
УДК 541.11

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАФИНИРОВАНИЯ ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ

© 2020 г. О. Е. Пухова^{a, b, *}, С. Д. Левченко^b

^aНациональный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, Россия

^bАО “НПК “Суперметалл” им. Е.И. Рывина, Москва, Россия

*e-mail: pukhova.o@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 16.08.2019 г.

Принята к публикации 20.09.2019 г.

Представлены результаты исследования процесса пирометаллургического рафинирования платинородиевых сплавов от загрязняющей примеси меди при индукционном переплаве под воздействием кислорода. Приведены результаты атомно-эмиссионного анализа для платинородиевого сплава на каждом цикле очистки и атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного, энергодисперсионного рентгеновского, рентгенофазового и термического анализов для контактного слоя, образовавшегося в процессе рафинирования. Рассмотрены кинетические особенности протекания реакций между компонентами в процессе очистки и описано влияние дисперсности рафинирующего порошка на скорость протекающих реакций.

Ключевые слова: рафинирование, платиновые металлы, примеси

DOI: 10.31857/S0235010620020115

ВВЕДЕНИЕ

Металлы платиновой группы (МПГ) обладают уникальными физико-химическими и технологическими свойствами, такими как жаростойкость, жаропрочность, пластичность, коррозионная устойчивость, свариваемость, тепло- и электропроводность. В связи с этим сами металлы платиновой группы, а также материалы на их основе (сплавы, катализаторы, порошки, покрытия, оксидные пленки и др.) незаменимы в электронике, радио- и электротехнике, химической и нефтеперерабатывающей промышленности и играют важную роль в химии, анализе, катализе, биологии и медицине. К таким металлам применяются определенные требования по их чистоте.

В настоящее время существует ряд методов, позволяющих проводить очистку МПГ от загрязняющих примесей. Сравнительный анализ достоинств и недостатков методов (табл. 1) показал, что наиболее перспективным является бестигельный индукционный переплав, обеспечивающий высокий уровень очистки, и при этом относительно несложный технологически.

Преимуществом процесса рафинирования с использованием насыпного порошка (бестигельный переплав) в индукционной установке в сравнении с ЭЛП и зонной электронно-лучевой плавкой является перевод в расплав всего образца, однородное перемешивание всех компонентов, а также сокращение количества технологических операций. При рафинировании МПГ в корундовых тиглях происходит очистка от летучих примесей, а сам расплав практически не взаимодействует с тиглем. Повышение температуры расплава до температуры, необходимой для расплавления тигля, приве-

Таблица 1. Сравнительный анализ методов рафинирования МПГ

Метод/Источник	Достоинства	Недостатки
Гидрометаллургический аффинаж [1]	Глубокая очистка от примесей	Технологически сложный и дорогой процесс со значительными потерями МПГ
Индукционная плавка в керамическом тигле под воздействием вакуума и кислородного дутья [1]	Относительно прост в реализации	Не происходит очистка от железа, меди, никеля и олова
Электронно-лучевая плавка (ЭЛП)/зонная электронно-лучевая плавка [1]	Глубокая очистка от примесей	Низкий КПД выхода годного материала, ≈41%
Вакуумно-дуговой переплав с нерасходуемым/расходуемым электродом [1]	Высокий уровень очистки от примесей	Загрязнение примесями вольфрама, высокий расход электродов
Бестигельный индукционный переплав [2, 3]	Очистка практически от всех примесей, кроме сурьмы	Высокий расход рафинирующего порошка, кислорода

дет к разрушению самого тигля, а также к проникновению расплава через стенки тигля, потерям МПГ и загрязнению металла.

В связи с вышесказанным актуальным является исследование физико-химических особенностей процессов, протекающих при индукционном переплаве платинородиевых сплавов в рафинирующих порошках.

В данной работе на примере очистки сплава от наиболее трудноудаляемой примеси меди [2, 3] изучено взаимодействие меди с материалом порошка на основе Al_2O_3 при воздействии кислородного дутья. Показано, что при варьировании дисперсности порошка можно управлять скоростью процесса очистки. На основе данных рентгенофазового анализа установлено образование соединения $CuAlO_2$ [4, 5] в качестве побочного продукта очистки, которое находит широкое применение в электронной промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе пирометаллургического рафинирования (схема процесса представлена на рис. 1) по мере прохождения платинородиевого расплава (температура $2135 \pm 5^\circ C$) вглубь насыпного порошка на основе Al_2O_3 происходит образование гарнисажного слоя за счет частичного плавления и спекания порошка, контактирующего с расплавом. Один цикл рафинирования состоит из двух этапов: расплавление (5 мин) и продувка кислородом (18 мин). Время кристаллизации расплава составляет 4 мин. Примесь меди в платинородиевом сплаве подвергается окислению и взаимодействует с материалом рафинирующего порошка.

Индукционная установка для рафинирования имеет собственный воздухозаборник вытяжной вентиляции, расположенный вблизи индуктора. Максимальное напряжение – 0.40 кВ. К установке подведен кислород под давлением 0.1–0.2 МПа. Установка имеет держатель для жаростойкой трубки, через которую на поверхность расплава осуществляется подача кислорода (скорость подачи 10–12 dm^3/min).

Использование индукционного нагрева дает возможность высокоточной стабилизации температурных параметров процесса за счет постоянного перемешивания расплава. Температуру процесса рафинирования контролировали с помощью инфра-

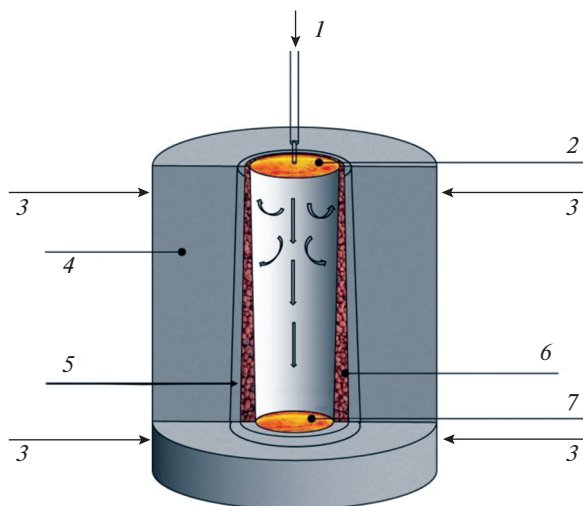


Рис. 1. Схема процесса рафинирования: 1 – трубка подачи газа, 2 – расплав до очистки, 3 – индуктор, 4 – порошок на основе Al_2O_3 , 5 – неокрашенный гарнисажный слой, 6 – окрашенный гарнисажный слой, 7 – расплав после 1 цикла рафинирования.

красного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant, который стационарно помещали над расплавом на расстоянии 1 метр, при этом диаметр охвата расплавленного зеркала металла составил 0.02 м.

Определение массового содержания меди в сплаве проводили атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением спектра с помощью атомно-эмиссионного спектрометра СПАС-01. Сила тока составляла 7 А. Измерения были проведены в соответствии с аттестованной методикой определения примесей в платинородиевых сплавах [6].

Для подтверждения наличия меди в гарнисажном слое после контакта с расплавом металла были отобраны пробы для рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре спектроскан “МАКС-G”.

Для определения распределения меди в гарнисажном канале по его длине проведен анализ образцов проплавленного (спекшегося) порошка методом атомно-абсорбционного анализа (ААС) на спектрометре “новАА330”. Из верхней, средней и нижней частей проплавленного канала вырезали одинаковые количества гарнисажного слоя, тщательно измельчали и перемешивали. После этого из каждой части отбирали по две параллельные пробы, которые растворяли в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (1 : 3) в автоклаве, и фильтровали от нерастворимых включений. Затем проводили выпаривание с добавлением соляной кислоты для отгонки оксидов азота. Полноту их удаления проверяли качественной реакцией с использованием раствора дифениламина в серной кислоте. Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы состава ионов меди(II) ГСО 7836-2000, МСО 0295:2002.

Следует отметить, что в смеси соляной и азотной кислот растворялась не только медь, но и другие элементы, перешедшие в керамику в процессе рафинирования, а также содержащиеся в исходном порошке. Однако присутствие этих элементов не оказывает существенного влияния на определение концентрации меди методом ААС с пламенной атомизацией [7].

Фазовый состав образцов керамики контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью многофункционального аналитического рентгеновского комплекса X-ray MiniLab-6.

Термическое поведение образцов гарнисажного слоя при нагревании в интервале температур от 50 до 1400°C исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенной с термогравиметрическим анализом (ТГА), на приборе SDTQ600 V20.9 Build 20 при скорости нагрева 10 К/мин в потоке (100 см³/мин) воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования механизма процесса очистки в первую очередь необходимо было определить количество меди, перешедшей из платинородиевого сплава в насыпной порошок на основе Al₂O₃ за один цикл очистки. Для этого брали пробу до расплавления и пробу в конце цикла очистки (перед началом кристаллизации), которые исследовали методом ААС. До начала процесса плавления металла по данным ААС содержание меди в сплаве составило 0.173 ± 0.010 мас. %, а в конце цикла очистки – 0.124 ± 0.007 мас. %. Таким образом, можно утверждать, что из расплава за один цикл рафинирования ушло 0.049 мас. %, что составляет 0.4480 г меди. Содержание меди в гарнисажном слое, образовавшемся в процессе рафинирования, составило 0.0369 ± ± 0.004 мас. %, что соответствует 0.4436 г.

Из этого следует, что практически вся медь в виде оксидов переходит из расплава в контактирующий насыпной порошок на основе Al₂O₃ и не улетучивается в виде паров. Такое поведение примеси меди подтверждается тем, что при индукционной плавке в керамическом тигле на воздухе и под воздействием кислородного дутья очистки металла от примесей меди не происходит [1].

При передаче тепла от расплава к насыпному материалу при $T > 900^\circ\text{C}$ происходит превращение аморфной формы оксида алюминия:



Следовательно, в случае пирометаллургического рафинирования с расплавом металла контактирует $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При постепенном нагревании материала при $T > 1000^\circ\text{C}$ происходит следующая реакция [8]:



При $T > 1260^\circ\text{C}$ образовавшийся алюминат меди разлагается:

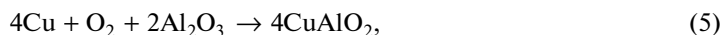


С повышением температуры расплава до температуры, близкой к температуре плавления Al₂O₃, происходит спекание и проплавление порошка на основе Al₂O₃. В гарнисажном слое присутствует жидкая фаза, состоящая из Cu₂O и Al₂O₃, и твердые фазы Al₂O₃. За счет быстрого движения расплава металла по каналу, происходит затвердевание гарнисажного слоя до $T < 1260^\circ\text{C}$ и образование соединения меди с оксидом алюминия:



Быстрое охлаждение гарнисажного слоя препятствует распаду алюминатов до CuO и Cu₂O.

Как правило, весь процесс рафинирования описывается следующими реакциями [9]:



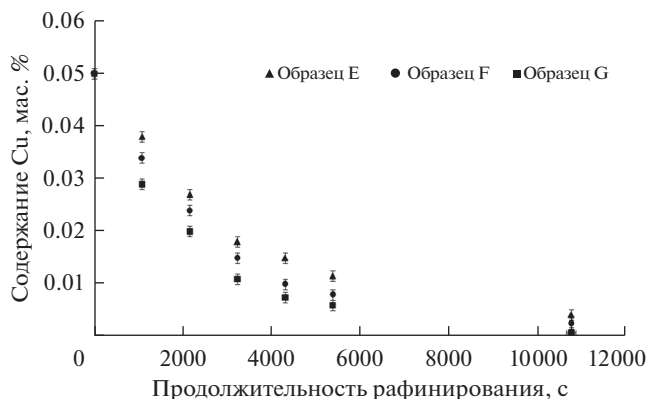
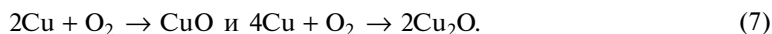


Рис. 2. Изменение содержания меди в сплаве в зависимости от продолжительности рафинирования при использовании порошка разной дисперсности.

кроме того, в данной системе возможно образование промежуточных соединений: CuO и Cu_2O .



Для исследования влияния геометрических параметров насыпного порошка на основе Al_2O_3 на скорость рафинирования три образца массой по 1200 г сплава PtRh-90-10 с содержанием меди 0.05 мас. % подвергались очистке в насыпном порошке разной дисперсности. Образец E – размер частиц насыпного порошка 212–250 мкм, образец F – размер частиц 75–106 мкм, образец G – смесь порошков 1 : 1. Продолжительность расплавления металла, продолжительность рафинирования, скорость подачи кислорода и температура расплава были одинаковыми для всех трех образцов, что исключает влияние этих параметров на скорость рафинирования.

В конце каждого цикла рафинирования отбирались пробы из расплава металла. В них определяли содержание примеси меди. И таким образом устанавливали изменение степени очистки от дисперсности насыпного порошка (рис. 2). На основе приведенных экспериментальных данных были рассчитаны значения скорости рафинирования (v) на разных циклах по формуле:

$$v = \frac{\Delta n}{\tau}, \quad (8)$$

где Δn – изменение мольного содержания меди; τ – время рафинирования.

Скорость рафинирования для образца E изменялась от $3.12 \cdot 10^{-7}$ моль/с для первого цикла очистки до $4.70 \cdot 10^{-8}$ для десятого цикла, для образца F – от $4.17 \cdot 10^{-7}$ для 1 цикла очистки до $5.22 \cdot 10^{-8}$ для 10 цикла, а для образца G – от $5.47 \cdot 10^{-7}$ для 1 цикла очистки до $5.74 \cdot 10^{-8}$ моль/с для 10 цикла.

Таким образом, можно сделать вывод, что скорость очистки возрастает при использовании порошка с более высокой дисперсностью. Это происходит за счет увеличения эффективной поверхности (площади соприкосновения реагентов), которое способствует росту скорости реакции.

При смешивании частиц разного размера увеличивается насыпная плотность используемого порошка, что также приводит к увеличению реакционной площади поверхности взаимодействия расплава и порошка на основе Al_2O_3 . Происходит более быстрое рафинирование при взаимодействии расплава металла со смесью рафиниру-

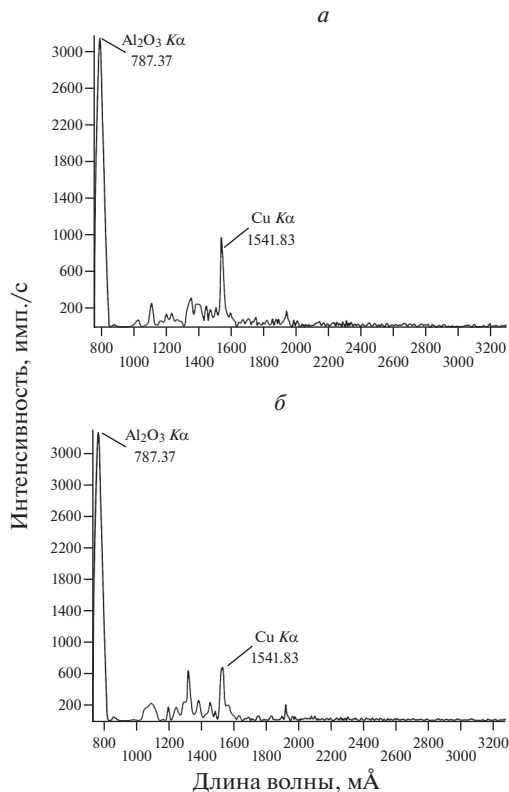


Рис. 3. Спектры флуоресценции образца гарнисажного слоя после а) 1-го, б) 5-го циклов рафинирования.

ющих порошков (образец G), что подтверждается экспериментальными данными (рис. 2).

Насыпную плотность $\rho_{\text{нас}}$ (г/см³) определяли методом мерных цилиндров или сосуда [10] и вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (9)$$

где m_1 — масса мерного цилиндра с материалом; m_2 — масса мерного цилиндра; V — объем цилиндра.

Значение насыпной плотности ($\rho_{\text{насыпная}}$) для порошка, участвовавшего в рафинировании образца E составило 2.0744 ± 0.0104 г/см³, для порошка, участвовавшего в рафинировании образца F — 2.1008 ± 0.0146 г/см³, а для смеси порошков — 2.1647 ± 0.0125 г/см³.

Содержание меди в гарнисажном слое после 1-го и 5-го циклов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Представленные данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что содержание меди в гарнисажном слое уменьшается от начальных к последующим циклам очистки. Это обусловлено уменьшением содержания меди в самом расплаве и, как следствие, снижением скорости очистки [11, 12].

После проведения первого цикла рафинирования определяли содержание меди в пробах гарнисажного слоя, отобранных на разных участках образовавшегося канала.

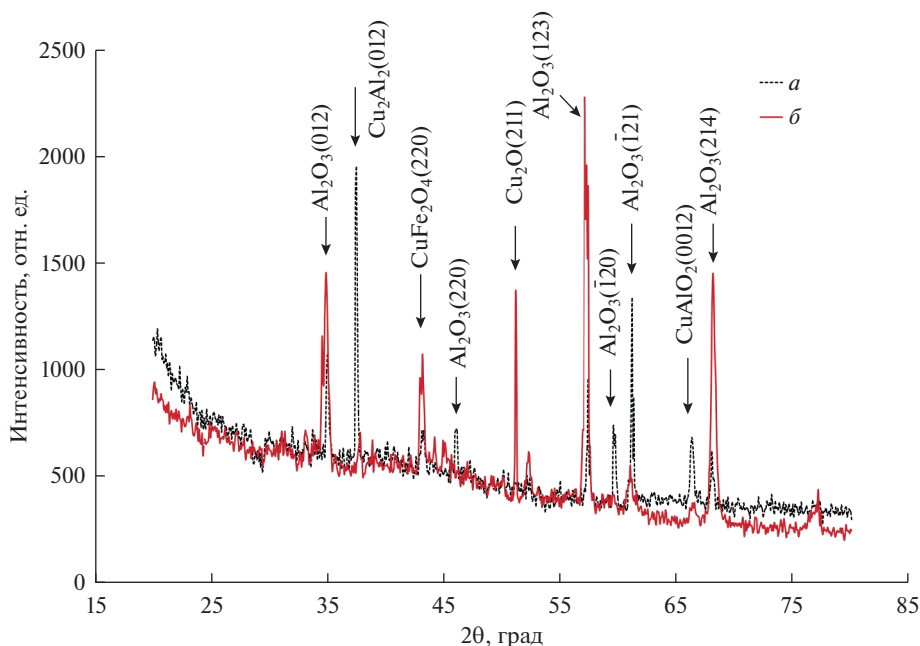


Рис. 4. Дифрактограммы образцов гарнисажного слоя до отжига (*a*) и после отжига в течение 1 часа при 1000°C (*b*).

Результаты проведенного атомно-абсорбционного анализа свидетельствуют о том, что по мере погружения расплава металла вглубь канала содержание меди уменьшается. Так в начале канала содержание меди составляет 0.037 ± 0.002 мас. %, в середине – 0.032 ± 0.002 мас. % и в конце – 0.028 ± 0.001 мас. %. Это обусловлено уменьшением воздействия кислорода за счет увеличения расстояния между трубкой, подающей O_2 , и расплавом, а также за счет уменьшения содержания меди в самом расплаве. Типичная дифрактограмма гарнисажного слоя (рис. 4*a*) показывает образование таких соединений, как $CuAlO_2$ [14] и CuO .

Расчет значений области когерентного рассеяния ОКР дифракционных рефлексов рассчитывали по базовому уравнению Селякова–Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (10)$$

где d – средний размер частиц, k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ), θ – угол дифракции.

На основе полученной дифрактограммы были рассчитаны параметры кристаллической решетки для $CuAlO_2$: $a = 0.285$ нм и $c = 1.69$ нм. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли сопоставлением полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в базе дифракционных данных международной картотеки PDF-2ICSD 31701.

ДСК-ТГА анализ термического поведения гарнисажного слоя в интервале температур от 100 до 1400°C (рис. 5) демонстрирует нелинейный характер сигнала ДСК, сопровождающийся слабым изменением массы образца. При этом в диапазоне 100–

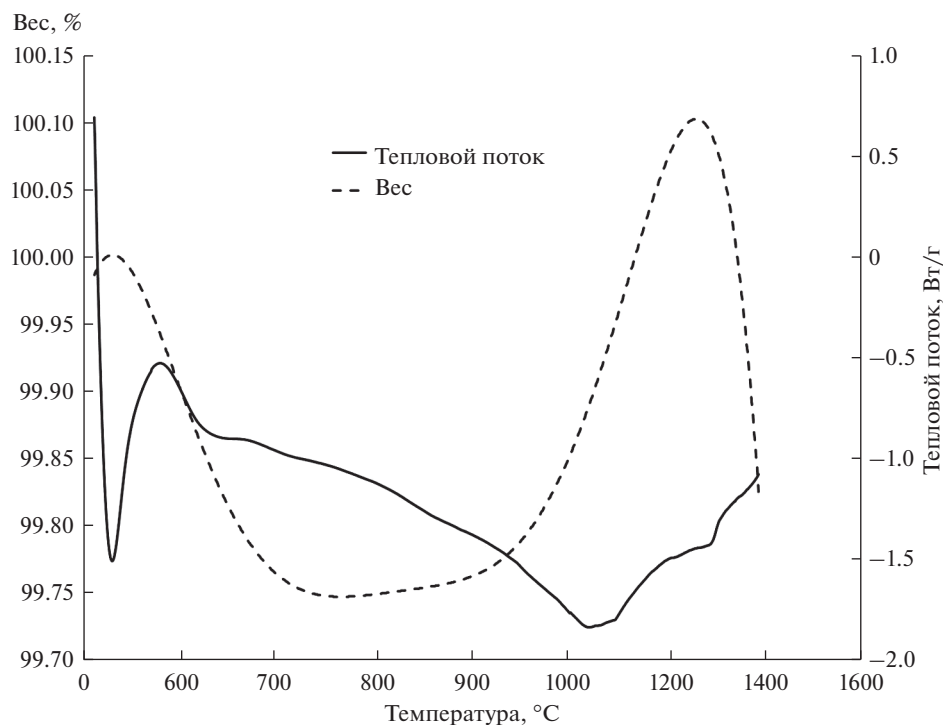
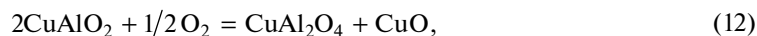
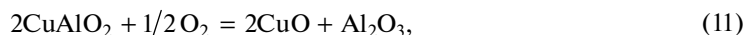


Рис. 5. Типичная термограмма образца гарнисажного слоя.

900°C наблюдается уменьшение массы (0.1%), в диапазоне 900–1200°C – увеличение массы (на 0.05%). Анализ совокупности данных, полученных методами ДТА-ТГА и РФА, позволяет сделать вывод, что при медленном нагревании образца гарнисажного слоя в интервале температур от 1000–1200°C происходит окисление CuAlO_2 согласно следующим реакциям:



что приводит к увеличению массы. При температурах свыше 1200°C – зарегистрировано начало потери массы, которое может быть связано с диссоциацией CuO [14].

Соединения меди содержатся в гарнисажном слое в виде микровключений. Структура этих включений представлена на рис. 6 (увеличение $\times 2500$) и подобна структуре широко известных делафосситов [15]. Агломерация частиц обусловлена стремлением уменьшить поверхностную энергию, которая возникает при большой поверхности раздела фаз, наличием неравновесных фаз и дефектами кристаллической структуры. Из представленных данных можно сделать вывод, что происходит инфильтрация меди (ее оксидов) в порошок на основе Al_2O_3 с образованием сложных оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере очистки платинородиевого сплава от меди изучен механизм извлечения примеси из расплава в материал насыпного порошка на основе Al_2O_3 при воздействии кислородного дутья. На основе комплекса экспериментальных данных установ-

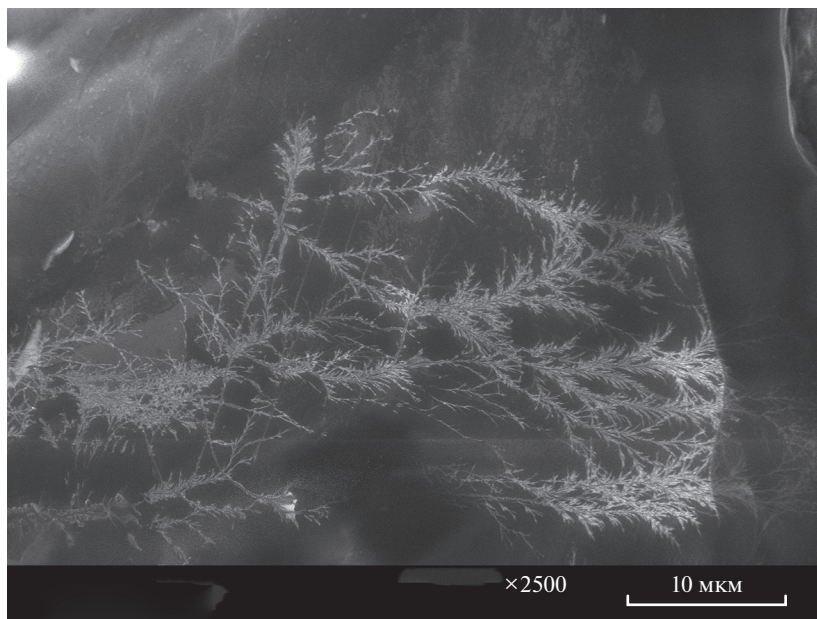


Рис. 6. Микрофотография образца гарнисажного слоя.

лено, что при индукционном переплаве металла происходит его очистка от трудноудаляемой примеси меди за счет взаимодействия ее оксидов с насыпным порошком. При этом наблюдается взаимодействие Cu_2O с Al_2O_3 с образованием CuAlO_2 , затем формируется жидкая фаза, содержащая Cu_2O и Al_2O_3 , а в момент кристаллизации снова образуется CuAlO_2 . Также в гарнисажном слое могут присутствовать и другие соединения меди: CuO , Cu_2O и CuAl_2O_4 .

Путем варьирования дисперсности порошка можно управлять скоростью процесса очистки. Установлено, что рафинирование с использованием более высокодисперсного порошка происходит быстрее. При смешивании двух порошков разной дисперсности также увеличивается скорость рафинирования за счет увеличения насыпной плотности (реакционной поверхности) порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савенко В.А., Гречанюк Н.И., Чураков О.В. Электронно-лучевое рафинирование платины и сплавов на ее основе. Сообщ. 2. Электронно-лучевое рафинирование сплавов на основе платины // Современная электрометаллургия. 2008. **92**. № 3. С. 38–41.
2. Васекин В.В., Левченко С.Д., Морозова Л.Э. Пирометаллургическое производство платиновых сплавов из вторичного сырья // Сб. тезисов докл. XX Международной Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Красноярск: СФУ. 2013. С. 147.
3. Васекин В.В., Левченко С.Д., Морозова Л.Э. Безаффинажное производство платиновых сплавов из вторичного сырья // Материалы VI междунар. конф. «Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего». М.: Изд. ИКАР. 2014. С. 139.
4. Singh D.J. Band structure and thermopower of doped YCuO_2 // Phys. Rev. B. 2008. **77**. № 20. P. 205126.
5. Banerjee A.N., Maity R., Ghosh P.K., Chattopadhyay K.K. Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p- CuAlO_2 thin films // Thin Sol. Films. 2005. **474**. № 1–2. P. 261–266.

- Пухова О.Е., Васекина Т.Ф. Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. **84**. № 4. С. 22–26
- МВИ СМ-009-2015 Методика измерений массовых долей платины, родия и палладия в шмотно-керамических материалах атомно-абсорбционным методом. 2015.
- Krasum M., Kundu A., Harmer M.P., Chan H.M. Novel interpenetrating Cu–Al₂O₃ structures by controlled reduction of bulk CuAlO₂ // J. Mater. Sci. 2015. **50**. № 4. P. 1818–1824.
- Jacob K.T., Alcock C.B. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and phase equilibria in the system Cu₂O–CuO–Al₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 1975. **58**. № 5–6. P. 192–195.
- ГОСТ 8269.0-97 Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. Введ. 01.07.1998. М.: Стандарты. 1998.
- Пухова О.Е. Пирометаллургическое рафинирование PtRh сплава от примесей меди // Материалы научно-технической конф. “Микроэлектроника и информатика – 2017”: сб. статей. М.: МИЭТ. 2017. С. 158–164.
- Пухова О.Е. Исследование процесса пирометаллургической очистки платиновых металлов от меди // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 1. С. 83–87.
- Кульбачинский В.А., Кыгин В.Г., Кондратьева Д.Ю., Григорьев А.Н., Каменев А.А., Амеличев В.А., Корсаков И.Е. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO₂, синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 1–2. С. 223–227.
- Голубев А.М., Писаревский А.И., Журавлев С.В., Степанов М.Б. Моделирование кристаллических структур семейства дельфосита // Междунар. журн. экспериментального образования. 2012. № 12. С. 122–124.
- Матухин В.Л., Хабибуллин И.Х., Шульгин Д.А., Шмидт С.В., Теруков Е.И. Исследование перспективного термоэлектрического соединения CuAlO₂ методом ядерного квадрупольного резонанса Cu // Физика и техника полупроводников. 2012. **46**. № 9. С. 1126–1129.

FEATURES OF OXIDATIVE REFINING OF PLATINUM-RHODIUM ALLOYS FROM IMPURITIES

O. E. Pukhova^{1,2}, S. D. Levchenko²

¹National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, Russia

²JSC “NPK “Supermetal” named after E.I. Rytvin, Moscow, Russia

The results of pyrometallurgical refining of platinum-rhodium alloys from contaminants during induction remelting under the influence of oxygen are presented. The results of atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analyses are presented. The kinetic features of the reactions between the components in the purification process are considered. The effect of the dispersion of the refining powder on the rate of reactions is investigated.

Keywords: refining, platinum metals, impurities

REFERENCES

- Savenko V.A., Grechanyuk N.I., Churakov O.V. Elektronno-luchevoye rafinirovaniye platiny i splavov na yeye osnove. Elektronno-luchevoye rafinirovaniye splavov na osnove platiny [Electron-beam refining of platinum and platinum-based alloys. Message 2. Electron beam refining of platinum-based alloys] // Sovremennaya ehlektrometallurgiya. 2008. 92. № 3. P. 38–41. (In Russian).
- Vasekin V.V., Levchenko S.D., Morozova L.E. Bezaffinazhnoye proizvodstvo platinovykh splavov iz vtorignogo syr'ya [Pyrometallurgical production of platinum alloys from secondary raw materials] // Collection of abstracts of the XX International Chernyaevskoy Conf. on chemistry, analytics and technology of platinum metals. Krasnoyarsk, SFU. 2013. P. 147. (In Russian).
- Vasekin V.V., Levchenko S.D., Morozova L.E. Bezaffinazhnoye proizvodstvo platinovykh splavov iz vtorignogo syr'ya [Non-affinity production of platinum alloys from secondary raw materials] // Proceedings of the 6th Internatioanal conf. “Platinum metals in modern industry, hydrogen energy and in the areas of life support for the future “Tel’ Aviv-YAFFA–PM’2014”. M. IKAR. 2014. P. 139. (In Russian).
- Singh D.J. Band structure and thermopower of doped YCuO₂ // Phys. Rev. B. 2008. **77**. № 20. P. 205126.

5. Banerjee A.N., Maity R., Ghosh P.K., Chattopadhyay K.K. Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p-CuAlO₂ thin films // *Thin Sol. Films*. 2005. **474**. № 1–2. P. 261–266.
6. Pukhova O.E., Vasekina T.F. Unifitsirovannaya metodika opredeleniya massovykh doley primesey v platinorodiyevykh splavakh metodom atomno-emissionnoy spektroskopii. Zavodskaya laboratoriya [Unified method for determination of mass fractions of impurities in platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy] // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2018. **84**. № 4. P. 22–26. (In Russian).
7. MVI SM-009-2015 Metodika izmereniy massovykh doley platiny, rodiya i palladiya v shamotno-keramicheskikh materialakh atomno-absorbtsionnym metodom [Determination of impurity mass fractions in samples of platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy], M. 2015. (In Russian).
8. Kracum M., Kundu A., Harmer M.P., Chan H.M. Novel interpenetrating Cu–Al₂O₃ structures by controlled reduction of bulk CuAlO₂ // *J. Mater. Sci*. 2015. **50**. № 4. P. 1818–1824.
9. Jacob K.T., Alcock C.B. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and phase equilibria in the system Cu₂O–CuO–Al₂O₃ // *J. Am. Ceram. Soc*. 1975. **58**. № 5–6. P. 192–195.
10. GOST 8269.0-97 Shcheben' i graviy iz plotnykh gornykh porod i otkhodov promyshlennogo proizvodstva dlya stroitel'nykh rabot. Metody fiziko-mekhanicheskikh ispytaniy [Mountainous rock road-metal and gravel, industrial waste products for construction works. Methods of physical and mechanical tests]. State Standart 8269.0-97, M., Standarty, 1998. (In Russian).
11. Pukhova O.E. Pirometallurgicheskoye rafinirovaniye PtRh splava ot primesey medi [Pyrometallurgical refining of PtRh alloy from copper impurities] // *Materials of scientific and technical conf. "Microelectronics and Informatics – 2017"*, M., MIET. 2017. P. 158–164. (In Russian).
12. Pukhova O.E. Issledovaniye protsessa pirometallurgicheskoy ochistki platinovykh metallov ot medi [Study of the process of pyrometallurgical purification of platinum metals from copper] // *Fizika i himiya obrabotki materialov*. 2018. № 1. P. 83–87. (In Russian).
13. Kulbachinskiy V.A., Kytin V.G., Kondratyeva D.Y., Grigoriev A.N., Kamenev A.A., Amelichev V.A., Korsakov I.E. Struktura i svoystva poluprovodnikovoy keramiki CuAlO₂, sintezirovannoy iz prekursorov s razlichnoy valentnost'yu medi [Structure and properties of CuAlO₂ semiconductor ceramics synthesized from precursors with different copper valent state] // *Physical and mathematical sciences*. 2017. № 1–2. P. 223–227. (In Russian).
14. Golubev A.M., Pisarevskii A.I., Juravlev S.V., Stepanov M.B. Modelirovaniye kristallicheskikh struktur semeystva delafossita [Modeling of crystal structures of the delafossite family] // *International J. Experimental Education*. 2012. № 12. P. 122–124. (In Russian).
15. Matuhin V.L., Khabibullin I.H., Shulgin D.A., Schmidt S.V., Terukov E.I. Issledovaniye perspektivnogo termoelektricheskogo soyedineniya CuAlO₂ metodom yadernogo kvadrupol'nogo rezonansa Cu [Research of the prospective thermoelectric compound CuAlO₂ by nuclear quadrupole resonance of Cu method] // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2012. **46**. № 9. P. 1126–1129. (In Russian).