

379635

PATENTE DE INVENCION

379635

VPA 69/1172 SPA.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLAVE H-02
SUBCLAS N

Memoria Descriptiva

sobre:

Perfeccionamientos en la construcción de termogeneradores.

Solicitante: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin y München, entidad alemana, residente en Werner-von-Siemens-Str. 50, Erlangen 2, Alemania.

La invención se refiere a perfeccionamientos en la construcción de termogeneradores, en los que se utiliza un material de soldadura para contactar cada brazo de un termoelemento con una pieza de contacto.

5. La contactación de los brazos de termoelemen

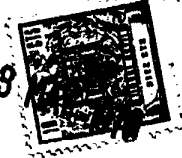
379635



- tos con piezas de contacto, a través de los cuales se puede alimentar o evacuar energía eléctrica de los brazos del termoelemento, está expuesta a solicitudes frecuentemente alternantes. Por esta razón debe poseer
5. una alta resistencia mecánica y una alta estabilidad a la temperatura y a los cambios.

- Especialmente en la construcción de termogeneradores de brazos de termoelementos, p y n conductores, que se unen electricamente conductores mediante
10. puentes de contacto, deben cumplir determinadas exigencias a las contactaciones de los brazos de los termoelementos con los puentes de contacto. Para lograr un grado óptimo de eficacia deberá ser la temperatura de trabajo en el lado caliente del termogenerador lo más alta posible. Es deseable que la temperatura de trabajo en el lado caliente solamente esté limitada hacia
 15. arriba por la temperatura de líquido del material semiconductor de los brazos del termoelemento y, por ejemplo, la temperatura de líquido del material de soldadura empleado para la contactación de los brazos del termoelemento no repercuta sobre la temperatura de trabajo. Además, la contactación ha de ser mecánicamente resistente y robusta, el coeficiente de dilatación del material de la zona de contacto deberá coincidir ampliamente con el coeficiente de dilatación de los materiales de los brazos y de los materiales del puente y,
 20. además, la zona de contacto deberá poseer una resistencia eléctrica y térmica lo más reducida posible, ya que de esto depende, entre otros, el grado de eficacia
 25. de un termogenerador.
 - 30.

379635 18

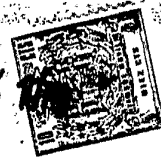


Materiales de efecto termoelectrico, conocidos, que correspondientemente dotados se emplean para los brazos de los termoelementos p y n conductores en los termogeneradores son el Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y cristales mixtos similares, tales como AgBiTe_2 ó AgSbTe_2 . En estos materiales se pueden encontrar las temperaturas de trabajo en el lado caliente del termogenerador entre 250 y 400°C.

Ya se conoce el contactar en los dispositivos de calefacción o refrigeración termoelectricos los brazos de los termoelementos de Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ó $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con aleaciones de Bi-Sn, aleaciones de Bi-Pb ó aleaciones de Bi/In-Pb como material de soldadura. En tales dispositivos de Peltier se encuentran las temperaturas en el lado caliente por debajo de los 100° y los mencionados materiales de soldadura se pueden emplear para ello ya que son adecuados para temperaturas de trabajo hasta 200°C. Para la contactación de brazos de termoelementos para termogeneradores no se pueden emplear los materiales de soldadura conocidos debido a las altas temperaturas necesarias en el lado caliente.

Está dado el cometido de encontrar para la contactación de brazos de termoelementos que como componente contienen bismuto, un material de soldadura que cumpla las exigencias impuestas a la contactación y cuyo punto de líquido sea superior a 200°C. Según la presente invención se soluciona este cometido debido a que el material de soldadura tiene la composición unitaria $x \text{Sb}$ y $(1-x) \text{Me}$

13 MAY



379635

con $0,3 \leq x \leq 0,99$, siendo Me uno de los metales Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Bi, Se, Te ó Pd.

Los materiales de soldadura según la presente invención cumplen las exigencias impuestas. Las temperaturas de líquido obtenidas se encuentran por encima

5. de los 200 a 250°C y los materiales de soldadura humectan bien los brazos de los termoelementos y las piezas de contacto. Una parte del Sb forma con el metal de la pieza de contacto unos eutécticos cuyas temperaturas
10. de líquido se encuentran por encima de las temperaturas de líquido del material de soldadura. Especialmente adecuados para la formación de estos eutécticos son las piezas de contacto de hierro, níquel, aleaciones de níquel, tales como las aleaciones de Ni-Fe o las
15. aleaciones de Ni-Co, de plata o aleaciones de plata, y de aleaciones de cobre, plata, oro y paladio, debiendo tener estas aleaciones un coeficiente de dilatación similar al del material semiconductor. Estos eutécticos se encargan ante todo de una buena humectación con
20. los materiales a soldar. Durante la unión con el material semiconductor y el material de la pieza de contacto varía la configuración de estos eutécticos y la temperatura de sólido de la zona de contacto puede aumentar. En los elementos de construcción terminados
25. de contactar posee la zona de contacto una temperatura de sólido de hasta 600°C. Por esta razón se pueden realizar en un termogenerador, en el que los brazos del termoelemento se han contactado con un material de soldadura según la presente invención, unas temperaturas
30. del lado caliente hasta de 500°C.

379635 13 MAY

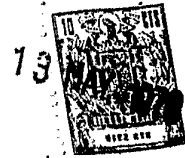


- El contacto posee una elevada dureza y una gran resistencia a la rotura. Es de destacar la alta estabilidad a la temperatura y a los cambios de temperatura que se obtienen, ya que el coeficiente de dilatación del material de soldadura se pueden adaptar bien al coeficiente de dilatación del material semiconductor y ante todo del material de la pieza de contacto. Al contactar no se presenta ninguna variación de la dotación del material semiconductor de los brazos del termoelemento ya que los metales aleados en el material de soldadura no se dotan o solo muy reducidamente.
- 5.
- 10.

- Además, actua el material de soldadura simultáneamente como "freno difusor" y evita la compensación de los portadores de carga en las zonas de contacto en las cuales zonas de dotación opuestas están unidas entre sí.
- 15.

- Composiciones de material de soldadura ventajosas se indican junto con las temperaturas de líquido T_p en la tabla a continuación:
- 20.

379635



Elementos de soldadura

Temperaturas del líquido

	$Sb_{0,63}Cu_{0,37}$	525°C
	$Sb_{0,41}Ag_{0,59}$	485°C
5.	$Sb_{0,67}Au_{0,33}$	460°C
	$Sb_{0,35}Au_{0,65}$	360°C
	$Sb_{0,68}Zn_{0,32}$	505°C
	$Sb_{0,57}Cd_{0,43}$	445°C
	$Sb_{0,3}Cd_{0,7}$	400°C
10.	$Sb_{0,88}Ga_{0,12}$	590°C
	$Sb_{0,68}In_{0,32}$	500°C
	$Sb_{0,83}Ge_{0,17}$	590°C
	$Sb_{0,6}Sn_{0,4}$	480°C
	$Sb_{0,4}Sn_{0,6}$	400°C
15.	$Sb_{0,5}Pb_{0,5}$	424°C
	$Sb_{0,3}Pb_{0,7}$	322°C
	$Sb_{0,5}Bi_{0,5}$	475°C
	$Sb_{0,3}Bi_{0,7}$	400°C
	$Sb_{0,49}Se_{0,51}$	530°C
20.	$Sb_{0,7}Te_{0,3}$	540°C
	$Sb_{0,89}Pd_{0,11}$	590°C

A continuación se explica la invención con más detalle, como ejemplo, a base de las figuras 1 y 2. En las figuras se han representado esquemáticamente dos ejemplos de ejecución para termogeneradores. En ambas figuras se señalan las piezas iguales con los mismos signos de referencia.

La figura 1, muestra un termogenerador en el que los brazos del termoelemento p y n conductores 1 están unidos por piezas de contacto desarrolladas co-

379635

13 MAY



- mo puentes de contacto 2 o bien 3 de manera que los brazos del termoelemento 1 se encuentran eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. El material de los brazos del termoelemento 1 es para el brazo p conductor $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, para el brazo n conductor $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$. El material de los puentes de contacto es, por ejemplo, níquel o una aleación de níquel. Dos de los brazos del termoelemento 1 están dotados de piezas de contacto 4 a través de los cuales se puede extraer la energía eléctrica producida. Los brazos del termoelemento están contactados sobre los puentes de contacto 2 y 3 y sobre las piezas de contacto 4 mediante un material de soldadura según la presente invención, de manera que se forman zonas de contacto 5. Con las soldaduras se logra una transición continua desde los puentes de contacto 2 ó 3 o los puentes de contacto 4 hacia los brazos de los termoelemento 1 en la zona de contacto 5 y se compensan las diferencias en los coeficientes de dilatación del material de los puentes de contacto y la aleación del semiconductor en todo el margen de temperaturas necesario. Para la contactación de los brazos del termoelemento 1 con los puentes de contacto 2 ó 3 o con las piezas de contacto 4 se aplica uno de los materiales de soldadura según la presente invención sobre los lados frontales de los brazos del termoelemento 1 o sobre los puentes de contacto 2 y 3 en la cantidad necesaria. A continuación se efectúa la soldadura en vacío o en una atmósfera inerte. Por la soldadura se forman, como ya se ha indicado anteriormente, eutécticos en la zona de contacto entre
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



el componente de fusión más bajo del material de soldadura y el material de la pieza de contacto, con lo cual se aumenta la temperatura de sólido de la zona de contacto. Con el material de soldadura, según la presente invención se pueden realizar por lo tanto temperaturas en el lado caliente de hasta 500°C.

En la figura 2, se ha representado un termogenerador en el que los brazos del termoelemento 1 está constituido de segmentos 1a y 1b. Como a lo largo de los brazos del termoelemento 1 durante el servicio existe un gradiente de temperatura puede ser ventajoso una constitución de los brazos del termoelemento de segmentos de distintos materiales de eficacia termoeléctrica para aprovechar así totalmente las propiedades termoeléctricas de los materiales empleados. Aquí se seleccionará el material termoeléctricamente activo y las dimensiones de los segmentos se determinaran de manera que cada segmento se encuentra en la zona de temperatura de máxima efectividad termoeléctrica. Se obtiene así una mejora esencial del grado de eficacia. El termogenerador representado en la figura 2, está diseñado para una temperatura en los puentes de contacto calientes 3a de aproximadamente 1000°C. Los segmentos 1a, que están directamente expuestos a esta temperatura del lado caliente se han fabricado de una aleación de Ge-Si. Tales aleaciones de Ge-Si poseen una efectividad termoeléctrica máxima en aproximadamente 750 a 1050°C. Como material para los segmentos 1b del lado frío del termogenerador se ha empleado Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 ó bien $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Estos materiales poseen

379635 19 MAY



su máxima efectividad termoeléctrica en unos 50 a 300°C.

5. Los segmentos lb, que se han fabricado de $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ó $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ se han soldado empleando materiales de soldadura según la presente invención con los puentes de contacto 2 del lado frío y con plaquitas de níquel 6. Estos contactos poseen las propiedades ya descritas.

10. Sobre las plaquitas de níquel 6 se han soldado plaquitas de plata 7 que a través de plaquitas de tungsteno 8 están unidas con los segmentos la que se han fabricado de Ge-Si. La unión entre los segmentos la y lb asegura una buena conductibilidad eléctrica y termina. Para unir las plaquitas de níquel y de tungsteno 6 y 8 con las plaquitas de plata 7 se puede emplear un material de soldadura tradicional.

15. Los puentes de contacto 3a y las piezas de contacto 4a del lado caliente se deberán haber, fabricado de un material que sea adecuado para su empleo a 1000°C.

20. Tales materiales son aleaciones de metal-silicio, por ejemplo una aleación de molibdeno-silicio. Como material de soldadura para la contactación de los segmentos Ge-Si la con los puentes de contacto 3a y las plaquitas de tungsteno 8 se puede emplear igualmente una

25. aleación de metal-silicio.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones

379635

18 MAY 1959



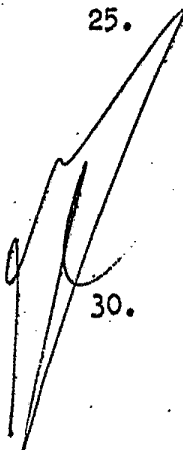
de detalle en cuanto no alteren su principio fundamen-
tamental. También se hace constar que el invento co-
rresponde a una solicitud de patente presentada en
Alemania con fecha 14 de mayo de 1.969, bajo el nú-
mero P 19 24 522.8, acogiéndose por tanto a los be-
neficios que conceden los Convenios Internacionales
en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
referido invento y por lo que se solicita Patente de
Invención por 20 años en España sobre: PERFECCIONA-
MIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE TERMOGENERADORES; ca-
racterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Perfeccionamientos en la construcción
de termogeneradores, caracterizados porque los dife-
rentes termoelementos de que constan se conectan eléc-
tricamente en serie a través de piezas de contacto,
desarrolladas como puentes de contacto, mediante un
material de soldadura con una composición unitaria de
XSb y (1-X) Me con $0,3 \leq X \leq 0,99$, siendo Me uno de
los metales Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Pb,
20. Bi, Se, Te ó Pd.

2ª.- Perfeccionamientos, según la reivindi-
cación 1, caracterizados porque el material de solda-
dura tiene preferentemente la composición unitaria de
0,63Sb y 0,37 Cu.

25. 3ª.- Perfeccionamientos, según la reivindi-
cación 1, caracterizados porque el material de solda-
dura tiene preferentemente la composición unitaria de
0,41 Sb y 0,59 Ag.

30. 4ª.- Perfeccionamientos, según la reivindi-
cación 1, caracterizados porque el material de solda-



379635

13



dura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,67 Sb y 0,33 Au.

5. 5ª.-,Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,35 Sb y 0,65 Au.

10. 6ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,68 Sb y 0,32 Zn.

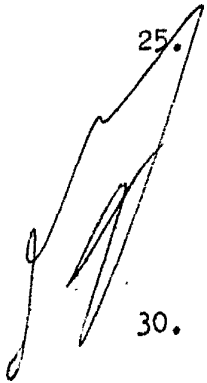
7ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,57 Sb y 0,43 Cd.

15. 8ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,3 Sb y 0,7 Cd.

20. 9ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,88 Sb y 0,12 Ga.

25. 10ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,68 Sb y 0,32 In.

30. 11ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,83 Sb y 0,17 Ge.



379635



12ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,6 Sb y 0,4 Sn.

5. 13ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,4 Sb y 0,6 Sn.

10. 14ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,5 Sb y 0,5 Pb.

15. 15ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,3 Sb y 0,7 Pb.

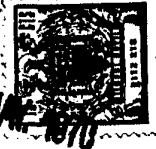
20. 16ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,5 Sb y 0,5 Bi.

25. 17ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,3 Sb y 0,7 Bi.

30. 18ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,49 Sb y 0,51 Se.

19ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,49 Sb y 0,51 Se.

379635 13 MAY 1970



dura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,7 Sb y 0,3 Te.

5. 20ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material de soldadura tiene preferentemente la composición unitaria de 0,89 Sb y 0,11 Pd.

10. 21ª.-,Perfeccionamientos en la construcción de termogeneradores; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAY. 1970

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODOY

En B. Firmado: F. Hernández Rute

379635

13 MAY 1970



ESCALA VARIABLE

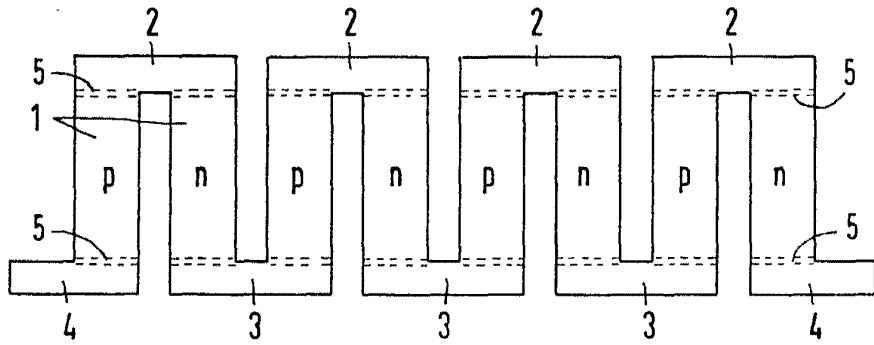


Fig. 1

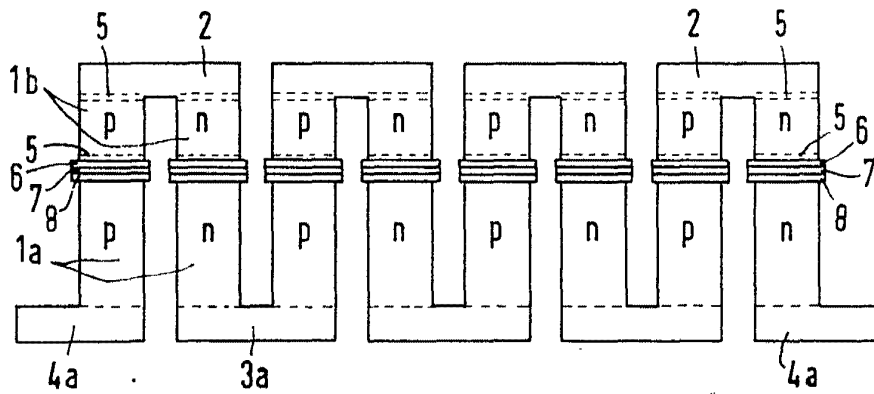


Fig. 2

Madrid 13 MAY. 1970
I. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Ruiz