

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 524**

51 Int. Cl.:

C03C 3/21 (2006.01)

C03C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2017 PCT/US2017/028688**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017 WO17184897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2017 E 17722931 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3445729**

54 Título: **Materiales macrocompuestos de metal-vidrio y composiciones y métodos de preparación**

30 Prioridad:

20.04.2016 US 201662325137 P

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

21.04.2021

73 Titular/es:

**UPTERIOR, LLC (100.0%)
55 W 25th Street Suite 25A
New York, NY 10010, US**

72 Inventor/es:

**ZIELINSKA, AGNIESZKA;
ZIELINSKA, ANNA y
KLISCH, MARIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 820 524 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

Materiales macrocompuestos de metal-vidrio y composiciones y métodos de preparación

Antecedentes

5 Muchos artistas, diseñadores y arquitectos consideran atractiva la combinación de vidrio y metal. A causa de la discrepancia de las propiedades térmicas y mecánicas entre el vidrio común de silicato disponible en el mercado y la mayoría de los metales, sin embargo, a menudo se usa una resina o polímero orgánico para unir los materiales en laminados de vidrio-metal u otras estructuras visuales de carácter artístico. Dicha resina o polímero limita tanto el grosor de las estructuras emparedadas como la ubicación del metal dentro de la estructura. En el caso de materiales macrocompuestos, la resina o polímero orgánico puede alterar su aspecto óptico y, en particular, el color y el reflejo o refracción de la luz del material macrocompuesto. Además, los polímeros, como sustancias de dureza, durabilidad química y térmica muy inferior al vidrio, pueden hacer que los materiales macrocompuestos de vidrio-metal sean más propensos a arañazos y reacciones indeseadas con líquidos o calor, deteriorando la transparencia o integridad superficial de estructuras de dos fases en que el polímero está en la superficie.

15 El documento GB 894 328 A divulga un cuerpo compuesto que comprende un elemento metálico sellado en una relación de alto vacío a un elemento de vidrio, en el que el metal tiene un coeficiente de expansión de al menos $175 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ y el vidrio consiste esencialmente en peso de un 38-42 % de P_2O_5 , un 20-25 % de Al_2O_3 , un 13-17 % de Na_2O , un 8-15 % de K_2O , un 4-6 % de B_2O_3 , un 4-7 % de ZnO y un 0-3 % de uno o más óxidos de metal divalente distintos, siendo el total de todos los óxidos de metal divalente un 4-10 % y siendo el total de todos los óxidos de metal alcalino de un 25 a un 29 %.

20 El documento US 2006/019044 A1 divulga una estructura de material frágil y metal, teniendo dicha estructura materiales frágiles y una pieza de metal con forma de placa. La pieza de metal con forma de placa que comprende una parte aprisionada prensada y pinzada con el material frágil y una parte no aprisionada no pinzada con dicho material frágil. La deformación de la pieza de metal con forma de placa relaja la tensión generada a lo largo de una superficie de contacto donde la parte aprisionada y los materiales frágiles entran en contacto entre sí. El material frágil puede seleccionarse del grupo que consiste en un vidrio, una cerámica y un cermet.

25 El documento GB 2 397 581 A divulga una placa de vidrio reforzada con hilos de acero inoxidable, en la que el valor Po de un solo hilo en su eliminación del vidrio es como mucho de 0,30 N/mm². Los hilos tienen una aspereza Ra como mucho de 0,25 µm y contienen 1-100 ppm de boro.

Sumario

30 Esta divulgación describe materiales macrocompuestos y métodos de formación de un material macrocompuesto que incluye un metal dispersado o sumergido en un vidrio. En materiales macrocompuestos y métodos de acuerdo con la invención, el material macrocompuesto no incluye una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.

35 En materiales macrocompuestos y métodos de acuerdo con la invención, el metal se dispersa o se sumerge, completa o parcialmente, en vidrio. En algunas realizaciones, el metal se dispersa uniformemente en vidrio; en algunas realizaciones, el metal se dispersa no uniformemente en vidrio.

40 En un aspecto, la invención proporciona un método de formación de un material macrocompuesto, que incluye dispersar o sumergir un metal en un vidrio y atemperar el material macrocompuesto. El metal tiene un volumen de más de 0,1 milímetro cúbico (mm³). En algunas realizaciones, el metal tiene un volumen de más de 1 mm³, más de 10 mm³, más de 100 mm³, más de 1000 mm³ o más de 10 000 mm³. El metal comprende al menos uno de oro y una aleación de oro. El vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. La diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el metal y el vidrio es de menos de $30 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en la que el coeficiente de expansión térmica para el metal es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 10 °C a 40 °C y en la que el coeficiente de expansión térmica para el vidrio es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 20 °C a una temperatura 100 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea. El material macrocompuesto no incluye una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.

50 En otro aspecto, la invención proporciona un material macrocompuesto que comprende: un metal dispersado o sumergido en un vidrio, en el que el metal tiene un volumen de más de 0,1 mm³. En algunas realizaciones, el metal tiene un volumen de más de 1 mm³, más de 10 mm³, más de 100 mm³, más de 1000 mm³ o más de 10 000 mm³, y en el que el material macrocompuesto se somete a atemperado. El metal comprende al menos uno de oro y una aleación de oro. El vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. La diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el metal y el vidrio es de menos de $30 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en la que el coeficiente de expansión térmica para el metal es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 10 °C a 40 °C y en la que el coeficiente de expansión térmica para el vidrio es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 20 °C a una temperatura 100 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea. El material macrocompuesto no comprende una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.

En otro aspecto, esta divulgación describe una composición que incluye un metal y vidrio. El vidrio incluye ZnO y P₂O₅. El metal se dispersa o sumerge en el vidrio, y el metal tiene un volumen de más de 0,1 mm³, más de 1 mm³, más de 10 mm³, más de 100 mm³, más de 1000 mm³ o más de 10 000 mm³.

- 5 En un aspecto adicional, esta divulgación describe un material macrocompuesto preparado por un método que incluye dispersar o sumergir un metal en un vidrio y atemperar el vidrio después de dispersar o sumergir el metal en el vidrio. El metal tiene un volumen de más de 0,1 mm³, más de 1 mm³, más de 10 mm³, más de 100 mm³, más de 1000 mm³ o más de 10 000 mm³. El material macrocompuesto no incluye una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.

- 10 Como se usa en este documento, "coeficiente de expansión térmica" (también denominado en este documento "coeficiente para expansión térmica") se refiere a un coeficiente de expansión lineal. El coeficiente de expansión térmica para el vidrio se calcula a partir de una curva dilatométrica. El coeficiente de expansión térmica para el vidrio se calcula usando un intervalo de temperatura de la temperatura ambiente a una temperatura 100 °C (373,15 K) por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g). El coeficiente de expansión térmica para el metal se calcula a partir de una curva dilatométrica. El coeficiente de expansión térmica para el metal se calcula usando un intervalo de temperatura de 10 °C a 40 °C (de 283,15 K a 313,15 K).

- 15 Como se usa en este documento, "material macrocompuesto" se refiere a una combinación de dos materiales diferentes, en el que un primer material se dispersa o sumerge, completa o parcialmente, en un segundo material, y en el que el primer material tiene un volumen que puede verse a simple vista. El primer material tiene un volumen de más de 0,1 milímetros cúbicos (mm³). En algunas realizaciones, el primer material tiene un volumen de más de 1 mm³, más de 10 mm³, más de 100 mm³, más de 1000 mm³ o más de 10 000 mm³. En algunas realizaciones, el primer material incluye múltiples piezas que tienen un volumen de más de 0,1 mm³, más de 1 mm³, más de 10 mm³, más de 100 mm³, más de 1000 mm³ o más de 10 000 mm³.

Como se usa en este documento, los valores de viscosidad usados son valores de viscosidad dinámica.

Como se usa en este documento, la temperatura de transición vítrea (también denominada en este documento T_g) es la temperatura a la que la viscosidad de un vidrio es de 10¹³ decipascals-segundo (dPa·s).

- 25 Como se usa en este documento, "punto de reblandecimiento de Littleton" es la temperatura a la que la viscosidad de un vidrio es de 10^{7,65} dPa·s.

Como se usa en este documento, la "temperatura ambiente" es 20 °C.

Los términos "acoplado" o "fijado" se refieren a elementos del material macrocompuesto que se está adhiriendo entre sí directamente (en contacto directo entre sí).

- 30 Las palabras "preferido" y "preferiblemente" se refieren a realizaciones de la invención que pueden producir determinados beneficios, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también pueden preferirse otras realizaciones, en las mismas u otras circunstancias. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no implica que no sean útiles otras realizaciones, y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

- 35 El término "comprende" y variaciones del mismo no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y las reivindicaciones.

Salvo que se especifique de otro modo, "un/o", "una", "el/la" y "al menos uno" se usan indistintamente y significan uno o más de uno.

También en este documento, la mención de intervalos numéricos por valores extremos incluye todos los números englobados dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

- 40 Para cualquier método divulgado en este documento, que incluya etapas diferenciadas, las etapas pueden realizarse en cualquier orden factible. Y, según lo apropiado, cualquier combinación de dos o más etapas puede realizarse simultáneamente. Según lo apropiado, pueden omitirse etapas.

- 45 Salvo que se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de componentes, pesos moleculares y así sucesivamente, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, tienen que entenderse modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, salvo que se indique otra cosa al contrario, los parámetros numéricos expuestos en la memoria descriptiva y las reivindicaciones son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos según el número de dígitos significativos presentados y aplicando técnicas de redondeo normales.

No se pretende que el sumario anterior de la presente invención describa cada realización divulgada o toda implementación de la presente invención. La siguiente descripción ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud, se proporcionan directrices a través de listas de ejemplos, que

son ejemplos que pueden usarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve únicamente como grupo representativo y no debe interpretarse como lista excluyente.

Breve descripción de las figuras

5 La figura 1 muestra una vista en perspectiva de un disco de bronce, completamente sumergido y suspendido en vidrio fundido; fabricado como se describe en el ejemplo 1.

La figura 2 muestra una vista superior de una placa de oro rectangular, completamente sumergida y suspendida en vidrio fundido; fabricado como se describe en el ejemplo 2.

La figura 3 muestra una vista en perspectiva de dos varillas de acero oxidadas cortadas completamente sumergidas y suspendidas en vidrio fundido; fabricadas como se describe en el ejemplo 3.

10 La figura 4 muestra una vista superior de una espiral de titanio, completamente sumergida y suspendida en vidrio fundido; fabricada como se describe en el ejemplo 4.

La figura 5 muestra una vista superior de un tubo de cobre completamente sumergido en vidrio fundido coloreado (amarillo); fabricado como se describe en el ejemplo 5.

15 La figura 6 muestra una vista superior de una forma irregular de cobre fundido parcialmente sumergida en vidrio fundido; fabricada como se describe en el ejemplo 6.

La figura 7 muestra una vista superior de una forma irregular de oro fundido completamente sumergida en vidrio fundido; fabricada como se describe en el ejemplo 7.

La figura 8 muestra una vista superior de una malla de cobre completamente sumergida en vidrio fundido; fabricada como se describe en el ejemplo 8.

20 Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

La divulgación describe un material macrocompuesto que incluye metal y vidrio y métodos de fabricación del material macrocompuesto. El metal se dispersa o sumerge, completa o parcialmente, en el vidrio. El metal tiene un volumen que puede verse a simple vista. El material macrocompuesto no incluye una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.

25 En algunas realizaciones, el metal se dispersa uniformemente en vidrio; en algunas realizaciones, el metal se dispersa no uniformemente en vidrio. En algunas realizaciones, el metal puede incluir múltiples piezas. En algunas realizaciones, el metal es preferiblemente visible. Por ejemplo, el metal puede ser claramente visible a simple vista a través del vidrio.

30 En algunas realizaciones, el metal y el vidrio pueden unirse mediante enlaces químicos. En algunas realizaciones, el metal y el vidrio pueden acoplarse. En algunas realizaciones, el metal puede confinarse físicamente en un espacio definido por el vidrio. En algunas realizaciones, cuando el metal se confina en vidrio, el metal y el vidrio pueden estar separados incluyendo, por ejemplo, por un gas o por aire. En algunas realizaciones, al menos una parte de la superficie del metal puede estar en contacto íntimo con el vidrio y/o fijado al vidrio. En algunas realizaciones, la superficie completa del metal puede estar en contacto íntimo con el vidrio y/o fijado al vidrio.

35 A causa de la discrepancia de las propiedades térmicas y mecánicas entre el vidrio común de silicato disponible en el mercado y el metal, a menudo se usa una resina o polímero orgánico para unir los materiales en laminados de metal-vidrio u otras estructuras visuales de carácter artístico. Dicha resina o polímero limita tanto el grosor del material compuesto como la ubicación del metal dentro del material compuesto. Además, la resina o polímero puede alterar el aspecto óptico del material macrocompuesto, en particular el color y el reflejo o refracción de la luz del material macrocompuesto. Además, los polímeros, como sustancias de dureza, durabilidad química y térmica muy inferior al vidrio, hacen que los materiales compuestos obtenidos con la adición de metal sean más propensos a arañazos y reacciones indeseadas con líquidos o calor, que pueden deteriorar la transparencia o la integridad superficial del material compuesto. Lo que se describe en este documento es un método de alta temperatura para producir materiales macrocompuestos de metal-vidrio sin usar una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.

45 Aunque una composición que incluya el material macrocompuesto puede incluir además una resina orgánica, un adhesivo o un polímero, el material macrocompuesto no incluye una resina orgánica, un adhesivo o un polímero. Por ejemplo, podría añadirse una resina orgánica, un adhesivo o un polímero a un material macrocompuesto para un efecto protector o un efecto de diseño. Sin embargo, el propio material macrocompuesto no incluye una resina orgánica, un adhesivo o un polímero; y no se usa una resina orgánica, un adhesivo o un polímero para unir el metal y el vidrio y no se encuentra en la superficie de contacto de metal-vidrio.

50 Debido a la diferente naturaleza de los enlaces químicos que componen el metal y componen el vidrio (por ejemplo, enlaces de metal-metal frente a enlaces de fósforo-oxígeno-fósforo de carácter covalente-iónico en vidrio de fosfato), los metales a menudo no son humectables o no uniformemente humectables con vidrios derretidos. La estrategia convencional emprendida para abordar esta humectabilidad reducida ha sido crear artificialmente, o inducir, una capa de óxido muy delgada sobre la superficie metálica.

En muchas realizaciones, son preferibles vidrios de fosfato para su uso en la fabricación de materiales macrocompuestos de metal-vidrio descritos en este documento. En algunas realizaciones, cuando se usan vidrios de fosfato, una capa de fosfato delgada sobre la superficie metálica puede mejorar la humectabilidad del metal. En muchas realizaciones, la capa de fosfato puede proporcionar humectabilidad mejorada en comparación con una capa de óxido. Como se describe en este documento, en algunas realizaciones, puede usarse una composición de película delgada, tal como una composición de película delgada de fosfato de metal para preparar la superficie metálica. Adicionalmente, o como alternativa, pueden aplicarse otras técnicas conocidas de tratamiento superficial con metal incluyendo, por ejemplo, depósito por vapor o gas o electrolítico, oxidación forzada, sulfuración, etc.

Otro problema frecuentemente encontrado en la formación de materiales macrocompuestos de vidrio y metal son aleaciones metálicas que tienen una alta afinidad por vidrio (por ejemplo, el cinc encontrado en latón tiene dicha alta afinidad). La fuerte afinidad del metal, o un componente de una aleación metálica, por vidrio puede provocar una disolución al menos parcial del metal o un componente metálico de la aleación metálica en vidrio. Como resultado de esta reacción, una parte del vidrio puede cristalizar, provocando la aparición de opacidad en la región que limita el metal. Adicionalmente o como alternativa, el producto de una reacción de metal-vidrio que no se disuelva en el vidrio circundante puede provocar que el inserto de metal se hinche, ya que el producto de la reacción tiene mayor volumen que el metal original. Por el contrario, como se describe en este documento, en algunas realizaciones, el inserto de metal puede recubrirse con una película protectora que protege la aleación metálica contra la reacción con el vidrio durante el tiempo necesario para la formación del material macrocompuesto.

Los materiales macrocompuestos descritos en este documento pueden usarse de cualquier manera adecuada. En algunas realizaciones, los materiales macrocompuestos pueden usarse en mobiliario interior y/o exterior y/o en un componente decorativo y/o arquitectónico incluyendo, por ejemplo, muebles, focos, una lámpara, una pared divisoria y/o una pantalla, una baldosa, un jarrón, un recipiente, una superficie reflectante, un objeto de arte, un panel de vidrio y/o una estructura rígida tridimensional.

La alta conductividad térmica de los metales permite la combinación de un inserto de metal más frío (por ejemplo, temperatura ambiente) en vidrio caliente (en un estado viscoso o incluso estado fundido y que tiene temperaturas de varios cientos de grados Celsius). A causa de la conductividad térmica, la temperatura del vidrio y el metal llegan a ser iguales en segundos. El tiempo muy corto del proceso permite evitar que incluso metales no preciosos experimenten la oxidación que es característica del tratamiento a alta temperatura de los metales y, por tanto, después de la inmersión en vidrio, los metales pueden conservar su superficie inalterada durante años. De esta manera, la superficie de cobre, bronce e incluso hierro puede brillar. Además, los metales que han experimentado modificaciones superficiales incluyendo, por ejemplo, acero oxidado, conservan sus características únicas después de inmersión en vidrio, porque el proceso de corrosión adicional se interrumpe o se ralentiza ampliamente. Por tanto, en algunas realizaciones, los métodos descritos en este documento pueden proporcionar la capacidad de detener la aparición de un metal en el momento exacto cuando un artista acaba el tratamiento superficial. La matriz de vidrio, donde cubre el metal, puede proteger completamente el metal de toda influencia ambiental. El material macrocompuesto, en el que el metal se cubre parcialmente por vidrio, y se expone parcialmente al aire, puede permitir la conservación simultánea de un metal en estado no oxidado y en un estado de oxidación gradual por el entorno.

Además de la conservación de la superficie metálica y la protección contra la influencia del entorno y la temperatura, los materiales macrocompuestos de vidrio-metal con matriz de vidrio de alto índice de refracción e insertos de metales con superficies no procesadas (muy a menudo conformados en procesos naturales tales como disolución y depósito repetidos, cristalización local, oxidación lenta, corrosión lenta, sulfuración, etc.), exponen reflejo, dispersión y refracción de luz múltiple. Los vidrios de fosfato muestran una combinación de propiedades requeridas: bajas temperaturas de transformación, altos coeficientes de expansión y, como ventaja especial, altos índices de refracción. Debido a esas propiedades, los metales normales tales como cobre oxidado, o acero oxidado, que muestran una superficie mate y apagada cuando se exponen al aire, adquieren un brillo lustroso después de su inserción en una matriz de vidrio de fosfato. El cambio en la calidad visual es un resultado de la gran diferencia de densidad óptica en el límite interfacial del vidrio al metal.

En muchos ejemplos, el vidrio de silicato común (sin plomo) no es adecuado para su uso en un vidrio que forma los materiales macrocompuestos descritos en este documento incluyendo, por ejemplo, materiales macrocompuestos que incluyen oro, cobre, bronce, plata u otros metales en que el coeficiente de expansión térmica está por encima de un intervalo de 85×10^{-7} kelvin recíproco (K^{-1}) a $100 \times 10^{-7} K^{-1}$. (Por ejemplo, el coeficiente de expansión térmica para el oro es $142 \times 10^{-7} K^{-1}$; el coeficiente de expansión térmica para el cobre está en un intervalo de $160 \times 10^{-7} K^{-1}$ a $177 \times 10^{-7} K^{-1}$; el coeficiente de expansión térmica para la plata es $196 \times 10^{-7} K^{-1}$.) Otras propiedades pueden restringir más la combinación de los metales con vidrio de silicato común (sin plomo). Por ejemplo, algunos metales incluyendo, por ejemplo, cobre, bronce y oro, tienen bajas temperaturas de fusión.

Propiedades del vidrio

Puede usarse cualquier vidrio adecuado para los materiales macrocompuestos descritos en este documento. En realizaciones de acuerdo con la invención, la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el metal y el vidrio es de menos de $30 \times 10^{-7} K^{-1}$. En algunas realizaciones, el vidrio y el metal preferiblemente tienen coeficientes concordantes de expansión térmica. En algunas realizaciones, la diferencia en los coeficientes de expansión térmica

entre el metal y el vidrio es preferiblemente de menos de $25 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, menos de $20 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o menos de $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. El grado de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica puede seleccionarse basándose en el deseo de evitar grietas o microgrietas en el material macrocompuesto. Según aumenta la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el vidrio y el metal, la probabilidad de grietas o microgrietas en el material macrocompuesto aumenta.

En realizaciones de acuerdo con la invención, el coeficiente de expansión térmica del vidrio es al menos $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunas realizaciones, el coeficiente de expansión térmica del vidrio es al menos $130 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $140 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $150 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $160 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o al menos $170 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

En algunas realizaciones, el coeficiente de expansión térmica del vidrio puede elegirse preferiblemente basándose en el coeficiente de expansión térmica del metal.

En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención incluyendo, por ejemplo, cuando el metal incluye cobre (que tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $160 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $177 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), una aleación de aluminio y bronce y/o una aleación de cobre (incluyendo, por ejemplo, alpaca, una aleación que incluye cobre, cinc y níquel y, a veces, hierro), el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de al menos $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $125 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $130 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o al menos $135 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y/o hasta $170 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $180 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o hasta $190 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $130 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los componentes mostrados en la fila 1 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los intervalos de los componentes mostrados en la fila 1 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir una de las composiciones mostradas en la fila 1 de la tabla 1.

En realizaciones de acuerdo con la invención, el metal incluye oro (que tiene un coeficiente de expansión térmica de $142 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) y/o una aleación de oro, y el vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica de al menos $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En realizaciones de acuerdo con la invención, el vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica de hasta $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunas realizaciones, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de al menos $125 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, o al menos $130 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y/o hasta $165 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, o hasta $170 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En realizaciones de acuerdo con la invención, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunas realizaciones, el vidrio puede incluir los componentes mostrados en la fila 2 de la tabla 1. En algunas realizaciones, el vidrio puede incluir los intervalos de los componentes mostrados en la fila 2 de la tabla 1. En algunas realizaciones, el vidrio puede incluir uno de las composiciones mostradas en la fila 2 de la tabla 1.

En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención incluyendo, por ejemplo, cuando el metal incluye al menos un tipo de tipos seleccionados de bronce (que típicamente tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $178 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $212 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de al menos $150 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $155 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $160 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $165 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $170 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o al menos $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y/o hasta $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $180 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o hasta $190 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $160 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los componentes mostrados en la fila 3 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los intervalos de los componentes mostrados en la fila 3 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir una de las composiciones mostradas en la fila 3 de la tabla 1.

En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención incluyendo, por ejemplo, cuando el metal incluye hierro, hierro fundido, acero y/o acero con carbono (que típicamente tiene un coeficiente de expansión térmica de $117 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para hierro puro y en un intervalo de $101 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $117 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para acero con carbono que tiene una concentración de carbono en un intervalo de un 1,45 por ciento en peso (% en peso) de carbono a un 0,06 % en peso de carbono), el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de al menos $75 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $80 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $85 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o al menos $75 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y/o hasta $125 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $130 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $135 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $140 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o hasta $145 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $140 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención incluyendo, por ejemplo, cuando el metal incluye acero inoxidable (que típicamente tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $99 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $173 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de al menos $75 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $80 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $85 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o al menos $95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y/o hasta $170 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $180 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o hasta $190 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los componentes mostrados en la fila 4 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los intervalos de los componentes mostrados en la fila 4 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir una de las composiciones mostradas en la fila 4 de la tabla 1.

En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención incluyendo, por ejemplo, cuando el metal incluye titanio (que típicamente tiene un coeficiente de expansión térmica de $84 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para un 99,9 por ciento (%) de Ti y $85 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para un 99 % de Ti) y/o aleaciones de titanio (que típicamente tienen un coeficiente de expansión térmica de $86,4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para Ti-8Mn, $93,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para Ti-5Al2,5Sn), el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de al menos $65 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $70 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $75 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $80 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o al menos $85 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y/o hasta $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $100 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $105 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o hasta $110 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de $75 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $105 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los componentes mostrados en la fila 5 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir los intervalos de los componentes mostrados en la fila 5 de la tabla 1. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio puede incluir una de las composiciones mostradas en la fila 5 de la tabla 1.

En algunas realizaciones, el material macrocompuesto puede incluir vidrio y más de un metal, en el que al menos uno de los metales comprende al menos uno de oro y una aleación de oro. En dichas realizaciones, la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre los metales en el material macrocompuesto es preferiblemente pequeño. Por ejemplo, la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el primer metal y el segundo metal puede ser de hasta $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $20 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o hasta $25 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En dichas realizaciones, el vidrio preferiblemente tiene un coeficiente de expansión térmica en el intervalo entre el coeficiente de expansión térmica del primer metal y el coeficiente de expansión térmica del segundo metal.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, incluyendo cuando el metal incluye cobre (que tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $160 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $177 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) y oro (que tiene un coeficiente de expansión térmica de $142 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica de al menos $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $125 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $130 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $135 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $140 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $142 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, al menos $145 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o al menos $150 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y/o hasta $155 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $160 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $165 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, hasta $167 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o hasta $170 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. En algunas realizaciones, el vidrio preferiblemente tiene un coeficiente de expansión térmica entre el coeficiente de expansión térmica del oro y el coeficiente de expansión térmica del cobre. En algunas realizaciones, el vidrio puede tener un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $142 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $167 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en un intervalo de $145 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $155 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o en un intervalo de $150 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $155 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Tabla 1

Aplicación de vidrio	Componente	Composición específica ejemplo (1)		Composición específica ejemplo (2)		Composición específica ejemplo (3)		Amplios intervalos aceptables para los componentes	
		Cantidad (% mol)	Cantidad (% masa)	Cantidad (% mol)	Cantidad (% masa)	Cantidad (% mol)	Cantidad (% masa)	Componente	Intervalo de cantidad (% mol)
Aleaciones de aluminio y bronce, y/o cobre, aleaciones de cobre	ZnO	41,60	34,19	41,60	34,40	47,25	38,49	ZnO	40,0 - 47,5
	P ₂ O ₅	31,90	45,74	31,40	45,30	31,25	44,40	P ₂ O ₅	29,5 - 33,5
	Al ₂ O ₃	1,25	1,29	1,75	1,81	1,25	1,28	Al ₂ O ₃	0,5 - 2,0
	TiO ₂	0,25	0,20	0,25	0,20	0,25	0,20	TiO ₂	0,1 - 1,5
	Na ₂ O	10,07	6,30	11,33	7,14	10,00	6,20	Na ₂ O	7,5 - 12,5
	K ₂ O	9,93	9,45	8,67	8,30	10,00	9,43	K ₂ O	7,5 - 12,5
Oro y/o aleaciones de oro	CaO	5,00	2,83	5,00	2,85			CaO	0 - 7,0
	ZnO	43,84	35,39	46,87	38,16			ZnO	42,5 - 47,5
	P ₂ O ₅	32,75	46,12	31,14	44,21			P ₂ O ₅	30,0 - 33,5
	Al ₂ O ₃	1,46	1,48	1,80	1,84			Al ₂ O ₃	1,0 - 2,0
	TiO ₂	0,49	0,39	0,20	0,16			TiO ₂	0,2 - 1,0
	Na ₂ O	10,73	6,60	10,00	6,20			Na ₂ O	6,0 - 12,5
Bronce	K ₂ O CaO	10,73	10,03	10,00	9,43			K ₂ O CaO	6,0 - 12,5 0 - 7,0
	ZnO	40,28	33,10	41,20	33,79			ZnO	40,0 - 42,0
	P ₂ O ₅	31,97	45,84	31,95	45,71			P ₂ O ₅	31,0 - 33,0
	Al ₂ O ₃	1,75	1,80	1,59	1,63			Al ₂ O ₃	1,25 - 2,0
	TiO ₂	0,25	0,20	0,25	0,20			TiO ₂	0,2 - 0,30
	Na ₂ O	12,58	7,88	10,94	6,84			Na ₂ O	10,0 - 15,0
Acero (normal)	K ₂ O	9,67	9,20	10,10	9,59			K ₂ O	8,0 - 11,0
	CaO	3,50	1,98	3,98	2,25			CaO	0,0 - 5,0
	ZnO	49,50	40,15	49,33	40,19	46,60	38,37	ZnO	46,0 - 49,5
	P ₂ O ₅	32,00	45,28	31,67	44,96	31,40	45,10	P ₂ O ₅	31,0 - 33,0

Aplicación de vidrio	Componente	Composición específica ejemplo (1)		Composición específica ejemplo (2)		Composición específica ejemplo (3)		Amplios intervalos aceptables para los componentes	
		Cantidad (% mol)	Cantidad (% masa)	Cantidad (% mol)	Cantidad (% masa)	Cantidad (% mol)	Cantidad (% masa)	Componente	Intervalo de cantidad (% mol)
	Al ₂ O ₃	2,00	2,03	2,00	2,04	1,75	1,81	Al ₂ O ₃	1,25 - 3,0
	TiO ₂	0,50	0,40	0,50	0,40	0,25	0,20	TiO ₂	0,2 - 1,5
	Na ₂ O	9,00	5,56	8,00	4,96	8,00	5,02	Na ₂ O	6,0 - 11,0
	K ₂ O CaO	7,00	6,57	7,00 1,50	6,60 0,84	7,00 5,00	6,67 2,84	K ₂ O CaO	5,0 - 10,0 0,0 - 5,0
Titanio	ZnO	49,50	40,66	48,75	40,01			ZnO	48,0 - 50,0
	P ₂ O ₅	31,25	44,78	31,25	44,73			P ₂ O ₅	31,0 - 33,0
	Al ₂ O ₃	1,00	1,03	2,00	2,06			Al ₂ O ₃	1,0 - 2,0
	TiO ₂	1,75	1,41	1,00	0,81			TiO ₂	0,1 - 3,0
	Na ₂ O	8,00	5,01	8,00	5,00			Na ₂ O	6,0 - 9,0
	K ₂ O	6,00	5,71	6,00	5,70			K ₂ O	5,0 - 9,0
	CaO	2,50	1,42	3,00	1,70			CaO	0,0 - 6,0

Entre los vidrios que tienen un coeficiente de expansión térmica adecuado, los vidrios con menores temperaturas de transición pueden ser preferibles en algunas realizaciones. Es decir, el vidrio puede seleccionarse basándose en (1) el coeficiente de expansión térmica, (2) la temperatura de transición vítrea (T_g) y/o (3) el índice de refracción del vidrio. En una realización preferida, un vidrio se selecciona de modo que los el vidrio se desplace en un estado de baja viscosidad a una temperatura menor que la temperatura donde puede comprometerse la integridad del material externo en el material macrocompuesto (metal). Como en algunas realizaciones, como se analiza adicionalmente a continuación, durante la formación del material macrocompuesto, el metal y el vidrio están a la misma temperatura y el vidrio está a una temperatura entre la temperatura del punto de fusión del vidrio y la temperatura de transición vítrea (T_g) del vidrio, puede preferirse seleccionar un vidrio con una baja T_g y un bajo punto de fusión para proteger la integridad del metal. En algunas realizaciones la T_g del vidrio seleccionado será de hasta 550 °C, hasta 500 °C, hasta 450 °C, hasta 400 °C, hasta 350 °C o hasta 300 °C. En algunas realizaciones, se prefiere seleccionar un vidrio que tenga un índice de refracción relativamente alto.

Para materiales isotrópicos, incluyendo vidrio y metal, el coeficiente volumétrico es casi igual a tres veces el coeficiente lineal. En realizaciones en que el metal es sólido en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio, su contracción (como un efecto del enfriamiento), puede compensarse inmediatamente por el flujo de vidrio en la zona. En realizaciones en que el metal es un líquido en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio, el metal se transforma en un sólido en segundos después de verter un fundido en vidrio viscoso y, de nuevo, cualquier contracción (como un efecto del enfriamiento), puede compensarse inmediatamente por el flujo de vidrio en la zona. El vidrio continuará fluyendo en cualquier zona creada por contracción del metal hasta que el vidrio se enfríe hasta la temperatura de transición vítrea. Como el vidrio y el metal están a aproximadamente la misma temperatura cuando el vidrio alcanza su T_g (debido al mayor coeficiente de conductividad térmica del metal, la transferencia de calor a través de un límite de vidrio/metal alcanza el equilibrio en un tiempo corto, siempre que el volumen del metal y su capacidad térmica sean más pequeños que los del vidrio). Siempre que se transfiere calor al metal en el material macrocompuesto a través de una capa de vidrio, ambos materiales tendrán la misma temperatura durante el periodo de enfriamiento completo (suponiendo una tasa de enfriamiento establecida apropiadamente) hasta temperatura ambiente. Por tanto, la identidad de las características dilatómetricas (incluyendo cambios en el coeficiente de expansión térmica como una función de la temperatura) del vidrio y el metal desde la T_g del vidrio a temperatura ambiente es de importancia en la fabricación de material macrocompuesto de vidrio-metal.

En algunas realizaciones, los componentes del vidrio se varían para obtener un coeficiente de expansión térmica y una temperatura de transición vítrea que cumplan las características descritas anteriormente. En algunas realizaciones, el vidrio incluye un vidrio de fosfato que incluye, por ejemplo, un vidrio de fosfato de cinc, un vidrio de fosfato de boro, un vidrio de sulfoposfato, un vidrio de fosfato de hierro, etc. En algunas realizaciones, el vidrio incluye un vidrio de silicato que incluye, por ejemplo, un vidrio de silicato con plomo. En algunas realizaciones, el vidrio no incluye un vidrio de silicato. En algunas realizaciones, el vidrio incluye vidrio de fosfato de cinc como componente principal. En algunas realizaciones, el vidrio incluye vidrio de fosfato de boro como componente principal. En algunas realizaciones, el vidrio incluye vidrio de sulfoposfato como componente principal. En algunas realizaciones, el vidrio incluye vidrio de fosfato de hierro como componente principal. En algunas realizaciones, el vidrio incluye vidrio de silicato con plomo como componente principal. En algunas realizaciones, el vidrio incluye un vidrio de silicato con alto contenido de plomo, un vidrio de aluminosilicato, un vidrio de silicato-borato, un vidrio de silicato de boro o vidrio de aluminato de boro. En algunas realizaciones, el vidrio incluye al menos uno de calcio, magnesio, bario, estroncio, estaño, bismuto, titanio, circonio, erbio, neodimio, cerio, germanio, aluminio, sodio, potasio y litio.

En algunas realizaciones, el vidrio preferiblemente incluye un vidrio de fosfato. Debido a los altos valores del coeficiente de expansión térmica típicos de la mayoría de los metales, y su tendencia a la oxidación a altas temperaturas, un vidrio de fosfato puede ser el más adecuado, en algunas realizaciones, para materiales macrocompuestos de metal-vidrio. En algunas realizaciones, los vidrios de fosfato pueden mostrar una combinación de propiedades deseadas incluyendo, por ejemplo, bajas temperaturas de transición vítrea, altos coeficientes de expansión y/o altos índices de refracción. En algunas realizaciones, un alto índice de refracción puede definirse como un índice de refracción mayor que el índice de refracción del vidrio sodocálcico común (por ejemplo, un vidrio flotado), para el que el índice de refracción (n_d) está en el intervalo de 1,51 a 1,52. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el coeficiente de expansión térmica para un vidrio de fosfato puede estar en un intervalo de $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en un intervalo de $130 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en un intervalo de $160 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $185 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en un intervalo de $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $140 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ o en un intervalo de $75 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $105 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

En algunas realizaciones, el vidrio incluye, expresados en porcentajes molares, un intervalo de un 0 % a un 20 % de Na_2O , un intervalo de un 0 % a un 20 % de K_2O , un intervalo de un 0 % a un 20 % de Li_2O , un intervalo de un 0 % a un 7 % de CaO , un intervalo de un 29,50 % a un 34 % de P_2O_5 , un intervalo de un 38 % a un 50 % de ZnO , un intervalo de un 0 % a un 3 % de Al_2O_3 , un intervalo de un 0 % a un 3 % de Bi_2O_3 , un intervalo de un 0 % a un 2 % de CeO_2 , un intervalo de un 0 % a un 5 % de BaO , un intervalo de un 0 % a un 5 % de MgO , un intervalo de un 0,1 % a un 3 % de TiO_2 , un intervalo de un 0 % a un 2 % de ZrO_2 y/o de un 0 a un 2 % de SnO_2 . En algunas realizaciones, el vidrio incluye además $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ en un intervalo de un 11 % a un 25 %. En algunas realizaciones, el vidrio incluye además $\text{CaO}+\text{BaO}+\text{MgO}$ en un intervalo de un 0 % a un 8 %. En algunas realizaciones, el vidrio incluye además $\text{CaO}+\text{BaO}+\text{MgO}+\text{ZnO}$ en un intervalo de un 38 % a un 55 %. En algunas realizaciones, el vidrio incluye además $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ en un intervalo de un 0,1 % a un 6 %. En algunas realizaciones, el vidrio incluye además $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ en un intervalo de un 29,6 % a un 36 %.

- En algunas realizaciones, el vidrio incluye, expresados en porcentajes molares, Na₂O en un intervalo de un 0 % a un 5 %, K₂O en un intervalo de un 0 % a un 5 %, Li₂O en un intervalo de un 0 % a un 5 %, P₂O₅ en un intervalo de un 38 % a un 42 %, ZnO en un intervalo de un 45 % a un 52 %, Al₂O₃ en un intervalo de un 0 % a un 2 %, Bi₂O₃ en un intervalo de un 0 % a un 3 %, CeO₂ en un intervalo de un 0 % a un 2 %, TiO₂ en un intervalo de un 3 % a un 10 %, ZrO₂ en un intervalo de un 0 % a un 1 % y/o SnO₂ en un intervalo de un 0 a un 2 %. En algunas realizaciones, el vidrio incluye además Na₂O+K₂O+Li₂O en un intervalo de un 1 % a un 6 %. En algunas realizaciones, el vidrio incluye además Al₂O₃+ZrO₂+CeO₂+TiO₂+SnO₂ en un intervalo de un 3 % a un 10 %.
- En algunas realizaciones, la composición de vidrio incluye los componentes y/o cantidades mostrados en la fila 2 de la tabla 1, tabla 2 o tabla 3.
- En algunas realizaciones incluyendo, por ejemplo, cuando el material macrocompuesto incluye oro y vidrio; oro, cobre y vidrio, u oro, bronce y vidrio, la composición de vidrio puede incluir los componentes y/o cantidades mostrados en la tabla 2.
- En algunas realizaciones, la composición de vidrio puede incluir los componentes y/o cantidades mostrados en la tabla 2.
- En algunas realizaciones, la composición de vidrio puede incluir los componentes y/o cantidades mostrados en la tabla 3.
- En algunas realizaciones, una composición de vidrio para su uso en un material macrocompuesto puede seleccionarse de acuerdo con las siguientes directrices.
- Como se analiza en detalle anteriormente, los componentes de la composición de vidrio pueden seleccionarse y optimizarse para alterar el coeficiente de expansión térmica de la composición de vidrio y/o la T_g de la composición de vidrio. La T_g de la composición de vidrio puede determinarse por análisis dilatométrico.
- En algunas realizaciones, la composición de vidrio incluye un vidrio de fosfato de cinc que incluye ZnO: P₂O₅ a una relación molar de 2:1. En algunas realizaciones, por ejemplo, el vidrio puede incluir un 66,6 % molar de ZnO y un 33,4 % molar de P₂O₅. En algunas realizaciones, un vidrio de fosfato de cinc que tiene la relación molar indicada muestra una tendencia disminuida de cristalización para vidrios de dos componentes de xZnO(1-x)P₂O₅. Na₂O, K₂O, Li₂O, CaO, MgO, BaO pueden sustituir el ZnO en una base molar y Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂, Bi₂O₃, SnO₂ pueden sustituir el P₂O₅ en una base molar siempre que la relación molar de la suma de (Σ)(ZnO, CaO, MgO, BaO, Na₂O, K₂O, Li₂O) a Σ(P₂O₅, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, Bi₂O₃, SnO₂) se mantenga a 2:1.
- En algunas realizaciones, en las que la composición de vidrio incluye ZnO y P₂O₅, el porcentaje de masa combinado (también denominado en este documento porcentaje ponderal) de ZnO y P₂O₅ es de al menos 60, al menos 70, al menos 75 o al menos 80.
- En algunas realizaciones, la relación atómica de O/P de la composición de vidrio puede estar en un intervalo de 3,5 a 4,0. En algunas realizaciones, la relación atómica de O/P debe mantenerse cercana a 3,5 cuando se incluyen pirofosfatos. En algunas realizaciones, la relación atómica de O/P debe mantenerse cercana a 4,0 cuando se incluyen ortofosfatos.
- En algunas realizaciones, pueden usarse óxidos mixtos. Por ejemplo, puede usarse Na₂O y K₂O en concentraciones similares. Sin el deseo de limitarse a teoría alguna, se cree que usar óxidos mixtos puede evitar la cristalización del vidrio.
- En algunas realizaciones, puede usarse K₂O en lugar de Na₂O para aumentar el coeficiente de expansión térmica de la composición de vidrio.
- En algunas realizaciones, puede incluirse TiO₂ en la composición de vidrio para disminuir el coeficiente de expansión térmica de la composición de vidrio.
- En algunas realizaciones, puede incluirse Al₂O₃ y/o TiO₂ en la composición de vidrio. Sin el deseo de limitarse a teoría alguna, se cree que el Al₂O₃ y/o TiO₂ pueden aumentar la resistencia química de la composición de vidrio (incluyendo, por ejemplo, al agua y/o la humedad).
- En algunas realizaciones, CaO, BaO y/o MgO pueden sustituir una parte del ZnO en la composición de vidrio. Sin el deseo de limitarse a teoría alguna, se cree que dicha sustitución puede aumentar la resistencia química de la composición de vidrio (incluyendo, por ejemplo, al agua y/o la humedad).
- En algunas realizaciones, se prefiere vidrio transparente (en lugar de vidrio con granos o burbujas). En realizaciones donde no se prefiere granulación y/o burbujeo, el vidrio puede no incluir preferiblemente gases disueltos incluyendo, por ejemplo, CO₂ o SO₂. Por tanto, en algunas realizaciones, no se incluye carbonato o sulfato en el vidrio. En algunas realizaciones, el vidrio es suficientemente transparente para que el metal sea visible.

En algunas realizaciones, la composición de vidrio preferiblemente no incluye un carbonato. En algunas realizaciones, la composición de vidrio preferiblemente no incluye un sulfato. En algunas realizaciones, la composición de vidrio preferiblemente no incluye $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Tabla 2.

	Porcentaje molar
Na_2O	0-20
K_2O	0-20
Li_2O	0-20
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$	11-25
P_2O_5	29,50-34
ZnO	38-50
CaO	0-7
BaO	0-5
MgO	0-5
$\text{CaO}+\text{BaO}+\text{MgO}$	0-8
$\text{CaO}+\text{BaO}+\text{MgO}+\text{ZnO}$	38-55
Al_2O_3	0-3
ZrO_2	0-2
Bi_2O_3	0-3
CeO_2	0-2
TiO_2	0,1-3
SnO_2	0-2
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$	0,1-6
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2+\text{P}_2\text{O}_5$	29,6-36

5 Tabla 3.

	Porcentaje molar
Na_2O	0-5
K_2O	0-5
Li_2O	0-5
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$	1-6
P_2O_5	38-42
ZnO	45-52
Al_2O_3	0-2
Bi_2O_3	0-3
CeO_2	0-2
TiO_2	3-10
SnO_2	0-2
ZrO_2	0-1
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$	3-10

En algunas realizaciones, se añaden compuestos de elementos que pueden existir en dos o más estados de oxidación en el vidrio, tales como SnO , SnO_2 , CeO_2 , etc., para crear una interacción superficial estéticamente deseable en el cobre u otro metal. La modificación superficial con metal también puede obtenerse como resultado de la reacción del metal con elementos, que se usan para formar aleaciones. Por ejemplo, la modificación superficial con cobre puede obtenerse como resultado de la reacción del cobre con elementos, que se usan para formar aleaciones de cobre. En

algunas realizaciones, puede añadirse cinc, estaño, titanio, bismuto y/o aluminio a la composición de vidrio para obtener este efecto.

En algunas realizaciones, el vidrio incluye compuestos para aumentar el índice de refracción del vidrio en el material macrocompuesto. El alto índice de refracción puede considerarse una propiedad deseable del vidrio en el material macrocompuesto. En algunas realizaciones, puede añadirse óxido de bismuto, óxido de titanio u óxidos de plomo para aumentar el índice de refracción. En algunas realizaciones, se añade preferiblemente óxido de bismuto u óxido de titanio. En algunas realizaciones, el vidrio puede enriquecerse con neodimio, praseodimio, erbio, cerio, titanio o una mezcla de los mismos, para modificar las propiedades ópticas del vidrio en el material macrocompuesto, por ejemplo, para obtener un efecto de dicroísmo.

En algunas realizaciones, puede añadirse un elemento que tiene una banda de absorción dentro del espectro visible al vidrio para modificar la transmisión de la luz a través del vidrio por absorción selectiva en algún intervalo del espectro. Por ejemplo, el vidrio puede incluir uno o más óxidos u otros compuestos de hierro, cobre, cromo, cobalto, níquel, cadmio, selenio, manganeso, lantano, neodimio, praseodimio, erbio, vanadio, uranio o mezclas de los mismos. El elemento que tiene una banda de absorción dentro del espectro visible pueden seleccionarlo los expertos en la materia dependiendo de la coloración deseada del metal y el vidrio dentro del material macrocompuesto.

En algunas realizaciones, el vidrio puede incluir algún grado de opalescencia. Dicha opalescencia puede obtenerse, por ejemplo, mediante cristalización controlada o separación de fases. Por ejemplo, el vidrio puede incluir fluoruro, circonio, un óxido de titanio, un óxido de estaño o un óxido de calcio en una cantidad por encima de la solubilidad de saturación del vidrio. El efecto de separación de fases se produce como resultado de la introducción de diferentes óxidos que forman vidrio, por ejemplo, dióxido de silicio o silicato adecuado en vidrio de fosfato, pentóxido de fósforo o fosfato adecuado en vidrio de silicato, trióxido de boro o borato adecuado en vidrio de fosfato, o pentóxido de fósforo o fosfato adecuado en vidrio de borato.

En algunas realizaciones, un material macrocompuesto de metal-vidrio puede confinarse en uno o más vidrios adicionales. Por ejemplo, un segundo vidrio, un tercer vidrio, un cuarto vidrio, etc. puede formar una capa adicional en un material macrocompuesto de metal-vidrio. En algunas realizaciones, las capas de vidrio pueden tener coeficientes de expansión térmica crecientes o decrecientes.

Propiedades del metal

El metal puede incluir cualquier metal adecuado y/o aleación o combinación de metales y/o aleaciones. En realizaciones de acuerdo con la invención, el metal comprende al menos uno de oro y una aleación de oro. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el metal puede incluir al menos uno de cobre; cobre natural; una aleación de cobre incluyendo, por ejemplo, latón, bronce, bronce con aluminio, alpaca y cuproníquel; hierro; una aleación de hierro incluyendo, por ejemplo, hierro fundido y acero; titanio; aleaciones de titanio; otros metales elementales incluyendo, por ejemplo, níquel, tungsteno, plata, neodimio y platino; y otras aleaciones incluyendo, por ejemplo, acero con carbono, acero inoxidable, plata con níquel e Inconel.

El metal del material macrocompuesto puede estar en cualquier forma adecuada que pueda incrustarse en vidrio. El metal puede incrustarse completamente, encerrado de forma suelta en el que el metal se mueve libremente dentro del vidrio, o incrustarse parcialmente en el vidrio, en el que parte del metal se encierra en el vidrio y parte del metal sobresale del vidrio. El metal puede estar, por ejemplo, en cualquier forma hecha artificialmente incluyendo, por ejemplo: una placa, una lámina, una franja, un hilo, una fibra, una red, una malla, una hebra troceada, un tazón, un grano, una esfera, una microesfera, una tela, un copo y/o una forma irregular. En algunas realizaciones, el metal en el material macrocompuesto puede ser una forma irregular dictaminada por el comportamiento del metal cuando el metal se funde incluyendo, por ejemplo, el comportamiento del metal fundido cuando se incorpora en el material macrocompuesto. El metal puede estar en una forma obtenida en condiciones naturales, tal como cobre natural. El metal puede estar en una forma obtenida por un proceso químico, tal como la electrólisis de una sal de cobre, por ejemplo, en solución de sulfato de cobre. El metal puede estar en una forma obtenida por electrólisis y/o electrodeposición. El metal puede estar en una forma amorfa dictaminada por su comportamiento cuando está fundido. El metal puede estar en la forma de filamentos o bandas, obtenidos como resultado de la interacción de metal fundido y vidrio a una temperatura mayor que la T_g del vidrio. El metal puede estar en piezas continuas o troceado.

En algunas realizaciones, un inserto de metal puede desbastarse y/o pulirse hasta un grosor y/o textura superficial requeridos. En algunas realizaciones, el componente metálico puede desbastarse y/o pulirse hasta un grosor y/o textura superficial requeridos antes de juntarlo con el vidrio.

Formación del material macrocompuesto

Puede usarse cualquier técnica de formación adecuada que incluya dispersar o sumergir el metal en vidrio, completa o parcialmente, para formar los materiales macrocompuestos descritos en este documento. En algunas realizaciones, los métodos son métodos de alta temperatura, es decir, métodos que usan temperaturas dentro del intervalo de fabricación y procesamiento de vidrio.

- El proceso de preparación de material macrocompuesto se complica por las propiedades químicas y físicas y limitaciones de los componentes implicados. Típicamente, un proceso de formación de material macrocompuesto de metal-vidrio empieza con al menos un componente en un estado líquido y da como resultado un artículo final sólido. Para algunas realizaciones, incluyendo cuando la formación de material macrocompuesto implica el contacto entre vidrio fundido y metal fundido, la viscosidad del vidrio fundido en el momento y a la temperatura de contacto puede ser órdenes de magnitud mayor que la viscosidad del metal fundido. Además, aunque la transformación del metal de líquido a sólido sucede a una temperatura definida de manera precisa (la cristalización del metal es una transición termodinámica de primer orden), el vidrio se comporta bastante diferente, con la viscosidad aumentando continuamente según disminuye la temperatura.
- La formación de un material macrocompuesto de metal-vidrio también puede ser problemática debido a la gran diferencia en el coeficiente de conductividad térmica para el vidrio y el metal. A las temperaturas seleccionadas durante la formación de material macrocompuesto, cuando se usa vidrio de fosfato, la transferencia de calor por conducción domina el efecto de radiación. Cuando se pone metal frío en vidrio fundido, absorbes rápidamente calor del vidrio circundante. Por tanto, como se describe adicionalmente a continuación, en algunas realizaciones, el metal y/o un molde en que se forma el material macrocompuesto pueden pretratarse térmicamente.
- Además, si la temperatura del vidrio alrededor del límite del vidrio-metal está por debajo de la temperatura de transición vítrea durante cualquier etapa de procesamiento de material macrocompuesto (incluyendo desde la dispersión o inmersión del metal en el vidrio hasta el inicio del proceso de atemperado), el vidrio puede romperse o soportar microagrietamiento, un peligro que aumenta con el aumento en el coeficiente de expansión térmica del vidrio.
- En algunas realizaciones, el metal puede pretratarse en una solución que incluye un ácido, un hidróxido, una sal, una sal fundida y/o una mezcla de sales fundidas justo antes de dispersar o sumergir el metal en el vidrio. En algunas realizaciones, el metal puede pretratarse en una fusión de vidrio de baja temperatura. En algunas realizaciones, el metal puede tratarse en una solución de fosfato justo antes de dispersar o sumergir el metal en el vidrio. En algunas realizaciones la solución de fosfato es una solución de fosfato de cinc o una solución de fosfato de aluminio. En algunas realizaciones, la solución de cinc puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. El pH de la solución puede ajustarse mediante la adición de H_3PO_4 . En algunas realizaciones, el pH se ajusta para obtener la concentración salina más alta. En algunas realizaciones, la solución de fosfato de aluminio puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ o una solución que incluye otro disolvente polar. En algunas realizaciones, el disolvente se selecciona para promover una alta concentración salina.
- En algunas realizaciones, la temperatura del metal mientras se sumerge en una solución de fosfato de cinc o una solución de fosfato de aluminio puede ser hasta 25 °C, hasta 50 °C, hasta 75 °C, hasta 100 °C, hasta 110 °C, hasta 120 °C, hasta 130 °C, hasta 140 °C o hasta 150 °C menos que la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio.
- En algunas realizaciones, el metal puede exponerse a la solución de fosfato durante hasta 0,5 segundos, hasta 1 segundo, hasta 2 segundos, hasta 3 segundos, hasta 4 segundos, hasta 5 segundos, hasta 6 segundos, hasta 7 segundos, hasta 8 segundos, hasta 9 segundos, hasta 10 segundos, hasta 20 segundos, hasta 30 segundos o hasta 1 minuto. En algunas realizaciones, el metal puede exponerse a la solución de fosfato durante al menos 0,1 segundos, al menos 1 segundo, al menos 2 segundos o al menos 5 segundos.
- En algunas realizaciones, el tratamiento de un metal en una solución de fosfato de cinc o una solución de fosfato de aluminio puede provocar una unión aumentada entre el metal y un vidrio de fosfato.
- La diferencia de temperatura entre el metal y el vidrio fundido en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio puede seleccionarse basándose en la característica térmica del metal y el vidrio, así como la tendencia del metal a cambiar de aspecto superficial a una temperatura dada.
- En algunas realizaciones, el metal puede estar a temperatura ambiente en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio.
- En algunas realizaciones, el metal puede calentarse hasta una temperatura en 10 °C, en 20 °C, en 30 °C, en 40 °C, en 50 °C, en 100 °C, en 200 °C, en 300 °C, en 400 °C, en 500 °C, en 600 °C, en 700 °C o en 800 °C de la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio. En algunas realizaciones, la temperatura puede ser menor que la temperatura del vidrio. En algunas realizaciones, la temperatura del metal puede ser mayor que la temperatura del vidrio.
- En algunas realizaciones, el metal puede estar en un estado fundido en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio.
- En algunas realizaciones, el método incluye pretratar el metal antes del contacto del metal en el vidrio. En algunas realizaciones, el metal puede precalentarse hasta una temperatura de hasta 50 °C, hasta 100 °C, hasta 150 °C o hasta 200 °C. En algunas realizaciones, sin embargo, precalentar el metal puede no ser ventajoso a causa del efecto de la oxidación del metal sobre las cualidades visuales deseadas. En algunas realizaciones, la temperatura máxima de precalentamiento del metal debe seleccionarse para evitar una reacción superficial indeseada con la atmósfera

(incluyendo, por ejemplo, oxidación). El límite superior de temperatura puede seleccionarse basándose en los datos termodinámicos para reacciones de metal-oxígeno conocidas por los expertos en la materia.

5 En algunas realizaciones, el vidrio puede calentarse antes de dispersar o sumergir el metal en el vidrio. En algunas realizaciones, el vidrio puede calentarse antes de dispersar o sumergir el metal en el vidrio para, por ejemplo, mantener o restablecer la temperatura necesaria para dar forma al vidrio. En algunas realizaciones, el vidrio puede precalentarse en un horno auxiliar. En algunas realizaciones, el vidrio puede precalentarse en un crisol de porcelana esmaltado o un crisol de vidrio de cuarzo.

10 En algunas realizaciones, la temperatura del vidrio inmediatamente antes de dispersar o sumergir el metal en el vidrio o en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio es suficiente para obtener una viscosidad del vidrio de hasta 10^3 dPas, hasta 10^4 dPas, hasta 10^5 dPas o hasta 10^6 dPas. Por ejemplo, el vidrio puede calentarse antes del contacto con el metal hasta una temperatura suficiente para obtener una viscosidad del vidrio de hasta 10^3 dPas, cuando se usa una viscosidad de 10^3 dPas durante el prensado o estirado. Por ejemplo, el vidrio puede calentarse antes del contacto con el metal lo suficiente para obtener una viscosidad del vidrio de hasta 10^5 Pas, cuando se usa una viscosidad de 10^5 dPas durante el prensado o estirado.

15 En algunas realizaciones, en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio, el vidrio usado en un material macrocompuesto puede estar preferiblemente a una temperatura entre la temperatura del punto de fusión del vidrio y la temperatura de transición vítrea (T_g) del vidrio.

20 En algunas realizaciones, la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio (o inmediatamente antes del contacto con el metal) es al menos 20°C mayor que la T_g del vidrio, al menos 30°C mayor que la T_g del vidrio o al menos 40°C mayor que la T_g del vidrio. En algunas realizaciones, la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio es de al menos 390°C , al menos 400°C o al menos 410°C , al menos 450°C , al menos 500°C , al menos 550°C , al menos 600°C , al menos 650°C , al menos 700°C , al menos 750°C , al menos 800°C , al menos 850°C o al menos 900°C .

25 En algunas realizaciones, la diferencia de temperatura entre el vidrio y el metal en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio puede ser preferiblemente mínima. En algunas realizaciones, la temperatura del vidrio y el metal en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio puede ser igual o en 3°C , en 5°C , en 10°C , en 15°C . Para disminuir la diferencia de temperatura entre el metal y el vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio, el metal puede precalentarse en algunas realizaciones.

30 En algunas realizaciones incluyendo, por ejemplo, donde el riesgo de oxidación superficial del metal es alto, la temperatura del metal puede ser menor que la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio. En algunas realizaciones, la diferencia de temperatura entre el metal y el vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio puede ser de hasta 900°C , hasta 800°C , hasta 600°C , hasta 400°C o hasta 200°C . En algunas realizaciones, la diferencia de temperatura entre el metal y el vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio puede ser de al menos 100°C , al menos 200°C , al menos 300°C , al menos 400°C , al menos 500°C , al menos 600°C , al menos 700°C o al menos 800°C .

En algunas realizaciones, pueden evitarse puentes conductores de calor (incluyendo, por ejemplo, soportes, moldes y herramientas que conducen el calor) entre zonas que contienen metal del material macrocompuesto durante la fabricación.

40 Como el metal y el vidrio pueden tener conductividades térmicas significativamente diferentes, en algunas realizaciones, dichas diferencias pueden provocar gradientes de temperatura y formación de grietas como resultado del choque térmico, incluso a temperatura ambiente, de un material macrocompuesto de vidrio-metal en el que el metal está solamente confinado parcialmente en vidrio. Por tanto, en algunas realizaciones, incluyendo donde el metal y el vidrio tienen conductividades térmicas significativamente diferentes o donde el metal tiene un volumen grande con respecto al volumen del vidrio, puede ser preferible confinar completamente un inserto de metal en vidrio, lo que permite que el calor se transfiera más lentamente al metal, debido a la matriz de vidrio que rodea el metal. En contraste con la transferencia directa de calor del aire al metal, que puede provocar que el metal alcance una temperatura mayor o menor a una tasa más rápida, la transferencia indirecta de calor al metal a través del vidrio puede evitar el choque térmico y la rotura del material macrocompuesto.

50 Puede elegirse una técnica de conformación basada en la característica requerida de la forma del material macrocompuesto y/o el aspecto superficial o acabado. Por ejemplo, una superficie de vidrio del material macrocompuesto puede formarse por tensión superficial de vidrio líquido en colada o soplado libre (sin el uso de moldes). Cuando la superficie de vidrio requiere una textura o patrón superficial especial, puede usarse estirado, o prensado, soplado, colada, o fusión en un molde. Puede aplicarse un proceso combinado o de múltiples etapas para obtener resultados más complejos, tal como para la creación de estructuras tridimensionales entrelazantes de vidrio y metal. En algunas realizaciones, puede usarse el proceso de sinterizado de un vidrio triturado o pulverizado para obtener formas de material macrocompuesto de vidrio-metal. En algunas realizaciones, un vidrio triturado o pulverizado puede calentarse hasta una temperatura desde su punto de reblandecimiento hasta su punto de fusión, disminuyendo la viscosidad del vidrio triturado o pulverizado y permitiendo que adopte la forma del molde. En algunas realizaciones,

una frita, fibra o tiras de vidrio pueden remplazar el vidrio triturado o pulverizado. También puede usarse polvo, frita, fibra o tiras de vidrio para llenar los huecos naturales o artificiales dentro del metal, o para combinar elementos metálicos separados en un artículo rígido.

En algunas realizaciones, puede fabricarse un material macrocompuesto de metal-vidrio por colada, soplado, prensado, estirado o fusión del vidrio. En algunas realizaciones, la temperatura del vidrio en el momento de formar una junta de vidrio-metal preferiblemente corresponde a un valor de viscosidad adecuado para la técnica de conformación seleccionada. Por ejemplo, la temperatura del vidrio en el momento de formar una junta de vidrio-metal puede corresponder a un valor de viscosidad de al menos 10^2 dPas, al menos 10^3 dPas, al menos 10^4 dPas, al menos 10^5 dPas o al menos 10^6 dPas y/o hasta 10^4 dPas, hasta 10^5 dPas, hasta 10^6 dPas, hasta 10^7 dPas, hasta 10^8 dPas o hasta 10^9 dPas. Por ejemplo, un intervalo de 10^2 dPas a 10^8 dPas para colada; un intervalo de 10^3 dPas a 10^5 dPas para soplado; un intervalo de 10^3 dPas a 10^8 dPas para prensado o estirado. En algunas realizaciones, un valor adecuado de viscosidad para colada se define por mantener la fluidez del vidrio fundido suficiente para llenar el volumen de un molde y/o segmentos de forma deseada. En algunas realizaciones, un valor adecuado de viscosidad para prensado y estirado se define por la capacidad del vidrio de mantener la forma inmediatamente después del contacto con el dispositivos de estirado o prensado. En algunas realizaciones, un valor de viscosidad se considera que es demasiado bajo cuando el vidrio tiene una tendencia aumentada a pegarse al dispositivo de estirado o prensado o la superficie del molde.

En algunas realizaciones, la temperatura y la viscosidad del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio preferiblemente corresponde a un valor de viscosidad adecuado para una técnica de conformación seleccionada. Por ejemplo, la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio puede corresponder a valores de viscosidad en un intervalo de 10^2 dPas a 10^8 dPas para colada; la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio puede corresponder a valores de viscosidad en un intervalo de 10^3 dPas a 10^5 dPas para soplado; la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio corresponde a valores de viscosidad en un intervalo de 10^3 dPas a 10^8 dPas para prensado o estirado. En algunas realizaciones, por ejemplo, la viscosidad del vidrio puede ser de al menos 10^2 dPas, al menos 10^3 dPas o al menos 10^4 dPas. En algunas realizaciones, la viscosidad del vidrio puede ser de hasta 10^3 dPas, hasta 10^4 dPas, hasta 10^5 dPas, hasta 10^6 dPas, hasta 10^7 dPas o hasta 10^8 dPas. En algunas realizaciones, por ejemplo, cuando el vidrio se prensa o estira, la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio corresponde a una viscosidad en un intervalo de 10^3 dPas a 10^8 dPas.

Cuando se usa colada para formar un material macrocompuesto de metal-vidrio, puede dirigirse vidrio fundido a un molde donde solidifica, y la forma final del artículo la determina el molde. En algunas realizaciones, el molde puede estar hecho de grafito. Para colada, el vidrio puede calentarse hasta un estado fundido o de baja viscosidad. Cuando se usa colada y/o un molde, el metal a dispersar o sumergir puede calentarse hasta una temperatura de hasta, igual a o mayor de la temperatura de conformación del vidrio y colocarse en una posición deseada en el molde antes de, durante y/o después de colar el vidrio. Cuanto más frío esté el metal, más calor recibirá del vidrio. Además, un molde con una temperatura menor que la del vidrio en el momento del primer contacto, arrebatara calor del vidrio. En algunas realizaciones, puede hacerse un cálculo de equilibrio de calor para calcular las temperaturas de los componentes requeridos para evitar el enfriamiento del vidrio por debajo de la temperatura de transición durante el procesamiento del material macrocompuesto y antes del atemperado, lo que podría aumentar el riesgo de agrietamiento del vidrio. En algunas realizaciones, como se describe en detalle anteriormente, el metal puede precalentarse. En algunas realizaciones, un molde puede precalentarse. En algunas realizaciones, un molde puede precalentarse hasta al menos la T_g del vidrio.

Cuando se usa prensado para formar un material macrocompuesto de metal-vidrio, puede introducirse un inserto de metal en el molde antes, durante y/o después de verter el vidrio.

Cuando se usa estirado para formar un material macrocompuesto de metal-vidrio, el vidrio puede verterse en metal, y/o puede introducirse un inserto de metal en una superficie de vidrio o ponerse en la masa del vidrio después del estirado preliminar del vidrio en una forma.

Cuando se usa soplado de vidrio para formar un material macrocompuesto de metal-vidrio, el vidrio puede soplarse en un molde de metal, adoptando la forma de la figura de metal, o extendiéndose más allá del límite de la figura de metal a partir de perforaciones existentes en el cuerpo de metal. El vidrio puede soplarse de un modo de forma libre donde la figura del vidrio se determina por la presión de soplado y el tiempo, o se controla por una forma que define la figura del vidrio soplado.

En algunas realizaciones, puede insertarse una pieza no fundida de metal en vidrio que tiene un valor de viscosidad entre 10^3 dPas y 10^8 dPas.

En algunas realizaciones, el metal puede estar fundido en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio. Por ejemplo, puede verterse metal fundido en vidrio fundido. En algunas realizaciones, donde el metal está fundido en el momento del contacto inicial con vidrio, el metal puede tener una temperatura que es hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ o hasta $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ mayor que la temperatura del vidrio en el momento del contacto. En algunas realizaciones, el metal fundido puede tener la misma temperatura que el vidrio en

el momento de contacto. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, el vidrio y el cobre pueden tener la misma temperatura en el momento del contacto, por ejemplo, 1100 °C. En algunas realizaciones, el vidrio y el oro fundido pueden tener la misma temperatura en el momento del contacto, por ejemplo, 1090 °C.

Por ejemplo, en un ejemplo no de acuerdo con la invención, puede fundirse cobre a una temperatura de hasta 1150 °C en condiciones que protegen el cobre de la oxidación, y colarse en vidrio con un temperatura mayor que la T_g del vidrio. Por ejemplo, la temperatura del vidrio puede ser hasta 100 °C, hasta 200 °C, hasta 300 °C, hasta 400 °C, hasta 500 °C, hasta 600 °C o hasta 700 °C mayor que la T_g del vidrio. El material compuesto de vidrio-cobre fundido puede colarse, prensarse, estirarse o soplarse de la misma manera como se describe anteriormente. En algunos ejemplos no de acuerdo con la invención, inmediatamente después del contacto del cobre fundido y el vidrio entre sí, el vidrio puede disolver parcialmente el cobre fundido en el vidrio, produciendo filamentos y hebras de cobre oxidadas dentro del material macrocompuesto.

Debido a la diferencia en las densidades de los vidrios y las densidades de los metales, la solidificación de un material macrocompuesto de vidrio-metal puede asociarse con movimiento de hundimiento incontrolado o difícil de controlar del inserto de metal dentro de la matriz de vidrio. En algunas realizaciones, varias capas de vidrio de diferentes viscosidades pueden colarse antes de la inserción de metal, para controlar la posición del metal en el material macrocompuesto final. En algunas realizaciones, un molde puede mantenerse a una temperatura seleccionada adecuada para un efecto deseado, tal como vidrio más viscoso en la capa inferior seguida de capas de vidrio menos viscosas. En algunas realizaciones, pueden instalarse serpentines con circuitos de agua de refrigeración y/o anillos de elementos eléctricos de calentamiento en una superficie de molde externo (por ejemplo, un crisol) y puede colocarse detectores de temperatura (termopares o termómetros resistentes) en la zona controlar. El sistema de control puede regular el caudal de agua y/o la corriente eléctrica para mantener la temperatura fija o enfriar el dispositivo. La temperatura mantenida debe seleccionarse fuera del intervalo de temperaturas dentro de la que el vidrio es susceptible a cristalización.

En algunas realizaciones, el vidrio del material macrocompuesto puede incluir un vidrio flotado. En algunas realizaciones, el vidrio flotado incluye una lámina de vidrio preparada por un método de flotado incluyendo, por ejemplo, por flotación de vidrio fundido sobre un lecho de metal fundido.

En algunas realizaciones, un metal puede fusionarse a un vidrio flotado. En algunas realizaciones, el metal puede tener un coeficiente de expansión térmica concordante con el vidrio flotado. En dichos materiales macrocompuestos que incluyen un vidrio flotado, incluyendo materiales macrocompuestos formados usando un proceso de fusión que tiene una temperatura en un intervalo de 800 °C a 840 °C, sin embargo, la superficie de un vidrio flotado ópticamente liso puede deteriorarse irreversiblemente.

En algunas realizaciones, incluyendo cuando el material macrocompuesto incluye un vidrio flotado, el material macrocompuesto puede incluir además un vidrio adicional. Por ejemplo, un material macrocompuesto puede incluir un segundo vidrio, un tercer vidrio, un cuarto vidrio, etc. En algunas realizaciones, al menos un vidrio adicional puede ser un vidrio de soldadura. El vidrio adicional puede estar en forma de un polvo, una frita, un grano, una varilla, una fibra, una franja, una placa delgada u otra forma procesada adecuada para la aplicación. El vidrio adicional puede usarse para unir el metal y el vidrio flotado juntos en una unidad compacta y rígida. En algunas realizaciones, el vidrio adicional puede estar ubicado entre el metal y el vidrio flotado. En algunas realizaciones, el vidrio adicional puede incluir un vidrio coloreado.

En algunas realizaciones, un vidrio adicional puede tener un punto de reblandecimiento de Littleton (T_{Lit}) menor que la temperatura de transición vítrea (T_g) del vidrio flotado. Sin el deseo de limitarse a teoría alguna, se cree que el segundo vidrio que tiene un T_{Lit} menor que la T_g del vidrio flotado promueve el mantenimiento de la integridad superficial del vidrio. En algunas realizaciones, el T_{Lit} del segundo vidrio puede ser de hasta 550 °C. En algunas realizaciones, se prefiere que la T_g para el segundo vidrio sea de hasta 450 °C. En algunas realizaciones, el vidrio preferiblemente tiene una durabilidad química que cumple las normas de la Farmacopea de Estados Unidos para vidrio de tipo III.

Para mantener una superficie ópticamente lisa, puede usarse un vidrio de fosfato que tiene un T_g menor que la T_g de un vidrio flotado como vidrio adicional. Sin el deseo de limitarse a teoría alguna, se cree que usar vidrio de fosfato en el material macrocompuesto de metal-vidrio flotado permite que el proceso de sellado tenga lugar a una temperatura significativamente menor que la T_g del vidrio flotado, conservando la superficie de vidrio ópticamente lisa del vidrio flotado.

Por ejemplo, pueden colocarse elementos metálicos y/o distribuirse en placa de vidrio flotado. En algunas realizaciones, el componente metálico puede desbastarse y/o pulirse hasta un grosor y/o textura superficial requeridos antes de juntarlo con la placa de vidrio flotado usando un vidrio de soldadura. Por ejemplo, puede cortarse un agujero en una placa de vidrio en la forma del inserto de metal (por ejemplo, usando un chorro de agua). Después de limpiar los bordes del inserto y el agujero, el metal puede colocarse en el agujero en el vidrio, y el hueco entre el vidrio y el inserto puede llenarse con un vidrio adicional.

En algunas realizaciones, el hueco entre el inserto de metal y el vidrio flotado puede llenarse con uno o más vidrios adicionales (por ejemplo, vidrio de soldadura) que tienen un coeficiente de expansión térmica entre el coeficiente de

expansión térmica del metal y el coeficiente de expansión térmica del vidrio flotado. En algunas realizaciones, el hueco entre un inserto de metal y un vidrio flotado puede llenarse sobre el lado metálico con un segundo vidrio que tiene un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y en el lado del vidrio con un tercer vidrio que tiene un coeficiente de expansión térmica cercano al del vidrio flotado (por ejemplo, de $80 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

- 5 En algunas realizaciones, incluyendo cuando al menos una parte del vidrio de un material macrocompuesto está en estado sólido antes de colocarlo en contacto con el metal, el material macrocompuesto puede incluir además un vidrio adicional. Por ejemplo, un material macrocompuesto puede incluir un segundo vidrio, un tercer vidrio, un cuarto vidrio, etc. En algunas realizaciones, puede hacerse un corte más ancho que el tamaño del metal a insertar y el hueco entre el inserto de metal y el vidrio puede llenarse con uno o más vidrios adicionales. El uno o más vidrios adicionales
- 10 pueden tener un coeficiente de expansión térmica entre el coeficiente de expansión térmica del metal y el coeficiente de expansión térmica del vidrio. En algunas realizaciones, en que el coeficiente de expansión térmica del metal es mayor que el coeficiente de expansión térmica del vidrio en estado sólido, un segundo y tercer vidrio pueden llenar el hueco entre un inserto de metal y un vidrio flotado, en el que el segundo vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica mayor en el lado del inserto de metal, y un tercer vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica menor en el
- 15 lado del vidrio flotado. En algunas realizaciones, en que el coeficiente de expansión térmica del metal es menor que el coeficiente de expansión térmica del vidrio en estado sólido, un segundo y tercer vidrio pueden llenar el hueco entre un inserto de metal y un vidrio flotado, en el que el segundo vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica menor en el lado del inserto de metal, y un tercer vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica mayor en el lado del vidrio flotado.
- 20 Como una placa de vidrio flotado con un inserto de metal unidos con vidrio de soldadura puede no ser adecuada para atemperado térmico convencional, en algunas aplicaciones, el material macrocompuesto puede incluir un segundo vidrio, un tercer vidrio, un cuarto vidrio y/o un quinto vidrio, en el que el segundo vidrio, tercer vidrio, cuarto vidrio y/o quinto vidrio están en la superficie del vidrio opuesta al metal. Dicho vidrio adicional puede confinar, en algunas realizaciones, el material macrocompuesto de metal-vidrio. Confinando el material macrocompuesto, el material macrocompuesto puede protegerse además contra, por ejemplo, daños mecánicos resultantes de un choque térmico
- 25 al material macrocompuesto.

Después del procesamiento y/o formación de la forma deseada del material macrocompuesto de metal-vidrio, el material macrocompuesto puede enfriarse de una manera controlada. En algunas realizaciones, la tasa de enfriamiento puede seleccionarse basándose en el coeficiente de expansión térmica del material macrocompuesto.

30 Por ejemplo, aumentos en el coeficiente de expansión térmica pueden reflejarse por disminuciones en la tasa de enfriamiento. La temperatura del material macrocompuesto y/o un horno que incluye el material macrocompuesto pueden enfriarse en un determinado número de grados por hora. En algunas realizaciones, el material macrocompuesto y/o un horno que incluye el material macrocompuesto pueden enfriarse a una tasa de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por hora y/o una tasa de $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por hora.

- 35 En algunas realizaciones, el material macrocompuesto puede atemperarse. En algunas realizaciones, la temperatura o temperaturas de atemperado pueden seleccionarse de acuerdo con la T_g del vidrio. En algunas realizaciones, la temperatura de atemperado puede ser $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $340 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $390 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. En algunas realizaciones, el material macrocompuesto puede atemperarse durante al menos 2 horas, al menos 2,5 horas, al menos 3 horas, al menos 3,5 horas, al menos 4 horas o al menos 5 horas. En algunas realizaciones, el material macrocompuesto puede atemperarse durante hasta 3 horas, hasta 3,5 horas, hasta 4 horas, hasta 4,5 horas, hasta 5 horas o hasta 6 horas. En algunas realizaciones, puede seleccionarse una curva de tiempo-temperatura de atemperado dependiendo del grosor y/o volumen del artículo de vidrio-metal y el grosor y/o volumen relativos del metal al vidrio. Se describen directrices generales para condiciones de atemperado, por ejemplo, en: Inorganic Glasses: Commercial Glass Families, Applications, and Manufacturing Methods. Thomas P. Seward III y Arun K. Varshneya, capítulo 6 en Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds, C.A. Harper, ed., Nueva York, 2001. En algunas
- 40 realizaciones, el tiempo y temperatura de una curva de tiempo-temperatura de atemperado pueden seleccionarse de acuerdo con ASTM C336-71 (2015).
- 45

La presente invención se ilustra por los ejemplos 2 y 7 de los siguientes ejemplos. Debe apreciarse que los ejemplos, materiales, cantidades y procedimientos particulares tienen que interpretarse ampliamente de acuerdo con el alcance de la invención expuesta en este documento. Lo ejemplos 1, 3, 4, 5, 6 y 8 de los siguientes ejemplos no son de acuerdo con la invención.

50

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, todos los reactivos, materiales de partida y disolventes usados en los siguientes ejemplos se adquirieron de proveedores comerciales (tales como Stanlab Sp. J., Lublin, Polonia) y se usaron sin purificación

55 adicional salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1. Material macrocompuesto de bronce-vidrio

Preparación de metal

Se cortó bronce en un disco de 7 milímetros (mm) de grosor con un diámetro de 20 mm usando una desbastadora angular con un disco de diamante. La superficie del bronce se desbastó con una lima de metal para garantizar una superficie reflectante.

Preparación de composición de vidrio

- 5 Los componentes y proporciones de la composición de vidrio se muestran en la tabla 4. Se molió manualmente un lote de 210 gramos (g) en un mortero para garantizar un fundido uniforme, y se transfirió con una cuchara a un crisol de vidrio de porcelana de 200 mililitros (ml) a temperatura ambiente, y se encerró en una cubierta protectora de dos crisoles más grandes hechos de porcelana blanca sin esmaltar.

Tabla 4.

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	33,10
P ₂ O ₅	45,84
Al ₂ O ₃	1,80
TiO ₂	0,20
Na ₂ O	7,88
K ₂ O	9,20
CaO	1,98

Procedimiento de fusión:

El vidrio se calentó de acuerdo con el siguiente protocolo: De temperatura ambiente hasta 200 °C durante 40 minutos, de 200 °C a 400 °C durante 40 minutos, de 400 °C a 800 °C durante 40 minutos, de 800 °C a 1150 °C durante 60 minutos y después mantenimiento a 1150 °C durante 120 minutos.

Procedimiento de colada:

- 15 El fundido se dejó enfriar de 1150 °C a 800 °C, que se impone por enfriamiento natural del horno cerrado. A 800 °C, el vidrio se coló en un molde cilíndrico que medía 6 centímetros (cm) de diámetro y 7 cm de alto, que se había precalentado hasta 400 °C. Cuando el vidrio alcanzó una temperatura de 750 °C, el disco de bronce a temperatura ambiente, a 20 °C, se insertó en el vidrio. El material macrocompuesto resultante se transfirió al horno de atemperado inmediatamente después de que el metal se insertara en el vidrio, y después se trató como se describe a continuación.

Procedimiento de atemperado:

- 20 Se insertó un molde con el material macrocompuesto en un horno de atemperado que funcionaba a 400 °C y se atemperó a 350 °C durante 3,5 horas. Se estableció la curva de temperatura para disminuir la temperatura a una tasa de 20 °C por hora desde 350 °C hasta 300 °C, después 50 °C por hora desde 300 °C hasta 100 °C. El horno se apagó a 100 °C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, con el tiempo de enfriamiento impuesto por el autoenfriamiento del horno, sin la intervención de una fuente de energía.

Puede verse una imagen representativa del material macrocompuesto resultante en la figura 1.

Ejemplo 2. Material macrocompuesto de oro-vidrio

Preparación de metal

Se preparó una tablilla de 1 gramo (g) de oro limpiando su superficie con un paño para retirar el polvo.

Preparación de composición de vidrio:

Los componentes y proporciones de la composición de vidrio se muestran en la tabla 5. Se molió manualmente un lote de 210 g en un mortero para garantizar un fundido uniforme, y se cargó a temperatura ambiente en un crisol de vidrio de porcelana de 200 ml encerrado en una cubierta protectora de dos crisoles más grandes hechos de porcelana blanca sin esmaltar.

35 Tabla 5.

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	35,39

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
P ₂ O ₅	46,12
Al ₂ O ₃	1,48
TiO ₂	0,39
Na ₂ O	6,60
K ₂ O	10,03

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	38,37
P ₂ O ₅	45,10
Al ₂ O ₃	1,81
TiO ₂	0,20
Na ₂ O	5,02
K ₂ O	6,67
CaO	2,84

Procedimiento de fusión:

El vidrio se calentó de acuerdo con el siguiente protocolo: De temperatura ambiente hasta 200 °C durante 40 minutos, de 200 °C a 400 °C durante 40 minutos, de 400 °C a 800 °C durante 40 minutos, de 800 °C a 1150 °C durante 60 minutos y después mantenimiento a 1150 °C durante 120 minutos.

Procedimiento de colada:

El fundido se dejó enfriar de 1150 °C a 820 °C, que se impone por enfriamiento natural del horno cerrado. A 820 °C, el vidrio fundido se coló en un molde cilíndrico que medía 6 cm de diámetro y 7 cm de alto, que se había precalentado hasta 400 °C. Cuando el vidrio alcanzó una temperatura de 800 °C, el acero oxidado a temperatura ambiente, se insertó en el vidrio. El molde con material macrocompuesto se agitó usando tenazas de metal para retirar la burbujas. Después de agitación, el material macrocompuesto de metal-vidrio resultante se transfirió al horno de atemperado y después se trató como se describe a continuación.

Procedimiento de atemperado:

Se insertó un molde con el material macrocompuesto en un horno de atemperado que funcionaba a 400 °C y se atemperó a 350 °C durante 3,5 horas. Se estableció la curva de temperatura para disminuir la temperatura a una tasa de 20 °C por hora desde 350 °C hasta 300 °C, después 50 °C por hora desde 300 °C hasta 100 °C. El horno se apagó a 100 °C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, con el tiempo de enfriamiento impuesto por el autoenfriamiento del horno, sin la intervención de una fuente de energía.

Puede verse una imagen representativa del material macrocompuesto resultante en la figura 3.

Ejemplo 4. Material macrocompuesto de titanio-vidrio

Preparación de metal:

Se cortó hilo de titanio (2 mm de diámetro) a 16 cm y se dobló manualmente en una espiral, como se muestra en la figura 4.

Preparación de composición de vidrio:

Los componentes y proporciones de la composición de vidrio se muestran en la tabla 7. Se molió manualmente un lote de 210 g en un mortero para garantizar un fundido uniforme, y se cargó a temperatura ambiente en un crisol de vidrio de porcelana de 200 ml encerrado en una cubierta protectora de dos crisoles más grandes hechos de porcelana blanca sin esmaltar.

Tabla 7.

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	40,66

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
P ₂ O ₅	44,78
Al ₂ O ₃	1,03
TiO ₂	1,41
Na ₂ O	5,01
K ₂ O	5,71
CaO	1,42

Procedimiento de fusión:

El vidrio se calentó de acuerdo con el siguiente protocolo: De temperatura ambiente hasta 200 °C durante 40 minutos, de 200 °C a 400 °C durante 40 minutos, de 400 °C a 800 °C durante 40 minutos, de 800 °C a 1150 °C durante 60 minutos y después mantenimiento a 1150 °C durante 120 minutos.

Procedimiento de colada:

El fundido se dejó enfriar de 1150 °C a 790 °C, que se impone por enfriamiento natural del horno cerrado. A 790 °C, el vidrio fundido se coló en un molde cilíndrico que medía 6 cm de diámetro y 7 cm de alto, que se había precalentado hasta 415 °C. Cuando el vidrio alcanzó una temperatura de 770 °C, el titanio a temperatura ambiente, se insertó en el vidrio. El material macrocompuesto resultante se transfirió al horno de atemperado inmediatamente después de que el metal se insertara en el vidrio, y después se trató como se describe a continuación.

Procedimiento de atemperado:

Se insertó un molde con el material macrocompuesto en un horno de atemperado que funcionaba a 415 °C y se atemperó a 380 °C durante 3,5 horas. Se estableció la curva de temperatura para disminuir la temperatura a una tasa de 20 °C por hora desde 380 °C hasta 330 °C, después 50 °C por hora desde 330 °C hasta 100 °C. El horno se apagó a 100 °C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, con el tiempo de enfriamiento impuesto por el autoenfriamiento del horno, sin la intervención de una fuente de energía.

Puede verse una imagen representativa del material macrocompuesto resultante en la figura 4.

Ejemplo 5. Material macrocompuesto de cobre-vidrio**Preparación de metal**

Se cortó un tubo metálico de cobre al 99,9 % de 30 mm a una longitud de 25 mm usando una desbastadora angular con un disco de diamante. El cobre se perforó usando una taladradora fija. La distribución de los agujeros se seleccionó para maximizar la dispersión deseada de luz a través de los agujeros en el producto final. Los bordes de cobre afilados se desbastaron usando una lima de metal para garantizar una superficie uniforme. La forma de cobre se sometió a una serie de etapas de pulido para obtener una superficie pulida uniformemente deseable. Las etapas implican una secuencia de arenas de grano cada vez más fino. A continuación, el cobre recibió un pulido final usando el disco de fieltro en una herramienta giratoria. El cobre se lavó con agua destilada y se sumergió en alcohol para eliminar las marcas restantes. El cobre se dejó secar completamente.

Preparación de composición de vidrio:

Los componentes y proporciones de la composición de vidrio se muestran en la tabla 8. Se molió en molino de bolas un lote de 210 g para garantizar un fundido uniforme, y se cargó a temperatura ambiente en un crisol de vidrio de porcelana de 200 ml con tapa.

Tabla 8.

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	36,33
P ₂ O ₅	43,65
TiO ₂	1,19
Na ₂ O	6,46
K ₂ O	9,81
CeO ₂	2,56

Procedimiento de fusión:

El vidrio se calentó de acuerdo con el siguiente protocolo: De 70 °C a 200 °C durante 40 minutos, de 200 °C a 400 °C durante 30 minutos, de 400 °C a 800 °C durante 40 minutos, de 800 °C a 1100 °C durante 40 minutos y después mantenimiento a 1100 °C durante 60 minutos.

5 **Procedimiento de colada:**

El fundido se dejó enfriar de 1100 °C a 850 °C, que se impone por enfriamiento natural del horno cerrado. Al 830 °C, el vidrio fundido se coló en un molde cilíndrico que medía 6 cm de diámetro y 7 cm de alto. Cuando el vidrio alcanzó una temperatura de 790 °C, el anillo de cobre a temperatura ambiente se insertó en el vidrio. El vidrio fundido restante se vertió en la parte superior, cubriendo la estructura metálica completamente. El material macrocompuesto resultante se transfirió al horno de atemperado inmediatamente después de verter el vidrio restante, y después se trató como se describe a continuación.

15 **Procedimiento de atemperado:**

Se insertó un molde con el material macrocompuesto en un horno de atemperado que funcionaba a 400 °C y se atemperó a 360 °C durante 3 horas. Se estableció la curva de temperatura para disminuir la temperatura a una tasa de 50 °C por hora desde 360 °C hasta 100 °C. El horno se apagó a 100 °C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, con el tiempo de enfriamiento impuesto por el autoenfriamiento del horno, sin la intervención de una fuente de energía.

20 Puede verse una imagen representativa del material macrocompuesto resultante en la figura 5.

Ejemplo 6. Material macrocompuesto de cobre fundido-vidrio

Preparación de metal:

25 Se insertaron dos trozos de cobre al 99,9 % que medían 200 mm por 10 mm por 15 mm a temperatura ambiente en un crisol de grafito de 2 kg, colocado dentro de un horno de fusión de 2 kg (Model Schmelzofen Goldbrunn 2000). El cobre se calentó de temperatura ambiente hasta 1095 °C durante 30 minutos, después se mantuvo a 1095 °C en el horno de fusión durante 40 minutos.

Preparación de composición de vidrio:

30 Los componentes y proporciones de la composición de vidrio se muestran en la tabla 9. Se molieron manualmente dos lotes que medían 210 g por lote cada uno en un mortero para garantizar un fundido uniforme, y se cargaron a temperatura ambiente en dos crisoles de vidrio de porcelana de 200 ml separados, cada uno encerrado en una cubierta protectora de dos crisoles más grandes hechos de porcelana blanca sin esmaltar.

Tabla 9.

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	36,72
P ₂ O ₅	44,12
Al ₂ O ₃	1,53
TiO ₂	0,4
Na ₂ O	6,84
K ₂ O	10,39

35 **Procedimiento de fusión:**

El vidrio se calentó de acuerdo con el siguiente protocolo: De temperatura ambiente hasta 200 °C durante 40 minutos, de 200 °C a 400 °C durante 40 minutos, de 400 °C a 800 °C durante 40 minutos, de 800 °C a 1100 °C durante 60 minutos y después mantenimiento a 1100 °C durante 60 minutos.

Procedimiento de colada:

40 El fundido se dejó enfriar de 1100 °C a 760 °C, que se impone por enfriamiento natural del horno cerrado. A 760 °C, un lote del vidrio fundido se coló en un molde de grafito rectangular que medía 12 cm de diámetro, 8 cm de ancho y 11 cm de alto que se había precalentado hasta 100 °C. El cobre fundido, a 1095 °C, se vertió en el vidrio. A continuación, el segundo lote de vidrio, ahora a 730 °C, se vertió en el material macrocompuesto de vidrio-cobre. El material macrocompuesto resultante se transfirió al horno de atemperado inmediatamente después de verter el segundo lote de vidrio, y después se trató como se describe a continuación.

Procedimiento de atemperado:

Se insertó un molde con el material macrocompuesto en un horno de atemperado que funcionaba a 415 °C y se atemperó a 360 °C durante 3 horas. Se estableció la curva de temperatura para disminuir la temperatura a una tasa de 20 °C por hora desde 360 °C hasta 310 °C, después 50 °C por hora desde 310 °C hasta 100 °C. El horno se apagó a 100 °C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, con el tiempo de enfriamiento impuesto por el autoenfriamiento del horno, sin la intervención de una fuente de energía.

Puede verse una imagen representativa del material macrocompuesto resultante en la figura 6.

Ejemplo 7. Material macrocompuesto de oro fundido-vidrio

Preparación de metal:

Se insertaron dos tabillas de oro que medían 1 g cada una a temperatura ambiente en un crisol de grafito de 2 kg, colocado dentro de un horno de fusión de 2 kg (Model Schmelzofen Goldbrunn 2000). El oro se calentó de temperatura ambiente hasta 1090 °C durante 30 minutos, después se mantuvo a 1090 °C en el horno de fusión durante 30 minutos.

Preparación de composición de vidrio:

Los componentes y proporciones de la composición de vidrio se muestran en la tabla 10. Se molió manualmente un lote que medía 210 g en un mortero para garantizar un fundido uniforme, y se cargó a temperatura ambiente en un crisol de vidrio de porcelana de 200 ml encerrado en una cubierta protectora de dos crisoles más grandes hechos de porcelana blanca sin esmaltar.

Tabla 10.

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	38,16
P ₂ O ₅	44,21
Al ₂ O ₃	1,84
TiO ₂	0,16
Na ₂ O	6,20
K ₂ O	9,43

Procedimiento de fusión:

El vidrio se calentó de acuerdo con el siguiente protocolo: De temperatura ambiente hasta 200 °C durante 40 minutos, de 200 °C a 400 °C durante 40 minutos, de 400 °C a 800 °C durante 40 minutos, de 800 °C a 1100 °C durante 60 minutos y después mantenimiento a 1100 °C durante 60 minutos.

Procedimiento de colada:

El fundido se dejó enfriar de 1100 °C a 760 °C, que se impone por enfriamiento natural del horno cerrado. A 760 °C, el vidrio fundido se coló en un molde cilíndrico que medía 6 cm de diámetro y 7 cm de alto que se había precalentado hasta 415 °C. El oro fundido, a 1090 °C, se vertió en el vidrio. El material macrocompuesto resultante se transfirió al horno de atemperado inmediatamente después de verter el oro, y después se trató como se describe a continuación.

Procedimiento de atemperado:

Se insertó un molde con el material macrocompuesto en un horno de atemperado que funcionaba a 415 °C y se atemperó a 360 °C durante 3,5 horas. Se estableció la curva de temperatura para disminuir la temperatura a una tasa de 20 °C por hora desde 360 °C hasta 310 °C, después 50 °C por hora desde 310 °C hasta 100 °C. El horno se apagó a 100 °C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, con el tiempo de enfriamiento impuesto por el autoenfriamiento del horno, sin la intervención de una fuente de energía.

Puede verse una imagen representativa del material macrocompuesto resultante en la figura 7.

Ejemplo 8. Material macrocompuesto de cobre-vidrio

Preparación de metal:

Se cortó una malla de cobre de 0,38 mm de anchura de hilo usando tijeras hasta un tamaño de 30 mm por 50 mm. La malla se preparó limpiando su superficie con un paño para retirar el polvo.

Preparación de composición de vidrio:

Los componentes y proporciones de la composición de vidrio se muestran en la tabla 11. Se molió manualmente un lote que medía 210 g en un mortero para garantizar un fundido uniforme, y se cargó a temperatura ambiente en un crisol de vidrio de porcelana de 200 ml encerrado en una cubierta protectora de dos crisoles más grandes hechos de porcelana blanca sin esmaltar.

5 Tabla 11.

Compuesto	Porcentaje en masa (porcentaje ponderal)
ZnO	34,40
P ₂ O ₅	45,30
Al ₂ O ₃	1,81
TiO ₂	0,20
Na ₂ O	7,14
K ₂ O	8,30
CaO	2,85

Procedimiento de fusión:

El vidrio se calentó de acuerdo con el siguiente protocolo: De temperatura ambiente hasta 200 °C durante 40 minutos, de 200 °C a 400 °C durante 40 minutos, de 400 °C a 800 °C durante 40 minutos, de 800 °C a 1100 °C durante 60 minutos y después mantenimiento a 1100 °C durante 60 minutos.

10 **Procedimiento de colada:**

El fundido se dejó enfriar de 1100 °C a 790 °C, que se impone por enfriamiento natural del horno cerrado. A 770 °C, el vidrio fundido se coló en un molde cilíndrico que medía 6 cm de diámetro y 7 cm de alto que se había precalentado hasta 415 °C. La malla de cobre a temperatura ambiente se insertó en el vidrio. El vidrio fundido restante se vertió en la parte superior, cubriendo la malla metálica completamente. El material macrocompuesto resultante se transfirió al

15 horno de atemperado inmediatamente después de colar el vidrio restante, y después se trató como se describe a continuación.

Procedimiento de atemperado:

Se insertó un molde con el material macrocompuesto en un horno de atemperado que funcionaba a 415 °C y se atemperó a 370 °C durante 3,5 horas. Se estableció la curva de temperatura para disminuir la temperatura a una tasa de 20 °C por hora desde 370 °C hasta 320 °C, después 50 °C por hora desde 320 °C hasta 100 °C. El horno se apagó a 100 °C y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, con el tiempo de enfriamiento impuesto por el autoenfriamiento del horno, sin la intervención de una fuente de energía.

20

Puede verse una imagen representativa del material macrocompuesto resultante en la figura 8.

La descripción detallada y ejemplos anteriores se han dado por motivos de claridad de comprensión solamente. No deben entenderse limitaciones innecesarias a partir de los mismos. La invención no se limita los detalles exactos mostrados y descritos, se incluirán variaciones obvias para los expertos en la materia dentro de la invención definida por las reivindicaciones.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de un material macrocompuesto, que comprende dispersar o sumergir un metal en un vidrio, en el que el metal tiene un volumen de más de 0,1 mm³; y atemperar el material macrocompuesto,
- 5 en el que el metal comprende al menos uno de oro y una aleación de oro, en el que el vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en el que la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el metal y el vidrio es de menos de $30 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en el que el coeficiente de expansión térmica para el metal es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 10 °C a 40 °C y en el que el coeficiente de expansión térmica para el vidrio es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 20 °C a una temperatura 100 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea, y
- 10 en el que el material macrocompuesto no comprende una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el metal se sumerge completamente o se sumerge parcialmente en el vidrio.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que la temperatura del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio es al menos 20 °C mayor que la T_g del vidrio.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la diferencia de temperatura entre el metal y el vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio es de al menos 100 °C, al menos 200 °C, al menos 300 °C, al menos 400 °C, al menos 500 °C, al menos 600 °C, al menos 700 °C o al menos 800 °C.
- 20 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura del metal está en 800 °C del vidrio en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el metal está a temperatura ambiente en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio.
- 25 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el metal está fundido en el momento de dispersar o sumergir el metal en el vidrio.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el vidrio comprende un vidrio de fosfato.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el vidrio comprende ZnO y P₂O₅ y el porcentaje de masa combinado de ZnO y P₂O₅ es de al menos 60.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
- 30 en el que el vidrio comprende al menos uno de Na₂O, K₂O, Li₂O, CaO, MgO y BaO y al menos uno de Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂, Bi₂O₃ y SnO₂, y en el que la relación molar de $\sum(\text{ZnO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{BaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O})$: $\sum(\text{P}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2)$ es 2:1.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que
- 35 el vidrio comprende ZnO en un intervalo de un 38 por ciento molar a un 50 por ciento molar, P₂O₅ en un intervalo de un 29,50 por ciento molar a un 34 por ciento molar, Na₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 20 por ciento molar, K₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 20 por ciento molar, Li₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 20 por ciento molar, Al₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 3 por ciento molar, Bi₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 3 por ciento molar, CeO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, TiO₂ en un intervalo de un 0,1 por ciento molar a un 3 por ciento molar, ZrO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar y SnO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, en el que el vidrio incluye Na₂O+K₂O+Li₂O en un intervalo de un 11 por ciento molar a un 25 por ciento molar, Al₂O₃+ZrO₂+CeO₂+TiO₂+SnO₂ en un intervalo de un 0,1 por ciento molar a un 6 por ciento molar y Al₂O₃+ZrO₂+CeO₂+TiO₂+SnO₂+P₂O₅ en un intervalo de un 29,6 por ciento molar a un 36 por ciento molar; o
- 40 el vidrio comprende ZnO en un intervalo de un 45 por ciento molar a un 52 por ciento molar, P₂O₅ en un intervalo de un 38 por ciento molar a un 42 por ciento molar, Na₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, K₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, Li₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, Al₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, Bi₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 3 por ciento molar, CeO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar,
- 45 el vidrio comprende ZnO en un intervalo de un 45 por ciento molar a un 52 por ciento molar, P₂O₅ en un intervalo de un 38 por ciento molar a un 42 por ciento molar, Na₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, K₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, Li₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, Al₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, Bi₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 3 por ciento molar, CeO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar,

TiO₂ en un intervalo de un 3 por ciento molar a un 10 por ciento molar, ZrO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 1 por ciento molar y SnO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, en el que el vidrio incluye Na₂O+K₂O+Li₂O en un intervalo de un 1 por ciento molar a un 6 por ciento molar y Al₂O₃+CeO₂+TiO₂+ZrO₂+SnO₂ en un intervalo de un 3 por ciento molar a un 10 por ciento molar.

- 5 12. El método de la reivindicación 11, en el que el vidrio comprende además al menos uno de CaO en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 7 por ciento molar, MgO en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar y BaO en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, en el que el vidrio incluye CaO+MgO+BaO en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 8 por ciento molar y CaO+MgO+BaO+ZnO en un intervalo de un 38 por ciento molar a un 55 por ciento molar.

- 10 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el vidrio comprende los siguientes componentes en los siguientes intervalos:

Componente	Intervalo de cantidad (% mol)
ZnO	42,5 - 47,5
P ₂ O ₅	30,0 - 33,5
Al ₂ O ₃	1,0 - 2,0
TiO ₂	0,2 - 1,0
Na ₂ O	6,0 - 12,5
K ₂ O	6,0 - 12,5
CaO	0 - 7,0

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el vidrio se forma por sinterizado de vidrio pulverizado o triturado.

- 15 15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el vidrio comprende un elemento que tiene una banda de absorción dentro del espectro visible.

16. Un material macrocompuesto que comprende:

un metal dispersado o sumergido en un vidrio, en el que el metal tiene un volumen de más de 0,1 mm³,

en el que el material macrocompuesto se somete a atemperado,

en el que el metal comprende al menos uno de oro y una aleación de oro,

- 20 en el que el vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica en un intervalo de $120 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $175 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$,

en el que la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el metal y el vidrio es de menos de $30 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en el que el coeficiente de expansión térmica para el metal es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 10 °C a 40 °C y en el que el coeficiente de expansión térmica para el vidrio es un coeficiente de expansión lineal y se calcula a partir de una curva dilatométrica usando un intervalo de temperatura de 20 °C a una temperatura 100 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea, y

- 25 en el que el material macrocompuesto no comprende una resina orgánica, un adhesivo o un polímero.

17. El material macrocompuesto de la reivindicación 16, en el que el metal comprende múltiples piezas que tienen un volumen de más de 0,1 mm³, más de 1 mm³, más de 10 mm³, más de 100 mm³, más de 1000 mm³ o más de 10 000 mm³.

- 30 18. El material macrocompuesto de la reivindicación 16 o reivindicación 17, en el que el vidrio comprende ZnO y P₂O₅ y el porcentaje de masa combinado de ZnO y P₂O₅ es de al menos 60.

19. El material macrocompuesto de la reivindicación 16 o reivindicación 17,

en el que el vidrio comprende al menos uno de Na₂O, K₂O, Li₂O, CaO, MgO y BaO y al menos uno de Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂, Bi₂O₃ y SnO₂,

- 35 y en el que la relación molar de $\sum(\text{ZnO, CaO, MgO, BaO, Na}_2\text{O, K}_2\text{O, Li}_2\text{O})$: $\sum(\text{P}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2)$ es 2:1.

20. El material macrocompuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que

- 40 el vidrio comprende ZnO en un intervalo de un 38 por ciento molar a un 50 por ciento molar, P₂O₅ en un intervalo de un 29,50 por ciento molar a un 34 por ciento molar, Na₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 20 por ciento molar, K₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 20 por ciento molar, Li₂O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 20 por ciento molar, Al₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 3 por ciento molar, Bi₂O₃ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 3 por ciento molar, CeO₂ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, TiO₂ en un intervalo de un 0,1 por ciento molar a un 3 por ciento molar, ZrO₂ en un intervalo de un 0 por

ciento molar a un 2 por ciento molar y SnO_2 en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, en el que el vidrio incluye $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ en un intervalo de un 11 por ciento molar a un 25 por ciento molar, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ en un intervalo de un 0,1 por ciento molar a un 6 por ciento molar y $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ en un intervalo de un 29,6 por ciento molar a un 36 por ciento molar; o

- 5 el vidrio comprende ZnO en un intervalo de un 45 por ciento molar a un 52 por ciento molar, P_2O_5 en un intervalo de un 38 por ciento molar a un 42 por ciento molar, Na_2O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, K_2O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, Li_2O en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, Al_2O_3 en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, Bi_2O_3 en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 3 por ciento molar, CeO_2 en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar,
- 10 TiO_2 en un intervalo de un 3 por ciento molar a un 10 por ciento molar, ZrO_2 en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 1 por ciento molar y SnO_2 en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 2 por ciento molar, en el que el vidrio incluye $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ en un intervalo de un 1 por ciento molar a un 6 por ciento molar y $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ en un intervalo de un 3 por ciento molar a un 10 por ciento molar.
- 15 21. El material macrocompuesto de la reivindicación 20, en el que el vidrio comprende además al menos uno de CaO en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 7 por ciento molar, MgO en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar y BaO en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 5 por ciento molar, en el que el vidrio incluye $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{BaO}$ en un intervalo de un 0 por ciento molar a un 8 por ciento molar y $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ en un intervalo de un 38 por ciento molar a un 55 por ciento molar.

- 20 22. El material macrocompuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el vidrio comprende los siguientes componentes en los siguientes intervalos:

Componente	Intervalo de cantidad (% mol)
ZnO	42,5 - 47,5
P_2O_5	30,0 - 33,5
Al_2O_3	1,0 - 2,0
TiO_2	0,2 - 1,0
Na_2O	6,0 - 12,5
K_2O	6,0 - 12,5
CaO	0 - 7,0



FIG.1

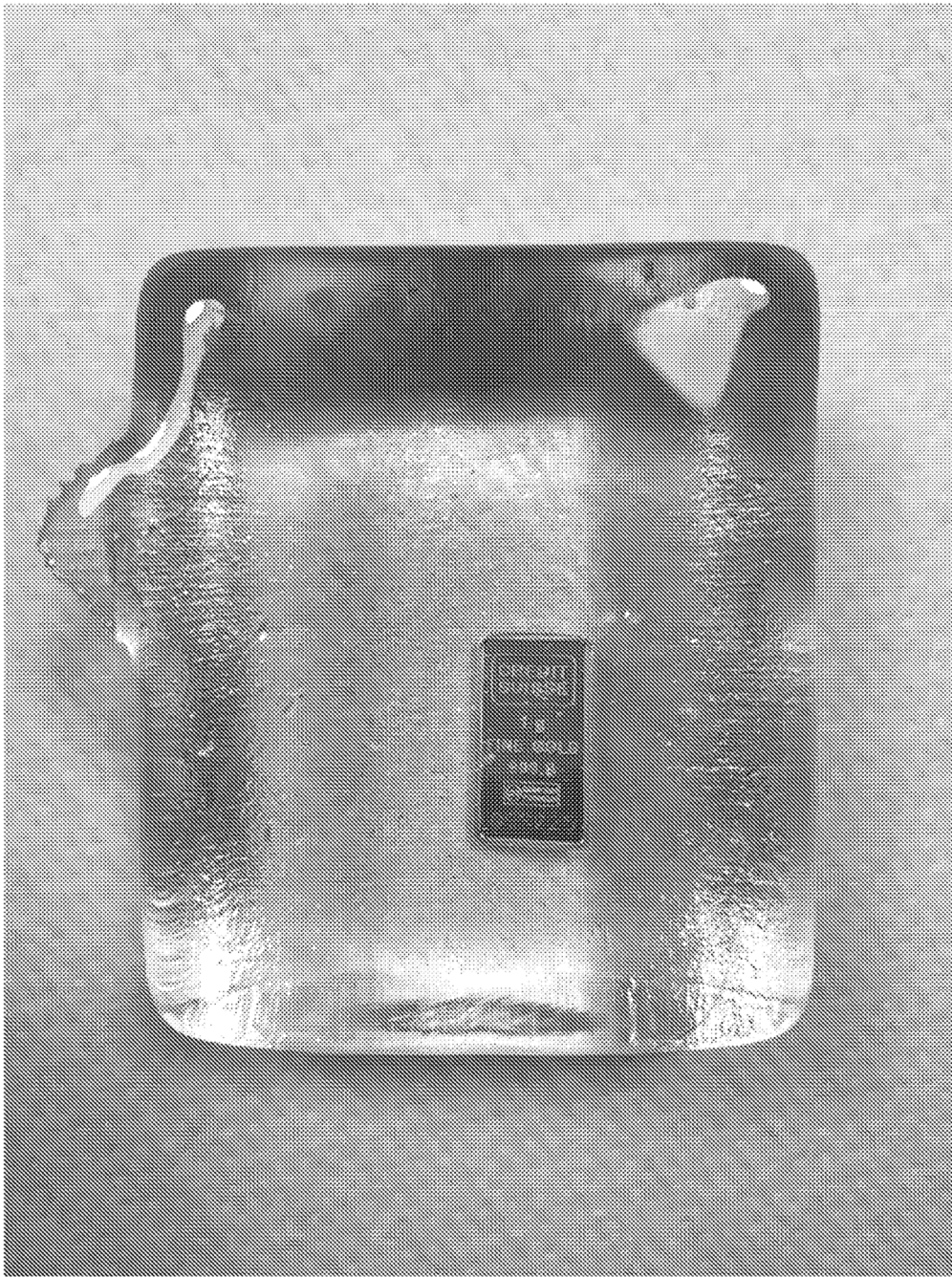


FIG.2

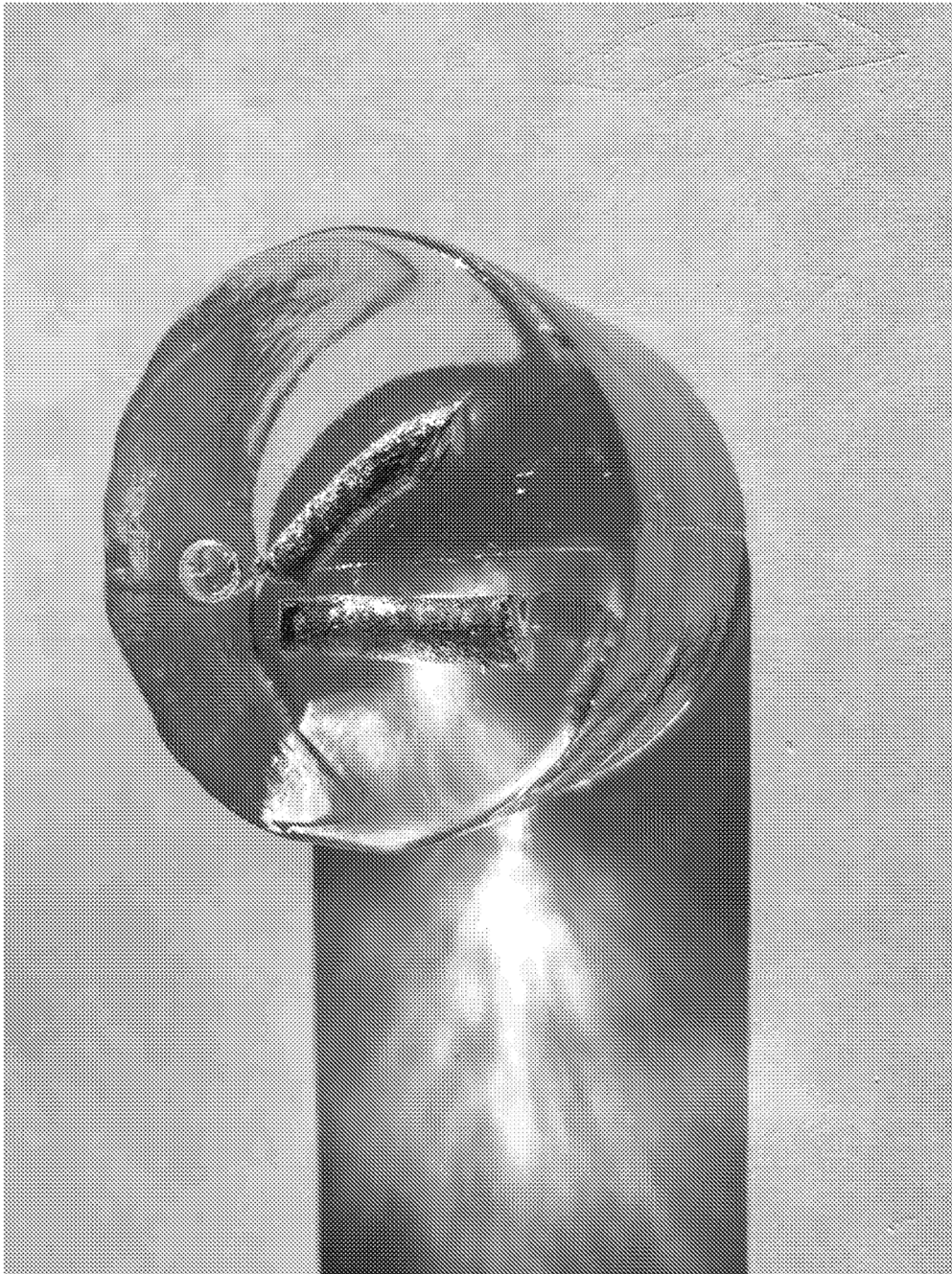


FIG.3

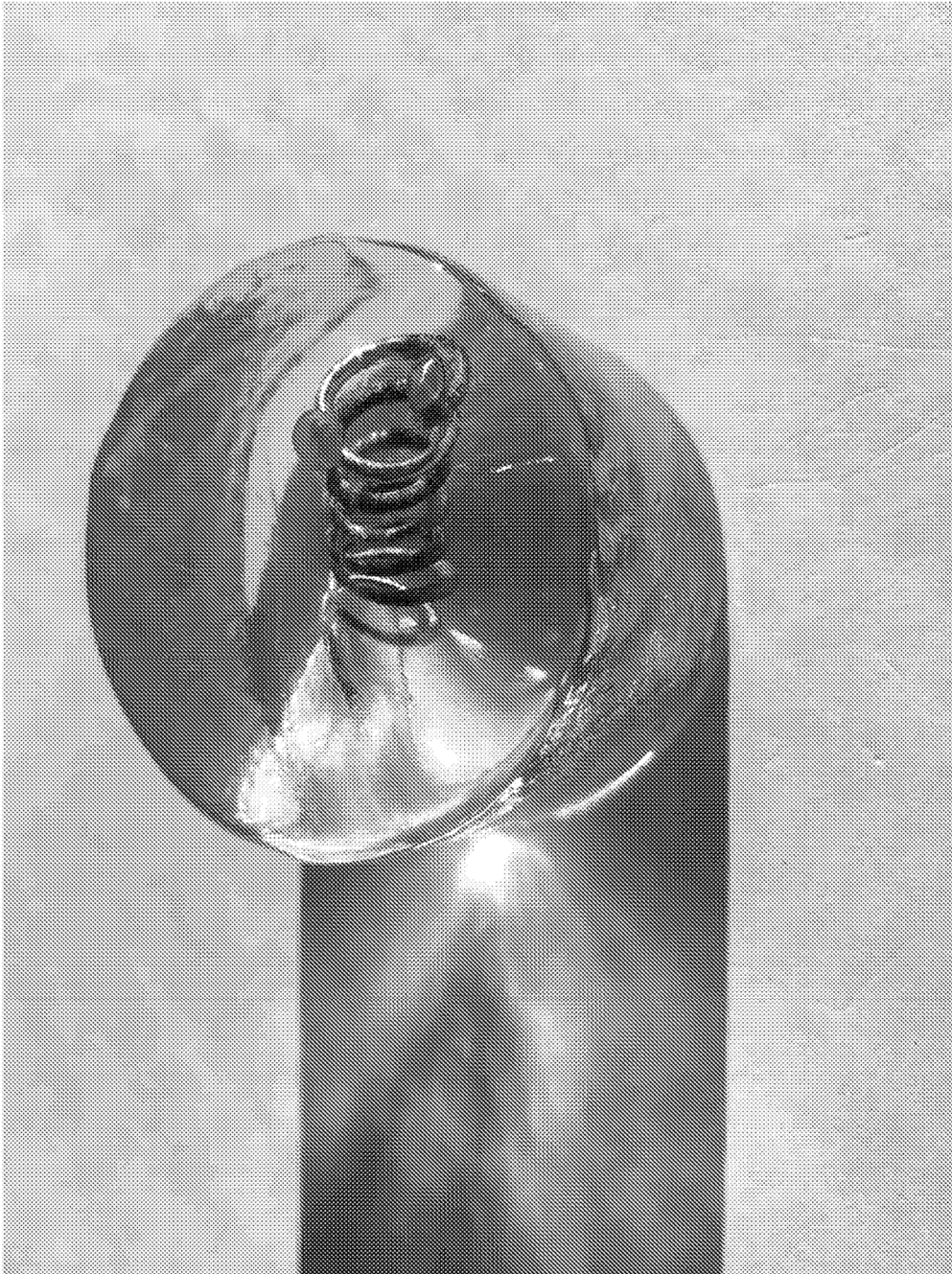


FIG.4

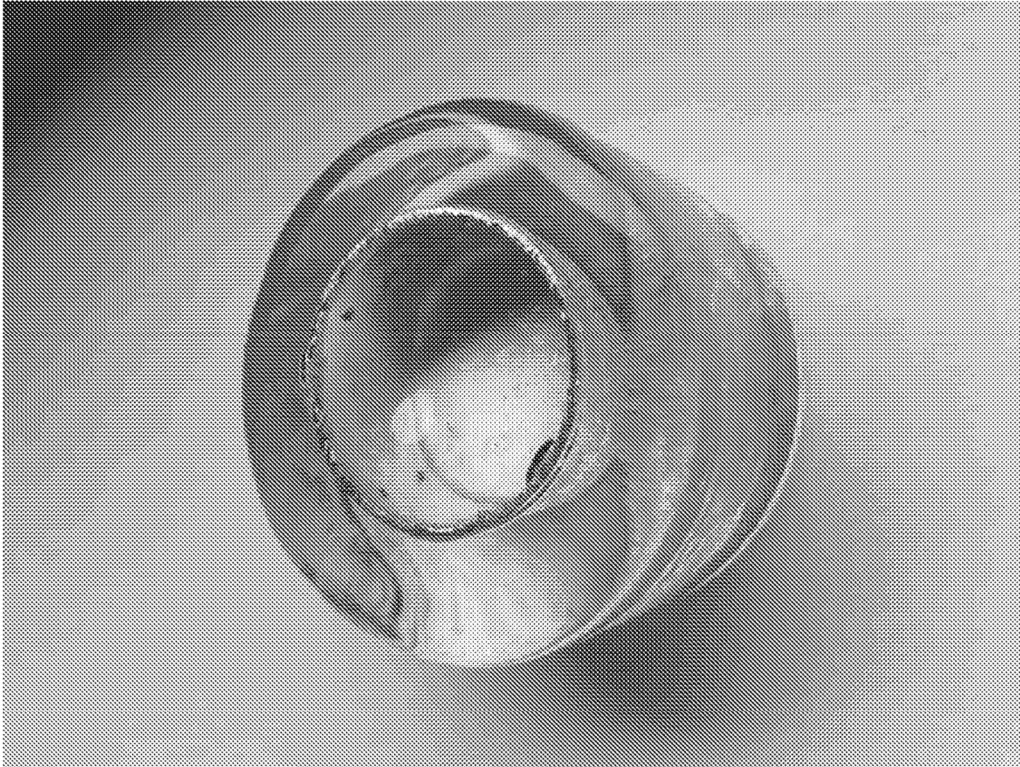


FIG.5



FIG.6

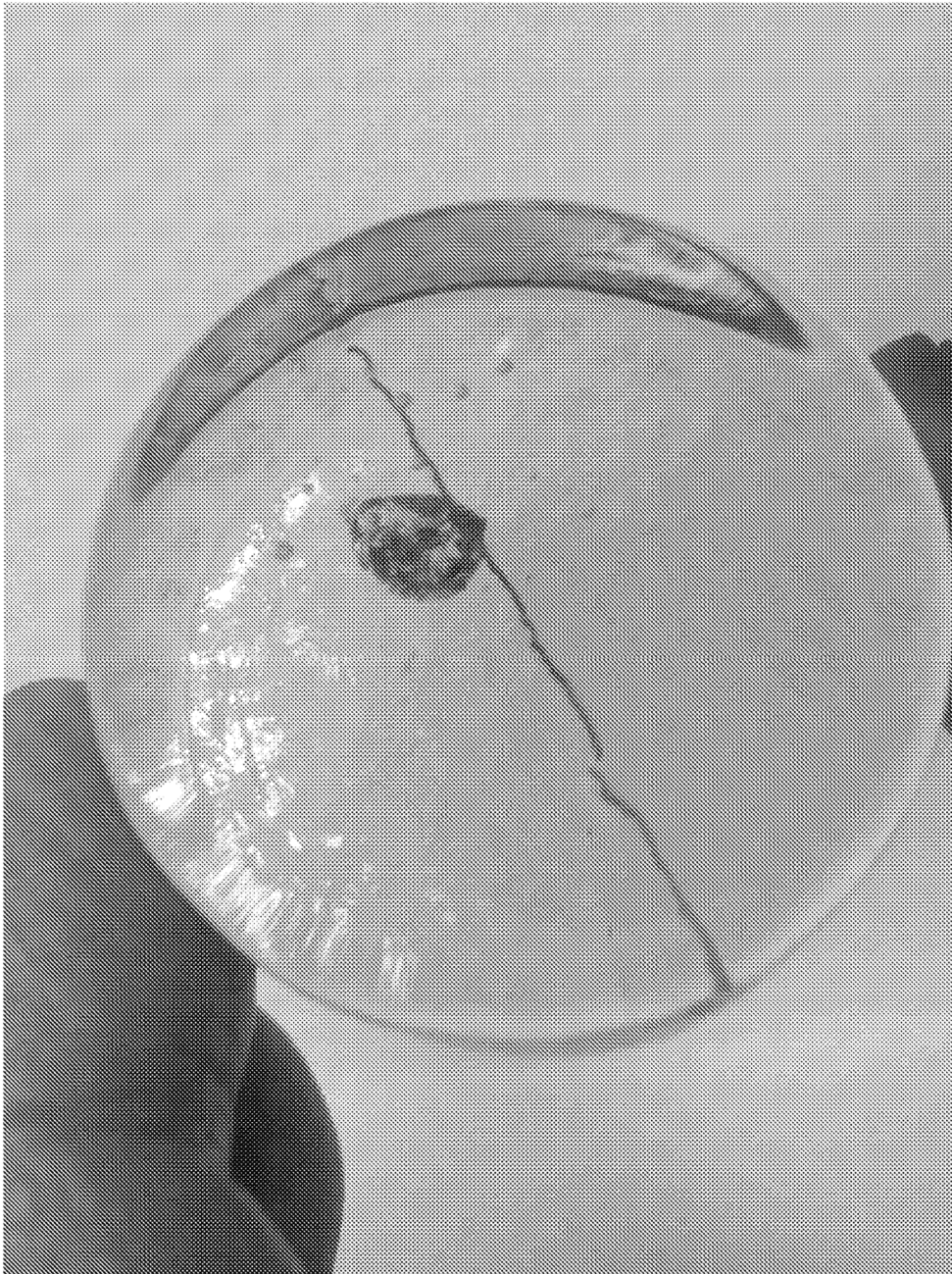


FIG.7

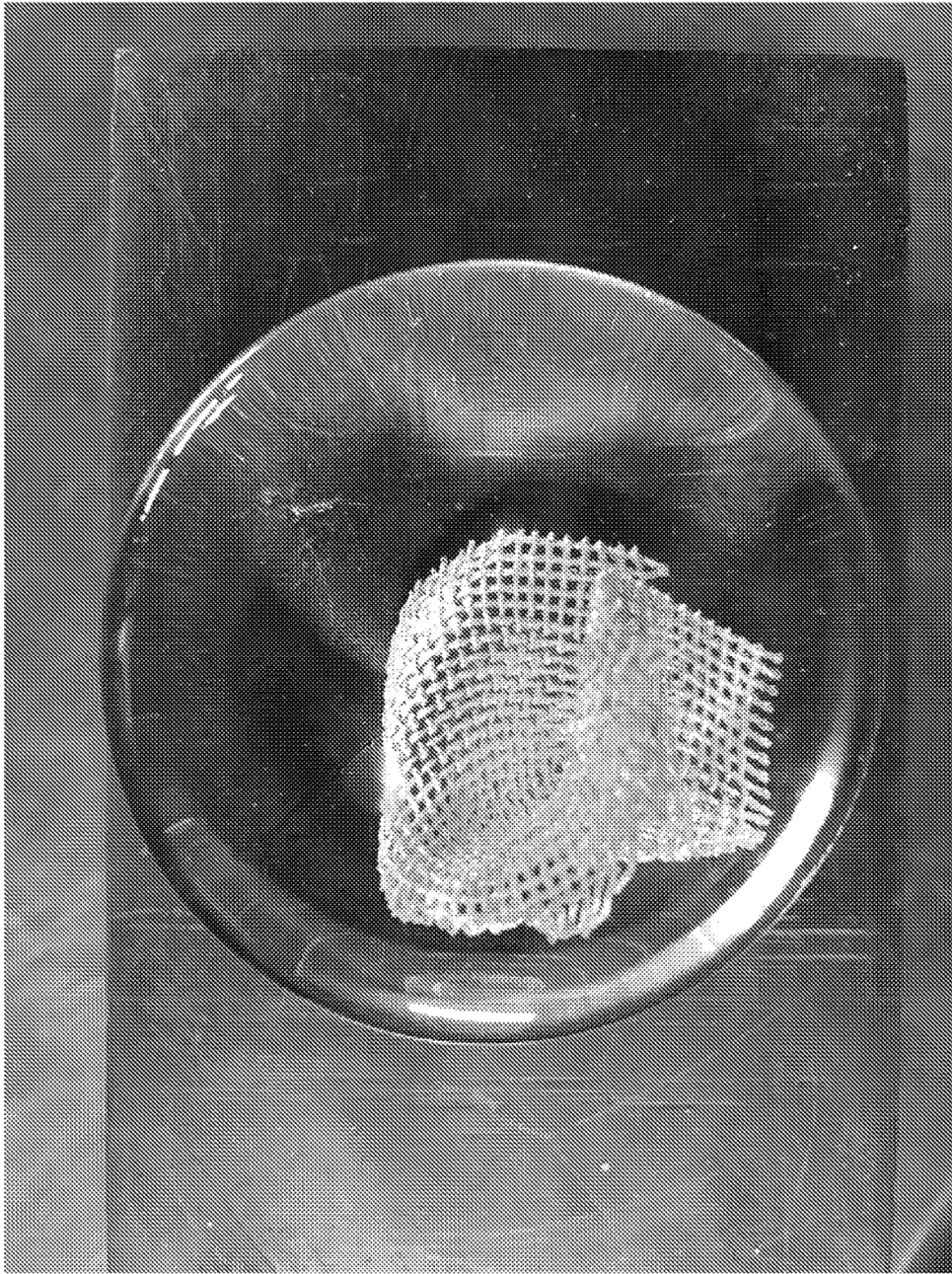


FIG.8