

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОАБРАЗИВА ДЛЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ KDP

© 2024 г. Д. В. Белов<sup>1, 2, \*</sup>, С. Н. Беляев<sup>1, 2</sup>, О. А. Мальшакова<sup>1, 2</sup>,  
Н. А. Сороколетова<sup>1, 3</sup>, Е. И. Серебров<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики  
им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>2</sup>Институт физики микроструктур РАН,  
ул. Академическая, 7, д. Афонино, Кстовский р-н, Нижегородская обл., 603950 Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

\*e-mail: bdv@ipfran.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Технология магнитореологического полирования широко применяется при обработке высокоточных оптических элементов. Одним из определяющих факторов в технологии магнитореологического полирования является природа и качество нанобразива в составе магнитореологической суспензии. В данном исследовании разработан способ золь-гель синтеза наносфер аморфного диоксида кремния, применяющегося в качестве нанобразива при магнитореологическом полировании водорастворимых кристаллов, используемых для изготовления нелинейно-оптических элементов лазерной техники. Технический результат достигнут введением в состав магнитореологической суспензии синтезированного нанобразива диоксида кремния. Представлены физико-химические характеристики полученного нанобразива. Результаты электронной микроскопии подтверждают сферическую морфологию частиц SiO<sub>2</sub>, а также установлено распределение частиц по размерам, варьирующееся в пределах 40–60 нм, что обеспечивает однородность и качество обработки поверхности оптических элементов магнитореологической суспензией. Структурные свойства нанобразива SiO<sub>2</sub> были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции. Введение в состав магнитореологической суспензии нанобразива SiO<sub>2</sub> позволило достичь высокого качества обработки и чистоты поверхности, а также обеспечило финишное полирование поверхности монокристаллов KDP до значения шероховатости не более 6 Å. Результаты работы представляют интерес для оптимизации процесса и совершенствования технологии магнитореологического полирования.

*Ключевые слова:* нанобразив, золь-гель метод, магнитореологическое полирование, магнитореологическая суспензия, монокристалл, калия дигидроортофосфат, KDP, нелинейные оптические элементы, наносферы, SiO<sub>2</sub>, органозоль, шероховатость, поверхность

DOI: 10.31857/S0023291224040016 EDN: CASEKT

### ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы дигидроортофосфата калия (KDP) представляют собой чрезвычайно ценный и незаменимый материал для нелинейной оптики, который широко используется в качестве преобразователей частоты и электрооптических переключателей в различных областях физики и техники [1]. Кроме того, кристаллы KDP являются мягко-хрупким материалом, их очень сложно

обрабатывать механически, поскольку они термочувствительны, склонны к разрушению, гигроскопичны и легко царапаются [2].

Одной из особенностей нанобъектов является возможность регулировать физические свойства материала. Интерес к изучению роли наноструктурированных абразивных частиц в процессе полирования водорастворимых кристаллов связан с возможностью получать этот материал с новыми

физико-химическими свойствами. Таким образом, контроль размера и формы абразивных частиц на наноуровне может привести к изменению свойств материалов и открыт для них применение в новых областях, в частности в магнитореологическом полировании (МРП) поверхности водорастворимых кристаллов KDP.

Современный уровень лазерной техники требует обеспечения шероховатости поверхностей оптических элементов, приближающейся к атомарно-гладкой. Это предъявляет жесткие требования к форме, размерам и дисперсности абразивных материалов, используемых в составе магнитореологических полировальных композиций. Для финишной полировки высокотехнологичных материалов и изделий лазерной оптики широкое применение получили составы с частицами  $\text{SiO}_2$ . В настоящее время одним из наиболее распространенных материалов, применяемых в качестве абразивного компонента в составах для финишной полировки, является аэросил (пирогенный диоксид кремния). Однако основным недостатком аэросилов является широкий диапазон разброса частиц по размеру и их нерегулярная форма.

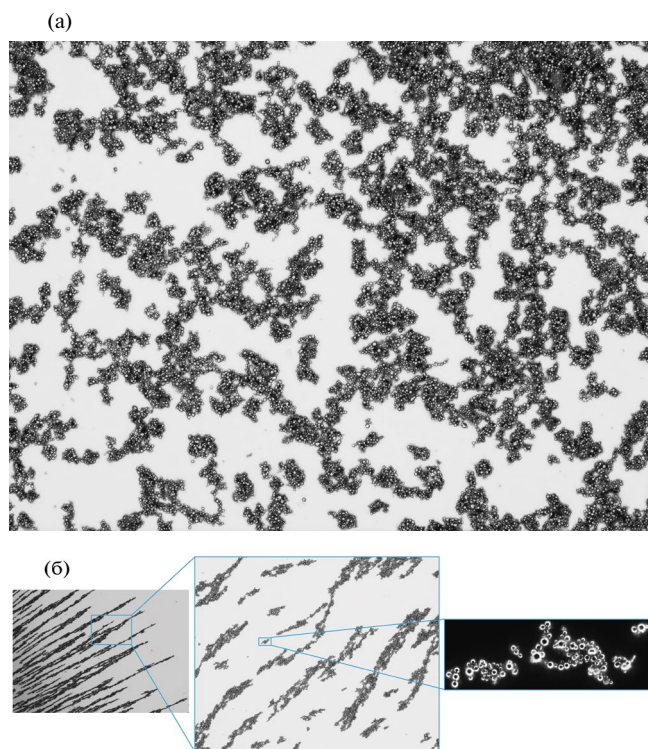
Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц кремнезема  $\text{SiO}_2$  считается золь-гель технология, представляющая собой химическую конденсацию в жидкой фазе. Золь-гель технология позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса [3–5].

В 1968 году Штобер [6] предложил метод получения сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , основанный на частичном или полном гидролизе алкоксидов кремния в водных растворах спиртов в присутствии ионов аммония с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. На первой стадии золь-гель процесса происходит гидролиз исходного прекурсора и поликонденсация продуктов реакции, приводящие к образованию золя [7–9]. На следующей стадии частицы золя, объединяясь, образуют пространственно единую структурную сетку, формирующую гель. Преобразование системы во времени приводит к старению геля. В зависимости от способа сушки из одного и того же геля можно получить различные материалы с отличными друг от друга свойствами. При высушивании геля в вакууме обычно формируется высокодисперсный порошок [10].

Исследованию условий получения монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  посвящено большое количество работ, однако многие аспекты синтеза остаются недостаточно изученными. Возможность многоступенчатого выращивания частиц  $\text{SiO}_2$  позволяет контролировать их конечный размер. В этом случае частицы, полученные на первой стадии, используются в качестве “затравок” для дальнейшего их выращивания до нужных размеров поэтапным добавлением в систему дополнительных количеств тетраэтоксисилана (ТЭОС,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Таким образом удается значительно повысить массовую долю частиц  $\text{SiO}_2$  в конечной суспензии. Кроме того, предпочтительнее на первой стадии синтеза получать “затравки” минимально возможных размеров. В настоящее время модификации процесса Штобера остаются доминирующим способом синтеза коллоидных монодисперсных частиц диоксида кремния. Главным ограничением процесса Штобера является получение мелких частиц низкой полидисперсности, то есть с узким распределением их по размеру.

Золь-гель технология позволяет получать наночастицы с контролируемыми свойствами. Одними из важнейших характеристик порошков наночастиц являются их морфология и микроструктура. Размеры и форма наночастиц  $\text{SiO}_2$  влияют на их химическую активность и поведение в составе магнитореологической суспензии (МРС). Нанопорошки с наименьшими размерами частиц и с наибольшей удельной поверхностью являются наиболее реакционноспособными. Кроме того, важную роль играет распределение наночастиц по размерам. Монодисперсное распределение по размерам важно при создании МРС для полирования монокристаллов, где важна однородность свойств в каждой точке.

Магнитореологические материалы – это жидкие составы, которые в присутствии магнитного поля изменяют вязкость. Магнитные жидкости, как искусственно синтезированные материалы, легко управляются магнитными полями. Помещая магнитную жидкость во внешнее магнитное поле, можно легко изменять ее поведение и физические свойства, такие как вязкость, упругость и др. [12] Магнитореологические материалы состоят из ферромагнитных или парамагнитных частиц с диаметром не менее 0.1 мкм, диспергированных в жидкости–основе. В присутствии магнитного поля частицы поляризуются и организуются в цепочки. Действие цепочек частиц проявляется в увеличении гидродинамического сопротивления материала



**Рис. 1.** Фотографии магнитореологической суспензии вне магнитного поля (а), в присутствии магнитного поля (б).

и его видимой вязкости. В отсутствие магнитного поля частицы возвращаются в свободное неорганизованное состояние, при котором гидродинамическое сопротивление материала, соответственно, уменьшается. Таким образом, различные составы магнитных жидкостей проявляют контролируемые магнитореологические свойства. Частицы карбонильного железа увеличивают магнитную проницаемость МРС и при воздействии магнитного поля модифицируют ее, делая более жесткой. Частицы наноблазита заполняют пустоты между намагниченными цепочками железа в структуре МРС. На рис. 1 показаны фотографии МРС вне магнитного поля (а) и в присутствии магнитного поля (б). Хорошо видно структурирование частиц порошка карбонильного железа в магнитном поле и выстраивание цепочек вдоль силовых линий.

МРС с точки зрения коллоидной химии представляет собой устойчивую высококонцентрированную дисперсную гетерогенную систему лиофобного типа с высокой степенью лиофилизации стабилизированных частиц магнитного материала и немагнитных частиц абразивного материала в дисперсионной среде. Основным физико-химическим свойством, определяющим условия

применения МРС для магнитореологического полирования, является агрегативная устойчивость этой коллоидной системы в сочетании с высокой дисперсностью магнитной фазы [13–15].

Тремя основными компонентами МРС являются частицы магнитного железа, абразивный полирующий порошок и жидкость–носитель. Их вариации позволяют использовать МРС в производстве прецизионной оптики из водорастворимых кристаллов, стекол, керамики и др. [16, 17].

Показано, что магнитореологическое субапертурное полирование сглаживает различные структурные дефекты поверхности. Этим методом возможно обрабатывать сложные для финишной обработки оптические материалы, такие как мягкий полимерный полиметилметакрилат, микроструктурированный поликристаллический сульфид цинка и КДР. В работе [18] методом МРС была успешно удалена поверхностная микроволнистость кристалла КДР. Среднеквадратическая шероховатость поверхности (*rms*) была уменьшена до 2 нм с улучшением порога лазерного повреждения. В качестве абразива применялись наночастицы алмаза, диспергированные в жидкости–носителе – эфире дикарбоновой кислоты. В состав МРС для финишного полирования оптических изделий в качестве абразива может входить диоксид церия [19, 20]. Авторы работы [21] применяли для полирования поверхности кристаллов КДР сложную по составу магнитную композицию на неводной основе. Она содержит дисперсную фазу в виде порошка карбонильного железа (средний диаметр частиц 3 мкм) в количестве 39.96 масс. % и порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (средний диаметр частиц 20 нм) в количестве 25.04 масс. %, являющегося абразивом. Дисперсионной средой (жидкой основой) являлся додециловый спирт (додекан-1-ол) в количестве 20 масс. % с добавкой ПАВ (Triton X-100) и загущающего гелеобразующего компонента ( $\alpha$ -целлюлозы). При обработке поверхности кристаллов КДР этим магнитореологическим составом реализуется принцип физико-механического воздействия абразивом в составе микроэмульсии типа “вода в масле”. Однако стабильность и эксплуатационные свойства такой магнитореологической суспензии невысоки. При использовании ее в условиях высокоинтенсивного сдвигового потока происходит необратимое разрушение пространственной сетки загустителя, что приводит к потере системой гелеобразующих свойств и устойчивости композиции. Наличие в составе МРС Triton X-100 ухудшает качество

поверхности и оптические свойства кристаллов KDP из-за адсорбции ПАВ.

Одним из направлений исследований в рамках разработки технологии магнитореологической обработки поверхности оптических материалов является изучение физико-химических основ контролируемого удаления материала с поверхности нелинейно-оптического элемента (НОЭ), а также изучение факторов, определяющих шероховатость поверхности НОЭ.

Сверхтонкие абразивы востребованы в современных передовых технологиях, таких как изготовление рентгеновской и синхротронной оптики, мощных лазеров, литографии и пр. Получение поверхностей с субнанометровой шероховатостью является одной из основных задач оптической и полупроводниковой промышленности [22]. В данной работе наноразмерный порошок  $\text{SiO}_2$  был получен модифицированным золь-гель методом, который позволил контролировать форму и размер частиц, получить продукт высокой химической однородности и чистоты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методы*

Магнитореологическое полирование поверхности НОЭ, изготовленных из монокристаллов KDP, производили на оборудовании производства ГНУ “Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси”.

Для получения комплексной характеристики полученного  $\text{SiO}_2$  применялись современные экспериментальные методы исследования. Для определения фазового состава порошка  $\text{SiO}_2$  применялся рентгенофазовый анализ с использованием дифракции рентгеновского излучения. Энергодисперсионный анализ и инфракрасная спектроскопия применялись для определения химического состава и строения молекул исследуемых материалов.

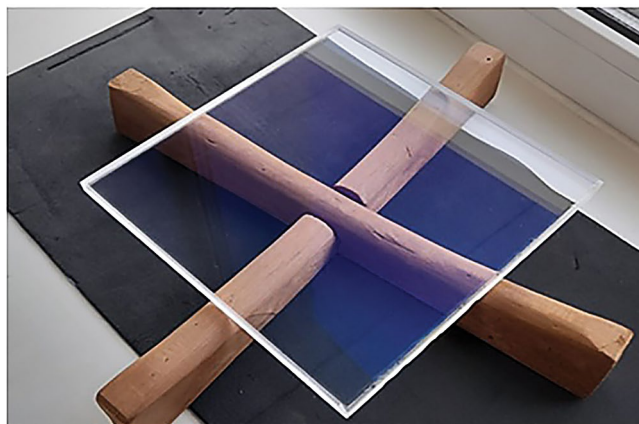
Структуру диоксида кремния, полученного из золя, изучали методом ИК-спектроскопии, спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Infracum ФТ-801 с рабочим диапазоном волновых чисел  $550\text{--}5500\text{ см}^{-1}$ . Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в порошке KBr (ч. д. а., АО “Ленреактив”, Россия) в соотношении 1 : 4 и прессовали в таблетки.

Исследования морфологии, микроструктуры и степени агломерированности образцов частиц кремнезема  $\text{SiO}_2$  изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии образцов были получены на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с диаметром электронного пучка около 5 нм и током зондирования менее 0.5 нА. Топография поверхности образцов изучалась с помощью низкоэнергетических вторичных и обратно-рассеянных электронов. Качественный элементный состав образцов был изучен с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора с использованием детектора X-maxN 20 (Oxford Instruments).

Рентгенофазовый анализ образцов аморфного  $\text{SiO}_2$  проводили на дифрактометре SHIMADZU XDR 6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), скорость гониометра  $2^\circ/2\theta/\text{мин}$ , период экспозиции в точке 0.38 с, интервал съемки от  $10^\circ$  до  $60^\circ 2\theta$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ , рабочее напряжение 45 кВ, ток 250 мА.

Микрофотографии частиц твердой фазы магнитореологической суспензии, а также поверхности монокристаллов KDP получали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario. Применяли соответствующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле; темное поле; поляризационный, дифференциально-интерференционный (ДИК Номарского) и круговой дифференциально-интерференционный контраст.

Аттестационный контроль шероховатости поверхности НОЭ после магнитореологического полирования проводился с использованием микропрофилометра Zygo Maxim GP-200.



**Рис. 2.** Фотография нелинейного оптического элемента из монокристаллического кристалла KDP размером  $180 \times 180 \times 10$  мм.

### Материалы

Магнитореологической обработке подвергали поверхности НОЭ, полученных из монокристаллов KDP, выращенных скоростным методом кристаллизации из пересыщенного водного раствора [23]. На рис. 2 приведено изображение НОЭ. Предварительная оптическая обработка поверхности KDP осуществлялась методом сухого микрофрезерования алмазным резцом [24].

В работе применялись следующие реактивы АО “ЭКОС-1”: монобутиловый эфир диэтиленгликоля (о. с. ч.,  $\geq 99,9\%$ ), тетраэтоксисилан (ТЭОС, о. с. ч., 16-6,  $\geq 99,9\%$ ), изопропиловый спирт (ИПС, о. с. ч.,  $\geq 99,9\%$ ); коллоидный диоксид кремния марки “Полисорб МП” (АО “Полисорб”, Россия), железо карбонильное радиотехническое марки Р-10 (ГОСТ 13610-79, ООО “Синтез-ПКЖ”, Россия), высокодисперсный пирогенный диоксид кремния “Аэросил” марки А-300 (ГОСТ 14922-77, Россия).

### Синтез наночастиц $\text{SiO}_2$

Синтез органозоля  $\text{SiO}_2$  проводили в среде безводного ИПС, прекурсором являлся дважды перегнанный ТЭОС, в качестве катализатора выступал газообразный аммиак  $\text{NH}_3$ . Мольные соотношения реагентов составляли ТЭОС : ИПС :  $\text{NH}_3$  = 1 : 38 : 3. В раствор ТЭОС в безводном ИПС при перемешивании медленно по каплям добавляли  $\text{H}_2\text{O}$ . После перемешивания в течение двух часов при комнатной температуре полученный органоэль переливали в стеклянную емкость и выдерживали для созревания при температуре 20–25°C и относительной влажности 50% в течение 8–10 дней. Затем органоэль фильтровали и помещали в колбу ротационного вакуумного испарителя для отгонки ИПС и вакуумной сушки нанопорошка  $\text{SiO}_2$ .

### Магнитореологическое полирование KDP

В настоящее время магнитореологическое полирование поверхности оптических элементов во всем мире признано одним из наиболее перспективных smart-методов финишной обработки оптической поверхности. МРП позволяет улучшить шероховатость, устранить микротрещины и поверхностные микроповреждения, а также снизить остаточные напряжения.

Обработка поверхности изделия ведется магнитореологической суспензией, которая

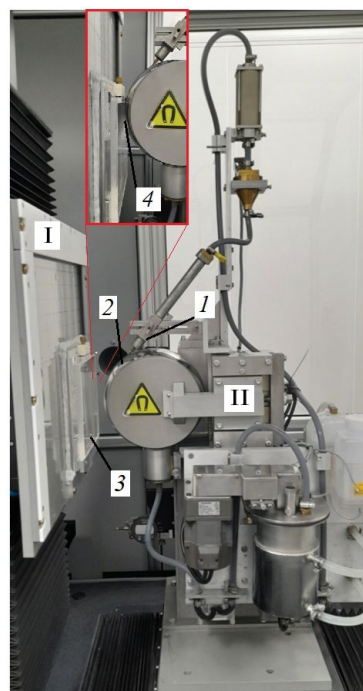


Рис. 3. Фотография модуля магнитореологического полирования: блок рабочего инструмента (I); блок циркуляции магнитореологической суспензии (II); сопло подачи МРС (1); немагнитная поверхность вращающегося инструмента (2); поверхность обрабатываемой детали НОЭ (3); локальная рабочая область обработки – пятно контакта (4).

выступает в роли рабочего инструмента. Метод МРП основан на изменении реологических свойств МРС под действием магнитного поля. В магнитном поле МРС преобразуется из жидкой консистенции в вязкопластичную суспензию, способную полировать поверхности. Как показали наши эксперименты, использование коллоидных магнитных жидкостей с ферромагнитными частицами размером 5–50 нм оказалось недостаточным для реализации технологии магнитореологического полирования. Успех новой технологии обеспечила МРС, в состав которой входили дисперсионная фаза (органический индифферентный растворитель), магнитные частицы (карбонильное железо), нанодисперсный порошок  $\text{SiO}_2$  и химические стабилизаторы (ПАВ, ингибиторы коррозии и т.п.) [25]. Она, в отличие от типичных магнитных жидкостей, состоит из достаточно больших (0.5 мкм) ферромагнитных частиц карбонильного железа, что позволяет при приложении магнитного поля не только управлять формой жидкости, но и за малые промежутки времени добиваться

изменения ее внутреннего строения. Так, время перестроения (структурирования и магнитной седиментации жидкости) в магнитном поле составляет несколько миллисекунд.

Принцип МРП включает позиционирование оптического элемента с образованием зазора между обрабатываемой поверхностью НОЭ и шнуром МРС. При сближении шнура МРС и поверхности НОЭ формируется рабочая зона (пятно контакта), где происходит съем материала с обрабатываемой поверхности НОЭ. Модуль магнитореологического полирования (рис. 3) состоит из блока рабочего инструмента (I) и блока циркуляции МРС (II).

При магнитореологическом полировании суспензию подают из сопла (рис. 3, 1) на твердую немагнитную поверхность вращающегося инструмента – магнитного колеса (рис. 3, 2). Поверхность обрабатываемой детали НОЭ (рис. 3, 3) вводят в контакт с МРС и выдерживают постоянным зазор между ними. В зоне контакта обрабатываемой поверхности НОЭ и МРС воздействуют неоднородным магнитным полем (не менее 0.3 Тл), что формирует достаточно небольшую по размерам локальную рабочую область обработки – пятно контакта (рис. 3, 4). В рабочей области образуется твердообразное ядро, а в области между ядром и обрабатываемой поверхностью, где сдвиговые напряжения минимальны, происходит сдвиговое течение тонкой разжиженной прослойки жидкой фазы МРС. Твердообразное ядро и разжиженная прослойка образуют полирующую систему. При этом ядро играет роль эластичной подложки, а тонкий слой жидкой фазы, в котором находятся абразивные частицы  $\text{SiO}_2$ , роль полирующей среды. В отличие от традиционной технологии жесткого притира, где необходим длительный подгон (располировка) инструмента к обрабатываемой поверхности, в МРП происходит мгновенная адаптация обрабатываемой поверхности и МРС в зоне их контакта. Для обработки заданной площади рабочую зону необходимо перемещать по соответствующему алгоритму, что реализуется за счет определенной кинематической схемы оборудования. Для данной цели создают программу обработки, которая учитывает количество проходов, траекторию и скорость движения обрабатываемой поверхности детали относительно основы инструмента. Результат воздействия рабочей зоны на материал можно изучить путем измерения топографии обрабатываемой поверхности.

Магнитореологическое полирование позволяет производить съем тончайших слоев вещества без деструктивного деформационного воздействия на обрабатываемую поверхность, поэтому данный метод может быть эффективно использован для полирования тонких пленок и слоев нанометровой толщины.

Для магнитореологической обработки поверхности монокристаллов KDP жидкость–носитель МРС должна быть неводной, мало летучей, негорючей и быть инертной по отношению к поверхности KDP и частицам карбонильного железа. В настоящей работе применяли монобутиловый эфир диэтиленгликоля.

Частицы карбонильного железа имеют сферическую и гладкую поверхность диаметром от 200 нм до 4 мкм, они намного тверже кристалла KDP, поэтому могут участвовать в удалении материала и при магнитореологической обработке способны вызывать появление царапин на поверхности.

Одной из основных задач, на решение которой направлено данное исследование, является разработка магнитореологической суспензии, обладающей высокой стабильностью и обеспечивающей достижение необходимой (*rms* не более 15 Å) величины шероховатости поверхности водорастворимых кристаллов KDP при их полировке.

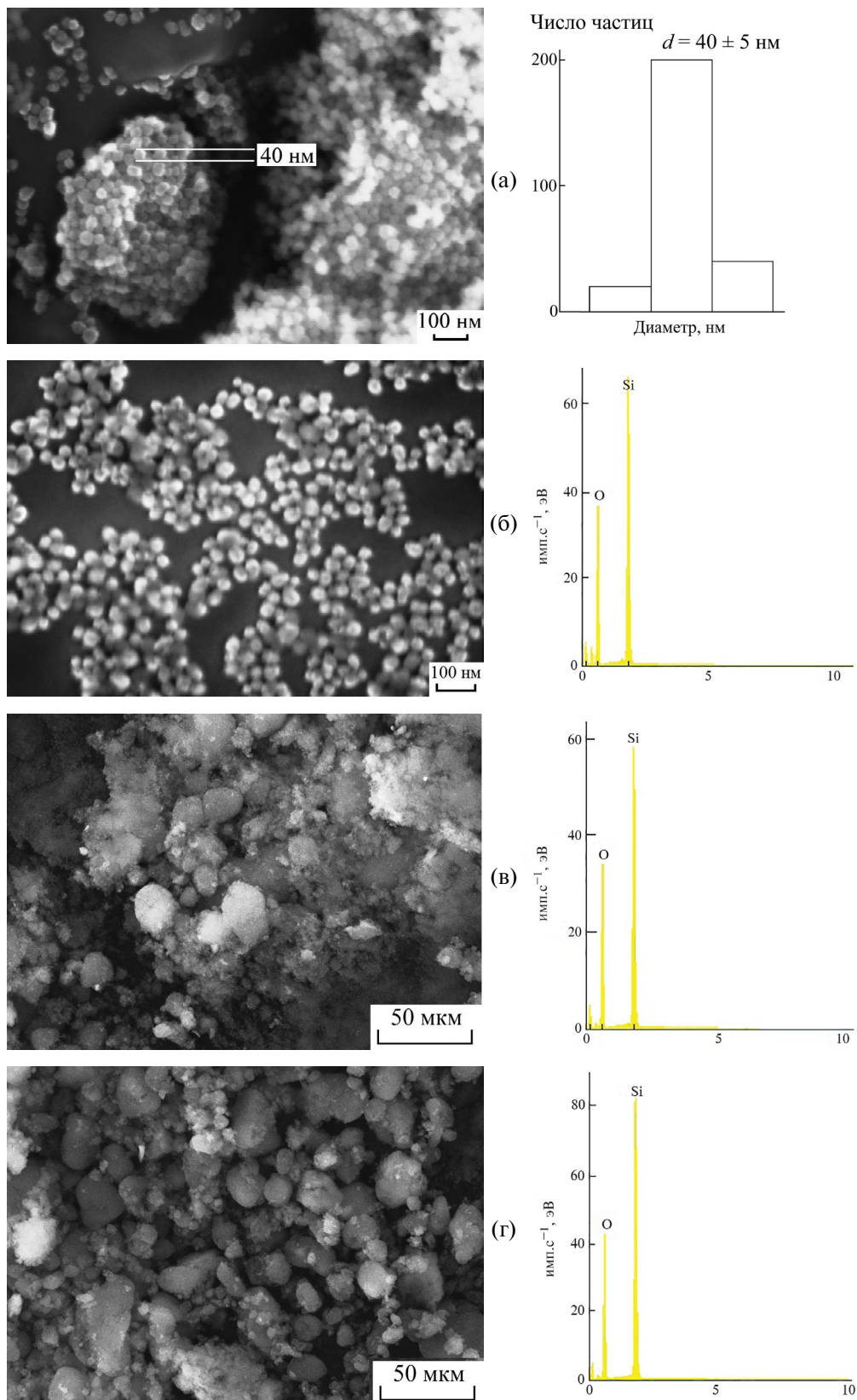
Технический результат достигнут за счет того, что в состав МРС был включен наноабразив в виде порошка  $\text{SiO}_2$ , полученный модифицированным золь-гель методом [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Синтез наносфер $\text{SiO}_2$ золь-гель методом*

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что частицы нанопорошка  $\text{SiO}_2$  сферической формы монодисперсны и подвержены агломерации. Результаты СЭМ показывают, что в нанопорошке присутствуют частицы с размерами 40–60 нм, большая их часть (96–98%) находится в интервале до 100 нм (рис. 4а).

На рис. 4а–г представлены микрофотографии СЭМ и результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) образцов кремнезема. Исследования морфологической структуры пирогенного “Аэросила” марки А-300 (рис. 4в) и аморфного кремнезема марки “Полисорб” (рис. 4г) показали, что частицы



**Рис. 4.** Микрофотографии СЭМ: синтезированных наносфер SiO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом (а), (б), на вставке гистограмма распределения частиц по размерам; пирогенного “Аэросила” марки А-300 (в); аморфного кремнезема марки “Полисорб” (г), на вставках суммарные спектры локального элементного анализа.

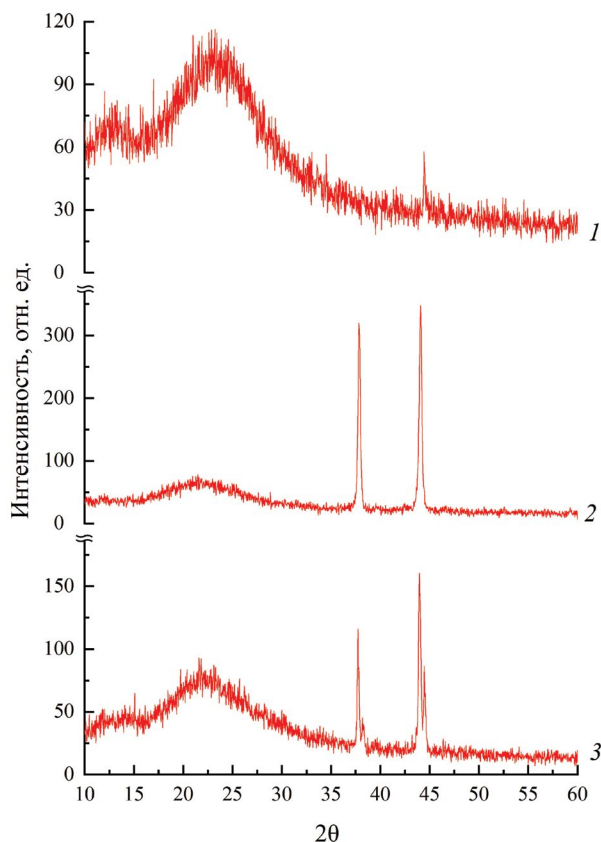


Рис. 5. Дифрактограммы нанопорошка  $\text{SiO}_2$ , полученного золь-гель методом (1); пирогенного “Аэросила” марки А-300 (2); аморфного кремнезема марки “Полисорб” (3).

кремнезема образуют глобулы различного размера и неправильной формы, собранные в агломераты. Степень чистоты полученных образцов анализировали посредством ЭДА. На вставках на рис. 4 представлены суммарные спектры локального элементного анализа изученных образцов.

Дифрактограмма нанопорошка  $\text{SiO}_2$ , полученного из органозоля (рис. 5, кривая 1), соответствует аморфизированному (99%) состоянию. Анализируя результаты РФА для полученного нанопорошка  $\text{SiO}_2$  видно, что уширение дифракционной линии и образование диффузного гало на рентгенограмме указывает на наличие нанокристаллического (аморфного)  $\text{SiO}_2$ . Наблюдается аморфный пик с эквивалентным углом Брэгга в  $2\theta = 21.8^\circ$ . С помощью базы данных порошковой дифракции ICSD 2016 методом Ритвельда установлена пространственная группа аморфной части – P3221, аналогичная кварцу. На рис. 5 для сравнения приведены дифрактограммы пирогенного “Аэросила” марки А-300 (кривая 2) и аморфного марки “Полисорб” (кривая 3). Для них также на малых углах  $2\theta$  реализуется аморфный пик, а в диапазоне  $35\text{--}45^\circ$  реализуются пики, отвечающие за смесь кристаллических фаз диоксида кремния. С помощью базы данных порошковой дифракции ICSD 2016 методом Ритвельда были установлены структуры диоксида кремния с пространственными группами: C1C1, аналогичная тримиту; P42/MNM,

Таблица 1. Расшифровка ИК-спектров

v, см <sup>-1</sup> , эксперимент			Отнесение полос	v, см <sup>-1</sup> , лит. данные
1	2	3		
565	545	565	$\delta$ (Si-O-Si)	560 [28]
807	810	810	$\nu$ (O-Si-O в $\text{SiO}_4$ )	810 [28] 800 [29, 30]
1076	1105	1136	$\nu_{\text{ans}}$ (Si-O-Si)	1060 [28] 1085 [30] 1000–1300 [29]
1633	1630	1633	$\delta$ (адс. $\text{H}_2\text{O}$ )	1630 [28] 1610 [30]
1706	1735	1694	$\delta$ (адс. $\text{H}_2\text{O}$ )	1700–1800 [30]
1866	1872	1869	$\delta$ (адс. $\text{H}_2\text{O}$ )	1700–1800 [30]
3436	3409	3412	$\delta$ (адс. $\text{H}_2\text{O}$ ) $\nu$ (Si-OH)	3415 [28] 3100–3500 [29] 3000–3800 [30]
3634	3745	3742	$\delta$ (адс. $\text{H}_2\text{O}$ ) $\nu$ (Si-OH)	3645 [28] 3000–3800 [30]

Примечание. 1 – нанопорошок  $\text{SiO}_2$ , полученный золь-гель методом; 2 – пирогенный “Аэросил” марки А-300; 3 – аморфный кремнезем марки “Полисорб”; адс.  $\text{H}_2\text{O}$  – адсорбированная вода.



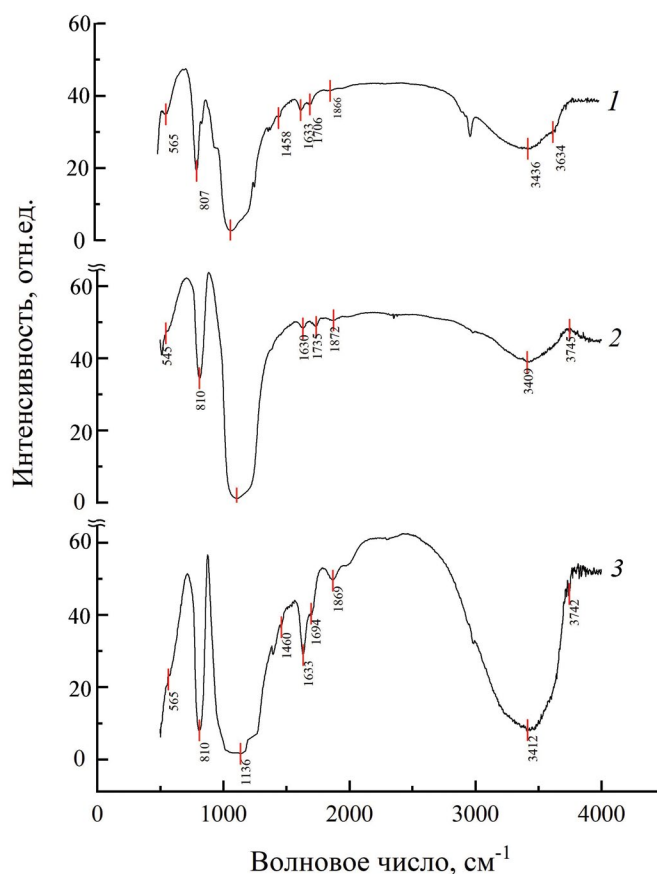


Рис. 6. ИК-спектры пропускания нанопорошка  $\text{SiO}_2$ , полученного золь-гель методом (1); пирогенного “Аэросила” марки А-300 (2); аморфного кремнезема марки “Полисорб” (3).

аналогичная стишовиту; Р622, аналогичная зеолиту. Таким образом, в образцах “Аэросила” и “Полисорба” присутствуют кристаллические фазы (С1С1, Р42/МNM и Р622), которых не наблюдается на дифрактограмме нанопорошка, полученного из органозоля.

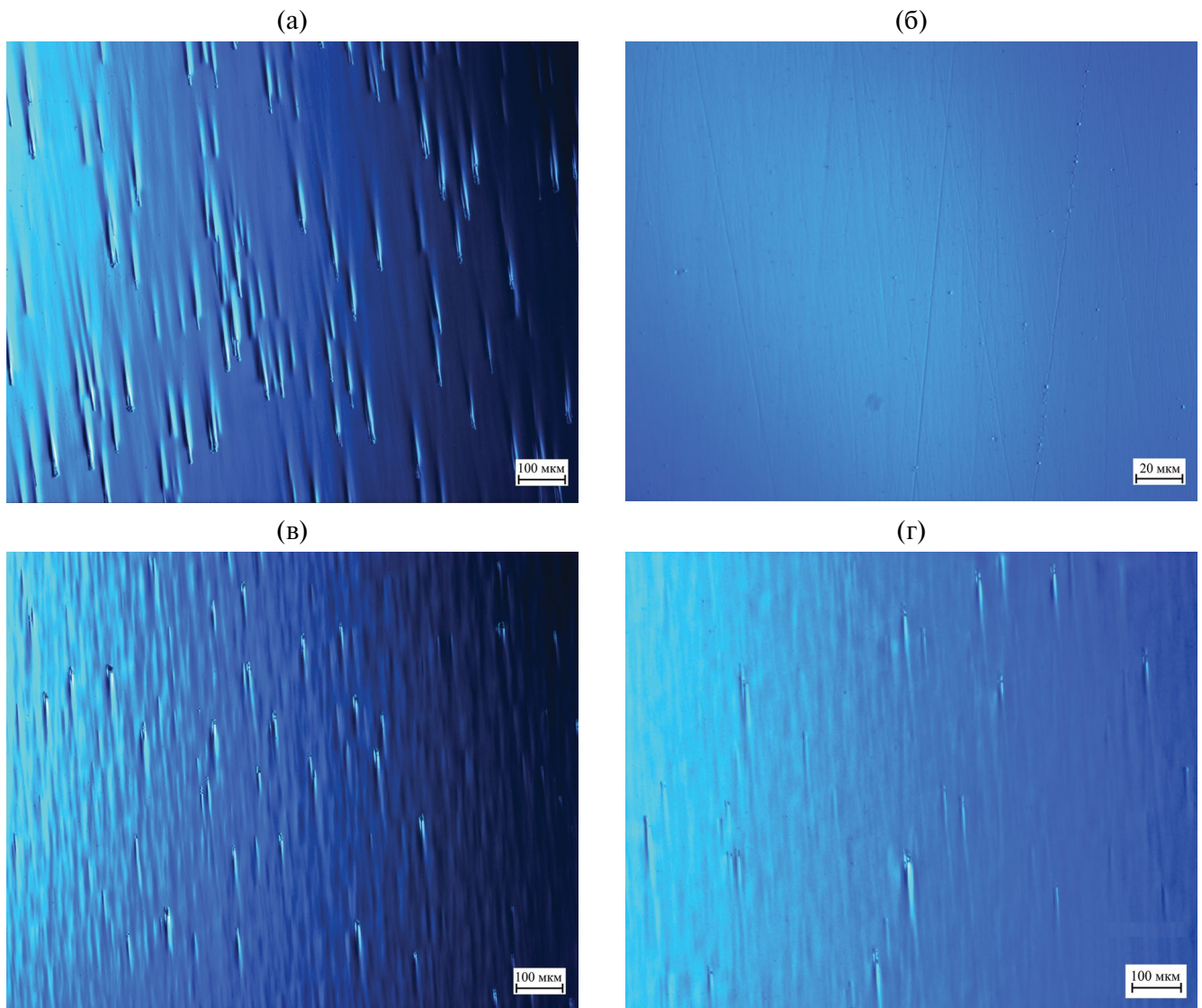
На рис. 6 приведены результаты ИК Фурье-спектроскопии синтезированного нанопорошка  $\text{SiO}_2$  (1) в сравнении с данными для пирогенного “Аэросила” А-300 (2) и аморфного кремнезема марки “Полисорб” (3). Анализ результатов показал следующее: в синтезированном нанопорошке диоксида кремния присутствует широкая полоса поглощения с частотами в интервале  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  и максимумом при  $1076\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям связей  $\text{Si-O-Si}$ , и характерный пик при  $807\text{ см}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний связей  $\text{Si-O-Si}$  в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ . В ИК-спектре нанопорошка  $\text{SiO}_2$  наблюдаются очень слабые пики около  $1633$  и  $3436\text{ см}^{-1}$ , указывающие на сорбцию воды и соответствующие колебаниям  $\text{OH}$ -связей, что

объясняет гидрофильные свойства полученного нанопорошка  $\text{SiO}_2$ .

Из рис. 6 видно, что в ИК-спектрах каждого образца имеются интенсивные полосы поглощения при  $807, 810\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$ ) и широкая полоса в области  $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , характеризующая колебания группы ( $\text{Si-O-Si}$ ) [26], которые являются характерными пиками  $\text{SiO}_2$ . Как видно из рис. 6, в области  $3410\text{--}3420\text{ см}^{-1}$  во всех трех спектрах наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, характеризующая колебания группы  $\text{Si-OH}$ . Причем следует заметить, что интенсивность сигнала этого колебания наибольшая у аморфного кремнезема марки “Полисорб” (рис. 6, 3), что свидетельствует о наибольшей степени гидроксирования этого образца кремнезема [27].

#### Магнитореологическое полирование

На рис. 7 показана топография поверхности образцов KDP, которая была получена путем обработки магнитореологической суспензией: а) без



**Рис. 7.** Поверхность НОЭ после магнитореологического полирования: 10х, без нанобразива  $\text{SiO}_2$  (а); 50х, в присутствии нанобразива  $\text{SiO}_2$  (б); 10х, в присутствии “Аэросила” марки А-300 (в); 10х, в присутствии кремнезема марки “Полисорб” (г).

абразива; б) с абразивными наночастицами  $\text{SiO}_2$ ; в) с “Аэросилом” марки А-300; г) с кремнеземом марки “Полисорб”. Оптическую микроскопию проводили в отраженном свете методом дифференциально-интерференционного контраста (ДИС). Как следует из рис. 7а, после МР-обработки на поверхности образцов КДР образовалось большое количество царапин и дефектов типа “хвост кометы”. Обработка поверхности МРС, содержащей “Аэросил” А-300 (рис. 7в) и кремнезем “Полисорб” (рис. 7г), приводит к снижению количества дефектов типа “хвост кометы” и снижению волнистости поверхности. На поверхности

образцов КДР после МР-обработки суспензией, содержащей наночастицы  $\text{SiO}_2$  (рис. 7б), наблюдается значительно меньше царапин и дефектов. Эти результаты показывают, что применение сферических наночастиц  $\text{SiO}_2$  обеспечивает превосходное улучшение качества обработки поверхности кристаллов КДР.

Аттестация полученной полированной поверхности КДР проводилась профилометрическим методом. Полученные количественные результаты шероховатости поверхностей представлены на рис. 8.

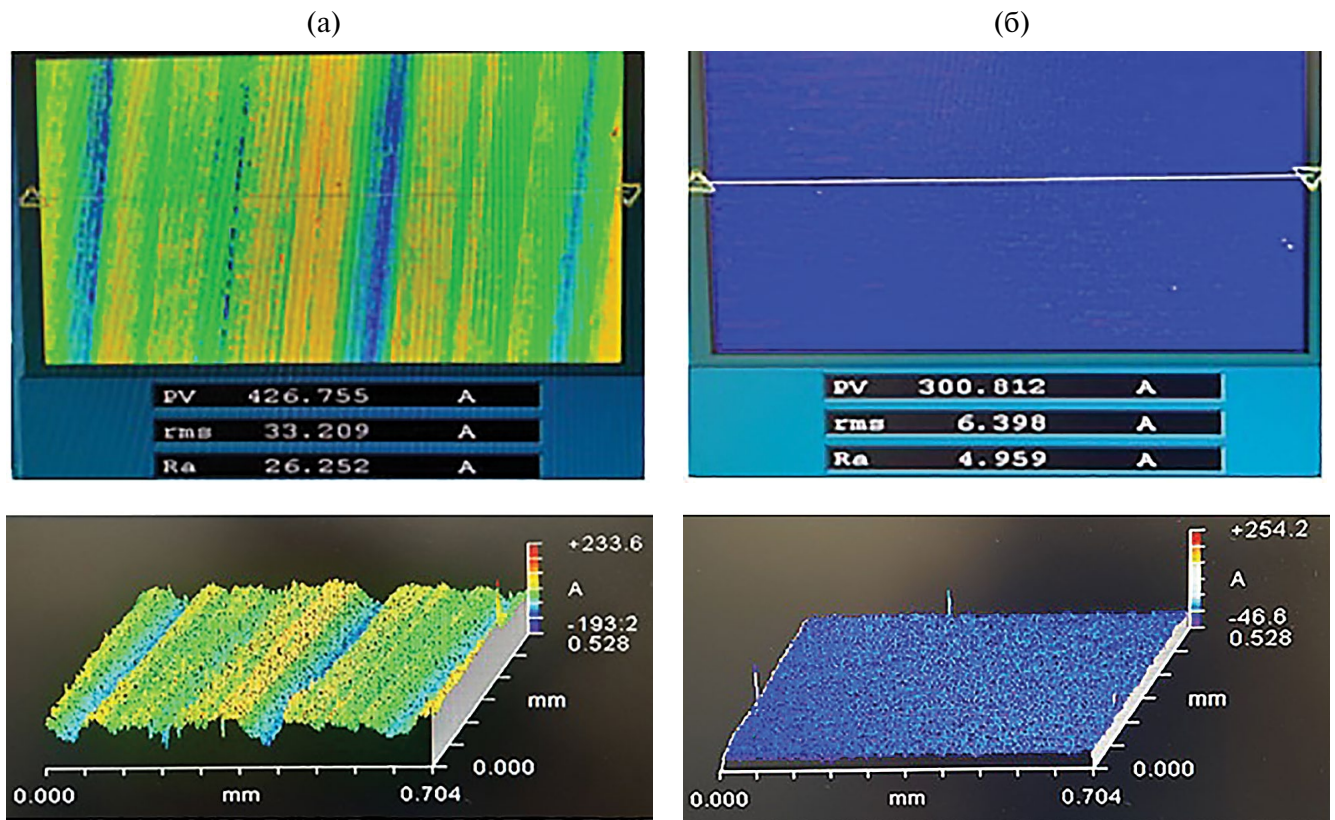


Рис. 8. Оценка шероховатости поверхности: до МР-обработки,  $rms = 3.32$  нм (а); после МР-обработки,  $rms = 0.64$  нм (б).

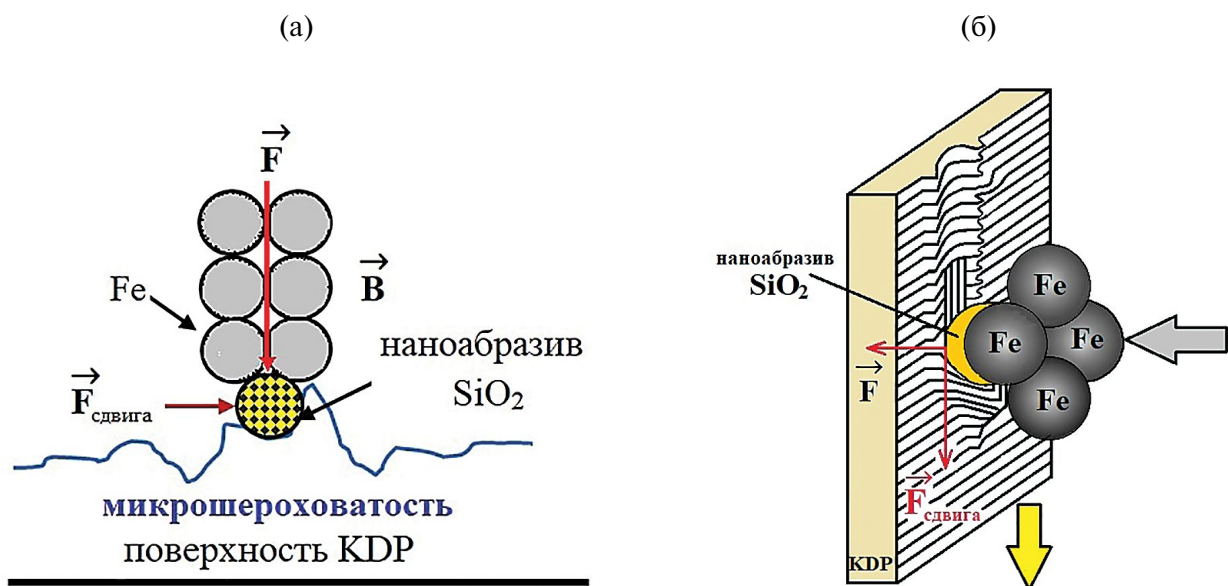


Рис. 9. Схематическое представление механизма действия наноабразива  $SiO_2$  при магнитореологическом полировании поверхности монокристалла KDP: унос с поверхности тончайших слоев материала (а); вдавливание наноабразивных частиц в поверхностные слои материала (б).

## ОБСУЖДЕНИЕ

*О механизме магнитореологического полирования*

Механизм удаления материала при магнитореологическом полировании до настоящего времени вызывает много споров и до конца не изучен [31].

Полирование с использованием тонкозернистых абразивных порошковых материалов можно представить, как совокупность процессов механического воздействия твердой фазы МРС, адсорбции ПАВ на обрабатываемой поверхности, смачивания жидкой фазой МРС обрабатываемой поверхности и удаления вещества поверхностного слоя за счет абразивного воздействия. Таким образом, финишное магнитореологическое полирование представляет собой механохимический процесс, проходящий в поверхностном слое обрабатываемого материала [32, 33].

В рамках теоретического представления механизма магнитореологического полирования мы принимаем, что все абразивные наночастицы  $\text{SiO}_2$  имеют одинаковый размер и сферическую форму. Величина нормальной составляющей магнитной силы на каждую абразивную частицу, передаваемая цепочками частиц железа, образующимися благодаря воздействию магнитного поля, одинакова. Удаленный с поверхности материал, смешиваясь с МРС, не меняет ее магнитных, реологических и механических свойств. Химическое взаимодействие между МРС и поверхностью KDP отсутствует.

В объеме МРС абразивные наночастицы  $\text{SiO}_2$  и частицы железа случайным образом смешиваются с жидкой фазой. Поэтому многие абразивные частицы не контактируют с поверхностью KDP и являются неактивными. Активные абразивные частицы находятся в непосредственном контакте с поверхностью KDP и отвечают за его обработку. В процессе магнитореологической обработки абразивные частицы движутся в область с низким магнитным полем (к поверхности KDP), а частицы железа – в область с высоким магнитным полем (к магнитному несущему колесу) [34]. В результате сила магнитной левитации прижимает абразивные частицы к поверхности KDP. Предполагается, что с поверхностью KDP контактируют только абразивные наночастицы  $\text{SiO}_2$ , которые участвуют в удалении материала с обрабатываемой поверхности в пятне контакта. Во время перемещения абразивные частицы также

испытывают силу прижима в сужающемся зазоре МРС относительно поверхности обрабатываемого кристалла KDP. Составляющая этой силы суммируется с нормальной силой.

В полярных жидких средах наночастицы  $\text{SiO}_2$  подвержены сильной агломерации. По этой причине в состав МРС целесообразно вводить ПАВ для уменьшения поверхностной энергии частиц и препятствования их агломерации. Так же как показали экспериментальные данные, эффективным инструментом является предварительная обработка МРС ультразвуком.

Под действием сильного магнитного поля (более 0.3 Тл) в рабочей зоне вязкость магнитореологической суспензии возрастает более чем в тысячу раз, и она как бы “замерзает”, разделяясь при этом на два слоя: первый – структурированные, жестко связанные между собой ферромагнитные частицы, и второй – жидкая фаза с наноабразивом. Разность скоростей движения основы полировального инструмента и обрабатываемой детали создает сдвиговые деформации в МРС, что позволяет уносить с поверхности тончайшие слои материала (рис. 9а). После снятия магнитного поля МРС возвращается в свое первоначальное неструктурированное состояние. Это характеризует ее как smart-материал, а процесс – как быстропротекающий.

Вдавливание наноабразивных частиц в поверхностные слои кристалла KDP происходит под действием нормальной силы, приложенной к ним со стороны окружающих магнитных частиц, и силы, возникающей в результате прижима жгута МРС (рис. 9б).

Комбинация силы сдвига  $F_{\text{сдвига}}$  и нормальной силы  $F$ , приложенной к каждой наночастице, создает давление, достаточное для обеспечения внедрения наночастицы в поверхностный слой материала на определенную глубину. Это вызывает сьем материала с выступов и уменьшение шероховатости поверхности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании синтезирован аморфный диоксид кремния, применяющийся в качестве наноабразива при магнитореологическом полировании водорастворимых кристаллов KDP, используемых для изготовления нелинейно-оптических элементов лазерной техники. Представлены

физико-химические характеристики полученного наноабразива. Результаты электронной микроскопии подтверждают сферическую морфологию частиц  $\text{SiO}_2$  с размерами в пределах 40–60 нм. Структурные свойства наноабразива  $\text{SiO}_2$  были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции. Введение в состав магнитореологической суспензии наноабразива  $\text{SiO}_2$  позволило достичь высокого качества обработки и чистоты поверхности, а также обеспечило финишное полирование поверхности монокристаллов KDP. Магнитореологическое полирование с использованием наноабразива  $\text{SiO}_2$  позволяет удалять поверхностные дефектные слои, что обеспечивает снижение шероховатости поверхности до субнанометровых величин.

Результаты работы представляют интерес для оптимизации процесса и совершенствования технологии МРП. Кроме этого, анализ потребностей высокотехнологичных областей промышленного производства в прецизионной обработке поверхностей изделий и возможностей разнообразных режимов магнитореологического полирования позволяет наметить основные направления использования данной технологии:

– устранение трещиноватого и дефектного слоя, образовавшегося при выполнении предшествующих операций, для повышения лучевой прочности элементов лазерных систем, получаемых из водорастворимых кристаллов;

– финишная обработка тонких пленок и слоев нанометровой толщины (режим “полирование”);

– обработка асферических, металлооптических элементов после алмазного микроточения и последующее финишное полирование аморфного покрытия.

Работа частично выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ “ФИЦ Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова–Грехова РАН” (проект № FFUF-2024-0038).

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L., Wang S., Li T., Zhu L., Ye Z. Properties of nonlinear optical absorption and refraction of rapidly grown KDP crystals // *Ceramics International*. 2024. V. 50. № 7. Part B. P. 11756–11765. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.080>
2. Zhang S., Zong W. Micro defects on diamond tool cutting edge affecting the ductile-mode machining of KDP crystal // *Micromachines*. 2020. V. 11. № 12. P. 1102. <https://doi.org/10.3390/mi11121102>
3. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. V. 104. № 1. P. 95–106. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1)
4. Lindberg R., Sjöblom J., Sundholm G. Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995. V. 99. № 1. P. 79–88. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03117-V](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03117-V)
5. Singh L.P., Bhattacharyya S.K., Kumar R. et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. V. 214. P. 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968. V. 26. № 1. P. 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
7. Koch C.C. Nanostructured materials. Processing, Properties and Applications. 2nd edition: Elsevier, 2006.
8. Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M. Sol-gel materials: Chemistry and applications. CRC Press, 2000. 136 p. <https://doi.org/10.1201/9781315273808>
9. Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology: Applications of sol-gel technology. Springer Science & Business Media, 2005. 716 p.
10. da Silva A.S., dos Santos J.H.Z. Stöber method and its nuances over the years // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2023. V. 314. P. 102888. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102888>
11. Хлебцов Б.Н., Буров А.М. Синтез монодисперсных силикатных частиц методом контролируемого доращивания // *Коллоид. журн.* 2023.

- Т. 85. № 3. С. 376–389.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600293>
12. *Зарипов А.К.* Упругие свойства магнитных жидкостей // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 6. С. 634–643.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291221060185>
  13. *Cheng H., Yeung Y., Tong H.* Viscosity behavior of magnetic suspensions in fluid-assisted finishing // Progress in Natural Science. 2008. V. 18. № 1. P. 91–96.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2007.07.007>
  14. *Shulman Z.P., Kordonsky V.I., Zaltsgendler E.A. et al.* Structure, physical properties and dynamics of magnetorheological suspensions // International Journal of Multiphase Flow. 1986. V. 12. № 6. P. 935–955.  
[https://doi.org/10.1016/0301-9322\(86\)90036-4](https://doi.org/10.1016/0301-9322(86)90036-4)
  15. *Bossis G., Lacis S., Meunier A., Volkova O.* Magnetorheological fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2002. V. 252. P. 224–228.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00680-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00680-7)
  16. *Jacobs S.D., Shorey A.B.* Magnetorheological finishing: New fluids for new materials. In Optical Fabrication and Testing, 2000. p. OWB1.  
<https://doi.org/10.1364/OFT.2000.OWB1>
  17. *Bedi T.S., Singh A.K.* Magnetorheological methods for nanofinishing – a review // Particulate Science and Technology. 2015. V. 34. № 4. P. 412–422.  
<https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1081657>
  18. *Jacobs S.D.* Manipulating mechanics and chemistry in precision optics finishing // Science and Technology of Advanced Materials. 2007. V. 8. № 3. P. 153–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.12.002>
  19. *Русецкий А.М., Новикова З.А., Городкин Г.Р., Коборко Е.В.* Разработка магнитоформирующихся жидкостей с управляемой реологией для технологии // Доклады НАН Беларуси. 2011. Т. 55. № 5. С. 97–104.
  20. *Глеб Л.К., Городкин Г.Р., Горшков В.А., Хлебников Ф.П., Семенов Е.В.* Применение магнитореологических методов обработки оптических деталей на серии автоматизированных полировально-доводочных станков // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 4. С. 33–36.
  21. *Yu X.L., Yang W., Chen C.X., Zhu F.W.* Magnetic composite fluid optimization for KDP crystal polishing based on a D-optimal mixture design // Applied Optics. 2023. V. 62. № 4. P. 1019–1026.  
<https://doi.org/10.1364/AO.481344>
  22. *Amir M., Mishra V., Sharma R., Ali S.W., Khan G.S.* Polishing performance of a magnetic nanoparticle-based nanoabrasive for superfinish optical surfaces // Applied Optics. 2022. V. 61. № 17. P. 5179–5188.  
<https://doi.org/10.1364/AO.456819>
  23. *Бредихин В.И.* Кристаллы типа KDP для мощных лазерных систем: проблемы скоростного роста и оптические свойства // Дисс. докт. физ.-мат наук. 2010. 274 с.
  24. *Андреев Н.Ф., Бабин А.А., Бредихин В.И., Ершов В.П.* Производство крупногабаритной оптики из водорастворимых кристаллов // Фотоника. 2007. № 5. С. 34–37.
  25. *Белов Д.В., Беляев С.Н.* Патент № 2808226 на изобретение “Состав магнитореологической суспензии для финишной обработки оптических элементов на основе водорастворимых кристаллов”, 28.11.2023 (по заявке № 2023122895 от 04.09.2023).
  26. *Lucovsky G.* Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 1987. V. 5. № 2. P. 530–537.  
<https://doi.org/10.1116/1.583944>
  27. *Kim J.-T., Kim M.-C.* Silicon wafer technique for infrared spectra of silica and solid samples (I) // Korean Journal of Chemical Engineering. 1986. V. 3. № 1. P. 45–51.  
<https://doi.org/10.1007/BF02697522>
  28. *Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А.* Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO<sub>2</sub> для цементных композитов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 152–162.
  29. *Хлуднева А.С., Карпов С.И., Ресснер Ф., Селемнев В.Ф.* Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 5. С. 669–680.  
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>
  30. *Васькевич В.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л.* Синтез и исследование силикатных золь-гель покрытий для микро- и наноэлектроники // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2014. Т. 12. № 2. С. 279–293.
  31. *Peng X., Jiao F., Chen H., Tie G., Shi F., Hu H.* Novel magnetorheological figuring of KDP crystal // Chinese Optics Letters. 2011. V. 9. № 10. P. 102201–102205.  
<https://doi.org/10.3788/col201109.102201>
  32. *Wang D., Shinmura T., Yamaguchi H.* Study of magnetic field assisted mechanochemical polishing process for inner surface of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic components // International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2004. V. 44. № 14. P. 1547–1553.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2004.04.024>
  33. *Geng Z., Huang N., Castelli M., Fang F.* Polishing approaches at atomic and close-to-atomic scale // Micromachines. 2023. V. 14. № 2. P. 343.  
<https://doi.org/10.3390/mi14020343>
  34. *Shorey A.B., Jacobs S.D., Kordonski W.I., Gans R.F.* Experiments and observations regarding the mechanisms of glass removal in magnetorheological finishing // Applied Optics. 2001. V. 40. № 1. P. 20–33.  
<https://doi.org/10.1364/ao.40.000020>

## OBTAINING NANOABRASIVE FOR MAGNETOREOLOGICAL POLISHING OF KDP CRYSTALS

© 2024 г. D. V. Belov, S. N. Belyaev, O. A. Malshakova, N. A. Sorokoletova, E. I. Serebrov

Magneto-rheological polishing technology is widely used in the processing of high-precision optical elements. One of the determining factors in magnetorheological polishing technology is the nature and quality of the nanoabrasive in the composition of the magnetorheological suspension. In this study, a method has been developed for the sol-gel synthesis of amorphous silicon dioxide nanospheres used as a nanoabrasive for magnetorheological polishing of water-soluble crystals used for the manufacture of nonlinear optical elements of laser technology. The technical result was achieved by introducing synthesized silicon dioxide nanoabrasive into the composition of the magnetorheological suspension. The physicochemical characteristics of the resulting nanoabrasive are presented. The results of electron microscopy confirm the spherical morphology of  $\text{SiO}_2$  particles, and a particle size distribution varying in the range of 40–60 nm has been established, which ensures the uniformity and quality of surface treatment of optical elements with a magnetorheological suspension. The structural properties of  $\text{SiO}_2$  nanoabrasive were studied by X-ray powder diffraction. The introduction of  $\text{SiO}_2$  nanoabrasive into the magnetorheological suspension made it possible to achieve high quality processing and surface cleanliness, and also ensured final polishing of the surface of KDP single crystals to a roughness value of no more than 6 Å. The results of the work are of interest for optimizing the process and improving the technology of magnetorheological polishing.

*Keywords:* nanoabrasive, sol-gel method, magnetorheological polishing, magnetorheological suspension, single crystal, potassium dihydrogen orthophosphate, KDP, nonlinear optical elements, nanospheres,  $\text{SiO}_2$ , organosol, roughness, surface