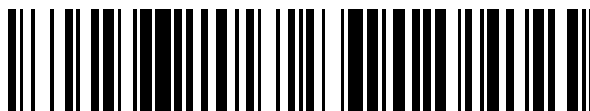


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 691**

51 Int. Cl.:

H01L 35/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2014 PCT/EP2014/067387**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2014 E 14752313 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 3050131**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la producción pulvimetalúrgica de elementos componentes termoelectrónicos**

30 Prioridad:
27.09.2013 DE 102013219541

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2018

73 Titular/es:
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**BUSSE, JENS;
HOCH, SASCHA;
KERN, MAGDALENA;
GIESSELER, MAREIKE;
SCHULTZ, THORSTEN;
STENNER, PATRIK;
MORTENSEN, PAW V. y
ENKESHAFI, ALI ASGHAR**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 668 691 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado para la producción pulvimetalúrgica de elementos componentes termoeléctricos

5 El invento se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento componente termoeléctrico o de por lo menos una pieza semiterminada del mismo, en el que en un sustrato esencialmente plano a base de un material de sustrato, que es aislante eléctrica y térmicamente, se introduce un gran número de ramales térmicos a base de un material activo que es activo termoeléctricamente, de tal manera que los ramales térmicos se extiendan a través del sustrato de un modo esencialmente perpendicular al plano del sustrato, y en el que el material activo se pone a
10 disposición en forma pulverulenta, se prensa para dar unas piezas en bruto y a continuación se sinteriza dentro del sustrato para dar unos ramales térmicos.

Un elemento componente termoeléctrico es un convertidor de energía, que convierte la energía térmica en energía eléctrica mediando aprovechamiento del efecto termoeléctrico descrito por Peltier y Seebeck. Puesto que el efecto termoeléctrico es reversible, cada elemento componente termoeléctrico se puede aprovechar también para la conversión de energía eléctrica en energía térmica: los denominados elementos de Peltier sirven para enfriar o respectivamente calentar objetos mediando recogida de potencia eléctrica. Los elementos de Peltier son considerados por lo tanto también como elementos componentes termoeléctricos en el sentido del invento. Unos elementos componentes termoeléctricos, que sirven para la transformación de energía térmica en energía eléctrica son designados frecuentemente como generadores termoeléctricos (TEG, acrónimo del alemán "thermoelektrische Generatoren").
15
20

Ejemplos de, e introducciones en, elementos componentes termoeléctricos se encuentran bajo las citas:

- 25 • Thermoelectrics Handbook - Macro to nano, D. M. Rowe (ed.), CRC - Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2006, ISBN 978-0-8493-2264-8
- Thermoelectrics Goes Automotive, D. Jansch (ed.), expert verlag GmbH, 2011, ISBN 978-3-8169-3064-8;
- Documento de patente japonesa JP2006032850A;
- Documento de patente europea EP0773592A2;
- 30 • Documento de patente de los EE.UU US6872879B1;
- Documento US20050112872A1;
- Documento JP2004265988A.

35 Unos elementos componentes termoeléctricos diseñados técnicamente comprenden por lo menos un termopar formado por dos ramales térmicos a base de un material activo termoeléctricamente y una envoltura que es eléctricamente aislante hacia el exterior, la cual sustenta y rodea al termopar.

Dentro del estado de la técnica se ha descrito un gran número de materiales activos termoeléctricamente. Para el empleo comercial se adecuan por ejemplo unas aleaciones de la clase de los telururos de bismuto semiconductores (en particular con unas proporciones adicionales de selenio y/o antimonio) a partir de las cuales se puede construir un termopar - dopado por una parte de manera conductora de tipo n, y dopado por otra parte de manera conductora de tipo p -.
40

Otras clases de sustancias activas termoeléctricamente son: unos materiales de semi Heusler, diversos siliciuros (en particular de magnesio e hierro), diversos telururos (de plomo, estaño, lantano, antimonio, plata) diversos antimoniuros (de zinc, cerio, hierro, iterbio, manganeso, cobalto, bismuto; parcialmente también designados como fases de Zintl), TAGs, germaniuros de silicio, clatratos (en particular sobre la base de germanio). Junto a estos materiales semiconductores, se pueden producir unos elementos componentes termoeléctricos también a partir de unas combinaciones de la mayoría de los metales habituales, tal como en el caso de p.ej. los elementos termoeléctricos usuales en el comercio, destinados a la medición de la temperatura, p.ej. Ni-CrNi. Sin embargo, los denominados índices de calidad que son conseguibles de esta manera (las "eficiencias" termoeléctricas) son manifiestamente más pequeños que en el caso de los mencionados materiales semiconductores.
45
50

Unos elementos componentes termoeléctricos convencionales se componen usualmente de unos paralelepípedos macizos a base de unos semiconductores activos termoeléctricamente así como de unas envolturas duras, en la mayoría de los casos de un material cerámico, que son eléctricamente aislantes. Siempre y cuando que se empleen unos paralelepípedos macizos, éstos se aserrarán a partir de unos lingotes macizos. Por lo demás, es conocido el hecho de tratar pulvimetalúrgicamente un material activo termoeléctricamente con el fin de obtener otra vez, en una
55

etapa de sinterización, unos bloques pobres en cavidades, que sean lo más densos que sea posible, a partir de los cuales se puedan aserrar a su vez, según sea necesario, unos ramales TE de forma paralelepípedica.

5 De acuerdo con este estado de la técnica, es conocido el hecho de prensar el material activo, que se presenta en forma pulverulenta, a través de una matriz perforada, de tal manera que resulten unas piezas en bruto en forma de
tabletas. La matriz es en el presente caso una herramienta sólida del dispositivo de formación de tabletas. Las
10 piezas en bruto termoeléctricas, prensadas a través de la matriz son luego sinterizadas, eventualmente se cortan a la medida deseada, se pulimentan y/o revisten, se disponen de una manera apropiada mediando toma de ayuda de retículos perforados, se unen eléctricamente unas con otras a través de puentes de soldadura, el retículo se retira
otra vez, se aplican unos puentes de contacto remanentes, y la pieza semiterminada del elemento componente
15 termoeléctrico, que se ha obtenido de esta manera, se completa finalmente por medio de dos placas de cubrición, en particular a base de unos materiales cerámicos, y eventualmente un cierre lateral (p.ej. mediante unas masas de hermetización de siliconas) para dar el módulo listo para su uso.

15 A partir del documento de solicitud de patente internacional WO2008061823A1 y del documento US 6 297441 B1 se conoce el hecho de producir una pieza semiterminada para un elemento componente termoeléctrico mediante el recurso de que en un sustrato poroso plano se introduce un material termoeléctrico en forma de un polvo. Los ramales térmicos del elemento componente producido se extienden perpendicularmente con respecto al plano del sustrato.

20 Un procedimiento del género mencionado al principio es conocido para los autores del invento a partir del documento de solicitud de patente alemana DE 102012205087A1, que no ha sido publicado hasta el momento de esta solicitud. El prensado del material activo que se ha puesto a disposición en forma pulverulenta, se efectúa dentro de los agujeros de una matriz perforada, que se convierte en una parte constituyente del elemento
25 componente termoeléctrico producido, es decir en el sustrato.

La desventaja de este procedimiento se ha de ver en el hecho de que esta matriz tiene que componerse necesariamente de un material aislante térmica y eléctricamente, puesto que permanece como un sustrato en el TEG. Al mismo tiempo, la matriz tiene que soportar unas altas cargas mecánicas durante el prensado de las piezas en bruto, lo que restringe la elección del material de sustrato que es aislante térmica y eléctricamente.

30 Partiendo de este estado de la técnica, el invento se basa en la misión de perfeccionar el procedimiento del género citado al principio de tal manera que se aumente la libertad para la elección del material de sustrato que es aislante térmica y eléctricamente.

35 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que el material activo pulverulento se prensa en un molde dispuesto fuera del sustrato para dar unas piezas en bruto, las piezas en bruto se introducen a presión desde el molde en unos agujeros previstos en el sustrato, y se sinterizan dentro de éstos para formar ramales térmicos, teniendo lugar el prensado del material activo pulverulento para dar las piezas en bruto y para la
40 introducción a presión de estas piezas en bruto en los agujeros del sustrato con ayuda de las mismas herramientas, y tratándose en el caso de las herramientas de por lo menos un par de estampas que son conducidas dentro del molde, atravesando una de ellas el agujero que está previsto en el sustrato para la respectiva pieza en bruto.

45 Por consiguiente, un objeto del invento es un procedimiento para la producción de un elemento componente termoeléctrico o por lo menos una pieza semiterminada del mismo, en el que dentro de un sustrato esencialmente plano a base de un material de sustrato que es aislante eléctrica y térmicamente, se introduce un gran número de ramales térmicos a base de un material activo termoeléctricamente de tal manera que los ramales térmicos se extiendan a través del sustrato en lo esencial perpendicularmente con respecto al plano del sustrato, y en el que
50 el material activo se pone a disposición en una forma pulverulenta, se prensa en un molde dispuesto fuera del sustrato para dar piezas en bruto, y a continuación se sinteriza dentro del sustrato para dar ramales térmicos, siendo prensado el material activo pulverulento para formar piezas en bruto, y en el que las piezas en bruto se introducen a presión desde el molde en unos agujeros previstos en el sustrato, y se sinterizan dentro de ellos para dar ramales térmicos.

55 El invento se basa en la idea de prensar el polvo ex situ, es decir en un molde separado que está situado fuera del sustrato, para dar unas piezas en bruto, y las piezas en bruto se introducen a presión en unos agujeros del sustrato previstos para ello.

60 En comparación con el prensado practicado in situ en el documento de solicitud de patente alemana DE102012205087A1, este modo de proceder tiene la decisiva ventaja de que el molde ya no tiene que desempeñar ninguna función dentro del posterior TEG, y por ello no se tiene que componer de un material aislante. Así, en el caso más sencillo, el molde puede ser de acero, el cual puede soportar sobresalientemente las fuerzas que se presentan al prensar las piezas en bruto. Al mismo tiempo, el sustrato se puede componer de un material aislante
65 térmica y eléctricamente, que tiene tan sólo una resistencia mecánica comparativamente pequeña, puesto que al introducir las piezas en bruto a presión en el sustrato resultan unas fuerzas manifiestamente más pequeñas que al

pensar el polvo. De esta manera, se amplía manifiestamente la libertad para la elección del material de sustrato óptimo para el modo de funcionamiento del elemento componente termoelectrónico.

5 El procedimiento conforme al invento no sólo ofrece ventajas en lo que respecta al producto que se ha de producir, sino que hace posibles también ciertas ventajas técnicas de procedimiento:

10 Las herramientas para el prensado son apropiadas no sólo para ejercer una presión sobre el material, sino también para mover el material. El procedimiento de producción se vuelve más racional mediante el aprovechamiento multifuncional de las herramientas. La fuerza de prensado que es necesaria para el prensado del material activo, es mayor aproximadamente en el factor de 10 hasta 100 veces que la fuerza que es necesaria para introducir a presión la pieza en bruto en el sustrato.

15 Una tal constelación se puede realizar de manera especialmente sencilla desde el punto de vista de técnica de procedimiento.

20 Otra forma de realización preferida del procedimiento conforme al invento prevé que un número múltiplo de moldes sea reunido para dar una matriz plana, y que, por lo menos durante el prensado del material activo y durante la introducción a presión de las piezas en bruto, la matriz se apoye superficialmente sobre el sustrato de tal manera que los agujeros y los moldes estén alineados. Mediante la reunión de varios moldes para formar una matriz se pueden reducir los períodos de tiempo de cadencia, puesto que varios moldes son llenados simultáneamente con el polvo, unas piezas en bruto se prensan dentro de éstos, y se pueden introducir entonces a presión en el sustrato. De esta manera, el procedimiento se vuelve más rápido y racional. Los moldes se reúnen en tal caso de manera preferida para formar una matriz plana, que se apoya superficialmente sobre el sustrato para que la matriz pueda fijar al sustrato durante la introducción a presión. Más adelante se darán más detalles acerca de esto. Con el fin de hacer posible una penetración de una de las estampas en los moldes a través del sustrato, los agujeros y los moldes deberán estar alineados unos con otros. De manera preferida, el número de los moldes reunidos para formar la matriz corresponde al número de los agujeros en el sustrato. Por ello es posible llenar todo el sustrato desde la matriz en una fase de trabajo. Alternativamente, es posible reunir un número más pequeño de moldes, p.ej. para formar una franja de matrices y llenar el sustrato en varios pasos con piezas en bruto.

30 Los agujeros en el sustrato son de manera preferida cilíndricos circulares y están estructurados como un agujero pasante. Unos agujeros pasantes cilíndricos circulares se pueden incorporar ciertamente en el sustrato de una manera especialmente sencilla. Conforme a ello, el molde debería estar estructurado también correspondientemente como un cilindro circular, y ciertamente en lo esencial con el mismo diámetro que los agujeros, puesto que la pieza en bruto es prensada ya bastante próxima a las dimensiones del posterior ramal térmico. El molde sirve entonces ciertamente al mismo tiempo para la calibración de la pieza en bruto.

35 Antes de introducir las piezas en bruto a presión en el sustrato, éste tiene que ser provisto de unos agujeros apropiados, en los que se introducen a presión las piezas en bruto. La perforación se efectúa de manera preferida con un procedimiento de fabricación por mecanización con arranque de virutas, tal como por ejemplo el taladrado o el fresado. El taladrado se ha acreditado como especialmente ventajoso, puesto el agujero se puede perforar directamente a medida. En caso de que la exactitud del taladrado o la calidad superficial de la pared de perforación no sea suficiente, la pared se puede frotar también. En cualquier caso se recomienda taladrar en seco, es decir, sin toma de ayuda de lubricantes refrigerantes. Esto es contraintuitivo, puesto que el material de sustrato que debe ser perforado es térmicamente aislante, y por lo tanto permite sólo una pequeña evacuación de calor, lo que explicaría la adición de lubricantes refrigerantes. No obstante, se ha puesto de manifiesto sorprendentemente que la pared del material de sustrato es dañada en menor grado sin la utilización de un lubricante refrigerante, y conforme a ello, la pieza en bruto y posteriormente el ramal térmico producido a partir de ésta, queda fijado mejor en la perforación prevista para él.

50 La adhesión y el asentamiento de la pieza en bruto o respectivamente del ramal térmico en el agujero se pueden mejorar significativamente mediante el recurso de que los agujeros son purgados por soplado durante e inmediatamente después del tratamiento por mecanización con arranque de virutas con el fin de eliminar eficazmente los materiales que se han desprendido por desgaste. Para la purga por soplado no se aprovecha, sin embargo, un habitual aire a presión sino mejor un gas inerte, que está amplísimamente libre de oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua. El nitrógeno seco es el gas más apropiado para la purga por soplado de los agujeros. El motivo para la utilización de un gas inerte es la sensibilidad de muchos materiales activos termoelectrónicamente frente a la oxidación.

60 Durante la incorporación de los agujeros, es importante que el sustrato sea sujetado por ambos lados por unos medios de sujeción planos, y ciertamente por lo menos en la zona de los agujeros que se han de incorporar, y en el mejor de los casos por toda su superficie. El motivo de esto es que muchos materiales de sustrato, en particular aquellos que están estructurados como un material estratificado, pueden astillarse, desgarrarse o exfoliarse al perforarlos. Esto ha de evitarse indispensablemente, puesto que en otro caso el asentamiento de los ramales en el sustrato sería perjudicado y podrían ensancharse unas eventuales fisuras en el sustrato y conducir a una rotura del elemento componente termoelectrónico. Sin embargo, si el sustrato es sujetado por ambos lados por unos medios

de sujeción y es cargado con una pequeña presión, entonces se reduce manifiestamente el peligro de la formación de tales deterioros. También se consiguen unas calidades manifiestamente mejores de las superficies de los flancos de las perforaciones que sin ninguna sujeción.

5 Una presión apropiada para la carga del sustrato con los medios de sujeción se sitúa en el intervalo de 20 kPa a 100 kPa.

10 En particular cuando los medios de sujeción se apoyan por toda su superficie sobre el sustrato entonces será necesario que por lo menos uno de los dos medios de sujeción disponga de unas perforaciones, a través de las cuales pasa la taladradora al taladrar los agujeros. No tiene ningún sentido realizar un taladrado del medio de sujeción con ayuda de la taladradora. También el medio de sujeción que está provisto de las perforaciones, puede ser aprovechado al mismo tiempo como una matriz después de la incorporación de los agujeros. El proceso se vuelve de esta manera considerablemente más racional, puesto que se suprime el hecho de tener que soltar y volver a sujetar la pieza.

15 Fundamentalmente, el procedimiento conforme al invento abre la posibilidad de escoger entre una amplia gama de posibles materiales de sustrato. Para aumentar la eficiencia del generador termoeléctrico se debería escoger en lo posible un material de sustrato, que en alto grado aisle térmica y eléctricamente. No obstante, el material de sustrato debe estar disponible a un precio razonable con el fin de asegurar la rentabilidad. Además, el material de sustrato debe de tener una estabilidad térmica apropiada para la ruta de fabricación ulterior y para el aprovechamiento posterior en el elemento componente termoeléctrico. Como un material de sustrato especialmente rentable se ofrecen unos materiales compuestos, que están constituidos por unas materias primas inorgánicas y unos agentes aglutinantes. En el caso de las materias primas inorgánicas se trata de manera preferida de mica, perlita, flogopita o moscovita. Como agentes aglutinantes se utiliza de manera preferida una silicona o una resina de silicona. Con estos materiales se pueden estratificar en particular unos sustratos estructurados como un material estratificado. Como sustrato, son óptimamente adecuadas las planchas de aislamiento obtenibles bajo los nombres comerciales Miglasil® y Pamitherm® de la entidad suiza Roll AG. En el presente caso se trata de unos materiales estratificados, que se componen de unas moscovitas unidas a siliconas. Este material de aislamiento térmicamente estable puede ser elaborado sobresalientemente en el proceso conforme al invento, a pesar de que es comparativamente frágil desde el punto de vista mecánico. La forma estratificada es particularmente susceptible a la formación de fisuras, que resultan en el caso de una incorporación no conforme al invento.

35 En el caso de la utilización de unos materiales de sustrato estratificados a base de materias primas inorgánicas y aglutinantes es importante el mantenimiento de unos parámetros mecánicos apropiados durante el tratamiento mecánico, con el fin de evitar deterioros del material. Así, al perforar por mecanización con arranque de virutas unas placas Pamitherm con taladradoras de metal duro macizo se debería mantener una velocidad de corte situada en el intervalo de 0,3 m/s a 1,5 m/s. En el caso de un diámetro de la taladradora de 4 mm, esto equivale a unos números de revoluciones de aproximadamente 1.500 a 7.500/min. El avance debería situarse en el intervalo de 50 a 250 mm/min. Asimismo pueden utilizarse también unas taladradoras y unas taladradoras fresadoras desarrolladas especialmente para materiales estratificados.

40 El sustrato se utiliza como un material plano con un espesor situado entre 1 y 10 mm. De manera preferida, el espesor se sitúa entre 1,5 y 4 mm, de manera muy especialmente preferida entre 2 y 3 mm. Las planchas Pamitherm® son ofrecidas en este espesor de capa.

45 Para cada termopar son necesarios en cada caso dos materiales activos termoeléctricos que conducen diferentemente la electricidad, los cuales son unidos eléctricamente uno con otro, siendo el primer material activo p.ej. un conductor de tipo p y el segundo material activo un conductor de tipo n, o viceversa. En el presente caso, el concepto "diferentemente" significa que los dos materiales activos tienen diferentes coeficientes de Seebeck. Como materiales activos se prefieren especialmente unos semiconductores que conducen como los tipos p y n, puesto que sus coeficientes de Seebeck tienen diferentes signos (negativos en el caso de los conductores de tipo n, y positivos en el caso de los conductores de tipo p), y por lo tanto la diferencia numérica entre los coeficientes de Seebeck es especialmente grande. Esto aumenta la eficiencia del elemento componente termoeléctrico.

50 De manera preferida, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento los dos materiales activos se prensan al mismo tiempo para dar las respectivas piezas en bruto.

60 Fundamentalmente, se puede utilizar cualquier material activo termoeléctrico conforme al invento, siempre y cuando que éste se pueda elaborar pulvimetalúrgicamente. Éstas son en particular unas aleaciones de la clase de los telururos de bismuto, antimoniuros de zinc, siliciuros y materiales de semi Heusler.

65 La distribución de tamaños de partículas del material activo es especialmente importante para el prensado y el proceso de sinterización. Ella se determina mediante un procedimiento de difracción de rayos láser. Conforme a ello, el tamaño medio de partículas d_{50} del material activo se sitúa entre 1 y 50 μm . Ciertamente, el polvo muestra en el caso de este tamaño de partículas un comportamiento fluido al realizar una compresión, y transforma las fuerzas aplicadas por las estampas durante el prensado ampliamente en fuerzas de cizallamiento o transversales, que

cargan al molde, pero esto no es importante en el caso del presente invento, puesto que el molde se puede componer de un material estable tal como un acero, que soporta las fuerzas de cizallamiento.

5 El tamaño medio de partículas situado en el intervalo comprendido entre 1 y 50 μm es ventajoso puesto que la molienda del material activo aplicada a este tamaño de partículas se puede realizar con un consumo de energía todavía comparativamente pequeño: cuanto más fino sea el material, tanto más energéticamente costosa será su molienda. En el presente caso se ha puesto de manifiesto que con un tamaño medio de partículas situado entre 1 y 10 50 μm se puede conseguir un sobresaliente compromiso entre el consumo de energía de la fabricación del polvo y la calidad de los ramales sinterizados. El consumo de energía del proceso de molienda se puede disminuir mediante el recurso de que la molienda se lleva a cabo a una temperatura máxima situada entre 30°C y 50°C. De esta manera, el material molido se carga térmicamente en menor grado, lo que beneficia a los índices de calidad termoelectrónicos.

15 Después de que el material activo pulverulento hubo sido introducido y llenado en el molde, él es cargado de manera preferida con vibraciones. Esto se efectúa de la manera más sencilla mediante una estimulación del molde con vibraciones, a unas frecuencias de 5 a 50 Hz y unas amplitudes de desviación de hasta 0,1 mm durante un período de tiempo de 1 a 5 segundos. Alternativamente, el polvo puede ser cargado con vibraciones a través de una aguja sumergible (con un diámetro < 1 mm), debiendo la aguja ser sumergida alineándose centralmente con la perforación, hasta que se haya alcanzado una profundidad de inmersión en el polvo de por lo menos 90 %, las 20 frecuencias deberían ser de hasta 1.000 Hz en el caso de unas desviaciones máximas de la punta de la aguja (sin el entorno del polvo) de 0,5 mm y una duración de la vibración de 1 a 5 segundos. La aguja tiene que ser retirada del polvo entonces mientras que todavía se está realizando la vibración. La mezcla de polvo se asienta mediante la vibración, de tal manera que al prensar no aparezcan modificaciones repentinas del volumen, que pudiesen ir acompañadas de un deterioro de la pieza en bruto.

25 La presión de prensado para el prensado del material activo pulverulento para dar las piezas en bruto depende del material escogido y de la distribución de tamaños de partículas. Unos telururos de bismuto con un tamaño medio de partículas situado entre 1 y 50 μm son prensados de manera preferida con una presión de 500 a 5.000 MPa para dar piezas en bruto, resultando una densidad media de las piezas en bruto de por lo menos un 90 % de la densidad del material macizo (lingote) que constituye su fundamento.

30 Después de que las piezas en bruto hubieron sido incorporadas en el sustrato, ellas son sinterizadas en éste. Esto se efectúa por ejemplo mediante unos métodos de sinterización con corriente, es decir mediante conducción de corriente eléctrica a su través y un calentamiento que le sigue de la estructura del material activo. El método Spark Plasma Sintering (SPS, sinterización por plasma de chispas) es el método de sinterización con corriente que se 35 prefiere en este caso, el cual se ha descrito extensamente en la bibliografía pertinente. En el caso de la sinterización con corriente, el par de estampas, que se utiliza para la introducción a presión de las piezas en bruto en el sustrato, se puede utilizar como un par de electrodos. El proceso de sinterización (es decir el flujo de corriente eléctrica) puede comenzar ya durante la compresión en el molde, lo que presupone no obstante que el molde no es conductor de la electricidad. Por este motivo, se sinteriza dentro del sustrato que aísla eléctricamente. Siempre y cuando que 40 las estampas sean utilizadas al mismo tiempo como electrodos, durante el proceso de sinterización se puede aplicar también una presión adicional a través de las estampas sobre la pieza en bruto, la cual, no obstante, es más pequeña que en el caso del precedente prensado en frío de la pieza en bruto.

45 Sin embargo, de manera preferida, no se trabaja con un método de sinterización con corriente, sino térmicamente en un convencional proceso en horno:

50 Para ello, el sustrato, con las piezas en bruto incorporadas, se lleva para la sinterización a un autoclave, en el que el proceso de sinterización se efectúa a una presión elevada y una temperatura elevada en el seno de una atmósfera inerte. Por el concepto de una atmósfera inerte, se ha de entender en este contexto una mezcla de gases que llena el autoclave, la cual está lo más exenta que sea posible de oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua y otras sustancias oxidantes, puesto que estas sustancias pueden oxidar al material activo, en particular a una temperatura y presión elevadas. Esto se puede evitar mediante el recurso de que se utiliza nitrógeno o argón (en cada caso con una pureza de por lo menos 4,0, pero mejor de 5,0) como atmósfera inerte en el horno. La presión hidrostática que es ejercida por la atmósfera del horno sobre la pieza técnica se ha de escoger preferiblemente de 55 tal manera que ésta sea menor que la presión, que se había ejercido al prensar en frío las piezas en bruto sobre el material activo pulverulento. Esta condición se debe a la circunstancia de que en otro caso se habría de temer un deterioro de la pieza técnica, en particular del material de sustrato, en el autoclave.

60 Si, por ejemplo, se ha de sinterizar un telururo de bismuto en un sustrato de Pamitherm®, se escogerán las siguientes condiciones en el autoclave:

Nitrógeno (pureza 5,0), temperatura del horno 250-330°C, presión máxima 5-30 MPa, período de tiempo de permanencia a la presión máxima 10 s hasta 10 min.

65 Una ventaja especial del proceso térmico de sinterización consiste en que el elemento componente termoelectrónico es sometido a unas cargas mecánicas más pequeñas que en el caso de los otros métodos de sinterización. Esto es

ventajoso en particular en el caso de la utilización de unos materiales de sustrato sensibles. Además, este proceso térmico de sinterización es también económicamente ventajoso en comparación con los procesos de sinterización con corriente. Esto se basa en el hecho que un gran número de sustratos provistos de piezas en bruto puede ser sometido simultáneamente al proceso en autoclave. Por consiguiente, se presenta un desacoplamiento de técnica de procesos con respecto al proceso de prensado. En el caso de la mayoría de los procedimientos de sinterización con corriente, durante el proceso de sinterización se tiene que ejercer simultáneamente una presión mecánica sobre los cuerpos a sinterizar. Esto condiciona que el proceso de sinterización deba de tener lugar todavía dentro de la herramienta de prensado propiamente dicha o dentro de una herramienta similar conectada a continuación. Tales procesos de sinterización están caracterizados por unos períodos de tiempo de permanencia comparativamente largos, es decir por unos largos períodos de tiempo de cadencia, y por consiguiente, por unos pequeños caudales de realización por cada herramienta de sinterización, mientras que el proceso de incorporación y prensado de polvo conectado previamente está caracterizado usualmente por unos cortos tiempos de cadencia (situados en el intervalo de segundos). Al mismo tiempo, las herramientas para la aplicación de unas altas fuerzas de prensado son usualmente caras y provocan altos costes corrientes de la energía. Una sinterización en una tal herramienta de prensado es también desventajosa desde un punto de vista económico, puesto que, con un pequeño caudal de realización, ella provoca altos costes de inversión y funcionamiento.

En lo que respecta a la técnica de procesos, el proceso de sinterización se puede llevar a cabo de la manera más sencilla como un proceso por tandas (discontinuo), mientras que el taladrado y el prensado se pueden realizar como un proceso continuo sincronizado. Para la conexión de las dos etapas de proceso es ventajoso, tal como ya se ha mencionado, recoger un gran número de placas de sustrato con las piezas en bruto empleadas sobre una paleta, y llevarlas al autoclave. En este caso, tiene lugar entonces una ventajosa sinterización conjunta.

Al final del proceso de sinterización se presenta un pieza semiterminada de un elemento componente termoeléctrico, que se compone del sustrato aislante con unos ramales térmicos incorporados en éste. Con el fin de construir un generador termoeléctrico funcional a partir de esto, es necesario contactar eléctricamente el material activo sinterizado en los agujeros por lo menos por un lado del sustrato, entre sí de una manera adecuada, por ejemplo mediante soldadura. Mediante la soldadura conjunta de los ramales térmicos individuales resultan unos termopares termoeléctricamente activos. Además de esto, un gran número de termopares se pueden interconectar en paralelo y/o en serie, con el fin de aumentar la potencia del TEG o respectivamente su tensión. La interconexión de los ramales térmicos o respectivamente de los termopares se efectúa de manera preferida mediante una conocida tecnología de soldadura.

No obstante, al realizar la soldadura se ha de tomar en cuenta que ciertos constituyentes de la soldadura tales como, por ejemplo, el estaño, la plata o el plomo, pueden penetrar por difusión en los materiales activos, lo que podría perjudicar persistentemente la eficacia del elemento componente termoeléctrico. A fin de evitar esto, entre el material activo y la suelta se debería prever una barrera de difusión. Como barrera de difusión se adecua en particular una capa de níquel, wolframio, molibdeno o una modificación de carbono, a solas o en mezclas de éstos. Una tal barrera de difusión se puede aplicar por ejemplo mediante pulverización iónica, deposición química desde fase de vapor (en inglés "Chemical Vapor Deposition") o mediante rociado con plasma de polvo. Con arreglo al procedimiento conforme al invento, sin embargo también es concebible aplicar la barrera de difusión de manera conformadora.

Siguiendo esta idea, la matriz es utilizada como un troquel y sobre esta matriz se aplica una lámina como un material de barrera, por ejemplo a base de níquel. La estampa se desplaza entonces contra la lámina y separa por troquelado un disco de la lámina junto al borde de corte del troquel, y prensa a este disco como una barrera de difusión sobre el material activo. Este procedimiento combinado de prensado/troquelado para la aplicación de la barrera de difusión sobre las piezas en bruto se efectúa indispensablemente antes del prensado.

La aplicación de la barrera de difusión con ayuda de un procedimiento de revestimiento se puede efectuar, sin embargo, después de la introducción a presión de las piezas en bruto en el sustrato o incluso tan sólo después del proceso de sinterización.

La soldadura conjunta de los ramales térmicos para formar unos termopares y eventualmente la interconexión de los termopares se puede efectuar después, pero también ya durante la sinterización, puesto que las temperaturas de sinterización son usualmente más altas que las temperaturas de fusión de las sueltas habituales.

En lugar de una convencional tecnología de soldadura, se puede emplear también un procedimiento de inyección ígnea para la contactación de los termopares. Un apropiado procedimiento de inyección ígnea se conoce a partir del documento WO02068245A1. Asimismo, se puede aplicar una inyección térmica de acuerdo con la norma DIN32530.

Descripción de las Figuras

El presente invento se ha de ilustrar seguidamente más detalladamente con ayuda de los Ejemplos de realización. Para ello, allí muestran esquemáticamente:

- 5 La Figura 1: El taladrado del sustrato;
- La Figura 2: La puesta a disposición del material activo pulverulento dentro del molde;
- 10 La Figura 3: El prensado del polvo para formar piezas en bruto;
- La Figura 4: La introducción a presión de las piezas en bruto en los agujeros del sustrato;
- 15 La Figura 5: Los sustratos con piezas en bruto en el autoclave.

Un sustrato 1 esencialmente plano, en forma de una plancha a base de un material activo aislante eléctrica y térmicamente, se coloca entre dos medios de sujeción 2,3 y se sujeta entre ellos por toda su superficie. Los medios de sujeción 2, 3 son de un acero y están provistos de un gran número de perforaciones 4, alineándose las perforaciones en el medio de sujeción superior 2 con las que están situadas en el medio de sujeción inferior 3. Una taladradora 5 pasa a través de las perforaciones 4 en el medio de sujeción superior 2 y taladra unos agujeros pasantes 6 en el sustrato 1. Al taladrar, a través de los medios de sujeción 2, 3 se ejerce por ambos lados una fuerza de sujeción sobre el sustrato 1, con el fin de evitar una rotura de los agujeros 6.

A continuación, el sustrato 1 perforado se sujeta entre dos matrices 7, 8, véase la Figura 2. Las dos matrices 7, 8 están provistas asimismo de unas perforaciones 4, que están alineadas con los agujeros 6 en el sustrato 1. Las matrices 7, 8 pueden ser idénticas a los medios de sujeción 2, 3, pero no deben de hacerlo indispensablemente. Las matrices planas 7, 8 están hechas de un acero, se apoyan por toda la superficie sobre el sustrato 1 y ejercen una fuerza de sujeción sobre el sustrato 1. Las perforaciones 4 en la matriz inferior 8 sirven como un molde para el alojamiento del material activo termoeléctricamente pulverulento 9. Para esto, las perforaciones tienen que ser cerradas por el lado del fondo. Para esto, desde abajo se introduce en cada caso una estampa inferior 10 en las perforaciones 4 de la matriz inferior 8, de tal manera que se forme solamente en la dirección del sustrato 1 una cavidad abierta, la cual es rellena por arriba con el material activo pulverulento 9. Se introducen por lados alternos dos tipos de material activo correspondientemente a los posteriores ramales del tipos n y ramales del tipo p. En el dibujo no se diferencia en este contexto entre los dos tipos de materiales activos.

Sobre la matriz superior 7 se puede colocar además una lámina 11 a base de un material de barrera tal como níquel. Se ha reunido un gran número de estampas superiores 12 para formar una herramienta de prensado.

Tal como se ha representado en la Figura 3, la herramienta de prensado se hace descender con las estampas superiores 12, de tal manera que las estampas superiores 12 penetren en el sustrato 1 a través de la matriz superior 7 y los agujeros 6. Cuando se sumergen en la matriz superior 7, las estampas superiores 12 troquelan una rodaja a base del material de barrera desde la lámina 11 junto al borde cortante de la matriz superior 7, que sirve entretanto como un troquel, y la presionan contra el material activo 9. De manera análoga, desde abajo se puede prensar una rodaja contra el material pulverulento desde el material de barrera, con el fin de cubrir asimismo el lado inferior con el material de barrera. No obstante, esto no se ha representado en los dibujos.

En caso necesario, el material activo pulverulento 9 se puede cargar con vibraciones dentro de la matriz inferior 8. Esto se realiza haciendo vibrar la matriz inferior 8 o la estampa inferior 10 o mediante una aguja (no representada) vibrante que penetra desde arriba en la carga a granel pulverulenta. El material activo se asienta por medio de la vibración incorporada en él.

Dentro de la matriz inferior 8 se prensa el material activo pulverulento 9 seguidamente para dar unas piezas en bruto 13. Las fuerzas transversales que resultan en este caso son absorbidas por la matriz inferior 8. El prensado se efectúa mediante presurización de los pares de estampas 10, 12 por medio de las respectivas herramientas de prensado.

A continuación, las herramientas de prensado 10, 12 se mueven hacia arriba, de tal manera que las estampas inferiores 10 introducen a presión a las piezas en bruto 13 en los agujeros 6 del sustrato 1 (Figura 4). La estampa superior 12 retrocede en este caso con la misma velocidad a la que la estampa inferior 10 avanza hacia delante, para que las piezas en bruto 13 se introduzcan sin destrucciones en el sustrato 1. A través de las matrices 7, 8 se ejerce en este caso una presión sobre el sustrato 1.

Tan pronto como las piezas en bruto 13 hayan llegado a su lugar previsto, las estampas 12 y 10 salen de las matrices 7 y 8, las matrices 7 y 8 se separan y se desmoldea una pieza semiterminada 14, que comprende el sustrato 1 con las piezas en bruto 13 insertadas y eventualmente las barreras de difusión 15 superpuestas.

El proceso de fabricación se ha llevado a cabo hasta el presente momento ampliamente como un proceso continuo sincronizado. Para la sinterización de las piezas en bruto 13, éstas son reunidas sobre una paleta 16 y son llevadas a un autoclave 17; compárese la Figura 5. Dentro de éste, las piezas semiterminadas 14 son sometidas a un proceso de sinterización térmica a una presión atmosférica y una temperatura aumentadas. Las piezas en bruto 13 se sinterizan en este caso para dar unos ramales térmicos 18 acabados.

Después de haber finalizado el proceso de sinterización, los ramales térmicos 18 individuales se han de interconectar todavía para formar termopares. Esto se realiza p.ej. mediante un proceso de soldadura en sí conocido, que ya no se representa aquí. Mediante la interconexión de los ramales térmicos 18 para dar termopares y eventualmente de los termopares entre sí resulta un elemento componente termoelectrónico funcional.

Ejemplo

Primeramente se deben de producir unos apropiados polvos de materiales semiconductores (dopados según los tipos n y p). Como material de partida se presentan unos lingotes, cuyas composiciones se han reproducido en la Tabla 1.

Elementos	Tipo p % en peso	Tipo n % en peso
Suma de Be..Fe	0,16	-
34+Se	-	2,64
51+Sb	26,88	
52+Te	56,68	43,12
Suma de La...Lu	0,12	0,27
83+Bi	16,38	54,23

Tabla 1: Composición de los materiales de partida

Las composiciones se determinaron mediante unos análisis por semi-RFA (desviaciones relativas máximas +/-5%)

En este caso, el proceso de molienda es como sigue para todos los materiales semiconductores más arriba mencionados:

- Inertización: todos los trabajos se llevan a cabo bajo nitrógeno (5,0) en un caja de guantes
- Molino: Fritsch Pulverisette 6 classic line
- Vaso de molienda: óxido de zirconio, obturable de manera impermeable a los gases
- Cuerpo de molienda: 20 bolas (diámetro 2 cm) a base de óxido de zirconio
- Número de revoluciones: 650 m⁻¹
- Carga de relleno de polvo: 225 cm³ (triturado groseramente, d50 < 5 mm)
- Evolución: 10 procesos de molienda en cada caso de 10 min, entre ellos en cada caso una pausa de 60 min para el enfriamiento (para limitar la carga térmica del material de molienda)
- Analítica: Distribución de tamaños de partículas con un HORIBA 920 L, polvo dispersado con ultrasonidos en agua desmineralizada, velocidad máxima de circulación por bombeo
- Valor diana: d50 < 8 µm (en caso contrario otros procesos de molienda adicionales)

A partir de Pamitherm® (espesor 2 mm) se asierra un cuadrado con una longitud de arista de 51 mm.

Este sustrato se coloca entre dos medios de sujeción (un bloque de acero de 51x51x15 mm) y se fija entre éstos con una fuerza de apriete de 20 kPa. Los medios de sujeción tienen un gran número de perforaciones con un diámetro de 4,1 mm, con unas distancias laterales mínimas de 1,9 mm entre cada vez dos perforaciones. Las perforaciones en los dos medios de sujeción están situadas idénticamente en cada caso y se alinean por lo tanto unas con otras.

A través de todos los agujeros del primer medio de sujeción se conduce seguidamente en cada caso una taladradora, que taladra en el sustrato un agujero continuo, el cual se alinea con los agujeros existentes en los dos medios de sujeción. El diámetro de la taladradora es de 4 mm, el avance de 200 mm/min, el número de revoluciones de 1.600/min, el tipo de taladradora: taladradora de metal duro macizo, marca del producto "Miller Mega-Drill-Inox, con la forma de vástago HA, revestido con MxF, tipo M1703-0400AE".

El sustrato así obtenido se fija entre dos de los medios de sujeción que son similares a los citados al principio. La única diferencia con respecto a los primeros medios de sujeción reside en que, en el presente caso, las perforaciones continuas tienen un diámetro nominal de 4 mm, que es idéntico al de los agujeros en el sustrato.

Este emparedado se fija en una prensa hidráulica que actúa por los dos lados. Esta prensa dispone de dos estampas hidráulicas que tienen un diámetro nominal de 4 mm y una longitud de 30 mm, las cuales están situadas

ES 2 668 691 T3

sobre el mismo eje central dispuesto verticalmente. Las dos estampas pueden ser movidas independientemente una de otra sobre este eje central, estando enfrentadas las superficies de las estampas. Una de las estampas actúa en este caso desde abajo, mientras que la otra lo hace desde arriba. Los dos estampas así como las perforaciones en los dos medios de sujeción se han producido de acuerdo con la norma DIN 7157 con un ajuste H7/g6 entre ellos (alternativamente, todavía es admisible uno de: H8/h9).

La estampa inferior es conducida hacia arriba a través de una perforación del medio de sujeción inferior, hasta que su lado superior tenga todavía una distancia de 6 mm con respecto del sustrato.

Desde arriba, se introduce seguidamente una cantidad de 0,186 g del polvo de telururo de bismuto molido (dopado de tipo n) en este agujero del medio de sujeción superior. Desde arriba, se encaja en la carga seguidamente una aguja vibrante en la carga a granel (diámetro 0,5 mm, longitud 100 mm) y se hace vibrar durante 1 segundo (frecuencia 100 Hz, amplitud junto a la punta libre de la aguja 0,5 mm). De esta manera, la carga a granel de polvo se asienta y homogeneiza.

La estampa superior se introduce seguidamente desde arriba en este agujero (avance 1 mm/s) hasta que entre las dos estampas se haya producido una pieza en bruto con una altura de 2 mm (tolerancia +/-0,1 mm) y se haya alcanzado una presión de aproximadamente 830 MPa. Las estampas permanecen en esta posición durante 5 segundos.

Después de esto, las dos estampas se mueven sincronizadamente en direcciones opuestas con un avance de 1 mm/s de tal manera que la pieza en bruto se desplace hacia arriba dentro del sustrato, siendo esencialmente mantenida la fuerza de prensado sobre la pieza en bruto, pero no siendo aumentada adicionalmente en ningún caso. La pieza en bruto se encuentra entonces empotrada en el sustrato, y sus lados superior e inferior están ampliamente al ras con las dos superficies del sustrato.

Entonces, las dos estampas se separan completamente del sustrato y de los medios de sujeción.

De manera análoga, se producen en el sustrato seguidamente todos los otros ramales de tipo n (la mitad de todas las perforaciones en el sustrato). Después de esto, se repite el mismo proceso con los ramales de tipo p, de tal manera que, finalmente, todas las perforaciones presentes en el sustrato hayan sido llenadas con piezas en bruto a base de un telururo de bismuto dopado de tipo n o respectivamente p. Las únicas diferencias en el caso de los ramales de tipo p son el pesaje de entrada de polvo por cada pieza en bruto (0,162 g) así como la fuerza máxima de prensado (aproximadamente 800 MPa).

El sustrato relleno se lleva seguidamente en una caja de guantes, barrida con nitrógeno 5,0 y con un contenido residual de oxígeno de <100 ppm. En esta caja de guantes se encuentra un autoclave, que se ha calentado previamente a una temperatura superficial de la pared interna de 290 °C. En este autoclave se introduce seguidamente el sustrato relleno. El recinto interno del autoclave se barre asimismo con nitrógeno 5,0 (por lo menos 20 cambios completos del gas por hora). Seguidamente, se aumenta la presión en el autoclave en el transcurso de 2 minutos hasta 90 bares = 9 MPa, después de esto la temperatura del gas en el interior del autoclave aumenta en el transcurso de aproximadamente otros 3 minutos a 285-290°C. Esta presión y esta temperatura se mantienen durante 5 minutos. Después de esto, se disminuye la presión en el transcurso de 1 minuto hasta llegar a la presión normal, se retira la pieza semiterminada que ahora está sinterizada y se deja reposar en la caja de guantes para enfriarse a la temperatura ambiente.

Después de esto, en la pieza semiterminada sinterizada se pueden llevar a cabo las otras etapas de trabajo, que son necesarias para la completación de un elemento componente TE (= termoeléctrico):

- Limpieza de las superficies frontales de los ramales TE (pulimentación, tratamiento con plasma u otras operaciones similares)
- Aplicación de barreras de difusión (p.ej. de níquel mediante revestimiento por plasma a la presión atmosférica)
- Aplicación de capas auxiliares de contactación (p.ej. de estaño mediante revestimiento por plasma a la presión atmosférica)
- Soldadura con puentes de contacto
- Aplicación de capas de envoltura

Lista de signos de referencia

	1	substrato
	2	medio de sujeción superior
5	3	medio de sujeción inferior
	4	perforaciones
	5	taladradora
	6	agujero
	7	matriz superior
10	8	matriz inferior
	9	material activo pulverulento
	10	estampa inferior
	11	lámina
	12	estampa superior
15	13	pieza en bruto
	14	pieza semiterminada
	15	barrera de difusión
	16	paleta
	17	autoclave
20	18	ramal térmico

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un elemento componente termoeléctrico o de por lo menos una pieza semiterminada del mismo, en el que en un sustrato esencialmente plano a base de un material de sustrato que aísla eléctrica y térmicamente se introduce un gran número de ramales térmicos a base de un material activo termoeléctricamente, de tal manera que los ramales térmicos se extiendan a través del sustrato en lo esencial perpendicularmente con respecto al plano del sustrato, y en el que el material activo se pone a disposición en forma pulverulenta, se prensa para formar piezas en bruto y a continuación se sinteriza dentro del sustrato para dar ramales térmicos,
- 5
10
15
20
- caracterizado por que
- el material activo pulverulento se prensa en un molde dispuesto fuera del sustrato para formar piezas en bruto, las piezas en bruto se introducen a presión desde el molde en unos agujeros previstos en el sustrato, y se sinterizan allí para formar ramales térmicos, en donde
- el prensado del material activo pulverulento para dar piezas en bruto y la introducción a presión de las piezas en bruto en los agujeros del sustrato se efectúan con ayuda de las mismas herramientas, y en donde en el caso de las herramientas se trata de por lo menos un par de estampas, que se mueven dentro del molde por ambos lados, atravesando una de ellas el agujero que se ha previsto en el sustrato para la respectiva pieza en bruto.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
- 25
- caracterizado por que
- se reúne un gran número de moldes para formar una matriz plana, y porque, por lo menos durante el prensado del material activo y la introducción a presión de las piezas en bruto, la matriz se apoya superficialmente sobre el sustrato de tal manera que los agujeros y los moldes estén alineados.
3. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,
- 30
- caracterizado por que
- los agujeros y el molde son cilíndricos circulares y tienen en lo esencial el mismo diámetro.
- 35
4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,
- 40
- caracterizado por que
- los agujeros se incorporan en el sustrato por mecanización con arranque de virutas, en particular mediante perforación y sin toma de ayuda de lubricantes refrigerantes.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4,
- 45
- caracterizado por que
- los agujeros son purgados después del tratamiento por mecanización con arranque de virutas, en particular con un gas inerte.
- 50
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5,
- 55
- caracterizado por que
- durante la incorporación de los agujeros, el sustrato es sujetado por ambos lados por unos medios de sujeción planos, en particular por toda su superficie.
7. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 6,
- 60
- caracterizado por que
- uno de los dos medios de sujeción se aprovecha como una matriz después de haber incorporado los agujeros.
8. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,
- 65
- caracterizado por que

en el caso del material de substrato se trata de un material compuesto a base de materias primas inorgánicas y agentes aglutinantes.

5 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8,
caracterizado por que

10 el material compuesto está estructurado como un material estratificado, las materias primas orgánicas se escogen entre el conjunto que se compone de mica, perlita, flogopita y moscovita, y porque en el caso del agente aglutinante se trata de una silicona o de una resina de silicona.

15 10. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9,
caracterizado por que

el espesor del substrato está situado entre 1 y 10 mm; de manera preferida está situado entre 1,5 y 4 mm y de manera muy especialmente preferida, el espesor está situado entre 2 y 3 mm.

20 11. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,
caracterizado por que

25 en el caso del material activo se trata de una aleación, que se escoge entre la clase de los telururos de bismuto, antimoniuros de zinc, siliciuros, materiales de semi Heusler, y porque la distribución de tamaños de partículas del material activo, que es determinada mediante un procedimiento de difracción de rayos láser, tiene un tamaño medio de partículas d_{50} situado entre 1 y 50 μm , y porque para el ajuste de esta distribución de tamaños de partículas, el material activo se molió a una temperatura máxima situada entre 30°C y 50°C.

30 12. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,
caracterizado por que

el material activo pulverulento se carga con vibraciones antes de llevar a cabo el prensado dentro del molde.

35 13. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,
caracterizado por que

40 para realizar la sinterización, el substrato con unas piezas en bruto incorporadas se lleva a un autoclave, en el que el proceso de sinterización se efectúa a una presión elevada y una temperatura elevada en el seno de una atmósfera inerte, siendo en particular la presión de gas dentro del autoclave más pequeña que la presión, que se ejerce sobre el material activo pulverulento al efectuar el prensado de las piezas en bruto.

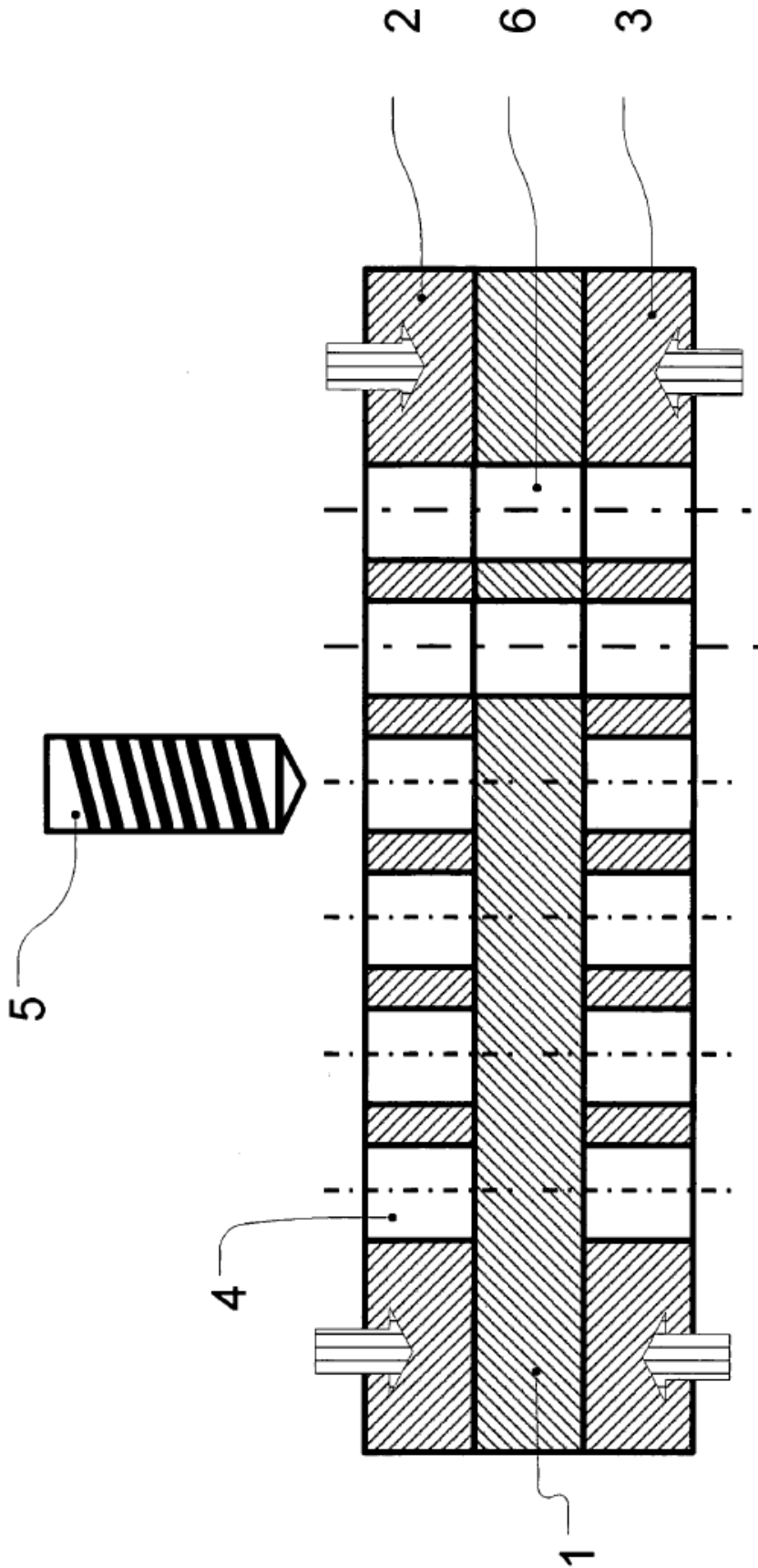


Fig. 1

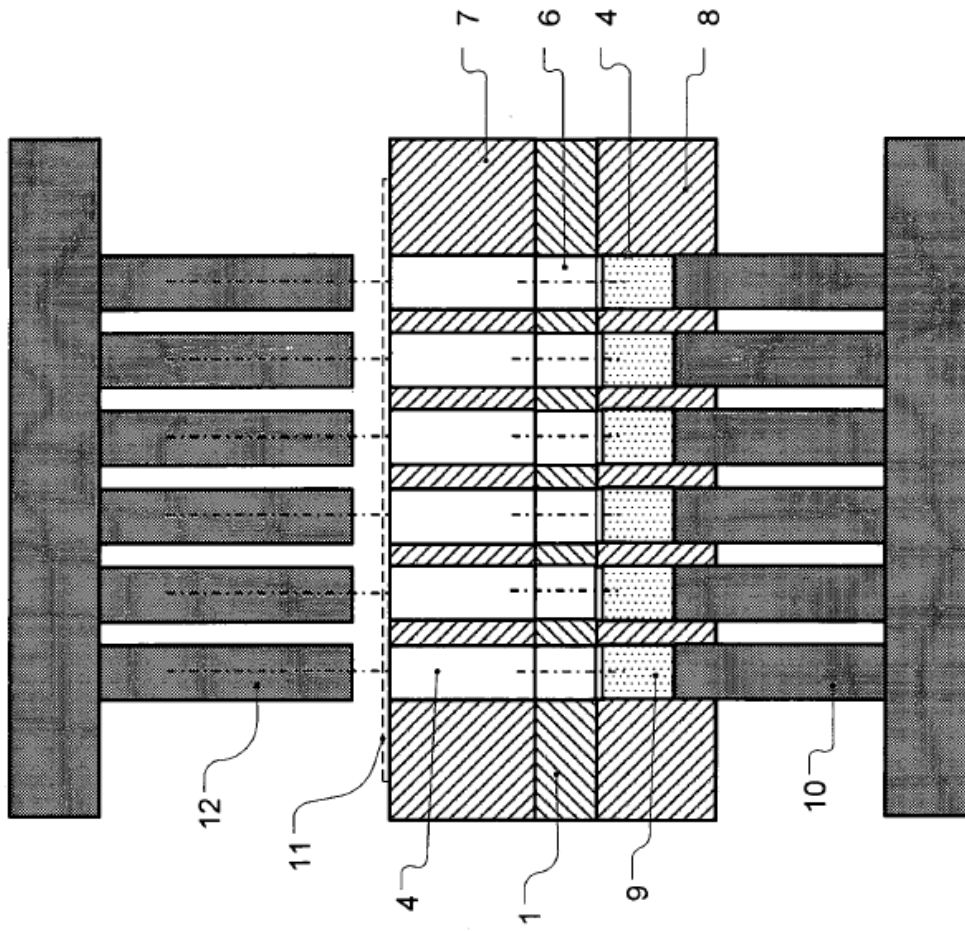


Fig. 2

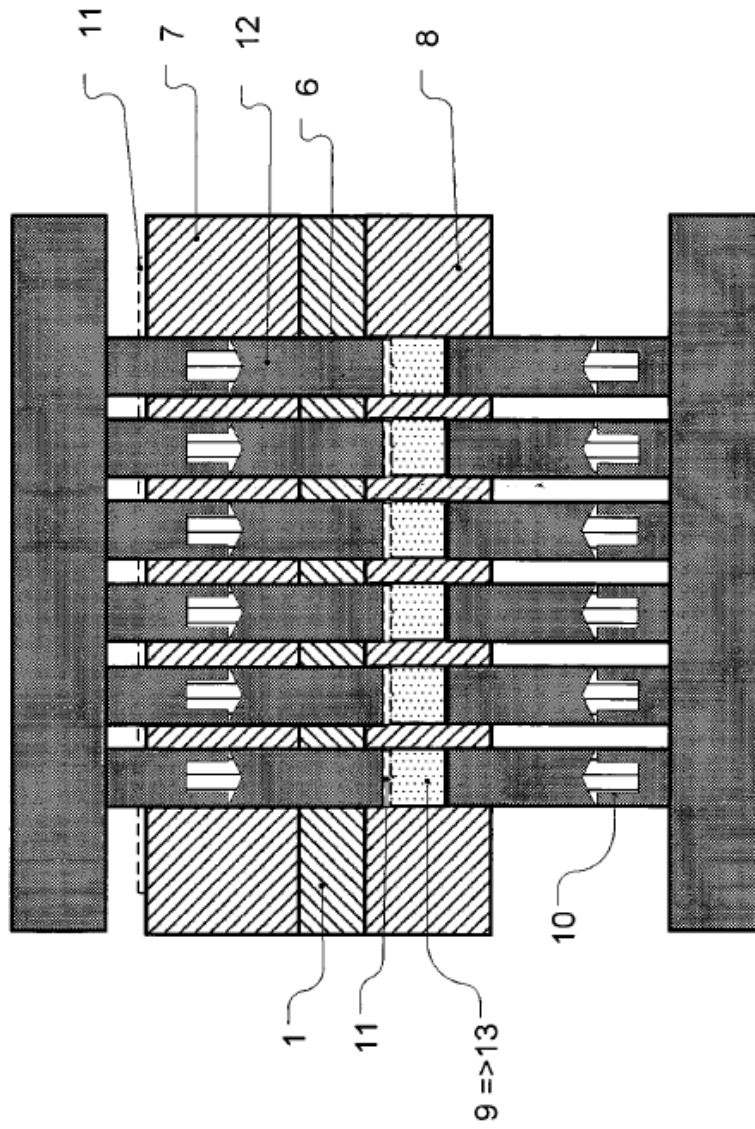


Fig. 3

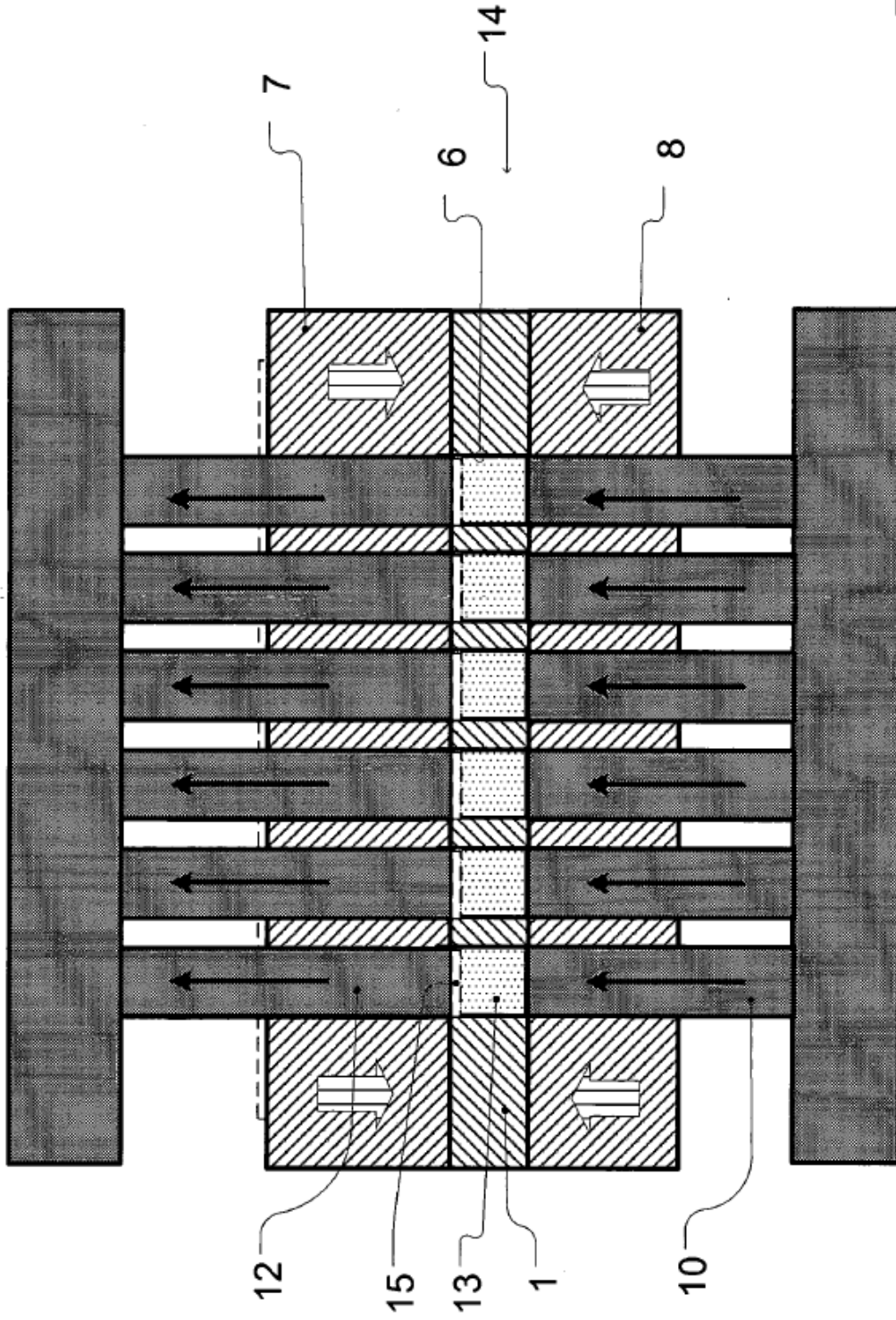


Fig. 4

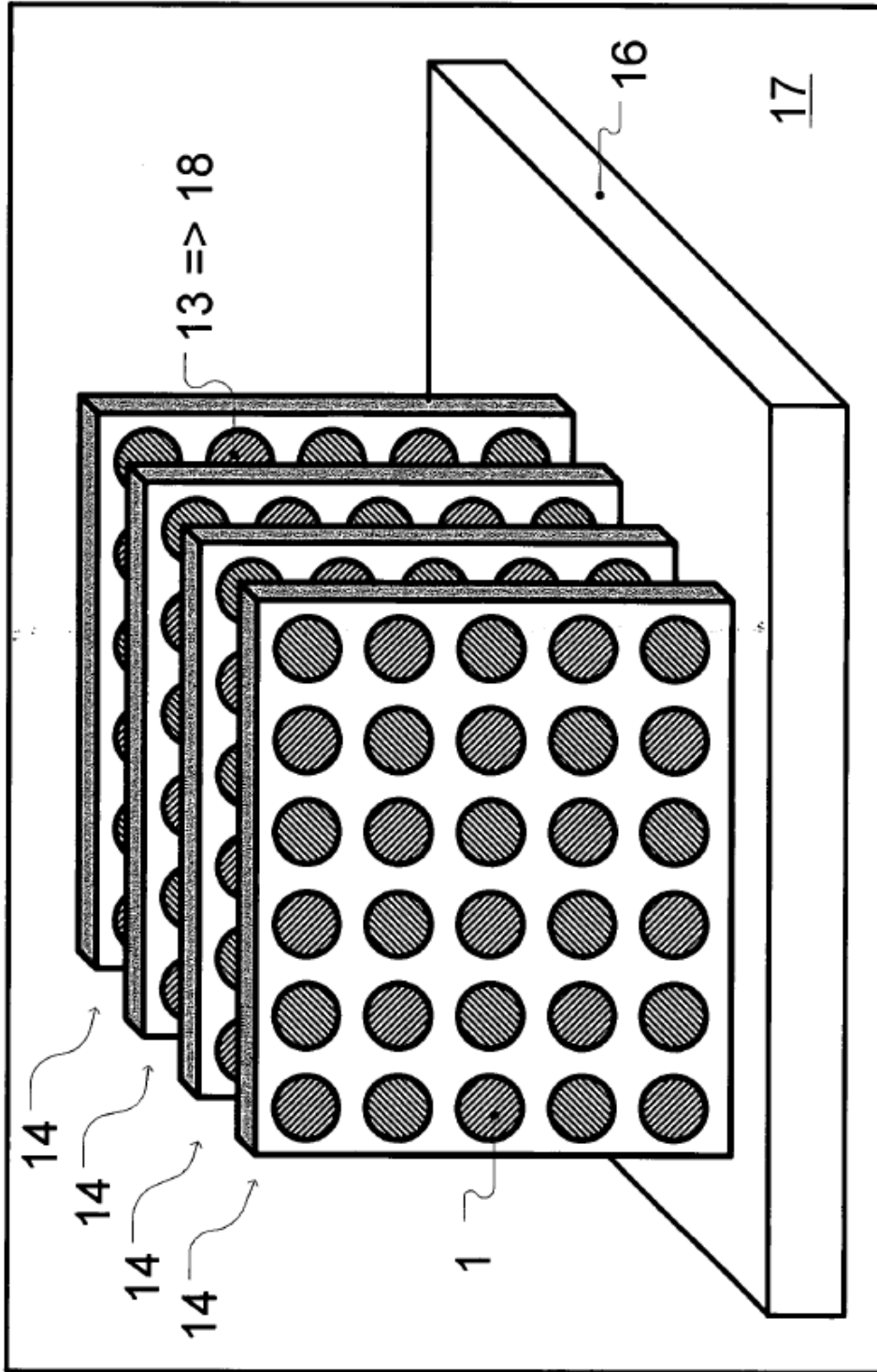


Fig. 5