

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 132**

51 Int. Cl.:

**H01L 35/34** (2006.01)

**B22F 3/105** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2016** **E 16152219 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018** **EP 3196951**

54 Título: **Procedimiento racional para la producción pulvimetalúrgica de componentes termoeléctricos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.03.2019**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HOCH, SACHA;**  
**KERN, MAGDALENA;**  
**STENNER, PATRIK;**  
**BUSSE, JENS;**  
**GIESSELER, MAREIKE;**  
**DEIS, WOLFGANG y**  
**RAJIC, ZELJKO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 704 132 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 racional para la producción pulvimetalúrgica de componentes termoeléctricos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción pulvimetalúrgica de un componente termoeléctrico o al menos de un producto semielaborado del mismo.

10 Un componente termoeléctrico es un convertidor de energía, que convierte energía térmica aprovechando el efecto termoeléctrico descrito por Peltier y Seebeck en energía eléctrica. Dado que el efecto termoeléctrico es reversible, cada componente termoeléctrico puede utilizarse también transformando energía eléctrica en energía térmica: los denominados elementos Peltier sirven, con absorción de potencia eléctrica, para enfriar o calentar objetos. Por tanto, los elementos Peltier se entienden también como componentes termoeléctricos en el sentido de la invención. Los componentes termoeléctricos, que sirven para la conversión de energía térmica en energía eléctrica, se denominan a menudo generadores termoeléctricos (TEG).

15 Los componentes termoeléctricos realizados técnicamente comprenden al menos un termopar formado por dos ramales térmicos de material termoeléctricamente activo y una envuelta que porta y encierra el termopar, que aísla eléctricamente hacia fuera. En la bibliografía se describen un gran número de materiales termoeléctricamente activos. Son adecuadas para la utilización comercial, por ejemplo, aleaciones de la clase de los telururos de bismuto semiconductores (en particular con porcentajes adicionales de selenio y/o antimonio) a partir de las que constituirse un termopar – dopado por un lado de manera p-conductora y por otro lado de manera n-conductora.

20 Clases de sustancias termoeléctricamente activas adicionales son: materiales semi-Heusler, diferentes siliciuros (en particular magnesio, hierro), diferentes telururos (plomo, estaño, lantano, antimonio, plata), escuteruditas, diferentes antimoniuros (cinc, cerio, hierro, iterbio, manganeso, cobalto, bismuto; denominados parcialmente también fases de Zintl), TAGS, germaniuros de silicio, clatratos (en particular a base de germanio). Además de estos materiales semiconductores, también pueden producirse componentes termoeléctricos a partir de combinaciones de la mayoría de los metales habituales, tal como es el caso, por ejemplo, en los termoelementos habituales en el mercado para la medición de la temperatura, por ejemplo, Ni-CrNi. Sin embargo, los denominados coeficientes de calidad que pueden conseguirse así ("rendimientos" termoeléctricos) son claramente menores que en dichos materiales semiconductores.

25 Los componentes termoeléctricos convencionales están compuestos habitualmente por paralelepípedos macizos de semiconductores termoeléctricamente activos, así como envoltentes duros, en la mayoría de los casos cerámicas, eléctricamente aislantes. Siempre que se usan paralelepípedos macizos, estos se tallan desde lingotes macizos.

30 Dado que los lingotes contienen a menudo defectos o cavidades por contracción, es habitual triturarlos en primer lugar para dar polvo y sinterizar el polvo para dar una oblea altamente compactada. A partir de la oblea compacta, que contiene pocos huecos, se tallan entonces según la necesidad ramales TE en forma de paralelepípedo.

35 Por el documento WO2008061823A1 se conoce producir un producto semielaborado para un componente termoeléctrico, introduciendo en un sustrato poroso plano material termoeléctrico como polvo. Los ramales térmicos del componente producido se extienden en perpendicular al plano de sustrato.

40 Un procedimiento pulvimetalúrgico adicional para la producción de componentes termoeléctricos se conoce por el documento DE102012205087A1. El prensado del material activo proporcionado en forma de polvo tiene lugar dentro de los agujeros de una matriz perforada, que pasa a formar parte del componente termoeléctrico producido, concretamente del sustrato.

45 Debe considerarse que la desventaja de este procedimiento en que esta matriz tiene que estar compuesta necesariamente por un material de trabajo térmica y eléctricamente aislante, dado que permanece en el TEG como sustrato. Al mismo tiempo, la matriz tiene que soportar durante el prensado de las piezas brutas altas cargas mecánicas, lo que limita la elección del material de sustrato térmica y eléctricamente aislante.

50 Un procedimiento mejorado para la producción pulvimetalúrgica de componentes termoeléctricos se conoce por el documento WO2015/043824A1. En este procedimiento se prensa el material activo en forma de polvo en un molde dispuesto fuera del sustrato para dar piezas brutas, se introducen a presión las piezas brutas desde el molde en agujeros previstos y se sinterizan en el interior de los mismos para dar ramales térmicos.

55 Una desventaja de este procedimiento es que el molde dispuesto fuera del sustrato, en el que el material activo se prensa para dar las piezas brutas, tiene que disponerse alineado con los agujeros del sustrato, en los que se introducen a presión las piezas brutas. Para esta orientación y para llevar las piezas brutas desde el modo al sustrato necesaria una máquina especial, que tiene que haberse desarrollado y producido expresamente para este propósito. De este modo, los costes de inversión para una línea de fabricación que produce según este procedimiento aumentan considerablemente. Además, las piezas brutas están sujetas a una contracción por sinterización, es decir una reducción del volumen en el transcurso de la operación de sinterización. De este modo se

acortan los ramales térmicos dentro del sustrato, con lo que ya solo puede establecerse un contacto con dificultad. Por regla general, el material de sustrato sobrante tiene que rectificarse, para conseguir una terminación a ras de los ramales térmicos con la superficie del sustrato, lo que es la condición previa para un contacto eléctrico seguro. Esta etapa de proceso aumenta los costes de fabricación.

5 Una desventaja básica adicional del procedimiento descrito en el documento WO2015/043824A1 es que no permite ningún control de peso individual de los ramales. Esto dificulta que se mantengan límites de especificación estrechos de la homogeneidad de la densidad de los ramales.

10 Por el documento US 6.297.441 B1 se conoce un procedimiento para la producción de un componente termoeléctrico, realizándose la provisión de material activo, termoeléctricamente activo, en forma de polvo, y el prensado del material activo para dar piezas brutas.

15 Partiendo de este estado de la técnica, la invención se basa en el objetivo de indicar un procedimiento a base de polvo para la producción de un componente termoeléctrico o de un producto semiacabado correspondiente, que puede realizarse con máquinas estandarizadas, para reducir los costes de inversión y aumentar la estabilidad de proceso. Además, en el mejor de los casos deben evitarse etapas de mecanizado adicional para igualar el sustrato y el ramal térmico. Para facilitar la seguridad de calidad debe ser posible un control de peso de los ramales térmicos individuales o sus piezas brutas.

20 Este objetivo se alcanza por medio de un procedimiento con las siguientes etapas:

- a) proporcionar un sustrato esencialmente plano de un material de sustrato eléctrica y térmicamente aislante, a través del que se extienden agujeros pasantes orientados esencialmente en perpendicular al plano de sustrato;
- b) proporcionar material activo termoeléctricamente activo, en forma de polvo;
- c) prensar el material activo para dar piezas brutas, teniendo lugar el prensado en un molde diferente al del sustrato;
- d) insertar las piezas brutas en los agujeros pasantes del sustrato, de modo que dentro de cada agujero pasante a lo largo de su eje se extiende en cada caso una pieza bruta a través del sustrato;
- e) disponer el sustrato con las piezas brutas insertadas en el mismo entre dos electrodos esencialmente planos, de modo que ambos electrodos y el sustrato están orientados esencialmente en paralelo entre sí;
- f) poner en contacto los lados frontales de las piezas brutas con los electrodos, de modo que a través de las piezas brutas entre los dos electrodos se crea una conexión, que transmite tanto una corriente eléctrica como un flujo de fuerza mecánica;
- g) aplicar a las piezas brutas una corriente eléctrica que fluye entre los electrodos, de modo que dentro del material activo termoeléctrico se provoca calor;
- h) aplicar a las piezas brutas una fuerza de presión que actúa entre los electrodos, de modo que el material activo termoeléctrico experimenta presión;
- i) sinterizar las piezas brutas para dar ramales térmicos bajo la acción de la presión y del calor;
- 50 k) aplanar el sustrato y los ramales térmicos alojados en el mismo mediante la aproximación de los electrodos conservando su paralelismo, de modo que los ramales térmicos terminan a ras con el sustrato, compensándose un posible desplazamiento axial de las piezas brutas en el sustrato, así como una contracción por sinterización.

55 Un procedimiento de este tipo es objeto de la invención

Una idea básica de la invención consiste en realizar las etapas de proceso de prensado, de inserción y de sinterización en máquinas diferentes, para poder usar máquinas estandarizadas para el mayor número posible de operaciones de procedimiento.

60 Un aspecto esencial de la invención consiste en que la sinterización y el alisado tienen lugar en una etapa de trabajo, usando electrodos de sinterización planos, dispuestos de manera planoparalela con respecto al sustrato, que siguiendo la contracción por sinterización se aproximan al sustrato. Por consiguiente, las piezas brutas deben dotarse de una sobredimensión, que se compensa con la contracción por sinterización. Al final de la operación de sinterización, la distancia de los electrodos predetermina tanto el grosor de sustrato como la longitud de los ramales

térmicos. Esto garantiza una terminación a ras de los ramales térmicos con el sustrato sin procesamiento posterior adicional.

5 Una ventaja de racionalización adicional puede deducirse porque se agrupan varios sustratos con piezas brutas insertadas para dar una pila, extendiéndose los sustratos dentro de la pila en paralelo entre sí e intercalándose en cada caso entre dos sustratos adyacentes dentro de la pila una placa de separación esencialmente plana, que se extiende en paralelo a los sustratos y que produce una conexión eléctricamente conductora y que transmite fuerza entre las piezas brutas de los sustratos adyacentes, y porque toda la pila se dispone entre los dos electrodos. Con ayuda de la placa de separación pueden producirse en una operación de sinterización en una máquina de  
10 sinterización un gran número de productos semielaborados (es decir, sustratos con ramales térmicos insertados).

En el procedimiento de acumulación que se acaba de describir pueden disponerse varios sustratos con piezas brutas insertadas individualmente o apilados en un plano entre los dos electrodos. De este modo se racionaliza adicionalmente la fabricación.

15 Los electrodos planos o las placas de separación están compuestos preferiblemente de grafito, dado que esta sustancia conduce bien la corriente eléctrica, soporta las altas temperaturas de sinterización y no se adhiere al material activo termoelectrónico. El grafito tiene la propiedad de que su resistencia mecánica aumenta con la temperatura. Para aprovechar este efecto, un perfeccionamiento de la realización del procedimiento prevé que a las  
20 piezas brutas para el contacto se les aplique una primera fuerza de presión, que entonces a las piezas brutas bajo la acción de la primera fuerza de presión se les aplique corriente, hasta que los electrodos o las placas de separación compuestos de grafito hayan alcanzado una temperatura, a la que los electrodos o las placas de separación compuestos de grafito presenten una capacidad de carga o carga de rotura aumentada, que se encuentra por encima de la primera fuerza de presión, y que a las piezas brutas se les aplique después la segunda fuerza de  
25 presión, que se encuentra por encima de la primera fuerza de presión y por debajo de la capacidad de carga o carga de rotura aumentada. Es decir, la segunda fuerza de presión necesaria para el prensado no se ajusta hasta que los electrodos o las placas de separación han alcanzado una resistencia suficiente debido a la temperatura. Hasta alcanzar esta temperatura se aplica únicamente la primera fuerza de presión, inferior.

30 El presente procedimiento está previsto para el procesamiento de material activo termoelectrónico, en cuyo caso se trata de una aleación, que se selecciona de la clase de los telururos de bismuto, telururos de plomo, antimonuros de cinc, siliciuros, escuteruditas, materiales semi-Häusler. El silicio a escala nanométrica puede utilizarse igualmente como material activo. Se prefiere especialmente el telururo de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ).

35 Al prensar el material activo en forma de polvo para dar las piezas brutas se compacta el material activo en forma de polvo. Sin embargo, preferiblemente el polvo no se compacta hasta la densidad real (teórica), sino únicamente hasta una primera densidad de prensado, que corresponde a entre el 75% y el 85% de la densidad real del material activo. La densidad real se entiende como la densidad del cuerpo macizo ideal del material activo utilizado. La densidad real de las aleaciones de telururo de bismuto técnicas asciende por ejemplo a  $6,9 \text{ g/cm}^3$ . Dado que la primera  
40 densidad de prensado es menor que la densidad real, la pieza bruta es porosa. La primera densidad de prensado es a su vez lógicamente mayor que la densidad aparente del material activo en forma de polvo, dado que el polvo se compacta durante el prensado. La densidad aparente del polvo utilizado se encuentra preferiblemente entre el 30% y el 50% de la densidad real.

45 Para alcanzar la primera densidad de prensado, deben seleccionarse de manera correspondiente la distribución de tamaño de partícula del material activo en forma de polvo y la presión de prensado en la prensa de comprimidos. Concretamente, para el caso en el que se usa telururo de bismuto como material activo, este debe presentar antes del prensado un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de entre  $3 \mu\text{m}$  y  $30 \mu\text{m}$ ; la presión, a la que se prensa el material activo termoelectrónico para dar las piezas brutas, debe ascender entonces a entre 541 MPa y 955 MPa. La  
50 distribución de tamaño de partícula se determina mediante la dispersión de luz láser estática según la teoría de Mie. Este procedimiento de análisis se indica en la norma DIN-ISO 13320; debe emplearse medición en húmedo. Un aparato de medición adecuado es el espectrómetro de luz láser dispersa HORIBA LA 950 de Retsch Technology GmbH, Haan (Alemania). La presión, que se emplea por parte de la prensa de comprimidos al prensar el polvo, puede leerse en la prensa de comprimidos. Para ello se determina la fuerza en el punzón, por ejemplo, con una  
55 célula de carga (extensómetro) y se calcula la proporción con respecto a la superficie de punzón.

La longitud de las piezas brutas debe corresponder a entre el 105% y el 150% del grosor del sustrato en el estado aplanado. Esto significa que las piezas brutas insertadas en el sustrato sobresalen del sustrato, lo que posibilita un buen contacto mecánico y eléctrico con los electrodos o las placas de separación. La contracción por sinterización  
60 permite entonces que los ramales térmicos encojan hasta el grosor de sustrato, de modo que no es necesario un alisado posterior.

La temperatura ajustada durante la sinterización en las piezas debe corresponder a entre el 50% y el 70% de la temperatura de fusión del material activo. La temperatura de fusión depende del material activo utilizado. En el caso del telururo de bismuto, la temperatura de fusión se encuentra a  $573^\circ\text{C}$ . Siempre que se utilice una aleación de la

## ES 2 704 132 T3

clase de los telururos de bismuto, la temperatura de sinterización óptima se encuentra en consecuencia entre 287°C y 401°C, en función de la aleación concreta.

5 En las propias piezas brutas apenas puede medirse la temperatura. De manera auxiliar, durante la sinterización se mide la temperatura con un termómetro en los electrodos. La temperatura de sinterización se controla mediante la corriente eléctrica, que se aplica a las piezas brutas.

10 Siempre que se usen telururos de bismuto como material activo, a las piezas brutas se les debe aplicar durante la sinterización una corriente eléctrica en el siguiente orden de magnitud:

densidad de corriente con respecto a la superficie de sección transversal de las piezas brutas:	de 10 kA/m <sup>2</sup> a 100 kA/m <sup>2</sup>
duración de la aplicación:	de 600 s a 1100 s
aporte de energía eléctrica/pesaje de material activo:	de 150 kJ/g a 250 kJ/g

La corriente puede aplicarse como corriente alterna con una frecuencia en el intervalo de desde 20 Hz hasta 100 Hz. Es adecuada una corriente alterna con una frecuencia de red normal de 50 Hz o 60 Hz. También es posible usar corriente continua.

15 Mediante la aplicación de corriente eléctrica se calientan los electrodos y las piezas brutas hasta temperaturas entre 300°C y 400°C. La temperatura puede medirse en los electrodos y utilizarse como magnitud de regulación. La alta temperatura provoca la sinterización del material activo. La pieza bruta sinteriza corresponde al ramal térmico. Dado que mediante la sinterización disminuye la resistencia eléctrica del material activo, aumenta la actividad termoeléctrica de los ramales sinterizados con respecto a las piezas brutas porosas.

20 Para cada termopar son necesarios en cada caso dos materiales activos termoeléctricos conductores de manera diferente, que se conectan eléctricamente entre sí, siendo el primer material activo, por ejemplo, conductor de manera p y el segundo material activo conductor de manera n, o viceversa. De manera diferente significa en este caso que ambos materiales activos presentan un coeficiente de Seebeck diferente. Como materiales activos se prefieren especialmente semiconductores que conducen de manera p y de manera n, dado que sus coeficientes de Seebeck presentan diferentes signos (negativo en el caso de conductores n, positivo en el caso de conductores p) y por tanto la diferencia numérica de los coeficientes de Seebeck es especialmente grande. Esto aumenta la eficiencia del componente termoeléctrico.

30 En una primera variante del procedimiento de producción se presan ambos materiales activos sucesivamente para dar las respectivas piezas brutas y se insertan. Esto significa que en primer lugar se generan piezas brutas de material conductor de manera p y se insertan en el sustrato y después se procesa el material activo conductor de manera n. De este modo se reducen los tiempos de reequipamiento de la máquina. Naturalmente, también puede procesarse en primer lugar el material conductor de manera n seguido del material conductor de manera p.

35 Sin embargo, una segunda variante y preferida prevé que se usen dos prensas de comprimidos, una primera para el material activo conductor de manera p y una segunda para el material activo conductor de manera n. Los costes de inversión duplicados con respecto a la primera variante se amortizan rápidamente mediante la reducción de los tiempos de reequipamiento: dado que dentro de un ramal térmico no pueden mezclarse materiales conductores de manera n y de manera p, es obligatoriamente necesario limpiar concienzudamente la máquina en el caso de cambio de material. En particular, en el caso de usar prensas giratorias complejas los tiempos de equipamiento resultan ser muy largo por ello. En el caso de usar dos máquinas, que en cada caso se hacen funcionar de manera pura para cada clase, se suprimen los tiempos de equipamiento y se prolonga claramente la duración de utilización de la máquina. Además, el uso de prensas dedicadas para material activo conductor de manera n y conductor de manera p provoca una mejora de la calidad, dado que en su mayor parte se descarta la contaminación de los ramales mediante material extraño.

40 La fuerza de presión, que solicita las piezas brutas durante la sinterización, es claramente menor que la presión anterior durante el prensado del polvo para dar las piezas brutas.

45 Preferiblemente, las piezas brutas se compactan durante la aplicación de la fuerza de presión que actúa entre los electrodos hasta una segunda densidad de prensado, que corresponde a entre el 90% y el 97% de la densidad real del material activo. Por consiguiente, la densidad de las piezas brutas directamente antes de la sinterización se aumenta una vez más, pero no se ajusta la densidad real teórica (definición tal como anteriormente).

50 En el caso del telururo de bismuto, a la pieza bruta se le debe aplicar una fuerza de presión, que conduzca a una presión de entre 10 MPa y 50 MPa en el material activo termoeléctrico.

## ES 2 704 132 T3

5 El grafito frío tiene normalmente una resistencia a la presión de desde 60 MPa hasta 120 MPa. Por ello, los electrodos de grafito/las placas de separación deben calentarse en primer lugar hasta una temperatura de aproximadamente 300°C, antes de aplicar la fuerza de presión definitiva. A esta temperatura, los elementos de grafito han alcanzado la resistencia a la rotura necesaria, para soportar sin daños la presión de sinterización. La tasa de calentamiento para ajustar la temperatura debe ascender a aproximadamente 50 K/min.

10 Las piezas brutas utilizadas en este procedimiento pueden presentar diferentes formas geométricas. En primer lugar, se tiene en cuenta una forma cilíndrica general. Esta no tiene que basarse obligatoriamente en una base circular, también puede ser elíptica, rectangular, cuadrada o hexagonal. También pueden utilizarse piezas brutas cilíndricas, que se basan en un polígono regular o irregular. Sin embargo, de manera especialmente preferible, las piezas brutas presentan una forma cilíndrica circular.

15 Además de una forma cilíndrica, las piezas brutas también pueden ser ligeramente cónicas. Esto significa que la base disminuye en la dirección axial, la pieza bruta se estrecha. Der ventaja de una pieza bruta que se estrecha consiste en que se asienta firmemente por apriete en el agujero pasante del sustrato y en el caso de la manipulación del sustrato con la pieza bruta insertada, no se cae. Por consiguiente, el ángulo de conicidad debe seleccionarse de tal manera que se genere una fuerza de apriete suficiente entre el sustrato y la pieza bruta insertada. Igualmente, el ángulo de conicidad no puede ser demasiado inclinado, para no fragmentar el sustrato bajo la acción de la cuña. Un ángulo de conicidad adecuado depende también del coeficiente de fricción y con ello del emparejamiento de materiales.

La misma acción puede conseguirse también mediante un agujero pasante que se estrecha o porque las piezas brutas se insertan con una sobredimensión radial en los agujeros pasantes (ajuste de prensado).

25 Para poder insertar piezas brutas cilíndricas circularse bien en el sustrato, estas deben presentar en el lado frontal en cada caso un chaflán. Esto es incluso más aplicable, cuando las piezas brutas presentan una sobredimensión radial. Gracias al chaflán, al insertar las piezas brutas tampoco se desconcha nada de material (los cantos agudos se rompen fácilmente). Las piezas brutas son también menos sensibles al daño por golpes. Finalmente, también se reduce el peligro de la configuración de una "cabeza de seta" (o una "formación de remache") del material restante durante la sinterización.

35 Las piezas brutas también dotarse de una superficie lista, para que se deslice bien al interior de los agujeros del sustrato. La calidad superficial de las piezas brutas está predeterminada por el molde, la calidad de dosificación y la presión durante el prensado. Preferiblemente, la superficie lateral de las piezas brutas presenta un valor de rugosidad medio  $R_a$  determinado según la norma DIN 4766 T2 de entre 12  $\mu\text{m}$  y 24  $\mu\text{m}$ .

40 Una ventaja esencial del procedimiento descrito en este caso consiste en que las piezas brutas pueden prensarse en una máquina estandarizada fuera del sustrato. Para ello son adecuadas sorprendentemente las prensas de comprimidos que pueden obtenerse en serie, tal como se utilizan en la industria farmacéutica, para comprimir fármacos en forma de polvo. Este hallazgo es sorprendente, porque las prensas de comprimidos están previstas para el procesamiento de formulaciones farmacéuticas, que se diferencian química y físicamente de manera significativa del material activo termoeléctrico. Así, por ejemplo, el telururo de bismuto presenta una densidad extremadamente grande en comparación con los fármacos habituales.

45 Igualmente, las prensas de comprimidos en un modo constructivo excéntrico o giratorio sin modificación consiguen las presiones de prensado necesarias para el prensado de material activo termoeléctrico para dar piezas brutas y pueden producir a partir del material activo con una alta velocidad grandes cantidades de piezas brutas de manera completamente automática. En lugar de con fármacos, la prensa de comprimidos se carga con material activo termoeléctrico en forma de polvo. Las fuerzas de prensado por punzón deben ajustarse de tal manera que las fuerzas de prensado necesarias (de 700 MPa a 1200 MPa en el caso de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) se alcancen en el molde. Deben seleccionarse punzones que pueden a cargas correspondientemente altas. Como resultado, puede evitarse el nuevo desarrollo complejo de una máquina especial mediante la adquisición de una prensa de comprimidos directamente disponible.

55 Una prensa de comprimidos adecuada en el modo constructivo giratorio es el tipo 1200i de Fette Compacting GmbH, Schwarzenbek (Alemania). Tal como se expuso anteriormente, preferiblemente se adquieren dos prensas de comprimidos, para producir piezas brutas con dopado n y p por separado.

60 Una ventaja adicional de las prensas de comprimidos farmacéuticas es que estas están equipadas de fábrica con dispositivos de dosificación que funcionan de manera exacta; el pesaje del material activo en el molde tiene lugar por consiguiente "de manera externa" de manera altamente precisa. La dosificación tiene lugar a través de una medición de volumen.

65 Una ventaja adicional de la utilización de piezas brutas individualizadas, producidas *ex situ* en la prensa de comprimidos, es que las piezas brutas defectuosas pueden desecharse más fácilmente y su material activo reciclarse mediante molienda. Si las piezas brutas se prensan *in situ* (es decir en el sustrato) o se pasan en masa

directamente desde el molde al sustrato, pueden llegar piezas brutas individuales, prensadas de manera defectuosa, al sustrato y reducir la calidad del posterior TEG.

5 Una prensa de comprimidos expulsa las piezas brutas de manera desordenada. Para la inserción individual de las piezas brutas en el sustrato puede utilizarse un dispositivo de separación y de transporte disponible comercialmente, tal como se utilizan normalmente para la inserción de comprimidos en envases de tipo blíster. Preferiblemente se usan máquinas transportadoras con actuadores piezoeléctricos o transportadores vibratorios. Pueden obtenerse máquinas adecuadas de la empresa Harro Höflinger Verpackungsmaschinen GmbH, Allmersbach im Tal, Alemania. También pueden usarse otros dispositivos automáticos de abastecimiento o insertarse las piezas brutas  
10 manualmente en el sustrato.

Básicamente, el procedimiento según la invención ofrece la posibilidad de seleccionar entre una amplia paleta de posibles materiales de sustrato. Para aumentar la eficiencia del generador termoeléctrico debe seleccionarse en la medida de lo posible un material de sustrato, que aísla térmica y eléctricamente en gran medida. Sin embargo, el  
15 material de sustrato también tiene que estar disponible a bajo coste, para garantizar la rentabilidad. Además, el material de sustrato tiene que presentar una resistencia a (el cambio de) temperatura adecuada para el recorrido de fabricación adicional y la utilización posterior en el componente termoeléctrico. Igualmente tiene que haber una cierta resistencia mecánica.

20 Como material de sustrato especialmente rentable son apropiados materiales de trabajo compuestos, que están constituidos de materias primas inorgánicas y aglutinantes. En el caso de las materias primas inorgánicas se trata preferiblemente de micas, perlitas, flogopitas o de moscovitas. Como aglutinante se usa preferiblemente silicona, resina de silicona y/o resina epoxi. Con estos materiales pueden laminarse en particular sustratos constituidos como material de trabajo en capas. Como sustrato son adecuadas de la mejor manera las placas aislantes que pueden  
25 obtenerse con el nombre comercial Miglasil® y Pamitherm® de la empresa suiza von Roll AG. A este respecto se trata de laminados, que están constituidos a partir de moscovitas unidas a silicona. Este material aislante estable a la temperatura puede procesarse de manera excelente en el proceso según la invención.

30 En el caso del uso de materiales de sustrato laminados de materias primas inorgánicas y aglutinantes es importante el mantenimiento de parámetros de máquina adecuados durante el mecanizado mecánico, para evitar daños del material. Así, en el caso de la perforación con arranque de virutas de placas Pamitherm con brocas de metal duro macizas debe mantenerse una velocidad de corte en el intervalo de desde 0,3 m/s hasta 1,5 m/s. En el caso de un diámetro de broca de 4 mm, esto significa de aproximadamente 1500 rpm a 7500 rpm. El avance debe encontrarse en el intervalo de desde 50 mm/min hasta 250 mm/min. También pueden usarse igualmente brocas y brocas de  
35 fresado especiales desarrolladas para laminados.

Como alternativa a la perforación existe también la posibilidad de agujerear el sustrato sin arranque de virutas, por ejemplo, con un punzón cortador.

40 El sustrato se usa como material plano con un grosor de entre 1 mm y 10 mm. Preferiblemente, el grosor se encuentra entre 1,5 mm y 4 mm, de manera muy especialmente preferible entre 2 mm y 3 mm. Se ofrecen placas Pamitherm® en este grosor de capa.

El procedimiento se explicará ahora más detalladamente mediante dibujos esquemáticos. Para ello muestran:

- 45 Figura 1: la provisión de un sustrato;
- Figuras 2a a 2f: la provisión de material activo y el prensado del material activo para dar piezas brutas;
- 50 Figura 3: la inserción de las piezas brutas en el sustrato;
- Figura 4: la disposición del sustrato entre dos electrodos;
- Figura 5: la puesta en contacto de los lados frontales de las piezas brutas con los electrodos;
- 55 Figura 6: la aplicación a las piezas brutas de corriente y fuerza de presión con el fin de sinterizar las piezas brutas para dar ramales térmicos;
- Figura 7: el aplanado del sustrato y de los ramales térmicos mediante la aproximación de los electrodos;
- 60 Figura 8: el producto semielaborado;
- Figura 9: el componente termoeléctrico;
- 65 Figura 10: variante: disposición de manera apilada de varios sustratos entre dos electrodos con ayuda de placas de separación;

Figura 11: la sinterización de la pila.

- En primer lugar, se proporciona un sustrato 1. En el caso del sustrato 1 se trata de una placa plana de Pamitherm®.
- 5 A este respecto, se trata de un laminado térmica y eléctricamente aislante, que está constituido de moscovitas unidas a silicona. El tamaño y la forma superficiales dependen del propósito de uso del posterior TEG. Por ejemplo, pueden usarse placas rectangulares con un tamaño de 52 mm x 52 mm. El grosor de material de la placa Pamitherm® asciende a 2 mm. Las relaciones de tamaño en los dibujos no están a escala.
- 10 El sustrato 1 se dota de un gran número de agujeros pasantes 2, que se extienden a través del sustrato en perpendicular al plano del sustrato 1. Dado que las placas Pamitherm® se suministran sin perforar, deben perforarse los agujeros pasantes 2. Esto tiene lugar con una broca de metal duro. Los agujeros pasantes tienen correspondientemente una sección transversal circular con 4,07 mm de diámetro. Igualmente, también pueden estar previstas otras formas de sección transversal para los agujeros pasantes, tal como por ejemplo hexagonal, para
- 15 aumentar la densidad de empaquetamiento. La densidad de empaquetamiento media en el caso de agujeros circulares con 4,07 mm de diámetro asciende a entre dos y tres agujeros pasantes por centímetro cuadrado de superficie de sustrato con una anchura de nervadura de 2 mm. En las Figuras se representan de manera simplificada ocho agujeros pasantes 2.
- 20 Las Figuras 2a bis 2f muestran paso a paso la evolución cíclica de la producción de una pieza bruta 3 en una prensa de comprimidos 4. La prensa de comprimidos está representada de manera simplificada en un modo constructivo excéntrico.
- Para producir las piezas brutas 3 se proporciona en primer lugar un material activo termoeléctrico en forma de polvo
- 25 5. A este respecto, se trata de polvo de telururo de bismuto con un tamaño de partícula  $d_{50}$  de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . El polvo se proporciona en una tolva de alimentación 6 de la prensa de comprimidos 4; véase la Figura 2a.
- La prensa de comprimidos 4 dosifica una cantidad ajustada previamente de aproximadamente 200 mg del polvo de telururo de bismuto 5 a un molde 7; véase la Figura 2b.
- 30 El molde 7 forma parte de la prensa de comprimidos 4 y se denomina por parte de los fabricantes de prensas de comprimidos en la mayoría de los casos "matriz". Este término conscientemente no se utiliza en este caso, dado que algunos fabricantes de generadores termoeléctricos denominan matriz a la parte designada en este caso como sustrato de un TEG. En la terminología usada en este caso, el término "molde" designa siempre una parte de la
- 35 prensa de comprimidos y "sustrato" siempre una parte del TEG.
- El molde 7 está cerrado hacia abajo por un punzón inferior 9. El molde 7 es cilíndrico circular con un diámetro que corresponde aproximadamente al diámetro de los agujeros pasantes 2. La longitud de las piezas brutas varía entre 2,2 mm y 2,6 mm. Es decir, esto corresponde a entre el 110% y el 135% del grosor de sustrato. Es decir, las piezas
- 40 brutas presentan con respecto al sustrato una sobredimensión axial. Dado el caso, el diámetro del molde 7 puede ser ligeramente mayor que el de los agujeros pasantes 2, para producir piezas brutas con una sobredimensión radial.
- Tras llenar el molde con material activo se aparta la tolva de alimentación 6 hacia un lado; véase la Figura 2c.
- 45 Un punzón superior guiado linealmente 10 compacta el polvo 5 dentro del molde 7 para dar una pieza bruta cilíndrica circular 3 (Figura 2d). La fuerza de punzón se encuentra a aproximadamente 8,5 kN. De esto resulta dentro del molde una presión de 676 MPa.
- 50 Después se desplaza de vuelta el punzón superior 10. El punzón inferior 9 le sigue y a este respecto presiona la pieza bruta 3 fuera del molde 7 (Figura 2e).
- Finalmente, la tolva de alimentación 6 desplaza de vuelta a su posición previa a través del molde y expuesta a este respecto la pieza bruta 3 fuera de la prensa de comprimidos 4. La pieza bruta expulsada 3 se acumula de manera
- 55 desordenada en un recipiente colector 11 (Figura 2f). El punzón inferior 9 se desplaza de nuevo hacia abajo, de modo que la máquina llega de nuevo a la posición de partida representada en la Figura 2a. La tolva de alimentación 6 se llena de nuevo de material activo 5.
- En la prensa de comprimidos 4 se repiten las etapas 2a a 2f a alta velocidad, de modo que pueden producirse sucesivamente un gran número de piezas brutas. Dado que en cada caso se usa el mismo molde 7 y el polvo puede dosificarse de manera exacta, las piezas brutas son de calidad constante en cuanto a la estabilidad dimensional, densidad y calidad superficial. Los posibles prensados defectuosos se desechan.
- 60 Para aumentar la velocidad de producción, en lugar de la prensa excéntrica representada esquemáticamente puede usarse una prensa giratoria. Una prensa giratoria presenta un gran número de punzones superiores, punzones inferiores y moldes, que están dispuestos de manera circular sobre un rotor rotatorio. El punzón superior e inferior se
- 65

guían a lo largo de un bastidor estacionario, para generar el movimiento de elevación axial de los punzones en relación con el molde. Las fuerzas de prensado se aplican por parte de rodillos de presión sobre los punzones. Tales prensas giratorias se usan en la producción industrial de comprimidos farmacéuticos y están optimizadas a una gran velocidad de paso.

5 Dado que los dos ramales de un termopar tienen que presentar coeficientes de Seebeck lo más diferentes posibles, para generar una alta tensión térmica, se prensan dos clases diferentes de materiales activos termoelectricos, concretamente por un lado telururo de bismuto con dopado n y por otro lado con dopado p. Así se producen sucesivamente dos clases diferentes de piezas brutas en la misma prensa, una vez la de material activo con dopado n y una vez la de material activo con dopado p. Para que no se encuentren restos del material activo con dopado n en las piezas brutas con dopado p, la máquina tiene que limpiarse concienzudamente entremedias. Para evitar esto, los materiales activos con dopado p y n también pueden procesarse en máquinas separadas.

15 La Figura 3 muestra dos recipientes colectores 11p y 11n que en cada caso están llenos de un gran número de piezas brutas con dopado p 3p o piezas brutas con dopado n 3n. Las piezas brutas 3n, 3p se encuentran de manera pura para cada clase, pero desordenadas geoméricamente en los respectivos recipientes colectores 11n, 11p.

20 Las piezas brutas 3n, 3p se extraen de los respectivos recipientes colectores 11p, 11n y se insertan individualmente en los agujeros pasantes 2 del sustrato 1, de modo que las piezas brutas se extienden axialmente a través de los agujeros pasantes y con ello en perpendicular al plano de sustrato. Para ello se usa un dispositivo automático de abastecimiento farmacéutico (no representado). Alternativamente, las piezas brutas 3n, 3p pueden insertarse manualmente en el sustrato 1. Se disponen de manera alternante piezas brutas con dopado p y n 3p, 3n unas al lado de otras. En cada caso una pieza bruta con dopado p y n adyacentes forman posteriormente un termopar. Es insignificante si en primer lugar se insertan todas las piezas brutas de una clase y después la otra clase o en cada caso de manera alterante o por filas o en cualquier otro patrón.

30 Después se dispone el sustrato 1 con las piezas brutas insertadas 3 entre dos electrodos esencialmente planos 12a, 12b; véase la Figura 4. Es importante que el sustrato 1, el primer electrodo 12a y el segundo electrodo 12b estén orientados en cada caso en paralelo entre sí.

35 Por el contrario, es insignificante si los lados frontales de las piezas brutas insertadas 3 se encuentran en un plano común. Como puede reconocerse a partir de la Figura 4, las piezas brutas están introducidas con un desplazamiento axial no uniforme en el sustrato 1, por lo que sus lados frontales no se encuentran en un plano. El motivo para ello es que el dispositivo automático de abastecimiento no trabaja de manera exacta, pero a cambio rápidamente.

40 Según la invención, los lados frontales de las piezas brutas se llevan con ayuda de los electrodos a un plano. Para ello se mueven los dos electrodos 12a, 12b en cada caso el recorrido  $\Delta x$  uno hacia el otro, conservando su paralelismo. A este respecto, los electrodos planos entran en contacto con los lados frontales de las piezas brutas y los orientan en el del electrodo 12a, 12b que entra en contacto en cada caso con el lado frontal. En la Figura 5 puede reconocerse que las piezas brutas 3n, 3p se encuentran ahora todas en un plano.

45 Dado que los lados frontales de todas las piezas brutas 3n, 3p se apoyan directamente en los electrodos 12a, 12b, a través de las piezas brutas entre los electrodos puede cerrarse tanto un circuito de corriente eléctrica como un flujo de fuerza mecánica.

50 Esto sucede en la Figura 6. A ambos electrodos se les aplica en cada caso una fuerza F orientada axialmente con respecto a las piezas brutas, que actúa en la dirección del sustrato 1. Esta se dimensiona teniendo en cuenta las superficies frontales de contacto de las piezas brutas, de tal manera que sobre el material activo actúa una tensión de presión mecánica de 30 MPa. Además, se aplica una tensión alterna AC con 50 Hz entre los electrodos, cuya tensión está dimensionada de tal manera que teniendo en cuenta las superficies frontales de contacto de las piezas brutas fluye una corriente alterna con una densidad de corriente de 50 kA/m<sup>2</sup> a través de las piezas brutas.

55 Debido a la resistencia ideal del material activo, las piezas brutas se calientan hasta una temperatura de entre 300°C y 400°C, en el intervalo en el que se encuentra también la temperatura de sinterización óptima. Bajo la acción de la presión mecánica se sinterizan las partículas individuales de las piezas brutas, de modo que a partir del material en polvo prensado se forma un cuerpo de sinterización sólido. Las piezas brutas sinterizadas representan los ramales térmicos 13.

60 Durante la sinterización se compactan las piezas brutas, de modo que los ramales térmicos presentan de manera correspondiente un volumen menor (contracción por sinterización). Para a pesar de la contracción por sinterización creciente mantener el contacto eléctrico y mecánico entre las piezas brutas 3 y los electrodos 12, los dos electrodos 12a, 12b se guían adicionalmente siguiendo la contracción por sinterización en la dirección del sustrato 1, en cada caso el tramo de recorrido  $\Delta y$  conservando su paralelismo (Figura 7).

65 La longitud de las piezas brutas 3 se selecciona teniendo en cuenta la contracción por sinterización, de tal manera que los ramales térmicos 13n, 13p tras la sinterización terminan a ras con el sustrato 1; véase la Figura 8. En el caso

de la combinación de materiales Pamitherm®/telururo de bismuto, la sobredimensión de las piezas brutas debe ascender a aproximadamente el 15% del grosor de sustrato, para que durante la sinterización las piezas brutas se contraigan hasta el grosor de sustrato. De esta manera sobra un aplanamiento independiente posterior de la pieza de trabajo. Además, mediante la limitación del tramo de recorrido  $\Delta y$  se impide que el sustrato 1 se introduzca a presión entre los dos electrodos 12a, 12b y se comprima. Una posible elasticidad del material de sustrato podría provocar en caso contrario una retracción del sustrato más allá de las superficies frontales de los ramales térmicos, lo que dificulta la posterior capacidad de contacto de los ramales térmicos. Más bien, se obtiene directamente a partir del proceso de sinterización un producto semielaborado 14 del posterior componente termoeléctrico, que es plano a ambos lados y en el que los lados frontales de los ramales térmicos 13 están alineados con la superficie del sustrato a ambos lados. El producto semielaborado 14 se representa en la Figura 8.

Para fabricar a partir del producto semielaborado un componente termoeléctrico 15, es necesario agrupar los ramales térmicos por pares para dar termopares 16. En cada caso, un ramal térmico 13p de material activo con dopado p y un ramal térmico 13n de material activo con dopado n forman un termopar 16. Además, los termopares 16 tienen que conectarse en serie. Ambas cosas tienen lugar con ayuda de puentes de contacto eléctrica y térmicamente muy conductores 17, que se sueldan sobre los lados frontales ramales térmicos 13n, 13p de manera recíproca (Figura 9).

El componente termoeléctrico así obtenido 15 ya es así funcional: cuando el sustrato 1 se coloca entre una fuente de calor y un disipador de calor, de modo que a través de los puentes de contacto y a través de los ramales térmicos 13 fluye calor de un lado del sustrato al otro, en los puentes de contacto libres en un lado 17+, 17- puede medirse una tensión térmica. El componente termoeléctrico 15 funciona entonces como generador termoeléctrico. A la inversa, mediante la aplicación de una tensión eléctrica en los puentes de contacto libres en un lado 17+, 17- puede inducirse un flujo de calor del lado frío del sustrato al lado caliente (elemento de Peltier). Para que se no produzca ningún cortocircuito eléctrico, debe dotarse todo el componente termoeléctrico 15 además de una envuelta térmicamente conductora y eléctricamente aislante, que también protege frente a un daño mecánico (no representado).

En la Figura 10 se muestra una variante de procedimiento especialmente racional, en la que se sinterizan varios sustratos 1i, 1ii y 1iii con piezas brutas insertadas al mismo tiempo. Para ello se disponen los tres sustratos 1i, 1ii y 1iii entre los dos electrodos 12a y 12b. Entre el sustrato interno 1ii y los dos sustratos externos 1i y 1iii se introduce en cada caso una placa de separación plana 18a, 18b. Se genera una pila 19. Las dos placas de separación planas 18a, 18b están compuestas, como los electrodos 12a, 12b, de grafito. Todos los sustratos 1i, 1ii y 1iii, ambos electrodos 12a, 12b y ambas placas de separación 18a, 18b están orientados de manera planoparalela entre sí y forman una pila 19.

La pila 19 se sinteriza en una operación de trabajo y de este modo se producen tres productos semielaborados al mismo tiempo (Figura 11). La sinterización de la pila 19 tiene lugar tal como se ilustra con respecto a la Figura 6.

También pueden someterse varios sustratos con piezas brutas insertadas al mismo tiempo al proceso de sinterización, sin apilarlos. Para ello, los sustratos se introducen entre los electrodos unos al lado de otros en un plano. Esto ahorra las placas de separación, pero requiere electrodos que presentan un área mayor que un sustrato individual. Esta variante de la invención no está dibujada.

Es igualmente posible una combinación de ambas disposiciones.

Independientemente de la disposición y del número de sustratos entre los electrodos, el proceso de sinterización puede controlarse por lo demás de tal manera que a las piezas brutas se les aplique en primer lugar una fuerza  $F_1$ , que es menor que una fuerza  $R_{frío}$ , que corresponde a la carga de rotura de los electrodos 12a,b o de las placas de separación 18a,b en estado frío (temperatura ambiente  $T_0$ ). Después se aplica la tensión alterna y de ese modo se calientan las piezas brutas hasta una temperatura  $T_{límite}$ , que es menor que la temperatura de sinterización  $T_{sinter}$ , a la que sin embargo la carga de rotura de los elementos de grafito aumenta hasta  $R_{caliente}$ . Solo tras alcanzar la resistencia mecánica mayor se aumenta la fuerza hasta  $F_2$ , de la que resulta la presión de sinterización mecánica necesaria. Tras alcanzar la presión de sinterización se aumenta la temperatura hasta la temperatura de sinterización necesaria  $T_{sinter}$  y se realiza la operación de sinterización en estas condiciones. Es decir, son aplicables las dos relaciones:

$$F_1 < R_{frío} < F_2 < R_{caliente} \quad (1)$$

$$T_0 < T_{límite} < T_{sinter} \quad (2)$$

Este modo de proceder permite emplear durante la sinterización de sustratos individuales (Figura 6), varios sustratos unos al lado de otros sin placas de separación o también de pilas con placas de separación (Figura 11). Siempre es decisiva la carga de rotura mínima de los elementos de grafito utilizados.

**Lista de signos de referencia**

1	sustrato
1i	primer sustrato (externo)
1ii	segundo sustrato (interno)
1iii	tercer sustrato (externo)
2	agujeros pasantes
3	pieza bruta
3n	pieza bruta con dopado n
3p	pieza bruta con dopado p
4	prensa de comprimidos
5	material activo termoeléctrico en forma de polvo ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )
6	tolva de alimentación
7	molde
8	no asignado
9	punzón inferior
10	punzón superior
11	recipiente colector (general)
11n	recipiente colector para piezas brutas con dopado n
11p	recipiente colector para piezas brutas con dopado p
12a	primer electrodo
12b	segundo electrodo
$\Delta x$	recorrido de los electrodos durante el contacto
$\Delta y$	recorrido de los electrodos durante la sinterización
F	fuerza
AC	tensión alterna
13	ramal térmico
13n	ramal térmico de material activo con dopado n
13p	ramal térmico de material activo con dopado p
14	producto semielaborado
15	componente termoeléctrico
16	termopar
17	punto de contacto
17 <sup>+</sup>	punto de contacto libre en un lado
17 <sup>-</sup>	punto de contacto libre en un lado
18a	primera placa de separación
18b	segunda placa de separación
19	pila

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la producción de un componente termoeléctrico o al menos de un producto semielaborado del mismo, caracterizado por las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar un sustrato esencialmente plano (1) de un material de sustrato eléctrica y térmicamente aislante, a través del que se extienden agujeros pasantes (2) orientados esencialmente en perpendicular al plano de sustrato;
- 10 b) proporcionar material activo termoeléctricamente activo, en forma de polvo (5);
- c) prensar el material activo para dar piezas brutas (3), teniendo lugar el prensado en un molde diferente al del sustrato (7);
- 15 d) insertar las piezas brutas en los agujeros pasantes del sustrato, de modo que dentro de cada agujero pasante a lo largo de su eje se extiende en cada caso una pieza bruta a través del sustrato;
- e) disponer el sustrato con las piezas brutas insertadas en el mismo entre dos electrodos esencialmente planos (12a, 12b), de modo que ambos electrodos y el sustrato están orientados esencialmente en paralelo entre sí;
- 20 f) poner en contacto los lados frontales de las piezas brutas con los electrodos, de modo que a través de las piezas brutas entre los dos electrodos se crea una conexión, que transmite tanto una corriente eléctrica como un flujo de fuerza mecánica;
- 25 g) aplicar a las piezas brutas una corriente eléctrica que fluye entre los electrodos, de modo que dentro del material activo termoeléctrico se provoca calor;
- h) aplicar a las piezas brutas una fuerza de presión que actúa entre los electrodos, de modo que el material activo termoeléctrico experimenta presión;
- 30 i) sinterizar las piezas brutas para dar ramales térmicos bajo la acción de la presión y del calor;
- 35 k) aplanar el sustrato y los ramales térmicos alojados en el mismo mediante la aproximación de los electrodos conservando su paralelismo, de modo que los ramales térmicos terminan a ras con el sustrato, compensándose un posible desplazamiento axial de las piezas brutas en el sustrato, así como una contracción por sinterización.

40 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se agrupan varios sustratos (1i, 1ii, 1iii) con piezas brutas insertadas para dar una pila, extendiéndose los sustratos dentro de la pila en paralelo entre sí y estando intercalada en cada caso entre dos sustratos adyacentes dentro de la pila una placa de separación esencialmente plana (18a, 18b), que se extiende en paralelo a los sustratos y que produce una conexión eléctricamente conductora y que transmite fuerza entre las piezas brutas de los sustratos adyacentes, y porque toda la pila se dispone entre los dos electrodos.

45 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque varios sustratos con piezas brutas insertadas se disponen individualmente o apilados en un plano entre los dos electrodos.

50 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 3, estando compuestos los electrodos y/o las placas de separación de grafito, caracterizado porque a las piezas brutas para el contacto se les aplica una primera fuerza de presión (F), porque entonces a las piezas brutas bajo la acción de la primera fuerza de presión se les aplica corriente, hasta que los electrodos o las placas de separación compuestos de grafito hayan alcanzado una temperatura, a la que los electrodos o las placas de separación compuestos de grafito presentan una capacidad de carga aumentada, que se encuentra por encima de la primera fuerza de presión, y porque a las piezas brutas se les aplica después la segunda fuerza de presión, que se encuentra por encima de la primera fuerza de presión y por debajo de la capacidad de carga aumentada.

60 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque al prensar el material activo en forma de polvo para dar las piezas brutas se compacta el material activo hasta una primera densidad de prensado, que corresponde a entre el 75% y el 85% de la densidad real del material activo.

65 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque la sinterización de las piezas brutas para dar los ramales térmicos tiene lugar a una temperatura, que corresponde a entre el 50% y el 70% de la temperatura de fusión del material activo.

## ES 2 704 132 T3

- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque al aplicar a las piezas brutas la fuerza de presión que actúa entre los electrodos se compactan las piezas brutas hasta una segunda densidad de prensado, que corresponde a entre el 90% y el 97% de la densidad real del material activo.
- 5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque las piezas brutas presentan una forma cilíndrica circular.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque las piezas brutas presentan en el lado frontal en cada caso un chaflán.
- 10 10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque las piezas brutas presentan en su superficie lateral un valor de rugosidad medio  $R_a$  determinado según la norma DIN 4766 T2 de entre 12  $\mu\text{m}$  y 24  $\mu\text{m}$ .
- 15 11.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado porque las piezas brutas se introducen por apriete en los agujeros pasantes, opcionalmente mediante el uso de piezas brutas de forma cónica y/o agujeros pasantes o mediante una sobredimensión radial de las piezas brutas con respecto a los agujeros pasantes.
- 20 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado porque el material activo termoeléctrico en forma de polvo se proporciona seco en una prensa de comprimidos (4), porque el molde, en el que se prensa el material activo para dar piezas brutas, está dispuesto dentro de la prensa de comprimidos, y porque las piezas brutas se expulsan de manera desordenada desde la prensa de comprimidos.
- 25 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque las piezas brutas se recogen, se separan y se insertan de manera ordenada en los agujeros pasantes del sustrato manualmente o mediante un dispositivo de transporte.
- 30 14.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado porque es en el caso del material de sustrato se trata de un material de trabajo compuesto de materias primas inorgánicas y aglutinantes.
- 35 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el material de trabajo compuesto está constituido como laminado, porque las materias primas orgánicas se seleccionan del grupo que comprende micas, perlitas, flogopitas, moscovitas, y porque en el caso del aglutinante se trata de silicona o de resina de silicona o de resina epoxi.

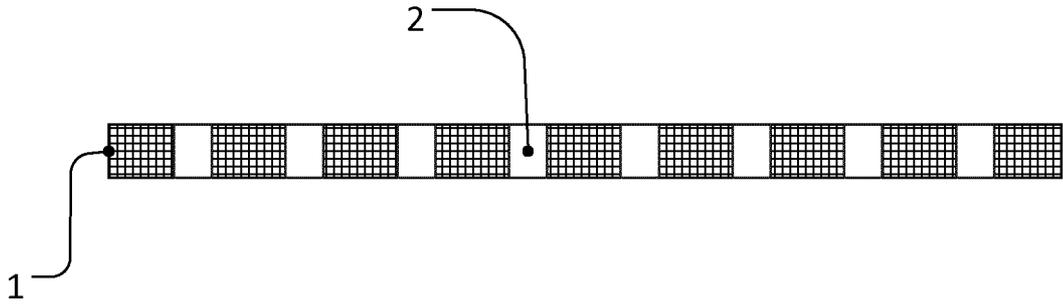


Fig. 1

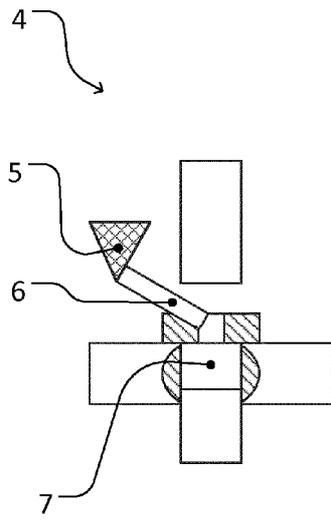


Fig. 2a

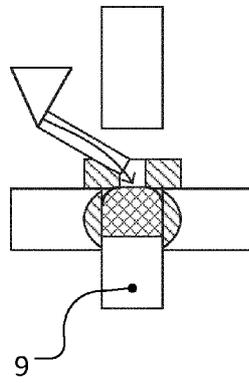


Fig. 2b

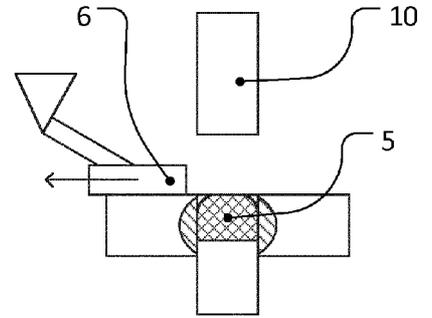


Fig. 2c

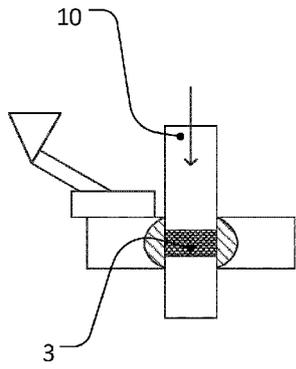


Fig. 2d

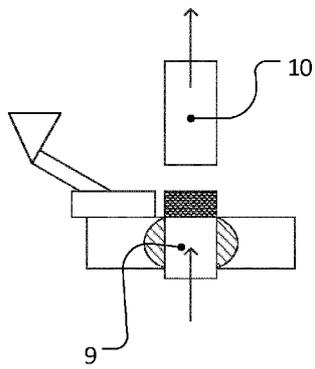


Fig. 2e

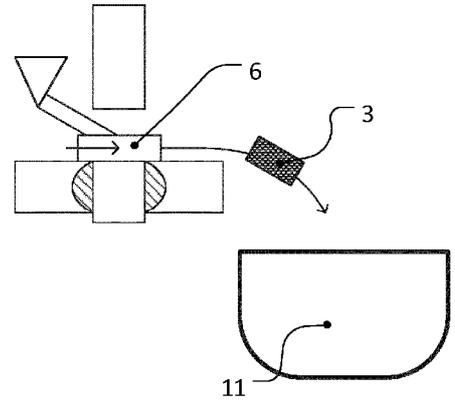


Fig. 2f

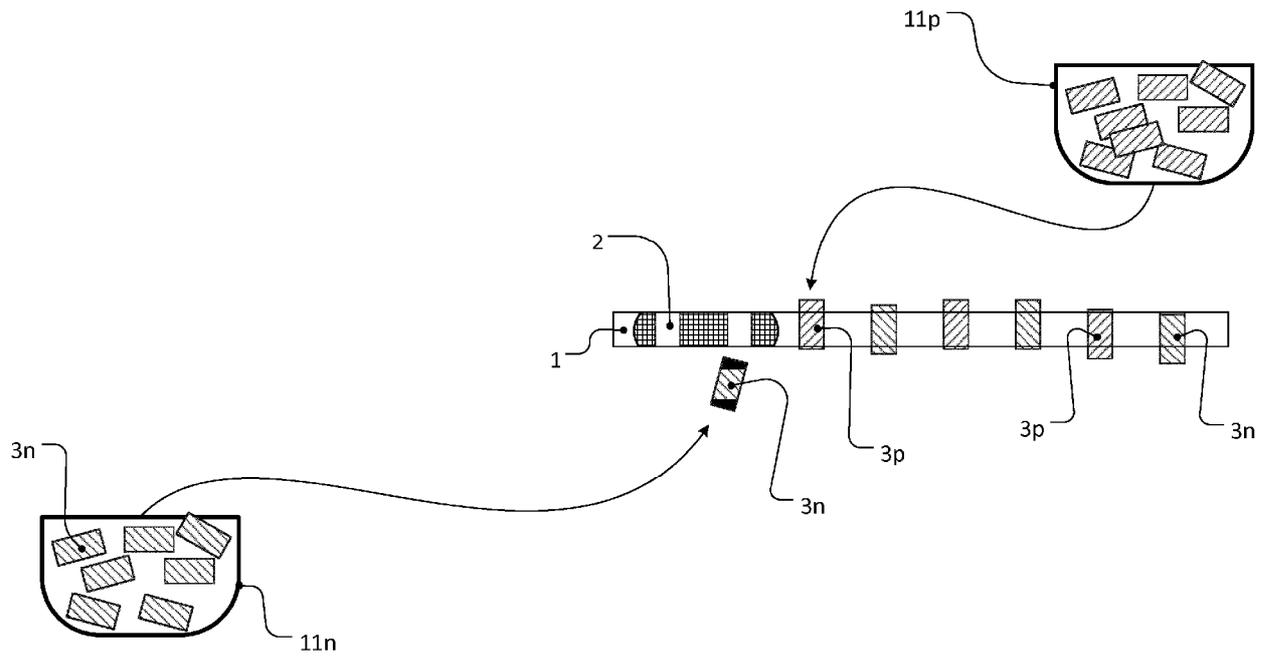


Fig. 3

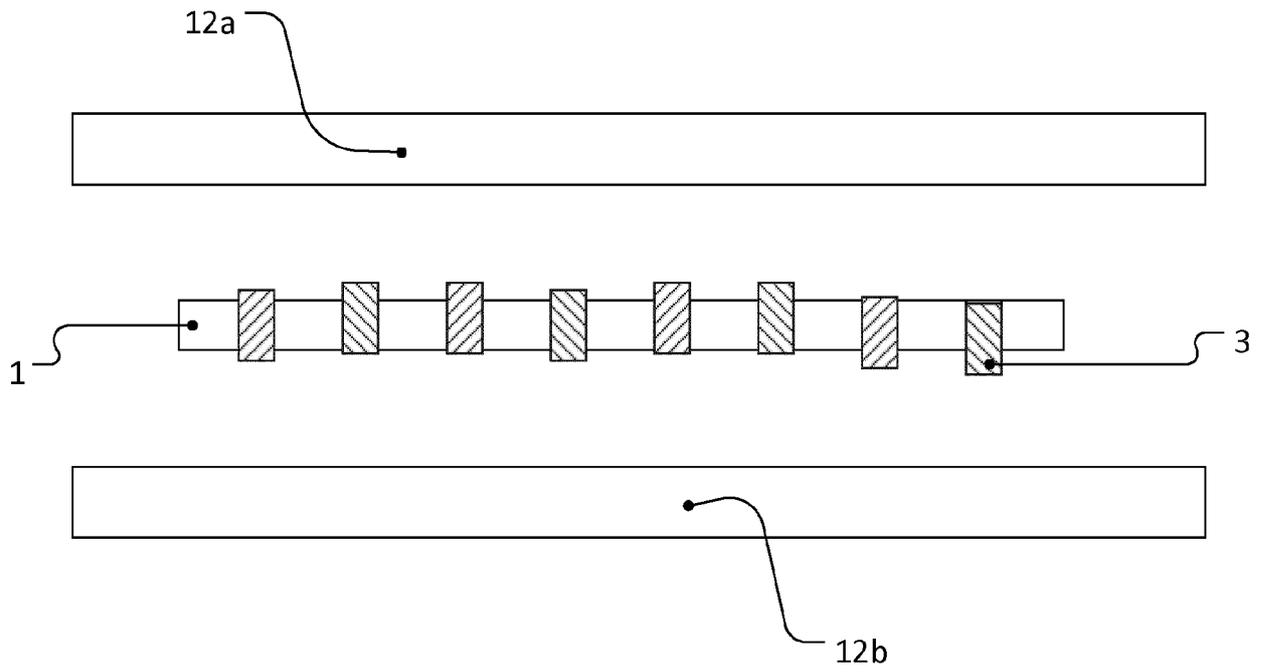


Fig. 4

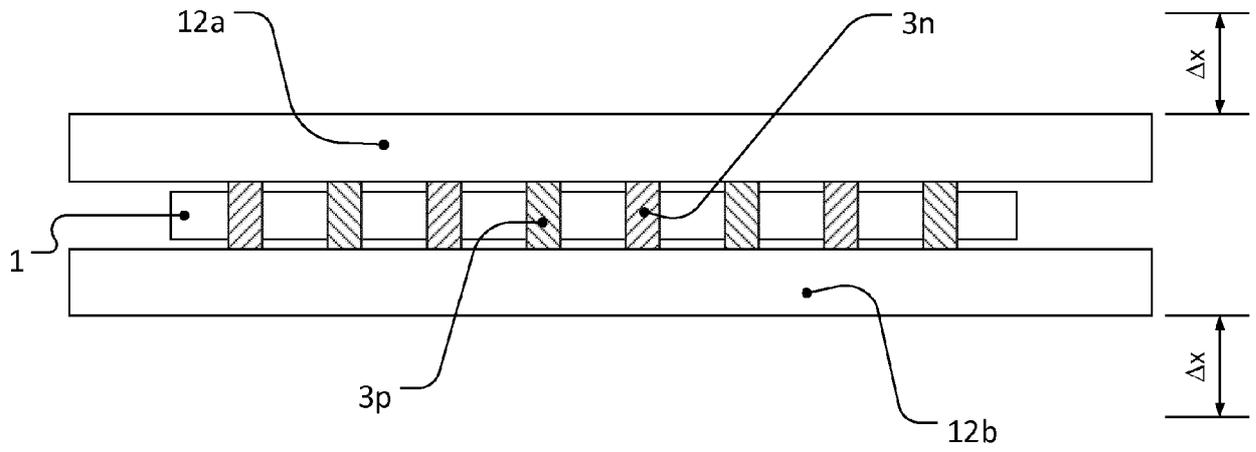


Fig. 5

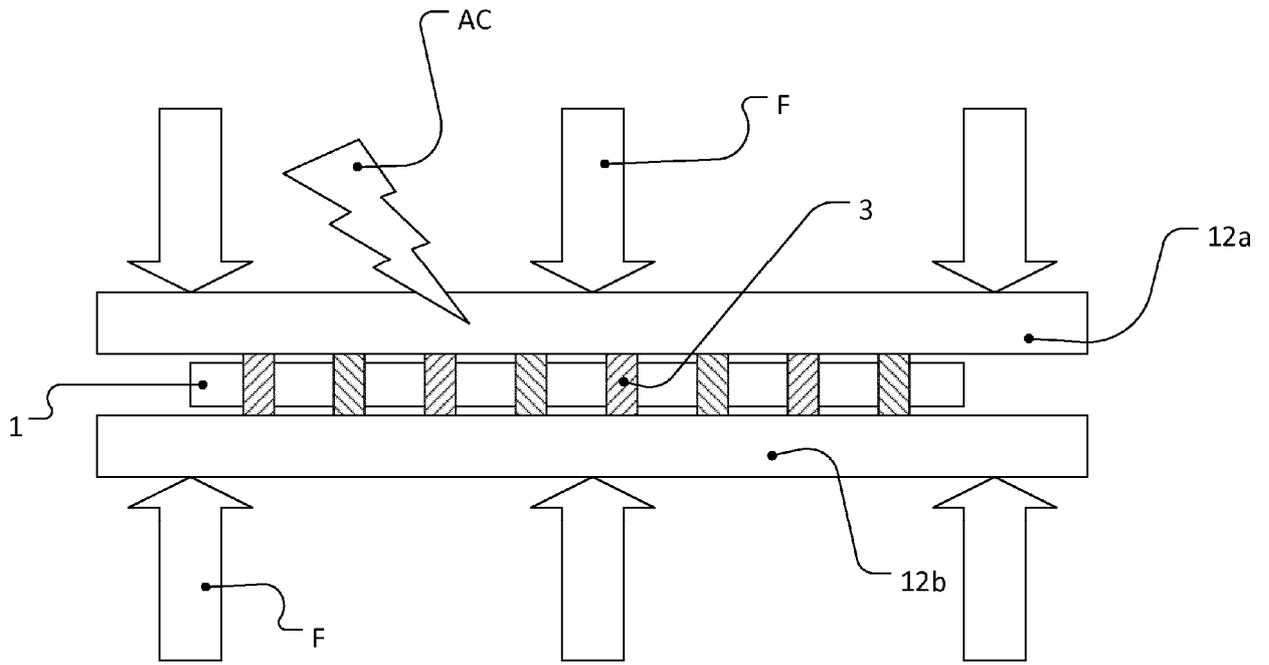


Fig. 6

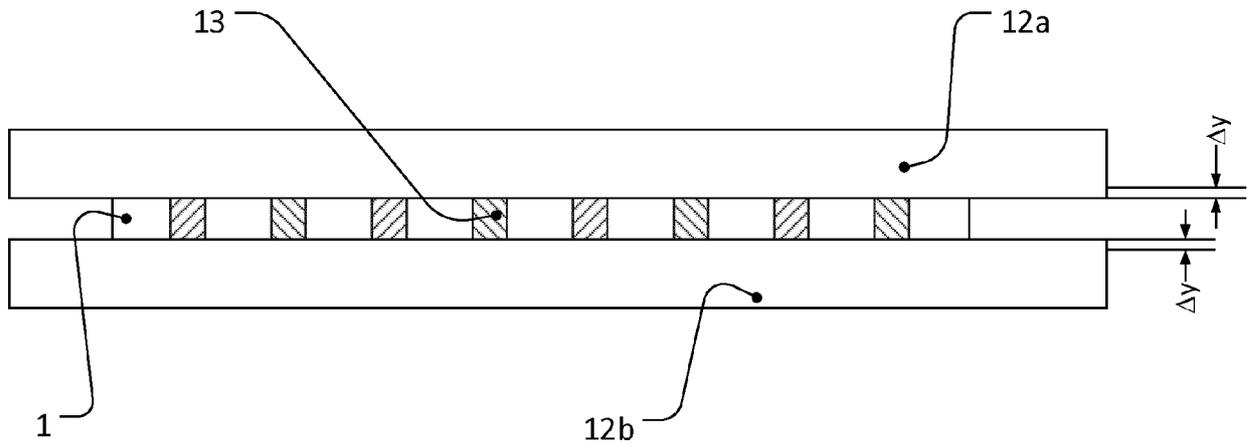


Fig. 7

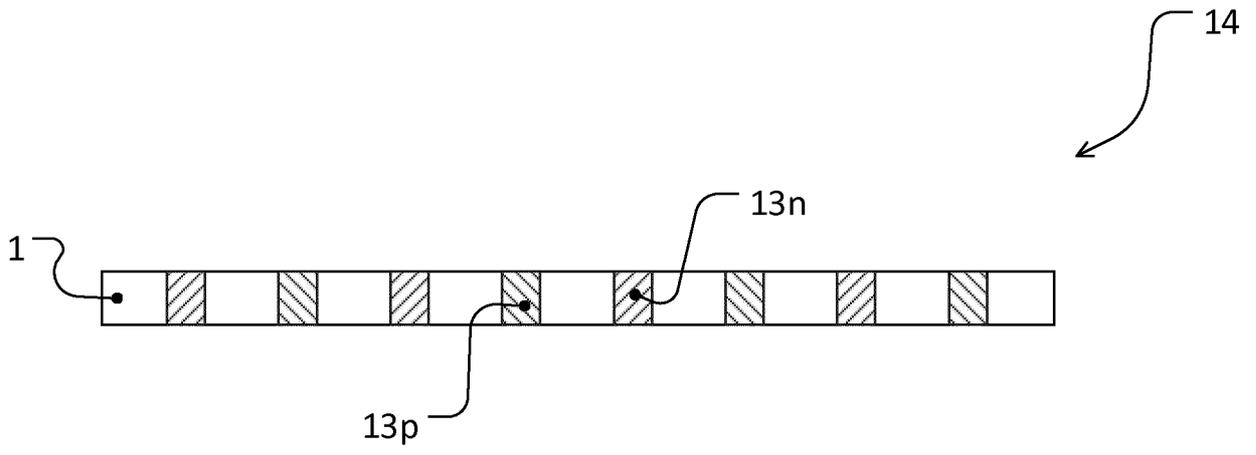


Fig. 8

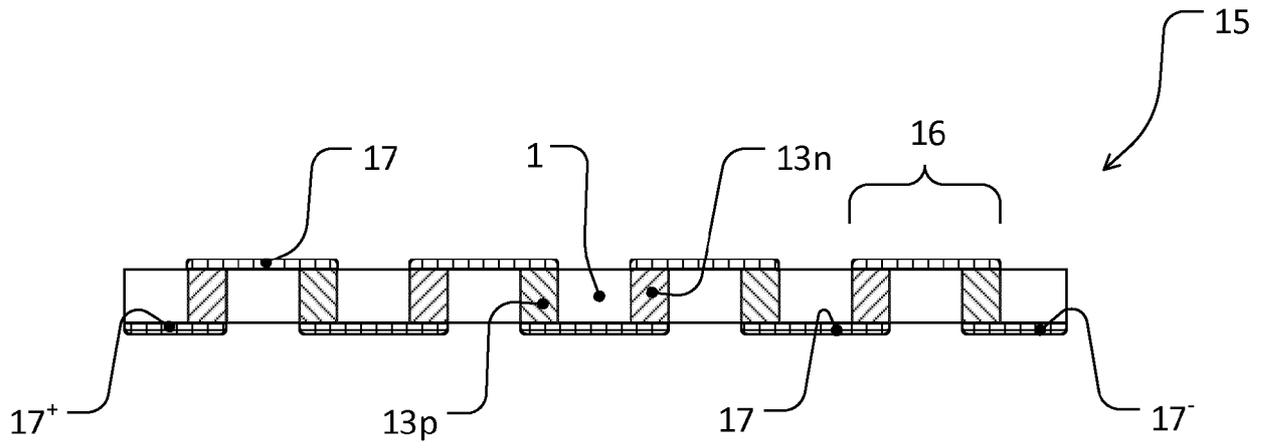


Fig. 9

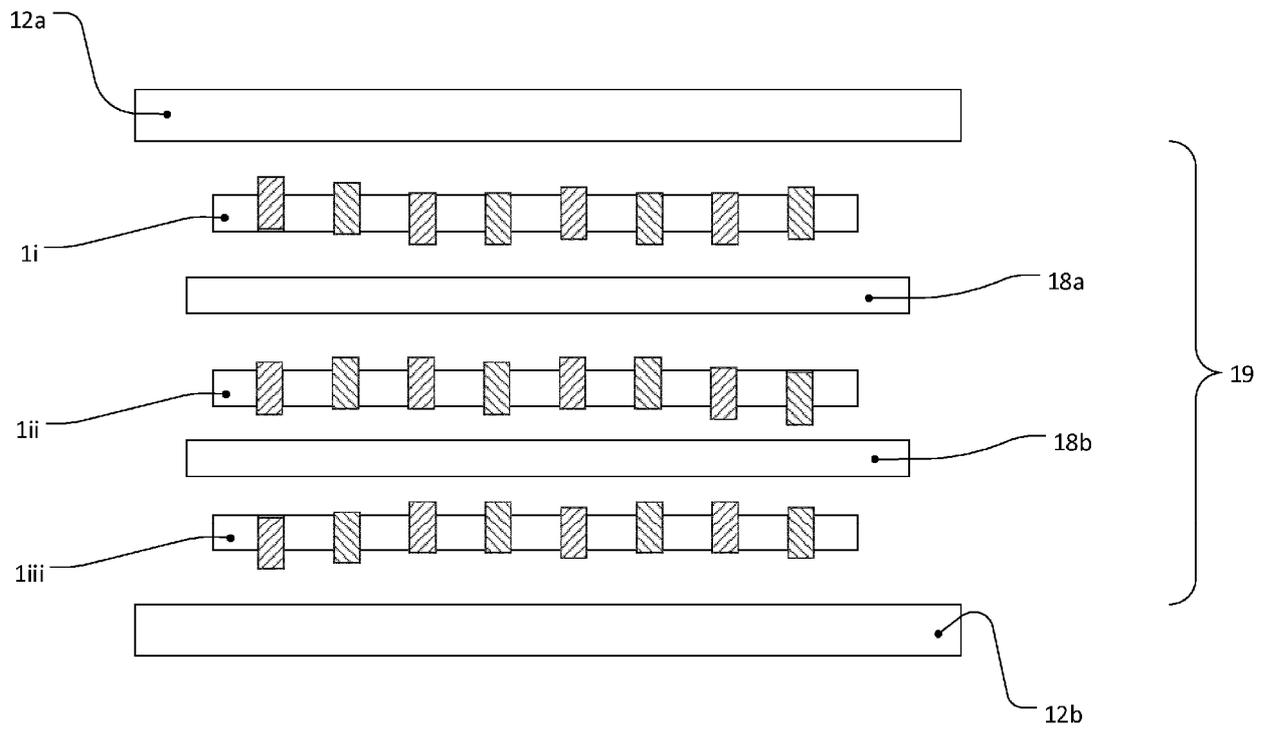


Fig. 10

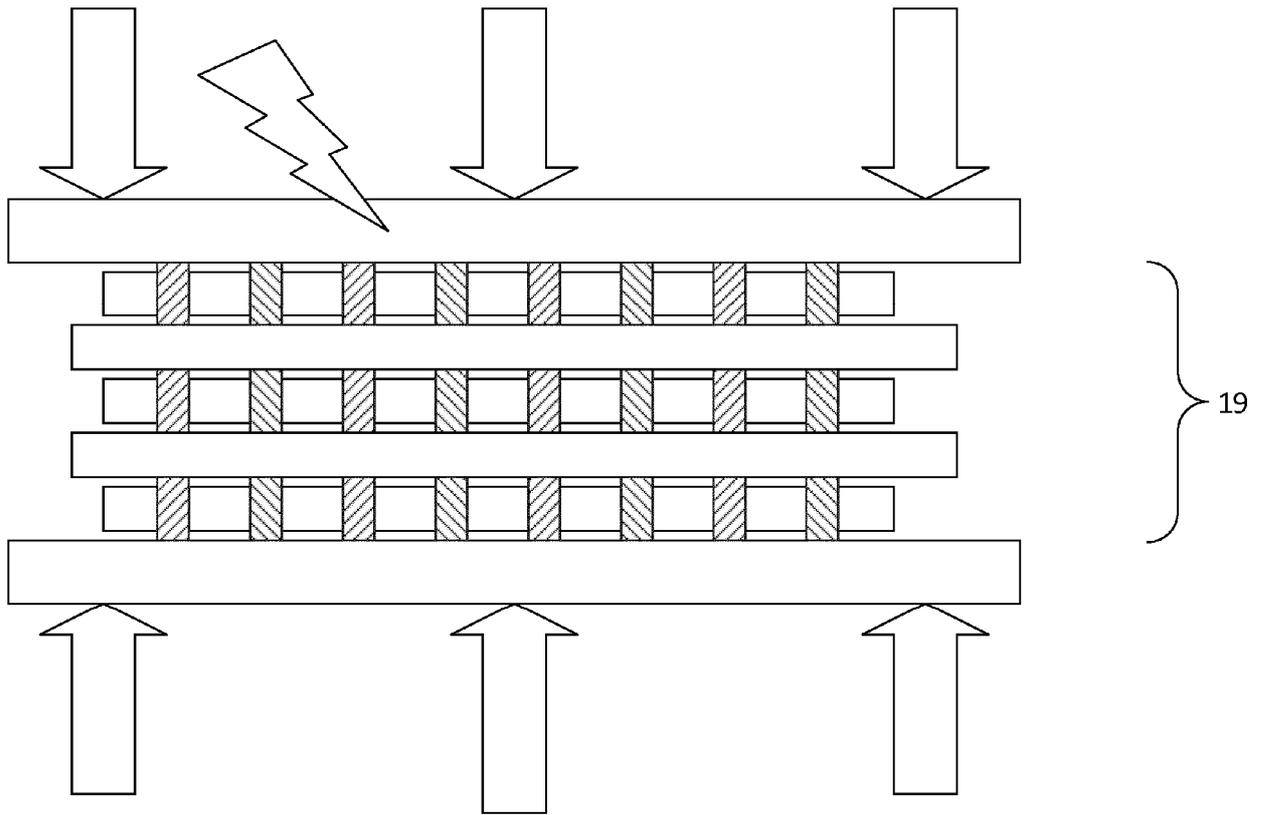


Fig. 11