

# 片状金属粉体在颜料及电子浆料中的应用

叶红齐, 苏周, 周永华, 杨鹰

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 二维平面结构的片状金属粉体, 由于具有良好的附着力、显著的屏蔽效应、较强的反射光线的能力以及优良的导电性能, 使其在颜料及导电浆料等领域得到了广泛的应用。本文中对片状粉体结构表征方法进行阐述的同时, 对几种重要的片状金属粉体的制备、性能及应用进行了探讨。颜料用金属粉体对金属光泽要求高, 在制备过程中要求片状粉体的表面具有较高的平整度和光亮度, 而作为导电浆料用的贵金属粉体要求产品纯度高、粒子结构均匀、具有优良的导电性能, 选择适宜的制备方法尤为重要。

**关键词:** 片状金属粉体; 颜料; 电子浆料; 应用

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-5548(2004)01-0034-05

## Applicatron of Flaky Metal Powders to Pigments and Electronic Paste

YE Hong-qi, SU Zhou,

ZHOU Yong-hua, YANG Ying

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha, 410083, China)

**Abstract:** The flaky metal powders with two-dimension structure have some special properties, such as good adhesive ability, excellent hiding power, strongly light reflection and excellent conductivity, so they are widely used as pigments and electronic paste. The preparation, properties and applications of several kinds of flaky metal powders have been discussed, and characterization of flaky powders is also concerned. It can be seen that a high level of specular reflectance is much important for pigments and good conductivity is preferred for electronic paste. And those different properties depend on the preparation methods mentioned in this paper.

**Key words:** flaky powder; metal power characterization; pigment; electronic paste

随着粉体技术的不断发展,超细粉体的制备与应用技术已引起人们的高度重视,其重要性也日益显露,同时对粉体的多样化、功能化、精细化的要求也日益提高。

收到日期:2003-04-12,修回日期:2003-06-17

第一作者简介:叶红齐(1958-),男,教授,博士生导师。

粉体的形状直接影响着粉体的实际应用性能。片状金属粉体由于其特殊的二维平面结构,具有良好的附着力、显著的屏蔽效应、反射光线的能力以及优良的导电性能。因此片状金属粉在颜料、涂料以及导电浆料等领域,显示出优于其它形状粉体的性能。

片状金属粉体主要有片状铝粉、铜金粉、银粉、锌粉和铅粉等,其最明显特点是具有较大的径厚比。随着技术的进步,片状粉体的厚度达到了纳米级,而粒径为微米级,从而兼顾了纳米与微米粉体的双重功效。其表面活性适中,既能与其它活性基团有效结合,又不易团聚而便于有效分散;同时与纳米粉体相比,片状粉体易于工业化生产,已引起产业界的广泛兴趣。

### 1 片状粉体的表征方法

作为结构功能材料,片状粉体的粒度、径厚比等形貌特征直接影响着它的使用效果,因此,对它的表征也就显得格外重要。

常用的粒度测量方法主要有:显微镜法、筛分法、沉降分析和激光粒度分析法等。

显微镜法是检测粒径大小、观察粒子形貌最直观的方法。这种方法可能查清粒子的聚集情况、粉体的均匀性及表面状况。根据需要可采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、隧道扫描电镜(STM)、原子力显微镜(AFM)等进行观察。显微镜法所测的样品数量少,存在人为因素,为了提高代表性和客观性,必须进行大量的测量,才能得到比较正确的结果。由于此法能反映粉体的形貌特征,对于片状粉体的测量具有实际意义。

筛分法是一种简便的粒度测试方法,它遵循简单的极限量规原理,以颗粒能否通过筛孔的方法来测定粒径的大小。因此其所测粒径的大小取决于筛孔的孔径。常用的最小筛孔为400目(38 μm),也有500目(30 μm)。而微孔筛的筛孔下限可达5 μm。对于片状粉体,筛分法测出的是颗粒直

径,当厚度比粒径小很多时,对厚度进行表征还有一定的困难。

沉降分析是通过测定颗粒在流体介质中的沉降速度按 Stocks 公式来计算粒度的。激光粒度分析是基于光的散射或衍射来测量颗粒大小的,可保证测量精度和客观性。而对于片状粉体,这两种方法都难以直接测量出厚度,只是对于厚度均匀的粉末,才能在一定程度上反映出不同粒径分布粉体的差异。由此可知,要较好地表征片状粉体粒度,最好采用几种方法同时测量,然后进行比较,才能得到比较客观的结果。例如通过显微镜测量片状粉体的粒度的尺寸和厚度,然后与激光粒度分析或其他方法的测量结果进行比较,得出有价值的判断。

片状粉体的径厚比(粒径与厚度之比)是评价片状粉体的主要指标之一。但准确地测量径厚比是一件困难的工作,目前还没有准确而有效的方法。

径厚比的测量可利用上面所述的高倍率电镜,测出其径度与厚度后,进而求出径厚比。还可采用下面的方法进行估算<sup>[1]</sup>。

片状粉体的厚度  $\delta$  可通过液面遮盖率  $P_c$  计算得到。假设 1 g 片状粉体(其比重为  $\rho_m$ ) 在液面上以单片厚度铺展开,并尽可能消除颗粒之间的空隙,则粉片的厚度可用下式估算

$$\delta = \frac{1}{P_c \cdot \rho_m} \quad (1)$$

然后用平均直径  $D$  除方程两端,可得

$$\overline{D}/\delta = P_c \cdot \rho_m \cdot \overline{D} \quad (2)$$

(2)式即为径厚比的表达式。

上式具有明确的物理意义,即径厚比与液面遮盖率、粉体密度及其直径成正比。由于(2)式中  $D$  为平均粒径,若颗粒直径分布很宽,则径厚比的估算值与实际值偏差较大。该法要求粉体在溶液表面单层分散且消除空隙,要做到这一点需要反复实验。通过多次实验并进行相对比较,该方法对于评价片状粉末的粒度特性,还是具有较大的意义。

## 2 作为颜料的片状金属粉体

### 2.1 片状铝粉

片状铝粉是以金属铝制成的具有银白色金属光泽的粉末,是目前使用最广泛的金属颜料之一。铝粉颜料的主色调为银灰色,故在工业上俗称为

“银粉”。普通的片状铝粉的厚度为  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,粒径在  $1 \sim 200 \mu\text{m}$  之间。铝粉颜料从性能分类,主要有漂浮型铝粉和非漂浮型铝粉两大类。其中,漂浮型铝粉是同涂装面呈平行方向排列、并且只分布在涂层表面的铝粉颜料,而非漂浮型铝粉则分布于整个涂层之中。

我国目前已有 30 多家铝粉颜料生产厂,年生产能力超过了 2 万 t,而在高档产品方面,与国外产品相比还有一段距离,仍然需要进口。

片状铝粉颜料最广泛的制备方法是球磨法<sup>[2-4]</sup>,即以铝锭或铝箔为原料,先进行喷雾制粉,再经过球磨、化学处理等工艺过程,加工成细小的鳞片状粉末。初期所得铝粉粒度分布较宽,铝片表面欠平整、形状规则度较差,遮盖力较低,明度值和白度值较低,其装饰效果不理想。后来,人们对传统工艺进行了改进,特别是改善了分级技术和表面改性技术,开发出了表面平整、形状规则且近似圆形的片状铝粉<sup>[2,5,6]</sup>。

作颜料使用时,片状铝粉主要有以下特性<sup>[7]</sup>:

(1) 铝粉颜料是片状粉末,当附合在适宜的薄膜中时,会发生漂浮运动,在表面自动而定向地形成多层与表面平行且彼此重迭的叶片,各层铝片交互错开,形似“铠甲”,从而起到良好的屏蔽作用。

(2) 铝粉颜料在较大的光谱范围内对光线具有反射效应,对紫外光和红外线也有较强的反射能力,有利于保护易受光腐蚀的内层材料。粒径在  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  间的片状铝颜料对光线的反射可达  $60\% \sim 90\%$ ,而且随着表面积的增加其反射光的能力降低。

(3) 铝粉颜料具有“双色效应”。当观察含有这种金属颜料的涂层时,随着观察者角度的变化,涂层会呈现出不同的颜色与光泽。此外,铝粉颜料还具有“金属闪光效应”,即表面对光的镜面反射使人眼产生闪烁视感。

铝粉颜料具有较好的还原性,随着粒径的减小,活性进一步增强。因此,需要对其进行表面包覆的改性处理。包覆后的铝粉不仅有较好的化学稳定性,其颜料特性也得到了增强。目前,人们已成功制备出单覆层<sup>[8]</sup>、双覆层<sup>[9]</sup>、甚至多覆层<sup>[10]</sup>体系的铝颜料,这些新型的铝粉颜料大大提高了铝粉的光学效应和稳定性,拓展了其品种与应用范围。

片状铝粉颜料在油漆、瓷漆和涂料中有着广泛

的用途。铝油漆主要应用在结构金属和钢铁上,如工厂、桥梁和架塔等;这些油漆具有高反射性,因此有较长的使用寿命。铝颜料对硫化氢等工业气体以及一般烟雾有抵抗力,使它们在室内和室外油漆中有特别的用途。铝颜料也应用在特殊油漆中,例如应用在锅炉、马达和烟囱等方面,以抵抗中等高温。

金属闪光面漆作为一种装饰漆,是闪光铝粉最广泛的应用。这种面漆在不同视角会产生金属感和明暗变化的闪光效应。如在铝粉颜料市场保持领先地位的美国 Silberline 公司的 SS 系列、德国 Eckart 公司的 Stapa Metallux 系列、日本东洋铝株式会社的 MG 系列等,都是闪光铝粉产品。为了更好地实现亮度与遮盖力等性能之间的平衡,美国 Silberline 公司在上世纪 80 年代开发了牌号为 Tufflake 的银元型闪光铝粉。这种铝粉表面平滑如镜,反射率高,边缘光滑呈圆形,粒度分布窄。在此基础上,该公司又推出了 SSP 系列新一代“银元型”闪光铝粉,据介绍这种铝粉在金属闪光轿车面漆中使用,其装饰性能优异。

## 2.2 片状铜金粉

铜锌合金粉是以金属铜或铜锌合金等制成的具有金色光泽的鳞片状合金粉末,是一种高档金属颜料。因其具有金的外观,商业上俗称“铜金粉”。铜金粉色泽纯正亮丽,金属感强,分散性好,附着力强,具有青金、红金、古铜金等各种不同的色相。

铜金粉以德国的 Eckart 公司、英国 Wolstenholme 公司等的产品最具代表性,在国内有苏州钻石金属粉有限公司的钻石牌铜金粉等。目前,国内市场对铜金粉的年需求量达 8000 t 以上,年递增 20%~25%,国际市场需求量年递增为 10%~15%。我国铜金粉工业生产数量、品种和生产厂家逐年增加,基本满足了需求,但优质高档产品仍部分地依赖进口。

和铝颜料的制造方法相似,铜金粉的制造也大多采用机械加工的方法<sup>[12-14]</sup>。首先将铜或铜锌合金制成薄片或箔状物,或喷雾制成小粒,在球磨机或密闭锤磨机中,与适合的润滑剂在一起进行研磨,当物料达到所需要的细度时,转送到抛光桶中进行抛光后即得产品。

掺杂不同种类与数量的其它金属元素,会使铜金粉呈现不同的色泽。例如铜锌合金具有红光或绿

光的金色光泽,铜锡合金具有古铜色至金古铜色光泽。因此,铜金粉可以制成多种不同色调和颗粒大小的品种。此外,利用合成染料,还可以得到具有各种紫的、蓝的、青的、深红的和红色色调的着色铜金粉。

商业用铜金粉有多个品级,主要区别在于它们的色相、平均厚度、粒度分布、平均遮盖力等的不同。不同粒径的铜金粉具有不同的用途。粗颗粒状产品适用于飞金、丝网印刷油漆等行业,细颗粒铜金粉适用于凹印、胶印、凸印等行业,而超细铜金粉是制造胶印金墨的理想材料。

将铜金粉与调金油按一定比例混合可制成金墨或金漆,大量用于外包装如香烟、瓶酒、挂历和食品盒等,可使产品产生金子般的感觉,增强高贵典雅的气氛。

## 2.3 片状锌粉

锌粉颜料的粒子结构通常有粒状与鳞片状两种。鳞片状锌粉的生产通常采用机械法<sup>[11]</sup>,如捣碎制粉法、湿式球磨法和振动球磨法等。其中,湿式球磨法是将锌粒、研磨媒质(钢球)及助剂加入球磨机中;将颗粒状金属粉碎,挤压成鳞片状。像铝、铜、锌这样硬度较低的金属,采用上述方法,操作效果较好,产品合格率较高。采用湿式球磨法在进行金属粉碎和使之扁平化时,球磨机转速、不同研磨媒质(不同直径钢球配比)和助剂的性质对产品的质量和性能有较大的影响。

片状锌粉主要应用于配制各种水溶性无机盐涂料、有机防腐涂料以及富锌底漆。片状锌粉在涂料中的成膜性好,层状结构具有一定的立体感,在涂膜的柔韧性、再涂性能方面具有优势,且施工时不易起泡。用其配制的防腐涂料,锌片粉末成片状排列,耗锌量小,涂层致密,腐蚀路线延长,根据其工艺特性,可处理超大、超长和带有内螺纹等异形复杂管件、接插件等。而且可使涂件表面涂层均匀、美观,并可涂漆上色、焊接。一定程度上可取代了传统电镀、热镀,在处理工艺中不产生废气和废水污染。

富锌底漆具有优异的防腐性能,它是由大量的微细锌粉与少量的成膜基料组成。它的防腐机理是:在腐蚀的前期,通过锌粉的溶解牺牲对钢铁起阴极保护作用;在后期,随着锌粉的腐蚀在锌粉颗粒中间沉积了许多腐蚀产物氧化锌,这些致密而微

碱性腐蚀产物不导电,添塞了颜料层,阻挡腐蚀因子的透过,即后阶段是由屏蔽作用而起防腐效果的。因此片状锌粉对防腐性能的贡献高出球状锌粉数倍之多。目前常用的富锌底漆有3种:水玻璃无机富锌底漆、醇溶型无机富锌底漆和有机富锌底漆。

锌粉化学稳定性差,在潮湿或酸性、碱性的环境下能被氧化,故产品要保持干燥、密封,防止与酸、碱性物质接触。而且,锌粉与酸性食物接触时,能生成具有毒性的锌盐,故不能用于食品设备的涂装。

#### 2.4 片状铅粉

铅粉也是最早的人造颜料之一,它也可制成片状,作为颜料使用。片状铅粉的制备是在钢球磨机中用铅粉和作为润滑剂的硬酯酸一起研磨成片状物,同时加足够的矿油,使成为糊状,然后进行后处理,从而得到片状的铅粉<sup>[15]</sup>。

因为细粉的铅容易氧化,所以在各制造阶段中需要特别小心,同时在铅和硬酯酸润滑剂薄膜间似乎有反应作用。商业上片状铅颜料是作为粉状和作为糊状含有90%金属铅、9%矿物油和1%硬酯酸出售。当和适当的清漆一起使用时,铅糊状颜料还具有漂浮的性质。

铅具有一定的化学惰性,对硫酸、磷酸、氢氟酸及铬酸有抗腐蚀性,因此在大气、海水和淡水中能稳定存在,适合作为防腐涂层,也可以和锌黄、氧化铁等一起使用,可作易受腐蚀的铁金属表面的底漆。

### 3 作为导电浆料用的片状银粉

贵金属粉末及其组成浆料在微电子工业中具有广泛的应用。其中,银粉及浆料扮演着重要的角色。作为电子工业关键材料的银粉,人们对它也有着特殊的要求,如纯度要高,分散性好,同时对其形状也有着特殊的要求。与纳米银粉相比,片状银粉比表面能低,性质稳定,氧化趋势较低,颗粒间的接触是面或线,电阻相对较小,有较好的导电性。因此,银粉的片状化成为它的一个重要发展方向。

像其它片状金属一样,银粉也可用机械球磨法制备<sup>[16,17]</sup>。利用机械球磨法制备片状银粉,一般首先要获得超细银粉。然后在惰性气体介质中通过搅拌研磨超细银粉的方式,借助分散剂作用,得到片状银粉。通过这种技术制取的片状银粉分散性好,扁平度高,而且易于产业化。但其纯度不高,形状、大

小也不均匀,影响使用效果。

作为贵金属粉末,片状银粉也有其独特的制备工艺,如化学还原法、涂层法和熔体喷雾法等。

化学还原法获得的银粉其优越性在于银粉不会因机械加工而进一步污染,产品纯度高,粒子结构均匀。国外曾报道了直接利用化学沉积一步获得片状银粉的方法。早期曾制得2~20 $\mu\text{m}$ ,厚度小于30nm的薄片状晶体;后又获得了厚度小于0.2 $\mu\text{m}$ 的片状银粉<sup>[18]</sup>。我国中科院过程工程研究所<sup>[19]</sup>也用化学还原法,以双氧水为还原剂制备出了粒径为30~50 $\mu\text{m}$ 、厚0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 的具有六方片状结构的银粉。由于这种方法所用的试剂往往比较昂贵,有的还具有毒性<sup>[18,20]</sup>,因此还需要进一步改进。

采用蒸发镀膜然后剥离而制备片状银粉的方法,所得的银粉直径大于25 $\mu\text{m}$ 、厚度小于0.1 $\mu\text{m}$ ,该法对加工设备的要求较高。

目前,通常所用的方法一般是先用还原的方法制得树枝状或球状银粉<sup>[21]</sup>,然后经过长时间球磨使之成为片状。利用这类方法粉碎成片的银粉,粒子形状结构不均匀,球磨易使银粉受到污染;而且长期的机械力作用下,会导致银粉的硬化,造成性质的改变。

片状银粉是电子元件的重要材料之一。它是优良的导电材料,可以制成多种不同用途的厚膜电子浆料及导电涂料,分别用在独石电容器、滤波器、碳膜电位器、圆形(或片形)钽电容器、薄膜开关、半导体芯片粘结等电子元件。而且,光亮片状银粉也是新型表面贴装元件电极浆料专用原材料,是各种片式元器件端电极专用电子浆料的重要组成部分。

近年来,超细银粉、电子银浆系列产品需求量逐年增大。随着我国电子工业的发展,银粉体材料将逐渐替代其它贵金属粉体材料,市场潜力越来越大。片状粉体是无机粉体材料功能化、精细化的一个重要发展方向。随着科学技术和分析测试手段的不断进步,在更高层次上开展对片状金属颜料粉体性质的深入研究,并根据片状金属粉体的基本性质,开展相应的物理、化学、材料等方面的应用研究也就显得日益重要。开展片状金属粉体的研究,对于传统产品提档升级以及新技术与新材料的开发,都具有重要的意义。

(下转第43页)

- Materials, 2001, 3: 613 - 623.
- [9] 郭玉忠, 王剑华. 掺杂 SnO<sub>2</sub> 透明导电薄膜电学及光学性能研究[J]. 无机材料学报, 2001, 17(1): 131 - 138.
- [10] 李青山, 张金朝. 沉淀条件对纳米级 Sb/SnO<sub>2</sub> 粒度和电性能的影响[J]. 应用化学, 2002, 19(2): 163 - 168.
- [11] 刘杏芹, 朱海宁. Sb<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体系电学性能与导电机制研究[J]. 无机化学学报, 1996, 12(12): 130 - 135.
- [12] 范志新. ITO 薄膜载流子浓度的理论上限[J]. 现代显示, 2000, (3): 18 - 22.
- [13] 马荣骏, 邱电云. 湿法制备纳米级固体粉末材料的进展[J]. 湿法冶金, 2001, 20(6): 1 - 8.
- [14] Coleman JP, Freeman JJ. Electrochromism of nanoparticulate - doped metal oxides: optical and material properties[J]. Displays, 1999, 20: 145 - 154.
- [15] Bisht H, Eun HT, Aegerter M A. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 109 - 111.
- [16] Rajpure K Y, Kusumade M N. Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 184 - 188.
- [17] Shanthi S, Subramanian C. Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 197: 858 - 864.
- [18] Sun K, Liu J, Browning N D. Correlated atomic resolution microscopy and spectroscopy studies of Sn (Sb) O<sub>2</sub> nanophase catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205: 266 - 277.
- [19] Rajpure K Y, Kusumade M N. Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 184 - 188.
- [20] Marcel C, Hegde M S. Electrochromic properties of antimony tin oxide [ATO] thin films synthesized by pulsed laser deposition[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 2097 - 2104.
- [21] 张建荣, 顾达. 湿化学法制备纳米 ATO 导电粉[J]. 功能材料, 2002, 33(3): 122 - 126.
- [22] Thangaraju B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO thin films from SnCl precursor[J]. Thin Solid Films, 2002, 402: 71 - 78.
- [23] Aegerter MA, AL - dahout N. Wet - chemical processing of transparent and antiglare conducting ITO coating on plastic substrates[J]. Journal of Sol - Gel Science and Technology, 2003, 27: 81 - 89.
- [24] 郭瑞松, 徐明覆, 徐新华. 防止 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末团聚新工艺[J]. 硅酸盐通报, 1988, 7(6): 39 - 43.
- [25] Dole S L, Scheiclecker R W, Shiers L E, et al. Technique for preparing highly - sinterable oxide powders[J]. Mater Sci and Eng, 1978, 32(2): 277 - 281.
- [26] Righerink M D. Advances in technology of the cryochemical process[J]. Am Ceram Soc Bull, 1972, 51(2): 158 - 161.
- [27] 刘世友. 铜锡氧化物薄膜的生产现状与应用[J]. 材料科学与工程, 2000, 17(6): 98 - 102.

(上接第 37 页)

#### 参考文献:

- [1] 赵麦群. 片状金属颜料径厚比和包覆膜厚度的估算[J]. 粉末冶金技术, 1996, 14(2): 88 - 91.
- [2] Minami Katsuhiko, Okuma Takashi. Aluminum flake pigment, coating composition containing the same and coating film[P]. 日本专利: 11152423, 1999 - 06 - 08.
- [3] Hong S H, Lee D W, Kim B K. Manufacturing of aluminum flake powder from foil scrap by dry ball milling process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 100: 105 - 109.
- [4] Hong S H, Kim B K. Fabrication of aluminum flake powder from foil scrap by a wet ball milling process[J]. Materials Letters, 2001, 51: 139 - 143.
- [5] James T C, Frank A B. Highly reflective aluminum flake[P]. 美国专利: 3776473, 1973 - 12 - 04.
- [6] Frank A B, Frank T C, Highly reflective aluminum flake[P]. 美国专利: 3901688, 1975 - 08 - 26.
- [7] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [8] Kiehl A, Greiwe K. Encapsulated aluminum pigments[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37: 179 - 183.
- [9] Adel Joerg, Mronga Norbert. Goniochromatic luster pigments with sili con - containing coating[P]. 美国专利: 5763086, 1998 - 06 - 09.
- [10] Mronga Norbert, Schmid Raimund. Multiply coated metallic luster pigments[P]. 美国专利: 5624486, 1997 - 04 - 29.
- [11] Nakazato Michiaki, Inoue Tadayoshi. Metallic pigment, production of metallic pigment, assistant for production of metallic pigment, water-based coating material containing metal[P]. 日本专利: 11323181, 1999 - 11 - 26.
- [12] Sekiguchi Makoto, Morita Masahisa, Mito Kentaro. Flake copper powder and its production[P]. 日本专利: 11264001, 1999 - 09 - 28.
- [13] Kajita Osamu, Nishida Motonori. Manufacture of flake - form copper alloy powder for electroconductive paste[P]. 日本专利 11273454, 1999 - 10 - 08.
- [14] Yoshitake Masayoshi, Ito Nobuyuki, Morikawa Kazumasa. Method for manufacturing fine flake-like metal powder, and the powder[P]. 日本专利: 2002309305, 2002 - 10 - 23.
- [15] Ikeno Teruo. Manufacture of flaky lead powder[P]. 日本专利: 62013504, 1987 - 01 - 22.
- [16] Tyrant L W. Flake silver powders with chemisorbed monolayer of dispersant[P]. 美国专利: 4273583, 1981 - 06 - 16.
- [17] Tyrant L W. Process of making flake silver powders with chemisorbed monolayer of dispersant[P]. 美国专利: 4331714, 1982 - 05 - 25.
- [18] Ehrreich J E. Noble metal flake powder composition and process[P]. 世界专利: 8302244, 1983 - 07 - 07.
- [19] 梁焕珍, 金东镇. 化学还原法制备六方片状银粉[P]. 中国专利: 1401452A, 2001 - 08 - 17.
- [20] 柴立元, 钟海云, 吴辉云. 导电浆料用银粉的研究[J]. 贵金属, 1993, 14(3): 36 - 41.
- [21] 常占河, 李德俊, 庞丹. 光亮银粉的研制[J]. 沈阳黄金学院学报, 1996, 15(2): 164 - 168.