 3 Gew.-% Metalloxid in Form von PbO zugemischt wird. Das bedeutet, daß die HF-Bindekapazität mindestens um den Faktor 35 geringer ist als beim vorher beschriebenen Fluorelastomer. Dieser niedrige Gehalt dürfte allerdings die untere Grenze darstellen, wenn man ein verarbeitbares Produkt mit den geforderten mechanischen Eigenschaften herstellen will.

Abb. 17 zeigt in einer vergleichenden Darstellung den Verlauf des UF_6 -Partialdruckes bei der Auslagerung des in dieser Arbeit untersuchten und des neu entwickelten Fluorelastomers. Im Reaktionsbehälter B1 werden jeweils zwei Elastomerdichtungen und 57 mbar UF_6 vorgelegt. Man

²⁴⁾ Hersteller: Firma Alwin Höfert, Hamburg, Materialbezeichnung V 40.

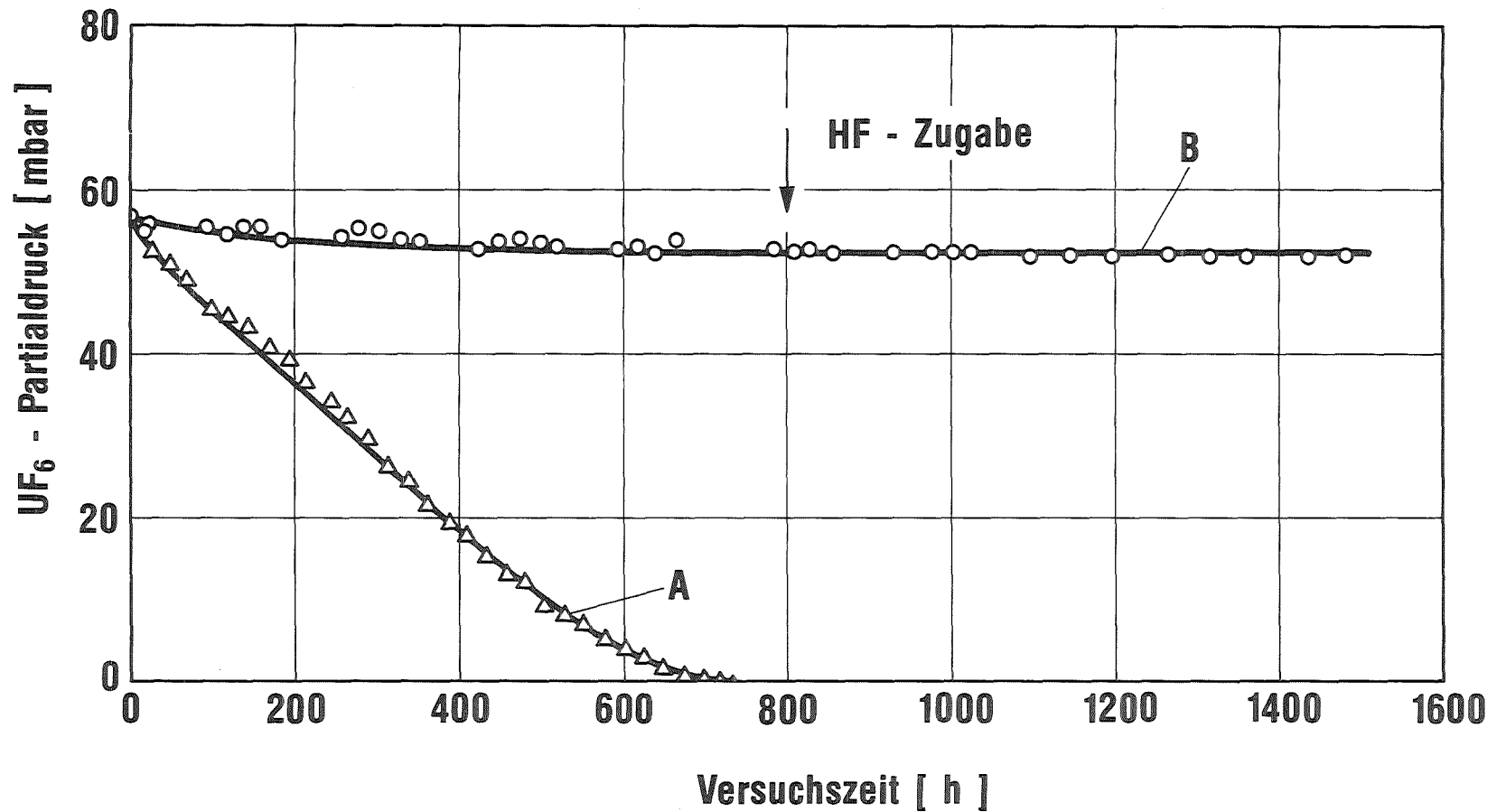


Abb. 17: Zeitlicher Verlauf des UF_6 -Partialdruckes für zwei Fluorelastomer-Sorten (A und B), die sich in ihrem Gehalt an HF-Bindemittel unterscheiden.
 A: Das in dieser Arbeit untersuchte Fluorelastomer mit einem hohen HF-Bindemittelzusatz.
 B: Für die Anwendung in UF_6 -haltiger Atmosphäre neu entwickeltes Fluorelastomer mit dem minimal erforderlichen Gehalt an HF-Bindemittel.
 Die Versuche wurden im Reaktionsbehälter B1 mit jeweils 2 g Fluorelastomer und 1 g UF_6 durchgeführt.

erkennt, daß das metalloxidarme Produkt innerhalb der ersten 800 Stunden einen äußerst geringen UF_6 -Verlust verursacht. Danach wird keine weitere Abnahme des UF_6 -Signals mehr festgestellt. Darüber hinaus ergibt die Gewichtskontrolle des neuen Produktes, daß UF_6 -Verlust und Gewichtszunahme praktisch vollständig übereinstimmen, d.h. daß kein UF_6 -Reaktionsprodukt außerhalb des Fluorelastomer-materials auftritt. Selbst die Zugabe von etwa 4 Mol-% HF, bezogen auf die UF_6 -Vorlage, bewirkt nach 800 Stunden im Falle des metalloxidarmen Fluorelastomers keinen zusätzlichen UF_6 -Verbrauch. Somit müssen die 3 Gew.-% PbO schon während der Fluorelastomerherstellung mehr oder weniger vollständig in PbF_2 umgewandelt worden sein. Spuren von noch nicht abreagierten Metalloxiden können die geringfügige UF_6 -Abnahme zu Beginn der Lagerung in UF_6 -haltiger Atmosphäre verursacht haben.

Damit konnte eine Weichstoffdichtung auf Fluorelastomer-Basis entwickelt werden, die sich besonders für den Einsatz in UF_6 -haltiger Atmosphäre eignet. Die in Brasilien im Bau befindliche "First Cascade" wird mit diesem neuen Typ von Fluorelastomerdichtungen ausgerüstet.

6. Diskussion der Ergebnisse

Aus der Arbeit geht hervor, daß die in Fluorelastomeren als HF-Bindemittel enthaltenen Metallverbindungen eine UF_6 -Zersetzung bewirken können, bei der HF als Fluorüberträger zwischen UF_6 und den Metallverbindungen wirkt. Das HF wird dabei fortlaufend durch Reaktion zwischen UF_6 und dem vom HF aus den Metallverbindungen freigesetzten Wasser nachgebildet. Als festes Reaktionsprodukt scheidet sich überwiegend außerhalb des Fluorelastomers eine Mischung aus Uranylfluoridhydrat und einer Mischphase aus UOF_4 und UO_2F_2 ab, die den Betrieb von Uranisotopentrennanlagen empfindlich stören kann. Mit einem speziellen, von der Industrie aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse hergestellten Fluorelastomer kann der Störeffekt weitgehend vermieden werden.

Bei den zur Bestimmung des Hydratisierungsgrades der oben genannten Mischung durchgeführten Fluorierungsversuchen mit $CBrF_3/F_2$ -Gemisch zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Fluorierungsgeschwindigkeit vom Wassergehalt der Probe. Aus Tab. 4 geht hervor, daß das Reaktionsprodukt im Originalzustand bei einmaliger Behandlung mit dem Fluorierungsgemisch ca. 92 % der zu erwartenden UF_6 Menge liefert, während beim wasserfreien UO_2F_2 bei einmaliger Behandlung nur 7 % zurückgebildet werden²⁵⁾. Eine Auslagerung des Reaktionsproduktes an Laborluft bzw. eine Befeuchtung des wasserfreien Uranylfluorids mit Wasserdampf bei Zimmertemperatur im Vakuum ("Vakuumbefeuchtung") bewirken eine vollständige Auf-
fluorierung schon bei einmaliger Einwirkung des Fluorierungsgemisches.

Dieses Ergebnis ist von erheblichem praktischem Interesse, da damit zu rechnen ist, daß in Uranisotopentrennanlagen aufgrund minimaler Undichtigkeiten eindringender Wasserdampf wegen seiner extremen Verdünnung wasserfreie oder zumindest extrem wasserarme Oxidfluoride

²⁵⁾ Da das Fluorierungsgemisch eine Eigenzersetzung zu BrF_5 und CF_4 zeigt, muß die Behandlung gegebenenfalls mit frischem Gemisch wiederholt werden.

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt (Mischphase)	Reaktionsprodukt (Mischphase)	wasserfreies UO_2F_2	wasserfreies UO_2F_2
Vorbehandlung	keine	Auslagerung an Laborluft	keine	Vakuumbefeuchtung $\rightarrow (UO_2F_2 \cdot n H_2O)$
Behandlungsphase mit $CBrF_3/F_2$	auf die Einwaage normierte UF_6 - Rückbildung [%]			
1	92,0	100	7,0	100
2	4,5		5,0	
3	1,5		6,0	
4	1,0			
5	1,0			

Tab. 4: Auffluorierungsverhalten verschiedener Uranoxidfluorid-Präparate.

bildet. Sie lassen sich nach dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit im Originalzustand nur unvollkommen mit dem als Reinigungsgas vorgesehenen CBrF_3/F_2 -Gemisch entfernen. Dagegen sollten sie nach einer Hydratisierung mit verdünntem Wasserdampf bereits in einem Arbeitsgang vollständig auffluorierbar sein. Entsprechende Versuche mit technischen Trenndüsenstufen sind geplant.

Alle hier beschriebenen Experimente zur UF_6 -Verträglichkeit von Fluorelastomeren wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. An den Stellen, an denen in Trenndüsen-Anlagen die Fluorelastomer-Flachdichtungen zum Einsatz kommen, liegt die Temperatur des Verfahrensgases bei 40°C . Eine zusätzliche Reaktion von UF_6 mit dem Grundmaterial der Fluorelastomere oder mit den reaktiven Gruppen der Vernetzungsmittel wurde in diesen Temperaturbereichen nicht beobachtet. Bei höheren Temperaturen ($> 70^\circ\text{C}$) hingegen kann es auch zur Reaktion von UF_6 mit dem Fluorelastomer-Material kommen, wobei UF_6 -Zersetzungsprodukte im Dichtungswerkstoff nachgewiesen werden konnten /15/.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines vom Kernforschungszentrum Karlsruhe geförderten Doktorandenvertrages und wurde am Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität Karlsruhe und des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E.W. Becker danken wir für wertvolle Diskussionen und die stete Förderung dieser Arbeit.

Unser Dank gilt auch Frau Dipl.-Ing. M.C. Vasconcelos sowie den Herren G. Born, K. Maurer und G. Schüler für ihre experimentelle Unterstützung.

7. Literaturverzeichnis

- /1/ E.W. Becker: Die Verfahren zur Trennung der Uranisotope, Kerntechnik, 11, 129-139 (1969).
- W. Ehrfeld, U. Ehrfeld: Anreicherung von Uran-235. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran, 8. Auflage, Ergänzungsband A2, 57-149, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980).
- /2/ E.W. Becker, W. Bier, W. Ehrfeld, K. Schubert, R. Schütte, D. Seidel: Uranium Enrichment by the Separation Nozzle Process, Naturwissenschaften, 63, 407-411 (1976).
- E.W. Becker: Separation Nozzle in "Uranium Enrichment", Hrsg. S. Villani, Topics in Applied Physics, Vol. 35, 245-268, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).
- /3/ E.W. Becker, W. Bier, P. Bley, W. Ehrfeld, K. Schubert, D. Seidel: Developing Double Deflection Systems for Advanced Nozzle Enrichment, Nuclear Engineering International, 28, 33-37 (1983).
- /4/ W. Bacher, E. Jacob: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran, 8. Auflage, Ergänzungsband C8, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980).
- /5/ D.R. Casper, J. Witte, G. Kuth: Synthetischer Kautschuk. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, 626-627, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1977).
- /6/ K.J.L. Paciorek: Chemical Cross-Linking of Fluorelastomers, "High Polymers", Hrsg. L.A. Wall, Vol. 25, 291-315, Wiley-Interscience, New York (1972).

- /7/ J.F. Smith, G.T. Perkins: The Mechanism of Post Cure of Viton A Fluorocarbon Elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 5, 460-467 (1961).
- /8/ P.E. Cassidy, T.M. Aminabhavi, C.M. Thompson: Water Permeation Through Elastomers and Plastics. *Rubber Chemistry and Technology*, 56, 594-618 (1983).
- /9/ V.P. Seleznev, A.A. Tsvetkov, B.N. Sudarikov, B.V. Gromov: Uranyl-Fluoride Hydrates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 17, 1356-1357 (1972).
- /10/ R. Opferkuch: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Uran VI-Oxidfluoriden. Diplomarbeit, Universität Ulm (1972).
- /11/ H. Volkmann: Handbuch der Infrarot-Spektroskopie. 1.Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1972).
- /12/ Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1983).
- /13/ W. Bacher, E.W. Becker, W. Bier, A. Maner: Auf fluorierung von UF_6 -Zersetzungsprodukten mit einem gasförmigen Gemisch aus Bromtrifluormethan und Fluor. KfK-Bericht 3613, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1983); A. Maner: Dissertation, Universität Karlsruhe (1983).

W. Bacher, E.W. Becker, W. Bier, E. Jacob, A. Maner: Fluorination of Solid UF_6 -Decomposition Products by Gaseous Mixtures of $CBrF_3$ and F_2 . 8th European Symposium on Fluorine Chemistry in Jerusalem (1983); *Journal of Fluorine Chemistry*, 23, 465 (1983).

- /14/ E. Jacob, W. Pollligkeit: Darstellung und Schwingungsspektren des Uranoxiddetrafluorids. Zeitschrift für Naturforschung, 28b, 120-124 (1973).
- /15/ M.R. Hughes, T.A. Nolan: Morphological Characterization of O-Rings from the GCEP Long-Term Test Programm. Report K/PS-847 (1984).