

Juzi Li

Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan)

Dr. Juzi Li is an associate professor in Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan). He holds an M.S. in Gemology from that University as well as a Ph.D. in Gemology (with a concentration in precious metals) from China University of Geosciences (Beijing). He also was a visiting scholar in The University of Alabama from January, 2014 to November, 2015. He is the author of 16 papers and two books, has hosted seven scientific projects regarding jewelry, and founded the Juzi Jewelry Company.

L'oro è un metallo antico, può essere ampiamente utilizzato nel settore dell'elettronica, dell'odontoiatria e dei gioielli. È risaputo che l'oro puro presenta una buona duttilità e una durezza vickers molto bassa. Queste proprietà meccaniche dell'oro puro causano una facile deformazione, graffi, abrasioni e così via quando si utilizza l'oro puro. Di conseguenza, è necessario affinare l'oro puro con la microlega per evitare i suoi ovvi punti di debolezza e mantenere le sue eccellenti proprietà come il colore giallo, la buona conduttività termica, la stabilità chimica.

Il nostro gruppo ha scelto Zr, Ce e Si come elementi microleganti, che non sono più di 1.0wt%, per affinare l'oro puro. Le analisi hanno dimostrato che Zr, Ce e Si possono affinare l'oro puro in maniera significativa allo stato grezzo di colata non deformato da 30HV a 69HV e allo stato lavorato a 121HV. In questa presentazione, condividiamo l'analisi per dimostrare come Zr, Ce e Si modificano l'oro puro in termini di struttura, caratteristiche termiche, proprietà meccaniche e quali sono le distribuzioni delle diverse fasi e dei diversi elementi. Presentiamo anche come i nuovi materiali dell'oro possono essere usati nell'industria dei gioielli.

“Indurire l’oro puro in maniera significativa aggiungendo meno dell’1% di Zr, Ce e Si”

Juzi Li

Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan)

1.INTRODUZIONE

L’oro, in quanto metallo antico, è stato utilizzato per oltre 8000 anni dall’uomo. In parte, l’oro è un simbolo di civiltà. L’oro presenta un bellissimo colore giallo che lo rende pieno di fascino e alto valore estetico. L’oro ha anche una buona conduttività elettrica, una buona conduttività termica, stabilità chimica e una buona saldabilità [1]. Queste speciali caratteristiche lo rendono ampiamente usato nel settore dell’elettronica [2-3], dei semiconduttori [4], dei gioielli [5], della protezione dei materiali [6], dell’odontoiatria [7] e così via.

Come sappiamo, l’oro puro ha una robustezza Vickers (30), un carico di snervamento e una robustezza di Moh (2.5) bassi; queste proprietà meccaniche imitano la sua applicazione in settori specifici e rendono i prodotti di oro puro facilmente soggetti a deformazione, graffi e usura [8]. La microlega è il metodo di base per conservare le buone proprietà ed evitare i punti deboli dell’oro [9].

In realtà, le microleghe a base di oro hanno un’importanza notevole in molti campi applicativi. Nel settore dell’elettronica, la microlega di oro con lo 0.1wt% di aggiunta di rame non solo può incrementare la forza del filo di oro ma anche rendere più forte il legame con la matrice di alluminio[10]. In odontoiatria, la microlega di oro ottenuta aggiungendo indio 0.2wt.% e zinco 0.1wt.% all’oro puro presenta un colore caldo e un bell’effetto di riempimento [11]. Nel settore dei gioielli, i gioiellieri e i designer di gioielli attribuiscono una certa importanza alla robustezza dell’oro poiché l’oro con un’elevata robustezza è sinonimo di lavori precisi e bassi costi. Per le scelte degli elementi per affinare l’oro puro, numerosi sono i suggerimenti che sono già stati presentati [12-16]. Tra questi, Si e Ce sono considerati come efficaci nel processo di affinazione dell’oro puro, che si sono rivelati capaci di produrre ottimi risultati[17]. Zr è anche un buon candidato per affinare l’oro [18]. Non si è discusso di Zr, Si e Ce, nel complesso meno dell’1 wt% come additivi per affinare l’oro puro. Il nostro gruppo ha realizzato una microlega di Au-Zr-Si-Ce e ci siamo impegnati per scoprire come queste aggiunte influenzano le microstrutture e le proprietà meccaniche dell’oro puro.

2.PROCEDIMENTI SPERIMENTALI

Prima della fusione, è stato preparato il componente di ogni elemento, il contenuto di oro è superiore al 99.99.wt%, Zr, Si, Ce sono tutti altamente puri. L’oro è stato legato con Zr, Si, Ce in un fonditore a media frequenza (MFM) in una colata e crogiuolo Al 2 O 3 in un’atmosfera inerte argon. Per poter controllare se la lega funziona, è stata condotta un’analisi chimica della lega fusa ricorrendo alla spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e ICP-AES rispettivamente. Per valutare le proprietà meccaniche della microlega Au-Zr-Si-Ce, sono state condotte delle prove di durezza Vickers con un tester per la durezza di alta qualità in una condizione di carico di 100-g e tempo di mantenimento pari a 10 s. Sono stati preparati dei campioni per l’analisi microstrutturale usando un microscopio ottico (OM) e un microscopio elettronico a scansione Nov.400 Nano (SEM) con uno spettrometro a raggi X a dispersione di energia (EDS) per l’analisi degli elementi. Le proprietà meccaniche della microlega sono strettamente correlate alla specie e distribuzione delle fasi interne. I campioni sono stati fresati con fascio di ioni concentrato (FIB) ed è stato usato un microscopio elettronico a trasmissione (TEM) per un’analisi più approfondita. È stata applicata anche un’analisi termica differenziale alla microlega usando un analizzatore congiunto STA449C-QMS403C., Il tasso di raffreddamento TG-MG riscaldante è stato di 10/min. e la temperatura massima selezionata è stata di 1100. Dei test con il microscopio riscaldante sono stati condotti con un microscopio confocale a scansione laser (CLS) (modello Lasertec 1LM21SVF17SP). Il tasso di riscaldamento e raffreddamento è stato impostato a 1°C/s. Le caratteristiche termiche della microlega, quindi, possono essere rivelate statisticamente e dinamicamente.

3.RISULTATI

3.1 ANALISI CHIMICA

A volte, a causa della differenza nella tensione di vapore degli elementi, la composizione chimica di ogni elemento potrebbe avere ovviamente dei cambiamenti prima e dopo la fusione, con la conseguente rottura della microlega. Per assicurarsi che la composizione chimica soddisfi i nostri requisiti e, allo stesso tempo, presenti componenti oggettivi di ciascun elemento, usiamo l’ICP-MS e ICP-AES per condurre l’analisi chimica. I risultati della composizione iniziale, la composizione di prova e la composizione rivista sono illustrati nella Tabella 1. Poiché i risultati delle prove sono diversi a seconda che la microlega sia testata con ICP-MS e ICP-AES rispettivamente, abbiamo rettificato i risultati delle prove per avere una composizione razionale. La base

della rettifica alla composizione è rappresentata dal fatto che i risultati testati sono simili alla composizione chimica iniziale. I risultati delle prove indicano che la lega ha funzionato.

Tabella 1 Composizione iniziale, Confronto di elementi e concentrazioni tramite AES e ICP-MS, rispettivamente, e composizione rivista

ELEMENTO	WT. % COMPOSIZIONE INIZIALE	WT. % CON AES	WT. % CON ICP-MS	WT. % COMPOSIZIONE RIVISTA
AU	99.05	99.091	99.2828	99.0836
ZR	0.78	0.75	0.63	0.75
CE	0.06	0.063	0.072	0.063
SI	0.10	0.096	0.0078	0.096
ALTRI			0.0074	0.0074

3.2 PROVA DELLA DUREZZA VICKERS

Come è noto, la purezza Vickers dell'oro puro è di circa 30HV. Ma la durezza Vickers della microlega di Au-Zr-Si-Ce è di 69HV. I risultati mostrano che l'aggiunta di Zr, Si e Ce (<1 wt.% complessivamente) può incrementare in maniera significativa la robustezza dell'oro. Inoltre, è stata applicata una deformazione a tre campioni; i tassi di deformazione sono Strizione (RA) 40%, 60%, 70%, rispettivamente, quando la percentuale di deformazione ha raggiunto un valore di RA70% sono state osservate delle cricche. La robustezza Vickers è illustrata nella Tabella 2. Possiamo vedere dai risultati che la deformazione può incrementare ulteriormente la robustezza Vickers del campione. Il picco di robustezza 121HV è stato raggiunto quando il campione è stato deformato a RA60%.

Tabella 2 Strizione (RA) e valori HV corrispondenti della microlega di Au-Zr-Ce-Si

SPESSORE INIZIALE E VALORE HV	RA 40% E VALORE HV	RA 60% E VALORE HV	RA 70% E VALORE HV
1.2 MM	0.72 mm	0.48 mm	0.36 mm
69HV	113HV	121HV	94HV

3.3 CARATTERISTICHE DELLA MICROSTRUTTURA

3.3.1 CARATTERISTICHE METALLOGRAFICHE

Dopo aver completato l'attacco con acqua regia, il campione è stato sottoposto a una prova di microscopia ottica (OM). Sotto l'OM, possiamo vedere che i cristalli sono equiassici, la grossezza media del grano è di 20µm(Fig.1(a)). Rispetto alla microlega Au-Ce-Si con una grossezza del grano media di circa 150 µm(Fig.1(b)) la grana del cristallo del nostro campione è ben affinata, il che indica che Zr ha un ulteriore effetto sull'affinazione del grano.

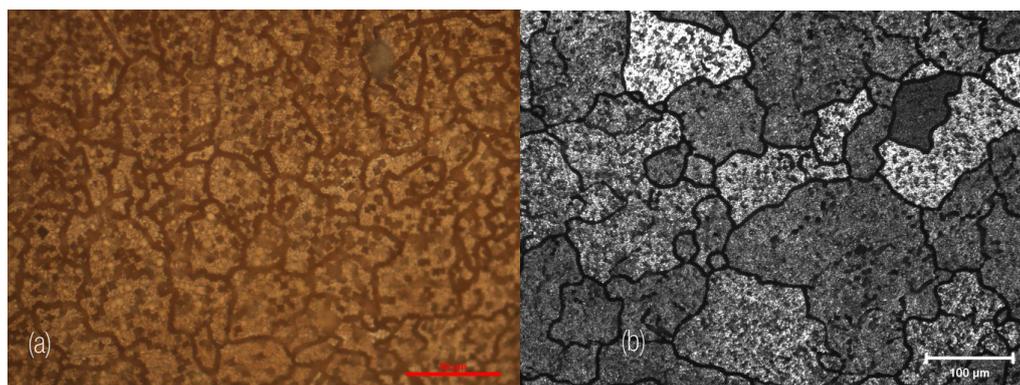


Figura 1. Immagine al microscopio ottico della microlega Au-Zr-Ce-Si dopo l'attacco(a) e della microlega Au-Ce-Si dopo l'attacco

3.3.2 TEST SEM

Per rivelare ulteriormente la distribuzione degli elementi nel campione, si è ricorso al SEM per realizzare i test. Dalla Figura 2, possiamo vedere la segregazione della composizione chimica all'orlo dei grani e negli spazi tra i grani. Alcuni componenti sono stati analizzati con l'EDS della Tabella 3. Au, Si e Ce possono essere tutti rilevati, tranne Zr, per evitare problemi alla macchina abbiamo condotto un'analisi con EDS in altri due centri analitici, non c'era ancora Zr da rilevare. Poiché abbiamo eseguito la tempra velocemente, deduciamo che la distribuzione di Zr sia uniforme nel campione. Dai risultati delle prove presentati nella Fig.2 (a-b) il contenuto di Si è pari a 0.26 wt.% e 0.24 wt.% nell'area luminosa mentre il contenuto di Si è pari a 2.52 wt.%, 2.78 wt.% e 3.11 wt.% indicati nella Fig.2 (c-e) nell'area oscura, il contenuto di Si nell'area luminosa è notevolmente più basso rispetto a quello dell'area oscura; il contenuto di Ce nell'area luminosa è di 0.03wt.% e 0.31wt.% come illustrato nella Fig. 2(a-b) mentre il contenuto di Ce nell'area oscura è di 0.02 wt.%, 0.10 wt.% e 3.18 wt.% (Fig.2 (c-e)).

In media, la composizione Ce nell'area luminosa è anche inferiore rispetto a quella nell'area oscura. Per scoprire ulteriormente le microstrutture della microlega di Au-Zr-Si-Ce con il SEM e come le microstrutture cambiano dopo la Strizione (RA), abbiamo scelto Fig. 2(f) pre-RA e Fig. 2(g) post-RA 60% per procedere a un confronto. Possiamo vedere dalla Fig. 2(g) che ogni grano è allungato in una certa direzione e che i grani tendono a essere paralleli tra loro come gli orli allungati dei grani. Possiamo osservare che non solo i grani, ma anche gli orli dei grani non presentano cricche, il che indica che la microlega di Au-Zr-Si-Ce può conservare la propria duttilità quando la Strizione (RA) raggiunge il 60%. D'altro canto, la deformazione aumenta la densità di dislocazione della microlega, quindi, comporta un miglioramento della durezza della microlega.

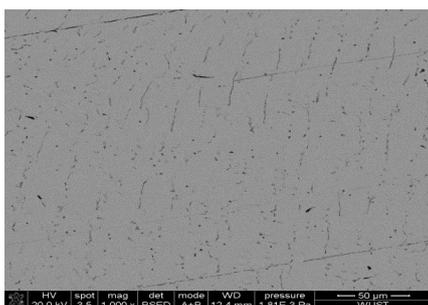
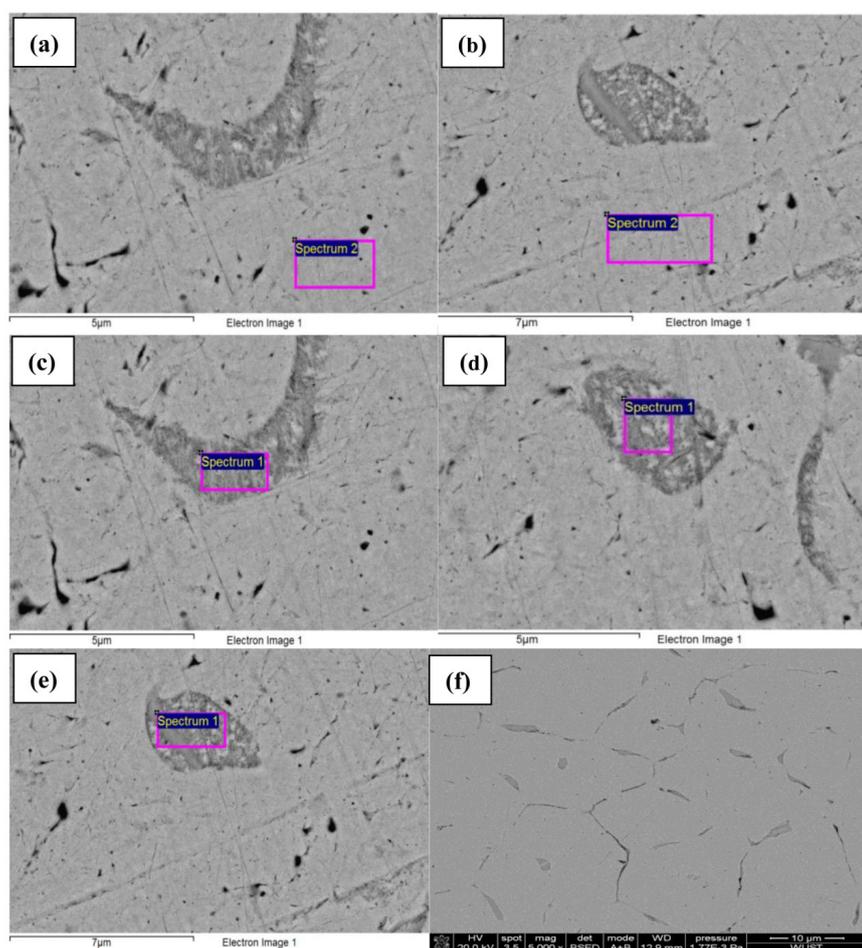


Figura 2(a-g). Immagini al SEM della microlega di Au-Zr-Ce-Si Tabella 3 Analisi chimica all'EDS durante la fase luminosa e la fase oscura della Fig. 2(a-e)

Elementi	Area luminosa in Fig.2(a)	Area luminosa in Fig.2(b)	Area oscura in Fig.2(c)	Area oscura in Fig.2(d)	Area oscura in Fig.2(e)
Si K	0.26 (wt %)	0.24 (wt %)	2.52 (wt %)	2.78 (wt %)	3.11 (wt %)
Ce L	0.03 (wt %)	0.31 (wt %)	0.02 (wt %)	0.10 (wt %)	3.18 (wt %)
Au M	99.71 (wt %)	99.45 (wt %)	97.46 (wt %)	97.12 (wt %)	93.71 (wt %)
totale	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

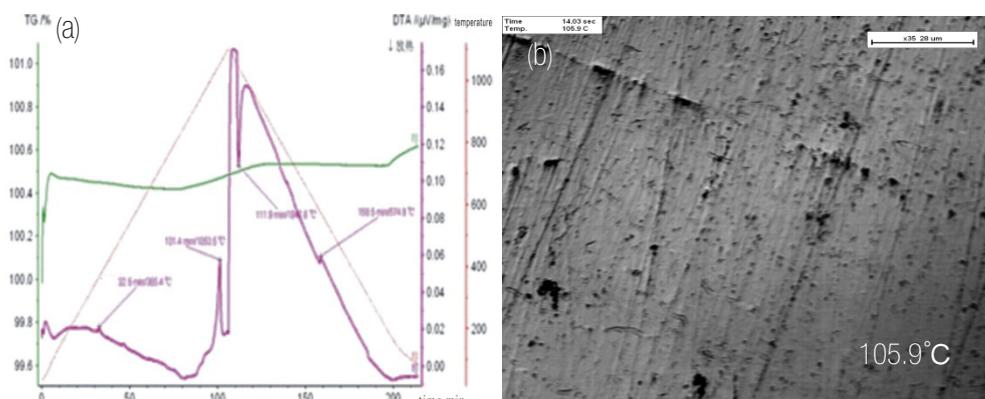
3.4 Analisi DTA e caratteristiche al microscopio riscaldante

3.4.1 Test DTA

DTA è un metodo molto utile per rilevare le caratteristiche termiche dei materiali; è stata realizzata per individuare quali cambiamenti termici erano stati causati da additivi di tracce di Zr, Si e Ce. Quanto sopra può ulteriormente confermare la formazione di una fase secondaria nella microlega di Au-Zr-Ce-Si. La Fig. 3(a) mostra la traccia di DTA durante il riscaldamento e il successivo raffreddamento. Sulla base della misurazione, le temperature di fusione e solidificazione sono 1053.5°C e 1042.5°C, rispettivamente, che sono leggermente più basse del punto di fusione dell'oro puro (1064°C). Tuttavia, una transizione aggiuntiva di fase si verifica con il riscaldamento a una temperatura inferiore a 365.4°C.

3.4.2 Caratteristiche al microscopio riscaldante

Usando un microscopio riscaldante in loco, possiamo osservare i cambiamenti dinamici nella struttura, nella cinetica della trasformazione di fase e nella stabilità termica in maniera più visibile rispetto alla DTA. Le immagini rappresentative raccolte a diverse temperature durante il riscaldamento e il raffreddamento sono illustrate nella Fig. 3. La superficie è identica quando la lega è riscaldata a 105.9°C (Fig.3(b)). Quando la temperatura è impostata a 368.6°C (Fig. 3(c)) possiamo osservare diversi puntini, il che indica l'inizio della transizione di fase, la temperatura è costante con la misurazione della DTA. Diversi puntini compaiono all'improvviso a 398.9°C, con l'aumento della temperatura, la fase liquida trasferita dai punti che spesso si producono in grande quantità dagli orli del grano copre parzialmente la superficie a 621.2°C (Fig. 3(d)) e la superficie si fonde completamente quando la lega è riscaldata a 854.7°C (Fig. 3(e)). Durante il raffreddamento, la ricristallizzazione può essere osservata fino a quando la superficie diventa stabile a 271.6°C (Fig. 3(f)). Sebbene la grossezza del grano aumenti leggermente quando i grani sono soggetti a un ciclo di riscaldamento-raffreddamento, sembra che le aggiunte di tracce Zr, Si e Ce possano limitare in parte la crescita di grani cristallini. Ciò suggerisce che la microlega di Au-Zr-Ce-Si abbia un'eccellente stabilità termica.



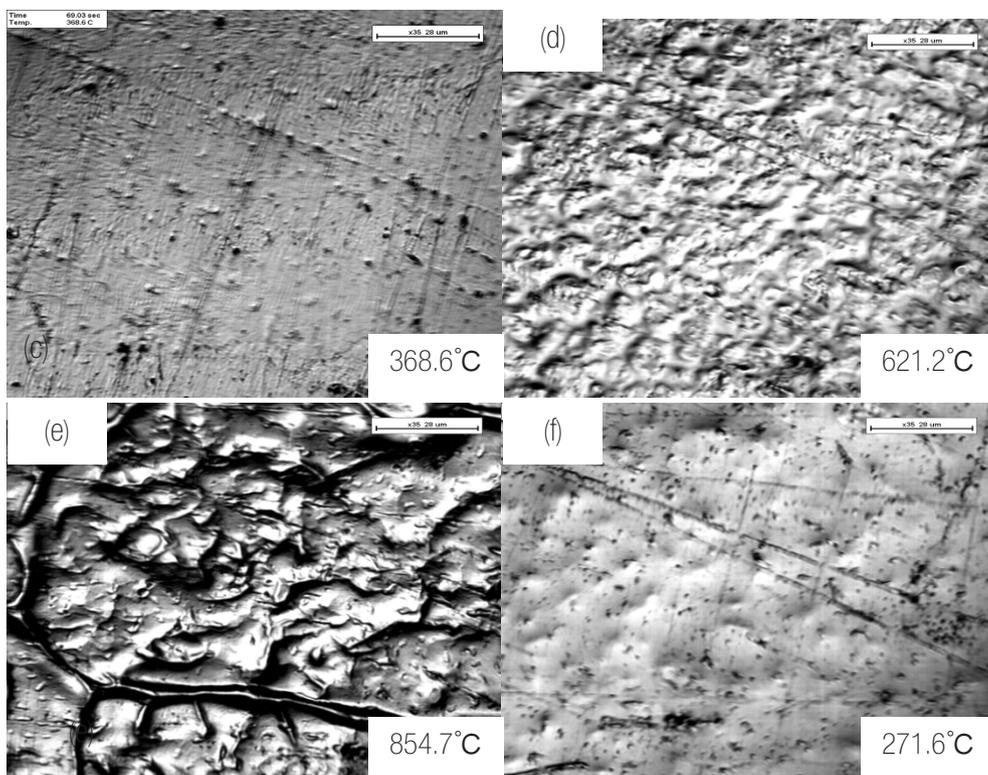


Figura 3. Curva DTA della microlega di Au-Zr-Ce-Si (a), e il cambiamento nella microstruttura dopo il riscaldamento a (b)105.9°C, (c)398.9°C, (d)621.2°C. e (e) 854.7°C , (f) mostra le microstrutture dopo il raffreddamento a e 271.6°C, rispettivamente.

3.5 ANALISI AL TEM

Le proprietà meccaniche hanno una stretta correlazione con i tipi di fase e le distribuzioni di fase della microlega di Au-Zr-Si-Ce. È fuori dubbio che l'analisi al TEM possa fornire dati scientifici per risolvere questo problema. Il nostro gruppo ha inizialmente scelto Ion Mill (FEI QUANTA 200 3D) per procedere alla preparazione dei campioni. Quando i campioni sono stati assottigliati fino a un certo spessore, la maggior parte di essi è facile da arricciare, quindi lo Ion Mill non è idoneo per procedere alle preparazioni di campioni di microleghe basate sull'oro. È stato, quindi, applicato il fascio a ioni concentrato (FIB) per ottenere piccole trancie dalla superficie campione con il FIB. A questo punto, lo spessore della microlega è assottigliato con il FIB a circa 110 nm. Lo spessore dei campioni di microleghe a base di oro superiore a 140 nm spesso causa una scarsa penetrabilità per la prova al TEM. La prova al TEM è stata usata per ottenere i tipi di fase, i risultati sono illustrati nella Fig. 4. I modelli di diffrazione nella Fig. 4(c) e Fig. 4(d) sono ricavati dalla Fig. 4(a) dove esiste l'area luminosa e dalla Fig. 4(b) rispettivamente. La Fig.4(a) nell'area luminosa mostra una fase $\langle 001 \rangle$ FCC, la Fig.4(b), invece $\langle 110 \rangle$ FCC. Sembra che il campione sia uniforme e consista in una fase FCC di soluzione solida; potrebbero verificarsi alcuni problemi che hanno molto a che fare con la trancia del campione fresata quasi all'interno di un grano cristallino.

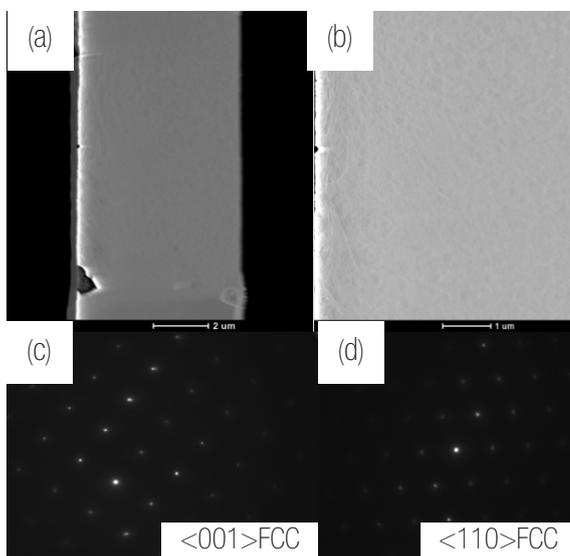


Figura 4. Immagini al TEM (a-b) della microlega di Au-Zr-Ce-Si e relativi modelli di diffrazione (c-d)

4.DISCUSSIONE

Dalla letteratura, sappiamo che qualunque traccia tra Zr,Si e Ce è efficace per affinare l'oro fino. Se mettiamo tre elementi (<1 wt. %) insieme come aggiunte per ottenere una microlega a base di oro, questi dovrebbero migliorare la durezza dell'oro fino. Il processo di microlega si dimostra efficace poiché la composizione chimica prima della lega è quasi la stessa della composizione chimica dopo la lega, come indicato nella tabella 1. Il vantaggio di creare una microlega di Au-Zr-Si-Ce consiste nel fatto che rappresenta la base solida per una profonda analisi su come gli additivi di tracce influenzano le microstrutture e le proprietà meccaniche dell'oro fino. Per meglio capire queste influenze, dovremmo chiarire innanzitutto quali sono le distribuzioni di ciascun elemento e le fasi.

Per le distribuzioni di elementi, possiamo vedere chiaramente nella Fig.2 che l'analisi chimica con EDS indica che le aree oscure sono ricche sia di Ce che di Si e le aree luminose sono povere di Ce e Si dopo l'aggiunta di Zr,Ce e Si. L'assenza di Zr con EDS sembra strana e impone un'analisi più approfondita; per quanto concerne le distribuzioni di Zr nella microlega di Au-Zr-Si-Ce, deduciamo che siano uniformi. Questa conclusione è corroborata dal fatto che la solubilità di Zr solida in Au raggiunge 2 wt.% a 800°C[13]. Con un rapido raffreddamento, si potrebbe ottenere la distribuzione uniforme di Zr nel campione.

Come sappiamo, gli elementi spesso formano alcune fasi per influenzare alcune caratteristiche di materiali. Sulla base della distribuzione uniforme di Zr nel campione e i risultati delle prove al TEM, che hanno confermato l'esistenza di una fase FCC di soluzione solida, sappiamo che la fase FCC consiste in Au come solvente e poco Zr come soluto principale. Secondo il diagramma di fase Au-Si [19] e Au-Ce [20], la solubilità di Si e Ce in Au è quasi pari a zero. Di conseguenza, Si e Ce dovrebbero essere stati completamente impoveriti per formare fasi secondarie e segregati a spazi interdendritici e orli di grani. Questi risultati sono stati in special modo dimostrati dalla Fig.2(f), l'immagine del BSE mostra aree oscure incorporate nella matrice luminosa, suggerendo la formazione di una fase secondaria. La formazione di una fase secondaria è ulteriormente confermata dall'analisi termica. La Fig. 3(a) mostra la traccia di DTA durante il riscaldamento e il successivo raffreddamento. Quando la temperatura scende al di sotto di 365.4°C, si verifica un'ulteriore transizione di fase. La temperatura della transizione di fase 365.4°C è coerente con i risultati delle prove eseguite con il microscopio riscaldante in loco, che hanno indicato l'inizio della transizione di fase a 368.6°C (Fig.3(c)) quando possiamo osservare la comparsa di diversi puntini. Questa temperatura della transizione di fase della microlega di Au-Zr-Si-Ce è quasi la stessa della temperatura della transizione di fase della microlega di Au-Si-Ce, la cui temperatura di transizione di fase è pari a 366.7 °C[17]. Questi risultati dimostrano fermamente che l'aggiunta di Zr non ha avuto nessuna influenza sulla transizione di fase inizialmente e confermano la nostra deduzione circa la distribuzione di Zr nel campione. Sulla base della nota [10] e i diagrammi di fase Au-Ce, Au-Si e Ce-Si, è altamente possibile che si formi la fase CeAu₂Si₂ agli orli. Questa fase di siliciuro ha una temperatura di fusione bassa e una durezza elevata [17].

Come illustrato nella Fig.1(a), la microlega di Au-Zr-Si -Ce consiste in grani equiassici con una grossezza media del grano di 20 µm. Rispetto alla microlega di Au-Zr-Si -Ce che ha una grossezza media del grano di circa 150 µm nella Fig.1(b), il nostro campione è ulteriormente affinato in maniera significativa con l'aggiunta di Zr. Sulla base della legge cristallina dei materiali metallici, il soluto di Zr forma diversi nuclei cristallini che impediscono a ogni grano di allargarsi, il che affina naturalmente la grossezza del grano dell'oro fino. A causa della bassissima solubilità di Si e Ce, questi tendono ad aggregarsi e distribuirsi negli spazi tra i grani e sugli orli dei grani anche se la velocità di raffreddamento è molto alta; questo aspetto è stato confermato con le prove al microscopio riscaldante della Fig. 3 durante il ciclo di riscaldamento e raffreddamento. La segregazione di Si e Ce forma probabilmente molti strati barriera che impediscono la crescita di grani cristallini. Di conseguenza, la grossezza del grano di 20µm della microlega di Au-Zr-Si -Ce è attribuita all'efficacia di Zr,Si e Ce insieme nell'affinazione del grano. Con l'aggiunta di Zr,Si e Ce la durezza dell'oro puro passa da 30HV a 69HV. Con la successiva laminazione a freddo a 60% RA, la durezza della microlega di oro può essere ulteriormente incrementata a 121HV. È fuori dubbio che l'affinazione del grano sia uno dei fattori che portano a 69HV. Secondo l'equazione di Hall-Petch, più piccole sono le dimensioni dei grani, più alta è la tensione e, quindi la durezza [21]. Oltre all'affinazione del grano, se analizziamo i tipi di fase e la loro distribuzione della microlega di oro, possiamo facilmente trarre una conclusione secondo cui la soluzione solida FCC e la seconda precipitazione sono gli altri fattori che contribuiscono a incrementare la durezza.

5.CONCLUSIONI

Abbiamo realizzato una microlega a base di oro, aggiungendo tracce di Zr, Ce e Si per non oltre l'1 wt.%. Abbiamo condotto anche un'analisi sistematicamente usando ICP-MS, ICP-AES, tester per la durezza di alta qualità, DTA, microscopio riscaldante, OM, SEM e TEM. Le conclusioni sono le seguenti:

- (1)Zr,Si e Ce sono tutti efficaci nell'affinazione dell'oro puro, l'aggiunta di meno dell'1wt.% di Zr,Si e Ce può affinare i grani dell'oro a 20 µm.
- (2) L'aggiunta di Zr alla microlega di Au-Si-Ce non cambierà la sua temperatura di transizione di fase iniziale.
- (3) La durezza dell'oro può essere aumentata da 30HV a 69HV aggiungendo meno dell'1wt.% di Zr,Si e Ce. La durezza può essere ulteriormente passare a 121HV con una successiva laminazione a freddo con RA 60%.
- (4) I meccanismi di affinazione della microlega di Au-Zr-Si-Ce sono principalmente il rafforzamento della soluzione solida FCC, il rafforzamento della seconda precipitazione e l'affinazione del grano.

NOTE

- [1] T. A. Green, Gold etching for microfabrication, *Gold Bull.* (2014) 47:205–216.
- [2] H Xu, C Liu, VV Silberschmidt, SS Pramana, TJ White, A micromechanism study of thermosonic gold wire bonding on aluminum pad, *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(113517):113517-113517-8
- [3] Peter Wilkinson, Understanding Gold Plating, *Gold Bull.* 1986, 19(3)75-81.
- [4] Green TA, Gold electrodeposition for microelectronic, opto-electronic and micro-system applications. *Gold Bull.* 2007, 40:105–114.
- [5] Yang Q, Xiong W, Zhang J. Study on Strengthening Mechanism of Au990-Ti Jewelry Alloys. *Rare Metal Mater Eng.* 2006; 35:1904-7.
- [6] Anselm T. Kuhn, Leslie V. Lewis, THE ELECTROFORMING OF GOLD AND ITS ALLOYS. *Gold Bull.* 1988, 21(1):17-23.
- [7] U.S patent-5,853,661: Fischer; Jens (Kirchlindach, CH), High gold content bio-compatible dental alloy, December 29, 1998.
- [8] J.Z. Li, V.L. Acoff, X.B. Gong, *Gold Bull.* 48 (2015) 47-56.
- [9] Li Y, Wang Y, Wu B. Overview in Research on Strengthening Gold Base Alloys. *Non-ferrous Metall* 1999; 15:35-40.
- [10] Hyung-Giun Kim, Taeg-Woo Lee, Eun-Kyun Jeong, Won-Yong Kim, Sung-Hwan Lim, Effects of alloying elements on microstructure and thermal aging properties of Au bonding wire, *Microelectronics Reliability.* 51(2011) :2250–2256.
- [11] Helmut Knosp, Richard J Holliday, Christopher W. Corti, *Gold in Dentistry: Alloys, Uses and Performance*, *Gold Bulletin.* 2003, 36(3):93-102.
- [12] GOLD ALLOY DATA, *Gold Bull.* 1991, 24(1):15-19.
- [13] Christopher W Corti. Metallurgy of Microalloyed 24 Carat Golds. *Gold Bulletin.* 1999, 32(2):39-47.
- [14] Ning Yuantao. Properties and applications of some gold alloys modified by rare earth additions[J]. *Gold Bulletin*, 2005, 38(1):4-9.
- [15] Yuantao Ning. Alloying and strengthening of gold via rare earth metal additions[J]. *Gold Bulletin.* 2001, 34(3): 77-87.
- [16] Ning Yuantao. Microalloying of gold and gold alloys[A]. in 《Gold 2006》 New Industrial Application for Gold, The 4th International Conference on Gold Science, Technology and its Application[C]. at the University of Limerick, Ireland: Co-organized by World Gold Council, 2006, 212(6).
- [17] Juzi Li *, Viola L. Acoff, Zhao Li, Yanhui Liu*, Tripling hardness of gold by microalloying coupled with cold processing, *Journal of Alloys and Compounds* 661 (2016) 466-470
- [18] Dieter Ott, Christoph J. Raub, Grain Size of Gold and Gold Alloys-A REVIEW AND SOME RECENT DEVELOPMENTS, *Gold Brill.*, 1981, 14 (2):69-74.
- [19] S. Ryu, W. Cai, *J Phys-Condens Mat.* 22 (2010) 055401
- [20] H. Okamoto, *J Phase Equilib. Diff.* 36 (2015) 390-401
- [21] N. Hansen, *Scripta Mater.* 51 (2004) 801-806.
- Welding International.* 2015, 29(8):594–599.

