

⑤

Int. Cl. 2:

G 21 C 3/00

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 25 41 956 A1



⑪

Offenlegungsschrift 25 41 956

⑰

Aktenzeichen: P 25 41 956.1

⑱

Anmeldetag: 19. 9. 75

⑲

Offenlegungstag: 15. 4. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

30. 9. 74 USA 510282

⑤④

Bezeichnung: Verbesserte Formmasse für die Zugabe zu Kernbrennteilchen für die Herstellung von Kernbrennelementen

⑦①

Anmelder: General Atomic Co., San Diego, Calif. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter: Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦⑦

Erfinder: Miertschin, Gary Norris; Leary, David Frederick; San Diego,
Calif. (V.St.A.)

DT 25 41 956 A1

Case G 1014 GEW

8 MÜNCHEN 86, DEN
POSTFACH 860 820
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 48 39 21/22
(98 39 21/22)

General Atomic Company, 10955 John Jay Hopkins Road,
San Diego, California, U.S.A.

Verbesserte Formmasse für die Zugabe zu Kernbrennteilchen
für die Herstellung von Kernbrennelementen

Die Erfindung betrifft kohlenstoffhaltige Kernbrennkörper und insbesondere Verfahren zur Herstellung von Kernbrennelementen, die eine Vielzahl von einzelnen Kernbrennkörpern enthalten, insbesondere für Brennelemente, die bei gasgekühlten Hochtemperatur-Kernreaktoren verwendet werden sollen.

In den US-Patentschriften 3 274 068 und 3 413 196 werden verschiedene Arten von Brennelementen beschrieben, die für die Verwendung in gasgekühlten Hochtemperatur-Kernreaktoren geeignet sind, bei denen Brennelemente verwendet werden, die aus einem Block aus feuerfestem Material, üblicherweise dichtem Graphit, gebildet werden, worin eine Vielzahl von Brennkammern vorhanden ist, die spaltbare Kernbrennmaterialien und/oder Brutkernbrennmaterialien enthalten. In der letzteren Patentschrift wird ein Brennelement in Form eines großen sechseckigen Blocks beschrieben, der beispielsweise 38,1 bis 40,6 cm (15 bis 16 inches) hoch ist und ungefähr 35,6 cm (14 inches) längs der Deckelfläche mißt. Jedes dieser sechseckigen Brennelemente kann beispielsweise

ungefähr 90 Kühlmittellöcher und 240 Brennkammern enthalten, wobei die Durchmesser der Brennkammern zwischen 1,27 und 1,91 cm (1/2 und 3/4 inches) liegen.

Solche Brennkammern können mit gepackten Schichten aus beschichteten Kernbrennteilchen gefüllt sein, mit Pasten, die aus einer Mischung aus beschichteten Brennstoffteilchen plus einem kohlenstoffhaltigen Matrixmaterial hergestellt sind, beispielsweise aus Kohlenteerpech, oder mit individuellen Brennstoffpreßkörpern oder Körpern, die so portioniert sind, daß sie dort hineinpassen. Ein Verfahren zur Herstellung von Kernbrennkörpern dieser allgemeinen Art wird in der US-PS 3 558 750 beschrieben, bei dem die Formhohlräume mit beschichteten Teilchen aus Kernbrennstoff gefüllt werden und dann eine Formmischung aus kohlenstoffhaltigem Bindemittelmaterial unter Druck in den Formhohlraum injiziert wird. Die Formmischung kann ein geeignetes organisches polymeres Harz, z.B. ein Phenolformaldehydharz, zusammen mit einem Füllstoff wie Graphit oder Holzkohlepulver enthalten.

Es wird als wichtig angesehen, daß die Brennkörper, die in diesen Brennelementen verwendet werden, eine gute Retention der Spaltprodukte innerhalb der beschichteten Teilchen und einen guten Wärmeübergang der Spaltungswärme nach außen zu dem Kühlmittelstrom ermöglichen, der im Wärmeaustausch damit geleitet wird. Man versucht ständig, die Eigenschaften dieser Brennstoffelemente zu verbessern.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Formmischung für die Herstellung von kohlenstoffhaltigen Brennkörpern zu schaffen, die teilchenförmiges Kernbrennmaterial enthalten. Erfindungsgemäß soll ein Verfahren zur Herstellung von Kernbrennstoffelementen geschaffen werden, die eine Vielzahl von Kernbrennstoffkörpern, angebracht in Kammern, enthalten und die eine gute Wärme-

Übertragung und Retention der Spaltprodukte zeigen. Erfindungsgemäß soll eine Formmischung geschaffen werden für die Bildung mit beschichteten Kernbrennteilchen von grünen Kernbrennkörpern, die in situ in Kernbrennelementenkammern gebrannt werden können, um ein Brennstoffelement mit verbesserten Betriebseigenschaften herzustellen. Es soll ein Verfahren für die Verformung von grünen Brennstoffkörpern geschaffen werden, die beschichtete Kernbrennstoffteilchen enthalten, wobei die grünen Körper ausgezeichnet für das Brennen in situ innerhalb einer Brennstoffelementkammer geeignet sind, um kohlenstoffhaltige Kernbrennstoffkörper mit verbesserter Reaktorleistung zu schaffen.

Es wurde gefunden, daß eine Formmischung hergestellt werden kann, die, wenn sie mit beschichteten Kernbrennstoffteilchen vermischt bzw. kombiniert wird, verwendet werden kann, um Brennstoffkörper herzustellen, die besonders für die Verwendung in Hochtemperatur-Kernreaktoren geeignet sind. Zusätzlich zu den üblichen Bestandteilen wie Pech und teilchenförmigem Kohlenstoffmaterial wie Graphitmehl wird ein koks-reduzierender Zusatzstoff verwendet, der bei der letzten Zersetzung und Carbonisierung davon und des Pechs einen Rückstand von nicht mehr als ungefähr 25 Gew.% zurückläßt, bezogen auf das Gewicht des ursprünglich verformten Materials minus der Brennstoffteilchen und des teilchenförmigen Kohlenstoffs.

Der koks-reduzierende Zusatzstoff wird unter drei Klassen von organischen Materialien ausgewählt. Die erste Klasse von Materialien umfaßt Polystyrol und Styrol-Butadien-Copolymere mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 500 1 000 000, und diese Klasse ist bevorzugt, da sie nicht nur eine unabhängige Kontrolle der Koksausbeute ermöglicht, sondern da es ebenfalls möglich ist, innerhalb eines großen Temperaturbereichs eine gleichbleibende Viskosität einzu-

stellen. Geeignete Styrol-Butadien-Copolymere enthalten die Monomeren in einem Molverhältnis zwischen 10:1 und 1:1. Die zweite Klasse enthält aromatische Verbindungen (bevorzugt Kohlenwasserstoffe) mit einem Molekulargewicht zwischen 75 und 300. Beispiele solcher Verbindungen umfassen Campher, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Dimethylterephthalat. Eine Mischung aus mehr als einer dieser Verbindungen kann verwendet werden. Die dritte Klasse von Materialien umfaßt gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 5000 und 1 000 000, und Beispiele umfassen Polyäthylen und Polypropylen und Mischungen davon.

Gegenstand der Erfindung ist eine verbesserte Formmischung für die Zugabe zu Kernbrennstoffteilchen für die Herstellung von Kernbrennelementen, wobei die Mischung teilchenförmige Kohle und Pech umfaßt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein koks-reduzierender Zusatzstoff eingearbeitet wird, der wirksam ist, um die Endkoksausbeute in dem entstehenden Brennkörper zu vermindern, wobei der Zusatzstoff ausgewählt wird aus der Gruppe, die enthält (1) Polystyrol und Styrol-Butadien-Copolymere mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 500 und 1 000 000, (2) aromatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 75 und 300, und (3) gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 5000 und 1 000 000.

Die Erfindung ist besonders vorteilhaft für Kernbrennteilchen mit Außenüberzügen aus pyrolytischer Kohle oder ähnlichen Materialien. Die Erfindung ist besonders geeignet zum Formen von grünen Brennstangen oder -stäben, die, nachdem sie aus ihren Formen entnommen wurden, in situ innerhalb der Brennkammer eines Brennelements aus feuerfestem Material gebrannt werden. Es ist wünschenswert, daß nur ein schmaler Spalt zwischen dem Brennstab und der Innenoberfläche der Brennkammer vorhanden ist, so daß die Brenntem-

peratur so niedrig wie möglich gehalten wird und der Wärmeübergang von dem Brennstoff nach außen zu dem Kühlstrom maximal ist, wobei der Strom entweder durch die Kühlmittelgänge in dem Brennelementblock oder unmittelbar außen an der Außenoberfläche des Blocks fließt. Je enger die äußeren Brennstabdimensionen sich den inneren Dimensionen der Brennkammer nähern, umso größer ist die Neigung, daß eine lokalisierte Verbindung dazwischen auftritt, und es ist unerwünscht, irgendeine Verbindung zwischen dem Brennstoffstab und der Innenwand der Brennelementkammer zu haben. Durch Verminderung der Koksausbeute in dem gebrannten Brennstoffstab durch Einarbeitung in die Formmasse eines Trennmittels wird die Gefahr, daß eine solche Verbindung während des Brennens auftritt, wesentlich vermindert.

Geeignete Trennmittel sind Alkohole (gesättigte oder ungesättigte) mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 30, Fettsäuren (gesättigte oder ungesättigte) mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 30, primäre Amine (gesättigte oder ungesättigte) mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 30 und gesättigte Kohlenwasserstoffe, die sich von Petroleum ableiten und ein Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 350 bis ungefähr 1400 besitzen. Wenn als Trennmittel ein Amin verwendet wird, besitzt es bevorzugt 12 bis 26 Kohlenstoffatome. Noch bevorzugter enthalten die Alkohole, Fettsäuren und Amine 12 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Trennmittel umfassen 1-Octadecanol, 1-Hexadecanol, Ölsäure, Stearinsäure, 1-Octadecylamin und Vaseline bzw. Paraffinöl und Mischungen davon.

Vielleicht am wichtigsten ist das Betriebsverhalten des gebrannten Brennkörpers während der Bestrahlung. Die verminderte Koksausbeute ergibt eine wesentlich schwächere Verbindung zwischen den Brennstoffteilchenüberzügen und der Matrix, und dadurch wird die Erzeugung von Spannung und eine potentielle Rißbildung der Brennteilchenüberzüge ver-

mieden, wenn die mögliche Schrumpfung des Matrixmaterials unter Bestrahlung auftritt.

Spezifischer sind Brennelemente von Hauptwichtigkeit solche, bei denen eine Myriade von kleinen Teilchen verwendet wird, wovon jedes seinen eigenen Spaltungsprodukt zurückhaltenden Außenüberzug enthält, wie es heute gut bekannt ist. Beschichtete Brennteilchen irgendeiner geeigneten Größe können verwendet werden, bevorzugt werden jedoch Brennteilchen im Bereich von 250 bis 1000 Mikron im allgemeinen verwendet. Der Brennteilchenüberzug kann aus einer Reihe von einzelnen Überzügen aus pyrolytischer Kohle und feuerfesten Carbiden wie Siliciumcarbid und Zirkoncarbid hergestellt sein, wobei die Gesamtheit davon als kleines Druckgefäß wirkt und die angesammelten gasförmigen Spaltprodukte enthält, die während der Kernspaltungsreaktionen erzeugt werden, die während der Brennstoffgebrauchsdauer auftreten.

Die teilchenförmige Kohle, die verwendet wird, kann Aktivkohle oder Holzkohle oder Ruß sein, bevorzugt wird jedoch Graphitmehl verwendet. Im allgemeinen wird der teilchenförmige Kohlenstoff zwischen 20 und 50% der Formmischung ausmachen, und üblicherweise wird die Größe kleiner als 45μ sein. Im allgemeinen wird Graphitmehl mit einer Größe unter 40μ verwendet.

Das verwendete Pech kann irgendeines der Restprodukte sein, die man bei der destruktiven Destillation von Kohle, Erdöl und Holz erhält. Im allgemeinen wird ein Pech verwendet, welches einen Erweichungspunkt unter 149°C (300°F) und eine Viskosität zwischen 100 und 1000 P bei 175°C besitzt, bestimmt mit einem Instron-Kapillarrheometer bei einer Scherrate von 100 sec^{-1} . Im allgemeinen wird das Pech 20 bis 75 Gew.% der Formmischung und bevorzugt 30 bis 50% ausmachen.

Im allgemeinen werden 2 bis 30 Gew.% (bevorzugt 5 bis 10 Gew.%) eines Trennmittels verwendet, und dadurch wird die Entfernung des grünen Körpers aus der Form, in der er gebildet wird, erleichtert und dadurch wird weiterhin die Neigung des Brennstabs, an dem Inneren der Brennkammer während des Brennens zu haften, stark vermindert.

Wie zuvor angegeben, soll der grüne Brennstoff oder -körper in situ innerhalb des porösen Blocks aus feuerfestem Material gebrannt werden. Im allgemeinen kann der Block aus irgendeinem geeigneten feuerfesten Material hergestellt sein, das seine Strukturfestigkeit und Dimensionsstabilität bei den in Frage kommenden Hochtemperaturbetriebsbedingungen eines Kernreaktors beibehält, d.h. daß es eine gute thermische Leitfähigkeit und gute Neutronenmoderierungseigenschaften und einen niedrigen Neutronenauffangquerschnitt besitzt. Bevorzugt wird dichter Graphit verwendet. Im Handel erhältlicher künstlicher Graphit mit einer Dichte zwischen ungefähr $1,7 \text{ g/cm}^3$ und $1,9 \text{ g/cm}^3$ ist für die Brennelementherstellung geeignet, bei der eine in situ-Carbonisierung der grünen Brennstäbe erfolgt.

Die Kombination von Pech plus koks-reduzierendem Zusatzstoff ist für die Formmischung wichtig. Pech verleiht den grünen Brennstoffstäben und -stiften die erforderliche Bindungsfestigkeit und Dimensionsstabilität. Es wurde jedoch gefunden, daß, wenn Pech allein verwendet wird, oft die Gefahr besteht, daß eine zu starke Bindung zwischen den einzelnen Brennstoffteilchenüberzügen und der Matrix gebildet wird. Eine solche starke Bindung kann in den Brennstoffteilchenüberzügen eine unerwünschte Spannung erzeugen, bedingt durch das Schrumpfen der Matrix, das während der Bestrahlung in dem Kern eines Kernreaktors auftritt. Die Verwendung eines koks-reduzierenden Zusatzstoffs besitzt die Wirkung, daß die Bindung zwischen den Brennstoffteilchenüberzügen und der Matrix geschwächt wird, so daß, wenn eine Bestrahlungs-

schrumpfung der Matrix auftritt, Spannungen mit ähnlicher Größe in den Brennstoffteilchenüberzügen nicht gebildet werden. Stattdessen findet ein Brechen der Bindung zwischen der Matrix und dem Überzug statt.

Die Verwendung eines koks-reduzierenden Zusatzstoffes besitzt weiterhin die Wirkung, daß die Bildung eines reproduzierbaren und sehr kleinen Spalts zwischen dem Brennstoffstab und der Wand des Brennstofflochs während des in situ-Brennens sichergestellt ist. Die Natur des Pechs ist so, daß eine gewisse Quellung während des ersten Brennens der grünen Brennstoffstäbe stattfindet, wobei Brennstoffkörper gebildet werden, und anschließend findet eine Schrumpfung weg von dem Brennstofflochwänden statt, wenn höhere Temperaturen erreicht werden. Ohne den Einschluß der koks-reduzierenden Zusatzstoffe würde der Endspalt zwischen der Außenoberfläche des Brennstoffstiftes und der Innenwand der Brennstoffkammer ungefähr 75% des Anfangsspalts zwischen dem grünen Brennstoffstift und der Kammerwand betragen. Es wurde jedoch gefunden, daß durch den Einschluß eines koks-reduzierenden Zusatzstoffes eine Schrumpfung in reproduzierbarem Wert auftritt, die geringer ist als sie in Abwesenheit davon auftreten würde, und als Folge davon beträgt der Endspalt zwischen der Außenoberfläche des Brennstabs und der Innenoberfläche der Brennstoffkammerwand so wenig wie 25% des Spaltes zwischen dem grünen Brennstoffstab und der Kammerwand.

Durch die Verwendung des koks-reduzierenden Zusatzstoffes kann man den Endspalt auf einen gleichbleibenden Wert einengen, ohne daß man eine unerwünschte Bindung zwischen dem Brennstoffstab und der Kammerwand bildet. Um diese wünschenswerte Wirkung zu erreichen, wird der koks-reduzierende Zusatzstoff bevorzugt in der Formmischung in einer Menge zwischen 5 und 50 Gew.% verwendet. Wegen der gegenseitigen Beziehung zwischen dem Pecheinfluß und dem Einfluß des koks-reduzierenden Zusatzstoffes wird der koks-reduzierende Zusatz-

stoff bevorzugt in einer Menge zwischen 8 und 200 Gew.%, bezogen auf das Pech in der Mischung, verwendet.

Im allgemeinen wird die Form mit beschichteten Brennstoffteilchen gefüllt werden und dann wird die Formmischung darein injiziert werden. In diesem Fall besitzt die Viskosität der Formmischung größere Bedeutung und die Kontrolle, die man bei der Verwendung von Polystyrol oder einem Styrol-Butadien-Copolymer erhält, stellt einen wesentlichen Vorteil dar. Alternativ kann die Formmischung zuvor hergestellt und auf geeignete Weise granuliert werden und dann kann eine Beimischung aus den beschichteten Brennstoffteilchen mit der Formmischung hergestellt werden, um die Formmasse herzustellen. In beiden Fällen wird die Formmischung auf eine geeignete Temperatur erwärmt, so daß sie fluid wird, wobei diese Temperatur im allgemeinen durch die Eigenschaften des Pechs, das verwendet wird, bestimmt wird. Im allgemeinen wird die Formtemperatur im Bereich von ungefähr 100 bis 300°C liegen. Wird eine Beimischung verwendet, so wird sie in der Form unter geeignetem Druck komprimiert, so daß sichergestellt ist, daß die Formen alle voll sind. Die Formen sind im allgemeinen aus einem geeigneten, stark metallischen Material wie rostfreiem Stahl hergestellt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

B e i s p i e l 1

Ein 600 g-Ansatz aus einer Formmischung wird aus Kohlen-
teerpech (Ashland Oil No. A240), 45 Gew.%; Graphitmehl,
30 Gew.%; Octadecanol als Trennmittel, 5 Gew.%; und Campher
als Koks-Reduktionsmittel, 20 Gew.%, hergestellt. Das
Graphitmehl besitzt eine Teilchengröße zwischen 0,4 und
40 Mikron. Die Mischung wird 30 Minuten in einer Sigma-
Schaufelmischvorrichtung bei einer Temperatur von 200°C und
einer Mischgeschwindigkeit von ungefähr 100 U/min vermischt.

Nach dem Mischen wird der Ansatz abgekühlt und dann gemahlen und klassifiziert, so daß man Teilchen zwischen 4,7 und 0,7 mm erhält. Formen, die aus rostfreiem Stahl hergestellt sind und Höhlen mit einer richtigen zylindrischen Form und einem Durchmesser von 1,57 cm (0,620 inch) besitzen, werden mit Teilchen aus Kernbrennstoff gefüllt. Die Kernbrennstoffteilchen enthalten Körner aus Uran-Thoriumcarbid, beschichtet mit einer ersten Schicht aus poröser, schwammartiger pyrolytischer Kohle und einer Außenschicht aus dichter, isotropischer pyrolytischer Kohle. Die beschichteten Brennstoffteilchen besitzen Größen im Bereich von 1150 bis 350 Mikron.

Jede der Formen wird dann mit 20 g beschichteten Kernbrennstoffteilchen in einer Tiefe von ungefähr 6,35 cm (2 1/2 inches) gefüllt. Die mit Graphit gefüllte Formmischung wird auf eine Temperatur zwischen 175 und 200°C erwärmt, um das Pech flüssig zu machen, und in die mit Teilchen gefüllten Formhöhlräume unter Verwendung eines Drucks von 84 kg/cm² (1200 psi) injiziert. Nach Beendigung der Injektion werden die Formen auf Zimmertemperatur gekühlt, um das Matrixmaterial zu verfestigen, und die grünen Stäbe werden dann aus der Form herausgedrückt.

Graphitzylinder mit einem Außendurchmesser von 2,22 cm (0,875 inch), einem Mittelloch mit einem Durchmesser von 1,59 cm (0,625 inch) und einer Länge von 76,2 cm (30 inches) werden hergestellt. Jeder Zylinder wird mit zwölf der 6,35 cm (2 1/2 inches) langen grünen Brennstoffstäbe gefüllt und der Graphitzylinder wird dann gebrannt, bis eine Temperatur von ungefähr 1800°C erreicht wird, während einer Zeit, die ausreicht, um das Pech, das Koks-Reduziermittel und das Trennmittel zu carbonisieren. Nach dem Kühlen zeigen Versuche, daß die grünen Brennstoffstäbe vollständig carbonisiert sind. Der durchschnittliche Spalt zwischen den grünen Stäben beträgt die Hälfte der Entfernung zwischen dem Außen-

durchmesser der Brennstoffkörper (1,57 cm = 0,620 in.) und dem Innendurchmesser der Brennstoffkammer (1,59 cm = 0,625 in.), d.h. ursprünglich 0,0635 cm (0,0025 in.). Nach dem Brennen ändert sich der Spalt zu ungefähr 0,0318 cm (0,00125 in.). Ein Wiegen und eine Prüfung der carbonisierten Brennstoffkörper zeigt, daß unter der Voraussetzung, daß das Gewicht im Hinblick auf die beschichteten Kernbrennstoffteilchen oder das Graphitpulver unverändert bleibt, der Teil, der ursprünglich als Pech, Koks-Reduziermittel und Trennmittel vorlag, zu ungefähr 23 Gew.% des Anfangsgewichts dieser drei Materialien ausmacht.

Eine Bestrahlung bei simulierten Reaktorbedingungen zeigt, daß die Brennstoffelemente, die auf diese Weise hergestellt wurden, ausgezeichnet arbeiten. Dementsprechend sind diese Brennstoffelemente für mit Gas gekühlte Hochtemperatur-Kernreaktoren sehr gut geeignet.

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man 20 Gew.% Naphthalin anstelle von Campher verwendet. Nach der Carbonisierung beträgt der Spalt ungefähr 25 bis 50% des grünen Spalts und die Koksausbeute beträgt ungefähr 25%, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht des Pechs, plus Octadecanol plus Naphthalin. Solche Brennelemente sind für Hochtemperatur-Reaktorvorgänge besonders gut geeignet.

Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man 20 Gew.% Anthracen anstelle von Campher verwendet. Nach dem Brennen wird der Spalt gemessen und man stellt fest, daß er zwischen 25 und 50% des grünen Spaltes beträgt. Der entstehende Koksrückstand entspricht ungefähr 20 Gew.% der Menge an Pech, plus Anthracen, plus Octadecanol in der ursprünglichen Formmischung. Solche Brennelemente sind ebenfalls für Hochtemperatur-Reaktorvorgänge sehr gut geeignet.

Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man 20 Gew.% Phenanthren anstelle von Campher verwendet. Bei dem Brennen stellt man fest, daß der Spalt zwischen ungefähr 25 und 50% des grünen Spaltes beträgt. Der Koksrückstand macht ungefähr 22% des ursprünglichen Gewicht des Pechs, plus Trennmittel, plus Phenanthren aus. Solche Brennelemente sind für die Verwendung in gasgekühlten Hochtemperatur-Kernreaktoren sehr annehmbar.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man 20 Gew.% Dimethylterephthalat anstelle von Campher verwendet. Nach dem Brennen mißt der Spalt zwischen 25 und 50% des grünen Spaltes. Der Koksrückstand entspricht ungefähr 25% des ursprünglichen Gewichts des Pechs, plus Trennmittel, plus Koksreduktionsmittel. Solche Brennelemente sind für die Verwendung in einem gasgekühlten Hochtemperatur-Kernreaktor sehr annehmbar.

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß 10 Gew.% Octadecanol verwendet werden und 15 Gew.% Polystyrol (Sinclair-Koppers Dylark) anstelle von Campher eingesetzt werden. Das Polystyrol wird in granularer Form zugegeben und wird bei der Mischtemperatur von 200°C thermoplastisch und ist damit dispergiert. Nach der in situ-Carbonisierung der grünen Brennstoffstäbe beträgt der Spalt zwischen 25 und 50% des grünen Spaltes, und der Koksrückstand beträgt ungefähr 21% an Pech, Octadecanol und Polystyrol. Solche Brennstoffelemente sind ausgezeichnet für gasgekühlte Hochtemperatur-Kernreaktoren geeignet.

Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Pech in einer Menge von 32 Gew.%, Octadecanol in einer Menge von 10 Gew.% und Graphitmehl in einer Menge von 38 Gew.% verwendet werden. Anstelle von Campher wird Polyäthylen (DuPont Alathon 1560) in granularer Form verwendet. Nach der Carbonisierung beträgt der Spalt zwischen 25 und 50% des grünen Spaltes, und der Koksrückstand mißt ungefähr 14% des ursprünglichen Gewichts des Pechs, plus Octadecanol, plus Polyäthylen. Solche Kernbrennstoffelemente sind sehr geeignet für gasgekühlte Hochtemperatur-Kernreaktoren.

Beispiel 8

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man 37 Gew.% Pech, 10 Gew.% Octadecanol und 38 Gew.% Graphitmehl verwendete. Anstelle von Campher werden 15 Gew.% Polypropylen (Hercules Pro-Fax 6523) in granularer Form verwendet. Nach der Carbonisierung beträgt der Radialspalt zwischen 25 und 50% des grünen Spaltes. Der Koksrückstand beträgt ungefähr 17 Gew.% des Anfangsgewichts des Pechs, plus Octadecanol, plus Polypropylen. Solche Brennelemente sind für die Verwendung in gasgekühlten Hochtemperatur-Kernreaktoren sehr geeignet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verbesserte Formmischung für die Zugabe zu Kernbrennstoffteilchen für die Herstellung von Kernbrennstoffelementen, wobei die Mischung teilchenförmige Kohle und Pech enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man einen koks-reduzierenden Zusatzstoff einarbeitet, der die letzte Koksausbeute in dem entstehenden Brennstoffkörper vermindert, wobei der Zusatzstoff ausgewählt wird aus der Gruppe, die enthält
- (1) Polystyrol und Styrol-Butadien-Copolymere mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 500 und 1 000 000,
 - (2) aromatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 75 und 300 und
 - (3) gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 5000 und 1 000 000.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der koks-reduzierende Zusatzstoff ein Styrol-Butadien-Copolymer ist, das die Monomeren in einem Moleverhältnis zwischen 10:1 und 1:1 enthält.
3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der koks-reduzierende Zusatzstoff eine aromatische Verbindung ist mit einem Molekulargewicht zwischen 75 und 300 und ausgewählt wird unter Campher, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Dimethylterephthalat und Mischungen davon.
4. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das koks-reduzierende Mittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit einem Molekulargewicht zwischen 75 und 300 ist.
5. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das koks-reduzierende Mittel ein gesättigtes Kohlen-

wasserstoffpolymer mit einem Molekulargewicht zwischen ungefähr 5000 und 1 000 000 ist und ausgewählt wird unter Polyäthylen, Polypropylen und Mischungen davon.

6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das koks-reduzierende Mittel in einer Menge von 5 bis 50 Gew.% vorhanden ist.

7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige Kohle Graphitmehl ist.

8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige Kohle in einer Menge von 20 bis 50 Gew.% vorhanden ist.

9. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Pech einen Erweichungspunkt unter 149°C (300°F) und eine Viskosität zwischen 100 und 1000 P bei 175°C besitzt, bestimmt mit einem Instron-Kapillarrheometer bei einer Scherrate von 100 sec^{-1} .

10. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Pech in einer Menge von 20 bis 75 Gew.% vorhanden ist.

11. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Pech in einer Menge von 30 bis 50 Gew.% vorhanden ist.

12. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der koks-reduzierende Zusatzstoff in einer Menge von 8 bis 200%, berechnet auf das Gewicht des Pechs in der Mischung, vorhanden ist.

13. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Trennmittel enthält.

14. Mischung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, die enthält: Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 30, Fettsäuren mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 30, primäre Amine mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 30 und gesättigte Kohlenwasserstoffe, die sich von Erdöl ableiten, mit einem Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 350 bis ungefähr 1400.

15. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel ein primäres Amin mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 26 ist.

16. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel ein Alkohol mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 20, eine Fettsäure mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 20 oder ein primäres Amin mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 12 bis 20 ist.

17. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, die enthält: 1-Octadecanol, 1-Hexadecanol, Ölsäure, Stearinsäure, 1-Octadecylamin, Vaseline bzw. Paraffinöl und Mischungen davon.

18. Mischung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel in einer Menge von 2 bis 30 Gew.% vorhanden ist.

19. Mischung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel in einer Menge von 5 bis 10 Gew.% vorhanden ist.

20. Verfahren zur Herstellung eines Kernbrennstoffelements, dadurch gekennzeichnet, daß man teilchenförmiges Kernbrennstoffmaterial mit einer verbesserten Formmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 entweder in geschmolzenem oder in fester, teilchenförmiger Form vermischt, einen grünen Brennstoffkörper aus der Mischung der Materialien unter Druck formt, den geformten grünen Brennstoffkörper in einen komplementären Hohlraum innerhalb eines porösen Körpers einsteckt, der so gestaltet ist, daß er als Kernbrennstoffelement dient, und den geformten grünen Körper in situ in dem Brennstoffelement erwärmt, um das Pech und die Zusatzstoffe zu zersetzen, wobei ein relativ engpassender Brennstoffkörper in der Aushöhlung verbleibt und wobei der Brennstoffkörper Kernbrennstoffteilchen in einer Koksmatrix enthält, wobei der Koks in einer Menge von nicht mehr als 25 Gew.-%, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht des Pechs plus Zusatzstoffe, vorhanden ist.

21. Kernbrennstoffelement, hergestellt nach dem Verfahren von Anspruch 20.