

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 775**

21 Número de solicitud: 201231780

51 Int. Cl.:

C22C 1/02 (2006.01)

C22C 12/00 (2006.01)

C22C 18/00 (2006.01)

H01L 35/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

16.11.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.03.2013

Fecha de la concesión:

17.09.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.09.2013

73 Titular/es:

LA FARGA LACAMBRA, S.A. (100.0%)

Ctra. C-17, Km. 73,5

08509 Les Masies de Voltrega (Barcelona) ES

72 Inventor/es:

ESPIELL COMELLAS, Ferrán;

CHIMENOS, Josep María;

SEGARRA RUBÍ, Mercé ;

FERNÁNDEZ RENNA, Ana Inés;

GUIXÀ ARDERIU, Oriol;

CAMPRUBÍ ANGLADA, Carles y

MOLERA TRAVERIA, Joaquim

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

54 Título: **Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb con propiedades termoeléctricas**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas que comprende las etapas de fusión en horno de atmósfera controlada de una mezcla de Zn y Sb, solidificación mediante colada continua de los materiales de la etapa a), obteniendo una barra Zn-Sb, y mecanización de la barra obtenida en la colada mediante corte, pulido y torneado. Estas aleaciones presentan resistividades eléctricas hasta un 60% inferiores a las obtenidas mediante procesos convencionales. La presente invención también se refiere a la aleación de antimonio de zinc obtenida por el procedimiento descrito para fabricar materiales termoeléctricos utilizables hasta temperaturas máximas de 500 °C.



Figura 1

ES 2 397 775 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb con propiedades termoeléctricas

OBJETO DE LA INVENCION

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de obtención de materiales termoeléctricos que comprende una colada continua, entre otras etapas. Concretamente el objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de antimonuros de zinc (con estructura general del sistema "Zn-Sb"), así como a los materiales derivados de éstos en forma de lingote con propiedades termoeléctricas mejoradas. Este proceso permite una solidificación direccional, por lo que se reduce significativamente la aparición de grietas en la estructura de los lingotes obtenidos. 10 Dicha estructura resultante (dirección vertical de los cristales de Zn-Sb), favorece las propiedades termoeléctricas del material.

La presente invención también se refiere al uso de aleaciones del sistema Zn-Sb con propiedades termoeléctricas para fabricación de generadores termoeléctricos (TEG), siendo éstos dispositivos capaces de generar una corriente eléctrica al ser sometidos a un gradiente de térmico. 15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las diferentes crisis energéticas que se han sucedido periódicamente desde hace ya varias décadas han ido poniendo de manifiesto la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para la generación y el aprovechamiento energético. 20 Algunos ejemplos de la aplicación de estas tecnologías son las centrales de ciclo combinado, las plantas de cogeneración, los aerogeneradores o los paneles solares para la generación de energía fotovoltaica o térmica solar.

Mientras que una parte de estas tecnologías se basa en la explotación de fuentes de energía renovables no utilizadas hasta hace muy pocos años, otras son simples mejoras en la eficiencia de tecnologías más antiguas basadas en los combustibles fósiles o no renovables. La captación de calor residual y su conversión en energía útil aparece como la última vía para la mejora de la eficiencia energética en los procesos en los que la fuente de energía principal está basada en la quema de combustibles, y es aquí donde entran en juego los dispositivos generadores termoeléctricos, conocidos como TEG. 25

Por ello, para poder implementar de manera generalizada los TEG será necesario realizar un gran esfuerzo en la mejora de los materiales termoeléctricos existentes en la actualidad, en el desarrollo de nuevos materiales y en los nuevos procesos de síntesis que permiten obtener aleaciones optimizadas de materiales. 30

Los materiales termoeléctricos fueron descubiertos en 1821, considerándose materiales sólidos semiconductores que generan una corriente eléctrica cuando existe un gradiente de temperatura en su interior; esta propiedad hace posible producir directamente corriente eléctrica aplicando una fuente de calor en una de sus caras mientras exponemos la otra a la intemperie o a un foco frío. 35

Un material termoeléctrico transforma calor en electricidad y puede reciclar energía residual de procesos industriales mediante dispositivos muy sencillos, sin elementos móviles, sin desgaste, sin mantenimiento activo ni pasivo y produce electricidad de manera constante si está sometido a un flujo de calor continuo. 40

El rendimiento con que un material termoeléctrico transforma calor en electricidad es función del parámetro ZT propuesto por Altenkirch y deducido por Ioffe (*A.F.Ioffe, Semiconductor Thermoelectricity and Thermoelectrical Cooling, London-Infosearch Ltd. 1957*): 45

$$ZT = \frac{Se^2}{\rho \cdot \kappa} \cdot T$$

Donde "Se" es el coeficiente de Seebeck, es decir el valor de la derivada del potencial eléctrico generado respecto a la temperatura en que efectuamos la medida, "ρ" es la resistividad eléctrica del material y "κ" su conductividad térmica. 50

Este parámetro ha sido el referente en el estado de la técnica de la investigación sobre materiales termoeléctricos durante los últimos años, aunque su efecto ha sido sin embargo dirigir la investigación para el desarrollo únicamente de nuevos materiales, mientras que si pensamos en cualquier aplicación práctica de un material termoeléctrico hay factores muy importantes de los cuales no existe prácticamente información ni siquiera sobre los termoeléctricos actualmente establecidos; estas propiedades son las siguientes: 55

- Propiedades mecánicas, como dureza y fragilidad, generalmente relacionadas.
- Temperatura máxima de utilización en aire; resistencia a la oxidación, a la difusión de los metales presentes en los contactos eléctricos en el seno del material, resistencia al choque térmico y temperatura de fusión. 60

- Manejabilidad o maquinabilidad: el material debe poderse manipular, es decir, cortar, taladrar y pulir sin roturas ni aparición de grietas.
 - Coste por unidad de volumen del material termoelectrico; no solo de las materias primas empleadas, sino teniendo en cuenta los gastos repercutidos del proceso de obtención de los mismos.
- 5 - Soldabilidad de cada uno de los elementos termoelectricos entre sí para conectarlos en serie; pues su carácter semiconductor implica que los métodos de soldadura convencionales son de difícil aplicación a los materiales termoelectricos al difundir los componentes del material de aportación en el elemento termoelectrico reduciendo sus rendimientos.
- 10 Así, se observa que valores excesivamente altos o bajos de las propiedades de la lista anterior, pueden perfectamente eliminar la posibilidad de aplicación práctica de un material para una aplicación dada. Para la recuperación de energía residual es evidente que cuanto más "metálico" sea el comportamiento (ductilidad, maquinabilidad, colabilidad, choque térmico, etc.) a bajo coste, más atractivo resulta el producto obtenido y más fácil se antoja su utilización.
- 15 Sin embargo, todas estas aproximaciones del estado de la técnica presentan muchas limitaciones lo cual encarece en tiempo, mano de obra y dinero el proceso de fabricación de los mismos.
- 20 Además, en el caso de los compuestos basados en el sistema Zn-Sb el proceso se complica más aún, ya que los compuestos de Zn-Sb, presentan propiedades muy complejas, presentando a su vez varias fases: unas ordenadas y otras desordenadas. Así tenemos por ejemplo, la fase β (β -Zn₄Sb₃) que es un semiconductor desordenado con propiedades termoelectricas. Dicha fase es estable entre 260 y 765 K. A temperaturas inferiores a 260 K transforma en las fases α y α' , ambas de mayor ordenación. Por encima de 765 K transforma a fase γ , y se descompone en ZnSb y Zn a temperaturas ligeramente superiores.
- 25 Es el desorden en la estructura de la fase β -Zn₄Sb₃ el que hace que dicha fase posea una conductividad térmica muy baja, mientras que las fases semiordenada α y ordenada α' poseen conductividades térmicas superiores. La conductividad térmica de la fase β -Zn₄Sb₃ es inferior a $1 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Se cree que la baja conductividad térmica del compuesto es debida principalmente a las vibraciones de gran amplitud de los átomos de zinc situados aleatoriamente. Otro motivo es la existencia de dímeros Sb-Sb en el interior de los huecos octaédricos, que actúan como resonadores.
- 30 Hay que destacar que estas transformaciones, generan en el interior de la estructura del material un gran número de defectos macro y micro, como grietas, poros y limites de grano no coherentes. Esta serie de defectos perjudican la conductividad eléctrica. Al utilizar un proceso de colada continua estos defectos se ven minimizados y la conductividad eléctrica aumenta muy significativamente.
- 35 Por ello, se hace tan importante obtener materiales termoelectricos óptimos con este tipo de estructuras Zn-Sb que presenten un valor de ZT superior o igual a $\geq 10 \mu\Omega/\text{m}$, es decir, que tengan un valor de eficiencia elevado.
- 40 Así, el objeto de la presente invención soluciona los problemas del estado de la técnica encontrados para este tipo de aleaciones Zn-Sb, consiguiendo con el mismo un procedimiento que permite obtener materiales termoelectricos óptimos a partir de este tipo de sistemas desordenados.
- 45 Así, el objeto de la presente invención proporciona un nuevo procedimiento de obtención de un dispositivo termoelectrico que reúne las características anteriormente citadas en alto grado al poderse obtener mediante fusión en horno de atmósfera controlada, solidificar mediante colada continua, mecanizar la barra obtenida en la colada mediante corte, pulido y torneado, recubrir electrolíticamente en sus dos polos positivo y negativo con níquel, cobre, plata o cualquier otro metal conductor de la electricidad y sobre el recubrimiento soldar los contactos necesarios para construir el dispositivo por cualquier método convencional.
- 50 Dentro de los documentos publicados más cercanos del estado de la técnica que se refieren a procesos de obtención de materiales termoelectricos se encuentra el documento de patente americano nº US3170205 que divulga un método de colada continua de materiales termoelectricos, especialmente en forma de barras alargadas, las cuales poseen propiedades mecánicas y termoelectricas mejoradas. El proceso aplica un gradiente predeterminado de temperatura en una interfase sólida-líquida, al emplear un dispositivo aislante y otro enfriador, logrando la variación de temperatura en el orden de 200°C por centímetro, de manera que se obtiene una completa y rápida solidificación del material.
- 55 Adicionalmente se realiza una aplicación de presión por encima del reservorio líquido del material. Se menciona que este proceso es aplicado a materiales termoelectricos con baja conductividad térmica y baja dureza (resistencia mecánica).
- 60 Por otro lado, se encuentra el documento nº CN101792874 que en su resumen se divulga un método de preparación de barras de aleaciones de Zn-Sb con Al, que pueden ser fácilmente cortadas. Se plantea que dichas barras pueden ser preparadas por procesos de colada en semi-continuo y/o continuo.

También se encuentra el documento nº JP4240199 que divulga un proceso y aparato para la producción de un compuesto semiconductor, el cual posee excelentes propiedades termoeléctricas e intensificada dureza mecánica.

En ningún caso de los documentos que hemos encontrado en el estado de la técnica se menciona que estos procesos sirvan para obtener estructuras Zn-Sb ordenadas con valores óptimos que permiten obtener materiales termoeléctricos con una conductividad eléctrica $\geq 10 \mu\Omega/\text{m}$. Es decir, que la solución propuesta por los investigadores de la presente invención de desarrollar un procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas con propiedades termoeléctricas con una conductividad eléctrica $\geq 10 \mu\Omega/\text{m}$ no es obvia para un experto en la materia en base a las enseñanzas de los documentos del estado de la técnica.

La presente invención consigue reducir el producto de las conductividades en el denominador de la ecuación del coeficiente ZT a valores inferiores a 30. En ningún artículo ni patente se presentan resistividades eléctricas para los antimonuros Zn-Sb inferiores a $20 \mu\Omega/\text{m}$ y la presente invención ha conseguido obtener antimonuros Zn-Sb con resistividades eléctricas de $5 \mu\Omega/\text{m}$. Las conductividades térmicas pueden ser ligeramente superiores a las ofrecidas por aleaciones Zn-Sb obtenidas por otros métodos, pero la eficiencia del material obtenido por colada continua es superior a la eficiencia de ese mismo material obtenido por otro método, debido a la fuerte bajada de la resistividad eléctrica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Para el objeto de la presente invención se utilizan indistintamente los siguientes términos:

- "dispositivo termoeléctrico", "dispositivo generador de electricidad", "dispositivo generador de potencia eléctrica" y "TEG".
- "antimoniuro de zinc", "aleación Zn-Sb", "compuestos Zn-Sb" y "sistema Zn-Sb".

La presente invención se ha desarrollado con el fin de proporcionar un nuevo procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas para fabricar dispositivos termoeléctricos que comprende las siguientes etapas:

- a) fusión en horno de atmósfera controlada de una mezcla de Zn y Sb,
- b) solidificación mediante colada continua de los materiales de la etapa a), obteniendo una barra Zn-Sb,
- c) mecanización de la barra obtenida en la colada mediante corte, pulido y torneado,
- d) recubrimiento electrolítico de la barra de la etapa c) en sus dos polos positivo y negativo con un metal conductor de la electricidad y,
- e) soldadura sobre el recubrimiento de los contactos necesarios para construir un TEG.

De forma preferente la mezcla de Zn y Sb de la etapa a) es desde 38Zn%-62Sb% hasta un 62Zn-38Sb. De forma preferente la mezcla de Zn y Sb de la etapa a) es al 50% atómico. De manera explicativa, y dado que es una mezcla de dos elementos, los intervalos anteriormente mencionados deben interpretarse de forma que el Zn puede estar comprendido en un intervalo entre 38% y 62%, en donde de forma preferida el Zn está en la mezcla al 50% y del mismo modo con el elemento Sb: dentro de la mezcla de la etapa a) puede estar comprendido en un intervalo entre 38% y 62%, en donde de forma preferida está en la mezcla al 50%.

Los metales conductores empleados en la etapa d) pueden ser de forma no limitativa Ni, Cu o Ag.

Adicionalmente, se pueden adicionar elementos dopantes al material base, dopantes tales como Ag, Sn, Bi y Cu.

Los antimonuros de zinc dopado, adicionalmente presentan la ventaja de que son materiales de bajo coste por unidad de volumen, utilizables hasta temperaturas máximas de 500 °C y mecanizables mediante técnicas convencionales, bien conocidas en el estado de la técnica.

En base a los resultados obtenidos, los investigadores de la presente invención han comprobado que su proceso se puede aplicar la obtención de semiconductores basados en antimonuros de zinc mediante fusión en las proporciones deseadas y en atmósfera inerte seguida de colada continua. La temperatura del metal líquido antes de colar puede situarse entre 600 y 900 °C. La agitación que se produce en el horno de autoinducción por efecto del campo eléctrico variable permite una homogeneización del líquido prácticamente total. No existe prácticamente ninguna diferencia entre la composición de la barra al inicio y al final de la colada.

Un ejemplo de proceso de fusión, sería calentar hasta temperatura de 660 °C. Dejar la muestra 5 minutos en reposo a esta temperatura, posteriormente calentar hasta 880°C y dejar la muestra en reposo 3 minutos a esta temperatura. Finalizados estos minutos se lleva a cabo la colada en continuo. Este es solo un ejemplo práctico que no debe considerarse limitativo de la invención ya que hay intervalos de trabajo tanto en los tiempos como en las temperaturas en los que funciona la presente invención. Los tiempos de reposo pueden ser más largos si el volumen del horno es mayor, hasta alcanzar rangos de 30 minutos-1hora. Las temperaturas de fusión para el objeto de la presente invención deberán estar entre los márgenes de 520°C y 990°C. Siendo el margen o intervalo más eficiente el situado entre 620°C y 900°C.

Puede colarse cualquier composición, tanto los antimonio puros como los dopados con Sn, Ag, Bi, Co, As, Pb, etc. La fusión es completa en tiempos del orden de 15 minutos y la velocidad de colada puede ser variable en función del sistema de enfriamiento de la barra sólida. En las barras obtenidas en la experimentación de la presente patente se han utilizado velocidades entre uno y 3 centímetros por minuto, pero no existe ningún motivo por el cual esta velocidad tenga un límite superior determinado.

La barra obtenida, una vez enfriada, es mecanizable mediante cualquiera de los procedimientos convencionales, puede cortarse, pulirse, taladrarse, tornearse, fresarse, etc., sin dificultad, teniendo en cuenta que, por su fragilidad, los antimonio requieren ser mecanizados a velocidades reducidas.

La resistividad eléctrica del material obtenido se reduce hasta un 60% frente a la que presentan materiales obtenidos mediante procesos convencionales, pues se generan estructuras compactas, con una densidad de micro y macro defectos muy inferior a las de cualquier otro método de obtención actualmente en uso a escala industrial. El valor del coeficiente de Seebeck queda prácticamente inalterado o disminuye levemente, mientras que la conductividad calorífica aumenta; sin embargo estas variaciones incrementan notablemente el valor de ZT en la práctica totalidad de composiciones estudiadas frente a los mismos materiales obtenidos mediante fusión y colada en molde fijo. Este hecho se aprecia claramente en los resultados de las tablas 2 y 3 en que se comparan valores del procedimiento convencional con el de la patente.

Los materiales obtenidos pueden recubrirse en sus dos caras, la que trabajará en frío y la que trabajará en caliente, mediante electrodeposición en baños electrolíticos convencionales y utilizando como ánodo el propio metal con que se recubre. Se han podido obtener recubrimientos con Ni, Ag, Co y Cu sin ninguna dificultad. Pueden incluso combinarse los recubrimientos depositando capas superpuestas de dos o varios de los mismos. Una capa de Ni depositada sobre el semiconductor es perfectamente estable, no difunde hacia el interior del material a la temperatura de trabajo, (450 C°) en la cara caliente, y sobre esta capa puede depositarse otra de plata por ejemplo, para facilitar la posterior unión por soldadura de distintos módulos entre sí.

Para una perfecta unión entre el semiconductor y el recubrimiento, es necesario un tratamiento térmico consistente en un calentamiento a 450 C° mientras el dispositivo se somete a una carga de compresión, por ejemplo de 0,5 MPa de manera que la temperatura y la compresión simultáneas producen una unión con una resistencia entre los dos materiales prácticamente despreciable en los cálculos sobre el rendimiento del dispositivo.

Sobre la capa de recubrimiento electrolítico depositada puede soldarse mediante arco eléctrico, laser, soldadura por puntos, soldadura con metal de aportación, etc. Todas las técnicas de soldadura aplicables al metal externo son válidas. Esta posibilidad permite obtener dispositivos termoeléctricos que pueden trabajar a temperaturas elevadas, sin la limitación de la fusión aleaciones estaño-plomo que funden por debajo de 250 C°. Sobre el recubrimiento electrolítico puede soldarse con cualquier metal de aportación (por ejemplo de base plata, y con temperaturas de fusión por encima de 500 C°) de manera que el margen de temperaturas en que puede trabajar el material termoeléctrico no se ve reducido en absoluto.

Un primer aspecto de la presente invención es un procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas que comprende las siguientes etapas:

- a) fusión en horno de atmósfera controlada de una mezcla de Zn y Sb,
- b) solidificación mediante colada continua de los materiales de la etapa a), obteniendo una barra Zn-Sb, y
- c) mecanización de la barra obtenida en la colada mediante corte, pulido y torneado,

De forma preferida, el procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas adicionalmente comprende las etapas:

- d) recubrimiento electrolítico de la barra de la etapa c) en sus dos polos positivo y negativo con un metal conductor de la electricidad y,
- e) soldadura sobre el recubrimiento de los contactos necesarios para construir un TEG termoeléctricos con una conductividad eléctrica $\geq 10 \mu\Omega/\text{m}$.

De forma preferente, el procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas se caracteriza porque una mezcla de Zn y Sb es desde 38Zn%-62Sb% hasta un 62%Zn-38%Sb. De forma preferente aleaciones Zn-Sb homogéneas se caracteriza porque una mezcla de Zn y Sb es al 50% atómico. De manera explicativa, y dado que es una mezcla de dos elementos, los intervalos anteriormente mencionados deben interpretarse de forma que el Zn puede estar comprendido en un intervalo entre 38% y 62%, en donde de forma preferida el Zn está en la mezcla al 50% y del mismo modo con el elemento Sb: dentro de la mezcla de la etapa a) puede estar comprendido en un intervalo entre 38% y 62%, en donde de forma preferida está en la mezcla al 50%.

De forma preferida, dicho procedimiento se caracteriza porque el metal conductor empleado en la etapa d) pueden ser de forma no limitativa Ni, Cu o Ag.

De forma preferida, dicho procedimiento se caracteriza porque se adicionan elementos dopantes tales como Ag, Sn, Bi y Cu.

5 De forma preferida, dicho procedimiento se caracteriza porque el proceso de fusión de la etapa a) se lleva a cabo en atmósfera inerte.

De forma preferida, dicho procedimiento se caracteriza porque el proceso de fusión de la etapa a) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura entre 520°C y 990°C.

10 De forma preferida, dicho procedimiento se caracteriza porque el proceso de fusión de la etapa a) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura entre 620°C y 900°C.

15 Según otro aspecto, la presente invención protege una aleación de antimonio de zinc obtenida por el procedimiento anteriormente citado que se caracteriza porque sirve para fabricar materiales termoeléctricos con una conductividad eléctrica $\geq 10 \mu\Omega/\text{m}$.

De forma preferida, dicha aleación se caracteriza porque sirve para fabricar materiales termoeléctricos utilizables hasta temperaturas máximas de 500 °C.

20 Según otro aspecto, la presente invención protege un dispositivo para la generación de potencia eléctrica que comprende la aleación de antimonio de zinc dopado obtenida por el procedimiento citado anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompañan como parte integrante de dicha descripción, las siguientes figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Representa un lingote en forma de cilindro obtenido tras fusión y colada en molde.

Figura 2.- Representa un disco obtenido tras mecanizado del lingote de la figura 1.

30 Figura 3.- Representa una imagen obtenida por microscopía óptica de una muestra colada en molde, con defectos.

Figura 4.- Representa una imagen obtenida por microscopía de óptica de una muestra colada en continuo, sin defectos.

Figura 5.- Representa un ejemplo de la reducción de defectos macroestructurales al comparar la muestra 1 (izquierda) obtenida por colada continua, con la muestra 2 (derecha) obtenida por fusión y colada.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERENTES

Las realizaciones preferentes que se indican a continuación, se proporcionan como parte integrante de la descripción, con fines ilustrativos no limitativos, con la finalidad de una mejor comprensión de la invención.

Realización 1: Obtención de lingotes de Zn-Sb

40 La fusión de Zn y Sb conjuntamente en proporciones adecuadas de 50% atómico para que formen uno cualquiera de sus compuestos intermetálicos sea ZnSb o bien Zn_4Sb_3 y la adición de elementos dopantes como Ag, Sn, Bi y Cu, permite obtener materiales con valores de ZT superiores a 1, con un bajo coste de las materias primas y que nunca antes han sido obtenidos en proceso de fusión por autoinducción y colada continua.

50 Las aleaciones utilizadas se han obtenido mediante fusión en atmosfera de argón en un horno de autoinducción Indutherm modelo 500 D. Este tipo de horno permite la fusión en vacío o en atmósfera inerte de cantidades de metal entre los 10 gramos y varios kg, permite efectuar la colada en un molde también a vacío y durante la fusión somete al metal a una muy intensa agitación que evita cualquier posible falta de homogeneidad en el líquido.

55 La etapa de colada continua solidifica el metal en un molde cilíndrico de grafito que cuenta con un mecanismo extractor solidificando el metal y extrayendo la parte sólida hacia abajo; con esta disposición la solidificación tiene lugar en presencia de un líquido que circula sobre la superficie del sólido, obteniéndose estructuras con una reducción muy importante de micro y macro defectos estructurales y consecuentemente se obtiene una reducción de la resistividad del metal de hasta el 60% respecto a la obtenida con cualquiera de los métodos hasta ahora utilizados en la obtención de materiales con propiedades termoeléctricas.

60 La aleación sólo entra en contacto con la atmosfera una vez completamente fría, minimizándose el riesgo de cualquier posible oxidación y permitiendo obtener cilindros de diámetro variable con un comportamiento mecánico aceptable, pues pueden ser taladrados y cortados.

Una vez enfriados completamente, los lingotes obtenidos en dicho proceso se introducen en un horno eléctrico con atmósfera de argón y se someten a un proceso adicional de recocido a 725 K durante 24 horas para eliminar cualquier falta de homogeneidad.

5 Una vez recocidos, los lingotes son mecanizados para eliminar la capa de óxido exterior, así como los restos de refractario que pudieran quedar en su cara exterior obteniéndose barras cilíndricas como la de la figura 1 que pudieron ser cortadas con una sierra mecánica convencional sin experimentar rotura para producir discos como el de la figura 2 con una superficie aproximada de 5 cm² y un grosor cercano a los 3 mm; estos discos fueron utilizados para realizar las medidas que se presentan en las realizaciones preferidas de la presente invención.

10

Se han obtenido, mediante el proceso ya descrito, de manera repetida lingotes cilíndricos de superficie en la base entre 0,5 y 5 cm² y una longitud entre 20 cm y 1m. En la tabla 1 se describe la composición de algunos de ellos.

15

Tabla 1: Composición de los lingotes semiconductores obtenidos mediante fusión en horno de autoinducción en atmósfera de argón.

Muestra	Zn	Sb	Ag	Sn	Bi
ZnSb	35	65	-	-	-
ZnSb _(Sn,Ag)	34,1	63,8	0,1	1,91	-
ZnSb _(Sn,Bi,Ag)	33,8	63	0,2	1,96	1,02

Realización 2: Ejemplo comparativo entre el procedimiento de la presente invención y los procesos de colada en molde.

20

Al comparar mediante microscopía dos muestras con la misma composición, obtenidas mediante un proceso estándar de fusión y colada en molde y mediante un proceso de fusión y colada continua (objeto de la presente invención) y del proceso por colada en molde se ha observado una importante disminución de macro y micro defectos estructurales.

25

Esta reducción de los defectos macro y micro estructurales ha provocado una significativa caída de la resistividad del material, un ejemplo del impacto de esta reducción es la caída desde 23 μΩ/m de resistividad eléctrica en una muestra obtenida por fusión y colada (ver tabla 2) hasta 11 μΩ/m en una muestra obtenida por fusión mediante colada continua (ver tabla 3), registrada en una misma muestra con composición con los siguientes porcentajes en peso de los distintos elementos:

30

- 63,8% Sb
- 34,12% Zn
- 0,1% Ag
- 1,98% Sn.

35

Tabla 2: Resultados obtenidos para materiales termoeléctricos de antimoniuro de zinc (colada en molde).

Compuesto	Se(μV/K) max.	(μΩm)	κ(Wm K)	ZT*	Hv	d(g/m ³)
ZnSb	277	143	1,47	0,06	254	6,32
ZnSb 1%Sn 0,1%Ag	193	23	1,51	0,31	263	6,40
ZnSb 1%Sn 1%Bi 0,4% Ag	190	18	1,55	0,38	261	6,43

Tabla 3: Resultados obtenidos para materiales termoeléctricos de antimonio de zinc (por el procedimiento de la invención).

Compuesto	Se($\mu\text{V/K}$)	($\mu\Omega\text{m}$)	$\kappa(\text{Wm K})$	ZT*	Hv	d(g/m^3)
ZnSb	250	110	1,55	0,11	268	6,52
ZnSb 1%Sn 0,1%Ag	174	11	1,6	0,51	271	6,60
ZnSb 1%Sn 1%Bi 0,4% Ag	170	9	1,68	0,57	275	6,64

5 *Los valores de ZT de las tablas 1 y 2 son los valores a 25° C.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas que comprende las siguientes etapas:
 - a)- fusión en horno de atmósfera controlada de una mezcla de Zn y Sb,
 - b)- solidificación mediante colada continua de los materiales de la etapa a), obteniendo una barra Zn-Sb, y
 - c)- mecanización de la barra obtenida en la colada mediante corte, pulido y torneado,
- 2.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según la reivindicación 1 que adicionalmente comprende las etapas:
 - d)- recubrimiento electrolítico de la barra de la etapa c) en sus dos polos positivo y negativo con un metal conductor de la electricidad y,
 - e)- soldadura sobre el recubrimiento de los contactos necesarios para construir un TEG termoeléctricos con una conductividad eléctrica $\geq 10 \mu\Omega/\text{m}$.
- 3.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según la reivindicación 1 caracterizado porque tanto el Zn como el Sb están en un intervalo comprendido entre un 38% y un 62%, respectivamente.
- 4.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según la reivindicación 1 caracterizado porque la mezcla de Zn y Sb es al 50% atómico.
- 5.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según la reivindicación 2 caracterizado porque el metal conductor empleado en la etapa d) pueden ser de forma no limitativa Ni, Cu o Ag.
- 6.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se adicionan elementos dopantes tales como Ag, Sn, Bi y Cu.
- 7.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según la reivindicación 1 caracterizado porque el proceso de fusión de la etapa a) se lleva a cabo en atmósfera inerte.
- 8.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según la reivindicación 1 caracterizado porque el proceso de fusión de la etapa a) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura entre 520°C y 990°C.
- 9.- Procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb homogéneas según la reivindicación 1 caracterizado porque el proceso de fusión de la etapa a) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura entre 620°C y 900°C.
- 10.- Aleación de antimoniuro de zinc obtenida por el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque sirve para fabricar materiales termoeléctricos con una conductividad eléctrica $\geq 10 \mu\Omega/\text{m}$.
- 11.- Aleación de antimoniuro de zinc dopado obtenida por el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque sirve para fabricar materiales termoeléctricos utilizables hasta temperaturas máximas de 500 °C.
- 12.- Dispositivo para la generación de potencia eléctrica que comprende la aleación de antimoniuro de zinc dopado obtenida por el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8.



Figura 1



Figura 2

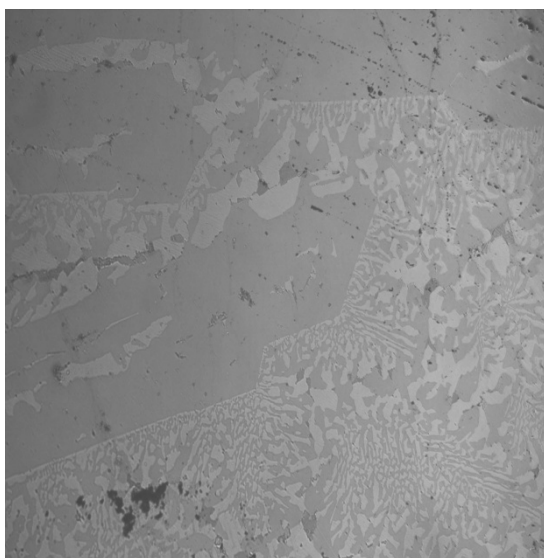


Figura 3

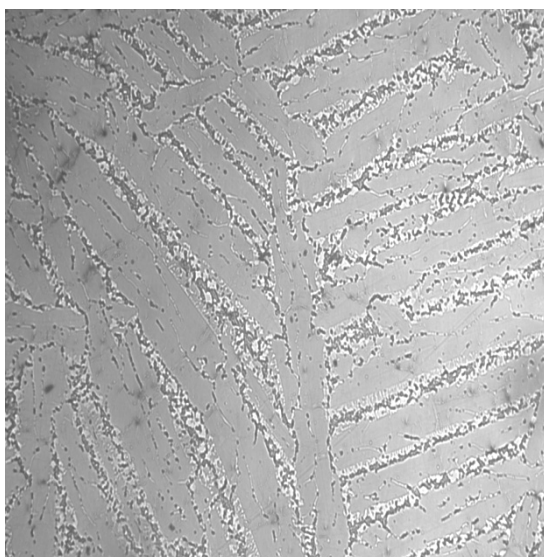


Figura 4

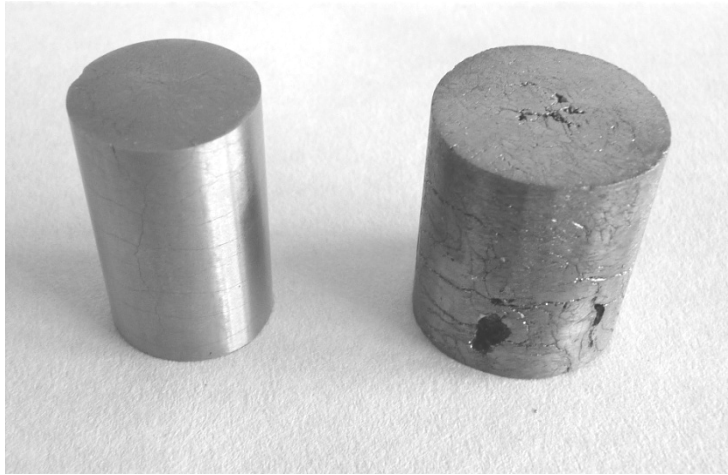


Figura 5



- ②① N.º solicitud: 201231780
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.11.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GONZÁLEZ MARTÍN, S. y ESPIELL ÁLVAREZ, F. Estudio y caracterización de aleaciones Zn-Sb para aplicaciones termoeléctricas. Universitat Politècnica de Catalunya [en línea], Septiembre 2011, [recuperado el 11.02.2013]. Recuperado de internet: http://hdl.handle.net/2099.1/14851 ; Resumen, Epígrafes 5.4 Compuestos Zn-Sb, 7.2 Obtención de materiales y 7.3 Preparación de probetas.	1,3,4,6-12
Y		2,5
Y	US 4081895 A (GERMANO GIOVANNI et al.) 04.04.1978, columna 1, líneas 41-54; columna 2, líneas 53-61.	2,5
A	US 6458319 B1 (CAILLAT THIERRY et al.) 01.10.2002, columna 2, línea 43 – columna 3, línea 20; columna 11, líneas 29-39; columna 12, líneas 14-35; reivindicaciones 1,7; figuras 1,2.	1-12
A	EP 1728880 A1 (UNIV AARHUS et al.) 06.12.2006, párrafos [28-41]; reivindicaciones 1,4.	1-12
A	US 3900603 A (RITTMAYER GERHARD et al.) 19.08.1975, resumen; columna 6, líneas 56-66; reivindicaciones 1-2.	1-12
A	CAILLAT T et al. Zn-Sb alloys for thermoelectric power generation. Energy Conversion Engineering Conference, 1996, Proceedings of the 31st Intersociety Washington, DC, USA, 11.08.1996, Volumen: 2, Pags: 905-909, Doi: doi:10.1109/IECEC.1996.553818. Resultados y discusión.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.02.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C22C1/02 (2006.01)

C22C12/00 (2006.01)

C22C18/00 (2006.01)

H01L35/18 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22C, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS3, ALLOYS, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.02.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1,3,4,7-12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GONZÁLEZ MARTÍN, S. y ESPIELL ÁLVAREZ, F. Estudio y caracterización de aleaciones Zn-Sb para aplicaciones termoeléctricas.	Septiembre 2011
D02	US 4081895 A (GERMANO GIOVANNI et al.)	04.04.1978
D03	US 6458319 B1 (CAILLAT THIERRY et al.)	01.10.2002
D04	EP 1728880 A1 (UNIV AARHUS et al.)	06.12.2006
D05	US 3900603 A (RITTMAYER GERHARD et al.)	19.08.1975

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de aleaciones de Zn-Sb que comprende las etapas de fusión en horno de una mezcla de Zn y Sb, su solidificación mediante colada continua y la mecanización de la barra obtenida como producto. Asimismo, es objeto de la invención la aleación obtenida por dicho procedimiento y el dispositivo para la generación de potencia termoeléctrica que comprende dicha aleación.

El documento D01 se considera el más próximo del estado de la técnica al objeto de la invención, y divulga un procedimiento de obtención de aleaciones Zn-Sb con propiedades termoeléctricas mediante la fusión de una mezcla de Zn y Sb al 50% molar a una temperatura de 650°C, colada y mecanización de la pieza mediante corte, desbaste y pulido, para su aplicación en la fabricación de generadores termoeléctricos (TEGs). (Ver Resumen, Epígrafes 5.4. Compuestos Zn-Sb, 7.2 Obtención de materiales y 7.3 Preparación de probetas).

Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1, 3, 4, 7-9 (relativas al procedimiento de obtención), 10, 11 (relativas a la aleación) y 12 (relativa al dispositivo) ha sido divulgado idénticamente en el documento D01 y carece de novedad (Art. 6.1 LP).

Las características técnicas de las reivindicaciones 2 y 5, relativas al recubrimiento electrolítico posterior de la barra con un metal conductor de la electricidad (Ni, Cu o Ag) y la soldadura de los contactos necesarios para construir un generador termoeléctrico, han sido divulgadas en el documento D02 relativo a un método de fabricación de módulos termoeléctricos donde las barras de material semiconductor son sometidas a un recubrimiento electrolítico de níquel (Ver Columna 1, línea 41-54, columna 2, líneas 53-61).

A la vista del párrafo anterior, un experto en la materia podría considerar la combinación de las características técnicas de los documentos D01 y D02 para construir un dispositivo termoeléctrico y por lo tanto, el objeto de las reivindicaciones 2 y 5 no cumple con el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1. LP).

Por último, la reivindicación 6 se refiere a la adición de elementos dopantes como Ag, Sn, Bi o Cu a la aleación de Zn-Sb. La utilización de estos elementos como dopantes en aleaciones de Zn-Sb es ampliamente conocida en el sector de la técnica, siendo numerosos los documentos que divulgan su utilización (D03, D04, D05); por lo tanto, se considera que el objeto técnico de la reivindicación 6 carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).