



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105034482 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201510237366.5

(22)申请日 2009.08.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105034482 A

(43)申请公布日 2015.11.11

(30)优先权数据

61/089,704 2008.08.18 US

61/181,511 2009.05.27 US

(62)分案原申请数据

200980142176.8 2009.08.13

(73)专利权人 多产研究有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 S·米兹拉西

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有

限公司 44205

代理人 张海文

(51)Int.Cl.

B32B 15/08(2006.01)

B32B 15/18(2006.01)

B32B 15/20(2006.01)

B32B 27/04(2006.01)

B32B 27/28(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

B32B 27/34(2006.01)

B32B 27/36(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

B23K 11/11(2006.01)

B60R 19/03(2006.01)

审查员 王巧玲

权利要求书1页 说明书29页 附图3页

(54)发明名称

可成型的轻质复合材料

(57)摘要

本发明公开了一种轻质复合材料(10,12),其包括一金属层(14)和一聚合物层,聚合物层包括填充热塑性聚合物(16),填充热塑性聚合物包括热塑性聚合物(18)与金属纤维(20)。本发明的复合材料可在环境温度下,通过使用常规的冲压机器成型。本发明的复合材料可通过使用电阻焊接工艺如电阻点焊的工艺焊接到其他的金属材料上。

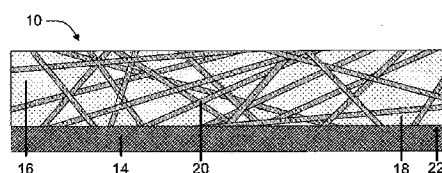


图1A

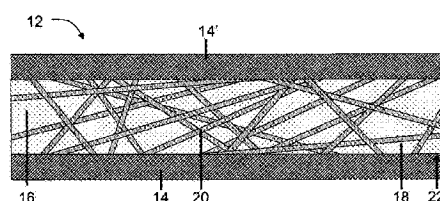


图1B

1. 一轻质复合材料,包括:

第一钢箔卷;

第二钢箔卷;

置于第一钢箔卷和第二钢箔卷之间的挤出聚合物夹心层;以及分布在所述聚合物夹心层中的钢纤维;

其中所述聚合物夹心层包括一填充聚合物材料,该填充聚合物材料包括占聚合物夹心层总体积5vol%至25vol%的钢纤维并且包括占聚合物夹心层总体积大于40vol%的热塑性聚合物;

其中所述热塑性聚合物的结晶度小于80%,根据ASTM D638-08的标准测试,在 0.1s^{-1} 的拉伸应变速率下,此聚合物至少伸长20%才断裂失效;并且该聚合物的熔点高于 80°C ;以及所述钢纤维包括包起来的、编织的或缠绕的纤维;所述钢纤维的重均长度为 $100\mu\text{m}$ 至8mm;以及

所述热塑性聚合物和所述钢纤维的体积比大于2.2:1。

2. 根据权利要求1所述的一种轻质复合材料,其中所述热塑性聚合物包括由一种或者多种 α -烯烃组成的聚乙烯共聚物和任选地一种或多种添加剂,其中所述热塑性聚合物形成一聚合物基体,金属纤维分散在聚合物基体中。

3. 根据权利要求1所述的一种轻质复合材料,其中所述热塑性聚合物包括含有至少80wt%乙烯的聚乙烯共聚物。

4. 根据权利要求1所述的一种轻质复合材料,其中所述填充聚合物材料包括10-20vol%的钢纤维。

5. 根据权利要求1所述的一种轻质复合材料,其中所述轻质复合材料的总厚度为0.7mm至4mm。

6. 根据权利要求5所述的一种轻质复合材料,其中第一钢箔卷和第二钢箔卷的总厚度为所述轻质复合材料总厚度的5%至50%。

7. 根据权利要求6所述的一种轻质复合材料,其中第一钢箔卷和第二钢箔卷每个的厚度为0.05mm至1.5mm。

8. 一种汽车保险杠,其包括权利要求1至7中任一项所述轻质复合材料。

9. 一种构件,其包括权利要求1至7中任一项所述轻质复合材料并被焊接至一钢板,其中所述复合材料具有一冲压结构。

10. 一种工艺,包括将权利要求1至7中任一项所述轻质复合材料焊接至一钢板的步骤。

可成型的轻质复合材料

[0001] 要求在先申请的优先权

[0002] 本申请要求了申请号为61/089,704,申请日为2008年8月18日和申请号为61/181,511,申请日为2009年5月27日的美国临时专利申请的优先权,其公开的内容在此全文引用参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种复合材料,特别涉及一种夹层结构的复合材料,包含一纤维填充聚合物层与一金属层。

背景技术

[0004] 轻质复合材料在高硬度、高强度,以及轻质量之间拥有一个较好的平衡,其用在很多要求低弹性以及需要减轻部分材料重量的场合。运输工业需要这种材料,例如,作为车辆的一个组成部分或用于被运载物体(如容器)。

[0005] 1970年代末期至1980年代早期的石油危机促使了轻质金属层压材料以及轻质聚合物层压材料的开发。这些成果中的一部分由Kim和Tong-Xi Yu等人("Forming and Failure Behavior of Coated,Laminated and Sandwiched Sheet Metal:A Review", J.Mater.Process.Technology 63:33-42,1997)进行了综述。在综述里,Kim等人描述了一种用作车身板的材料,这种材料中,钢为上下表面,尼龙6或者聚丙烯为夹心,三层厚度分别为0.2/0.4/0.2mm。这种夹层结构拥有超强的比挠曲强度,因此,其在很多其他的工程应用领域有着成功的应用(Mohr和Straza,2005)。然而,这种较薄的夹层板应用于汽车工业的时候,需要解决一些特殊的技术问题。这些问题与大规模生产这种夹层结构需要的相适应的工艺相关,尤其是低成本的成型工艺,如现有的冲压工艺(并且特别用到了现有的冲压机器)。能够使用标准的冲压流水线将会降低资金成本,增加现有设备的多用性,减少了转变与完成时间,并且设法解决的主要困难与非传统的夹层结构的生产技术相关。

[0006] 关于这种非常薄的夹层板,已经研究了两个主要的解决方法。第一种解决方法是做出一外层金属薄层、中间蜂窝状金属层的三层金属夹层结构。总体来说,这种组合结构可以像典型的可焊接金属板一样被焊接,因为它可导电。而第二种解决方法,一般有上下两层金属板,中间被聚合物层(这种聚合物是相对较软的粘弹性材料)隔开,由于这种结构中中间聚合物层的绝缘性质,导致其不会在层与层之间导电。在任何这种结构的中间的聚合物材料事实上应该都是绝缘体。因此,这种夹层板无法通过点焊连接起来,或者与相同厚度的金属板相比,其需要更强的焊接条件(如外力、电流、周期、焊接时间)。因此,当考虑焊接性的时候,首选全金属板的夹层结构。

[0007] Gissinger等人(1994,美国专利5347099)公开了一种方法,该方法尝试采用一种特殊排列的滚压机和部分重叠的夹层板以便于焊接。

[0008] Straza(PCT国际申请W02007/062061)公开了一种将中间层制造成蜂窝状金属的夹层结构的方法,蜂窝状金属形状选自下列形状组成的组群:八边形、六边形、五边形、正方

形、长方形、三角形与圆。Clyne等人(2004,美国专利6,764,772)描述了一种夹层结构的材料,两个金属板分开附着在中间含纤维的金属板上,该金属板基本暴露在空气中,其中,所有的纤维基本上与金属板成锐角。然而,这种中间为蜂窝状金属的结构的一个可能的问题是这种结构不连续,因此位于表面的面板不能支撑在蜂窝长度上。当表面是软金属板时,这种薄的蜂窝壁可能出现局部破坏。因此,这些产品的应用就被限制了。由于需要用到较贵的材料防止腐蚀,它也是一种较昂贵的结构。

[0009] 一般来说,有些金属复合材料的成型性比相应的相同厚度纯金属板的成型性要差。这种复合材料拥有有限的拉伸比,并且更容易起褶皱,也可能在挠曲的过程中出现若干几何缺陷。对有些材料,这些缺陷可能是由于中间材料比金属板材脆弱而造成层间较大的剪切形变引起。很多复合材料(如,夹层材料或层压材料)的另外一个缺陷可能是容易产生凹痕。褶皱的出现可能是由中间材料的低屈服强度引起的。

[0010] Kim等人(2003)测试了一种可能用于汽车的特定的铝/聚丙烯/铝的夹层金属板的成形性。他们的测试结论表明,特定的聚丙烯中间层可能会改善夹层板的成型性。

[0011] 经过努力,在改性夹层复合材料中的聚合物中间层上,本领域人员通过引入纤维相基本取得了限制复合材料的伸长的效果,从而降低了复合材料的弹性。相应的,这种材料并未过多采用可冲压材料。

[0012] 经过努力,本领域人员通过将相对大量的可导电填充物负载到夹层聚合物中间层上对其进行改性,从而大致提高了夹层复合材料的可焊接性。

[0013] 因此,依然存在对现有材料基础上改善了成型性的轻质的复合材料的需求。这样,对于已经改善弹性的夹层材料或层压材料存在一种需求,因此可以采用低成本的标准金属板成型工艺。

[0014] 同样,存在对具有不阻碍焊接性的聚合物层的可焊接轻质复合材料的需求。而将复合材料部分结合到金属容器部分的能力,尤其是通过焊接(例如,通过一种电阻焊接的技术,比如点焊)的方法是非常需要的。

[0015] 另外,也需要能通过加工处理形成一外覆盖层的轻质复合材料(例如,形成一个或者两个装饰层,或功能层,如一功能涂层,其用于改善表面和另外一种材料如粘合剂的键和力。)

发明内容

[0016] 一种轻质复合材料可满足上述一种或多种需求,这种轻质复合材料包含第一金属层,位于第一金属层之上的聚合物层,以及分布在聚合物层中的金属纤维,聚合物层含有一聚合物,根据ASTM D638-08的标准测试,在 0.1s^{-1} 的拉伸应变速率下,此种聚合物至少伸长20%才断裂失效,因此复合材料可以被焊接(如,通过公知的电阻焊接的方法),可以在大于 0.1s^{-1} (如,这样其能够通过公知的金属冲压操作被压印,而不会断裂、分层,和/或劈开)的应变速率下发生塑性变形,或者两者都有。更优选的,这种聚合物层设置于第一金属层和第二金属层中间。

[0017] 本发明的进一步特征为下述特征中的一个或其任意的组合:该聚合物包括一种玻璃化转变温度 T_g 高于 80°C ,或者熔点 T_m 高于 80°C 的热塑性聚合物;聚合物(如,热塑性聚合物)和金属纤维的体积比约大于2.2:1(优选的,大于2.5:1,更优选的,大于3:1);复合材料

包括第二金属层,这样聚合物层是置于第一金属层和第二金属层之间的夹心层;热塑性的聚合物包括选自下列聚合物中的一种:聚丙烯、乙缩醛共聚物、聚酰胺、聚酰胺共聚物、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、ABS聚合物(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物)、聚苯乙烯,包括至少80wt%乙烯的乙烯共聚物,以及上述聚合物的任意共混或结合;热塑性聚合物包括一种结晶度从约20%到约80%的聚合物;填充热塑性聚合物的特征是外推屈服应力 Y ,以及应变硬化模量 G ,是在 0.1s^{-1} 的应变速率下测量的,其中 Y/G 小于9(例如,约小于3);这种填充热塑性聚合物的特征为应变硬化模量 G ,其约大于1Mpa;这种填充热塑性聚合物的特征为外推屈服应力 Y ,其约小于120MPa的,拉伸模量约大于750MPa,拉伸强度至少约为25MPa,或者它们的任意组合;这种热塑性聚合物包括一弹性体改性的聚合物;这种热塑性聚合物没有添加任何增塑剂;金属纤维均匀地分散在聚合物层中;金属纤维选择性地位于聚合物层中;金属纤维的重均长度(weight average length)大于1mm;金属纤维的重均直径(weight average diameter)为 $1.0\mu\text{m}$ 到 $50\mu\text{m}$ 之间;填充物进一步包含一金属粒子,金属粒子的重均粒径小于 0.10mm 填充物进一步包含选自下列中的填充物粒子:碳黑、石墨、磷化铁,或者它们的组合,并且基于夹心层的总体积,填充物粒子的浓度小于5vol%;金属纤维为选自下列金属组成的组群:钢、不锈钢、铝、镁、钛、铜、含有至少40wt%铜的合金、其他含有至少40wt%铁的合金、其他含有至少40wt%铝的合金、含有至少40wt%钛的合金,或者它们的任意组合;基于聚合物层的总体积,金属纤维的浓度小于20vol%;填充物包括再生的金属粒子或者再生的金属纤维,金属粒子或者金属纤维是在冲压操作中产生的碎屑再生的;第一金属层包括第一金属材料,其选自钢、高强度钢、中等强度钢、超高强度钢、钛、铝,以及铝合金;第二金属层包括第二金属材料,其选自钢、高强度钢、中等强度钢、超高强度钢、钛、铝,以及铝合金,其中第一金属层和第二金属层是由相同的金属材料制成的;第二个金属层包括第二金属材料,其选自钢、高强度钢、中等强度钢、超高强度钢、钛、铝,以及铝合金,其中第一金属材料以及第二金属材料是由不同金属材料制成的;复合材料包括多个金属层,多个聚合物层,或者两者都是;复合材料包括插在两个聚合物层中的第三金属层,其中第三金属层有孔隙;复合材料为i)基本不含环氧树脂;ii)基本不含聚合物纤维;iii)基本不含插在聚合物层以及第一金属层中间的粘合层;iv) i)到iii)中的任意组合;复合材料包括一插在聚合物层与第一金属层中间的粘合层,其中粘合层包括金属纤维、导电填充粒子,导电填充粒子是从下列组群中选择的:金属粒子、金属纤维、碳黑、石墨、磷化铁,或者它们的任意组合,或者两者都是;在冲压工艺中,复合材料的拉伸比至少为1.5。

[0018] 本发明的另一目的是提供如上所述的复合材料的制造方法,包括步骤:i)将金属纤维与聚合物混合均匀以形成粘合在第一金属层上的聚合物层。

[0019] 本发明的上述内容的进一步特征为下述特征中的一个或其任意的组合:通过结合以下任一特征或几个特征:聚合物层直接粘合在第一金属层上;工艺包括将聚合物层加热粘合在第一金属层上的步骤,并且施加一压力到聚合物层以及第一金属层上,其中加热粘合步骤包括加热与第一金属层接触的至少一部分的聚合物层到大于 T_{min} 的温度,其中 T_{min} 为填充聚合物中的一个或多个聚合物的最高熔化温度与最高玻璃化转变温度中的较高值(其是通过DSC(differential scanning calorimetry)测量的,DSC的温升速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$);工艺进一步包括将第二金属层加热粘合在聚合物层上的步骤,如此使得聚合物层形成一插入在第一金属层和第二金属层中的夹心层;工艺进一步包括在大于 T_{min} 的温度下,在挤出机

中将包括金属纤维与一个或多个聚合物的混合物挤出的步骤;本工艺包括,将至少一些金属纤维加入到挤出机中作为一前驱复合填充聚合物粒子,前驱复合填充聚合物粒子中包括通过挤拉成型的金属纤维,其中挤拉步骤(pultrusion step)包括将多条金属纤维用一个或多个聚合物涂敷,并且将涂上聚合物的条切碎成填充聚合物材料的粒子,填充聚合物材料包括金属纤维,这样金属纤维朝向填充聚合物材料的轴向方向,其中以填充聚合物材料的总体积计算,金属纤维的浓度大于1vol%;该金属纤维为切碎的金属纤维;该金属纤维以切碎的纤维的形式从挤出机的一个或多个开口中加入到挤出机中;该工艺包括对复合材料进行循环或再利用的步骤;第一和第二金属层以金属箔卷的形式制备,该工艺是一连续过程,包括在高于 T_{min} 的温度下挤出该填充热塑性聚合物材料,在将该填充聚合物材料冷却到 T_{min} 以下之前,将第一和第二金属层粘合到填充聚合物材料的两个正对表面上;施加压力的步骤包括将复合材料穿过至少一套相对转动的转子中的步骤,这样复合材料的厚度减少至少2%;该工艺包括一步骤:将一间隔物至少部分放在第一和第二金属层中,其中该间隔物在 T_{min} 下是固体;该间隔物的第一部分插入第一和第二金属层之间,第二部份不插入第一和第二金属层之间,间隔物的第二部分的厚度大于第一部分的厚度;该工艺进一步包括清洁第一金属层的步骤;基于夹心层的总体积,该夹心层包括大约3vol%至30vol%的金属纤维;基于夹心层的总体积,该夹心层包括大约5vol%至25vol%的金属纤维;一个或多个聚合物的体积与金属纤维的体积比大于2.2:1;该填充热塑性聚合物材料体积为第一和第二金属层的间隔体积的至少90%,利用两块板之间可调节的交流电压降,测量出该复合材料在厚度方向的电阻率约小于 $10000\ \Omega \cdot \text{cm}$;该混合物进一步包括再生的金属填充粒子;其中该工艺包括一步骤:将冲压操作中形成的碎屑与聚合物材料结合起来,形成再生的金属填充粒子;再生的填充物粒子拥有小于0.1mm的重均粒径以及小于10的纵横比(aspect ratio);碎屑包括至少一个碎屑层,此层是一金属材料层,以及至少一包括热塑性材料的碎屑层;该工艺包括一利用底漆将第一金属层的第一表面涂层的步骤,底漆中包括纵横比小于10的金属粒子,粘合剂材料包含纵横比小于10的金属粒子,或者两种都是;第一金属层的第一表面无需底漆与粘合剂;金属纤维随机地排列在热塑性聚合物材料中(例如,夹心层中的纤维浓度已经是最高时候,在夹心层平面方向上的纤维体积和垂直方向上的纤维体积比少于3:1,优选的少于2:1。);该工艺包括将金属纤维和其他填充粒子相混合的步骤;该工艺包括将切碎的金属纤维加入挤出机的步骤,其中该工艺无需将该切碎纤维放入容器中的步骤;进一步该工艺包括如下步骤:将第一金属层的第一表面与第二填充热塑性聚合物材料的第一表面粘合起来,将粘合在第一金属层上的填充热塑性聚合物材料的第二表面与粘合在第二金属层上的填充热塑性聚合物材料的第二表面结合在一起,这样使得两个填充热塑性聚合物材料插入在第一和第二金属层之间,并且施加压力到填充热塑性聚合物材料的第二表面上;其中填充热塑性聚合物材料的第二表面的温度高于 T_{min} ,这样使得两个填充热塑性聚合物材料粘合在一起并且形成一个夹心层插入到第一和第二金属层之间;或者该工艺的特征为 T_{min} 高于120℃。

[0020] 该发明的又一个目的是提供形成一个复合材料部分的方法,包括冲压复合材料的步骤,如上所述的一个工艺,用来形成一个部分。

[0021] 该发明的进一步的特征在于将以下一个或者任意特征结合起来:该工艺进一步包括将复合材料的至少一个外表面涂层的步骤;在冲压步骤中,该复合材料处于低于45℃的

温度;该冲压步骤包括一步骤:将该复合材料的一部分以大于1.5的拉伸比进行拉伸;该复合材料没有褶皱、凹痕,以及裂缝;该复合材料部分有A级表面;该工艺进一步包括一步骤,即将该复合材料焊接到至少一个另外的金属包装材料上,其中焊接步骤选自以下焊接方法,即电阻焊接、激光焊接,和电子束焊接;该焊接步骤是一电阻焊接步骤;该焊接步骤采用 i) 其焊接电流低于与第一块金属板相同材质,与复合材料同等厚度的整块金属板的焊接电流, ii) 其焊接周期低于与第一块金属板相同材质,与复合材料同等厚度的整块金属板的焊接周期,或者 i) 和 ii) 都有;或者该复合材料用于下述汽车部件中,即:保险杠、轮胎、车厢外壳、挡泥板外部、遮光板外部、前门外部、后门外部、行李箱盖外部、提升式门外部、后座面板、仪表盘后部、缓冲气囊、后舱底座、存放备用轮胎的槽、收纳槽的部件、顶盖外部、车厢地板底座、车身侧部,或以上的任意组合。

[0022] 另一方面,该发明目的为将如上所述的轻质复合材料用在如下方面:汽车面板、卡车面板、公汽面板、容器、火车车厢面板、喷气式飞机面板、自行车内胎、摩托车面板、拖车面板、娱乐车面板,或者雪地机动车面板。

[0023] 另一方面,该发明的焊接连接包括: i) 第一金属层含有第一金属, ii) 第二金属层含有第二金属,其中第一金属层与第二金属层焊接连接,焊接区域去掉毛边,其中第一金属与第二金属是相同或者不同的;并且一金属环至少部分环绕该焊接区域,其置于第一金属层和第二金属层中间,并且在该焊接连接中与第一、第二金属层,或者两个金属层连接,,金属环所用的金属与第一金属及第二金属不同。

附图说明

[0024] 图1A描述了有一聚合物层与金属层的复合材料;

[0025] 图1B描述了一聚合物夹心层插入两个金属层中间的复合材料;

[0026] 图2是根据现有技术制造的金属纤维分散于连续聚合物基体相中的一种可能显微结构;

[0027] 图3A是复合材料与金属板之间的焊接区域附近的连接部位的微观图;

[0028] 图3B是复合材料与金属板之间的焊接区域附近的连接部位的微观图;

[0029] 图3C是包含金属纤维的聚合物材料的微观图。

具体实施方式

[0030] 通常,该材料使用了一填充聚合物材料,如即将所述的那样,并且特别包括金属纤维相分散在聚合物基体中。通常,该复合材料这里使用了至少两层,其中的一层为上述填充(如,纤维填充)聚合物材料(如,在纤维填充聚合物层中)。更进一步的,该材料在这里是指包含一夹心结构的复合材料,纤维填充聚合物层夹在两个或更多层中间。该材料这里也包括夹心层结构的前驱体,如,在第一层上附着一填充聚合物层,聚合物层就有一面暴露在外面。第二层可以基本附着于填充聚合物层上。该发明也包括原料配方(如,以丸、板或者其他的形式),根据现有技术教导,该配方包括一纤维填充聚合物材料。如即将描述的那样,该材料显现了独特、意料不到的与有吸引力的复合性能,即该材料适合于形变工艺(如,较高的应变速率下的成型,如冲压),焊接操作,或者两者都是。例如,即将从现有教导中所看到的,该填充聚合物层以某种方式设计成多相结构。至少一相(如,填充物)提供一导电路径,并且

其是可塑性变形的,在承受包括塑性变形的应力时,甚至可能出现应变硬化。此外,该聚合物足够牢固地粘合在另一个材料上(如:像不锈钢一样的金属层),该复合材料的处理工艺为焊接和/或变形(例如,通过冲压),聚合物相就免于从复合材料中分层。当其受到涂层操作(例如,当其受到化学浴如静电涂敷浴,或其他可赋予耐腐蚀能力的浴,这些在金属片材的涂层操作中很常见),该聚合物相也可耐降解。

[0031] 本发明从多个方面利用独特的组合来形成有吸引力的复合材料,特别是一种层压复合材料。该层压复合材料可能被拉伸(例如,深度拉伸)、焊接,或者两者都是,以类似于传统工艺的方法处理-公知的板材,比如金属片材(例如,不锈钢和/或低碳钢)的处理工艺。通常,本发明的复合材料使用多相组份,其中该材料从总体上说,具有可拉伸性、可焊接性,或者两者都是。此外,该层压材料能以传统工艺的方法处理-公知的薄壁结构,其特别涉及可赋予装饰与功能表面的处理方式(如,涂层、镀层,或者其它方式)。

[0032] 例如,这里特别优选的材料组合包括位于一夹心层两侧的双层材料,其中夹心层优选为一填充聚合物材料。优选的,该填充聚合物材料包括至少一种聚合物,聚合物可以包括,基本上由,或者全部由热塑性聚合物组成,或者其具有的特征为与热塑性聚合物具有类似的加工性能。该填充聚合物材料优选的也包括一填充相,优选的具有填充物的相包括,基本上由,或者全部由纤维相组成,并且特别为一细长的纤维相,比如一细长的金属丝相。此相可以充分地定位和/或分布(如,包、编织、定位、缠绕,或者它们的任意组合),并且即使整个聚合物材料并不导电,该相使用体积充分可以形成了穿过至少部分的填充聚合物材料的导电网络。一特别优选的细长的纤维相,其自身也可能表现拉伸行为(纤维与基体两者之一或者两者)并且可能出现应变硬化。

[0033] 应该清楚,所知的“层”在这里不一定要求是离散与分离的片状材料。例如,一分层的复合材料仍然在教导范围之内,如果其只是一个单一的片材,并且已经被折叠起来,形成双层材料,它们共用一共同的边缘,在双层中间则填充着聚合物材料。

[0034] 在这里,根据现有技术的更多教导,第一个方面,一复合材料由邻接的异质材料层制成,包括至少一个层(例如,一金属层,如金属表面层)以及至少一个聚合物层,该复合材料是可成型的(例如,通过使用压力引起材料塑性形变(例如,在以相对较快的速率)而粘合,或者,可以在压床上通过冷压成型),形成一面板。该复合材料可能是一复合材料层压板,包含一金属层和一聚合物层,或者它可包括一种或多种其它的层。例如,它可能是一层压板,包括一金属层插入另两个聚合物层中间,它也可能是一聚合物层夹在至少两个正对的金属层中间的层压板。如所述的那样,特别优选的方法则是后者的结构,前者的结构可能为后者结构的前导。这种情况下,形成夹层结构的方法可能包括将一层加在前导结构上形成夹层结构的步骤,将第一个前导结构施加在第二个前导结构上形成夹层结构的步骤,或者两个步骤都用。

[0035] 如图1A所示,一复合层压材料10,包括一个金属层14与一个聚合物层16。如图1B所示,夹层12可包含第一金属层14,第二金属层14'以及插入在第一和第二金属层中间的聚合物层16(如,一聚合物夹心层)。根据图1A和图1B,聚合物层16包含至少一种聚合物(如,热塑性聚合物)18和一纤维20。该聚合物层16和第一金属层14具有一共同的表面22。如图1A和图1B所示,一些或所有的纤维有一长度与取向,这样它们可以从聚合物的一个表面延伸到相对的另外一个表面。尽管如此,其他的纤维长度与取向也在本发明的范围之内。如,金属纤

维部分在两个表面相对的聚合物层之间延伸的长度可能少于20%、少于10%、少于5%，或者少于1%。

[0036] 如前面提到的，除了该复合材料的多层结构之外，本发明的另一个方面包括一前导聚合物平板材料层(即，一聚合物单层)，包括热塑性聚合物与能够夹在两个金属层中间的纤维(例如，金属纤维)。

[0037] 本发明的另一方面包括一前导聚合物原料，包括聚合物与纤维。这一聚合物原料可能成型(如，浇注或挤压)为聚合物层(如，形成一板)，可以是单一的材料，或者是通过加入一种或多种辅助的材料来稀释(例如，一种或多种聚合物)。同样的，该前导聚合物原料包括该复合材料中的聚合物层的一些或者所有的组份。优选的，该前导聚合物原料基本包括聚合物层中的所有纤维。

[0038] 在应用中，该复合材料可能被形变(例如，通过冲压成型)，或者附着在另一结构上(如，附着于钢材料或者另一个复合材料上)，或者两者都是。一优选的方法是将本发明的复合材料焊接在另一个结构上。形成的面板可以结合到其他的部件上，必要时，可以通过除焊接之外的其他技术手段，如通过胶黏剂、铜焊法，或者其他类似的技术。在两种情形下，该复合材料(如，层压或者夹层板)通过低成本的冲压方法是可成型的，但也出乎意料不受先前提到的工艺方法的限制。该复合材料的独特之处在于，它可以替代以前传统使用的整块金属板，如目前在交通领域(如，汽车业)中应用的车身板。

[0039] 本发明的一个独特的特征在于对聚合物(如，热塑性聚合物)与金属纤维的特别选择以及采用低成本的冲压工艺将金属纤维与选择的粒子，及其它填充物结合到聚合物基体中从而制成新型的可成型的复合材料(如夹层结构或者层压结构)。另外一个创新之处在于：该可冲压的夹层结构可通过传统的焊接技术接合，如电阻焊接(如，点焊、线焊、闪焊、凸焊，或者电阻对接焊)、能量束焊接(如，激光束、电子束，或者激光复合焊)、气焊(如，氧乙炔焊，使用一种氧乙炔气体)、电弧焊(例如，气体保护金属极电弧焊、金属极惰性气体保护焊，或者自动保护金属极电弧焊)。优选的接合技术包括高速焊接技术如电阻点焊与激光焊。

[0040] 可成型/可冲压的材料的各种特征如测试方法、测试标准、缺点描述、成型过程的描述，均描述在下述出版物中，这里全部作为参考引入：

[0041] M.Weiss,M.E.Dingle,B.F.Rolfe,和P.D.Hodgson,"The Influence of Temperature on the Forming Behavior of Metal/Polymer Laminates in Sheet Metal Forming",Journal of Engineering Materials and Technology,October 2007, Volume129,Issue 4,pp.530-537。

[0042] D.Mohr和G.Straza,"Development of Formable All-Metal Sandwich Sheets for Automotive Applications",Advanced Engineering Materials,Volume 7 No.4, 2005,pp.243-246。

[0043] J.K.Kim和T.X.Yu,"Forming And Failure Behaviour Of Coated,Laminated And Sandwiched Sheet Metals:A Review",Journal of Materials Processing Technology,Volume 63,No1-3,1997,pp.33-42。

[0044] K.J.Kim,D.Kim,S.H.Choi,K.Chung,K.S.Shin,F.Barlat,K.H.Oh,J.R.Youn,"Formability of AA5182/polypropylene/AA5182 Sandwich Sheet,Journal of Materials Processing Technology,Volume 139,Number 1,20August 2003,pp.1-7。

[0045] Trevor William Clyne和Athina Markaki美国专利6,764,772(提交日:2001年10月31日,公告日2004年7月20(issued Jul 20, 2004))。

[0046] Frank Gissinger和Thierry Gheysens,美国专利5,347,099,提交日:1993年3月4日,公告日1994年9月13日(issued Sep 13, 1994), "Method And Device For The Electric Welding Of Sheets Of Multilayer Structure"。

[0047] Straza George C P, PCT申请:W0 2007062061, "Formed Metal Core Sandwich Structure And Method And System For Making Same", 公开日:May 31, 2007。

[0048] Haward R.N., Strain Hardening of Thermoplastics, Macromolecules 1993, 26, 5860-5869。

[0049] 材料

[0050] 通过举例的方式,在聚合物层中使用纤维填充物被认为是方便了复合材料制造业,并且在这里应用很少的可以意外地取得有益效果。出乎意料的,这里教导的对材料的选择和组合,和传统的类似金属结构(如,金属板)相比,可以使得单位体积中的金属用量减少,而依然表现出相当的性能和特征。在这一组合材料中,技术人员所能想象遇到的问题完全可以避免。在此方面,该材料可预知的一些行为特性被意外的避免了,或被有利地应用到最终的复合材料中,或者两者都是。最终的层压材料因此展示出好的前景,即可以替代现有的材料,例如,它们能替代薄钢板,无需大的投资改变共聚或者改变加工处理条件。

[0051] 聚合物层

[0052] 该聚合物层总体包括或者主要包括填充聚合物,(如填充了增强纤维,如金属纤维,的热塑性聚合物)。

[0053] 优选的用于该聚合物层中的填充聚合物是一种相对较刚性的聚合物(即,有较高的硬度,例如,根据ASTM D 1043-02的标准,其割线模量至少为200MPa,超过了-40℃至50℃的温度范围)。该材料的刚性足够高,可以为任何处理的层之间提供支持,比如薄的和软的金属面板(即金属层),结果就是,该复合材料基本上可以支持自身的重量而不会沉降(例如,一个10cm×10cm的复合材料板其厚度在0.5至2mm之间,如果沿其一个边缘夹出1cm的深度形成一个悬臂,相对的另外一端是自由的,其自由端偏转少于5mm)。因此,最后的复合材料具有足够的刚性,可以抵抗变形,如相对较小的冲击形成的凹痕,但在较大的冲击载荷的情况下,其也会发生塑性变形(类似于金属板)。例如,该填充聚合物材料的刚性模量(根据ASTM D 1043-02的标准测量)高于全同立构聚丙烯、尼龙-6、缺少填充物的该聚合物(即与填充聚合物材料所用的聚合物相同,但是没有金属纤维以及其他所教导的填充物)或者以上的任意组合。优选的,其刚性模量至少为未填充聚合物(即与填充聚合物材料所用的聚合物相同,但是没有金属纤维以及其他所教导的填充物)的110%,更优选的,至少为125%,最优选的至少为150%。该填充聚合物材料的刚性模量约大于200MPa,优选的,约大于400MPa,更优选的,约大于800MPa,更优选的,约大于1500MPa,最优选的约大于2500MPa。

[0054] 优选的,至少一些填充聚合物中的聚合物为热塑性塑料,但也可能是或包括热固性聚合物,特别的,像热塑性塑料一样可以加工的热固性聚合物,但固化了。优选的,该填充聚合物材料中所用的聚合物,以重量计算,至少占50%(优选的至少为60%、70%、80%、90%,或者甚至为95%,如果不是100%)的为热塑性聚合物。

[0055] 该填充聚合物材料是一相对较强的聚合物材料。例如,该填充聚合物材料有较高

的抗张强度(根据ASTM D 638-08的标准测试,额定应变速率为约 0.1s^{-1} 的情况下)。该填充聚合物材料的抗张强度可能大于未填充的聚合物(即与填充聚合物材料所用的聚合物相同,但是没有金属纤维以及所教导的其他的填充物)。优选的,其抗张强度至少为未填充聚合物材料(即与填充聚合物材料所用的聚合物相同,但是没有金属纤维以及所教导的其他的填充物)的110%,更优选的,至少为125%,最优选的至少为150%。该填充聚合物材料的抗张强度约大于10MPa,优选的约大于30MPa,更优选的约大于60MPa,更优选的约大于90MPa,最优选的约大于110MPa。

[0056] 该填充聚合物的也具有相对较高的断裂伸长率的特征。例如,根据ASTM D 638-08的标准测试,额定应变速率为 0.1s^{-1} 情况下,该填充聚合物的断裂伸长率大于50%,优选的,大于80%,最优选的,大于120%。

[0057] 该填充聚合物材料具有较高的应变硬化性能(例如, Y/G 小于9,更优选的小于3,其中, Y 指的是外推屈服应力, G 指的是应变硬化模量)。

[0058] 该填充聚合物材料有较高的导电性(例如,该填充聚合物材料可以是一导体),如此使得该复合材料可焊接到另外一个结构上如金属板上,并且形成一经过该填充聚合物材料的导电通路。通过将金属纤维与金属粒子或碳黑粒子分散在聚合物中以达到最低的逾渗浓度(percolation concentration),夹心聚合物材料的导电性能就可以实现(即,在最低浓度聚合物基体中形成了连续网络,或者在两个金属板之间形成了导电通路)。对于这里的教导,基于聚合物填充材料的总体积,最低的逾渗体积浓度优选在3-33%之间(例如,在5-33%之间,在10-30%之间,或者甚至在3-12%之间)。当然,也可以使用更高的浓度。该复合材料可利用焊接工艺焊接-已经公开的焊接工序或者使用下述焊接工序,需5个辅助的焊接周期和/或焊接电流增大不到50%,和/或焊接压力增大不到50%。意外的发现,为了获得较好的焊接效果,与一材质与复合材料表面所用的金属相同,厚度与复合材料厚度相同的整块金属板相比,本发明的复合材料所需要的焊接周期更少(如,至少少了25%的焊接周期),焊接电流更低(如,焊接电流低了20%),或者两者都有。这样的焊接环境有利于焊接工序更经济、更快,能耗更低。

[0059] 优选的复合材料重量轻,并且在室温下的密度(根据ASTM D792-00测试)小于金属层的金属(假设其是实心的)密度。优选的,该填充聚合物材料的密度比金属层的金属密度小75%,更优选的小60%,更优选的小40%,最优选的小33%。举例来说,可以预料该填充聚合物材料(包括金属纤维如钢纤维)的密度将约小于 $4\text{g}/\text{cm}^3$,更优选的约小于 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$, (例如,该填充聚合物材料的密度在 1.2 至 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内,甚至在 1.3 至 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内)。

[0060] 该填充聚合物材料(例如,该填充聚合物材料的聚合物)可额外的包括一种或多种添加剂,如聚合物复合材料加工工艺中用到的抗氧化剂、稳定剂、润滑剂、防粘剂、抗静电剂、偶联剂(例如,用于填充物)、发泡剂、颜料、阻燃剂,以及其他助剂。合适的阻燃剂可包括卤素阻燃剂和无卤素阻燃剂。该阻燃剂也可包括含有锑的化合物,如氧化锑。可应用的阻燃剂的范例包括含氯阻燃剂、含溴阻燃剂、含氮阻燃剂(比如氰尿酸三聚氰胺)、含磷阻燃剂(比如磷酸盐、有机磷酸酯、次磷酸盐,以及有机亚磷酸脂)、三聚氰胺与磷酸或缩合磷酸的缩合物(如三聚氰胺磷酸盐、蜜白胺聚磷酸盐、甜瓜聚磷酸盐和蜜勒胺聚磷酸盐)、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$),以及它们的任意组合。卤系阻燃剂化合物可包含美国专利US 3,784,509(Dotson et.al., January 8, 1974, 参看1栏, 59行至4栏, 64行所描述的取代

酰亚胺)、US 3,868,388 (Dotson et al. February 25, 1975, 参看1栏, 23行至3栏, 39行所描述的卤素取代的二酰亚胺)、US 3,903,109 (Dotson et al. September 2, 1975, 参看46行至4栏, 50行所描述的取代酰亚胺)、US 3,915,930 (Dotson et al., October 28, 1975, 参看27行至3栏, 40行所描述的卤素取代的二酰亚胺), 以及US 3,953,397 (Dotson et al., April 27, 1976, 参看1栏, 4行至2栏, 28行所描述的用溴处理的酰亚胺和苯酰氯的反应产物) 中公开的阻燃剂, 其中每篇均整体作为参考引入。在应用中, 以聚合物和添加剂的总重量计算, 用到的上述添加剂中的一种或多种的浓度不到30wt%, 优选的低于20wt%, 更优选的低于10wt%。

[0061] 该填充聚合物材料中不必加增塑剂或者其他可挥发(例如, 在电阻焊接的过程中)的低分子量材料。如果应用了, 以填充聚合物材料(例如, 该填充聚合物材料未与金属层分离)的整体重量计算, 增塑剂或者其他相对低分子量材料的用量优选的低于3wt%, 更优选的低于0.5wt%, 最优选的低于0.1wt%。

[0062] 这里, 本教导也包括对材料的选择, 或加工条件的选择, 或者对两者均进行选择, 因此, 在加工的过程中, 基本可以避免该填充聚合物材料从金属层上分离, 或者完全避免(例如, 由填充聚合物材料与金属层的界面中的蒸气压太高引起的分离)。

[0063] 聚合物

[0064] 这里, 特别注意所用聚合物的特殊例子, 在填充聚合物材料中所用的聚合物包括热塑性聚合物, 其最高熔点(根据ASTM D3418-08的标准测量)或者玻璃化转变温度(根据ASTM D3418-08的标准测量)高于50℃(优选的高于80℃, 更优选的高于100℃, 更优选的高于120℃, 更优选的高于160℃, 更优选的高于180℃, 最优选的高于205℃)。该热塑性聚合物的最高熔点, 玻璃化转变温度, 或者两者都低于300℃, 低于250℃, 低于150℃, 或者甚至低于100℃。它们在室温下至少部分可结晶或者在室温下整体玻璃化。合适的聚合物(例如, 合适的热塑性聚合物)可具有一种下述拉伸性能或它们的任意组合(根据ASTMD638-08的标准测量, 以 0.1s^{-1} 的额定应变速率拉伸): 拉伸模量(如杨氏模量)约大于30MPa, (例如, 约大于750MPa, 或者约大于950MPa); 工程抗张强度(即, σ_e), 真实拉伸强度(即, σ_t , 其中, $\sigma_t = (1 + \epsilon_e) \sigma_e$, 其中, ϵ_e 为工程应变), 或者两者都是, 约大于8MPa(例如, 约大于25MPa, 约大于60MPa, 或者甚至约大于80MPa); 或者塑性断裂伸长率至少为约20%(例如, 至少为约50%, 至少为约90%, 或者甚至至少为约300%)。除非另有说明, 抗张强度指工程抗张强度。

[0065] 优选的, 该聚合物有一应变硬化(strain hardening)的性质, 其特征是有一真实应力(S_t)曲线, 推导出的聚合物的伸长的模型为 $(L^2 - 1/L)$, 其中L是伸长比, 即是在张力下(Haward R.N., Strain Hardening of Thermoplastic, Macromolecules 1993, 26, 5860-5869), 最终长度与起始长度的比。该曲线通过如下的方程拟合:

[0066] $S_t = Y + G(L^2 - 1/L)$ (方程1)

[0067] 其中, Y是外推屈服应力, G是应变硬化模量。适于该填充聚合物材料(例如, 一聚合物层, 比如处在夹层复合材料中的夹心层)的聚合物有一相对较高的应变硬化模量, 一相对较低的外推屈服应力, 或者两者都有。该聚合物的应变硬化模量约大于1MPa, 优选的约大于2MPa, 更优选的约大于4MPa, 最优选的约大于10MPa。外推的屈服应力约小于120MPa, 更优选的约小于80MPa, 更优选的约小于30MPa。Y/G比值优选的小于9, 更优选的小于3, 更优选的小于2。

[0068] 适合做聚合物层的热塑性聚合物的例子包括聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯)、乙缩醛共聚物、聚酰胺、聚酰胺共聚物、聚酰亚胺、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二酯)、聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、包括至少80wt%的乙烯的乙烯共聚物、包括上述任何聚合物的共聚物、这些聚合物当中的任意聚合物的共混物,或者其中的任意组合。

[0069] 优选的聚烯烃包括聚丙烯均聚物(例如,全同立构聚丙烯均聚物)、聚丙烯共聚物(例如,无规(random)聚丙烯共聚物、抗冲聚丙烯共聚物,或者包含全同立构聚丙烯的其它的聚丙烯共聚物)、聚乙烯均聚物(例如,高密度聚乙烯,或者密度大于0.94g/cm³的其它的聚乙烯)、聚乙烯共聚物(例如,包括至少80wt%的乙烯)、这些聚合物当中的任意聚合物的共混物,或者其中的任意组合。聚丙烯均聚物和聚丙烯共聚物基本上不是无规立构聚丙烯。如果其中有无规聚丙烯,在该聚丙烯中,无规立构聚丙烯的浓度优选的低于10wt%。合适的聚丙烯共聚物和聚乙烯共聚物包括这样的共聚物,其基本(例如,至少98wt%)或者整体由一种或者多种 α -烯烃组成。可使用的其它的聚丙烯共聚物和聚乙烯共聚物包括这样的共聚物,其包含一种或多种从以下多种中选出的共聚用单体:丙烯酸盐、醋酸乙烯酯、丙烯酸,或者它们的任意组合。基于该共聚物的总重量计算,该共聚用单体的浓度小于约25wt%,优选的小于约20wt%,更优选的小于约15wt%。使用的示范性聚乙烯共聚物包括乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(即,“EVA”,例如,其醋酸乙烯酯含量小于约20wt%)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(即,聚甲基丙烯酸乙酯(EMA))、乙烯-甲基丙烯酸共聚物,或者它们的任意组合。

[0070] 合适的聚酰胺包括二胺与二酸的反应产物,及一元聚酰胺。由二胺与二酸形成的示范性的聚酰胺包括含有己二酸或者对苯二酸与二胺的反应产物的聚酰胺(例如,尼龙)。示范性的一元聚酰胺包括尼龙6,和聚(p-苯甲酰胺)。用于本发明的尼龙包括尼龙3、尼龙4、尼龙5、尼龙6、尼龙6T、尼龙66、尼龙6/66、尼龙6/66/610、尼龙610、尼龙612、尼龙69、尼龙7、尼龙77、尼龙8、尼龙9、尼龙10、尼龙11、尼龙12,与尼龙91。上述提到的聚酰胺中的任意组合形成的共聚物也可被使用。聚酰胺共聚物可包括聚醚。聚酰胺共聚物可为无规共聚物、嵌段共聚物,或者它们的组合。可与聚酰胺共聚物一起使用的聚醚包括二醇。示范性的二醇包括丙二醇、乙二醇、四甲撑二醇、丁二醇,或者它们的任意组合。聚酰胺共聚物可包括多种聚酰胺。聚酰胺共聚物的示范例为:包括尼龙6与尼龙66的尼龙6/66。合适的尼龙6/66共聚物包括小于整体重量约50wt%的尼龙66。

[0071] 该热塑性聚合物优选的是相对的长链聚合物,如此使得其数均分子量约大于20000,优选的约大于60000,更优选的约大于140000。它们可以是未增塑的、增塑的、弹性体改性的,或者不添加弹性体的。半结晶聚合物的结晶度约大于10wt%,优选的约大于20wt%,更优选的约大于35wt%,更优选的约大于45wt%,最优选的约大于55wt%。半结晶聚合物的结晶度约小于90wt%,优选的约小于85wt%,更优选的约小于80wt%,最优选的约小于68wt%。可利用差示扫描量热法,将该热塑性聚合物的熔化热和已知的特定聚合物的融化热相比,测量该热塑性聚合物的结晶度。

[0072] 该填充聚合物材料的聚合物也包含大约10wt%的接枝聚合物(例如,一接枝聚烯烃如全同立构聚丙烯均聚物或者共聚物),接枝聚合物中接枝了极性分子,如马来酸酐。

[0073] 该热塑性聚合物可包括非晶态聚合物(例如,一结晶度小于约10wt%的聚合物,优选的小于约5wt%,最优选的小于约1wt%,结晶度是利用差示扫描量热法测量的,升温速率

为10℃/min)。例如,该热塑性聚合物包括一非晶态聚合物,其玻璃化转变温度约大于50℃,优选的约大于120℃,更优选的约大于160℃,更优选的约大于180℃,最优选的约大于205℃,玻璃化转变温度是利用DMA(dynamic mechanical analysis)以1Hz的频率测量的。非晶态聚合物的实例包括聚苯乙烯\聚碳酸酯\聚丙烯腈,或者它们的任意组合。

[0074] 聚苯乙烯聚合物的示范例包括聚苯乙烯均聚物、抗冲改性的聚苯乙烯、聚苯乙烯嵌段共聚物,和聚苯乙烯无规共聚物。聚苯乙烯嵌段共聚物可包括一个、二个、三个或以上的聚苯乙烯嵌段,以及从下列组份中选出的可作为一个或多个嵌段的物质:丁二烯、异戊二烯、丙烯腈,或者它们的任意组合。该聚苯乙烯嵌段共聚物是不饱和的、部分饱和的,或者完全饱和的(例如,该嵌段共聚物可包括一不饱和的共聚单体,聚合后,进一步地反应以除去其中的一些或者全部的双键)。苯乙烯嵌段共聚物的示范例包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物,和苯乙烯-丙烯腈嵌段共聚物(SAN)。苯乙烯聚合物与其他的包含苯乙烯的共聚物的共混物,或者苯乙烯的聚合物与其他的非晶态聚合物的共混物。例如,该填充聚合物材料的聚合物包括有从以下列举的苯乙烯共聚物中选出来的几种的共混物,即:ABS、SBS、SIS、SAN,以及聚苯乙烯均聚物与聚碳酸酯的共聚物。一优选的非晶共聚物为ABS与PC的共混物。优选的,该ABS和PC的共混物的断裂伸长率约大于30%。

[0075] 除热塑性聚合物之外,该聚合物层可使用弹性体,其有一个或两个下述的性能:在100%的伸长率的情况下,其具有一相对低的拉伸模量(例如,约小于3MPa,优选的约小于2MPa),相对较高的断裂伸长率(例如,约大于110%,优选的约大于150%)。这两种性能的测量是根据ASTM D638-08的标准测定的,其中,额定拉伸应变速率为 0.1s^{-1} 。该弹性体可改善复合材料的可成型性,增加填充聚合物材料的韧性,或者两者都有。该弹性体可为合成弹性体、天然弹性体,或者它们的组合。合适的然形体包括苯乙烯弹性体、乙烯弹性体、丁二烯弹性体、天然橡胶、聚异戊二烯、丁烷弹性体,以及丙烯腈弹性体。合适的弹性体包括嵌段共聚物、无规共聚物,和均聚物。该弹性体包括采用一种或者多种功能性基团功能化的聚合物分子,功能性基团选自下列基团:马来酸酐、羧酸、胺、乙醇,或者环氧化物。特别优选的用于橡胶增强尼龙的弹性体为功能化的EPDM,比如以马来酸酐接枝的EPDM。该弹性体为交联的(例如,在弹性体的凝胶点的交联)或者基本没有交联。在形变(如,冲压)操作,和/或焊接操作(如,电阻焊接)中,该弹性体基本不交联。该弹性体也可包括固化剂、硫化促进剂,或者其他的化学物质用来在形变操作(例如,在烘箱中,如用于烘干面板的表面涂层的烘箱)后形成交联。根据ASTM D2240标准测量,优选的该弹性体的特征是其硬度约小于87Shore A,更优选的约小于70Shore A,最优选的约小于50Shore A。

[0076] 尽管可能用到一些环氧树脂,优选的,该填充聚合物材料的聚合物基本或整体不含环氧树脂,或者其他的脆性聚合物(例如,根据ASTM D638-08标准,以约 0.1s^{-1} 额定拉伸应变速率测量,断裂伸长率约小于20%的聚合物),或者两者兼具。如果聚合物材料中含有环氧树脂或者其他的脆性聚合物,或者两者均含有,以聚合物材料的总体积计算,它们的浓度约低于20%,优选的约低于10%,更优选的约低于5%,最优选的约低于2%。

[0077] 在该填充聚合物材料中用到的聚合物的线膨胀系数较高,例如,约大于 80×10^{-6} 。

[0078] 填充物

[0079] 该填充聚合物材料(例如,该填充热塑性聚合物材料聚合物层)包括一种或多种填

充物。该填充物可为一增强填料,比如纤维,更具体的来说为金属纤维。纤维的纵横比,即沿其最长方向的尺寸与沿其垂直方向的尺寸之比(例如,长度比直径)约大于10,优选的约大于20,最优选的约大于50。至少一部分的纤维(例如,该金属纤维的纵向方向)为优先取向或者随机的分散在聚合物基体中。例如,至少一些纤维的总的纵向方向优先朝向垂直于该聚合物材料的任意层的横向方向。或者,相对于任意层的横向方向,他们可随机取向。在层的平面内,金属纤维(例如,沿纵向的金属纤维)可以在一个、两个、三个或者更多的方向上取向,或者,他们在该层的平面内随机取向。在填充聚合物材料的任意层,金属纤维可能平均分布,或者选择性地分布。图2是一个说明纤维是如何分布的例子。图2描述了多个纤维定位于多个方向上,其中一些相互缠绕,一些附着在聚合物上。

[0080] 该填充聚合物材料也可包含一种或多种其它的填充物,比如充粒子(例如,粉末、小珠、薄片、颗粒,等等)。这里,填充粒子为填充物,但不是纤维(即,它不是这样的填充物,其纵横比即沿其最长方向的尺寸与沿其垂直方向的尺寸之比约大于10)。优选的,该填充粒子的纵横比,即沿其最长方向的尺寸与沿其垂直方向的尺寸之比约小于10,更优选的约小于8,最优选的约小于5。例如,该填充聚合物材料可包含从下列粒子中选出来的填充粒子:金属粒子、碳、碳黑(例如,SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT与MT)、表面处理碳黑、硅石、活性碳酸钙、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、滑石、云母、碳酸钙、碳酸镁、粘土、硅酸钙、水滑石、硅藻土、石墨、浮石、硬质胶粉、棉绒、软木粉、硫酸钡、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、叶蜡石、皂土、硅酸铝、矾土、二氧化硅、氧化镁、氧化锆、二氧化钛、氧化铁、磷化铁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化铝、氮化硼、金刚砂、玻璃,以及它们的任意组合。可用于填充聚合物材料的填充物例子包括金属粒子、碳黑、石墨、纳米粘土,或者它们的任意组合。以填充聚合物的总体积计算,颗粒填充物的体积浓度优选的约小于10%,更优选的小于5%,最优选的小于2%。一种或多种填充物可包括纳米管状结构、层状结构、嵌入结构,或者其他的结构。

[0081] 可用于本发明的金属纤维的示范例包括由钢(例如,低碳钢、不锈钢,或者其他的类似物)铝、镁、钛、铜、包含至少40wt%的铜的合金、包含至少40wt%铁的其它合金、包含至少40wt%铝的其它合金、包含至少40wt%钛的其它合金,或者上述的任意组合形成的纤维。可用于金属层的任意金属,如随后将要描述的,也可用做该金属纤维。金属纤维中的有些或者全部为耐腐蚀性的金属或金属合金(例如,不锈钢),或者金属纤维中的有些或者全部为可以给金属层和/或其它的金属纤维提供阴极保护的金属或金属合金(例如,铝、镁,或者两者都有)。该填充聚合物材料可包括同种材料的金属纤维或形成于多种不同材料的金属纤维。例如,一些金属纤维是可提供阴极保护的金属或者金属合金。优选的,以金属纤维的总体积计算,提供阴极保护的金属纤维或金属合金纤维的浓度小于60wt%,更优选的小于20wt%,最优选的小于10wt%。也可使用不同的金属纤维的混合物。

[0082] 该填充聚合物材料可包括非金属的导电纤维,如碳纤维,由导电聚合物形成的纤维,诸如此类。如果其存在,非金属纤维与金属纤维的重量比约大于1:10,更优选的约大于1:5,最优选的约大于1:3。如果其存在,非金属纤维与金属纤维的重量比约小于10:1,更优选的约小于5:1,最优选的约小于3:1。可被焊接的填充聚合物材料也可利用非金属导电纤维代替金属纤维制备。可用的导电聚合物包括聚(乙炔)、聚(吡咯)、聚(噻吩)、聚苯胺、聚噻吩、聚(对亚苯硫醚)、聚(对苯乙烯撑)(即PPV)、聚吡咯、聚茈、聚呋唑、聚(萘)、聚氮杂茈、聚

蒽、聚萘,或者以上其中的任选物质的共混物,以上其中的任选物质的共聚物,或者以上其中的任选物质的结合。PPV及其可溶性衍生物为典型的电致发光高分子半导体。可用的噻吩的示范例包括聚(3-烷基噻吩)(如,聚(3-辛基噻吩)与聚(3-(4-辛基噻吩))、聚(3-(烷基磺酰)噻吩)、聚溴噻吩(如聚(2-溴-3-烷基噻吩)、聚(2,5-二溴噻吩),诸如此类)、聚二噻吩(比如聚(2,2'-联噻吩)),或者它们的任意组合。

[0083] 该金属纤维的重均长度, L_{avg} , 可以约大于 $0.5\mu\text{m}$, 优选的约大于 $5\mu\text{m}$, 更优选的约大于 $100\mu\text{m}$, 更优选的约大于 1mm , 更优选的约大于 2mm , 最优选的约大于 4mm 。合适的纤维的重均长度约小于 200mm , 优选的约小于 100mm , 更优选的约小于 55mm , 最优选的约小于 25mm 。也可用长度的分散性来描述该金属纤维。例如, 该金属纤维有一相对较窄的长度分散性, 即, 大于50%(甚至大于70%)的金属纤维的长度在 $0.8*L_{avg}$ 与 $1.2*L_{avg}$ 之间。该金属纤维有一相对较宽的长度分散性, 即, 少于50%(甚至少于30%)的金属纤维的长度在 $0.8*L_{avg}$ 与 $1.2*L_{avg}$ 之间。金属纤维也以重均直径为其特征。纤维的重均直径约大于 $0.01\mu\text{m}$, 优选的约大于 $0.1\mu\text{m}$, 更优选的约大于 $0.5\mu\text{m}$, 更优选的约大于 $1.0\mu\text{m}$, 更优选的约大于 $3\mu\text{m}$, 最优选的约大于 $12\mu\text{m}$ 。纤维的重均直径约小于 $300\mu\text{m}$, 优选的约大于 $100\mu\text{m}$, 更优选的约小于 $50\mu\text{m}$, 最优选的约小于 $30\mu\text{m}$ 。

[0084] 以该填充聚合物材料的总体积计算, 该金属纤维的浓度优选的约大于 $1\text{vol}\%$, 更优选的约大于 $3\text{vol}\%$, 更优选的约大于 $5\text{vol}\%$, 更优选的约大于 $7\text{vol}\%$, 更优选的约大于 $10\text{vol}\%$, 最优选的约大于 $12\text{vol}\%$ 。在该填充聚合物材料中, 该金属纤维的浓度约小于 $60\text{vol}\%$, 优选的约小于 $50\text{vol}\%$, 更优选的约小于 $35\text{vol}\%$, 更优选的约小于 $33\text{vol}\%$, 更优选的约小于 $30\text{vol}\%$ (例如, 约小于 $25\text{vol}\%$, 或者甚至约小于 $20\text{vol}\%$ 、 $10\text{vol}\%$, 或者 $5\text{vol}\%$)。例如, 以该填充聚合物材料的总体积计算, 纤维的量可为约 1% 、 2% 、 3% 、 4% 、 5% 、 6% 、 7% 、 8% 、 9% , 或者 10% , 或者在那些值的范围之间(如从约 1% 到约 6% 之间)。与粒子填充物相比, 当其时复合材料达到相同的焊接性能时, 复合材料所用的金属纤维的浓度基本更低。此外, 恰当的选择纤维与材料, 可以使得纤维浓度低的复合材料的焊接性能意外的好于纤维浓度高的复合材料, 例如, 意外的发现, 填充聚合物材料中的金属纤维的浓度为 $10\text{vol}\%$ 时, 可以使得复合材料的焊接性能高于含有更高浓度的纤维的复合材料。

[0085] 该填充聚合物材料中的热塑性聚合物的浓度可约大于 $40\text{vol}\%$, 优选的约大于 $65\text{vol}\%$, 更优选的约大于 $67\text{vol}\%$, 更优选的约大于 $70\text{vol}\%$, 最优选的约大于 $75\text{vol}\%$ (例如, 至少为约 $80\text{vol}\%$, 至少为约 $90\text{vol}\%$, 或者甚至至少为约 $95\text{vol}\%$)。

[0086] 聚合物(例如, 热塑性聚合物)和纤维(例如, 金属纤维)的体积比约大于 $2.2:1$, 优选的约大于 $2.5:1$, 最优选的约大于 $3:1$ 。聚合物(例如, 热塑性聚合物)和纤维(例如, 金属纤维)的体积比约小于 $99:1$, 优选的约小于 $33:1$, 更优选的约小于 $19:1$, 最优选的约小于 $9:1$ (例如, 约小于 $7:1$)。

[0087] 该夹层复合材料的夹心可含有气孔或者孔隙, 或者基本上没有气孔或孔隙。优选的, 以该填充聚合物材料的总体积计算, 该填充聚合物材料中的气孔和孔隙的浓度约小于 $25\text{vol}\%$, 更优选的约小于 $10\text{vol}\%$, 更优选的约小于 $5\text{vol}\%$, 最优选的约小于 $2\text{vol}\%$ (例如, 约小于 $1\text{vol}\%$)。

[0088] 以该填充聚合物材料的总体积计算, 优选的, 该纤维(例如, 该导电纤维, 如金属纤维)的浓度大于 $40\text{vol}\%$, 更优选的约大于 70% , 最优选的约大于 80% (例如, 约大于 90% , 或

者甚至大于95%)。

[0089] 以该填充聚合物材料的总体积计算,优选的,该聚合物(例如,该热塑性聚合物)与该金属纤维的总体积至少占90vol%,更优选的为95vol%,最优选的为约98vol%。

[0090] 该金属纤维为焊接性能提供一个或者几个导电性的结合,一力学性能的增强,或者通过利用可以赋予聚合物夹心层发生应变硬化的金属纤维,使得该聚合物的结构发生应变硬化。同样的,根据ASTM A370-03a的标准测量,该金属纤维的拉伸伸长(在断裂点处)优选的约大于5%,更优选的约大于30%,最优选的约大于60%。

[0091] 该金属纤维,该金属粒子,或者两者均可减小该填充聚合物材料的熔体流动速率。和未填充聚合物材料(即和填充聚合物材料的聚合物一样,但没有金属纤维以及其他的填充物)相比,优选的,该填充聚合物材料的熔体流动速率(根据ASTM D 1238的测试标准测试,如方法K)低约20%,更优选的低约40%,更优选的低约60%。

[0092] 该材料可使用纤维、金属粒子的结合。金属粒子可能是球状的、细长的,或者除纤维形状外的其他形状。每个金属粒子的大小相当于同等体积的球状粒子的直径,因此据此定义,该金属粒子的平均大小约小于2mm,优选的约小于1mm,更优选的约小于0.1mm,最优选的约小于0.07mm(例如,约小于0.04mm)。

[0093] 以总的聚合物层体积计算,分散(如,随机分散)在聚合物基体中的纤维(例如,金属纤维)或者纤维与金属粒子的组合,其体积浓度约小于30%(更优选的约小于25%,最优选的小于约20%)。如果使用了金属粒子,在聚合物材料层中的纤维与金属粒子的体积比约大于1:30,优选的大于1:1,最优选的约大于2:1。

[0094] 本发明的一方面,通过金属材料整体或者一复合材料(例如,夹层板,如根据本发明教导制作的)的碎屑研磨和/或碎片的冲压操作可以获得金属粒子、金属纤维,或者两者。研磨操作也可生产可循环的聚合物材料,这些材料可与热塑性聚合物一起熔化,来形成聚合物核心层。在这样的回收过程中,可大幅度减少成本。

[0095] 以聚合物层的总体积计算,除金属粒子与金属纤维外,碳粉末、石墨、石墨烯,或者以上任意组合,其加入的浓度优选的约小于5vol%,就可以发挥作用,例如,进一步增加其导电性。

[0096] 也可使用纳米粘土,其可以,例如,用来改善该聚合物的延展性。当其被使用的时候,以聚合物层的总体积计算,优选的,纳米粘土约小于5vol%。

[0097] 金属层

[0098] 如上所论述,可以预见该复合材料可使用一夹层结构,其中,聚合物夹心层夹在上下两层中,例如,这里的一结构可包括两层板,以及夹在两层板中并与两层板接触的的金属纤维增强聚合物夹心。该夹层结构的金属层(例如,第一金属层与第二金属层)由合适的材料(如,金属)制成,合适的材料的形式为箔或者板或者其他的层,其层向方向的厚度(例如,平均厚度)可相同或者不相同。每个金属层的厚度大体相同,或者也可有改变。每个侧面的表面金属由相同的或不同的金属以及由具有相同或者不同性质的材料制成。如果表面金属由不同厚度的金属、不同性质的材料,或者不同的金属制成,该复合材料有一可识别或者可区分开的金属表面。相对于相互的层,两金属层的组成、大小(例如,厚度、宽度、体积,或者其他,)、形状,或者其他特征可相同,也可不同。

[0099] 该金属层可包括纯的金属或者金属合金,金属合金包括至少一种约40mol%的下

列金属:Fe(铁)、Ni(镍)、Al(铝)、Cu(铜)、V(钒)、Cr(铬),或者Ti(钛)。该金属层可包含合金,其包括两种或多种选自下列组群的金属:Fe、Ni、Al、Cu、V、Ti、Cr、Mo(钼)、Mn(锰)、Mg(镁),或者W(钨)。这样的金属或者金属合金也可包括其他的金属或者非金属。例如,该金属层所用的适当的非金属也可包括C(碳),或者Si(硅),其浓度约小于10mol%。金属层所用到的材料举例如下:常规钢、高强度钢、中等强度钢、超高强度钢、不锈钢、钛、铝和它们的合金。该金属或者金属合金包含一种或多种晶相。例如,该金属合金(如使用的任何纤维)的晶相为下列之一:密堆积六方结构、面心立方、简单立方,以及体心立方。该金属层可包括铁素体钢、奥氏体钢、碳化铁,或者上述其中的任意组合。该金属层可被退火、淬火、热处理、沉淀硬化,或者其他的处理。该金属层有相对较大的粒径(例如,约大于3mm),或者相对较小粒径(如,小于3mm)。该金属层表面可有一个或多个镀层或者表面涂一层膜。示范性涂层和镀层可以包括镀锌(galvanized)、电镀锌(electroplated)、镀铬、镀镍、耐腐蚀性处理、辐射镀膜(e-coat)、镀锌(zinc coated)、涂Granocoat底漆、镀Bonazinc镀层,诸如此类。优选的,一个金属层或者两个金属层不涂覆电阻率约小于10 Ω ·cm的材料的涂层。在该聚合物层的两侧的金属层可能使用不同的金属材料,和/或将不同合金(例如,不同级的钢)的拼焊毛胚与不同厚度的金属结合形成单一的毛胚。对仅包含一个金属面板的层压材料来说,上述提到的金属被用来作为金属面板(即,作为第一金属层)。

[0100] 优选的,一个或者两个金属面板相对较厚,如此使得在制备和/或加工复合材料的过程中,金属面板表面不起皱纹、不撕破,或者形成其他缺陷。优选的,一个或者两个金属面板的厚度至少为约0.05mm,更优选的为至少约0.10mm,更优选的为至少约0.15mm,最优选的为至少约0.18mm。该板的厚度约小于3mm,优选的约小于1.5mm,更优选的为约小于1mm,最优选的约小于0.5mm。例如,该复合材料可用于需要至少一个A类或者B类表面的汽车面板,优选的,至少一个A类表面。这样的复合材料的第一表面为A等,第二表面不是A等。该A等表面可有第一金属面板,该金属面板有相对较高的厚度,可有第二金属面板,该金属面板有相对较薄的厚度(例如,比第一金属面板薄至少约20%或者至少约40%)。总体来说,第一金属层和第二金属层的厚度(如,平均厚度)比值为从约0.2到约5,优选的从约0.5到约2.0,更优选的为约0.75到约1.33,最优选的为约0.91到约1.1。

[0101] 复合材料

[0102] 该复合材料可为一多层的形式,例如,夹层结构,包括金属板与夹在金属板中的填充聚合物材料夹心。该板的总体平均厚度约小于30mm,优选的约小于10mm,更优选的约小于4mm,最优选的约小于2mm;优选的约大于0.1mm,更优选的约大于0.3mm,最优选的约大于0.7mm。该复合材料的厚度总体是均匀的,或者厚度不均匀(例如,在一个或者多个方向上,厚度发生随机的或者周期性的变化)。例如,相对于平均厚度,厚度变化的标准偏差约小于10%。相对于平均厚度,厚度变化的标准偏差优选的约小于5%,更优选的约小于2%,最优选的约小于1%。

[0103] 该填充聚合物层的厚度比该复合材料的总体厚度大约10%、20%、30%、40%,或更多。该填充聚合物层的体积比该复合材料的总体体积大约10%、20%、30%、40%,或更多。优选的,比将成为填充聚合物材料的该复合材料的总体体积大约50%。优选的,以该复合材料的总体体积计算,该填充聚合物材料的浓度约大于60%,更优选的约大于70%。以该复合材料的总体体积计算,该填充聚合物材料的浓度一般小于92vol%,然而,特别的,在相

对较厚的复合材料中(例如,厚度约大于1.5mm),更高的浓度也可被使用。

[0104] 这里,夹层结构的外层(例如,金属层)厚度比该复合材料的总体厚度的约70%要小。优选的,金属层的厚度比该复合材料的总体厚度的约50%要小,更优选的,比总体厚度的约40%要小,最优选的,比总体厚度的约30%要小。外层(例如,金属层)的总厚度比该复合材料的总体厚度的约5%要大,优选的,比总体厚度的约10%要大,更优选的,比总体厚度的约20%要大。

[0105] 优选的,该聚合物夹心层与邻接层(例如,一个或多个金属层)至少部分接触(直接或者间接的,比如通过一底漆和/或粘合层)。在与聚合物夹心层邻接的层的表面积中,优选的,接触面积至少为约30%,更优选的至少为约50%,最优选的至少为约70%。

[0106] 该复合材料可包括多个聚合物夹心层。例如,该复合材料可包括一个或多个夹心层,夹心层包括胶黏剂,其通过胶黏剂粘接到另外一不同的夹心层或者金属层上,或者两者都粘接上。

[0107] 该复合材料可有一相对较高的硬度(例如,根据ASTM D747的测试标准在20℃测试的弯曲刚度(即,表观弯曲弹性模量))密度比。例如,含有至少30vol%的夹心材料、具有厚度 t 的复合材料具有的硬度密度比大于与面板材料(例如,金属)相同的材料(例如,金属)制成的同厚度 t 的板的硬度密度比(stiffness to density ratio)。该复合材料的硬度密度比比相同厚度的面板材料(例如,金属)的板的硬度密度比高了约5%,优选的高约10%,更优选的高约14%,最优选的高约18%。

[0108] 与该填充聚合物材料邻接的层(例如,金属层)的线热膨胀系数较低。例如,金属层与该热塑性聚合物的线热膨胀系数之比为从约1:30到约1:3,更优选的为从约1:15到约1:5。尽管聚合物相与邻接材料(例如,该金属面板材料)的线热膨胀系数存在很大的差异,在极端的环境温度间(例如,在-40℃与40℃)之间循环使用,出乎意料的,该复合材料并未分层或者失效。无需用理论学说,人们相信,该金属纤维的相对较低的热膨胀系数降低了该填充聚合物材料的线热膨胀系数,以致分层减少或者被消除。

[0109] 复合材料的加工

[0110] 该复合材料采取一工艺制备:即该填充聚合物材料(例如,夹心层)被接合在至少一个邻接层(例如,金属板)上,优选的,插入两层(例如,两个金属层)之间,并且接合在一个或者两个层上。该工艺包括一个或任意组合的下列步骤:加热、冷却、变形(例如,成型,比如冲压),或者接合,使其达到最后的要求。可以预见至少一个,或者所有的邻接层(例如,金属层)可以以轧制薄板、锻造薄板、铸件、成型结构、挤出层、烧结层或者其中的任意结合的形式存在。

[0111] 该板可被加热到约90℃以上(例如约130℃以上,或者约180℃以上)。优选的,该板加热至 T_{min} 以上,其中, T_{min} 为该填充聚合物材料的玻璃化转变温度(T_g)与熔点两者的最高值。该金属板、该填充聚合物材料,或者两者可被加热至最高温度,在最高温度以上,该聚合物(例如,该热塑性聚合物)会经历显著的降解。该热塑性聚合物可被加热到一温度,优选的,低于350℃,更优选的,低于300℃。被加热的聚合物可与金属纤维即辅助的添加的填充物相混合。被加热的聚合物(例如,热塑性聚合物)可被挤出形成以板层。该板层可直接在两个金属面板之间挤出,或者在后续的步骤中将聚合物置于金属面板之间,或者以一独立的步骤将聚合物置于金属面板之间。

[0112] 该聚合物夹心层可为一均质层,或者可包括多个子层。例如,该填充聚合物材料可包括一粘合层(例如,在一个或多个表面上)。如果应用了,该粘合层或者层优选的包括金属纤维、导电填充粒子(例如,一导电填充粒子,是从下列组份中选择出来的,即:金属粒子、碳黑、石墨、磷化铁,以及它们的任意组合),或者两者都有。这样的粘合层可用来提供与金属面板,或与该聚合物核心层,或者两者的足够好的粘着性(例如,从聚合物层上剥离金属层时可观察到内部破坏)。也可以考虑一些纤维从聚合物夹心层伸出或者插入到胶黏剂中(例如,插入粘合层中)。粘合层可包括导电纤维(例如,粘合层可为一纤维填充的聚合物层,聚合物层中包括金属纤维)。该复合材料可无需任何的胶黏剂和/或粘合层。

[0113] 制造该复合材料的工艺也包括一步或多步对一个或多个金属层加热的步骤,对多层施加压力,碾制一聚合物(例如,将一热塑性聚合物或者热塑性聚合物混合物同金属纤维和选用的填充物碾制),以及对该复合材料板退火(例如,在一高于该材料中所使用的所有热塑性聚合物的熔点的温度下)。

[0114] 制备该填充聚合物材料(例如,这里的夹心复合材料的夹心层)的方法包括一步骤,即将该纤维与该聚合物(例如,热塑性聚合物)混合的步骤。将该纤维与该聚合物向混合的步骤可发生在填充聚合物材料的成型过程之前,或者在成型过程中。例如,含有纤维与至少一部分的聚合物的填充聚合物前驱体原料可通过一步骤制备,即通过挤拉成型的工艺,工艺中,将单一的纤维或者优选的多条纤维通过一液态聚合物(例如,一熔化的热塑性聚合物)挤拉成型,如此使得纤维上包覆聚合物。制备聚合物材料前驱体原料的工艺包括使用连续纤维,该原料优选的切碎为圆球、颗粒、棒,或者其他的适于加入挤出机或者其他的聚合物加工设备里的形态(一般地,每一形态的切碎料的质量约小于2g)。同样的,每个圆球、颗粒,或棒中的纤维大体在轴向方向上对齐。另外一个例子,一填充聚合物材料前驱体原料可如此制备,即在聚合物流动的温度下,将纤维与至少一部分的该聚合物在挤出机、密炼机、磨粉机,或者其他的聚合物共混设备中进行共混。另外一种方法,在制备聚合物层的过程中将该纤维与该聚合物进行混合。例如,纤维与聚合物(例如,热塑性聚合物)材料可被干混并装入以聚合物加工设备中,他们可被分别加入该聚合物加工设备中,但加入的时间与位置一样,或者他们可被加入不同的位置或者在不同的时间加入该聚合物加工设备中。填充聚合物前驱体原料的成型方法或者该聚合物层的成型方法可包括一步骤,即将纤维切碎并将它们直接加入聚合物加工设备中(这样的工艺可无需储藏切碎的纤维,或者将纤维与分散剂(例如,如粉状填料或粉末聚合物的粉末)混合的步骤。聚合物层的成型方法可为一连续过程,或者分批次的过程,优选的,该方法为连续法。

[0115] 该方法可包括提供一第三金属层的步骤(除第一和第二金属层之外)。可包括一步骤:即将第二聚合物夹心层插入到第二和第三金属层中,如此使得第二金属层插入到两个聚合物层中间。当应用时,优选的,第三金属层穿孔(例如,在第三金属层的表面上,有多个开口,覆盖至少约20%,更优选的约40%,最优选的至少约60%的表面。)

[0116] 该方法可包括一步骤:在高于 T_{min} 的温度下,将填充聚合物材料层压板同第二金属层的表面或者第二填充聚合物材料层压板结合,其中, T_{min} 为该填充聚合物材料中的聚合物的最高熔点或者最高玻璃化转变温度,如此使得接触面至少部分接合,并且形成一复合材料,复合材料中,一填充聚合物材料层插入在两个金属层之间。该方法也可包括一步骤:在第一金属层和第二金属层上施加压力,例如,通过将该复合材料加入有一预定间距的滚子

之间。施加压力的步骤优选的发生在填充聚合物材料(例如,该热塑性塑料与金属层相接触)中的至少一些聚合物处于 $T_{\min}$ 之上的时候。例如,施加压力的步骤可发生在这样的時候,即该填充聚合物材料中的至少一些聚合物处于约高于 80°C 之时,优选的约高于 120°C ,更优选的约高于 180°C ,更优选的约高于 210°C ,最优选的约高于 230°C 。该工艺也可包括一步骤,使该复合材料冷却(例如,冷却到低于 $T_{\min}$,优选的低于填充聚合物材料的熔点,优选的低于该填充聚合物材料中的聚合物的熔点,更优选的约低于 50°C 。)

[0117] 该工艺方法也包括一步骤:将一个或多个间隔物加入以分离相对的两层,并且在间隔中引入填充聚合物材料(例如,在第一和第二金属层中)。这里的结构因此也包含层中间的一个或多个间隔物的内含物。例如,一个间隔物可完全插入两个相对的层中间,或者间隔物的第一部分插入在两个相对的层中间,第二部分(其厚度大于第一部分)未插入两层之间。间隔物可为棒、珠、有一曲面的单元(例如,有一交叉部分的曲面)、故意在金属层中形成的畸变,或者以上的任意组合。

[0118] 该复合材料可以为层压板,优选的层压板等厚度。层压板厚度的变化与上面描述的板相同。制造层压板的工艺与制造板的工艺类似,除了只用一块金属板的情形。

[0119] 优选的,该复合材料的制造工艺没有一步骤,即将复合材料加热到一温度,该温度下,金属纤维烧结或者直接一起熔化(例如,冶金接合),或者加热到一温度,在该温度下,金属纤维发生相变,或者加热到一温度,在该温度下,金属纤维的内应力释放出来(例如,在复合材料的冲压步骤后),或者以上的任意组合。

[0120] 除纤维之外,或者代替纤维,制备填充聚合物夹心层的工艺方法可使用印刷技术(例如,喷墨式印刷)或者光刻技术(例如,光刻法),以使多个包括金属层的层堆积,构建一三维导电金属网络。这里,这样的一金属网络可存在于所描述的纤维浓度范围内。

[0121] 另一方法,可通过将该纤维与一个或多个单体或预聚物接合来形成该填充聚合物层,接着将一个或多个单体或预聚物聚合。该聚合过程可发生在加工设备中(例如,挤出机中),在成型机上,或者在模具中;在金属层上,在两个金属层中,或者与此类似。

[0122] 这里的教导一般考虑边缘处是开放的夹板结构。然而,该工艺可包括一步骤,即处理边缘以使复合材料的边缘密封。一个或多个复合材料的边缘可通过一机械操作(例如,复合材料的卷缩或弯曲)使其密封,通过一覆盖物(例如,一涂层、一层压板,或者一附着的覆盖物),或者通过焊接、焊锡,或者钎焊操作。

[0123] 成型工艺

[0124] 本发明的复合材料可经历一适当的成型工艺,如一材料发生塑性变形的一工艺,可包括步骤冲压(stamping)、滚轧成型、弯曲、锻造、冲孔(punching)、伸展、线卷、其他的金属加工,或者它们的任意组合。优选的成型工艺为包括对复合材料进行冲压的工艺。冲压工艺可发生在环境温度下,或者在环境温度附近。例如,复合材料的冲压温度约低于 65°C ,优选的约低于 45°C ,更优选的约低于 38°C 。该成型工艺可包括将复合材料的区域拉伸至不同的拉伸比。该发明的一方面,该复合材料被拉伸至相对较高的拉伸比,而不断裂、起皱,或者翘曲。例如,它受到一拉伸的步骤,使复合材料的至少一部分拉伸至一大于1.2的拉伸比。优选的,该复合材料可被拉伸,并且拉伸至一最大的拉伸比,约大于1.5,优选的约大于1.7,更优选的约大于2.1,最优选的约大于2.5。该拉伸比的裂缝极限可通过使用圆形深拉测试(circular cup drawing test),此方法为Weiss等人描述过(M.Weiss,M.E.Dingle,

B.F.Rolfe, and P.D.Hodgson, "The Influence of Temperature on the Forming Behavior of Metal/Polymer Laminates in Sheet Metal Forming", Journal of Engineering Materials and Technology, October 2007, Volume 129, Issue 4, pp.534-535), 在这里作为参考引入。该成型过程可包括一施加压力到与复合材料相接触的模具上的步骤(例如, 一有一硬度的模具, 硬度是根据Mohrs硬度计测量的, 其硬度大于金属纤维的硬度)。

[0125] 在一冲压工艺或者拉伸工艺中, 包括一多孔金属纤维夹心(即, 一基本没有热塑性塑料的夹心与任选的粘合层)的复合材料插入到两个金属层中间, 如Mohr所述(Dirk Moht, "On the Role of Shear Strength in Sandwich Sheet Deforming," International Journal of Solids and Structures, 42 (2005) 1491-1512), 除非纤维的浓度较高, 或者该纤维被包含至少约28vol%的金属穿孔金属板所代替, 该纤维撕裂和/或两个金属层分层。在本发明中, 通过使用一具有相对较低浓度金属纤维(例如, 以夹心层的总体积计算, 包含少约28%的金属纤维)的聚合物夹心层, Mohr观察到的失效机制(failure mechanism)意外地被克服。不通过理论说明, 人们相信, 在金属纤维浓度较低时, 该改善的变形特性与夹心层基本或者甚至完全没有孔和/或孔隙有关。这里, 在纤维撕裂和/或金属层分层之前, 该复合材料的结构发生一意外的高形变(例如, 一相对较高的拉伸比)。

[0126] 一特别优选的冲压或者拉伸工艺为一大于每分钟约一个冲程(例如, 1份)的工艺, 更优选的大于每分钟约5个冲程, 更优选的大于每分钟约25个冲程, 最优选的大于每分钟约60个冲程。该冲压工艺可包括一坯料压紧到毛坯周围的过程(即, 该复合材料的周边被冲压)。优选的, 坯料压紧力约大于 0.03kg/mm^2 , 优选的约大于 0.10kg/mm^2 , 最优选的约大于 0.18kg/mm^2 。该冲压工艺包括一个、二个, 或者更多的拉伸步骤。优选的, 该冲压工艺的第一个拉伸的极限拉伸(根据厚度上的最大减小量测量)约小于60%, 更优选的约小于50%, 最优选的约小于45%。除了拉伸该材料之外, 该冲压工艺可包括一个或多个刺穿该部件、修整该部件、折起该部件, 或者它们的任意组合的步骤, 其可能是一分离的步骤或者可能被结合起来(即, 随着拉伸步骤)。

[0127] 复合材料的特征

[0128] 根据Weiss等人(M.Weiss, M.E.Dingle, B.F.Rolfe, and P.D.Hodgson, "The Influence of Temperature on the Forming Behavior of Metal/Polymer Laminates in Sheet Metal Forming," Journal of Engineering Materials and Technology, October 2007, Volume 129, Issue 4, pp.530-537)所描述的管道弯头方法(例如, 在 23°C)测试, 该复合材料的弹性回复角度约小于10%, 优选的约小于8%, 更优选的约小于5%, 最优选的约小于2%。当使用同样的方法测试, 该复合材料的特征在于其凸缘的弹性回复角度约小于2%, 优选的约小于1.5%, 更优选的约小于1.0%。

[0129] 优选的, 该复合材料可焊接(例如, 可利用电阻焊接技术图点焊、线焊、闪焊、凸焊, 或者电阻对接焊)并且有一相对较低的电阻。因此, 这里的教导也考虑一个或多个这里教导的复合材料的焊接步骤。穿过复合材料层方向的电阻为金属层与夹心层的电阻之和。一般地, 金属层的电阻比夹心层的电阻小得多, 如此使得该复合材料的电阻可通过夹心层的电阻估计出来。该电阻(例如, 在穿过厚度的方向上的电阻, 一般相对于板的平面)可利用交流调节并通过电压降V与电流I测定出来:

[0130] 电阻 = $(V/I) (a/t)$,

[0131] 其中,a是板的面积,t是板的厚度。该复合材料的电阻(在厚度方向的电阻)、夹心层的电阻,或者两者的电阻,相对较低(例如,该复合材料、夹心层,或者两者的电阻率约小于100000 $\Omega \text{ cm}$,优选的约小于10000 $\Omega \text{ cm}$,更优选的约小于3000 $\Omega \text{ cm}$,最优选的约小于1000 $\Omega \text{ cm}$)。

[0132] 与一同等尺寸的一整块金属材料相比,本发明的该复合材料可提供一改善的热学特征。优选的,该复合材料有一相对较低的导热性(例如,该复合材料为一板,其厚度方向的导热性相对较低,一般相对板的平面)。例如,这里所述的复合材料的导热性(例如,在厚度方向的导热性)小于(优选的,与复合材料同样尺寸,并且与复合材料的金属层用同样金属的整块材料的导热性相比,至少小约10%,更优选的小约50%,最优选的小约90%)。该复合材料厚度方向的导热性(在25℃下测量)优选的约小于25W/m·°K,更优选的约小于14W/m·°K,更优选的约小于10W/m·°K,更优选的约小于5W/m·°K,最优选的约小于1W/m·°K。

[0133] 根据此处所述的复合材料,可包括一减少声音传播、减少声音的产生、减少振动,或者它们的任意组合的夹心层。优选的,和同样尺寸的整块材料相比,经过复合材料的声音传播的峰值(例如,根据SAE J 1400所测量的)、振动传播的峰值,或者两者的值均较小,更优选的小约10%,更优选的小约50%,最优选的小约90%。

[0134] 焊接的显微结构

[0135] 多种复合材料所使用的焊接连接可在复合材料中展示不同的显微结构。例如,连接的特征在于有一间隔金属(在焊接的旁侧),其中,每个板包括铁氧体和选择的碳化铁(例如,在一珠光结构中)。该焊接连接本身的特征在于,它包括铁氧体、碳化物,以及可选的奥氏体(例如,在一贝氏体结构)。沿着该材料的长度方向,碳含量从焊接连接的旁侧位置有一增量。

[0136] 根据图3A,一焊接连接30可在复合材料12(包括第一金属层14、第二金属层14',以及聚合物夹心层16)与第二金属材料36(例如,第二复合材料或者一整体的金属材料,比如一薄钢板)之间形成。该焊接连接至少有两个焊接区,包括由第一金属层14和第二金属层14'之间形成的第一个焊接区32,以及第二金属层14'和第二金属材料36形成的第二个焊接区。该焊接连接也可包括一金属富集区域38,其在复合材料的两个金属层之间,与焊接连接相邻。在一焊接操作中,金属富集区域可包括被焊接尖端挤到外面的金属。例如,金属富集区域可包括或者基本由该复合材料中的金属纤维的金属组成。不通过理论说明,人们相信,在焊接尖端下,焊接操作可首先熔化该聚合物,并且焊接压力可迫使部分或者所有的聚合物远离该焊接(例如,在该金属熔化前),在熔化该金属层之前,焊接操作可熔化部分或者全部的金属纤维,或者两者都存在。如图3A(32、40、41、42)所示,在第一金属层的金属(以及因此该硬度)的多个区域中,碳的浓度可相同或者不同,并且优选的为相同的。第一金属层中的,并在焊接区32附近的部分的显微结构,可与第一金属层中的,并远离焊接区42的部分的显微结构相同或者不同。其显微结构的不同之处可由铁的不同浓度、碳的不同浓度,以及其他金属的不同浓度引起,或者它们的任意组合(比如,由第一金属层与第二金属层、金属纤维、聚合物,或者它们的任意组合的原子的混合引起。),或者,由热处理方式的差异引起(比如,有焊接过程中的热冷循环引起)。

[0137] 根据这里的教导,在焊接区32处的显微结构(例如,同样的碳浓度、同样的晶体结

构,比如一贝氏体结构、一珠光体结构、一纯的铁氧体结构、一马氏体结构、一奥氏体结构,诸如此类,或者它们的任意组合)同第一金属层与第二金属层直接焊接在一起所产生的焊接处的显微结构是一样的。同样的,意外的发现,聚合物层,包括一热塑性塑料与金属纤维,不会影响焊接连接处的显微结构。

[0138] 该方法可包括一个或多个在焊接之后的步骤,焊接是为了处理该工件(即,该焊接结构)如此使得显微结构发生变化。例如,该工件可被退火、机械加工,或者通过一表面硬度改善的步骤来处理(例如,表面的碳化)。其中,显微结构发生变化的步骤也具有发生了相转变的特征。

[0139] 图3B描述了在焊接连接30'附近的区域的显微结构。如图3B说明的那样,在焊接区32附近的聚合物层16中沿焊接区侧向移动,金属纤维20和聚合物18的浓度有变化。例如,该焊接区可部分或者整个被一金属环38所环绕,并有一个或多个金属纤维富集区域39(例如,当聚合物熔化并且从焊接区或者在焊接区附近的区域中被挤出)。与有一相对较大的厚度变化的聚合物层的厚度相比,金属层14和14'的厚度从旁侧至远离焊接区有相对较小的变化。如图3B所述的那样,与焊接前的聚合物层的厚度相比,与焊接连接邻接的区域39处的聚合物层的厚度会减小。例如,同焊接之前的聚合物层的厚度相比,与焊接连接邻接的聚合物层的厚度会减少至少约20%,优选的减少至少约50%,更优选的减少至少约60%。

[0140] 如上述和图3B中所述的,焊接连接可以包括一金属环38,其部分环绕或整个环绕焊接连接,并且优选的与焊接连接的焊接区域32连接。该环可有任意的横截面,如三角形、矩形、梯形、圆形截面,以及类似形状。如图3B所示,该环可以有一大致为环形截面形状的横截面。不需要理论说明,可以相信该环至少部分或甚至全部由金属纤维材料(如,在焊接操作中熔化并挤出的金属纤维)构成,并且其可以为与焊接区32的任意一边上的金属不同的金属(即,与第一金属层和第二金属层不同的金属)。同样的,焊接连接包括第一金属的第一金属层与第二金属层的第二金属焊接连接,其中,第一金属与第二金属是相同的或是不同的;并且一金属环至少部分环绕该焊接区(例如,焊接区由第一和第二金属层的接触区域限定),其处于第一和第二金属层中间,并且在焊接连接上与第一、第二、或者与两个金属层相连,其中,金属环的金属与第一及第二金属不同。

[0141] 本发明的复合材料可用于多个领域,即需要这里所描述的性质中的一个或这些性质任意结合起来的应用领域,包括但不限于相对较低密度、相对较低导热性、相对较高硬度密度比,或者相对较低的声音传播的应用领域。可应用本发明的复合材料的例子可包括汽车以及其他交通相关的领域,建筑相关的领域,以及相关的应用领域。该复合材料可用于如汽车面板、卡车面板、公车面板、容器(例如,一用来装运的容器)、火车车厢面板、喷气机面板、内胎(例如,一自行车内胎)、摩托车面板、拖车面板、娱乐车面板、雪撬车面板、汽车保险杠面板、扰流板、氧化铝砂轮油井衬管、空气动力地面效应车、气流稳定器、容器、床衬垫、分水墙、房屋装置,或者座椅底板。该复合材料可用作一房屋建筑材料,如一外部饰件、遮雨板、槽、遮板、墙、铺地板的材料、厨房工作台、橱饰面、窗框、门框、仪表板、通风孔、管、厚木板、法拉姆式楼板、排架、卫生器具、洗涤槽、淋浴盆、浴盆,和围墙。示范性的一应用例子是车身面板(例如,一车辆如汽车的车身外皮)。使用的这里所述的复合材料的汽车面板包括前围侧板、后围侧板、门板、发动机盖板、车顶板,或者其他。该汽车面板可以为A级、B级,或者C级表面,优选的,A级或者B级表面,更优选的为A级表面。这里所述的复合材料也可包括

一个或多个外装饰表面或者饰面,如金属饰面、薄木片、聚合物饰面,或者其他。该外表面可有不同的纹理、颜色或者作为相对层的其他的外观。例如,一亚铁的外层可被着色,因此,其可模拟古铜色、青铜色、黄铜色、金色,或者其他的颜色。

[0142] 本发明的复合材料可用于一处理工艺,处理工艺中包括对复合材料涂层的步骤,如电涂工艺、油漆工艺、粉末涂层工艺,或者它们的任意组合,或类似工艺。如果使用了,涂层工艺可包括一个或多个对表面进行清洁或者预制表面的步骤,一个或多个对涂层进行加热或烘烤的步骤(例如,在约高于100℃的温度下,优选的约高于120℃),或者它们的任意组合。可使用任意传统的方法来进行涂层,如使用倾斜法、喷涂法,或者使用如滚涂或者刷涂的工艺。这样,优选的,该复合材料没有会污染涂层工艺所用浴的可浸出成分(例如,低分子量成分),比如一电涂工艺中所用的浴。同样的,这里的方法包括一个或多个涂层步骤,该步骤没有由于复合材料的成分造成的浴污染。

[0143] 该复合材料(例如,该复合材料形成的一冲压部件)可用于一需要将复合材料连接到一个或者多个其他的材料或部件上的装配中。例如,该复合材料可通过卡扣机械连接到另一部件上,或者通过胶黏剂、增粘剂(例如,底漆)化学连接到另一部件上,或者两者都有。其他的连接方式包括焊接、钎焊,和锡焊。可以使用这些连接方法中的一个或它们的任意结合。

[0144] 优选的,在复合材料形成一部件或者装配的过程中,复合材料未分层(例如,该金属层未从夹心层上分离)。这样,该复合材料在冲压的过程中或者在连接的操作中(例如,在一焊接操作中)不分层,或者在两者的过程中都不分层。该复合材料基本没有气孔,其中,气体会在层间积累形成高压。一个或多个层可包括一个或多个排出积累气体的孔。例如,一金属层中的很多孔可环绕在一焊接点周围,并且由于焊接,使得气体逸出。也有可能在聚合物中存在一个到多个小孔,使得当压力增大时,气体进入小孔中。当使用普通碳钢或者其它的钢纤维的时候,会出现类似的结果。

[0145] 这里所讨论的复合材料的性能可在由复合材料制作的整个部件上出现,或者只在一部分上出现。部件的特征为,在含有纤维的层相互挤压导致表面破坏,其中的纤维基本不可见(即,外表面不可见(例如,通过肉眼))。有可能的是,在任意焊接之前,金属的显微结构穿过至少一部分部件基本是连续的,如果不是穿过部件的整体,。

[0146] 有可能穿过一个部件,在预设的位置选择性的诱导性能产生差异。

[0147] 该发明的另一方面包括一后消耗物的回收、循环利用,或者本发明中使用的两部分。这里,一个设想的方法为提供一包含该复合材料结构的部件,并且对其进行将碳氢混合物从金属层中分离的步骤(例如,通过一高温加热的步骤)。碳氢混合物和/或金属材料可被再生并重复利用。

[0148] 应该指出,下列所列举的例子的组分可能会有 $\pm 20\%$ 的改变,并得出相似的结果(例如,在 $\pm 20\%$ 的范围内)。进一步的,这里所教导的其它的材料可被那些所述的以及取得相似结果的材料替代。

[0149] 实施例

[0150] 实施例1:

[0151] 该轻质复合材料的夹心材料是通过将约45g尼龙6、约72g不锈钢纤维在Brabender Plastograph密炼机中在260℃、转速约20rpm下熔融共混得到,其中,不锈钢纤维的平均直

径在约3-10 μm 之间,平均长度在约2-4mm之间。尼龙6的密度约约为1.142g/cm³,不锈钢的密度约为7.9g/cm³。在共混60分钟后,共混物从Brabender密炼机中取出。如此制备后,实施例1包括约18.8vol%的钢纤维、约81.2vol%的尼龙6,复合材料的密度约为2.411g/cm³。

[0152] 实施例2

[0153] 夹心材料的制备方法同实施例1,除了不锈钢纤维的重量约为102g,及尼龙6的重量约为40g。如此方法制备后,共混物包括约26.9vol%的钢纤维、约73.1vol%的尼龙6,复合材料的密度约为2.962g/cm³。

[0154] 实施例3

[0155] 夹心材料的制备方法同实施例1,除了不锈钢纤维的重量约为48g,及尼龙6的重量约为53.5g。如此方法制备后,共混物包括约15vol%的钢纤维、约85vol%的尼龙6,复合材料的密度约为2.157g/cm³。

[0156] 实施例4

[0157] 夹心材料的制备方法同实施例1,除了不锈钢纤维的重量约为35.4g,及尼龙6的重量约为50.6g。如此方法制备后,共混物包括约10vol%的钢纤维、约90vol%的尼龙6,复合材料的密度约为1.816g/cm³。

[0158] 对比例5

[0159] 夹心材料的制备方法同实施例1,除了没有使用不锈钢纤维,及在Brabender Plastograph密炼机中混合的尼龙6的重量约为53g。对比实施例5具有的密度约为1.142g/cm³。

[0160] 对比例6-7

[0161] 复合材料是通过将夹层板直接压模而成,夹层板包括两个钢板,每个的厚度约为0.20mm,长度约为74.2mm,宽度约为124.2mm,同时尼龙12置于两块金属板间,无金属纤维。该钢板由5号脱氧回火铝(No.5temper Aluminum killed)低碳钢制成,其符合AISA1008和ASTM A109的标准。对比例6-7的夹心层的厚度各为约0.30mm,约0.44mm,如表1所示。对比例6-7是通过使用阳模(positive mold)直接压模制成,温度约250℃,载荷约12000kg。该复合板的密度比复合板中所用的钢板的密度小约32-46wt%。对比例6-7的厚度方向的电阻率大于 $1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$,说明这些板有绝缘的特性。虽然是可冲压的,尝试将对比例6-7焊接为一个整块钢板,结果它们无法焊接在一起。这些样品的失败在于焊接点比焊接在一起的板要弱。

[0162] 实施例8-9

[0163] 实施例8和9为复合材料,其通过对比例6-7所描述的方法制备,即通过直接压模制成夹层板,除了夹心材料包括大约26.9vol%的钢纤维与约73.1vol%的尼龙12。该夹心材料中的钢纤维的平均直径为约3-10 μm ,平均长度为约2-4mm,钢纤维与尼龙12在Brabender Plastograph密炼机中一起熔融共混,共混温度为260℃。实施例8、9的夹心材料的厚度分别为约0.40mm,约0.57mm。这些样品如表2所示。复合材料的整体密度比钢密度小了约29-36wt%。使用AC电阻焊接(点焊)将这些复合材料板焊接到钢板上,钢板厚度约为0.8mm。可以使用9.7KA的电流与8个焊接周期及600psi的压力取得一较好的焊接,(即,焊接的地方比被焊接的板更强,如此使得当焊接好的面板被外力分离时,可以获得一焊接按钮)。这些条件比将两块整块的0.8mm厚度的钢板焊接起来所需要的条件低(12.9Ka,15个焊接周期,600psi的压力)。每个焊接周期约1/60秒,并且焊接工艺参数包括一周期(即,大约1/60秒),

约10个周期的持续时间(即,大约1/60秒)以及大约1秒的预压时间。

[0164] 表1

[0165]

	对比例6	对比例7
金属板1		
材料	钢	钢
厚度,mm	0.20	0.20
金属板2		
材料	钢	钢
厚度,mm	0.20	0.20
夹心材料		
厚度,mm	0.30	0.44
厚度,总的体积含量(vol%)	43%	57%
金属纤维,在夹心中的体积含量(vol%)	0%	0%
尼龙12,在夹心中的体积含量(vol%)	100%	100%
总密度,g/cm ³	5.37	4.27
重量减轻,%	32%	46%
夹心层的电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$
焊接性能	失效	失效

[0166] 实施例10-11

[0167] 实施例10和11为直接压模一夹层板而制成的,其是使用如实施例8和9中所描述的方法,除了每个金属板的厚度大约为0.30mm,并且含有厚度分别为0.39mm和约0.54mm的夹心材料的样品被制备。这些样品如表2所示,复合材料板的整体密度比钢的密度小大约25-30wt%。这些复合材料板被焊接到钢板上,钢板的厚度大约为0.8mm,焊接是使用交流电阻焊接(点焊)。效果较好的焊接是使用了约9.7KA的焊接电流以及8个焊接周期,以及约600psi的焊接压力。

[0168] 表2

[0169]

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
金属板1				
材料	钢	钢	钢	钢
厚度, mm	0.20	0.20	0.30	0.30
金属板2				
材料	钢	钢	钢	钢
厚度, mm	0.20	0.20	0.30	0.30
夹心材料				
厚度, mm	0.40	0.57	0.39	0.54
厚度, 体积百分含量(vol%)	50%	59%	39%	47%
金属纤维, 在夹心中的体积含量(vol%)	26.9%	26.9%	26.9%	26.9%
尼龙12, 在夹心中的体积含量(vol%)	73.1%	73.1%	73.1%	73.1%
总密度, g/cm ³	5.61	5.04	5.91	5.55
重量减轻, %	29%	36%	25%	30%
夹心层的电阻率, $\Omega\cdot\text{cm}$	910	480	<150	170
焊接性能	好	好	好	好

[0170] 实施例12-13

[0171] 实施例12和13为直接压模一夹层板而制成的,其是使用如对比例6-7中所描述的方法,除了夹心材料包括大约20.2vol%的钢纤维与大约79.8vol%的尼龙12。夹心材料中的钢纤维的平均直径大约为3-10 μm ,平均长度约为2-4mm,并且与尼龙12在Brabender Plastograph密炼机中共混,共混温度为260℃。实施例12和13的夹心材料的厚度大约分别为0.37mm,0.55mm。这些样品如表3所示。复合材料板的整体密度比刚的密度低约31-41wt%。复合材料板被焊接到钢板上,钢板的厚度大约为0.8mm,焊接使用交流电阻焊接(点焊)。效果较好的焊接是使用了约9.7KA的焊接电流以及8个焊接周期,以及约600psi的焊接压力。

[0172] 实施例12以及同实施例12的金属层所用的材料相同、厚度相同的一整块板的硬度和密度在穿过厚度方向上测量,它们的厚度均约为0.87mm。与整块钢板相比,实施例12有一较高的硬度密度比。

[0173] 实施例14

[0174] 如对比例6所描述的方法那样,实施例14的复合材料样品是通过直接压模夹层板来制备的,除了实施例3用于该夹心材料。这个复合材料板样品被焊接到钢板上,钢板的厚度大约为0.8mm,焊接为使用交流电阻焊接(点焊)。效果较好的焊接是使用了约9.7KA的焊

接电流以及8个焊接周期,以及约600psi的焊接压力。

[0175] 实施例15

[0176] 如对比例6所描述的方法那样,实施例15的复合材料样品是通过直接压模夹层板来制备的,除了实施例4用于该夹心材料。这个复合材料板样品被焊接到钢板上,钢板的厚度大约为0.8mm,焊接为使用交流电阻焊接(点焊)。效果较好的焊接是使用了约9.7KA的焊接电流以及8个焊接周期,以及约600psi的焊接压力。

[0177] 表3

[0178]

	实施例12	实施例13
金属板1		
材料	钢	钢
厚度,mm	0.20	0.20
金属板2		
材料	钢	钢
厚度,mm	0.20	0.20
夹心材料		
厚度,mm	0.37	0.55
厚度,体积百分含量(vol%)	48%	58%
金属纤维,在夹心中的体积含量(vol%)	20.2%	20.2%
尼龙12,在夹心中的体积含量(vol%)	79.8%	79.8%
总密度,g/cm ³	5.43	4.70

[0179]

重量减轻,%	31%	41%
夹心层的电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	740	500
焊接性能	好	好

[0180] 实施例16

[0181] 一复合材料板的尺寸约为340mm×540mm,并且其组成与实施例12相同,实施例12是通过一直接压模工艺制备的。该复合材料板被冲压,如此使得板的部分的拉伸比大约为3。冲压后,预期板不会出现裂缝与皱纹,并且其有A级的表面。进一步的,预期金属纤维没有撕裂,夹心层也没有从金属层上分离。

[0182] 实施例17-25

[0183] 实施例17-19为利用实施例1的方法将纯净的聚合物、聚合物混合物同不锈钢纤维一起制得。实施例17-19分别使用尼龙6与约0wt%、约3wt%、约10wt%的不锈钢纤维制得。实施例17的夹心材料的拉伸模量大约为3.3GPa。当加入的不锈钢纤维的浓度为约3wt%(实施例18)时,拉伸模量增加超过17%,约为3.9GPa。当加入的不锈钢纤维的浓度为约10wt%(实施例19)时,拉伸模量增加超过100%,约为7.3GPa。对实施例20、21、22来说,尼龙被共聚多酰胺替代,同时不锈钢纤维的浓度分别约为0wt%、约为3wt%、约为10wt%。实施例20的夹心材料的拉伸模量大约为700MPa。当加入的不锈钢纤维的浓度为约3wt%(实施例21)时,拉伸模量增加超过50%,约为1160MPa。当加入的不锈钢纤维的浓度为约10wt%(实施例22)

时,拉伸模量增加超过200%,约为2280MPa。对于实施例23,24,25来说,尼龙被乙烯-乙酸乙烯共聚物替代,其中含有大约19wt%的醋酸乙烯酯及大约81wt%的乙烯,不锈钢纤维的浓度分别为约0wt%、约3wt%、约10wt%。纯净的乙烯-乙酸乙烯共聚物共聚物(实施例23)的拉伸模量大约为40MPa,断裂伸长率大约为680%,强度约为36MPa。当加入的不锈钢纤维的浓度约为3wt%(实施例24)时,拉伸模量增加了100%,约为110MPa,断裂伸长率基本维持相同的数值,大约为680%,强度增加到大约47MPa。当加入的不锈钢纤维的浓度约为10wt%(实施例25)时,拉伸模量增加了400%,约为210MPa,断裂伸长率基大约为70%,强度大约3Mpa。这样,总体来说,这个和其他的实施例的特征在于,和具有相同组成,但是没有金属纤维的填充聚合物材料相比,包括金属纤维的填充聚合物材料(例如,夹心层材料)的拉伸模量优选的高至少15%,更优选的高至少50%,更优选的高100%,最优选的高至少200%。

[0184] 实施例26:

[0185] 制备了一复合材料夹层板,其包括作为面板的低碳钢以及一复合层,其中复合层包含大约20vol%的不锈钢纤维以及大约80vol%的尼龙。该复合材料通过点焊焊接到一由低碳钢制成的金属板上。焊接条件包括60周期的预压时间(每个周期大约1/60秒)、大约一个周期的焊接坡度(a slope of about 1cycle)、大约13个焊接周期的焊接时间、大约5KA的电流,以及大约10个周期的焊接持续时间。

[0186] 焊接连接被截断、抛光并被显微研究、显微硬度研究,以及X-射线能谱研究(EDS)。图3A、3B,以及3C为显微照片,显示了不同区域和/或焊接连接截面处的不同放大图。

[0187] EDS图谱以及显微硬度图(根据ASTM E 384-08的标准测试的Vickers硬度)表明,第一金属层的碳浓度没有变化(例如,在区域32、40、41,以及42之间),除了在焊接区32附近的少量的不锈钢。EDS图谱以及显微硬度研究表明了焊接区附近的金属区域38由不锈钢组成(即,金属纤维中用到的钢)。在焊接区附近的区域,第一金属层的显微结构代表性的为贝氏体,并且包括铁氧体。在其他区域,远离焊接处(例如,40所标记的地方),第一金属层有纯的铁素体晶粒。

[0188] 实施例27-34(电阻)

[0189] 实施例27-34是将表4中所述的浓度的钢纤维与一热塑性塑料置于Brabender密炼机中共混制备的。该复合材料然后是通过将夹层材料模压出来的,夹层材料的填充热塑性聚合物材料层的厚度为0.4mm,两个钢板的厚度均为0.2mm,该复合材料厚度方向的电阻率,通过AC调节测量的方法测量,其结果在表4中显示。其中,所有的含有填充热塑性聚合物材料的复合材料的电阻率相对较低,并且所有的含有未填充热塑性聚合物材料的复合材料的电阻率相对较高。

[0190] 表4

[0191]

	热塑性塑料	钢纤维 (Vol%)	电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$
实施例27	尼龙	0	$>10^{11}$
实施例28	尼龙	26.9	250
实施例29	尼龙	20	250
实施例30	尼龙	15	270
实施例31	尼龙	10	300

实施例32	尼龙	0	$>10^{11}$
实施例33	尼龙	3	400
实施例34	尼龙	3	600

[0192] 如这里所用的,除非另有说明,该教导说明一类的任何组份都可以从该类中剔除出来;和/或一Markush组的任何组份都可从该组中剔除出来。

[0193] 除非另有说明,这里所述的所有数值包括所有的下限值到上限值,增量为1个单位,假设在任何两个较低的值和较高的值中有至少2个单位增量。作为一个例子,如果阐述了,一组件的量、性质,或者一工艺过程的参数值有变化,如,温度、压力、时间以及诸如此类,例如,从1到90,优选的从20到80,更优选的从30到70,其是指中间范围的值如(例如,15到85、22到68、43到51、30到32等等)在此说明的范围内。同样的,个别中间值也在现有的技术教导内。对于小于1的数值,一个单位考虑为0.0001、0.001、0.01,或者0.1是恰当的。这些仅仅是特别指明的,并且如果将本发明的计算出来的最低值和最高值中取一些值进行任意的组合,其依然被认为是本申请的简单替换。如可以见到的那样,本文中所述的“重量比份”如果用质量百分数表达,其所述的范围是一样的。因此,本发明的说明书中,以“最终的聚合物共混物的X' 份重量”的方式表达的范围与以“最终的聚合物共混物的X”重量百分数”的方式表达的范围是一样的。

[0194] 除非另有说明,所有的范围包括两个端点值以及所有在端点值之间的值。“大约”与“近似的”的使用与该范围的两端相关。因此,“大约20到30”是指“大约20到大约30”,将至少特定的端点包含在内。

[0195] 对所有文章以及参考的公开,包括专利申请以及出版物,所有的目的均作为参考引用,术语“基本由……组成”是用来描述一组合,其包括该元素、成分、组份或者可识别的步骤,以及其他的元素成分、组份或者步骤,这些都不影响该组合的基本和创新特性。术语“包括”或“包含”的使用描述了该要素、成分、组份或者步骤的结合,这里也指,基本由该元素、成分或者步骤组合的实施例。

[0196] 多个元素、成分、组份或步骤能够由单一组合元素、成分、组份或步骤提供。可替换地,单一组合元素、成分、组份或者步骤可被分为分离的多个元素、成分、组份或者步骤。“一”或者“一个”的公开描述了一元素、成分、组份或步骤,其并不用于阻止其它的元素、成分、组份或者步骤。这里所引用的是指属于某一特定组的元素或者金属,特定组指由CRC出版公司1989年出版的元素周期表。对该组的引用是为国际理论及应用化学联合会命名体系所制定的元素周期表。

[0197] 这里所用的术语“聚合物”以及“聚合反应”是一般的概念,并且能包括“均聚物”、“共聚物”以及“均聚-共聚反应”。

[0198] 应该理解,以上为对本发明的说明而非限制。阅读以上描述后,与本发明提供的实施例相近的实例或者申请对本领域的技术人员来说是显而易见的,因此,本发明的保护范围应不仅仅限于以上的描述,但可以由从属权利要求所确定,以及同这样的权利要求等同的范围所确定。所有的文章以及参考引文的公开,包括专利申请与出版物,所有的目的均作为参考引入。本发明公开的内容中的任意方面的权利要求的省略不是放弃,也不应认为发明者不认为此内容是发明公开的一部分。

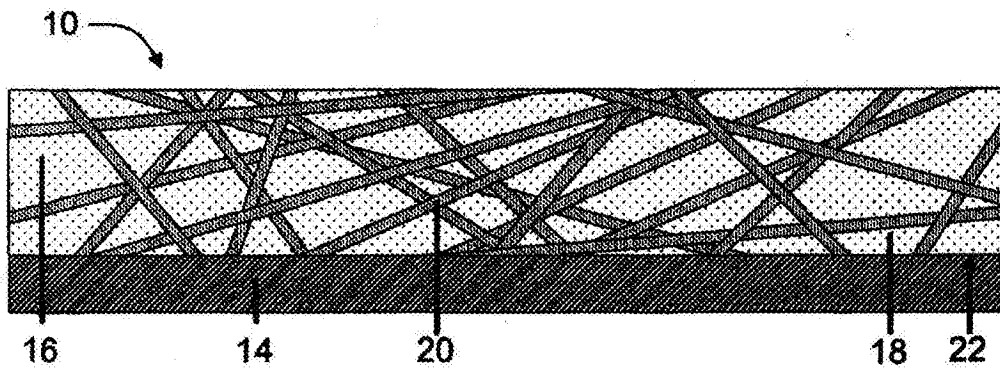


图1A

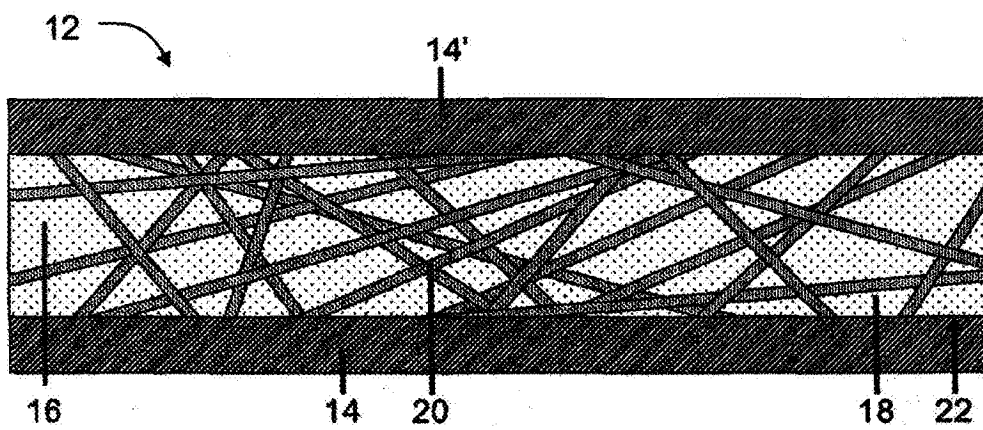


图1B

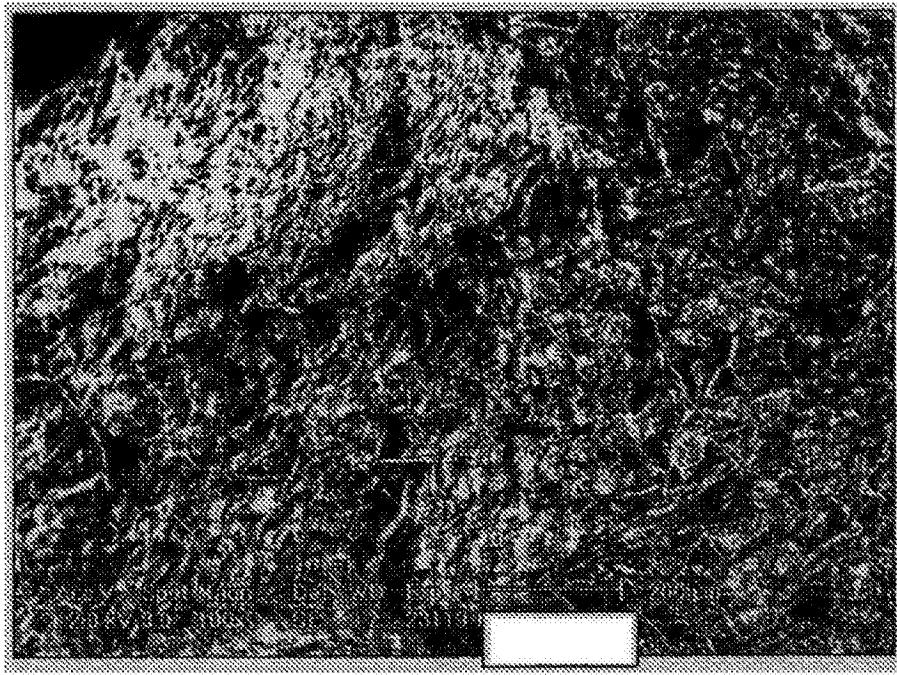


图2

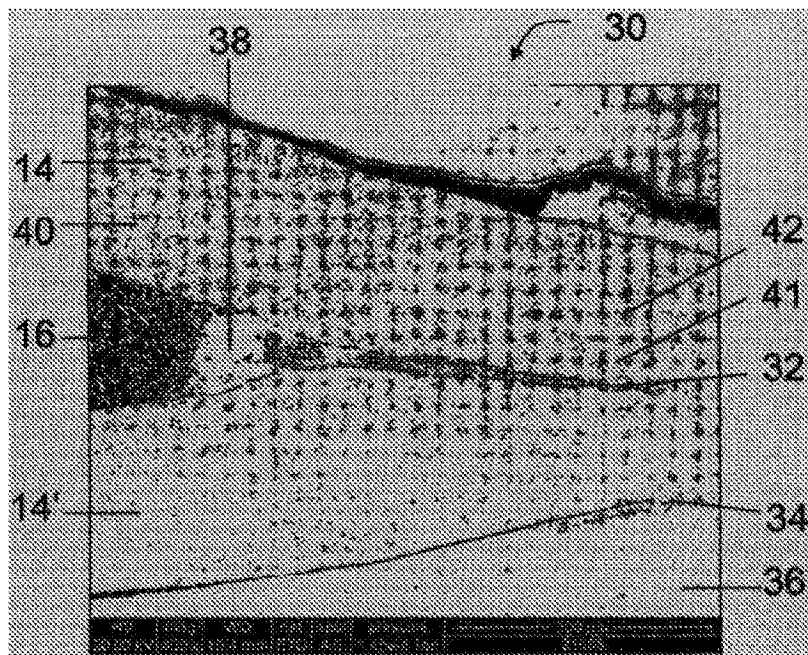


图3A

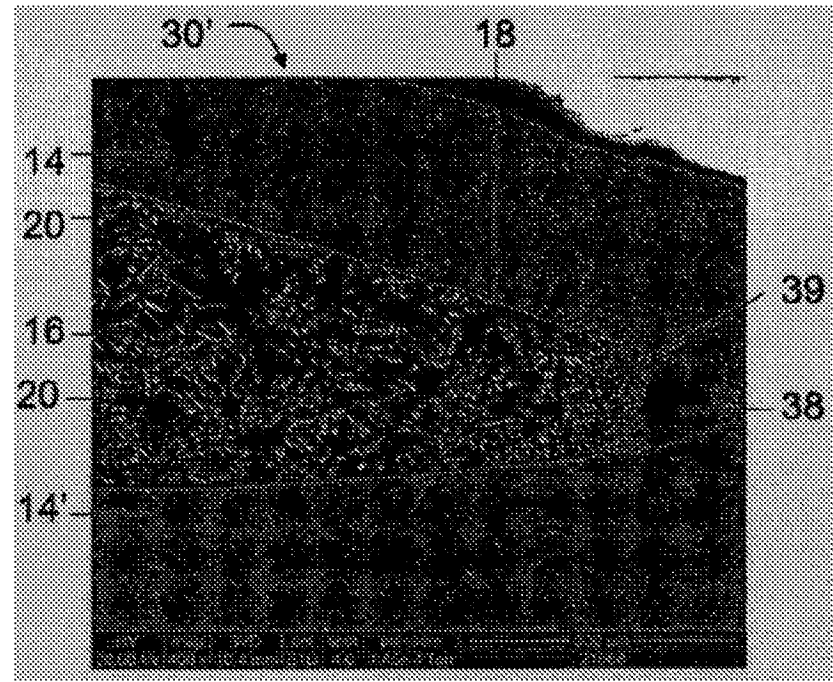


图3B

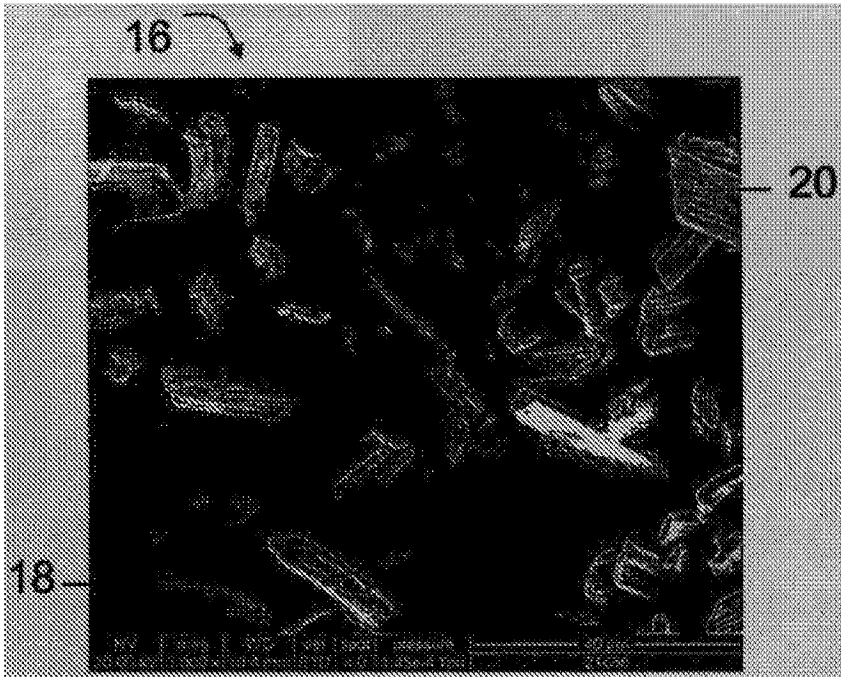


图3C