

51

Int. Cl. 2:

G 21 C 3/28

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



11

Patentschrift **26 05 975**

21

Aktenzeichen: P 26 05 975.6-33

22

Anmeldetag: 14. 2. 76

43

Offenlegungstag: —

44

Bekanntmachungstag: 18. 8. 77

45

Ausgabetag: 24. 5. 78

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Blockbrennelementen für Hochtemperaturreaktoren

73

Patentiert für: HOBEG Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH, 6450 Hanau

72

Erfinder: Hrovat, Milan, Dipl.-Ing. Dr., 6451 Rodenbach; Rachor, Lothar, 6450 Hanau

55

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

DE 26 05 975 C 2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Blockbrennelementen für gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren durch Warmpressen eines granulierten Preßpulvers, bestehend aus einer Mischung von Naturgraphit, Kunstgraphit und Binderharz zusammen mit beschichteten Brenn- und Brutstoffteilchen, unter Verwendung von Stearinsäure als Gleitmittel, wobei die äußere Sechskantform und die Kühlgaskanäle durch Pressen hergestellt werden, sowie anschließende Wärmebehandlung des Preßlings, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gleitmittel eine Kohlenwasserstoffverbindung zugesetzt wird, deren Dampfdruck von sehr niedrigen Werten bei Raumtemperatur auf etwa 760 Torr bei Preßtemperatur ansteigt und die sich beim Pressen unter mäßigem Druck wieder verflüssigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoffverbindung aliphatische Alkohole in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-% verwendet werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoffverbindung Hexanol oder Octanol verwendet wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Granulieren eine Mischung von geschmolzener Stearinsäure, Kohlenwasserstoffverbindung und 2 bis 10 Gew.-% des insgesamt erforderlichen Preßpulvers hergestellt wird, die nach dem Erkalten gemahlen und in Pulverform mit dem restlichen Preßpulver homogenisiert wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Brennelementen mit einer Brenn- und Brutstoffladung unterhalb eines Maximalwertes das zur Stearinsäure und der Kohlenwasserstoffverbindung zugesetzte Preßpulver ganz oder teilweise durch ein Pulver gleicher Zusammensetzung ersetzt wird, das zuvor durch Erhitzen auf 800°C unter Luftabschluß verkocht wurde.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blockbrennelementen für gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren durch Warmpressen eines granulierten Preßpulvers, bestehend aus einer Mischung von Naturgraphit, Kunstgraphit und Binderharz zusammen mit beschichteten Brenn- und Brutstoffteilchen, unter Verwendung von Stearinsäure als Gleitmittel, wobei die äußere Sechskantform und die Kühlgaskanäle durch Pressen hergestellt werden, sowie anschließende Wärmebehandlung des Preßlings.

Das gepreßte Blockbrennelement für Hochtemperaturreaktoren, auch kurz Monolith genannt, ist ein 700 bis 1000 mm hohes Sechskantprisma mit einer Schlüsselweite von beispielsweise 360 mm und einem Gewicht von beispielsweise etwa 150 kg. Der Monolith besteht aus einer einheitlichen feinkristallinen Graphitmatrix hoher Wärmeleitfähigkeit. In achsenparallelen Zonen dieser Matrix ist Brenn- und Brutstoff in Form von beschichteten Teilchen eingebettet. Dazwischen sind Kühlgaskanäle angeordnet. Je nach Brennelementausführung beträgt die Anzahl der Brennstoffzonen üblicherweise 138 bis 216 und die entsprechende Zahl der

Kühlgaskanäle 72 bis 108. Im Gegensatz zu einem gebohrten Block und mechanisch bearbeiteten Graphitbrennelementen mit lose eingefüllten Brennstoffeinsätzen, gehen die Brennstoffzonen des Monolithen spaltfrei in die materialgleiche Elementstruktur des Blockes über und bilden mit ihr zusammen eine tragende Blockeinheit mit gutem Wärmeübergang. Damit wird bei relativ niedriger Brennstofftemperatur eine hohe Kühlgastemperatur erreicht. Das Brennelement ist demzufolge wegen seiner geringen Spaltproduktfreisetzung nicht nur für Reaktoren zur Stromerzeugung in Zweikreisanlagen, sondern auch für Einkreisanlagen mit Heliumturbine und insbesondere für Prozeßwärmereaktoren geeignet. Zugleich erfüllt es die Anforderungen an ein Brennelement mit erhöhtem Schwermetallgehalt für einen Hochtemperaturreaktor-Hochkonverter, da sich die Brennstoffzonen gegenüber denen im gebohrten Block vergrößern lassen, ohne dabei die Blockstruktur zu schwächen. (Weitere Vorteile des Monolithen sind in der deutschen Patentschrift 19 02 994 beschrieben.)

Der Monolith wird im allgemeinen aus einem binderharzhaltigen granulierten Graphitpulver und beschichteten Brenn- und/oder Brutstoffteilchen durch Pressen hergestellt. Als Binderharze eignen sich Polykondensationsprodukte mit möglichst hohem Erweichungspunkt, wie z. B. Polyester und Epoxyharze, vorzugsweise jedoch Phenol-Formaldehydharze vom Novolak-Typ. Als Graphitpulver kann sowohl Naturgraphit als auch Kunstgraphit bzw. eine Mischung der beiden Pulverarten verwendet werden. Das Herstellungsprinzip ist in den deutschen Patentschriften 21 04 431 und 22 34 587 beschrieben.

An die Blockbrennelemente wird eine Reihe von Anforderungen gestellt. Die äußeren Abmessungen des Sechskantprismas sowie die Durchmesser und die Positionen der Vielzahl durch Pressen hergestellten Kühlgaskanäle und Brennstoffzonen dürfen nur um einige Zehntelmillimeter untereinander und zur Blocklängsachse von den Sollwerten abweichen. Da die Beschichtung der Brenn- und Brutstoffteilchen bei der Brennelementherstellung unbeschädigt bleiben muß, ist auch der Preßdruck begrenzt.

Trotz dieser Begrenzung des Preßdruckes muß die Blockmatrix hohe geometrische Dichte, gute Festigkeitseigenschaften, hohe Wärmeleitfähigkeit, einen möglichst geringen Elastizitätsmodul, einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine gute kristalline Ordnung besitzen. Außerdem darf sie keine nachteiligen Eigenschaftsgradienten weder in axialer noch in radialer Blockrichtung aufweisen. Alle diese Eigenschaften müssen aufeinander so abgestimmt sein, daß die Summe der auftretenden Spannungen im Brennelement, bestehend aus primären Spannungen (bedingt durch die Handhabung beim Beladen des Reaktors), thermischen Spannungen und strahlungsinduzierten Spannungen während der gesamten Verweilzeit im Reaktor die mechanische Integrität des Blockes nicht gefährdet.

Der Reaktorbetrieb verlangt außerdem, daß Blöcke mit unterschiedlichen Brenn- und Brutstoffbeladungen hergestellt werden. Trotz unterschiedlicher Beladung, die das Schrumpfmaß bei der Wärmebehandlung stark beeinflußt, müssen die Brennelemente dimensionsgleich ausfallen.

Ferner wird von den Brennelementen eine glatte Kühlganaloberfläche gefordert, um den Druckabfall des Heliumgases und die erforderliche Gebläseleistung zur

Wärmeabführung möglichst gering zu halten.

Nach dem bisher bekannten Preßverfahren lassen sich keine völlig anforderungsgerechten Block-Brennelemente herstellen. Als nachteilig erwies sich die in einer lockeren Schüttung vor der der Pressung enthaltene Luft, die im Verlauf des Preßvorganges zur Blockmitte gedrängt und dort schließlich eingepreßt wurde. Die Rückfederung dieser komprimierten Luft führte in der Anfangsphase der anschließenden Verkokung zu einer Formänderung und einer Schwächung des Blockgefüges, das in dieser Phase bei relativ niedriger Festigkeit noch sehr impermeabel ist. Nach dem Verkoken zeigten die Blöcke daher unzulässige Eigenschaftsgradienten zur Mitte hin sowie eine tonnenförmige Ausbauchung von ca. 1 mm.

Die Auslegung der Brennelemente für einen Leistungsreaktor sieht zum Zwecke der Optimierung der Brennstoffausnutzung je nach der Blockposition und dem Einsatzzeitpunkt im Reaktorbetriebszeitraum unterschiedliche Schwermetall-Ladungen pro Brennelement vor. Die Schwermetallmengen pro Blockbrennelement für einen Reaktor unterscheiden sich sehr stark voneinander und liegen üblicherweise im Bereich zwischen einer Minimalbelastung von 3 kg und einer Maximalbelastung von 20 kg pro Block. Geht man davon aus, daß Uran und Thorium in Form von getrennt beschichteten Abbrand- und Brutpartikeln vorliegen, so entsprechen die obengenannten Schwermetallmengen einem Partikelgehalt von 5–32 kg. Da die beschichteten Teilchen im Gegensatz zur Graphitmatrix bei der Wärmebehandlung nicht schrumpfen, ist offensichtlich, daß nach der Verkokung die hochbeladenen Blöcke gegenüber den niedrigbeladenen Blöcken einen größeren Durchmesser aufweisen müssen. Die Messungen ergaben, daß im geforderten Bereich Dimensionsabweichungen des Blockdurchmessers bis zu etwa 2 mm auftraten. Um das zu kompensieren, wäre nach dem gegenwärtigen Stand der Technik für jede Schwermetallladung ein eigener Werkzeugsatz erforderlich geworden, was neben erheblichen Investitionskosten zusätzliche Betriebskosten beim Werkzeugwechsel als Folge hätte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die geschilderten technologischen Schwierigkeiten zu vermeiden und eine wirtschaftliche Fertigung von gradientenfreien Blockbrennelementen mit unterschiedlicher Ladung und sehr guter Maßhaltigkeit im gleichen Werkzeug, unabhängig von Brenn- und Brutstoffgehalt des Blockes, ohne Gefährdung der mechanischen Integrität der beschichteten Brenn- und Brutstoffteilchen zu ermöglichen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Gleitmittel eine Kohlenwasserstoffverbindung zugesetzt wird, deren Dampfdruck von sehr niedrigen Werten bei Raumtemperatur auf etwa 760 Torr bei Preßtemperatur ansteigt und die sich unter mäßigem Druck beim Pressen wieder verflüssigt.

Während des Aufheizens auf die Preßtemperatur wird die in der Stahlmatrix enthaltene Luft durch Dampfbildung des Kohlenwasserstoffzusatzes verdrängt und somit wird bei der anschließenden Verkokung die Druckbelastung des Blockes als Folge der Luftdehnung in seinem kritischen impermeablen Bereich verhindert. Das bei der Abkühlung wieder verflüssigte Verdrängungsmittel kann später bei erhöhter Temperatur, bei der die Graphitmatrix bereits beginnt, gasdurchlässig zu werden, verdampfen und drucklos entweichen, so daß keine Ausbauchungen und

sonstige Verformungen entstehen können.

Der Gehalt des Luftverdrängungsmittels richtet sich nach dem Poren- und Zwischenraumvolumen des vorgepreßten und mit Schwermetall beladenen Blockes. Vorteilhafterweise liegt dieser Gehalt im Bereich zwischen 0,2 bis 2 Gew.-%.

Zur Herstellung eines homogenen Preßpulvergemisches wird erfindungsgemäß die als Gleitmittel erforderliche Stearinsäure geschmolzen, eine Kohlenwasserstoffverbindung, beispielsweise Octanol, zugegeben, und ein Teil von etwa 2 bis 10 Gew.-% des zur Blockherstellung erforderlichen Graphitpreßpulvers in die Schmelze eingerührt und abgekühlt. Das nunmehr mahlfähige Gut wird gemahlen und in die restliche Preßpulvercharge trocken eingemischt.

Als Luftverdrängungsmittel kommen im allgemeinen aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Äther und Amine in Frage, sofern der Siedepunkt bei der Preßtemperatur liegt, der Dampfdruck bei Raumtemperatur sehr niedrig ist und die Löslichkeit für das Phenolharzbindemittel nur gering ist. Beispielsweise können verwendet werden: Nonan, Decan, Decalin, Cumol, Mesitylen, Amylalkohole, Hexanole, Heptanole, Octanole, Nonanole, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Kresole, Dibutylketon, Cyclohexanon, Mesityloxid, Dibutyläther und Toluidine. Besonders vorteilhaft sind aliphatische Alkohole, insbesondere die beiden Isomeren (1) und (2) von Hexanol und Octanol. Der Einsatz von Hexanol oder Octanol hängt von der gewählten Preßtemperatur und diese wiederum vom Erweichungspunkt und von der Viskosität des verwendeten Bindeharzes ab. Wird beim Pressen die Temperatur auf 135–140°C festgelegt, so ist Hexanol-(2) mit einem Siedepunkt von 139,9°C besonders gut geeignet. Bei erhöhter Preßtemperatur, die im Bereich zwischen 180–200°C liegt, ist Octanol-(2) mit einem Siedepunkt von 178,5°C oder Octanol-(1) mit einem Siedepunkt von 195,2°C vorzuziehen. Die beiden Alkohole Hexanol und Octanol und deren Isomere zeichnen sich durch relativ geringen Dampfdruck von weniger als 10 Torr bei Raumtemperatur aus.

Die Zugabe von Octanol als Luftverdrängungsmittel führt zu der angestrebten, über die gesamte Blocklänge gleichmäßigen Schrumpfung der Blockmatrix bei der Verkokung. Da die beschichteten Teilchen im Gegensatz zur Blockmatrix nicht schrumpfen, würden sich zwischen den mit unterschiedlichem Schwermetallgehalt beladenen Blöcken unterschiedliche Dimensionen ergeben, die die zulässigen Toleranzgrenzen überschreiten würden. Es hat sich nun gezeigt, daß man dies vermeiden und auch verhindern kann, daß für jede Belastung ein eigener Werkzeugsatz verwendet werden muß, wenn bei einer Beladung unterhalb der Maximalbelastung die Schrumpfung der Blockmatrix durch Verkoken eines geringen Anteils des zur Herstellung von Granulat verwendeten Preßpulvers verringert wird, ohne ihre physikalischen Eigenschaften erkennbar zu verändern. Erfindungsgemäß wird je nach Schwermetallladung im Block 1 bis 10 Gew.-% des Preßpulvers bei etwa 800°C unter Luftabschluß verkokt. Der zu dem Gemisch aus geschmolzener Stearinsäure und Octanol zugesetzte Preßpulveranteil wird ganz oder teilweise durch dieses verkokte Preßpulver ersetzt und aus dieser Mischung das Granulat hergestellt. Das thermisch vorbehandelte Preßpulver zeichnet sich gegenüber dem unbehandelten Pulver durch ein elastischeres Verhalten beim Pressen aus. Diese Pulvereigenschaften begünstigt eine Rückfederung der Blockmatrix und wirkt somit der

Schrumpfung entgegen. Damit konnten die Dimensionen der unterschiedlich beladenen Blöcke, deren Schwermetallgehalt über den geforderten Bereich hinaus zwischen 3 bis 25 kg lag, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,25$ mm hergestellt werden.

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

Beispiel 1

Herstellung von Blockbrennelementen mit einem Schwermetallgehalt von 18 kg/Block

Aus einem Gemisch von 64 Gew.-% Naturgraphitpulver, 16 Gew.-% graphitiertem Petrolkokspulver und 20 Gew.-% in Methanol gelöstem Phenol-Formaldehyd-Binderharz wurde durch Kneten, durch Trocknen und durch Mahlen auf eine Korngröße < 1 mm das Preßpulver hergestellt. Als Naturgraphitpulver diente ein nuklearreiner Naturgraphit mit einem Aschegehalt von 150 ppm, einem mittleren Korndurchmesser von $15 \mu\text{m}$ und hoher Kristallinität (Kristallitgröße $L_c = 1000 \text{ \AA}$), als graphitiertes Petrolkokspulver ein bei 3000°C graphitierter Nadelkoks mit extrem niedrigem Aschegehalt (Asche < 10 ppm), einem mittleren Korndurchmesser von $25 \mu\text{m}$ und einer Kristallitgröße L_c von 600 \AA .

Dem Preßpulver wurden 1 Gew.-% Stearinsäure (Gleitmittel) und 0,4 Gew.-% Octanol-(1) mit einer Dichte von $0,815 \text{ g/cm}^3$ (Verdrängungsmittel) beige-mischt. Zur Herstellung einer homogenen Mischung wurde die Stearinsäure geschmolzen, Octanol zugegeben und ein Teil bis zu 10 Gew.-% des verwendeten Preßpulvers in die Schmelze eingerührt und erkalten lassen. Das nunmehr mahlfähige Gut wurde nach Zerkleinerung auf eine Korngröße < 1 mm in die restliche Pulvercharge trocken eingemischt und daraus Granulat mit einer Körnung $0,314 < d < 3,14$ mm hergestellt.

Zunächst wurden 96 kg Granulat in einem Sechskant-gesenk bei Raumtemperatur zum brennstofffreien Blockgerüst mit einer relativ geringen Dichte von $1,2 \text{ g/cm}^3$ mit einem Preßdruck von 50 bar vorgepreßt. Das Gesenk enthielt 210 polierte Metallstäbe zur Formung von Kanälen (72 für die Kohlung und 138 zur Brennstoffaufnahme). Nach Entfernung der Formstäbe aus den Brennstoffpositionen wurde der Block mit einem homogenen Gemisch, bestehend aus 21 kg Preßpulvergranulat, 28 kg Brutpartikeln und 5 kg Abbrandpartikeln beladen. Die Methode zur Herstellung eines solchen homogenen Gemisches ist in der DT-OS 23 33 094 beschrieben. Der fertig beladene Block wurde mit dem Sechskantgesenk auf 180°C erwärmt und bei einem Druck von 120 bar auf eine Matrixdichte von $1,92 \text{ g/cm}^3$ gepreßt. Nach Abkühlen auf eine Oberflächentemperatur von 80°C wurde der Block aus dem Gesenk bei 90 bar ausgestoßen. In einer zweistufigen Wärmebehandlung wurde zunächst der Block auf 800°C erhitzt und dabei der Binder karbonisiert. Abschließend wurde der Block im Vakuum bei 10^{-3} Torr und einer max. Temperatur von 1950°C ausgeglüht.

Zum Vergleich wurde ein Blockbrennelement ohne Octanolzusatz unter Beibehaltung aller übrigen Herstellungsbedingungen gefertigt. Die folgende Tabelle 1 zeigt deutlich, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erheblich bessere Blockeigenschaften erzielt werden.

Tabelle 1

Eigenschaft	Mit Octanol	Ohne Octanol
Schlüsselweite (mm)		
oben	360,1	361,2
Mitte	360,2	362,8
unten	360,0	360,8
Dichte (g/cm^3)		
oben	1,76	1,70
Mitte	1,76	1,66
unten	1,78	1,72
Zugfestigkeit (kp/cm^2)		
radial	84	55
axial	63	42
Wärmeleitfähigkeit (W/cmK) bei 20°C		
radial	0,81	0,62
axial	0,55	0,39
Thermische Ausdehnung ($1/\text{K} \cdot 10^{-6}$) $20-500^\circ\text{C}$		
radial	2,4	2,6
axial	3,8	4,5

- Beispiel 2

Herstellung von Blockbrennelementen mit vorverkoktem Preßpulveranteil und geringer Schwermetallbeladung (3 kg/Block)

Unter Beibehaltung der Ausgangskomponenten und der Zusammensetzung wurde das Preßpulver analog dem Beispiel 1 hergestellt. 10 Gew.-% des Preßpulvers wurden bei 800°C verkocht und in die Schmelze, bestehend aus Stearinsäure und Octanol eingerührt. Alle übrigen Herstellungsschritte bleiben unverändert.

Zum Vergleich wurde ein zweites Blockbrennelement mit gleichem Schwermetallgehalt jedoch ohne Zugabe von verkoktem Preßpulveranteil hergestellt. Die Sollwerte für die Schlüsselweite betrug 360 mm.

Nach der Wärmebehandlung wurden an den Blöcken folgende Werte ermittelt:

Tabelle 2

	Mit verkoktem Anteil	Ohne verkokten Anteil
Schlüsselweite (mm)		
oben	360	358,3
Mitte	360,1	358,5
unten	359,9	358,2