

УДК 621.357

[0000-0002-2809-2774] **Д. Ю. Ущатовський**, канд. техн. наук,
[0000-0001-7479-9140] **В. І. Воробйова**, канд. техн. наук, доцент,
[0000-0003-3680-8485] **О. А. Плівак**,
[0000-0002-3717-5934] **Т. І. Мотронок**, канд. техн. наук, доцент,
[0000-0003-4056-5551] **Г. С. Васильєв**, канд. техн. наук, доцент,
e-mail: g.vasyliiev@kpi.ua

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
м. Київ, пр-т. Перемоги, 37, 03056, Україна

ОБМЕЖЕННЯ НІТРАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ МІДНЕННЯ ДЛЯ ШВИДКІСНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО 3D-ДРУКУ

Проведено випробування локального електроосадження металічної міді з нітратного електроліту з метою визначення можливості застосування цього електроліту в технології електрохімічного 3D-друку. Осадження проводили з використанням платинового нерозчинного анода, розміщеного в поліпропіленовому капілярі діаметром 4 мм. Електроформували об'єкти у формі циліндра висотою 100 мкм та 500 мкм за різної густини струму в стаціонарному та імпульсному режимах. Експериментально осажені зразки аналізували із застосуванням 3D-профілометрії, порівнювали профіль поверхні з комп'ютерною моделлю та бажаним профілем покриття. Встановлено, що найвища точність друку досягається при густині струму осаження 20 А/дм² при товщині осаду до 100 мкм. Збільшення товщини осаду, густини струму осаження та застосування імпульсного режиму призводять до зниження точності електроформування та компактності осаду через появу дифузійних обмежень і утворення дендритів. Таким чином, нітратний електроліт дозволяє проводити якісне локальне електроосадження об'єктів з міді висотою до 100 мкм при густині струму до 20 А/дм².

Ключові слова: локальне електроосадження, профіль осаду, комп'ютерне моделювання, профілометрія, дендрити.

Вступ. Розвиток технологій високоточного позиціонування робочого інструменту на основі комп'ютерної моделі зумовлює перехід від субтрактивних методів виробництва до адитивних. Традиційно для виготовлення деталі субтрактивним методом використовується заготовка з матеріалу, з якої в ході обробки видаляється зайвий матеріал (механічним, термічним, хімічним або іншим способом) і отримується деталь. При адитивному виробництві деталь формується з матеріалу шляхом її пошарового нанесення. При цьому собівартість виготовлення стає оберненою до складності виробу, оскільки при адитивному способі виробництва чим більша складність деталі, тим меншою є витрата матеріалу.

Відомі технології адитивного виробництва з різних матеріалів таких як полімери, кераміка або композити. Однак найбільш перспективними є адитивні технології виробництва з металів. На сьогоднішній день для формування виробу з металу шляхом 3D-друку

набули поширення технології, що базуються на локальному спіканні металевого порошку під дією лазерного променя, дугового розряду або індукційного нагріву [1, 2]. Технології дозволяють виготовляти деталі в широкому інтервалі габаритів 10⁻³–10¹ м з різних металів. Недоліком технологій адитивного виробництва, що базуються на локальному плавленні, є висока енергоємність, а також необхідність отримання металевого порошку або дроту, перед тим як виготовляти з нього виріб.

Таких недоліків позбавлена електрохімічна технологія адитивного виробництва, що базується на локальному електрохімічному осаженні металу з електроліту [3-5]. В цій технології формування виробу відбувається за температури до 100 °С, а для більшості металів – навіть за кімнатної. Витрати електричної енергії мінімальні, оскільки напруга для основних електрохімічних процесів не перевищує 2-5 В. Обмеженням електрохімічного 3D-друку є його відносно низька швидкість, що

визначається густиною струму осадження та розмірами робочого електрода.

На сьогоднішній день електрохімічний 3D-друк застосовується для виготовлення мікрооб'єктів розмірами 10^{-8} – 10^{-2} м. Нині відомо кілька електрохімічних методів адитивного виробництва, які можна розділити на дві основні групи: осадження на основі маски та осадження без маски. У першому випадку катод покривають ізоляційною маскою, яка закриває ділянки, де не повинно відбуватися осадження. Так, метал осідає на незакритій частині поверхні [6]. У випадку застосування маски маска рухається разом з анодом. Осадження починається лише тоді, коли маска зафіксована на поверхні. Коли електроліт збіднюється за іоном осаджуваного металу, осадження припиняють, маска знімається, а склад електроліту оновлюється [7].

Методи осадження без маски виконуються на відкритій поверхні. Першим прикладом цього підходу є локальне електрохімічне осадження, запропоноване в 1995 р. [8]. Метод ґрунтується на осадженні металу в локалізованій зоні під робочим електродом. Для отримання дуже локалізованого електричного поля використовується ультратонкий інертний точковий анод, а також малий міжелектродний проміжок. Подальший розвиток запропонованого методу було спрямовано на вдосконалення конструкції анода. Анод розміщувався всередині діелектричного капіляра, що забезпечує додаткове фокусування електричного поля [9-11]. При електроформуванні об'єкта з обмеженим меніском осадження відбувається в електролітному містку у формі меніска між анодом та поверхнею-катодом [12-16]. Швидкість осадження визначається швидкістю дифузії іонів і дуже мала. Надзвичайно малі об'єкти можна отримати шляхом електроосадження за допомогою рідинного силового мікроскопа [17].

Важливим аспектом у технології адитивного виробництва є швидкість виготовлення деталі. Так, при електрохімічному способі адитивного виробництва для збереження швидкості виготовлення при збільшенні розмірів об'єкта потрібно підвищувати швидкість локального осадження металу, що можливо досягти за рахунок підвищення густини струму. Дослідження впливу густини струму на якість локального осадження доцільно проводити в системах із виходом за струмом, близь-

ким до 100 %, наприклад при формуванні виробів із міді. Як відомо, густина струму електрохімічного процесу напряму пов'язана з концентрацією іонів осаджуваного металу, а тому перспективним напрямом може бути перехід від сульфатних до нітратних електролітів міднення.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи було встановлення оптимальної густини струму, висоти об'єкта і точності електроформування при використанні нітратного електроліту міднення в процесах електрохімічного 3D-друку. Для цього треба було вирішити такі задачі:

- встановити кінетичні параметри процесу електроосадження міді з нітратного електроліту;
- побудувати комп'ютерну модель процесу електроформування у середовищі Comsol Multiphysics та дослідити вплив міжелектродної відстані на точність осадження;
- розробити методику визначення точності електрохімічного формування об'єкта;
- провести експериментальне електроформування об'єкта за різних густин струму, часу та режиму електролізу;
- порівняти результати експерименту з комп'ютерною моделлю та оцінити точність електроформування.

Методика експерименту. Дослідження локального електроосадження з нітратного електроліту міднення проводили з електроліту такого складу: $270 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$; $0,1 \text{ г/дм}^3 \text{ KCl}$; HNO_3 до рН 2...2,5. Комірку для осадження наведено на рисунку 1. Осадження проводили на мідну основу, яку попередньо знежирювали та протравлювали. Мідну основу розташовували в тефлоновій ємності об'ємом 200 см^3 , в яку заливали 150 см^3 електроліту, так, щоб рівень електроліту над поверхнею становив 20 мм. Розташований над центром основи капіляр, виготовлений із поліпропілену з внутрішнім діаметром 4 мм і товщиною стінки 1 мм, за допомогою мікрометричного гвинта підводили до поверхні основи на відстань 0,5-1 мм. Всередині капіляра, на відстані 4 мм від його нижнього краю, розміщувався нерозчинний платиновий анод.

Електроліз проводили в стаціонарному та імпульсному режимах. Густина струму в стаціонарному режимі становила 20 А/дм^2 і 30 А/дм^2 , в імпульсному режимі середня гус-

тина струму – $1,14 \text{ А/дм}^2$, параметри імпульсу: тривалість – $0,01 \text{ с}$, пауза – 1 с , густина струму в імпульсі – 115 А/дм^2 . Тривалість процесу осадження обирали з розрахунку товщини покриття – 100 мкм та 500 мкм .

Для побудови комп'ютерної моделі процесу електроосадження визначали кінетичні параметри процесу. Поляризаційні криві осадження міді з нітратного електроліту знімали в триелектродній комірці з мідним робочим електродом, мідним допоміжним та хлорсрібним електродом порівняння. Поляризаційні криві отримували в гальваностатичному режимі, тривалість витримки при постійній густині струму до встановлення стаціонарного значення потенціалу становила 5 хв . В середньому значення стаціонарного потенціалу встановлювалось за $3-4 \text{ хв}$ (при зсуві потенціалу не більш ніж 10 мВ/хв). Як джерело постійного струму використовувався імпульсний потенціостат ПП-51.1. Із поляризаційних кривих визначали величину поляризованості, яку використовували для побудови комп'ютерної моделі процесу локального електроосадження.

Для прогнозу можливості локального електроосадження з нітратного електроліту проведено комп'ютерне моделювання росту осаду. Для цього в середовищі COMSOL Multiphysics побудовано модель процесу електроосадження для комірки, яка наведена на рисунку 1, *a* та відповідає геометричним параметрам експериментальної (рисунк 1, *б*). Проведено моделювання процесу локального електроосадження для відстані від краю капіляра до поверхні $0,5 \text{ мм}$ та 1 мм . Результати комп'ютерного моделювання порівнювали з профілем реальних зразків, отриманих локальним електроосадженням.

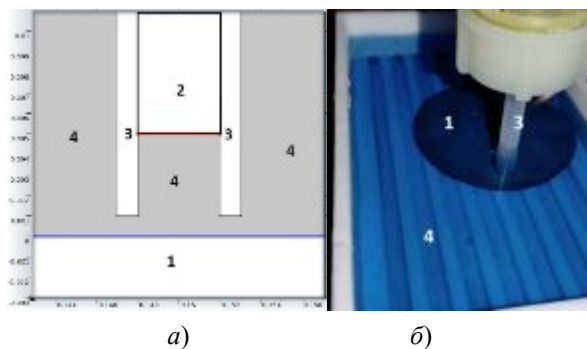


Рисунок 1. Схема (а) і фото (б) електрохімічної комірки: 1 – катод (мідна основа); 2 – анод (платина); 3 – поліпропіленовий капіляр; 4 – електроліт

Для аналізу морфології осаджених зразків застосовували метод 3D-профілометрії із застосуванням пристрою для вимірювання мікрогеометрії та шорсткості. Профіль поверхні отримували з точністю $0,625 \text{ мкм}$ у горизонтальній площині та $0,25 \text{ мкм}$ у вертикальній.

Точність локального електроосадження визначали шляхом порівняння площі, що обмежується профілем поверхні експериментально осадженого об'єкта з профілем покриття комп'ютерної моделі та бажаним профілем об'єкта. Схематично методику оцінки точності зображено на рисунку 2. Бажаним профілем локально осадженого об'єкта на поверхні основи 1 є профіль 2. Весь метал, осаджений в межах цього профілю, осаджується в межах площі S_0 , за межами профілю метал не осаджується. Реальний профіль осадженого об'єкта 3, внаслідок розподілу електричного поля, відрізняється від бажаного. Метал, осаджений в межах бажаного профілю, позначений як S_1 , а метал, осаджений за межами бажаного профілю, – S_2 .

Точність електроосадження чисельно характеризували двома параметрами:

- частка осаду, яка осаджена в межах бажаного профілю, знайдена як відношення $a = S_1/S_0$;

- частка осаду, яка осаджена поза межами бажаного профілю, знайдена як відношення $b = S_2/S_1$.

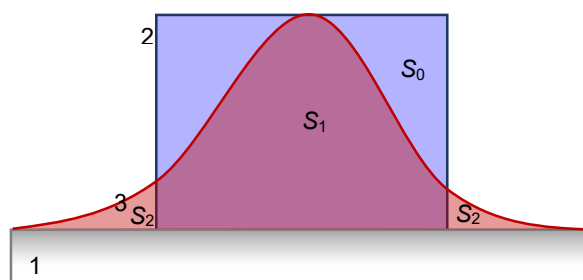


Рисунок 2. Схема обробки результатів локального електроосадження: 1 – поверхня металу-основи; 2 – бажаний профіль осадженого об'єкта; 3 – реальний профіль осадженого об'єкта; S_0 – площа об'єкта бажаного профілю; S_1 – площа реального об'єкта в межах бажаного; S_2 – площа реального об'єкта за межами бажаного

Результати досліджень. Поляризаційні криві, отримані у нітратному електроліті мід-

нення, зображено на рисунку 3, а визначені з них кінетичні параметри – у таблиці 1. З поляризаційної кривої добре видно, що у нітратному електроліті міднення дифузійні обмеження катодного процесу відновлення іонів міді не спостерігаються до густини струму у 25 А/дм², що суттєво вище робочої густини струму у сульфатному електроліті, яка рідко перевищує 5 А/дм². Причиною високої робочої густини струму є значно вища розчинність нітрату міді, порівняно із сульфатом, що веде до вищої концентрації іонів міді в електроліті.

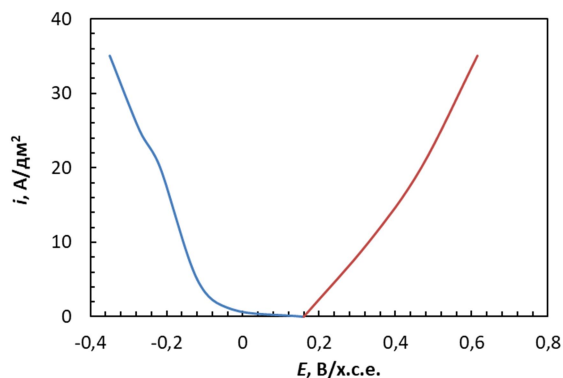


Рисунок 3. Поляризаційні криві у досліджуваному нітратному електроліті міднення

Таблиця 1. Кінетичні параметри процесу електроосадження міді з нітратного електроліту

Параметр	Електро- провідність σ , См/см	Обернена поляризованість катодного процесу di/dE , мА/см ² /В		Обернена поляризованість анодного процесу di/dE , мА/см ² /В	Напруга за густини струму φ_{ext} , В			
		5...25 А/дм ²	25...35 А/дм ²	10...35 А/дм ²	20 А/дм ²		30 А/дм ²	
					$\delta=0,5$ мм	$\delta=1$ мм	$\delta=0,5$ мм	$\delta=1$ мм
Значення	0,121	1600	1100	900	1,2	1,28	1,5	1,85

Фото осадів, сформованих у результаті експерименту, наведено на рисунку 4. Відповідні їм тривимірні діаграми розподілу товщини осаду по поверхні – на рисунку 5.

Локально осаджена мідь має різну структуру залежно від умов осадження. Осади з рівномірним розподілом металу по поверхні вдалося отримати при розрахунковій товщині

до 100 мкм при постійному струмі осадження (рисунок 5, а, б). Зростання товщини до 500 мкм призводить до суттєвого погіршення якості осаду, на поверхні утворюються дендрити (рисунок 5, в, г). Аналогічно осад низької якості отримано і при застосуванні імпульсного режиму осадження (рисунок 5, д).

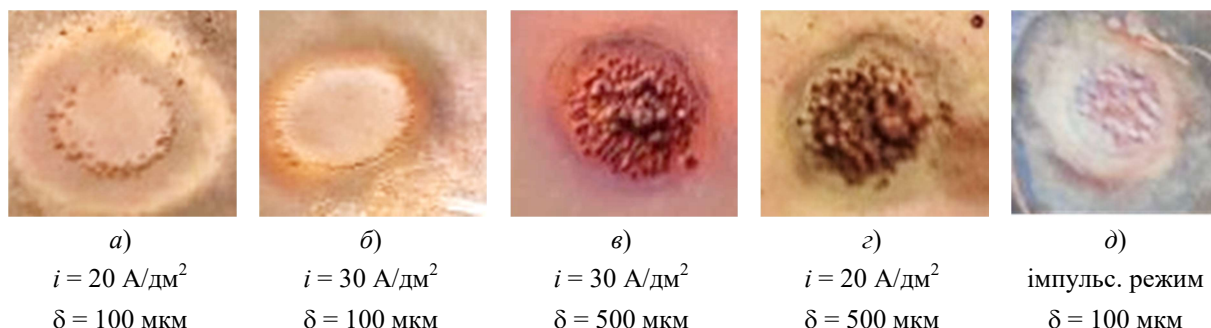


Рисунок 4. Зовнішній вигляд осаду

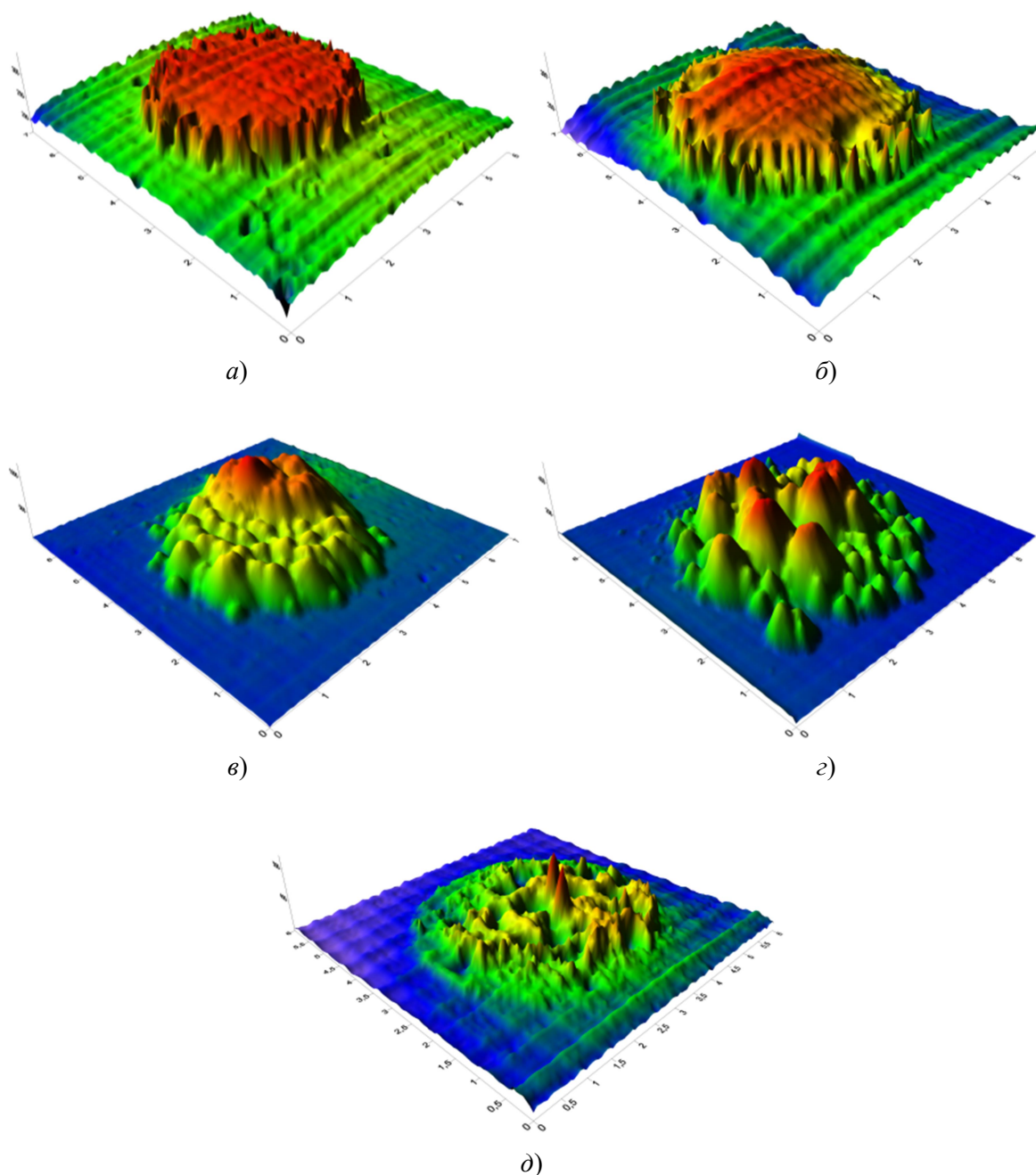


Рисунок 5. 3D-профілометрія локально сформованих осадів: а) 100 мкм, 20 А/дм²; б) 100 мкм, 30 А/дм²; в) 500 мкм, 20 А/дм²; г) 500 мкм, 30 А/дм²; д) імпульсний режим 100 мкм

Обговорення результатів. Для встановлення точності локального електроосадження з нітратного електроліту міднення використовували профілі осаду. На рисунку 6 наведено профілі, отримані в результаті комп'ютерного моделювання процесу осадження, профілі експериментально осадженого осаду, а також наведено бажаний профіль осаду для порівняння.

На рисунку 6, а наведено профілі осаду, осадженого за густини струму 20 А/дм² для

розрахункової товщини 100 мкм. Профіль експериментально осадженого осаду добре співпадає з бажаним. Як показують результати досліджень, зі збільшенням густини струму від 20 А/дм² до 30 А/дм² зростає недосконалість структури локально електроосадженого фрагменту осаду – з'являються по краях окремі кристаліти, зростає площа, яку займає електроосаджений фрагмент. З одного боку, це зумовлене зменшенням величини di/dE , а отже, збільшенням розсіювальної здатності

електроліту, як наслідок електричне поле на поверхні катода дещо розширюється. З другого боку, за густин струму, більших ніж 25 А/дм^2 , зменшується нахил поляризаційної кривої (рисунок 3), що свідчить про зміну характеру масоперенесення. Таким чином, при підвищених густинах струму може з'являтися домінуючий внесок дифузійних обмежень (наближення до граничних значень густини струму). Саме за таких умов недосконалість структури зростає – ріст осаду переважно перебігає на вершинах сформованих кристалічних угруповань. Те саме стосується і виродження кристалічної структури осаду при збільшенні тривалості електроосадження. Низька розсіювальна здатність електроліту та наявність дифузійних обмежень сприяють перетворенню кристалічної структури осаду від компактної стовпчикоподібної на дендритоподібну.

Аналогічні причини лежать в основі погіршення якості осаду при застосуванні імпульсного режиму електролізу. Зростання недосконалості структури осаду зумовлене насамперед виникненням дифузійних обмежень в момент імпульсу струму та інтенсивним збідненням прикатодного шару за іонами міді.

Результати комп'ютерного моделювання профілю осадженого металу при різній відстані від краю капіляра до поверхні металу-основи порівнювали з профілем поверхні металу, отриманим експериментально (рисунок 7). Для цього визначали відсоток збігу площі, обмеженої профілем поверхні, отриманим у комп'ютерній моделі та експериментально.

Із графіка (рисунок 7, а) видно, що відстань між капіляром та поверхнею металу-основи практично не впливає на кількість металу, осадженого в межах бажаного профілю. Для густини струму 20 А/дм^2 модель дає однаковий відсоток осаду в межах бажаного профілю як для міжелектродної відстані $0,5 \text{ мм}$, так і 1 мм . Розходження спостерігається лише для 30 А/дм^2 , при товщині осаду 500 мкм . А от за межами бажаного профілю зменшення міжелектродної відстані в моделі суттєво впливає на кількість осадженого металу (рисунок 7, б). Різниця в кількості осадженого металу становить майже 2 рази.

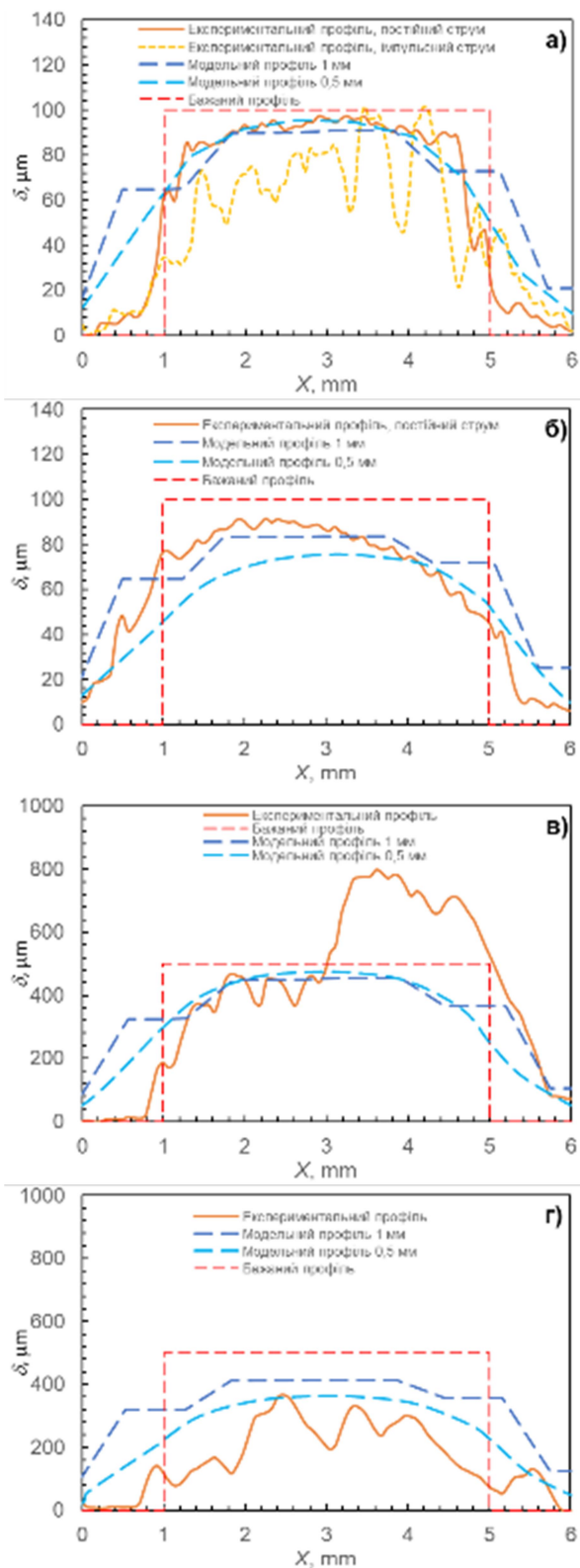


Рисунок 6. Профілі сформованих осадів:

- а) товщина – 100 мкм , густина струму – 20 А/дм^2 ;
 б) товщина – 100 мкм , густина струму – 30 А/дм^2 ;
 в) товщина – 500 мкм , густина струму – 20 А/дм^2 ;
 г) товщина – 500 мкм , густина струму – 30 А/дм^2

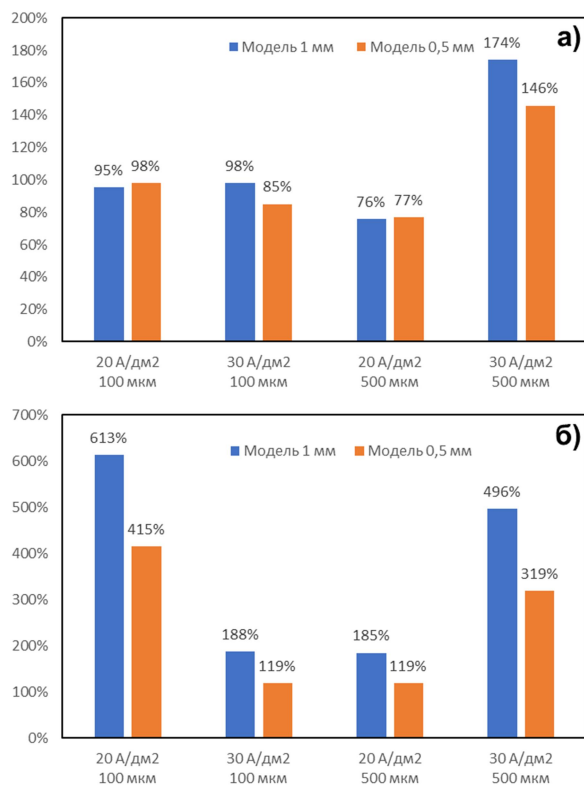


Рисунок 7. Кореляція між модельним та експериментальним профілем поверхні залежно від умов осадження і відстані між краєм капіляра з анодом та поверхнею, на якій осаджується метал: а) для металу, осадженого в межах бажаного профілю – співвідношення «а»; б) для металу, осадженого поза межами бажаного профілю – співвідношення «б»

За результатами комп'ютерного моделювання можна стверджувати, що при порівнянні впливу таких факторів, як електропровідність, поляризованість та міжелектродна відстань, визначальну роль в точності локального електрохімічного осадження відіграє остання. Це узгоджується з теоретичними уявленнями про вплив первинного розподілу струму на отриманий профіль осаду в умовах низької поляризованості.

Для кількісної оцінки точності друку проведено чисельне інтегрування площ, що обмежуються профілями осадженого металу. Так, на рисунку 8 наведено дані щодо площі металу, осадженого в межах бажаного профілю (рисунок 8, а) та поза межами бажаного профілю (рисунок 8, б). Дані гістограм добре узгоджуються з профілями поверхні рисунка 6. Найбільша точність друку спостерігається за густини струму 20 А/дм² і товщини осаду 100 мкм: 87 % осаду знаходиться в межах

бажаного профілю і лише 9 % – поза межами профілю. Підвищення густини струму до 30 А/дм² знижує точність – в межах бажаного профілю осаджується вже 80 %, а поза межами – 31 %. Зростання товщини осаду негативно впливає на точність друку. Так, при товщині осаду 500 мкм поза межами бажаного профілю осаджується не менше 22 % металу.

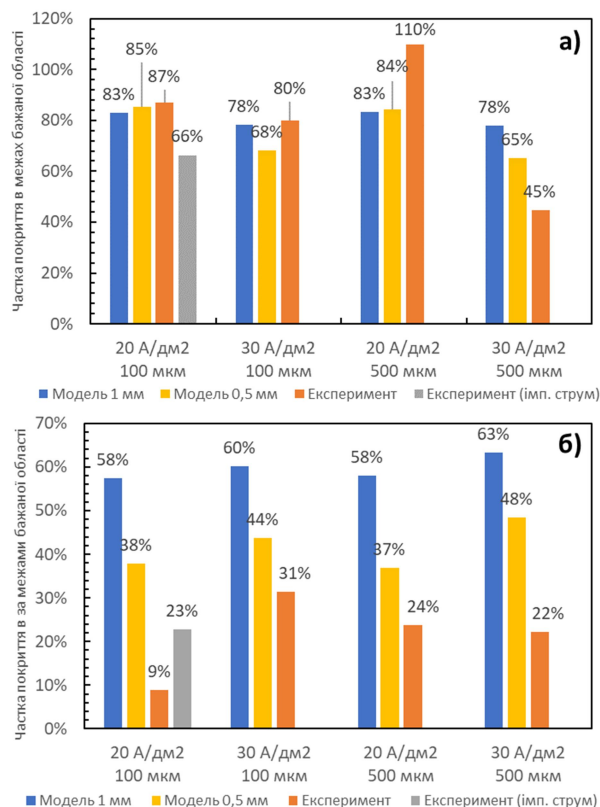


Рисунок 8. Порівняння точності локального електроосадження залежно від умов осадження і товщини осаду: а) частка осаду, що осіла в межах бажаної області – співвідношення «а»; б) частка осадженого осаду поза межами бажаної області – співвідношення «б»

Результати комп'ютерного моделювання на рисунку 8 узгоджуються з даними рисунка 7. Спостерігається добра кореляція між експериментальним і модельним профілями осаду, осадженими в межах капіляра (рисунок 8, а). З другого боку, кількість осадженого металу поза межами бажаного профілю зменшується із 58-63 % до 37-48 % при зменшенні відстані від краю капіляра, в якому розміщено анод, до поверхні, на якій осаджується метал, з 1 мм до 0,5 мм.

Подальші дослідження процесів електрохімічного 3D-друку слід спрямувати на

пошук електроліту та умов осадження, що дозволяє локально електроосаджувати метал з точністю, не гіршою за отриману в цій роботі, але на товщини до 1 мм і більше.

Висновки. Досліджено можливості нітратного електроліту міднення для процесів локального електроосадження металічної міді в процесі електрохімічного 3D-друку. В результаті дослідження встановлено наступне.

1. Обернена поляризованість процесу осадження міді з нітратного електроліту становить $1600 \text{ mA/cm}^2/\text{V}$ за густин струму до 25 A/dm^2 і зменшується до $1100 \text{ mA/cm}^2/\text{V}$ при збільшенні густини струму до 25 A/dm^2 .

2. Комп'ютерне моделювання процесу локального електроосадження міді з нітратного електроліту із застосуванням середовища COMSOL Multiphysics показало, що при порівнянні впливу таких факторів, як електропровідність, поляризованість та міжелектродна відстань, визначальну роль в точності локального електрохімічного осадження відіграє відстань між краєм капіляра, в якому розміщений анод, та поверхнею металу-основи. Через низьку поляризованість у нітратному електроліті найбільший вплив на отриманий профіль осаду має первинний розподіл струму в електроліті.

3. Для оцінки точності електрохімічного друку розроблена методика, що ґрунтується на визначенні площі, яка обмежена профілем поверхні покриття, отриманого експериментально або в комп'ютерній моделі. Точність друку оцінюється як відношення площі, яку займає покриття, в межах бажаного профілю і поза цими межами.

4. Нітратний електроліт міднення дозволяє локально формувати об'єкти сантиметрових розмірів малої товщини (до 100 мкм) при густині струму осадження до 20 A/dm^2 . В цих умовах спостерігається найвища точність нанесення – 87% міді осаджується в очікуваних межах і лише 9% – поза цими межами. За структурою осади є щільноупакованими і дрібнокристалічними.

5. Збільшення висоти осадженого металу до 500 мкм та збільшення густини струму осадження до 30 A/dm^2 призводить до зниження точності електрохімічного друку – кількість осаду за очікуваними межами зростає до 31% , в осаді з'являються дендрити. Це відбувається внаслідок переходу від дифузійно-кінетичних до суто дифузійних обмежень процесу електроосадження.

6. Імпульсний режим електролізу також не дозволяє підвищити точність друку з нітратного електроліту, лише 66% міді осаджується в межах очікуваної області, а 23% – поза межами. Зростання недосконалої структури осаду зумовлене виникненням дифузійних обмежень в момент імпульсу струму та інтенсивним збідненням прикатодного шару за іонами міді.

Подяка

Роботу виконано за підтримки МОН України в межах проєкту молодих вчених «Адитивна технологія електроосадження металів для 3D-друку нових матеріалів», 2022 р. Номер державної реєстрації – 0122U001523.

Список використаних джерел

- [1] C. Korner, "Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting - a review", *International Materials Reviews*, vol. 61, no. 5, pp. 361-377, 2016.
- [2] P. Regenfuss et al., "Principles of laser micro sintering", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 13, no. 4, pp. 204-212, 2007.
- [3] L. Xinchao, M. Pingmei, A. Sansan, and W. Wei, "Review of additive electrochemical micro-manufacturing technology", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 173, p. 103848, 2021.
- [4] Г. С. Васильєв, Д. Ю. Ущяповський, В. І. Воробйова, та О. В. Лінючева, "Моделювання процесів електрохімічного 3d-друку", *Наукові вісти КНУ*, № 2, с. 97-105, 2021.
- [5] G. Vasyliiev, V. Vorobyova, D. Uschapovskiy, and O. Linyucheva, "Local electrochemical deposition of copper from sulfate solution", *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 12, no. 3, pp. 557-563, 2022.
- [6] S. D. Leith, and D. T. Schwartz, "High-rate through-mold electrodeposition of thick ($>200 \text{ }\mu\text{m}$) NiFe MEMS components with uniform composition", *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 8, no. 4, pp. 384-392, 1999.
- [7] A. L. Cohen, U. Frodis, F. G. Tseng, G. Zhang, M. Florian, and P. M. Will, "EFAB: low-cost automated electrochemical batch fabrication of arbitrary 3D microstructures", in *Proc. Micromachining and Micro-*

- fabrication Process Technology V*, vol. 3874, pp. 236-247, 1999.
- [8] J. D. Madden, S. R. Lafontaine, and I. W. Hunter, "Fabrication by electrodeposition: building 3D structures and polymer actuators", in *Proc. IEEE Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, 1995, pp. 77-81.
- [9] J. Xu, W. Ren, Z. Lian, P. Yu, and H. Yu, "A review: development of the maskless localized electrochemical deposition technology", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 110, pp. 1731-1757, 2020.
- [10] P. Hanekamp, W. Robl, and F. M. Matysik, "Development and application of a multi-purpose electrodeposition cell configuration for studying plating processes on wafer specimen and for characterizing surface films by scanning electrochemical microscopy", *Journal of Applied Electrochemistry*, pp. 1-8, 2017.
- [11] S. Morsali, S. Daryadel, Z. Zhou, A. Behroozfar, D. Qian, and M. Minary-Jolandan, "Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of environmental humidity", *Journal of Applied Physics*, vol. 121, pp. 024903-024908, 2017.
- [12] J. Hu, and M. F. Yu, "Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds", *Science*, vol. 329, no. 5989, pp. 313-316, 2010.
- [13] S. K. Seol et al., "Electrodeposition-based 3D printing of metallic microarchitectures with controlled internal structures", *Small*, vol. 11, no. 32, pp. 3896-3902, 2015.
- [14] A. Behroozfar, S. Daryadel, S. R. Morsali, S. Moreno, M. Baniyadi, R. A. Bernal, and M. Minary-Jolanda, "Microscale 3D printing of nanotwinned copper", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 4, pp. 1705107-1705113, 2017.
- [15] P. Liu, Y. Guo, Y. Wu, J. Chen, and Y. Yang, "A low-cost electrochemical metal 3D printer based on a microfluidic system for printing mesoscale objects", *Crystals*, vol. 10, no. 4, pp. 257-273, 2020.
- [16] K. Nakazawa, M. Yoshioka, Y. Mizutani, T. Ushiki, and F. Iwata, "Local electroplating deposition for free-standing micropillars using a bias-modulated scanning ion conductance microscope", *Microsystem Technologies*, vol. 26, pp. 1-10, 2019.
- [17] G. Ercolano, C. V. Nisselroy, T. Merle, J. Voros, D. Momotenko, W. W. Koelmans, and T. Zambelli, "Additive manufacturing of sub-micron to sub-mm metal structures with hollow AFM cantilevers", *Micromachines*, vol. 11, pp. 6-20, 2020.

References

- [1] C. Korner, "Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting - a review", *International Materials Reviews*, vol. 61, no. 5, pp. 361-377, 2016.
- [2] P. Regenfass et al., "Principles of laser micro sintering", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 13, no. 4, pp. 204-212, 2007.
- [3] L. Xinchao, M. Pingmei, A. Sansan, and W. Wei, "Review of additive electrochemical micro-manufacturing technology", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 173, p. 103848, 2021.
- [4] G. S. Vasiliev, D. Y. Ushchapovskyi, V. I. Vorobyova, and O. V. Linyucheva, "Modeling of electrochemical 3d printing processes", *Naukovi visti KPI*, no. 2, pp. 97-105, 2021 [in Ukrainian].
- [5] G. Vasyliiev, V. Vorobyova, D. Ushchapovskiy, and O. Linyucheva, "Local electrochemical deposition of copper from sulfate solution", *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 12, no. 3, pp. 557-563, 2022.
- [6] S. D. Leith, and D. T. Schwartz, "High-rate through-mold electrodeposition of thick (>200 μm) NiFe MEMS components with uniform composition", *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 8, no. 4, pp. 384-392, 1999.
- [7] A. L. Cohen, U. Frodis, F. G. Tseng, G. Zhang, M. Florian, and P. M. Will, "EFAB: low-cost automated electrochemical batch fabrication of arbitrary 3D microstructures", in *Proc. Micromachining and Microfabrication Process Technology V*, vol. 3874, pp. 236-247, 1999.
- [8] J. D. Madden, S. R. Lafontaine, and I. W. Hunter, "Fabrication by electrodeposi-

- tion: building 3D structures and polymer actuators", in *Proc. IEEE Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, 1995, pp. 77-81.
- [9] J. Xu, W. Ren, Z. Lian, P. Yu, and H. Yu, "A review: development of the maskless localized electrochemical deposition technology", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 110, pp. 1731-1757, 2020.
- [10] P. Hanekamp, W. Robl, and F. M. Matysik, "Development and application of a multi-purpose electrodeposition cell configuration for studying plating processes on wafer specimen and for characterizing surface films by scanning electrochemical microscopy", *Journal of Applied Electrochemistry*, pp. 1-8, 2017.
- [11] S. Morsali, S. Daryadel, Z. Zhou, A. Behroozfar, D. Qian, and M. Minary-Jolandan, "Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of environmental humidity", *Journal of Applied Physics*, vol. 121, pp. 024903-024908, 2017.
- [12] J. Hu, and M. F. Yu, "Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds", *Science*, vol. 329, no. 5989, pp. 313-316, 2010.
- [13] S. K. Seol et al., "Electrodeposition-based 3D printing of metallic microarchitectures with controlled internal structures", *Small*, vol. 11, no. 32, pp. 3896-3902, 2015.
- [14] A. Behroozfar, S. Daryadel, S. R. Morsali, S. Moreno, M. Baniyadi, R. A. Bernal, and M. Minary-Jolanda, "Microscale 3D printing of nanotwinned copper", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 4, pp. 1705107-1705113, 2017.
- [15] P. Liu, Y. Guo, Y. Wu, J. Chen, and Y. Yang, "A low-cost electrochemical metal 3D printer based on a microfluidic system for printing mesoscale objects", *Crystals*, vol. 10, no. 4, pp. 257-273, 2020.
- [16] K. Nakazawa, M. Yoshioka, Y. Mizutani, T. Ushiki, and F. Iwata, "Local electroplating deposition for free-standing micropillars using a bias-modulated scanning ion conductance microscope", *Microsystem Technologies*, vol. 26, pp. 1-10, 2019.
- [17] G. Ercolano, C. V. Nisselroy, T. Merle, J. Voros, D. Momotenko, W. W. Koelmans, and T. Zambelli, "Additive manufacturing of sub-micron to sub-mm metal structures with hollow AFM cantilevers", *Micromachines*, vol. 11, pp. 6-20, 2020.

D. Yu. Ushchapovskyi, Ph. D.,

V. I. Vorobyova, Ph. D., Associate Professor,

O. A. Plivak,

T. I. Motronyuk, Ph. D., Associate Professor,

G. S. Vasyliiev, Ph. D., Associate Professor,

e-mail: g.vasyliiev@kpi.ua

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

LIMITATIONS OF COPPER NITRATE ELECTROLYTE FOR FAST ELECTROCHEMICAL 3D-PRINTING

To date, technologies based on local sintering of metal powder have become widespread for forming a metal product by 3D-printing. The disadvantage of additive manufacturing technologies based on local melting is high energy consumption, as well as the need to obtain metal powder or wire before making a product from it. The electrochemical technology of additive manufacturing, which is based on the local electrochemical deposition of metal from an electrolyte, does not have such disadvantages. An investigation of local electrodeposition of metallic copper from a nitrate electrolyte was conducted in order to determine the possibility of using this electrolyte in electrochemical 3D printing technology. Deposition was carried out using a platinum insoluble anode placed in a polypropylene capillary with a diameter of 4 mm. Cylinder-shaped coatings with a height of 100 μm and 500 μm were grown at different current densities in stationary and pulsed modes. Experimentally deposited

samples were analyzed using 3D-profilometry, the surface profile was compared with the computer model and the desired coating profile. It has been established that the highest printing accuracy is achieved at a deposition current density of 20 A/dm² when a deposition thickness is below 100 μm. In these conditions, the highest deposition accuracy is observed - 87% of the coating is deposited within the expected borders, and only 9% - outside these borders. The deposited metal is densely packed and has a finely crystalline structure. An increase in the deposition thickness and the deposition current density and the use of a pulse mode led to a decrease in the accuracy of the deposition and the quality of the coating due to the appearance of diffusion limitations and the formation of dendrites. Thus, the nitrate electrolyte allows for high-quality local electrodeposition of copper of a small thickness (up to 100 μm) at a current density of up to 20 A/dm². Further studies of electrochemical 3D printing processes should be directed to the search for an electrolyte and deposition conditions that allow metal local electrodeposition with an accuracy no worse than that obtained in this work, but for thicknesses of up to 1 mm and more.

Keywords: *local electrodeposition, deposit profile, computer modeling, profilometry, dendrites.*

Стаття надійшла 26.10.2022

Прийнято 12.12.2022